

Mariana Couto Siqueira

Produção e Caracterização da Liga Semicondutora GaSe₉

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Kleber Daum Machado

Curitiba

2015

S618p

Siqueira, Mariana Couto

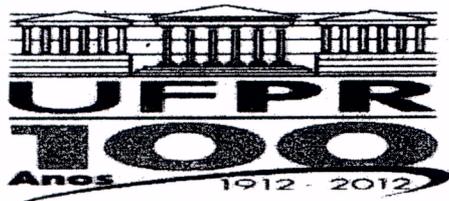
Produção e caracterização da liga semicondutora GaSe₉/ Mariana Couto Siqueira. – Curitiba, 2015.
77 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2015.

Orientador: Kleber Daum Machado .
Bibliografia: p. 71-77.

1. Semicondutores amorfos. 2. Selênio. 3. Ligas. 4. Espectrofotometria. I. Universidade Federal do Paraná. II. Machado, Kleber Daum. III. Título.

CDD: 621.38152



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado da aluna MARIANA COUTO SIQUEIRA, consideram aprovada a redação final da tese, cujo título é: *“Produção e Caracterização de ligas Semicondutoras do Sistema Se-Ga”*.

Curitiba, 27 de fevereiro de 2015.

Banca Examinadora

Assinatura

Prof. Dr. Kleber Daum Machado
(UFPR)

Prof. Dr. Irineu Mazzaro
(UFPR)

Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire
(UFPR)

Prof. Dr. João Cardoso de Lima
(USFC)

Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza
(UFAM)

RESUMO

O presente trabalho consiste em produzir e caracterizar ligas calcogênicas amorfas de GaSe₉, tanto na forma de pó quanto como filme-fino. A técnica utilizada para produção da liga na forma de pó foi a Moagem Mecânica, e com os pós prontos foi utilizada a técnica de evaporação térmica para sintetização dos filmes finos. Para caracterização das propriedades físicas dos pós foram utilizadas as técnicas de EXAFS, XRD, DSC, medidas de difusividade térmica em OPC. Por meio de medidas EXAFS, para diferentes valores de temperatura, foi possível obter características estruturais como distâncias interatômicas médias, números médios de coordenação, desordens estrutural e térmica, assimetria das funções de distribuição de pares e as temperaturas de Einstein e Debye. Por EXAFS também foi possível verificar a existência de ligação química entre Ga e Se, e confirmar o caráter amorfo da estrutura deste material. A técnica de XRD forneceu informações estruturais complementares, obtendo o fator de estrutura da liga. Pela análise dos dados de DSC as energias de ativação de transição vítrea e cristalização foram obtidas, sendo esta última obtida pelos métodos de Kissinger e Afify, a ordem de reação e capacidade térmica do material também foram determinadas. Pelo efeito fotoacústico foram feitas medidas de difusividade térmica, obtendo os coeficientes de expansão e difusividade térmica. Para filmes-finos as técnicas de caracterização utilizadas foram: XPS, Espectroscopias de transmitância e absorvância, e medidas elétricas tipo $I \times V$ e $I \times t$. Por XPS a energia de banda de valência foi obtida, além de ser possível verificar que ocorrem ligações químicas entre Ga e Se. A espectroscopia de transmitância forneceu informações acerca dos parâmetros óticos do filme, tais como coeficiente de absorção, índice de refração, e coeficiente de extinção. Além de obter o *gap* ótico do material. Com a informação da energia de banda de valência e *gap* do material foi possível determinar a energia da banda de condução. Por espectroscopia de absorção nos dispositivos ITO/GaSe₉, ITO/P3HT and ITO/P3HT/GaSe₉, foi possível observar que o dispositivo ITO/P3HT/GaSe₉ apresenta maior faixa de energia na região de absorção. Medidas elétricas realizadas a dois terminais foram feitas nos dispositivos ITO/GaSe₉/Al, ITO/P3HT/Al and ITO/P3HT/GaSe₉/Al, obtendo o comportamento elétrico destes no escuro e no claro. Dadas as características observadas, para dispositivo fotodetector ITO/P3HT/GaSe₉/Al, foi também estudado o

comportamento elétrico deste, em função da intensidade luminosa.

PALAVRAS CHAVE: Amorfo, Ligas Semicondutoras, DRX, EXAFS, XPS, DSC, Fotoacústica, Fotodetector, Dispositivo Híbrido.

