

DIANA JASTROMBEK

**CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS AMORFAS DO
SISTEMA In-Se: PÓ, PASTILHA E FILME**

Dissertação apresentada ao curso de Pós Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção de grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte

Curitiba

2012

"Só é útil o conhecimento que nos torna melhores."

Sócrates

*Dedico os esforços deste trabalho à quem devo
respeito e gratidão... Meus pais Mario e Ivanilda e meus
irmãos Lucas e Milena.*

RESUMO

No presente trabalho investigamos as propriedades estruturais, ópticas e elétricas de algumas ligas amorfas do sistema In-Se. As investigações foram realizadas tanto no material na sua forma em pó sintetizada por moagem mecânica, quanto em pastilhas e filmes – estes dois últimos obtidos do pó respectivamente por prensagem e evaporação sobre substratos de vidro e Si.

As propriedades estruturais foram investigadas pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman e perfilometria. Elas revelaram estrutura amorfa da liga nas formas de pó, pastilha e filme para as estequiometrias consideradas. Também foram obtidas imagens das amostras por meio de medidas MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), e feito um estudo da composição química por medidas de EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*, espectroscopia de dispersão em energia).

Para o estudo das propriedades ópticas realizamos medidas de absorvância, refletância e transmitância. Tais medidas possibilitaram a determinação do *gap* ótico, para o que foi utilizado o modelo de Tauc, apropriado para materiais amorfos. As medidas ópticas levam a classificar o material com semicondutor, também nas três formas.

As propriedades elétricas foram investigadas apenas nos filmes. Dada a elevada resistividade do material, as medidas elétricas foram efetuadas em amostras na arquitetura vertical. Foram traçadas curvas IxV (corrente versus tensão) em várias temperaturas, sendo determinada a dependência da resistividade da amostra com respeito à temperatura na faixa de 5 K até 400 K. Observamos comportamento ôhmico para a amostra em forma de filme em várias temperaturas. Também calculamos a resistividade do material e encontramos um valor muito elevado.

ABSTRACT

This work reports on the structural, optical and electrical properties of some amorphous alloys of the system In-Se. The investigations were carried out in powder form as synthesized by mechanical alloy milling, and also in pellet – obtained by compression of the powder – and films – obtained by evaporation of the powder on glass and Si substrates.

The structural properties were investigated by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, profilometry, scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectrometry (EDS). Structural investigations revealed the amorphous character of the alloy in all the three forms studied – powder, pellet, film.

Optical properties were studied by absorbance, reflectance and transmittance, with which we could determine the optical band *gap* of the material employing the Tauc model for amorphous materials. The optical measurements indicate the material as a semiconductor.

Electrical measurements were carried out only on the films, and revealed a high resistivity. Due to this high resistive character, the electrical measurements were carried out only on samples in the vertical architecture. Current-voltage (I×V) curves were performed at various temperatures, and the temperature dependence of the resistivity was obtained on the range from 5 K to 400 K.

AGRADECIMENTOS

“Se cheguei até aqui é porque não estive sozinha.”

Primeiramente agradeço a Deus por Ele me conceder os dons da vida e da sabedoria, por me abençoar todos os dias no decorrer deste trabalho e colocar pessoas maravilhosas no meu caminho.

Agradeço a presença indispensável de minha família. Agradeço meus pais Mario e Ivanilda pelo incentivo e compreensão de minha ausência, e os meus irmãos Lucas e Milena pelo apoio e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte, pela brilhante orientação deste trabalho, pela paciência, dedicação e amizade.

Ao Prof. Dr. Kleber Daum Machado, Mariana Couto Siqueira e Elisandro Deflon, pelo acompanhamento na síntese de moagem mecânica, pelas medidas de DSC, pelas valiosas discussões e opiniões.

Ao Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen e à Prof^a. Dr^a. Michelle Meruvia, pelo uso do laboratório, pela ajuda na confecção de filmes.

Ao Prof. Dr. Evaldo Riberio, pelo acompanhamento nas medidas Raman, e ao Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin (Depto. de Química) pelo uso do espectrômetro Raman.

À Prof. Dr^a. Lucimara Stoltz Roman pelo uso do perfilômetro.

Ao Prof. Dr. Irineu Mazzaro pelo emprego do difratômetro de raios X.

Ao Prof. Dr. José P. M. Serbena, ao Prof. Dr. Antônio Salvio Mangrich, a Estela Mari da Cunha Cardoso, ao Prof. Dr. Herbert Winnishofer e a Grazielli da Rocha (Depto. de Química) pelo auxílio na condução de medidas de espectroscopia óptica.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas medidas MEV.

À CAPES pelo suporte financeiro.

À todos os meus colegas, pelos momentos de descontração, pelo companheirismo e por toda ajuda recebida nesses dois anos de estudo.

Aos professores do Departamento de Física da UFPR que lecionaram nas disciplinas que cursei durante o mestrado.

Ao Programa de Pós Graduação em Física da UFPR. A todos que me ajudaram de maneira direta ou indireta na realização deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Representação da rede amorfa (possuindo SRO) com defeitos de coordenação gerados por ligações químicas pendentes. Em (b) temos uma estrutura cristalina (possuindo LRO) com alguns de seus defeitos típicos, a vacância e o interstício. Assim como a fase amorfa, a fase cristalina também apresenta defeitos, representados na figura.2

Figura 2: A representação da esquerda refere-se aos níveis de energia associados a um átomo de coordenação tetraédrica quando isolado (orbitais tipo s e p), quando sob a forma híbrida (sp^3) e a formação de bandas correspondente para o sólido. À direita temos a visão esquemática da densidade de estados em função da energia para um material amorfo semiconductor, onde E_c (energia de valência) e E_v (energia de condução) são conhecidos como bordas de mobilidade para esses materiais.....3

Figura 3: (a) Ilustração das bandas de energia de um semiconductor cristalino. Entre as bandas de valência e de condução, há a região do gap. (b) Bandas de energia para um semiconductor amorfo: há estados de condução e de valência, chamados estendidos, entre os quais há uma região de estados localizados, chamados de estados de gap ou de cauda.....5

Figura 4: Em (a) vemos a representação da técnica de moagem mecânica, onde há transferência de energia cinética das esferas de aço para os pós reagentes. As semiesferas de cor cinza acima à direita representam a dinâmica do processo de moagem, que em última análise provoca reação química entre os compostos. Em (b) temos a foto do moinho planetário empregado neste trabalho.....10

Figura 5: Foto da prensa hidráulica utilizada na sintetização das pastilhas.....12

Figura 6: Foto tirada do interior da evaporadora utilizada na sintetização dos filmes finos estudados nesse trabalho. A distância entre o cadinho e o substrato é ajustável.

.....13

Figura 7: Representação esquemática da amostra contendo o filme de $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ entre camadas de Au. Em (a) essa representação é vista de cima, e em (b) de lado.....14

Figura 8: Representação esquemática da difração de raios X.....17

Figura 9: Difratorômetro de raio X na geometria $\theta-2\theta$ utilizado para investigação estrutural das amostras.....17

Figura 10: Possíveis transições eletrônicas para estados virtuais no espalhamento Raman. O caso em que o espalhamento de luz é elástico é o espalhamento de Rayleigh.....19

Figura 11: Ilustração do aparato experimental empregado nas medidas de espalhamento Raman.....20

Figura 12: Ilustração do microscópio eletrônico de varredura (MEV).....21

Figura 13: Processo de geração de raios X envolvido na espectroscopia de EDS. Quando um elétron da camada K é removido mediante energia fornecida pela irradiação, outro elétron da camada L decai emitindo radiação (raios X) com energia correspondente à diferença de energia entre as camadas L e K.....23

Figura 14: Espectro de EDS para o pó de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$28

Figura 15: Espectro de EDS para a pastilha de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$29

Figura 16: Espectro de EDS para o filme de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$30

Figura 17: Microanálise morfológica obtida por meio de MEV para a amostra em pó de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ nas ampliações: 1.700 vezes e 20.000 vezes.....	31
Figura 18: Ampliações da pastilha de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$: (a) 4.500 vezes e (b) 20.000 vezes.....	32
Figura 19: Imagem MEV para a amostra de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ em forma de pastilha, onde podem ser vistas estruturas irregulares e poliédricas.....	32
Figura 20: Imagens de MEV do filme $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ sobre substrato de vidro: (a) ampliação de 5.000 vezes, e (b) ampliação de 10.000 vezes.....	33
Figura 21: Imagem MEV do substrato de vidro utilizado na deposição de filmes de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$	34
Figura 22: (a,c) Imagens de MEV de um grão do pó (ampliações de 20.000 e 5.900 vezes, respectivamente) e (b, d) da pastilha (ampliações de 1.360 e 10.000 vezes) de $\text{Pb}_{10}\text{Se}_{90}$. Observe-se as estruturas em haste de t-Se em (a,b) e os microcristais de PbSe em (b,d).....	35
Figura 23: Comparativo dos difratogramas de raios X obtidos para as amostras nas formas de pó, filme crescido sobre Si e pastilha.....	36
Figura 24: Difratogramas de raios X para o filme de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ depositado em substrato de Si e para o substrato de Si.....	37

Figura 25: Difractogramas de difração de raios X para as amostras de $Pb_{10}Se_{90}$ em pó e pastilha. Os picos indicados pelas setas pretas e azuis são atribuídos ao t-Se e c-PbSe, respectivamente.....	38
Figura 26: Sinais Raman para pó, pastilha e filme de $In_{40}Se_{60}$ (sobre vidro) coletados à temperatura ambiente.....	40
Figura 27: Medidas Raman para pó e pastilha de $Pb_{10}Se_{90}$ obtidos à temperatura ambiente.....	41
Figura 28: Cristalização induzida pela irradiação com laser. A sequência de espectros medidos em instantes sucessivos evidencia uma alteração estrutural do filme.....	42
Figura 29: Filme de $In_{40}Se_{60}$ sob vidro. Há uma ampliação da parte da amostra que detalha o pad de contato.....	43
Figura 30: Comportamento ôhmico da amostra em diversas temperaturas.....	44
Figura 31: Tensão medida entre o par de contatos C1 no filme fino de $In_{40}Se_{60}$ medida com aumento da temperatura. Corrente aplicada: 1,0 mA.....	45
Figura 32: (a) medida de DSC para a liga amorfa $In_{10}Se_{90}$ em pó, onde se destaca as temperaturas de transição vítrea, a 330 K, e de cristalização, a 400 K. Em (b) temos uma ampliação da figura 26 na mesma região de temperaturas da figura (a), para efeito de comparação.....	47

Figura 33: Curva e ajuste da variação da tensão com a temperatura para o filme de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$. Em preto, a curva experimental, e em vermelho, o ajuste pela expressão 8.....49

Figura 34: Curva e ajuste da variação da tensão com a temperatura para outra amostra de filme de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$. Em preto, a curva experimental, e em vermelho, o ajuste lei $\rho \propto T^5$ (expressão 8) na região de altas temperaturas.....50

Figura 35: Espectro de absorvância para o pó de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$. A curva nos fornece o valor de 1,3 eV para o gap óptico da amostra.....52

Figura 36: Ajustes de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia dos fótons ($h\nu$) para o espectro de absorvância do pó de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$53

Figura 37: Espectros de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ para o filme de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$. Através do gráfico obtemos um valor de gap para o filme de 1,8 eV.....54

Lista de tabelas

Tabela 1: Porcentagem quantitativa dos elementos presentes na amostra $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ em forma de pó.....28

Tabela 2: Porcentagem quantitativa dos elementos presentes na amostra $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ em forma de pastilha.....29

Tabela 3: Porcentagem quantitativa dos elementos no filme de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$30

Índice

1. Introdução.....	1
2. Técnicas e procedimentos experimentais e preparo das amostras.....	9
2.1 Moagem mecânica.....	9
2.2 Produção de pastilhas por compressão mecânica.....	11
2.3 Evaporação de filmes.....	13
2.4 Limpeza dos substratos.....	15
2.5 Difração de raio X.....	16
2.6 Espectroscopia Raman.....	18
2.7 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	20
2.8 Medidas de EDS.....	22
2.9 Espectroscopia de transmissão e de refletividade.....	23
2.10 Medidas de propriedades elétricas.....	25
3. Resultados experimentais.....	27
3.1 Medidas de EDS.....	27
3.2 Medidas de MEV.....	31
3.3 Medidas de difração de raio X.....	35
3.4 Medidas de espalhamento Raman.....	39
3.5 Medidas elétricas.....	43
3.6 Medidas ópticas.....	51
4. Conclusões.....	55

5. Perspectivas futuras.....	56
Referências bibliográficas.....	57

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

No cenário atual da ciência, encontra-se uma vasta literatura a respeito do estudo de materiais e de suas propriedades e aplicações. A importância científica e tecnológica desses estudos trouxe consigo o interesse pelo desenvolvimento de novos materiais, que possibilitaram o desenvolvimento de novos dispositivos e equipamentos de consumo energético, menor e de maior rendimento. Exemplos dessa linha de progresso foram as substituições das válvulas por transístores e de lâmpadas convencionais por LEDs (*Light Emitting Diode*). As válvulas, feitas de elementos metálicos encapsulados em vidro foram substituídos por dispositivos de dimensões menores que elas (transístores) feitos dos semicondutores Si e Ge. As lâmpadas convencionais, que emitem luz pelo aquecimento de filamentos de W, vêm sendo substituídas por LEDs fabricados também com semicondutores.

É evidente ser indispensável um estudo detalhado das propriedades dos novos materiais para o seu conhecimento e para a busca de sua melhor aplicação tecnológica. E nesse âmbito, constata-se que o progresso recente é incomparavelmente maior do que, por exemplo, no começo do século XX, dado o fato de que o conhecimento dessas propriedades caminha lado a lado com a evolução das técnicas de caracterização das propriedades dos materiais. Isso é retratado pela notável diferença entre as pesquisas científicas realizadas no passado e as atuais. Atualmente conta-se com aparatos experimentais sofisticados, laboratórios equipados e vastas áreas de pesquisa como ramificações da ciência dos materiais que se estendem para outros campos científicos, o que não ocorria no passado.

O estudo dos materiais amorfos também participa ativamente do progresso da ciência. Nas duas últimas décadas esses materiais têm atraído atenção devido ao potencial para aplicação tecnológica na fabricação de dispositivos. Por exemplo, calcogenetos amorfos (a-calcogenetos) são utilizados no desenvolvimento de sistemas de armazenamento de memória (CDs), e Si amorfo (a-Si) e ligas feitas com esse elemento são largamente empregados na fabricação de células solares e dispositivos opto-eletrônicos [1].

A característica mais marcante dos materiais amorfos que os diferencia dos materiais cristalinos está na ausência de simetria em toda a extensão de sua estrutura [1]. Num sólido amorfo há apenas uma ordem de curto alcance [2] SRO (*Short Range Order*), ou seja, há certa simetria apenas ao longo de uma vizinhança de cada ponto de referência escolhido. Além disso, há uma grande quantidade de ligações pendentes na rede que resultam no aparecimento de defeitos de coordenação. Já os materiais cristalinos apresentam simetrias ao longo de todo o material, o que chamamos de ordem de longo alcance LRO (*Long Range Order*) – apesar de, na prática, não ser totalmente perfeita dada a existência de defeitos, como as vacâncias e os interstícios (defeitos tipicamente encontrados nos cristais). Na figura 1 podemos observar um esquema que diferencia as duas estruturas.

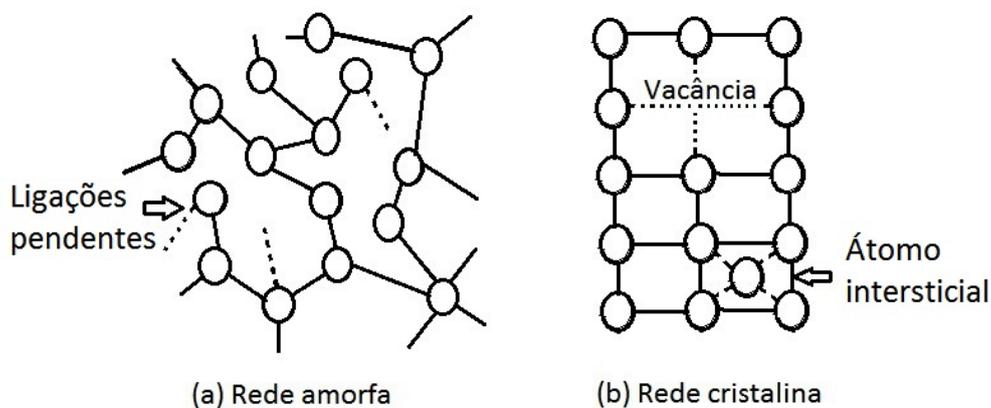


Figura 1: (a) Representação da rede amorfa (possuindo SRO) com defeitos de coordenação gerados por ligações químicas pendentes. Em (b) temos uma estrutura cristalina (possuindo LRO) com alguns de seus defeitos típicos, a vacância e o interstício. A fase cristalina também apresenta defeitos, representados na figura.

Sabemos que o *gap* óptico dos materiais cristalinos é dado pela diferença de energia entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC). Já nos materiais amorfos, o *gap* é descrito pela separação entre os chamados estados ligantes e antiligantes do material [1]. Para os materiais amorfos, a região entre a banda de valência ocupada e a banda de condução vazia é denominada borda de mobilidade. Os portadores de cargas

situados nessa região possuem mobilidade inferior do que aos que estão fora dela, definindo-se assim, neste intervalo, um pseudo *gap*. Para esses materiais a presença da desordem topológica é responsável pelo aparecimento de caudas alargadas na região do *gap* formando assim os estados de cauda. Quando elétrons excitados ocupam esses estados espera-se que nenhuma condução ocorra no material, pois os estados de cauda são estados de energia localizada. No entanto, à temperatura zero pode ocorrer condução eletrônica quando há cargas em estados estendidos acima dos estados de cauda de condução, o que define a borda de mobilidade, ou seja, a borda de energia acima da qual a condução eletrônica pode ocorrer à temperatura zero [1]. A figura 2 ilustra esse tipo de representação para um material amorfo, onde as bandas de energia são representadas em função da densidade de estados.