ABSTRACT

The present research work consists on production and characterization of amorphous chalcogenics GaSe₉ alloys, either as powder or as for thin-film. The technique used to prepare the alloy as powder was Mechanic Alloyng. The powder as milled was used the thermal sublimation to synthesize the thin-films. For the characterization of the physical properties of the powders, the techniques used were: XRD, EXAFS, DSC and Photoacoustic Effect. Through EXAFS measurements, for different values of temperature, it was possible to obtain strutural characteristics such as average coordination number and interatomic distance, structural and thermal disorder, asymmetry of partial distribution functions, and Einstein and Debye temperatures. Athwart EXAFS it was also possible to verify the existence of chemical bonds between Ga and Se, and to confirm the amorphous species of this material. The XRD technique complemented structural information, obtaining the structural factor of the alloy. Throught DSC data analysis the activation energies for crystallization and glass transition were determined. The crystallization activation energies were calculated applying Kissinger and Afify methods and the reaction order and thermal capacity of the material were determined. By the photoacoustic effect, the thermal difusivity was determined, and also the thermal expansion, and thermal difusivity coefficients were obtained. For the thin films, the characterization techniques used were: XPS, Transmittance and Absorbance Spectroscopies, and electrical measurements of $I \times V$ and $I \times t$. For XPS measurements the valence band energy of the film was determined, and was also possible to verify chemical bonds between Ga and Se. Transmittance spectroscopy dada provided informations over the optical parameter of the films such as absorption coeficient, index refraction and extinction coeficient. Among that, the optical gap of the material was also determined. By both information, valence band energy and gap energy, it was possible to obtain the conduction band energy of the material. Throught absorbance spectroscopy over the devices ITO/GaSe₉, ITO/P3HT and ITO/P3HT/GaSe₉ it was possible verify that ITO/P3HT/GaSe₉ presents the largest range in energy of absorption region. Electrical measurements performed by two electrods were made at the devices ITO/GaSe₉/Al, ITO/P3HT/Al and ITO/P3HT/GaSe₉/Al, observing the electrical behavior in dark and over light of the devices. Due to the observed characteristics, for the photodetector device ITO/P3HT/GaSe₉/Al, it was also studied its electrical

behavior as a function of the light intensity.

KEYWORDS: Amorphous, Semiconductor Alloys, XRD, EXAFS, XPS, DSC, Photoacoustic, Photodetector, Hybrid device.

A arte de ser feliz

HOUVE um tempo em que a minha janela se abria para um chalé. Na ponta do chalé brilhava um grande ovo de louça azul. Nesse ovo costumava pousar um pombo branco. Ora, nos dias límpidos, quando o céu ficava da mesma cor do ovo de louça, o pombo parecia pousado no ar. Eu era criança, achava essa ilusão maravilhosa e sentia-me completamente feliz.

HOUVE um tempo em que a minha janela dava para um canal. No canal oscilava um barco. Um barco carregado de flores. Para onde iam aquelas flores? Quem as comprava? Em que jarra, em que sala, diante de quem brilhariam, na sua breve existência? E que mãos as tinham criado? E que pessoas iam sorrir de alegria ao recebê-las? Eu não era mais criança, porém a minha alma ficava completamente feliz.

HOUVE um tempo em que minha janela se abria para um terreiro, onde uma vasta mangueira alargava sua copa redonda. À sombra da árvore, numa esteira, passava quase todo o dia sentada uma mulher, cercada de crianças. E contava histórias. Eu não podia ouvir, da altura da janela; e mesmo que a ouvisse, não a entenderia, porque isso foi muito longe, num idioma difícil. Mas as crianças tinham tal expressão no rosto, a às vezes faziam com as mãos arabescos tão compreensíveis, que eu participava do auditório, imaginava os assuntos e suas peripécias e me sentia completamente feliz.

HOUVE um tempo em que a minha janela se abria sobre uma cidade que parecia feita de giz. Perto da janela havia um pequeno jardim seco. Era uma época de estiagem, de terra esfarelada, e o jardim parecia morto. Mas todas as manhãs vinha um pobre homem com um balde e em silêncio, ia atirando com a mão umas gotas de água sobre as plantas. Não era uma rega: era uma espécie de aspersão ritual, para que o jardim não morresse. E eu olhava para as plantas, para o homem, para as gotas de água que caíam de seus dedos magros e meu coração ficava completamente feliz.

MAS, quando falo dessas pequenas felicidades certas, que estão diante de cada janela, uns dizem que essas coisas não existem, outros que só existem diante das minhas janelas e outros, finalmente, que é preciso aprender a olhar, para poder vê-las assim.

Cecília Meireles

AGRADECIMENTOS

Foram nos versos de Cecília Meireles, que encontrei na infância palavras que me conduzissem a um olhar diferente para o mundo. Fosse em seus versos obscuros sobre "o som frio do rio sombrio", ou na ternura de frases descrevendo "carneirinhos enroladinhos como carretéis de lã", ou ainda em questionamentos que permeavam minha mente tal como: "em que espelho ficou perdida a minha face?". E minha mãe remanso que além de me dar a vida, serenidade e direcionamento nas minhas decisões, colo, carinho, e tantas outras coisas que trago no coração, me deu este livro de Cecília. Ela mal sabia que estes versos poderiam tocar a alma de uma criança a ponto de querer entender um pouco mais do mundo que a cercava. Mas não era um cercado qualquer, tratava-se de um cercadinho em expansão, de limites e obstáculos que formariam no ontem, o alicerce de cada degrau para atravessar uma cerca depois da outra.

A visão do abstrato, da possibilidade de acessar noções que pareciam incompreensíveis, mas que poderiam ser fundamentadas pela lógica matemática e científica que a natureza possui, vieram das conversas, jogos de xadrez, discussões e estudos com meu pai. E outros degraus poderiam então ser pisados, agora sem medo de ver, sentir, e investigar as nuances das fronteiras do universo.

Falta tanto para ser visto, desvendado, compreendido, mas meus pais e tutores me deram algumas ferramentas para destrinchar um pouquinho desses mistérios e continuamente ir transpondo limites, assim minha gratidão eterna por eles.

Fazer uma pesquisa, escrevê-la, entendê-la um pouco dela, têm no pano de fundo diversos mestres, tais como professores, alunos, amigos, orientadores, co-orientadores, familiares, pesquisadores, livros, artigos, agenciadores de pesquisa, auxiliares de diversas formas e formações profissionais. Incrível como podemos aprender com o próximo, seja ouvindo, sendo instruído e corrigido, te dando idéias, te direcionando dentro das suas idéias muitas vezes desconexas, julgando o seu trabalho, contando uma piada num momento de tensão, trocando uma idéia em um barzinho, fazendo medidas com você, ensinando novas técnicas, te estimulando quando você pensa que não nasceu para aquilo, dividindo referências bibliográficas, ou mesmo só te ouvindo.

Aos professores e pesquisadores, tenho profundo respeito e admiração por vocês que vêm formando novas mentes, fazendo ciência com sua pesquisa, e dando apoio a jovens estudantes como eu. João Cardoso de Lima, Sandro Stolf, Sérgio

Michielon, José Pedro Mansueto Serbena, Ivo Alexandre Hummelgen, José Humberto da Silva, Irineu Mazzaro, Rodrigo Mossanek, Marlus Koeler, Guinther Kellermann, Ricardo Luiz Viana, Márcio Henrique Franco Bettega, José Arruda de Oliveira Freire, Wilson Marques Jr., Evaldo Ribeiro, Jason Gardner, Eduardo Granado, Gabriela Aurelio, Ney Pereira Mattoso Filho, Carlo Segre, Lucimara Stoltz Roman, Gelson de Souza, Dário Sanchez, e tantos outros, Muito obrigado!

Aos familiares pelo apoio, carinho, orações e amor: Áurea Spricigo, Maíra de Paula Siqueira, Ana Clara P. de Paula, Isabela P. de Paula, Clara Spricigo, Helena Spricigo, Yamil J. Padilla, Ortélia de Paula Couto, Arlete Maria do Couto, Sávio Domingos, Arnaldo de Paula Couto, Thaís Amarante, Regina Siqueira, Graça Siqueira, Dadd Siqueira, Luciano Ferreira, Levi Siqueira, Wladmir Siqueira, Patrícia Ferreira, Branquitoço, Pretuxo, Harley e Peregrino, e tantos parentes que esqueci de mencionar, muito obrigado.