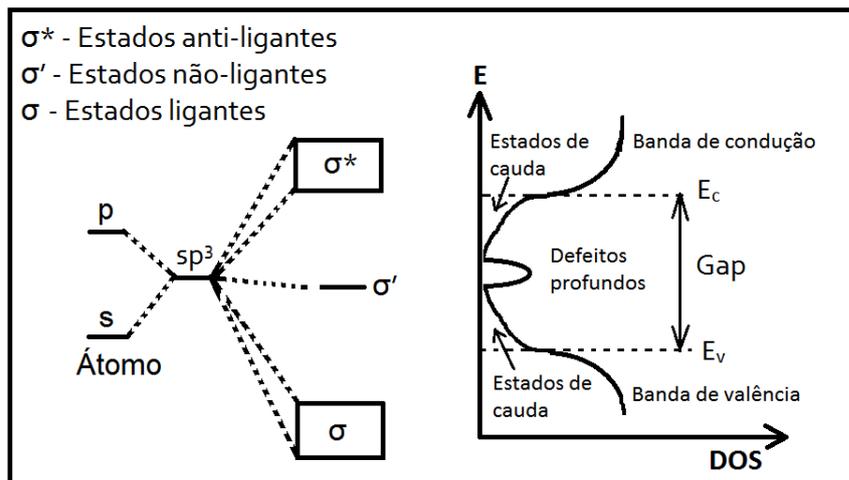


Figura 2: A representação da esquerda refere-se aos níveis de energia associados a um átomo de coordenação tetraédrica quando isolado (orbitais tipo s e p), quando sob a forma híbrida (sp^3) e a formação de bandas correspondente para o sólido. À direita temos a visão esquemática da densidade de estados em função da energia para um material amorfo semiconductor, onde E_c (energia de valência) e E_v (energia de condução) são conhecidos como bordas de mobilidade para esses materiais.

A ausência de simetria de longo alcance da fase amorfa resulta no aparecimento de níveis de energia adicionais dispersos em uma larga faixa de energias ao longo da região do *gap* (faixa de energia proibida), o que provoca o aparecimento

de estados de cauda na região do *gap* óptico [3]. Consequentemente, o *gap* das fases amorfas dos materiais não é bem definido se comparado com o de seus similares cristalinos.

Podemos classificar os materiais, em termos da condutividade elétrica, em dois tipos: o primeiro, que se subdivide na categoria de condutores, isolantes e semicondutores, e o segundo, dos supercondutores. No primeiro caso, a classificação está diretamente relacionada com o *gap* de energia entre a BC e a BV. Nos materiais condutores – como, por exemplo, os metais – a condução elétrica é possibilitada pelo fato da BV ou da BC estarem parcialmente cheias. Também há casos em que a BV e a BC estão sobrepostas, que é o caso dos materiais de *gap* zero. Já os materiais isolantes – como, por exemplo, os plásticos – possuem *gap* de valor elevado, e neles a BV está completamente preenchida e a uma distância superior a ~3 eV da BC – a qual está vazia. No caso dos semicondutores (Si, Ge, GaAs, InP, etc.) ditos intrínsecos ou não dopados, a situação é similar à dos isolantes, mas o valor do *gap* de energia é bem menor do que no caso dos isolantes [4], de forma que flutuações térmicas a uma temperatura não nula possibilitam a existência de uma população considerável de elétrons na BC e de buracos na BV [5]. Já no contexto dos supercondutores também há um *gap* de energia, mas sua natureza é diversa da do primeiro caso, pois esse *gap* advém de interações eletrônicas, e não pura e simplesmente da forma de diagramas de bandas de energia do material [6]. A supercondutibilidade é um fenômeno que até hoje só ocorre a baixas temperaturas, e não em todos os materiais. Como idéia ilustrativa da origem desse fenômeno, podemos dizer que quando fônons de vibração se propagam pelo material provocando distorção na rede, formam regiões eletricamente positivas, as quais atraem elétrons, que percorrem o caminho dos fônons. Esses elétrons propagam-se em pares, chamados pares de Cooper.

O *gap* dos materiais pode ser direto ou indireto [7]. Nos materiais de *gap* direto o topo da BV e o fundo da BC estão alinhados no espaço dos momentos \vec{k} , ou seja, o ponto de máximo da BV está alinhado com o ponto de mínimo da BC no espaço recíproco. No caso de materiais de *gap* indireto as bandas estão desalinhadas, e a

geração de fótons por recombinação eletrônica ocorre com a absorção de um fônon pelo material [4].

O transporte de cargas elétricas também é afetado pela fase do material, dado que os estados de cauda na região do *gap* também podem participar no processo de condução de corrente. Do ponto de vista eletrônico, semicondutores amorfos e cristalinos apresentam diferenças que estão ilustradas na figura 3. Os semicondutores cristalinos (figura 3a) possuem um *gap* de energia bem definido. Essa característica se deve à ausência de estados intermediários de energia – ditos estados de cauda – entre as bordas das bandas de valência e condução desses materiais. Já nos semicondutores amorfos (figura 3b), há os estados designados por ligantes e antiligantes, que se situam acima da banda de valência e abaixo da banda de condução, respectivamente. Nesses materiais o estado acima da banda de valência compreende o estado mais alto ocupado, e o estado abaixo da banda de condução o mais baixo desocupado [1].

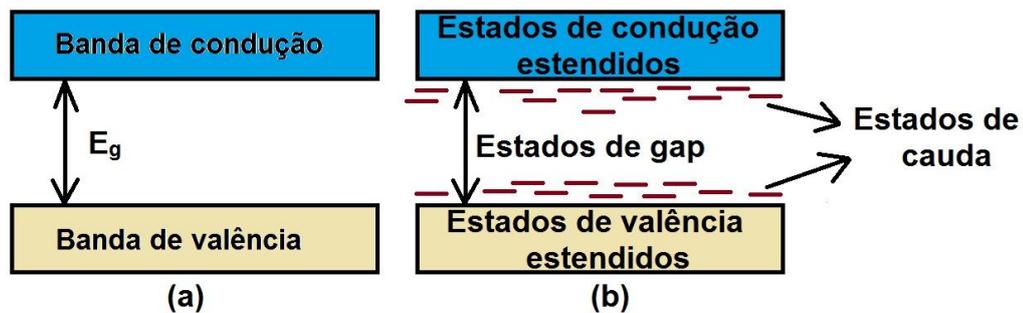


Figura 3: (a) Ilustração das bandas de energia de um semicondutor cristalino. Entre as bandas de valência e de condução, há a região do *gap*. (b) Bandas de energia para um semicondutor amorfo: há estados de condução e de valência, chamados estendidos, entre os quais há uma região de estados localizados, chamados de estados de *gap* ou de cauda.

A aplicação dos materiais amorfos está baseada em suas propriedades específicas. Por exemplo, Si amorfo hidrogenado (α -Si:H) e ligas amorfas de Si tem sido utilizados em sensores de imagens, células solares e outros dispositivos devido suas

propriedades semicondutivas [8]. A liga amorfa de TiO_2 , que tem sido estudada recentemente, apresenta aplicação comercial em fotocatalise devido a sua alta absorção [9].

Ligas formadas com Se foram amplamente estudadas nas duas últimas décadas [10] devido a interessantes aplicações tecnológicas. Em virtude do presente trabalho tratar de um material com estequiometria alta de Se, apresentamos aqui algumas aplicações tecnológicas do Se amorfo e de ligas compostas com esse elemento. Uma desvantagem dos materiais amorfos é que eles não podem ser utilizados em sistemas a temperatura elevada. O aquecimento da estrutura pode levar à cristalização parcial ou total, mudando a fase do material, e, conseqüentemente, suas características ópticas e optoeletrônicas também. Isso ocorre porque a energia térmica vence as barreiras de potencial inerentes ao arranjo espacial atômico e leva os átomos a outra configuração espacial de equilíbrio de maior estabilidade, usualmente de caráter cristalino. Por outro lado, essa propriedade aparentemente indesejável de mudança de fase com a temperatura pode encontrar aplicações importantes, como no caso das mídias para CD-RW e DVD-RW, onde rápida amorfização e rápida cristalização são cruciais [10, 11]. Um exemplo de material que apresenta esse comportamento é a liga AgInSbTe .

O Se em sua fase amorfa é empregado, por exemplo, em fotocondutores e em processos de fotocópia. O Se amorfo (a-Se) é utilizado na fabricação de fotocondutores de raios X por ser capaz de converter imagens de raios X para uma distribuição de cargas armazenada nos pixels de painel plano [1]. Filmes de a-Se são utilizados em processos de fotocópia devido a sua alta fotocondutividade e pequeno comprimento de difusão de seus portadores [12]. A alta fotocondutividade do material faz com que fontes de luz e componentes eletrônicos de baixo custo financeiro sejam suficientes para o processo de fotocópia. Já o pequeno comprimento de difusão contribui para que as fotocópias possuam uma definição mais nítida.

O Se não tem aplicação apenas em sua fase amorfa. Um emprego importante desse elemento ocorre em fase policristalina em células solares. A estrutura cristalina do Se resulta do empilhamento de cadeias helicoidais e é proveniente da distorção de

uma simples estrutura cúbica. Filmes finos de Cu(In,Ga)Se_2 (liga chamada de CIGS) são utilizados na produção de células fotoelétricas [10, 13, 14 e 15]. Esses dispositivos são capazes de gerar energia elétrica sem produzir nenhum tipo de resíduo, sendo assim uma forma “limpa” de geração de eletricidade. É de grande conhecimento o emprego de Si cristalino ou amorfo na fabricação de células solares, mas vantagens relevantes das células CIGS abrem espaço para o emprego do Se no processo de fabricação desses dispositivos. Essa liga é muito promissora na aplicação em células solares principalmente devido seu alto coeficiente de absorção ($>10^5\text{cm}^{-1}$) e seu *gap* de energia ($\sim 1\text{eV}$) [16, 17]. Células do tipo CIGS são constituídas por várias camadas finas dos elementos que a compõem. Essas camadas podem ser depositadas em substrato de vidro ou sobre polímeros. Essa possibilidade de variar o substrato é uma das vantagens das células CIGS em relação às de Si. Enquanto as primeiras podem ser aderidas em paredes ou tetos, as segundas necessitam de uma estrutura para elevação dos painéis os quais sustentam os filmes de Si. Outra característica que garante vantagem das células tipo CIGS é a de economia de materiais na sua fabricação. As células de Si necessitam de camadas da ordem de 200 a 300 μm , enquanto que as feitas com CIGS podem ser feitas com apenas uma única camada de 1 μm , dada a sua alta eficiência de absorção. A eficiência máxima de 19,9% alcançada por essas células foi documentada pela NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) [17].

Os elementos In e Se também são amplamente utilizados tecnologicamente quando formam óxidos. Óxidos de In são utilizados em sistemas biológicos, dispositivos fotovoltaicos e em uma variedade de dispositivos opto-eletrônicos. Filmes finos de óxido de In são materiais semicondutores importantes que possuem um largo *gap* óptico e transparência à luz visível [18]. Dióxidos de Se têm efeito perigoso na natureza e, devido a isso, seu uso é atualmente regulamentada. Esses compostos são utilizados como aditivo importante para eletrólitos [19].

Neste trabalho foi realizada uma análise estrutural, óptica e elétrica de ligas amorfas do sistema In-Se nas formas de pó, pastilha e filme, para algumas estequiometrias específicas. A razão do estudo da liga na forma de pó foi o fato dessa ser a maneira como foi obtida a liga pelo processo utilizado – a moagem mecânica –, e

a estequiometria escolhida foi $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$. O pó foi matéria prima para a produção de filmes por evaporação térmica e de pastilhas por prensagem mecânica. O interesse do estudo do material na forma de filme decorre evidentemente do fato de ser essa a forma mais econômica e prática com que são produzidos dispositivos, e assim entendemos ser muito significativo incluí-la em nosso estudo, dada a significância tecnológica. Já a forma da liga em pastilha foi estudada circunstancialmente, pelo interesse no estudo do material em uma forma alternativa (ressaltamos que a prensagem mecânica é um procedimento que pode em princípio causar mudança de fase nos materiais) [20].

Este trabalho não esgota todas as possibilidades de análise. De fato, investigações como a das propriedades elétricas das pastilhas (as quais, diferentemente dos filmes, apresentaram resistividade baixa) não foram realizadas. No entanto, estamos certos de que o avanço que demos com este estudo inaugural em nosso grupo de pesquisa representa um passo importante, e naturalmente abre portas para a aplicação da nossa metodologia a outros materiais de interesse tecnológico.

De acordo com a organização deste trabalho, a descrição das técnicas experimentais empregadas, os procedimentos de preparo das amostras e os detalhes sobre os aparatos experimentais utilizados para obtenção de dados é apresentada no capítulo 2. Em seguida, os resultados experimentais juntamente com a discussão destes são apresentados no capítulo 3. O capítulo 4 apresenta as conclusões obtidas. E as perspectivas para trabalhos futuros são apresentadas no capítulo 5.

**CAPÍTULO 2: TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS
EXPERIMENTAIS E PREPARO DAS AMOSTRAS**

2. TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E PREPARO DAS AMOSTRAS

Tendo em vista a variedade de técnicas experimentais empregadas neste trabalho, tanto de preparo de amostras quanto de sua caracterização física, vamos apresentar suas descrições sucintamente para evitar o excesso de informações e o desvio dos objetivos centrais deste trabalho. Todas as técnicas abaixo mencionadas são amplamente conhecidas e utilizadas na caracterização de propriedades de materiais.

2.1 Moagem mecânica

Com a finalidade de obter uma liga amorfa de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, empregamos a técnica de moagem mecânica [21, 22], que é realizada utilizando-se um moinho planetário. Esse equipamento contém vasos de aço nos quais são colocados os pós reagentes com os quais se deseja fazer a liga amorfa juntamente com pequenas bolas de aço, e depois de fixados no moinho são rotacionados em alta velocidade, fazendo com que as bolas colidam com o pó no seu interior. Durante a moagem os vasos fazem rotação em torno de seus próprios eixos, e a força centrífuga produzida neles pelo mecanismo ao qual estão arranjados, atua nos componentes que estão em seu interior. A técnica de moagem mecânica consiste na transferência de energia cinética das bolas de aço para os reagentes por meio de sucessivas colisões, fazendo com que os pós formem uma única liga [23]. A figura 4 apresenta uma ilustração desse processo e também mostra uma foto do equipamento empregado.

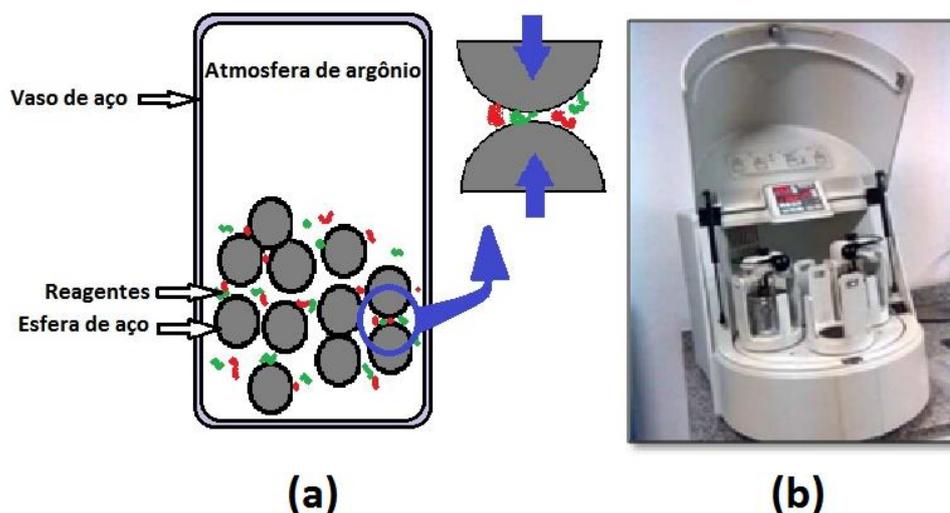


Figura 4: Em (a) vemos a representação da técnica de moagem mecânica, onde há transferência de energia cinética das esferas de aço para os pós reagentes. As semiesferas de cor cinza acima à direita representam a dinâmica do processo de moagem, que em última análise provoca reação química entre os compostos. Em (b) temos a foto do moinho planetário empregado neste trabalho.

O objetivo da moagem mecânica é sintetizar ligas amorfas via mistura de elementos em alta rotação, sendo que a transformação ocorre mediante reação na fase sólida desses materiais [24].

Sabe-se que uma alternativa para cristalizar um material amorfo é através do aumento de sua temperatura [25]. Tendo em vista que a técnica de moagem baseia-se na mistura de elementos por um processo puramente mecânico, pode ocorrer que a energia térmica produzida com a cinética do processo de moagem leve o sistema a um limiar de temperatura que provoque cristalização de – pelo menos – parte do material. Por outro lado, a energia cinética envolvida no processo de moagem é que causa a amorfização no material. O equilíbrio entre esses dois fatores irá determinar a natureza final da fase do material [23].

A liga amorfa $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ na forma de pó foi obtida pela técnica de moagem mecânica [21, 23]. A figura 4 é um esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado no processo de obtenção da liga. Os elementos In e Se, fabricados pela Sigma Aldrich com os respectivos graus de pureza de 99,99% e 99,5% e massas de 0,688 g e 4,789 g (respectivamente), foram colocados juntamente com 11 esferas de aço (totalizando 44,5 g de esferas) de diâmetro 10 mm em um vaso de aço em um moinho planetário *Fritsch Pulverisett 7*, com a proporção em massa de 9:1 de esferas e pó, respectivamente. A mistura foi moída por 30 horas, à velocidade de 400 rpm, após o que se obteve a liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ na fase totalmente amorfa. Para evitar a reação dos constituintes com N ou O do ar atmosférico durante o processo de moagem, foi criada uma atmosfera de Ar, no interior dos vasos após previamente ter sido feito o vácuo. O moinho planetário utilizado no processo, pertence ao Laboratório de Tecnologia de Pós e Plasma do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná.

2.2 Produção de pastilhas por compressão mecânica

Do composto em pó obtido por moagem mecânica foram sintetizadas pastilhas por meio da prensagem à temperatura ambiente, utilizando-se um pastilhador e uma prensa hidráulica manual (ver figura 5). No processo de empastilhamento uma pequena quantidade de pó é colocada em um pastilhador e submetida a uma carga da ordem de toneladas. A alta pressão aplicada no material tem como finalidade formar um corpo único com estabilidade mecânica.



Figura 5: Foto da prensa hidráulica utilizada na síntese das pastilhas.

Cerca de 40 mg do composto $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ obtido com a moagem foram comprimidas, à carga de 8 toneladas/cm² (equivalente à pressão de 0.8 GPa) durante cerca de 1 minuto. Previamente o empastilhador foi limpo com papel toalha umedecido com álcool para evitar contaminação nas amostras. O processo resultou numa pastilha circular com 1 cm de diâmetro e espessura da ordem de 0.5 mm, frágil e quebradiça, de cor cinza chumbo.