Aos amigos: Juliane Bento, Thaise Cibele, Araceli de Bona, João Carlos Xavier, Anderson Hoff, Cristiane de Col, Taline Kruger, Diana Jastronbek, Raiza Nara, Ana Paula Mendonça, Cleidi Zandonai, Andréia Azevedo, Aline Muniz, Alexandre Azevedo, Marcelo Muniz, Marcos Corrêa, Muriel de Pauli, Douglas Valério, Vanusa Vianna, Juliene Flores, Sueli Sclaski, Lilian, Scheila Furquin, Helen Paixão, Juliana Souza, Emanuelle Langue, Deysi Dela Justina, Sinara Stahelin, Tatiane Stizz, Michelle Hauck, Rosa Bento, Janice Hauck, Leila Palaoro, Bilica Marli, Ismael Maelito, Edgar della Giustina, Eder San, Cibele Viginoski, Danieli Viginoski Machado, Rosemeri Fagundes, Cleber Marchiori, Cesar Baganha, Ana Sprotte, Luís Sprotte, Diego Pasterga, Eduardo Bonini Guedes, Bruno Barros de Cunha, Vera Lúcia de Souza, Danielle Zimmerman, Valmor Bento, Sarah Luiza, Luíza Biazoto, Eder Dela Justina, Márcio Segallin, Raphael Hauk, Cristiano Wolner, Joniel Alves, Adriano da Silva Dubiel, Elsa Damas, Daniel Sucha, Camila Fukuda, Rodrigo Zadawaski, Dr. João, Dr. Rita, e por aí vai, a lista é grande, meus queridos, seu nome pode não estar aqui, mas com certeza tenho muita gratidão por todo apoio que tive. Valeu!!!

Ao mestre com carinho, essas palavras ficam em minha mente quando penso em como agradecer ao Kleber Daum Machado. Excelente pesquisador, orientador, amigo, tirador da minha paciência em algumas situações, mas fonte de inspiração e força de vontade de dedicar e aprender sempre mais em muitas outras. Tive e tenho o grande privilégio de ser sua aprendiz, muito obrigado querido mestre!

Agradeço ao suporte financeiro fornecido pelo CNPq, pela Pós-graduação em

Física UFPR e pelo LNLS. Agradeço a disponibilidade de uso de laboratórios das instituições UFPR, UNESP, UFSC, UFAM, LNLS, APS e UNICAMP.

Deus sou grata por cada dia de existência, com certeza foi abençoado por ti, para que pudesse ver a tua criação e aprender com ela. Que este trabalho seja o ponta pé inicial para tantos outros que tens reservado para mim, nesta jornada. Muito obrigado por tudo!

Sumário

RESUMO	ii
ABSTRACT	iv
AGRADECIMENTOS	vi
1 Introdução	1
2 Fundamentação Teórica	8
2.1 Caracterização Estrutural	8
2.2 Caracterização Térmica	18
2.2.1 Método de Kissinger	19
2.2.2 Método de Afify	20
2.3 Caracterização Fototérmica	22
2.4 Caracterização Eletrônica	25
2.5 Caracterização Ótica	25
2.6 Caracterização Elétrica	27
3 Procedimentos Experimentais	28
3.1 Métodos de Fabricação	28
3.1.1 Moagem Mecânica	28
3.1.2 Evaporação Térmica	29
3.2 Técnicas de Análise	30
3.2.1 Difração de Raios X	30

<i>SUMÁRIO</i>	xi
3.2.2 EXAFS	31
3.2.3 DSC	32
3.2.4 Espectroscopia de Fotoemissão	32
3.2.5 Espectroscopia de Transmitância e Reflectância	33
3.2.6 Efeito Fotoacústico	33
3.2.7 Medidas Elétricas	34
4 Resultados e Discussões Obtidos para os Pós de GaSe₉	37
4.1 Resultados Obtidos por Difração de Raios X	37
4.2 Resultados Obtidos por EXAFS	38
4.3 Resultados Obtidos por DSC	49
4.3.1 Resultados Obtidos usando o Efeito Fotoacústico	52
5 Resultados e Discussões Obtidos para Filmes de GaSe₉	55
5.1 Resultados Obtidos por XPS	55
5.2 Resultados Obtidos por Transmitância	57
5.3 Resultados obtidos para Dispositivos	60
5.3.1 Medidas de Absorção	61
5.3.2 Medidas Elétricas	62
6 Conclusão	68
6.1 Projetos Futuros	70
Bibliografia	71