Também foram feitas pastilhas para medidas ópticas de absorbância. Dada a cor escura do pó de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, foi necessário diluí-lo em KBr. Uma quantidade arbitrariamente pequena de pó de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ foi misturada a KBr também na forma de pó. A mistura foi macerada num almofariz com pistilo e em seguida prensada mecanicamente na forma de pastilhas com os mesmos parâmetros descritos acima para pastilhas de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ puro. A mistura com KBr foi necessária para dar transparência relativa à amostra e assim possibilitar medidas de transmitância óptica.

2.3 Evaporação de filmes

Para a sintetização de amostras na forma de filmes, foi utilizada a técnica de evaporação térmica [26]. A figura 6 mostra o interior da evaporadora utilizada para fabricação dos filmes. No processo de evaporação uma pequena quantidade de pó é colocada em um cadinho (feito de um material que não reage quimicamente com a amostra) por onde passa uma corrente elétrica que, por efeito joule, o aquece ocasionando a evaporação do pó do seu interior. O material evapora e se deposita em um substrato fixado acima do cadinho formando assim o filme fino desejado. Podem ser feitos filmes de diferentes espessuras mediante ajustes da distância entre o cadinho e o substrato, bem como da quantidade de pó colocado no cadinho. Todo o processo descrito ocorre no interior de uma câmara onde previamente foi feito vácuo.

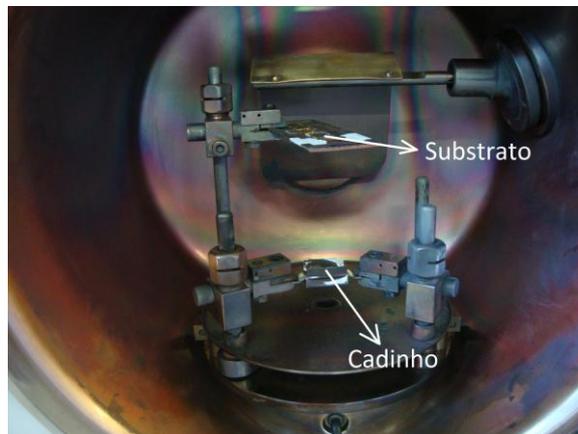


Figura 6: Foto tirada do interior da evaporadora utilizada na sintetização dos filmes finos estudados nesse trabalho. A distância entre o cadinho e o substrato é ajustável.

Os filmes foram evaporados sobre substrato de vidro e Si. Foram produzidos vários filmes finos com diferentes espessuras, sendo que a espessura dos mesmos variou com a quantidade de pó evaporado e com a distância do cadinho ao substrato. As quantidades do produto utilizadas variaram entre 4 mg a 1 g, e a distância entre substrato e cadinho variou de 4.5 a 11 cm. O pó foi depositado em um cadinho de Ta e este fixado dentro da câmara da evaporadora. Depois de fazer o vácuo à pressão de 1×10^{-4} Torr no interior da câmara acionou-se uma corrente no cadinho que chegou até a 100 A, que elevou sua temperatura causando a evaporação de todo o pó na câmara de vácuo da evaporadora com consequente deposição do material no substrato. O

processo de evaporação gerou filmes com espessura variável entre 15 nm a 30 nm, conforme verificado através de medidas de perfilometria.

Também foram depositados filmes de $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ entre camadas de Au, com a finalidade de estudarmos as propriedades elétricas do material. A evaporação seguiu os mesmos procedimentos que nos filmes depositados diretamente sobre o vidro e sem Au, e ocorreu em três etapas: 1) evaporação de um filme de Au numa faixa em uma larga região do substrato de vidro; 2) evaporação do filme de $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ numa faixa sobre quase toda a área do filme de Au, deixando uma pequena borda do filme de Au exposta e cobrindo totalmente a região restante; e 3) evaporação de um conjunto de quatro *pads* de Au em cima do filme. O filme de Au que foi primeiramente depositado foi utilizado nas medidas elétricas como um eletrodo comum, que rotulamos como eletrodo "1". Já os quatro *pads* constituíram-se em eletrodos independentes que rotulamos pelas letras "A", "B", "C" e "D". A figura 7 traz um esquema representativo da amostra.

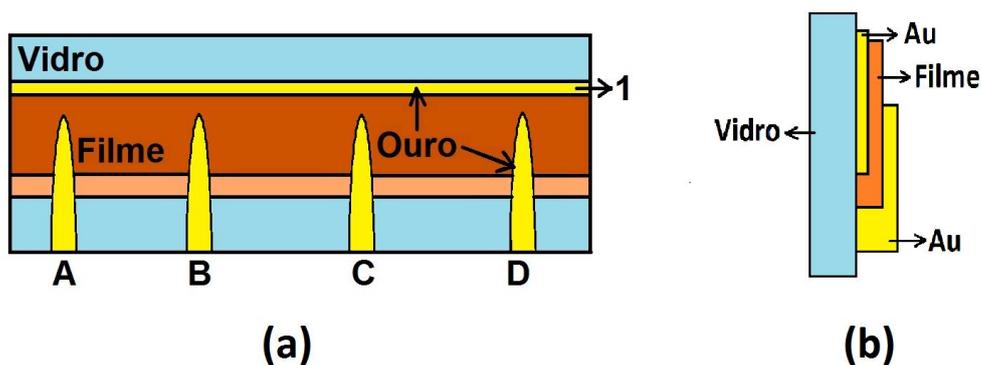


Figura 7: Representação esquemática da amostra contendo o filme de $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ entre camadas de Au. Em (a) essa representação é vista de cima, e em (b) de lado.

A caracterização elétrica dos filmes finos consistiu na análise das curvas da tensão (V) em função da corrente (I) traçadas em uma variedade de temperaturas

desde 5 até 400 K, variando-se os seguintes parâmetros de medida: passo de incremento da corrente, tempo entre passos sucessivos, e intervalo total de varredura de corrente (sempre numa faixa simétrica de valores em torno do zero). Foram utilizados uma fonte de corrente e um multímetro modelos Keithley 220 e 2010, respectivamente, e também um criostato Janis Research CCS-400H/204 refrigerado à He por circuito fechado. Os dados foram analisados com o auxílio do programa computacional Labview versão 6.1, no qual foram traçados os espectros. As medidas foram realizadas no laboratório de Óptica do Departamento de Física da UFPR, que pertence ao nosso grupo de pesquisa. Também foi feita uma série de medidas à temperatura ambiente – com o uso dos mesmos equipamentos acima citados, exceto o criostato – no Laboratório do Grupo de Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos.

2.4 Limpeza dos substratos

Antes do processo de evaporação, os substratos utilizados para a deposição dos filmes finos foram limpos em banhos numa cuba de ultrassom. A limpeza do substrato é necessária para que o filme quando nele depositado não fique contaminado com alguma impureza (pó, impressões digitais, etc). O processo de limpeza ocorre em três etapas. Primeiramente os substratos são colocados em banho de ultrassom em isopropanol por 10 minutos; em seguida troca-se o isopropanol por água destilada e novamente coloca-se em ultrassom por 10 minutos. Depois desse procedimento, o substrato é secado com um jato de ar comprimido e está pronto para deposição. Para filmes em que é depositado Au (que é o caso dos filmes feitos para as medidas elétricas do presente trabalho) o processo de limpeza dos substratos compreende, além das etapas descritas acima, a etapa de silanização. Na silanização, cada lâmina é mergulhada (com auxílio de uma pinça) primeiro em um composto contendo água, álcool e MPS (3-mercaptopropil-trimetóxi silano, produzido por MERCK) e depois no isopropanol e depois secada com um jato de ar comprimido. O processo de silanização é feito três vezes seguidas em cada substrato.

2.5 Difração de raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda curto, largamente empregadas na análise estrutural de materiais em escala atômica [27]. A figura 7 é uma representação esquemática do fenômeno de difração dos raios X em um material nessa escala. Na caracterização por meio de medidas de raios X há interação dos fótons com os elétrons dos átomos da amostra, resultando em um feixe de difração. Ao atingirem a amostra os fótons de raios X podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia. Numa estrutura cristalina onde os átomos envolvidos no espalhamento estão dispostos em posições ordenadas periodicamente no material (formando planos cristalinos) o processo de difração gera máximos de interferência, que refletem em essência a geometria do arranjo atômico [28].

Em uma estrutura composta por planos cristalinos, podemos considerar que o fenômeno de difração de raios X é essencialmente como o representado na figura 8. O feixe incidente de raios X, fazendo um ângulo θ com um dado conjunto de planos considerado, é refletido specularmente, fazendo assim um ângulo também de θ com esses planos após a reflexão. Podemos, portanto, determinar a formação dos máximos de intensidade pela diferença de caminhos ópticos dos feixes refletidos pelos sucessivos planos cristalinos paralelos que, requerendo um máximo de interferência construtiva, nos dá a conhecida lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

onde n é um número inteiro que dá o que se define por ordem de difração atômica [27].

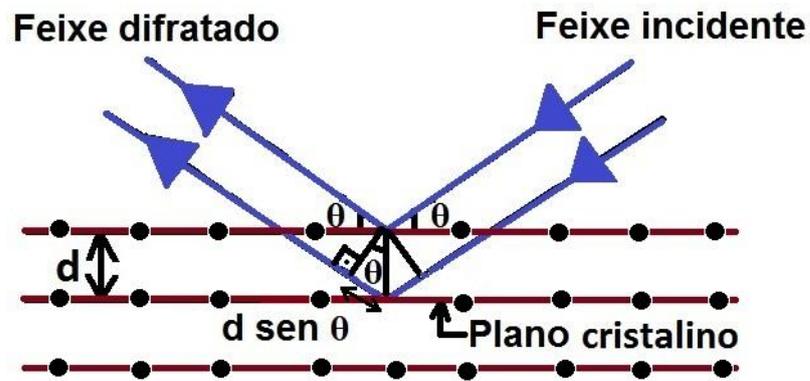


Figura 8: Representação esquemática da difração de raios X.

A dedução da lei de Bragg foi feita considerando um espaçamento uniforme entre os planos atômicos. No caso dos materiais amorfos em que o arranjo de átomos é desordenado, e assim não pode se definir planos de periodicidade, os padrões de difração não são bem definidos.

Para as medidas de raios X foi utilizada a geometria de Bragg-Brentano. Nela, tanto o detector quanto o tubo que gera radiação podem mover-se. A geometria utilizada nas medidas foi a $\theta - 2\theta$, conforme mostra a figura 9.

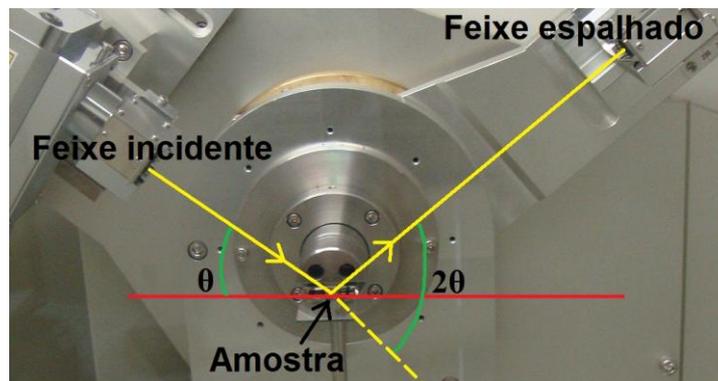


Figura 9: Difratômetro de raio X na geometria $\theta - 2\theta$ utilizado para investigação estrutural das amostras.

O difratômetro utilizado no procedimento das medidas foi o da marca Shimadzu D7000, que trabalha com a radiação $K\alpha$ do cobre, com comprimento de onda $1,5418 \text{ \AA}$. O aparelho é multiusuário e pertence ao Laboratório de Óptica de

Raios X e Instrumentação (LORXI) do Departamento de Física da UFPR, e está sob a responsabilidade do Prof. Dr. Irineu Mazarro. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente numa faixa angular de 0 a 80 graus.

2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica óptica utilizada para caracterização estrutural de materiais, amorfos ou cristalinos, reveladora de informações sobre os modos vibracionais. Essa espectroscopia baseia-se na incidência de luz monocromática na amostra a ser estudada e posterior análise dos fótons espalhados por ela. Quando a luz incide na matéria, o feixe pode ser absorvido, transmitido ou refletido [29]. Com o feixe refletido poderão ocorrer dois casos distintos: a energia dos fótons incidentes pode ser igual à energia dos fótons espalhados, o que é chamado de espalhamento elástico, ou não, espalhamento inelástico. A técnica de espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico [30].

O mecanismo de espalhamento inelástico de luz pela matéria pode ocorrer de duas maneiras distintas: espalhamento Raman do tipo Stokes e do tipo anti-Stokes [31]. No primeiro caso, fótons da luz perdem parte de sua energia com a geração de fônons (quanta de vibração dos estados vibracionais da rede) no material. Já no espalhamento anti-Stokes, os elétrons saem de um estado excitado e retornam para um estado de menor energia, contribuindo com um saldo de energia para os fótons da radiação. Em ambos os casos, as energias em questão são associadas aos fônons, cujas energias e curvas de dispersão são características de cada material [29]. Os mecanismos de espalhamento elástico e inelástico são representados esquematicamente na figura 10 abaixo, bem como o espalhamento Rayleigh.

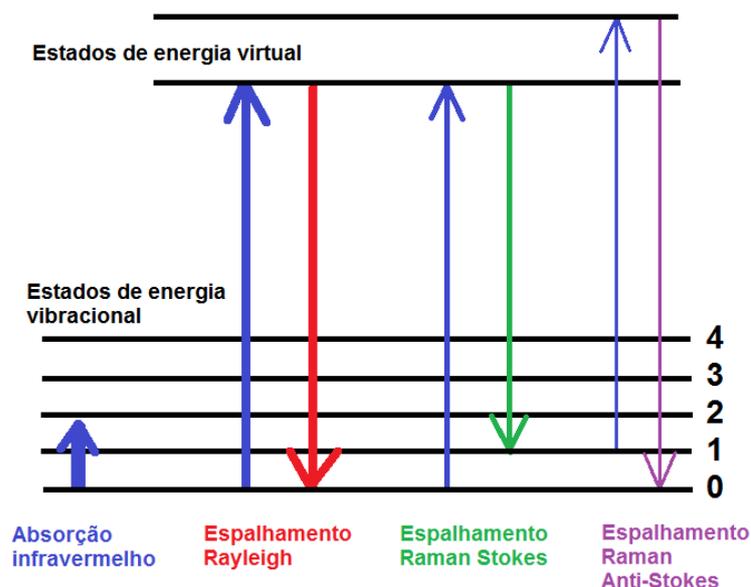


Figura 10: Possíveis transições eletrônicas para estados virtuais no espalhamento Raman. O caso em que o espalhamento de luz é elástico é o espalhamento de Rayleigh.

A espectroscopia Raman pode também nos revelar o grau de ordem (ou desordem) dos materiais, bem como sinais de cristalização decorrentes de tratamentos térmicos. Ao analisarmos os espectros Raman de um material amorfo e de um cristalino percebemos nitidamente a diferença entre ambos: os materiais cristalinos apresentam sinal Raman muito intenso e definido, comparado com seus similares amorfos. Na fase cristalina dos materiais, em que há LRO, a excitação dos modos vibracionais gera recombinações de caráter coletivo, gerando um sinal de Raman intenso. O mesmo não ocorre com a fase amorfa dos materiais, que possuem SRO e geram recombinação de modos vibracionais bastante variados.

A espectroscopia Raman foi feita num equipamento multiusuário do Departamento de Química da UFPR. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente no intervalo de 180 a 2000 cm^{-1} . Foi utilizado um espectrômetro Ranishaw acoplado a um microscópio óptico e um detector CCD resfriado. O sistema, cujo esquema é mostrado na figura 11, trabalha com um laser de He-Ne de comprimento de onda 6328 Å, que atua com várias potências. Para realização das medidas, foi utilizada a potência de 0,17mW (5% da potência total do laser), com o intuito de

minimizar o efeito da sobrecarga nas amostras, dada a fotossensibilidade do Se presente nelas.

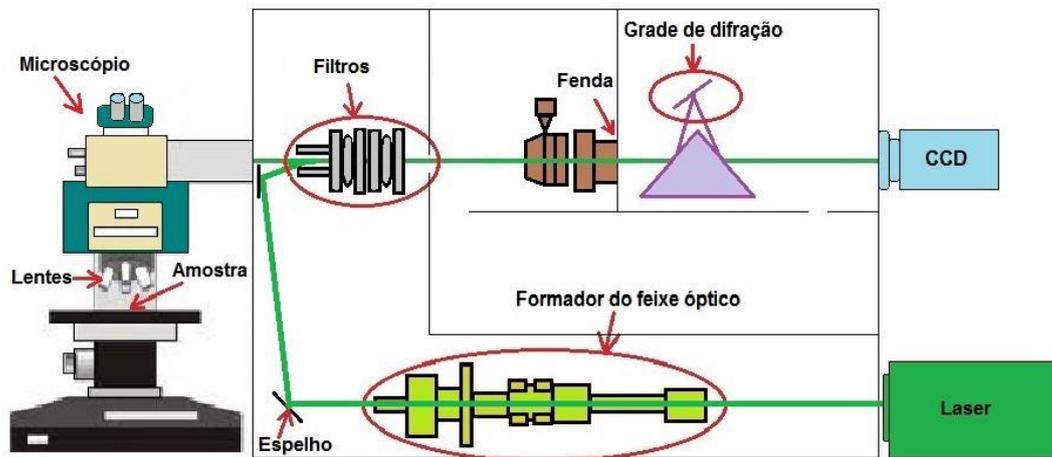


Figura 11: Ilustração do aparato experimental empregado nas medidas de espalhamento Raman.

2.7 Medidas de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias MEV são realizadas em um microscópio eletrônico de varredura, equipamento utilizado na geração de imagens da superfície de uma amostra através do bombardeamento com um feixe de elétrons. O aumento proporcionado pelo aparelho pode chegar a 300.000 vezes o tamanho real do objeto em análise.

Nessa técnica a amostra em análise é irradiada por um feixe de elétrons acelerado por um potencial de aceleração. Nas amostras que não possuem propriedade condutiva de eletricidade deve-se primeiramente fazer a metalização de sua superfície através da deposição de um filme metálico, geralmente uma camada fina de Au. Isso se faz necessário para que ocorra a drenagem das cargas elétricas geradas na amostra pelo feixe eletrônico. As interações do feixe de elétrons com a amostra são divididas em duas categorias: elástica e inelástica. No espalhamento

elástico os elétrons do feixe incidente são desviados devido a colisão com elétrons das camadas mais exteriores dos átomos da amostra ou pela deflexão com o núcleo atômico desses átomos. Elétrons do feixe incidente que são espalhados elasticamente por um ângulo maior que 90° são chamados de elétrons retroespalhados. No espalhamento inelástico ocorre perda de energia dos elétrons do feixe devido as várias interações que eles sofrem com os átomos da amostra. Esse tipo de interação gera elétrons secundários. A interação do feixe com a amostra depende da energia inicial dos elétrons, bem como da densidade da amostra e do número atômico de seus átomos constituintes. Quando os elétrons interagem com a amostra, geram elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X. Os elétrons secundários são coletados por um detector, com o qual a imagem da topografia do material estudado é reconstruída [32].

A figura 12 nos traz um esquema simplificado do microscópio eletrônico de varredura. Um filamento de tungstênio, presente no canhão de elétrons, emite por efeito termoiônico um feixe eletrônico quando sua temperatura é aumentada para um valor em torno de 2.427°C . Por ser muito fina, a ponta do filamento emite um feixe de alta densidade que é focalizado na amostra por um conjunto de lentes.

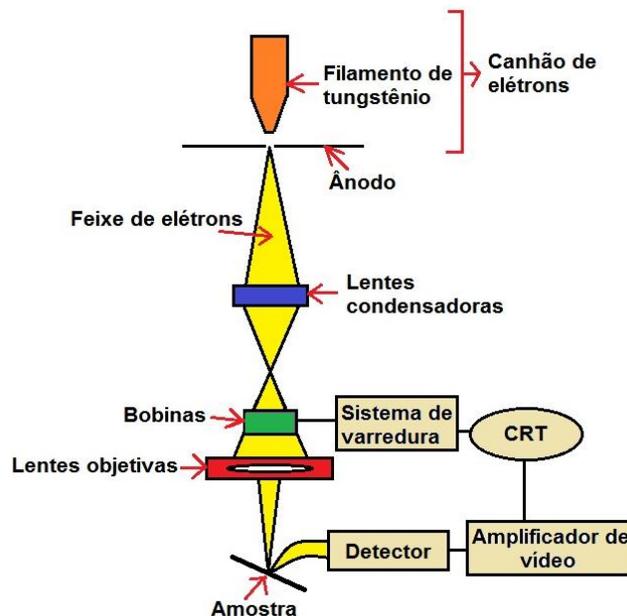


Figura 12: Ilustração do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

O feixe de cargas elétricas emitido pelo filamento (cátodo) é acelerado em direção à amostra devido a uma tensão que pode variar de 0,5 a 30 kV, aplicada entre o cátodo e o ânodo [32]. Este feixe possui diâmetro em torno de 10 a 50 μm . Como o diâmetro inicial do feixe é muito grande para este formar uma imagem boa, o mesmo deve ser afinado por um conjunto de lentes magnéticas condensadoras e objetivas.

As lentes condensadoras têm por finalidade alinhar o percurso do feixe até a lente objetiva, e esta ajusta o foco do feixe antes deste atingir a amostra analisada [32]. A lente objetiva do MEV é a lente mais potente do equipamento, ela contém bobinas pelas quais fluem uma corrente elétrica muito intensa, devido a isso essa lente precisa ser refrigerada. Essa lente também possui mais duas bobinas: defletoras e de correção do astigmatismo.

A imagem formada pelo MEV depende no sinal resultante da interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Os elétrons ao serem lançados contra a amostra perdem energia sofrendo desvios e são capturados por detectores que transformam esse sinal em imagem.

2.8 Medidas de EDS

Com a finalidade de obter a composição química dos filmes de $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$, foi realizada a espectroscopia dispersiva em energia (EDS, *Energy Dispersive Spectrometry*). Conforme dito acima, essa técnica consiste na análise dos raios X emitidos pela amostra depois desta ser irradiada com um feixe de elétrons. O bombardeio da amostra provoca a ejeção de elétrons de camadas mais internas dos átomos, cuja energia de ligação é da ordem dos keV. Com esse escape de elétrons, as camadas das quais os elétrons ejetaram são ocupadas por outros elétrons de camadas mais externas, processo este que demanda a liberação de energia correspondente à transição entre camadas, a qual é feita na forma de raios X (vide figura 13). O comprimento de onda da radiação eletromagnética emitida é característico de cada elemento químico, característica esta que permite estudar a composição química da

amostra e até determinar a estequiometria dos constituintes com base nas energias dos feixes de raios X emitidos pela amostra.

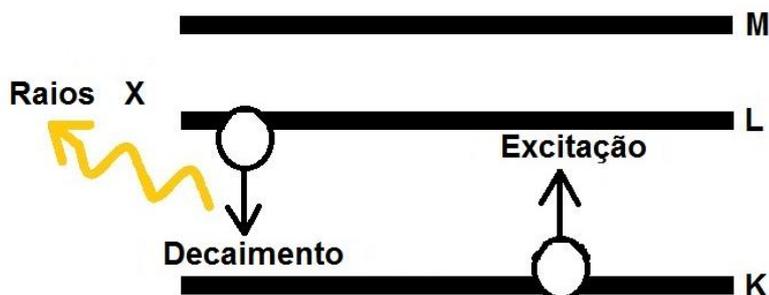


Figura 13: Processo de geração de raios X envolvido na espectroscopia de EDS. Quando um elétron da camada K é removido mediante energia fornecida pela irradiação, outro elétron da camada L decai emitindo radiação (raios X) com energia correspondente à diferença de energia entre as camadas L e K.

2.9 Espectroscopias de transmissão e de refletividade

A caracterização óptica de nossas amostras foi feita através de medidas de transmissão e de refletividade óptica. Essas técnicas consistem em se medir a fração percentual de intensidade de luz transmitida (para transmissão, e refletida para refletividade) ao se iluminar a amostra com radiação monocromática. Faz-se uma variação gradual do comprimento de onda da luz incidente e determina-se, assim, um espectro de transmissão (reflexão). Dada a intensidade da fonte $I_0(\lambda)$ num dado comprimento de onda λ , se $I_t(\lambda)$ é a intensidade de luz transmitida, a transmitância percentual é simplesmente $100\% \times (I_t(\lambda)/I_0(\lambda))$, da qual se obtém a *absorbância* [29] pela relação:

$$A_\lambda = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I_t(\lambda)}\right) \quad (2)$$

sendo que A_λ depende do material da amostra e de sua espessura. Pode-se então determinar o chamado coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$, que é uma propriedade

intrínseca do material que não depende das dimensões da amostra, e é definido em termos da lei de Beer-Lambert [33]:

$$I_t(\lambda) = e^{-\alpha l} I_0(\lambda) \quad (3)$$

onde aqui l é o caminho óptico que corresponde à extensão da amostra ao longo da direção do feixe de luz que a atravessa. O uso da espectroscopia de transmissão pode dar informações importantes como, por exemplo, sobre o valor do *gap* do material [34]. O *gap* de um material pode ser obtido pela análise de McLean mediante o uso da equação [13]:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

onde α é o coeficiente de absorção, E_g a energia do *gap*, h é a constante de Planck, ν a frequência da radiação incidente e n um expoente numérico. A análise consiste em utilizar a expressão (4) com o valor de n que melhor ajusta uma reta ao gráfico de $\alpha h\nu$ em função de $h\nu$. Mais detalhes desse método serão apresentados no capítulo 4 deste trabalho.

Devemos, entretanto, distinguir duas situações diferentes. Num caso, o feixe de luz pode simplesmente atravessar a amostra tendo sua intensidade reduzida devido à absorção no material, caso em que o coeficiente de atenuação é igual ao coeficiente de absorção do material. Entretanto, pode ocorrer que parte da luz seja dispersa por reflexão ou espalhamento dentro do material. Neste caso, a fração de intensidade que não foi transmitida não é idêntica à que foi absorvida, e sim à soma desta última com a dispersa. E assim nessa situação o coeficiente de absorção é menor do que o coeficiente de atenuação.

No caso de se estudar materiais de grande opacidade, com baixíssima transmissão, é conveniente usar de certos artifícios para que a intensidade transmitida seja suficiente para ser detectada por instrumentos. Isso é o que foi necessário no caso das amostras de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ estudadas neste trabalho por transmissão na forma de pó. Para tanto, misturou-se uma pequena quantidade do pó da liga de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ a KBr em pó (material de elevada transparência na janela de comprimentos de onda que

estudamos), e produziu-se uma pastilha discóide, cuja transmissão óptica foi medida. Também se fez uma pastilha de KBr puro com a qual se extraiu o espectro “branco”, para subtrair seu sinal do sinal da amostra. O espectro de transmissão desejado para a liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ é obtido simplesmente pela divisão dos dois espectros, ponto a ponto. Essas pastilhas foram feitas com o propósito de caracterizar o pó por meio da técnica de transmitância, mas suas medidas não deram resultados satisfatórios.

As medidas óptica das amostras em pó e em filme foram realizadas no Departamento de Química da UFPR. O equipamento utilizado no processo de caracterização do pó foi o espectrômetro Shimadzu UV-2401-PC que opera numa faixa de 190 a 900 nm. A caracterização foi feita em modo de refletância, sendo que os dados foram convertidos para absorbância. Já as medidas nos filmes de $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ foram feitas com o emprego do espectrômetro multiusuário Shimadzu UV-2401PC, operando numa faixa de 250 a 900 nm. As medidas foram feitas nos modos transmitância e absorbância.

As pastilhas foram caracterizadas no Laboratório de Óptica da UFPR, por meio de medidas de refletância. Utilizou-se uma lâmpada de filamento com potência de 150 W acoplada a um monocromador controlado por computador. A coleta do sinal foi feita com um detector de Si ligado a um amplificador *lock-in*. O emprego desse amplificador requer um sinal modulado, e por isso o feixe de luz emergente do monocromador foi modulado por um *chopper* óptico.

2.10 Medidas de propriedades elétricas

A verificação das propriedades elétricas pode ser feita, em princípio, tanto para amostras em filme quanto para amostras em forma de pastilha prensada. No presente trabalho, dedicamos nossa atenção especialmente às amostras em filme, dado que é essa a forma correntemente aplicada em dispositivos devido à praticidade e à economia de material. As medidas das propriedades elétricas em amostras em forma de pastilha serão deixadas para estudos futuros.

A caracterização elétrica consiste no levantamento de curvas de tensão em função da corrente aplicada (curvas $I \times V$), o que pode ser feito sob a variação de diversos parâmetros como, por exemplo, o passo de corrente (ou tensão), o intervalo temporal entre os passos de corrente, a temperatura da amostra. Mediante essa análise pode-se, por exemplo, determinar se o material apresenta comportamento ôhmico.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3. Resultados experimentais

No presente capítulo será feita a apresentação dos resultados de medidas, acompanhada de sua análise. Primeiramente mostraremos os resultados das medidas de EDS, os quais indicam a estequiometria da liga e a porcentagem quantitativa de cada elemento nas diferentes amostras. Em seguida mostra-se os estudos das características morfológicas e estruturais por MEV e raios X, respectivamente. A seguir, serão apresentados os resultados de medidas de espalhamento Raman, revelando características vibracionais. E por fim, são apresentados os resultados de medidas de algumas propriedades elétricas e ópticas. Algumas medidas feitas para uma liga similar ($\text{Pb}_{10}\text{Se}_{90}$) serão brevemente apresentadas para fins comparativos.

3.1 Medidas de EDS

Foram feitas três medidas para cada amostra, das quais se obteve valores das porcentagens dos elementos constituintes. Nesta seção, apresentaremos apenas um espectro medido por amostra em figuras e, correspondentemente, uma tabela contendo a média aritmética dos três valores.

Na figura 14 apresenta-se um dos espectros de EDS feito na amostra em pó, onde podemos identificar, como esperado, a presença de In e de Se. A concentração percentual de cada elemento da liga é apresentada na tabela 1.

Full scale counts: 1480

Base_pt1

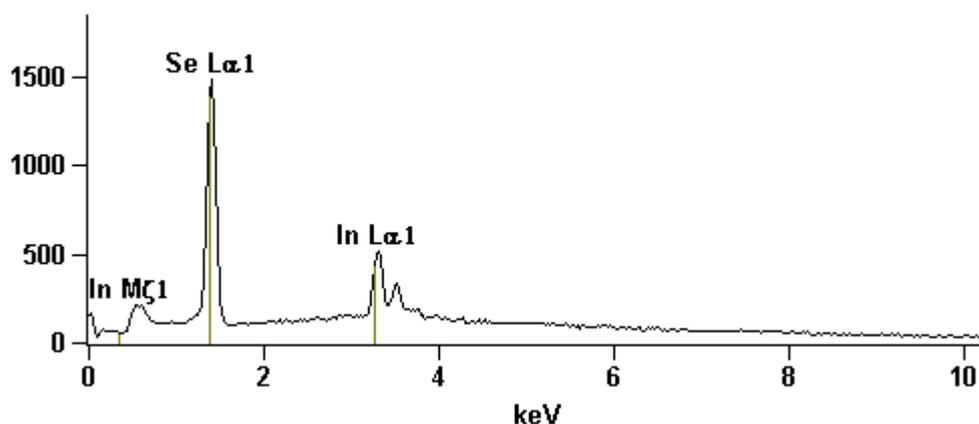


Figura 14: Espectro de EDS para o pó de $In_{10}Se_{90}$.

Tabela 1: Porcentagem quantitativa dos elementos presentes na amostra In_xSe_{1-x} em forma de pó.

Elemento	Fração em massa (%)	Erro em massa (%)	Fração em número de átomos (%)	Erro em número de átomos (%)
Se	90,40	0,05	93,18	0,03
In	9,60	0,07	6,82	0,05

No espectro de EDS apresentado acima (figura 14) vemos os sinais dos elementos In e Se, indicando a presença dos mesmos na amostra. O fato do pico do Se ter intensidade elevada não nos garante a predominância do mesmo na amostra, e sim indica que esse elemento é eficiente em emitir o sinal, se comparado com o In. Com os dados da tabela 1 encontramos que a porcentagem dos átomos para essa amostra é de aproximadamente 93% para o Se e 7% para o In, que é próximo ao valor da estequiometria esperada em face da quantidade dos reagentes posta no moinho. Em face desse resultado, podemos prosseguir utilizando a notação $In_{10}Se_{90}$ para a estequiometria da amostra em pó.

As medidas de EDS para a pastilha da liga são apresentadas na figura 15. Através do espectro podemos identificar novamente a presença de In e Se na amostra

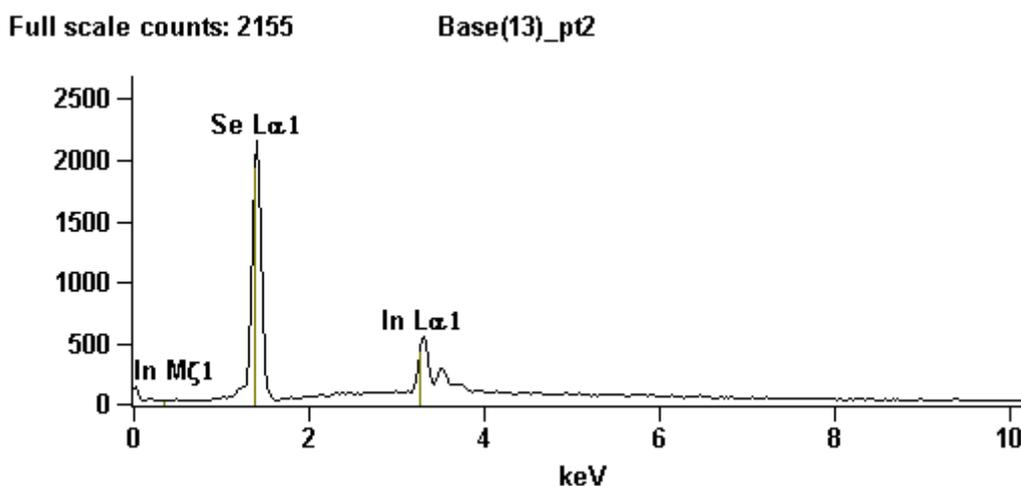


Figura 15: Espectro de EDS para a pastilha de $In_{10}Se_{90}$.

O resultado da análise constitucional com base nos dados da figura 15 é apresentado na tabela 2, onde vemos que a proporção In:Se é muito próxima de 10:90, o que está de acordo com o esperado. Em virtude disso, consideraremos neste trabalho que a constituição da pastilha é $In_{10}Se_{90}$.

Tabela 2: Porcentagem quantitativa dos elementos presentes na amostra In_xSe_{1-x} em forma de pastilha.

Elemento	Fração em massa (%)	Erro em massa (%)	Fração em número de átomos (%)	Erro em número de átomos (%)
Se	84,62	0,02	88,89	0,02
In	15,38	0,7	11,11	0,48

Constatamos anteriormente que as estequiometrias do pó e da pastilha da liga são aproximadamente semelhantes, conforme esperado. Já o mesmo não foi encontrado para a amostra em forma de filme. De acordo com o espectro de EDS apresentado na figura 16, vemos novamente sinais de Se e In na amostra, mas os valores na tabela 3 indicam que a quantidade de Se na amostra não ocorre na mesma proporção que para as amostras de pó e de pastilha.

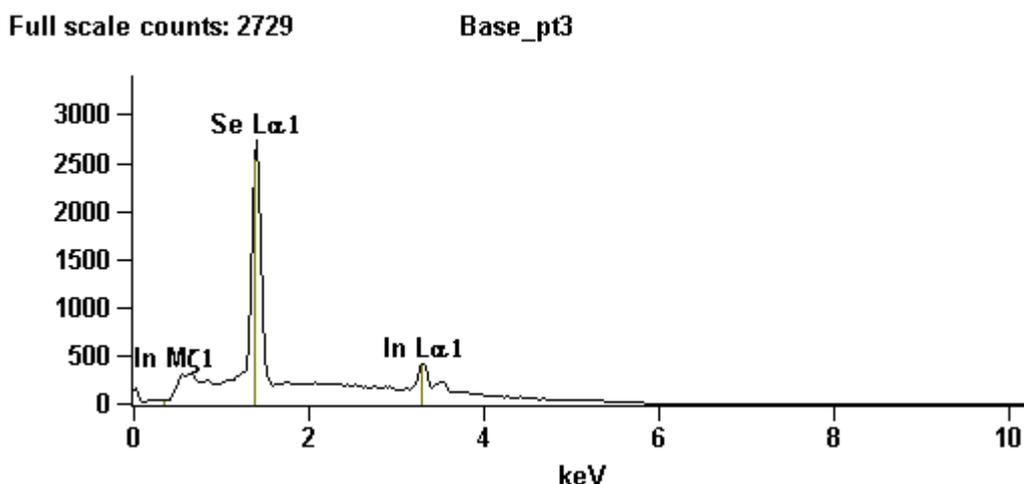


Figura 16: Espectro de EDS para o filme de $In_{40}Se_{60}$.