Lista de Figuras

1.1	Ilustração da estrutura hexagonal da liga cristalina GaSe, os átomos de Ga são representados pelas esferas em lilás, e os átomos de Se pelas esferas em amarelo	4
2.1	Ilustração de como obter n_{ij} , o número médio de átomos do tipo j (representados pelos círculos em azul) numa casca esférica no intervalo de distância radial entre r_{min} e r_{max} , em volta dos átomos centrais do tipo i (representados pelos círculos em vermelho).	9
2.2	Comportamento típico de uma função $g_{ij}(r)$ para um material amorfo.	10
2.3	Diagrama esquemático de uma medida de DSC. T_g é a temperatura de transição vítrea, T_i é a temperatura de início de cristalização, T_c é a temperatura de cristalização, T representa uma temperatura qualquer pertencente ao processo de cristalização, T_p é a temperatura de pico de cristalização, $T_{0,63}$ temperatura correspondente a 63% da área da curva de cristalização, T_f temperatura de fim de cristalização	19
2.4	Configuração experimental para medidas de difusividade térmica utilizando o método OPC.	23
3.1	(a) Medida experimental para a folha de Al (quadrados pretos) e ajuste teórico obtido na região de altas frequências do chopper, considerando que a amostra é termicamente fina (linha vermelha). (b) Função resposta $\iota(f)$ para o microfone de eletreto utilizado no experimento de OPC.	34
3.2	Ilustração do dispositivo ITO/P3HT/GaSe ₉ /Al sob incidência de luz.	36
4.1	Fator de estrutura total $S(K)$ para a liga amorfa GaSe ₉ na forma de pó.	37

4.2	Oscilações EXAFS $k\chi(k)$ obtidas em 300 K, 160 K e 100 K nas bordas K do Se e do Ga para a -GaSe ₉	38
4.3	Magnitude da transformada de Fourier de $k\chi(k)$ mostradas na fig. 4.2 nas bordas do selênio (acima) e do gálio (abaixo), nas temperaturas de 300 K (linhas pretas), 160 K (linhas vermelhas) e 100 K (linhas verdes).	39
4.4	Diagrama ilustrando os possíveis vínculos que podem ser usados na análise EXAFS. Neste diagrama Se= 1 e Ga= 2.	41
4.5	Comparação entre a região de XANES da liga a -GaSe ₉ e a referência c -Se em 300 K na borda de Se.	41
4.6	Sinal EXAFS referente à primeira camada de coordenação obtido nas bordas K do selênio e do Gálio (linhas pretas), para as temperaturas de 300 K, 160 K e 100 K, e ajustes considerando os modelos E (quadrados vermelhos) e D (círculos azuis).	42
4.7	Cumulante C_2^{ij} obtido a partir de EXAFS para a -GaSe ₉ considerando os modelos E (quadrados pretos) e D (círculos vermelhos). As linhas cheias representam as curvas teóricas dadas pela eq. 2.40.	45
4.8	Cumulantes C_3^{ij} obtidos a partir dos dados EXAFS para a liga GaSe ₉ considerando os modelos E (quadrados pretos) e D (círculos vermelhos).	46
4.9	Cumulantes C_1^{ij} obtidos dos dados EXAFS para GaSe ₉ considerando os modelos E (quadrados pretos) e D (círculos vermelhos).	47
4.10	Funções $g_{ij}(r, T)$ calculadas usando os cumulantes C_1 , C_2 e C_3 obtidos pelo modelo E para a liga GaSe ₉ em 300 K (triângulos pretos), 160 K (círculos vermelhos) e 100 K (quadrados verdes) para os pares Se-Se (topo), Se-Ga (meio) e Ga-Ga (embaixo).	48
4.11	Termogramas medidos com diferentes taxas de aquecimento para a liga GaSe ₉ : 2,5 K/min (linha preta), 5 K/min (linha azul), 10 K/min (linha vermelha), 20 K/min (linha verde) e 40 K/min (linha ciano).	49
4.12	Curva para determinar a energia de ativação E_g de transição vítrea para a liga GaSe ₉ pelo método de Kissinger.	50
4.13	Curva para determinar a energia de ativação E_c da cristalização para a liga GaSe ₉ pelo método de Kissinger.	51