Considerando os erros experimentais e fazendo uma aproximação, temos que a porcentagem atômica de Se e In na amostra é de 60% e 40%, respectivamente. A partir desse resultado, adotaremos por notação neste trabalho a estequiometria para a liga do filme como sendo $In_{40}Se_{60}$.

Tabela 3: Porcentagem quantitativa dos elementos no filme de $In_{40}Se_{60}$.

Elemento	Fração em massa (%)	Erro em massa (%)	Fração em número de átomos (%)	Erro em número de átomos (%)
Se	48,54	0,49	57,94	0,58
In	50,23	0,13	42,06	0,32

3.2 Imagens de MEV

A figura 17 traz imagens obtidas por meio de MEV para a amostra de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ em pó, em diferentes magnificações. Podemos observar claramente que em nenhuma escala se verifica a existência de estruturas simétricas e com formato definido. Os grãos que constituem o pó são irregulares e com tamanhos variáveis. Em ambas as figuras 17a e 17b, visualmente não há nenhum sinal aparente de distinção de fases, ou seja, não se distingue estruturas de morfologia característica, que possam ser atribuídas a fases diferentes do material tanto no que diz respeito ao arranjo atômico espacial quanto à composição estequiométrica.

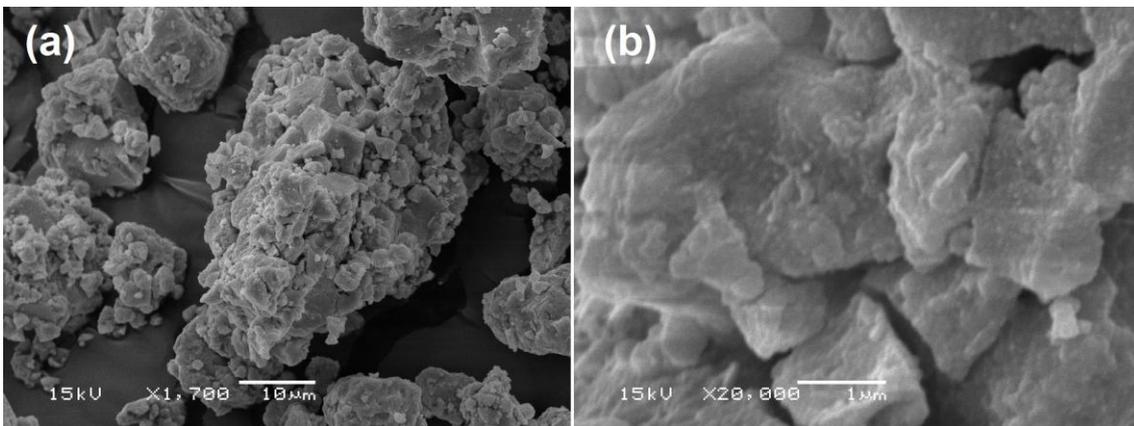


Figura 17: Microanálise morfológica obtida por meio de MEV para a amostra em pó de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ nas magnificações: 1.700 vezes e 20.000 vezes.

Imagens da superfície da pastilha de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ são exibidas na figura 18. As imagens nos mostram estruturas filamentosas, o que difere profundamente das estruturas granulares observadas no pó nas figuras 17a e 17b. Em (a) podemos ver que essas estruturas se distribuem aleatoriamente pela amostra e em (b) vemos que os filamentos têm extensão micrométrica e espessura em escala nanométrica.

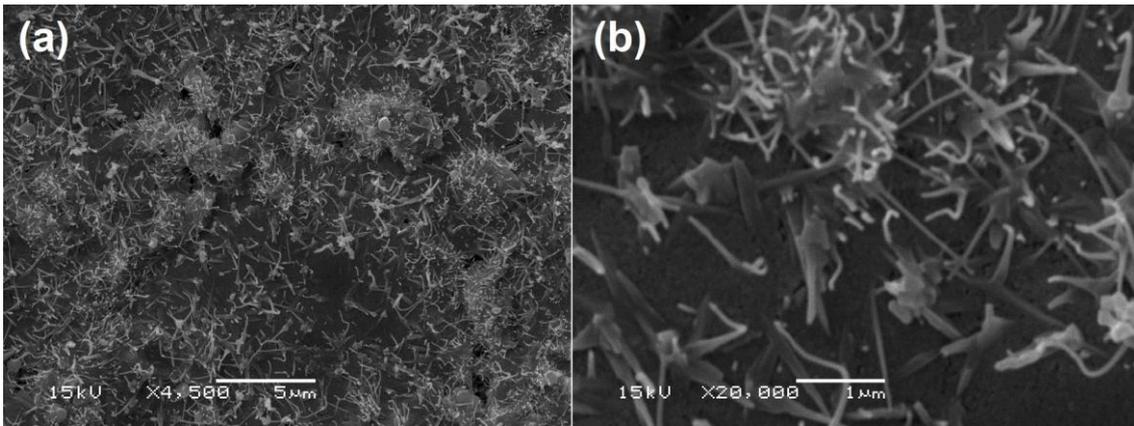


Figura 18: Ampliações da pastilha de $In_{10}Se_{90}$: (a) 4.500 vezes e (b) 20.000 vezes.

Salientamos que, nossa análise até o momento, se restringiu à morfologia de superfície da pastilha, e não à de volume. Uma análise detalhada da parte interna pela quebra da pastilha, que é mostrada na figura 19, revela que essas estruturas filamentosas não ocorrem em todo o volume da amostra. Vemos que no interior da pastilha há estruturas irregulares em algumas regiões e estruturas com certa simetria (poliedros) em outras, sendo que essas últimas assemelham-se com as encontradas no pó. Não obstante isso, somente medidas de difração de raios X poderão definir se há caráter amorfo ou cristalino.

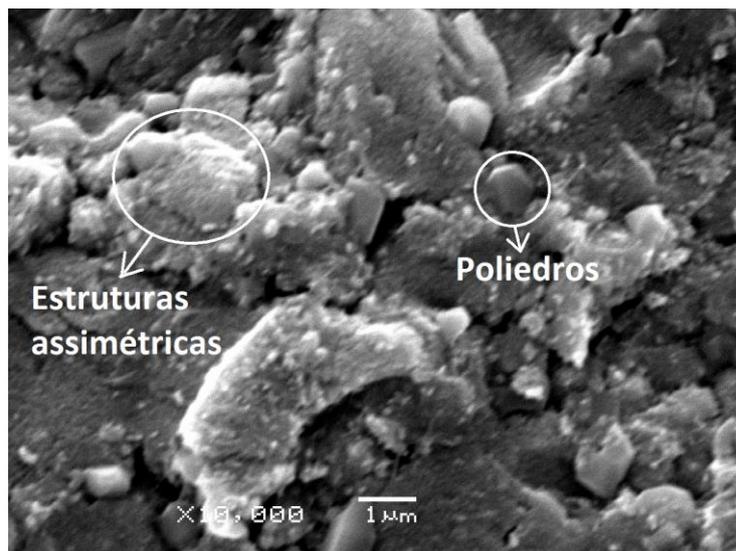


Figura 19: Imagem MEV para a amostra de $In_{10}Se_{90}$ em forma de pastilha, onde podem ser vistas estruturas irregulares e poliédricas.

A figura 20a apresenta imagem do filme de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$, onde observamos um material aparentemente homogêneo. Há estruturas irregulares grandes e escassas, acompanhadas de uma grande quantidade de estruturas pequenas distribuídas mais ou menos uniformemente. Essas estruturas pequenas (*droplets*) podem ser vistas com maior clareza na ampliação (figura 20b), onde vemos que não possuem forma definida.

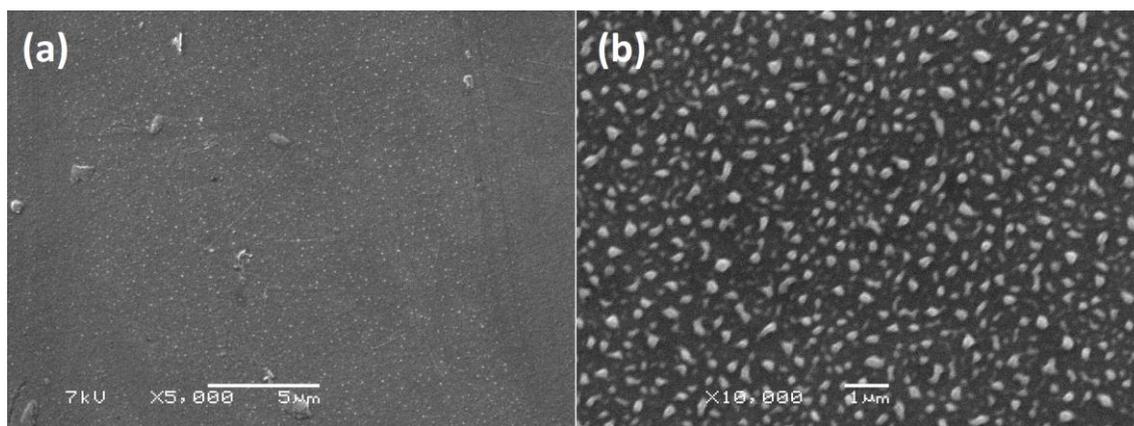


Figura 20: Imagens de MEV do filme $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ sobre substrato de vidro: (a) ampliação de 5.000 vezes, e (b) ampliação de 10.000 vezes.

Analisando a imagem de MEV de um pedaço de vidro igual ao utilizado como substrato em ampliação igual à da figura 20b (figura 21), vemos que há alguns pontos arredondados em sua superfície que diferem dos *droplets* observados nas imagens do filme apresentadas anteriormente na figura 20b. Com essa constatação atribuímos os *droplets* presentes na figura 20b como sendo da própria amostra, já que há distinção delas para os pontos vistos no substrato. E, por outro lado, as estruturas maiores que se vê na figura 20a, eventualmente são irregularidades e sujeiras aderidas à superfície do substrato. É possível que os *droplets* do filme sejam coalescências com estequiometria diferente da do restante do filme, resultantes de um processo de autoformação causado por segregação de um dos elementos. Medidas futuras de espectroscopia micro Raman poderão evidenciar a natureza da constituição desses

droplets, e eventualmente se possuem de fato uma concentração maior de algum dos elementos (In ou Se).

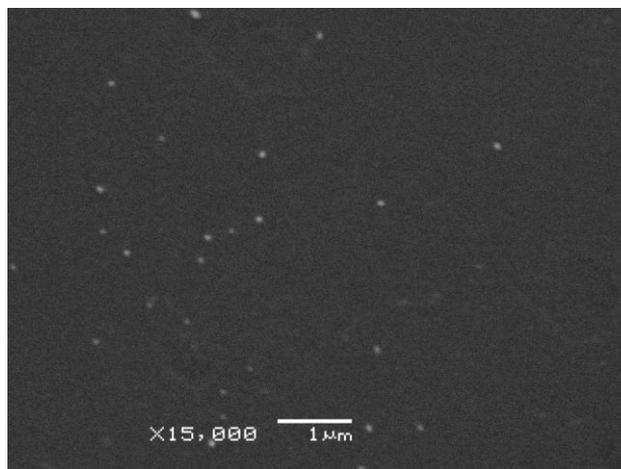


Figura 21: Imagem MEV do substrato de vidro utilizado na deposição de filmes de $In_{40}Se_{60}$.

Faremos agora uma breve comparação com resultados obtidos para uma liga semelhante também obtida por moagem mecânica, a liga $Pb_{10}Se_{90}$. As imagens de MEV do pó e da pastilha exibidas nas figuras 22a–d revelam a formação de estruturas bem definidas e com simetria. No pó (figura 22a), observa-se a formação de nanoestruturas na forma de hastes retangulares. Ainda no pó, em uma ampliação menor (vide figura 22c), visualizamos também uma partícula que pode ser um microcristal maior ou apenas uma massa amorfa, encoberta pelas hastes retangulares. Na imagem da superfície da pastilha (figura 22b), são visíveis duas estruturas diferentes: hastes e estruturas poliédricas (microcristais). A figura 22d mostra em detalhe uma dessas estruturas poliédricas. Em particular, a cristalinidade das amostras de $Pb_{10}Se_{90}$ foi posteriormente comprovada pelas medidas de difração de raios X e espalhamento Raman.

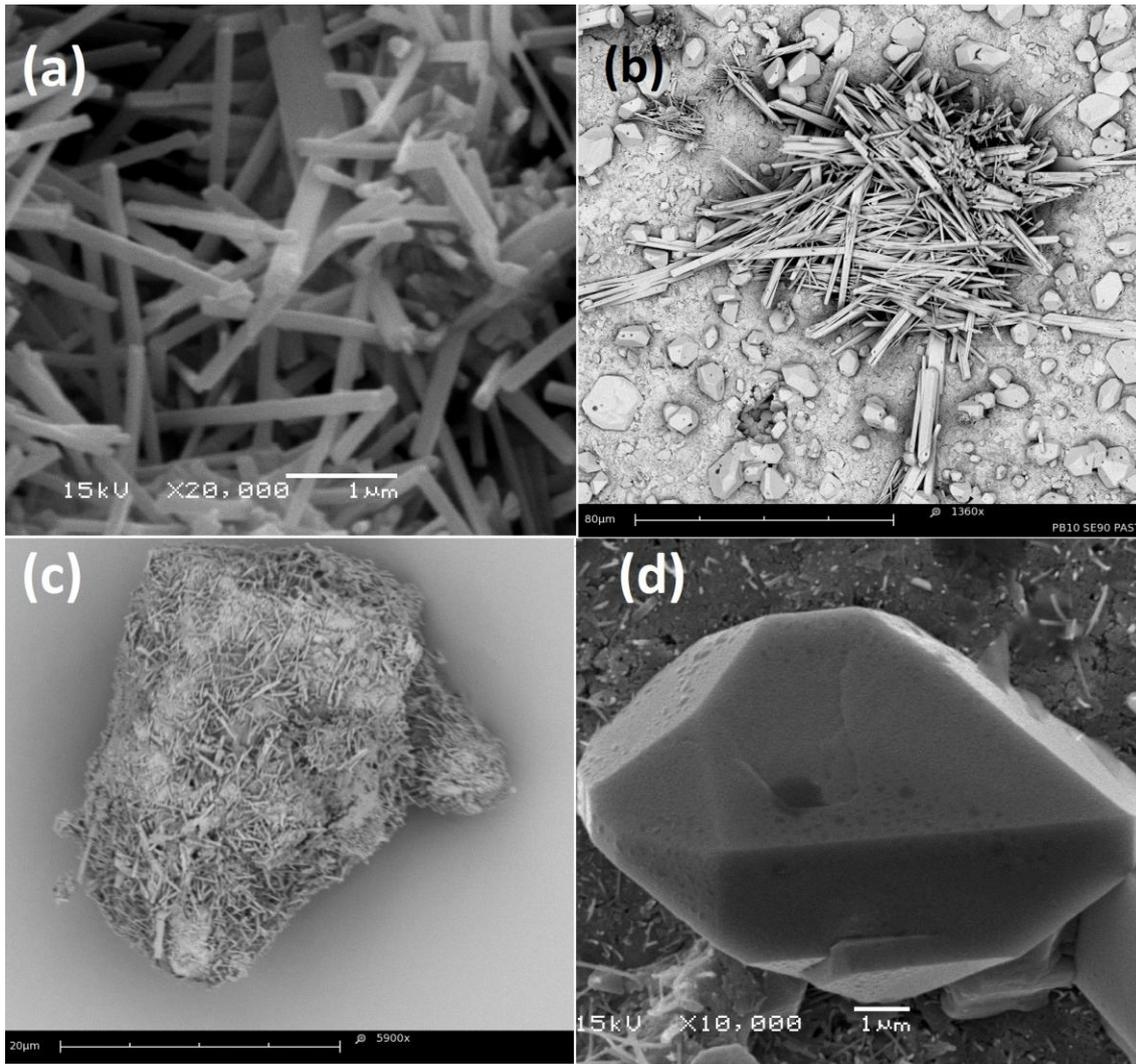


Figura 22: (a,c) Imagens de MEV de um grão do pó (ampliações de 20.000 e 5.900 vezes, respectivamente) e (b, d) da pastilha (ampliações de 1.360 e 10.000 vezes) de $Pb_{10}Se_{90}$. Observe-se as estruturas em haste de t-Se em (a,b) e os microcristais de PbSe em (b,d).

3.3 Medidas de difração de raios X

A caracterização por difração de raios X revelou caráter amorfo para a liga nas três formas: pó, pastilha e filme crescido em substrato de Si, conforme se pode ver na figura 23. A ausência de picos estreitos e bem definidos nas três medidas revela que a estrutura das três amostras é amorfa. Eventualmente os poliedros que foram identificados pelas medidas MEV na superfície da pastilha de $In_{10}Se_{90}$ mostrados na

figura 19 são poucos em relação ao volume da amostra, não sendo, portanto, identificados aqui nas medidas de raios X.

Observa-se na figura 23 que os máximos dos halos de difração para as três amostras estão em posições angulares similares. Como aqui se trata de um material amorfo, não faz sentido extrair, a partir da equação de Bragg (equação 1), uma distância interplanar d utilizando esses ângulos. A extração de parâmetros dessa natureza, como a distância entre vizinhos, demanda medidas mais elaboradas feitas através da técnica de EXAFS (*Extended X Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*) [33].