4.14	Curva para determinar a energia de ativação E_c da cristalização para a liga GaSe ₉ pelo método de Afify.	51
4.15	Determinação da ordem de reação para liga de GaSe ₉	52
4.16	S_{norm} é a amplitude normalizada OPC em função da frequência para GaSe ₉ , dados medido (quadrados pretos) e dados normalizados linha vermelha.	53
5.1	Medida XPS obtida para um filme fino feito usando a liga GaSe ₉	55
5.2	Medida XPS obtida para filmes finos da liga GaSe ₉ (linha preta) e Se (linha verde).	56
5.3	Medidas de espectroscopia de transmitância e reflectância de filmes de GaSe ₉ depositados sobre quartzo, apresentando a transmitância do quartzo (linha pontilhada em preto) a transmitância do filme (linha cheia em vermelho) a reflectância do quartzo (linha tracejada em verde) e a reflectância do filme (linha pontilhada em azul).	57
5.4	Gráfico de $(n^2 - 1)^{-1} \times E^2$ para a determinação das energias do oscilador (E_0) e dispersivas (E_d) do modelo de oscilador de Wemple e DiDomenico (quadrados pretos) e os ajustes pelo modelo aplicado (linha pontilhada vermelha), para GaSe ₉ depositado em quartzo.	59
5.5	Índice de refração (linha e quadrados pretos) e coeficiente de extinção (linha e círculos pretos) obtidos da região de baixa absorção através da rotna usando os máximos e mínimos da transmitância (quadrados e círculos) e suas extrapolações na região de alta absorção (linhas cheias) considerando o modelo de Wemple e DiDomenico para GaSe ₉ depositado em quartzo.	60
5.6	O gráfico de $(Ah\nu)^m \times h\nu$ (quadrados pretos) e o ajuste linear da borda de absorção (linha vermelha) considerando o procedimento de McLean procedure correspondendo a um gap direto permitido ($m = 2$) ode GaSe ₉ depositado em quartzo.	61
5.7	Curvas de absorção para os dispositivos estudados: ITO/GaSe ₉ (azul), ITO/P3HT (verde) e ITO/P3HT/GaSe ₉ (vermelho).	61
5.8	Esquema ilustrativo das bandas de energia dos materiais utilizando no dispositivo ITO/P3HT/GaSe ₉ /Al.	63

- 5.9 Dados para a estimativa da altura de barreira para diferentes espessuras dos filmes finos de GaSe₉ dos dispositivos de ITO/GaSe₉/Al, por meio das curvas $\ln(I/V^2) \times V$. No detalhe, estão os dados para a curva $\ln(I/d) \times d$ que também fornecem as respectivas alturas de barreira. As espessuras utilizadas foram 28 nm (quadrados pretos), 39 nm (quadrados vermelhos), 53 nm (quadrados magenta), 58 nm (quadrados roxos). 64
- 5.10 Medidas $I \times V$ no escuro (pontos vazados) e sob luz (pontos cheios), para os dispositivos ITO/GaSe₉/Al (círculos pretos), ITO/P3HT/Al (quadrados verdes), e ITO/P3HT/GaSe₉/Al (triângulos em vermelhos). A razão média entre as correntes de claro e escuro para tensões entre $V = 0$ V a $V = -2$ V são apresentadas para cada dispositivo. . . . 65
- 5.11 Medidas de corrente em função do tempo com $V = -2$ V, dos dispositivos: ITO/GaSe₉/Al (quadrados pretos), ITO/P3HT/Al (triângulos verdes) e ITO/P3HT/GaSe₉/Al (círculos vermelhos). 66
- 5.12 Medidas de corrente pela tensão (de 0 a -2 V), para diferentes intensidades luminosas. As intensidades são definidas pela densidade ótica dos filtros metálicos (que varia do claro(sob exposição direta de luz) até d4.0). 66
- 5.13 Gráfico da corrente em função da intensidade luminosa, para $V = -2$ V. 67

Lista de Tabelas

4.1	Números de coordenação médios e componentes estruturais dos cumulantes C_2 e C_3 obtidas a partir dos dados EXAFS medidos para a liga GaSe ₉ considerando os modelos E e D	43
4.2	Temperaturas de Einstein, constantes de mola efetivas, frequências de Einstein e parâmetro de anarmonicidade cúbico obtidos para a liga GaSe ₉ considerando o modelo E	43
4.3	Cumulantes $C_{1,ij}^E$ (distâncias interatômicas médias) obtidas considerando o modelo E para a liga GaSe ₉	47
4.4	Cumulantes $C_{1,ij}^D$ (distâncias interatômicas médias) obtidas considerando o modelo D para a liga GaSe ₉	48
4.5	Temperaturas de transição vítrea T_g , de cristalização T_c e pico de cristalização T_p , da liga GaSe ₉	50
5.1	Índice de refração e coeficiente de extinção correspondentes aos máximos e mínimos da transmitância do filme de GaSe ₉ depositado em quartzo. A espessura calculada foi de $h = 774 \pm 15$ nm.	58