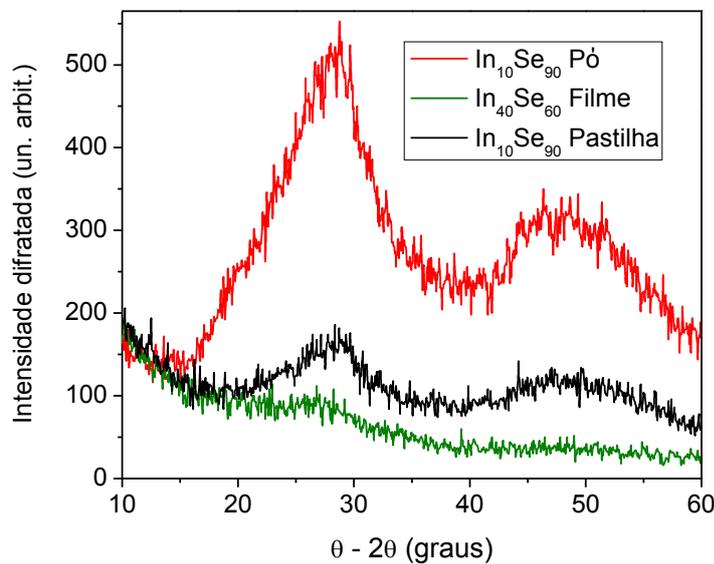


Figura 23: Comparativo dos difratogramas de raios X obtidos para as amostras nas formas de pó, filme crescido sobre Si e pastilha.

Sabe-se que alguns materiais amorfos podem cristalizar com o aumento da pressão aplicada sobre os mesmos [34]. No entanto, não é o que ocorreu no caso da pastilha. A pressão de 0,8 GPa aplicada no pó ocasionou mudança morfológica conforme observamos nas imagens MEV dessas amostras, mas não foi suficiente para iniciar a formação de estruturas cristalinas no mesmo.

Percebe-se que a intensidade difratada pelo material em forma de filme apresenta a menor intensidade. Possivelmente isso se deva ao fato da espessura do filme ser pequena. Na figura 24, pode-se distinguir dois halos largos centrados em aproximadamente 27 e 50 graus no difratograma do filme depositado em Si, ausentes no Si. Eles são similares aos dois halos visíveis nos espectros do pó e da pastilha (figura 23, anterior), e assim são características do material nas três formas. Quanto ao pico em aproximadamente 69 graus, este é atribuído à orientação (400) do substrato de Si.

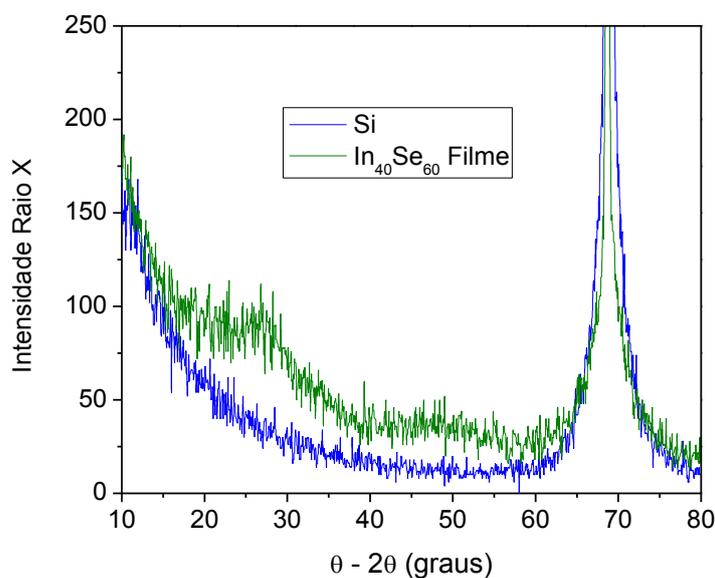
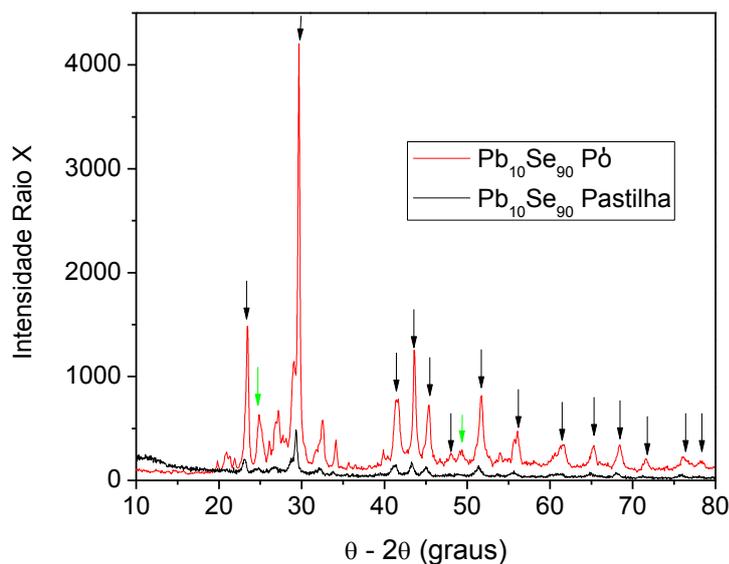


Figura 24: Difratogramas de raios X para o filme de $In_{40}Se_{60}$ depositado em substrato de Si e para o substrato de Si.

Para efeito de comparação, a figura 25 apresenta medidas de difração de raios X nas amostras de $Pb_{10}Se_{90}$, em pó e em pastilha. Ambas se assemelham e apresentam picos em posições coincidentes. Os picos associados à fase t -Se (marcados com setas pretas) [35, 36] atribuímos às estruturas em forma de hastes vistas nas imagens de MEV (ver figuras 22 a,c). O Se trigonal (t -Se), também conhecido como hexagonal é a forma cristalina termodinamicamente mais estável deste elemento [37]. As ligações covalentes dos átomos nessa fase constituem cadeias de Se_n helicoidalmente organizadas, sendo que esse arranjo torna a estrutura apta para formar

nanoestruturas unidimensionais, pois as cadeias unitárias de seus átomos favorecem o crescimento anisotrópico em 1D [35]. Os picos associados à fase *c*-PbSe (marcados por setas verdes), atribuímos às estruturas poliedricas (ver figuras 22 b,d). Diferente da imagem de MEV mostrada na figura 22a, verificamos que essa fase cúbica existe na realidade tanto no pó quanto na pastilha.

Como conclusão, verificamos que a natureza do material submetido à moagem é bem sensível aos constituintes, mesmo que se mantenha um elemento de concentração predominante (no caso o Se, na fração de 90%) e com a troca de apenas os de concentração menor (no caso, In e Pb). Portanto, o processo de moagem mecânica não certifica que o produto da moagem seja amorfo.



*Figura 25: Difratogramas de difração de raios X para as amostras de Pb₁₀Se₉₀ em pó e pastilha. Os picos indicados pelas setas pretas e azuis são atribuídos ao *t*-Se e *c*-PbSe, respectivamente.*

3.4 Medidas de espalhamento Raman

As medidas de espalhamento Raman para as amostras de $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ dão continuidade ao estudo estrutural das ligas.

Os espectros de espalhamento Raman nos dão informações estruturais das amostras, as quais revelam os modos de vibração de suas moléculas [38]. Veremos a seguir que os sinais de amostras amorfas são diferentes dos das cristalinas. No entanto alguns modos vibracionais referentes a uma ligação química entre elementos podem estar presentes tanto no estado cristalino quanto no amorfo. Essa similaridade pode ser esperada nas medidas Raman pelo fato do Se ser predominante em ambas amostras, podendo assim ocorrer ligações Se-Se nas duas ligas.

As medidas de espalhamento Raman para este trabalho foram realizadas à temperatura ambiente. A figura 26 traz as medidas Raman para as amostras de pó, pastilha e filme de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$. A frequência de vibração em 250 cm^{-1} , claramente visível nas três curvas, é atribuída à vibração de anéis de Se_8 . O sinal em 235 cm^{-1} , menos visível no filme por estar encoberto pelo alargamento do pico em 250 cm^{-1} , é característico do *t*-Se e está relacionado com a vibração de cadeias de Se [37]. O pico em 200 cm^{-1} só é visível no pó (o que revela que a ligação atômica associada a esse modo desapareceu nas outras amostras). Ele revela o dobramento dos modos LO e TO vindos do limite das zonas de Brillouin da liga In_2Se_3 . Por fim, a frequência em 486 cm^{-1} é referida na literatura como espalhamento Raman de segunda ordem [39]. Julgamos ser o dobramento de um modo em torno de 243 cm^{-1} que deve estar encoberto pelos picos vizinhos em 235 cm^{-1} e em 250 cm^{-1} . De qualquer maneira, aparece apenas nas amostras em pó e em pastilha, e está encoberto por um largo sinal de *background* devido a desordem e/ou temperatura da medida.

É importante ressaltar que a existência de um modo vibracional do *t*-Se (235 cm^{-1}) revelando haver uma coordenação trigonal entre átomos vizinhos de Se, não significa que o material é inteiramente de natureza cristalina. A existência do referido modo vibracional revela o mesmo comportamento mostrado adiante na figura 28 e é discutida no último parágrafo desta seção.

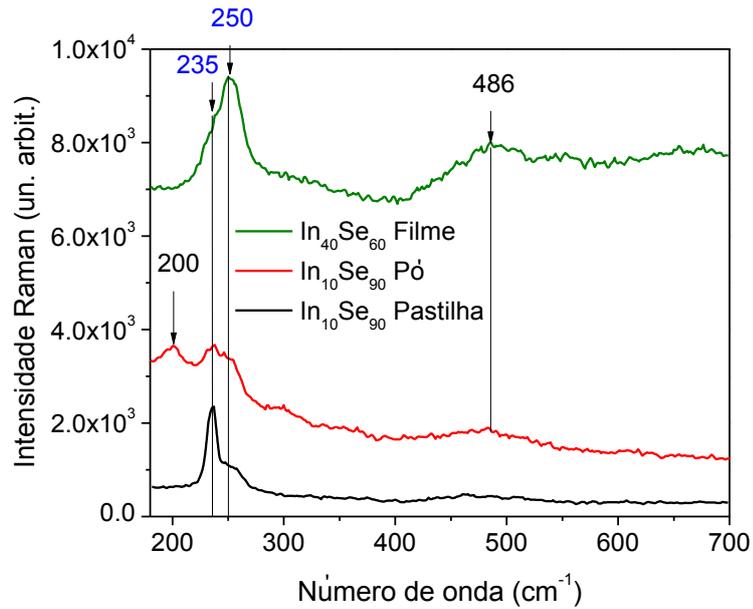


Figura 26: Sinais Raman para pó, pastilha e filme de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ (sobre vidro) coletados à temperatura ambiente.

Diferentemente do apresentado na figura 26, os sinais das amostras de $\text{Pb}_{10}\text{Se}_{90}$ (ver figura 27) mostram picos relativamente mais estreitos e intensos e característicos de suas microestruturas cristalinas. A natureza de cada um dos modos vibracionais mostrados na figura 27 está fora do escopo deste trabalho, já que nos interessa particularmente a liga $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$. Detalhes a respeito desses modos podem ser encontrados em referências [37, 35]. A frequência de vibração em 235cm^{-1} visível nas curvas da figura 27 ocorre em ambas amostras de $\text{Pb}_{10}\text{Se}_{90}$, e é característica do *t*-Se. A segunda ordem de vibração do *t*-Se ocorre em 460cm^{-1} [37], e também pode ser vista na figura 27.

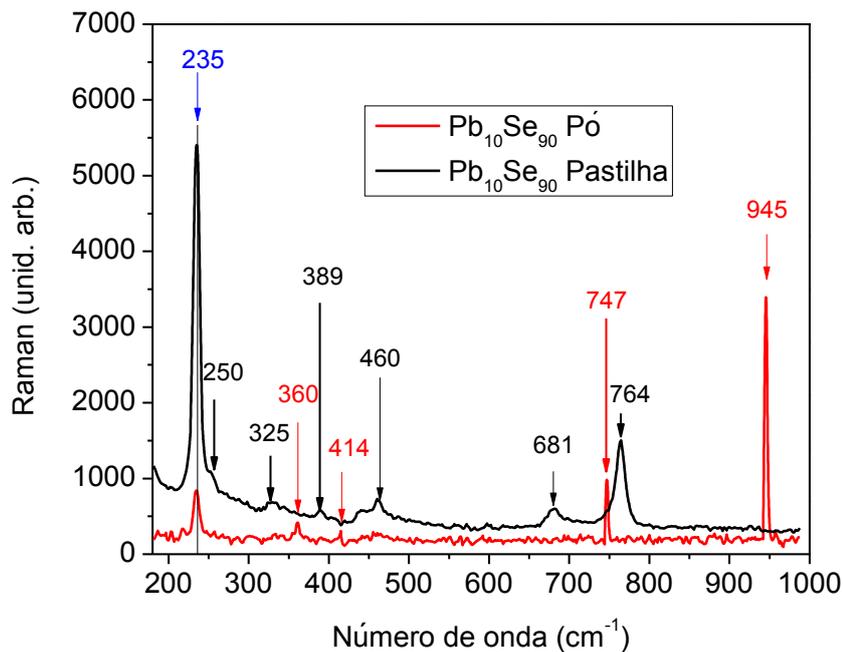


Figura 27: Medidas Raman para pó e pastilha de $Pb_{10}Se_{90}$ obtidos à temperatura ambiente.

A figura 28 mostra um fenômeno interessante verificado na amostra em forma de filme. Nessa figura, apresenta-se o resultado de medidas sucessivas de espalhamento Raman, de curta duração, em um mesmo ponto da amostra. Cada uma dessas medidas – feitas sequencialmente – durou aproximadamente 30 s, de modo que cada uma delas foi afetada pelo processo de irradiação (com laser) durante as medidas que as precedem. É interessante observar-se a diferença na intensidade do sinal. O espectro de cor azul foi tomado após a medida do espectro em verde; o espectro em vermelho, traduz o acúmulo de exposições anteriores durante $30 + 30 \text{ s} = 60 \text{ s}$ (as duas medidas anteriores), e o espectro em preto, 90 s. As curvas apresentaram intensidades progressivamente crescentes com o tempo de exposição ao feixe de laser. Essa diferença aponta para uma alteração progressiva do material com exposição à luz, dada a propriedade de fotossensibilidade do Se citada na introdução e já amplamente aplicada tecnologicamente. No nosso caso, a característica mais marcante é o aumento do pico em 235 cm^{-1} em cerca de uma ordem de grandeza, e também proporcionalmente em relação às outras estruturas do espectro.

Comportamento similar é relatado na referência [8], onde há a formação de uma fase cristalina em filmes de Si amorfo. Acreditamos assim que o processo de diferenciação dos espectros da figura 28 reside também na emergência de uma fase cristalina no filme.

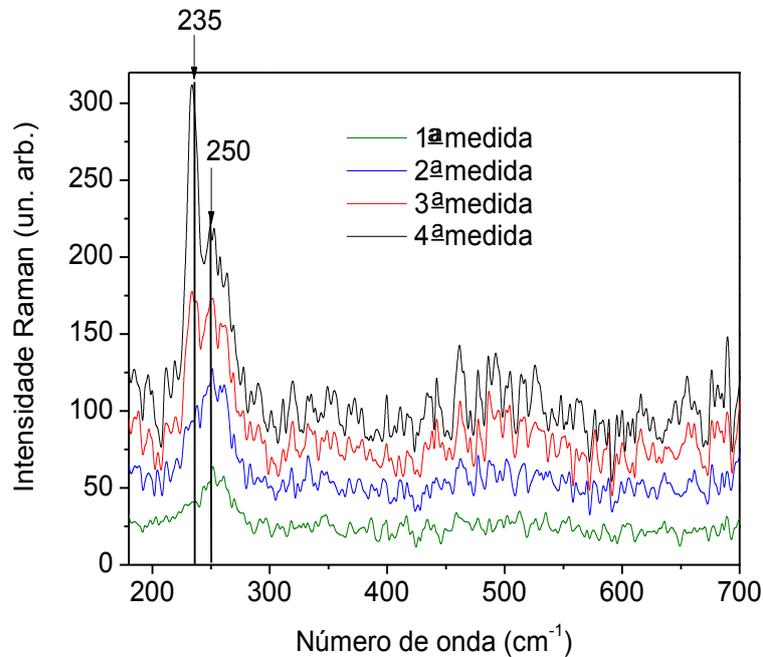


Figura 28: Cristalização induzida pela irradiação com laser. A sequência de espectros medidos em instantes sucessivos evidencia uma alteração estrutural do filme.

Comparando essa sequência de medidas apresentada na figura 28 com os espectros apresentados na figura 26, podemos concluir que os picos na frequência de vibração de 235 cm^{-1} que aparecem nos espectros das três amostras na figura 26 são devidos a um processo de cristalização induzida, na região de incidência do laser nas mesmas, durante o processo de medida. Isso está de acordo com o fato de não se ter observado sinais de cristalinidade nas amostras, nas medidas prévias de difração de raios X.

3.5 Medidas elétricas

Após determinar as propriedades ópticas da liga, partimos para o estudo das propriedades elétricas. Essa tentativa foi realizada apenas na amostra em filme, e julgamos não ter chegado a resultados adequados em virtude de sua pequena espessura. Em razão de falta de material para a confecção de mais filmes de espessura maior, não foi possível a continuidade do estudo. Abaixo descrevemos nossas medidas elétricas no filme e a razão de supormos que a espessura foi o fator limitante. Quanto a medidas das propriedades elétricas adequadas no filme, bem como o estudo das propriedades elétricas da pastilha, estes serão realizados futuramente. A figura 29 apresenta uma representação esquemática da amostra, com uma ampliação (à esquerda) da parte ativa das medidas.

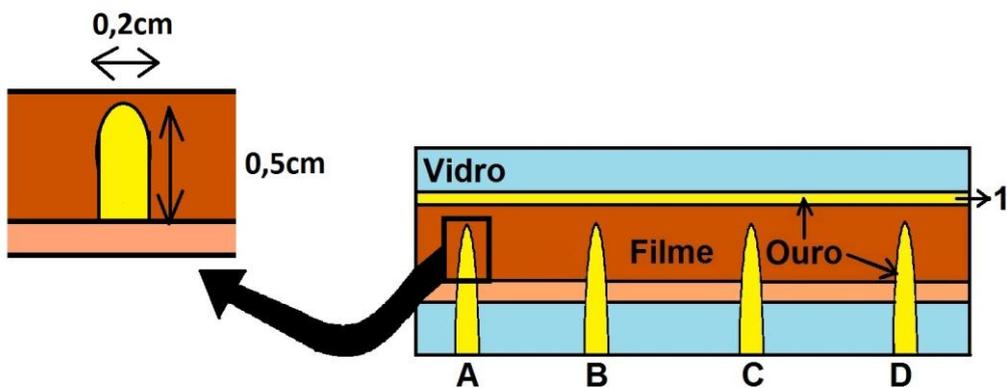


Figura 29: Filme de $In_{40}Se_{60}$ sob vidro. Há uma ampliação da parte da amostra que detalha o pad de contato.

Inicialmente medimos a resistência elétrica no material e, conhecendo suas medidas geométricas calculamos a resistividade ρ . Testando uma diversidade de faixas de corrente aplicada entre o par de contatos C1 (figura 29), verificamos um comportamento perfeitamente ôhmico para o sistema em todas as temperaturas medidas, conforme pode ser visto na figura 30. O sistema apresentou uma resistência de $25,4 \Omega$ à temperatura ambiente.

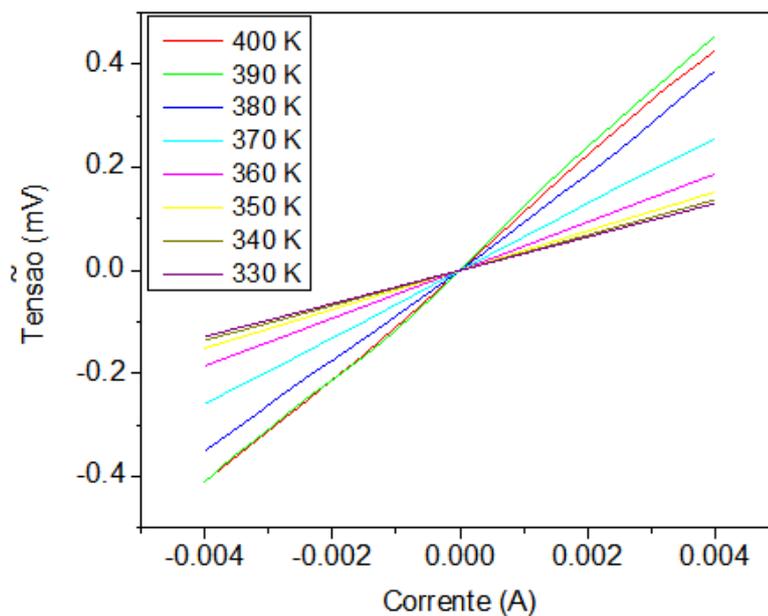


Figura 30: Comportamento ôhmico da amostra em diversas temperaturas.

Considerando os fatores geométricos, encontra-se uma resistividade ρ da ordem de $1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, que indica uma material altamente resistivo se compararmos com valores típicos das resistividades de outros semicondutores intrínsecos (Si: $\rho = 32 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$; Ge: $\rho = 48 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, à temperatura ambiente) [40]. Poderíamos concluir que a condutividade é intrínseca (não há dopantes) ou então que o material possui grande quantidade de centros espalhadores (defeitos estruturais). A solução desta questão seria resolvida realizando-se medidas de efeito Hall. Entretanto, essa discrepância tão grande do valor da resistividade, em cinco ordens de grandeza com respeito aos valores típicos para outros semicondutores é, possivelmente, o indicativo de que se segue uma interpretação incorreta para o fenômeno. Chegou-se a produzir uma amostra de filme com quatro contatos de Au, em geometria horizontal, com separação entre contatos em fração do milímetro (da ordem de centenas de μm), cuja resistência entre pares de contatos não pôde ser medida com um multímetro usual (fundo de escala $20 \text{ M}\Omega$), impedindo a realização de qualquer experimento nessa geometria horizontal, mas esse fato por si só obviamente não significa que o material tem alta resistividade, e sim que o filme tem alta resistência. De qualquer maneira, abandonou-

se o intento de realizar medidas elétricas na geometria horizontal e essa foi a razão de se optar pela geometria vertical de transporte de cargas.

O comportamento da tensão elétrica ao longo do filme com o aumento da temperatura pode ser visto na figura 30 abaixo, onde foi aplicada uma corrente constante de 1,0 mA. Como a resistência e a resistividade do material são proporcionais à tensão devido ao caráter ôhmico verificado, podemos interpretar esse gráfico de tensão em função da temperatura como sendo um retrato da resistência em função da temperatura [41]. Aparentemente na região de baixas temperaturas a tensão (resistividade) é praticamente constante. A tensão aumenta subitamente com a temperatura a partir de cerca de 350 K, e após atingir um máximo em 390 K mostra uma queda.

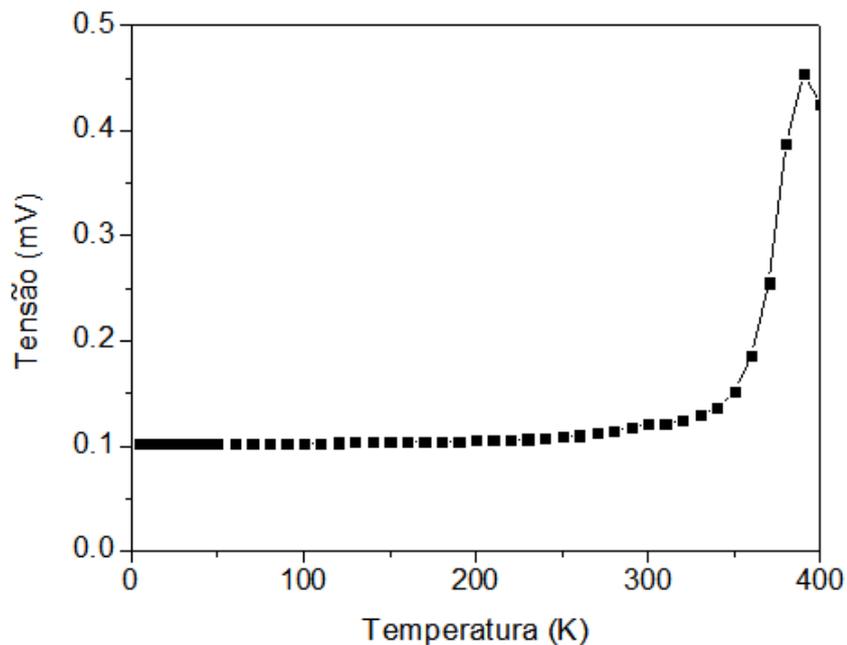


Figura 31: Tensão medida entre o par de contatos C1 no filme fino de $In_{40}Se_{60}$ medida com aumento da temperatura. Corrente aplicada: 1,0 mA.

Essas variações da tensão podem ser comparadas com medidas de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) realizadas na amostra em sua forma de pó (figura

31a). Ressaltamos aqui que comparamos duas medidas feitas em sistemas diferentes (pó e filme), mas que são compostas do mesmo material.

A técnica de DSC informa as propriedades energéticas de uma substância [42], através da qual pode-se determinar as temperaturas nas quais ocorrem mudanças estruturais. A figura 31 (a) mostra essa medida para a liga de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ em sua forma de pó. O primeiro pico (em torno de 330 K) representa a temperatura de transição vítrea da liga [13]. O segundo pico em aproximadamente 400 K refere-se à temperatura de cristalização [13, 43]. Por comparação das figuras 31(a) e (b), observa-se que na faixa de temperatura em foco a única mudança de fase vista na medida de DSC que impacta na medida elétrica é a cristalização, onde o caráter monotônico crescente da curva $V \times T$ é quebrado. Os dados de DSC mostram como as propriedades elétricas da liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ são fortemente influenciadas pelas mudanças estruturais da mesma. Essas medidas foram realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM), com a colaboração de Mariana Couto Siqueira e Claudio Poffo. O presente trabalho não tem como objetivo tratar detalhadamente essas medidas, mas sim apresentá-las como informação adicional contribuinte na interpretação das medidas elétricas sob temperatura variável. Devemos entretanto ressaltar que esta comparação não deve ser considerada com profundidade uma vez que a estequiometria do filme e do pó são bem diversas.

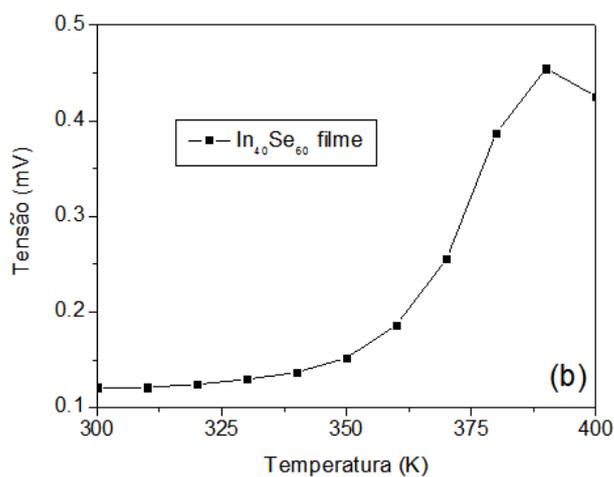
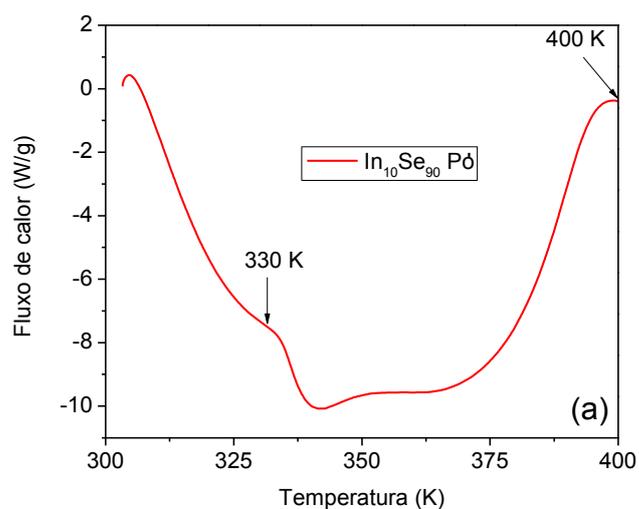


Figura 32: (a) medida de DSC para a liga amorfa $In_{10}Se_{90}$ em pó, onde se destaca as temperaturas de transição vítrea, a 330 K, e de cristalização, a 400 K. Em (b) temos uma ampliação da figura 26 na mesma região de temperaturas da figura (a), para efeito de comparação.

Na busca de entender o comportamento do transporte elétrico na amostra, traçamos a curva mostrada na figura 33 que é uma ampliação da figura 30 na região de 10 K até a temperatura ambiente. Uma vez que o aumento de tensão com a temperatura significa um aumento da resistência do filme, descartamos a possibilidade de poder aplicar o modelo de Mott [44,45], empregado no estudo de materiais

amorfo isolantes, pois nesse modelo a resistividade diminui exponencialmente com o inverso da raiz quarta da temperatura, segundo [46, 47]:

$$\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4} \quad (5)$$

Pela mesma razão, não podemos ajustar os dados experimentais à fórmula da dependência da resistividade com a temperatura em semicondutores, [1]:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_A/kT) \quad (6)$$

onde E_A é uma energia de ativação característica e k é a constante de Boltzmann. A terceira tentativa consistiu no ajuste pela a lei de Bloch-Grüneisen [5] que dá a dependência da resistividade com respeito à temperatura em metais [48] e prevê comportamento crescente de ρ em função da temperatura. Ela é dada por

$$\rho = (c/\theta)(T/\theta)^5 \int_0^{\theta/T} z^5 [(e^z - 1)(1 - e^{-z})]^{-1} dz \quad (7)$$

onde c é uma constante [49] e θ é a temperatura de Debye. Essa lei nos dá a contribuição da interação elétron-fônon para a resistividade elétrica de muitos metais. Na prática, para valores elevados da temperatura de Debye, a expressão 7 se reduz simplesmente a [4]:

$$\rho \propto T^5 \quad (8)$$

O ajuste dessa curva apresenta boa concordância com o resultado experimental, conforme pode ser visto na figura 32 (utilizando $V = \frac{\rho LI}{A}$). Nesse ajuste, partiu-se de uma função potência do tipo $\rho \propto T^n$, deixando o expoente indeterminado. Como resultado, o valor do expoente ajustado foi $n = 5,0 \pm 0,2$ – o que está em boa concordância com a previsão da lei $\rho \propto T^5$ (margem de erro de 4%).

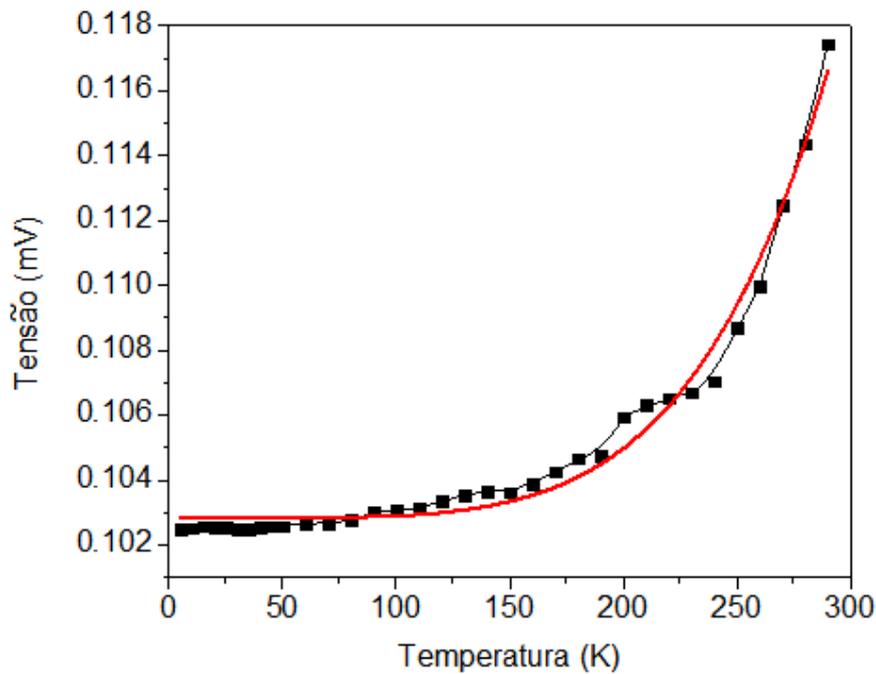


Figura 33: Curva e ajuste da variação da tensão com a temperatura para o filme de $In_{40}Se_{60}$. Em preto, a curva experimental, e em vermelho, o ajuste pela expressão 8.

A obediência à lei de Bloch-Grüneisen tem duas interpretações: ou revela uma propriedade do filme de $In_{40}Se_{60}$ ou então é resultado de um curto-circuito entre os eletrodos (filmes de Au). Este segundo caso só pode ter ocorrido se havia(m) orifício(s) no filme de $In_{40}Se_{60}$. Se consideramos a resistência medida de 25Ω e a resistividade do Au ($22 \text{ n}\Omega\cdot\text{m}$), concluímos que a relação entre a área total do(s) orifício(s) A e a extensão média do(s) canal(is) do(s) orifício(s) L é $A/L \approx 1\text{nm}$. Considerando que a extensão média do(s) canal(is) do(s) orifício(s) deve ser menor ou igual à própria espessura do filme (que é de algumas dezenas de nm, como já visto), encontramos que

$$A < 10 \text{ nm}^2 \quad (9)$$

Comparando-se isso com a área ativa total ($0,1 \text{ cm}^2$), verificamos que a área do(s) orifício(s) é no máximo 10^{-12} vezes menor que a área total do filme por onde flui a corrente, portanto, um valor irrisório. Se realmente há orifício(s), o tamanho estimado dos orifícios explica porque não se o(s) viu nas imagens de MEV.

Entretanto, há outra questão. Dividindo-se a corrente (1 mA) pela área de 10 nm², encontramos um valor absurdamente elevado para a densidade de corrente, $J > 10^{11}$ A/cm². Considerando ainda que a densidade de portadores (elétrons ou buracos) no material deve ser menor ou igual à densidade de átomos (da ordem de 10²³ átomo por Å³), chegamos a valores fisicamente impossíveis para a velocidade dos portadores (acima da velocidade da luz). Levando em conta esses resultados, temos uma contradição da hipótese da existência desses orifícios na amostra.

Repetimos as medidas elétricas em outra amostra de filme, para verificar se encontrávamos outro comportamento. Obtivemos comportamento ôhmico novamente, em toda a faixa de temperaturas estudada (12 K a 300K). O gráfico de tensão em função da temperatura é apresentado na figura 33.

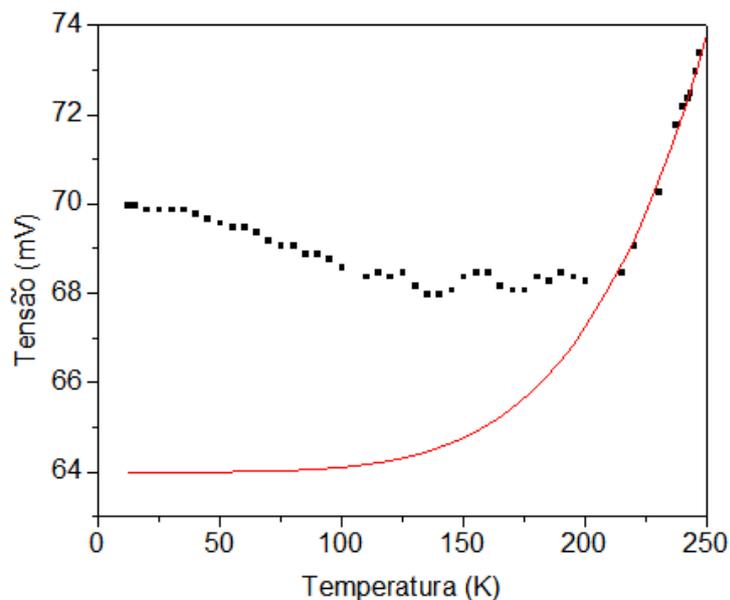


Figura 34: Curva e ajuste da variação da tensão com a temperatura para outra amostra de filme de In₄₀Se₆₀. Em preto, a curva experimental, e em vermelho, o ajuste lei $\rho \propto T^5$ (expressão 8) na região de altas temperaturas.

Nessa figura, podemos perceber que a resistência do filme decresce com a temperatura até aproximadamente 130 K. Em seguida, apresenta algumas oscilações e

sobe rapidamente a partir de cerca de 210 K. A comparação direta com a figura 32 nos leva a acreditar que o comportamento crescente a altas temperaturas é similar. Novamente temos duas interpretações: 1) toda a figura 34 revela uma propriedade elétrica exclusiva do filme de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ ou 2) há condução direta entre os contatos de Au através de orifícios. Com respeito a este segundo caso, já na região de baixas temperaturas onde a lei para metais $\rho \propto T^5$ é praticamente constante (ver curva de ajuste em vermelho na figura 34), possivelmente tenhamos uma participação do filme na condução elétrica. Tal pode ser tanto direta quanto indireta: direta, revelando a própria variação da resistência do filme com a temperatura, ou indireta, revelando os efeitos que mudanças no filme devido ao aumento de temperatura provocam na resistência de contato entre os filmes de Au pelos orifícios (por exemplo, através da dilatação térmica combinada do filme de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e do Au nos orifícios).

Apesar de, com os resultados acima, não se poder ter um conhecimento claro das propriedades do filme de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$, salientamos que, ainda que haja condução entre contatos de Au via orifícios no filme, o valor elevado que estimamos para a resistividade do filme pelo cálculo do início desta seção pode ser visto como um limite inferior para o valor real.

3.6 Medidas ópticas

À temperatura de 300 K a energia do *gap* direto de várias ligas do sistema In-Se estende-se numa ampla faixa de valores desde 0,3 eV até 1,4 eV, em fases cristalinas e amorfas [50]. Tratamentos térmicos ocasionam mudança nesse valor, já que ocorrem rearranjos das posições relativas dos átomos que levam à diminuição dos defeitos estruturais do material, conduzindo-o de sua fase amorfa para a cristalina [13]. De acordo com a teoria de Mott e Davis [51], isso provoca o aumento do valor do *gap* óptico.

A caracterização óptica do pó da liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ foi feita no modo de refletância difusa [52, 53], pois a mesma é mais utilizada para obter espectros de pós de amostras de cor escura. Para encontrar o *gap* óptico da amostra foi necessário, inicialmente,

transformar os dados de refletância em absorbância. Para tanto, foi utilizada a expressão abaixo, que estabelece a relação entre a refletância R e absorbância α [54]:

$$\alpha = -\log R \quad (10)$$

Por meio desta relação obtivemos o espectro de absorbância do pó, apresentado na a figura 35. De acordo com o método de Tauc [1] a projeção da linha tendencial do espectro no eixo horizontal $\alpha = 0$, na região em que vemos a queda da absorbância, é numericamente igual ao valor do *gap* óptico para o material em análise [55, 33]. Dessa figura, extraímos o valor de aproximadamente 1,3 eV para a liga $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ (pó).

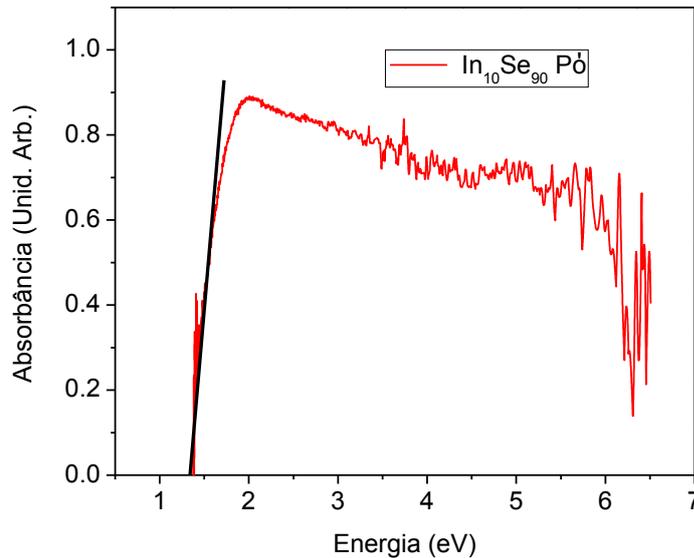


Figura 35: Espectro de absorbância para o pó de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$. A curva nos fornece o valor de 1,3 eV para o *gap* óptico da amostra.

O *gap* óptico também pode ser encontrado fazendo-se o traçado do gráfico de $(\alpha h\nu)^n$ em função da energia dos fótons da luz $h\nu$, onde n é uma constante. O melhor valor de n é aquele para o qual a região de queda da absorbância mais se aproximar de uma linha reta. Fazendo uma ampliação da região de interesse como mostrado na figura 36, que é a região perto da convergência de $(\alpha h\nu)^n$ para zero,

percebemos que a curva do ajuste para $n = \frac{1}{2}$ tem comportamento linear. Portanto o material possui um *gap* de 1,3 eV, conforme deduzimos das projeções dos segmentos de reta (em preto) para o valor de $(\alpha h\nu)^n$ igual a zero, o que condiz com o valor obtido do gráfico da figura 35, conforme descrito no parágrafo anterior.

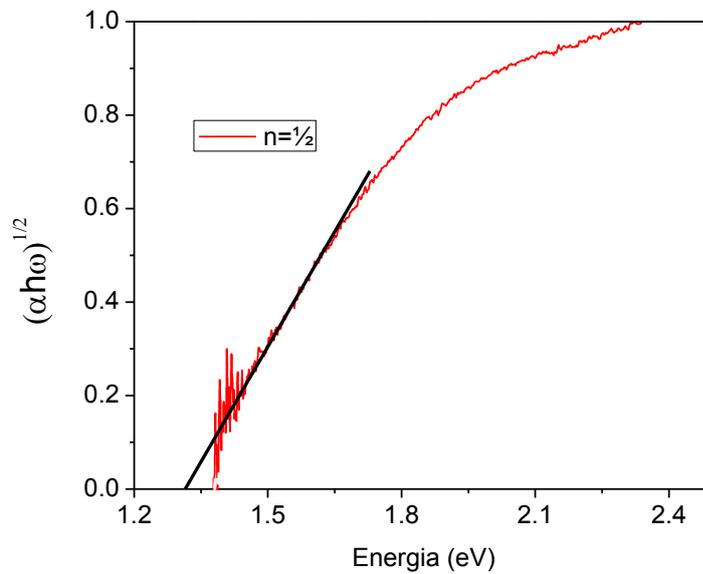


Figura 36: Ajustes de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia dos fótons ($h\nu$) para o espectro de absorvância do pó de $In_{10}Se_{90}$.

Já a caracterização do filme de $In_{40}Se_{60}$ foi tomada pelo modo transmitância. Assim como para o pó foi necessário converter os dados em absorvância, aqui os valores de transmitância (T) foram transformados para absorvância (α) pela relação entre os dois modos dada pela seguinte expressão:

$$\alpha = -\log T \quad (11)$$

Possuindo a absorvância da amostra fizemos o gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus a energia dos fótons, que é apresentado na figura 37, o qual fornece a energia de 1,8 eV para o *gap* do filme de $In_{40}Se_{60}$.

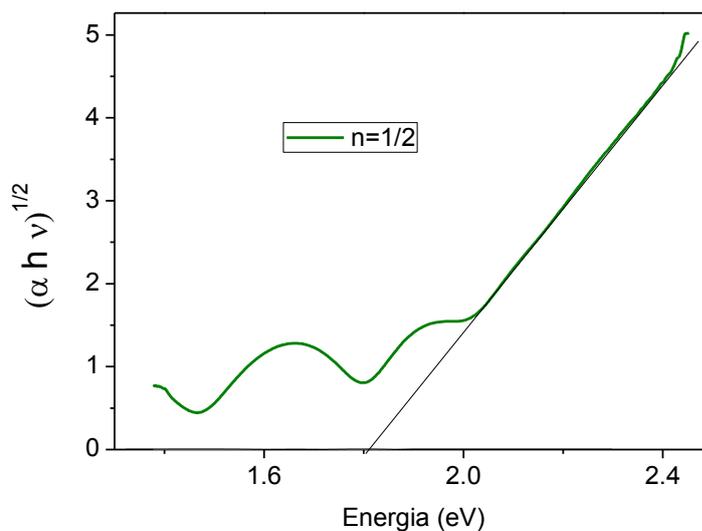


Figura 37: Espectros de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ para o filme de $In_{40}Se_{60}$. Através do gráfico obtemos um valor de gap para o filme de 1,8 eV.

Não apresentamos aqui resultado da caracterização óptica da pastilha de $In_{10}Se_{90}$ porque a mesma não forneceu conclusões satisfatórias. Conforme descrito no capítulo anterior, as características visíveis (cor escura, opacidade à luz visível) da amostra impossibilitaram a determinação de sua transmitância e absorbância. Realizamos então medidas de refletância no material. Mesmo apresentando certa refletividade difusa em sua superfície não conseguimos captar um sinal que nos revelasse informações importantes a respeito dele. Em face disso não conseguimos medidas adequadas para apresentar neste trabalho.

Os resultados obtidos classificam as amostras estudadas como sendo semicondutoras, pois em todas as análises obtivemos valores de *gap* da ordem de 2 eV, e, de acordo com a literatura, esse valor de *gap* é característico de materiais semicondutores [4].

CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES

4. Conclusões

As imagens MEV das ligas estudadas do sistema In-Se revelaram estruturas irregulares tanto no pó quanto na pastilha. O pó constitui-se de grãos de tamanhos e formatos variáveis. A pastilha mostrou estruturas filamentosas em sua superfície, que não foram vistas no seu interior, enquanto que o filme apresentou uma grande quantidade de *droplets* distribuídos em sua superfície. De uma análise comparativa com a imagem de MEV do substrato de vidro concluímos que as estruturas identificadas nas imagens do filme são da própria amostra.

Os difratogramas de raios X revelaram estrutura amorfa nas três formas desta liga – pó, pastilha e filme –, o que condiz com a forma irregular das estruturas vistas na inspeção por MEV. Através dos espectros de espalhamento Raman foi possível identificar os modos vibracionais do composto. Os espectros revelaram a existência de cadeias de Se_8 e *t*-Se nas amostras. Por meio de medidas de espalhamento Raman foi observada uma fotossensibilidade no filme de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$, revelando formação de estruturas cristalinas com a irradiação do laser.

Das medidas de refletância e de absorbância para o pó e para o filme, calculamos o *gap* de energia para cada amostra. Para o pó obtivemos 1,3 eV e para o filme 1,8 eV. Os valores dos *gaps* encontrados classificam as amostras como semicondutoras.

A caracterização elétrica do filme foi feita mediante o traçado de várias curvas de tensão em função da corrente aplicada. Verificou-se que o material tem comportamento ôhmico, com resistividade muito elevada. Entretanto, medidas da resistividade em função da temperatura não classificam o material como isolante, já que a lei de Mott não é obedecida. De modo geral, não se conseguiu obter nenhum valor de energia de ativação com as medidas realizadas, e em particular a resistividade aumenta com a temperatura segundo a lei de Bloch-Grüneisen – característica de metais. Mostramos que a possibilidade de haver correntes de fuga através de orifícios no filme (possibilitando curto circuito entre os contatos elétricos) não é uma alternativa plausível.

CAPÍTULO 5: PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

5. Perspectivas futuras

- 1) Fazer medidas elétricas nas pastilhas de $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$, determinar sua resistividade, densidade e tipo de portadores, etc. (similar ao que foi feito para o filme neste trabalho);
- 2) Crescer filmes de espessura maior para inspecionar com detalhe as propriedades elétricas, verificando se persiste a obediência à lei de Bloch-Grüneisen;
- 3) Fazer um estudo comparativo das propriedades de filmes com espessuras diferentes;
- 4) Fazer medidas de efeito Hall em filmes espessos na geometria de van der Pauw para identificar o tipo de portadores de condução elétrica;
- 5) Repetir as medidas ópticas para a pastilha.

Referências bibliográficas

- [1] J. Singh and K. Shuimakawa, *Advances in Amorphous semiconductors*, Taylor and Francis, London and New York (2003)
- [2] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley and sons, New York (1998)
- [3] D. E. Sweenor, S. K. O’Leary and B. E. Foutz, *Solid State Communication*, **110**, 281-286, (1999)
- [4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid States Physics*, Brooks Cole (1976)
- [5] J. M. Ziman, *Theory of Solids*, Cambridge, New York (1972)
- [6] D.D. Hughes, *Low Temperature Physics*, **27**, p.967-p.979 (2001)
- [7] T. P. McLean, *Royal Radar Establishment* (1959)
- [8] V. I. Oliveira. Propriedades ópticas de filmes finos de Silício amorfo hidrogenado dopados com Érbio, Dissertação de Mestrado, São Carlos (2005)
- [9] C. Randorn, J. T. S. Irvine and P. Robertson, *International Journal of Photoenergy*, p.1-p.6 (2008)
- [10] K. Kohary, V. M. Burlakov, and D. G. Pettifor, *Physical Review B*, **71**, 184203 (2005)
- [11] A. V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, T. Uruga, *Journal of Ovonic Research*, **1**, p. 21-24 (2005)
- [12] M. L. Benkhedir, M. S. Aida, N. Qamhieh, A. Stesmans, G. J. Adriaenssens, *Journal of Optoelectromics and Advances Materials*, **7**, p.329 – p. 332 (2005)
- [13] A. B. Abd El-Moiz, M. A. Hefni, F. M. Reicha and M. M. Hafiz, *Physica B*, **191**, 303-311 (1993)
- [14] M. Hrdlicka, J. Prikryl, M. Pavlista, L. Benes, M. Vlcek, M. Frumar, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 846-849 (2007)
- [15] X. H. Ji, S. P. Lau, H. Y. Yang and Q. Y. Zhang, *Thin Solid Films*, **515**, p.4619-p.4623 (2007)

- [16] J. W. Lim, J. H. Choi and I. H. Choi, *Journal of the Korean Physical Society*, **30**, p. 293-298 (1997)
- [17] S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, K. Anestou, Ch Cobet and N. Esser, *Semiconductor Science and Tecnology*, **24**, 015014 (2009)
- [18] M. Girtan and G. Folcher, *Surface and Coatings Technology*, **172**, p.242-p.250 (2003)
- [19] Y. Sun, X. Tian, B. He, C. Yang, Z. Pi, Y. Wang, S. Zhang, *Electrochimica Acta*, **56**, p.8305 – p.8310 (2011)
- [20] G. J. Ackland and H. Fox, *J. Phys.:Condens. Matter*, **17**, p.1851-p.1859 (2005)
- [21] C. C. Koch, *Annual Reviews Mater*, **19** (1989)
- [22] G. J. Fan, F.Q.Guo, Z. Q. Hu, M. X. Quan and K. Lu, *Physical Review B*, **55**, p.11-p.13 (1997)
- [23] C. Suryanarayana, *Progress in Materals Science*, **46**, 1-184 (2001)
- [24] T. Fukunaga, *Phisica B*, **213**, 518-522 (1995)
- [25] C. D. Graham, Jr and T. Egami, *Ann. Rev. Mater. Sci*, **8** (1978)
- [26] Milton Orhing, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, United States (1992)
- [27] A. Guinier, *X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Dover, San Francisco (1963)
- [28] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, (1990)
- [29] N. B. Colthup, L. H. Daly e S. E. Wiberley, *Introduction to infrared and raman spectroscopy*, Academic Press, New York (1975)
- [30] F. S. Parker, *Applications of Infrared, Raman, and Resonance Raman Spectroscopy in Biochemistry*, Plenum Press, New York (1983)
- [31] C. Hamaguchi, *Basic Semiconductors Physics*, Springer, Osaka (2001)

- [32] W. Zhou and Z. L. Wang, *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*, In: *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer, New York (2006)
- [33] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, Canada (1975)
- [34] A. A. Bahishti, M. A. M. Khan, S. Kumar, M. Husain and M. Zulfequar, *Chalcogenide Letters*, **4**, p.155-p.160 (2007)
- [35] K. D. Machado, D. F. Sanchez, G. A. Maciel, S. F. Brunatto, A. S. Mangrich and S. F. Stolf, *J. Phys.:Condens. Matter*, **21**, 9 (2009)
- [36] H. Liu, L. Wang, X Xiao, F. Carlo, J. Feng, H. Mao and R. J. Hemley, *Applied Physical Sciences*, **105**, 13233 (2008)
- [37] X. Li, Y. Li, S. Li, W. Zhou, H. Chu, W. Chen, I. L. Li and Z. Tang, *Crystal Growth and Design*, **5**, p.911-p.916 (2005)
- [38] D. Qin, H. Tao, Y. Zhao, L. Lan, K. Chan and Y. Cao, *Nanotechnology*, **19**, p. 5 (2008)
- [39] H. Chean, D. Shin, J. Nam, K. Know and J. Yoo, *Materials Research Bulletin*, **45**, 699-704 (2010)
- [40] A. S. Barker, Jr and A. J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.*, **47**, p.1-p.179 (1975)
- [41] J. Weszka, P. Daniel, A. Burian, A. M. Burian and A. T. Nguyen, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 265, p.98-p.104 (2000)
- [42] W. Martienssen and H. Warlimont, *Springer handbook of condensed matter and materials dat*, Springer, Berlin Heidelberg (2005)
- [43] O. Touraghe, M. Khatami, A. Menny, H. Lassri and K. Nouneh, *Physica B*, **403**, p.2093-p.2096 (2008)
- [44] S. D. Clas, C. R. Dalton and B. C. Hancock, *PSTT*, **2**, 8 (1999)
- [45] A. M. Salem and S. H. Moustafa, *FIZICA A*, **13**, 137-150 (2004)
- [46] M. Pollak and B. Shklovskii, *Hopping Transport in Solids*, North-Holland, New York (1991)

- [47] J. C. Gyre, *J. Appl. Phys.*, **64**, p.2456-p.2468 (1988)
- [48] D. Jana and J. Fort, *Physica B*, **344**, p.62-p.65 (2004)
- [49] J. J. Ilowski and A. A. Berezin, *J. Phys.C. Solid State Phys.*, **15**, L875-L878 (1982)
- [50] N. Ali, S. B. Woods, G. Kozlowski and A. Rojek, *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 1547-1554, Great Britain (1985)
- [51] M. Deutsch, *J. Phys. A: Math.Gen*, **20**, p.811-p.813 (1987)
- [52] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, Springer, Berlin (1983)
- [53] E. E. Khawaja and C. A. Hogarth, *J. Phys. C. Solid. State Phys*, **21**, p.607-p.613 (1988)
- [54] F. Messina, E. Vella, M. Cannas and R. Boscaino, *Physical Review Letters*, **105**, 116401 (2010)
- [55] A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, J. M. Pearce, C. R. Wronski, R. W. Collins, X. Deng, G. Ganguly, *Journal of Applied Physics*, **92**, p.2425-p.2436 (2002)
- [56] M. Nowak, B. Kauch and P. Szperlich, *Review of Scientific Instruments*, **80**, 046107 (2009)
- [57] C. Julien, N. Benramdane and J. P. Guesdon, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 905-910 (1990)