Capítulo 1

Introdução

O interesse pelo estudo de materiais, desde a sua composição química, forma de produção e características físicas, até a manipulação de novas classes destes, vêm sendo um dos principais tópicos de investigação remontando aos primórdios da história da humanidade. Com o desenvolvimento da ciência de materiais, o homem passou a manipular a matéria visando aplicá-la às suas necessidades e, posteriormente, partindo para o desenvolvimento de novas tecnologias. Na atualidade, há grande integração desta linha de pesquisa com áreas como as de eletrônica, nanotecnologias, biomédicas, de geração de energia, sistemas de comunicações, etc. Assim, a busca por novas classes de materiais tornou-se um dos principais ramos de concentração de pesquisa científica.

Na optoeletrônica [1, 2, 3], os materiais necessários para desenvolvimento dos dispositivos possuem características singulares. Fotodetectores, por exemplo, são importantes em sistemas de comunicação de fibra ótica operando na região do infravermelho próximo (0,8 até 1,6 μm). Eles demodulam sinais óticos, isto é, convertem os sinais óticos em pulsos elétricos, que são subsequentemente amplificados e logo após processados. Para tais aplicações, fotodetectores devem possuir elevada sensibilidade nos comprimentos de ondas operacionais, alta velocidade de resposta, e o mínimo de ruído [4].

Uma classe de materiais, que vêm atraindo a atenção, visto seu potencial de aplicação tecnológica também na área de optoeletrônica, trata-se de ligas calcogênicas. Esta é baseada nos elementos calcogênicos S, Se e Te, e podem ser produzidas pela adição de outros elementos, tais como Ge, As, Sb, Ga, etc. Ligas com estes elementos podem apresentar fonôns de baixa frequência, e, geralmente são transpa-

rentes na faixa do visível até o infravermelho, desta forma, podem produzir pequenas taxas de decaimento não radiativo e altas taxas de emissão dos níveis de energia. Isto favorece processos de conversão ótica ascendente mais eficientes. Outra característica interessante desta classe de materiais são as boas propriedades mecânicas e químicas, tais como dureza, adesão e baixo stress interno. Ligas calcogênicas são sensíveis à absorção de radiação eletromagnética podendo sofrer uma variedade de efeitos fotoinduzidos devido à interação com a luz. Vários estudos foram feitos para explicar estes efeitos, e abriram a possibilidade de aplicação das ligas calcogênicas em dispositivos optoeletrônicos, memórias de computador, células solares, baterias e sistemas de telecomunicação como em fibras óticas [5, 6, 7, 8].

Muitas propriedades físicas destes materiais devem-se ao tipo de estrutura que possuem. Na forma amorfa, estes materiais, podem diferir sensivelmente quando comparados com as formas cristalinas dos mesmos materiais. Pois, as propriedades físicas (ópticas, térmicas, elétricas, etc.) podem diferir de acordo com a estrutura do material, e, os materiais amorfos não apresentam ordenamento estrutural de longo alcance [9], apenas curto ou médio alcance. Uma importante pesquisa desenvolvida em 1955 por Goryunova e Kolomiets [10] mostrou que as ligas calcogênicas amorfas (LCA) podem ser semicondutoras, medindo propriedades semicondutoras e propriedades do estado amorfo simultaneamente. Ioffe e Regel [11], investigaram a relação entre o *gap* de energia e a existência de ordem de curto alcance, relatando que as propriedades eletrônicas básicas dos sólidos são determinadas principalmente, pelo caráter das ligações entre primeiros vizinhos, e não pela ordem de longo alcance. No ano de 1968, o trabalho experimental de S. R. Ovshinsky [12] sobre semicondutores amorfos dos grupos IIIA, IVA e VA apresentou a possibilidade de aplicação destes materiais em memórias eletrônicas. Na década de 70 ligas à base de selênio por apresentarem fotosensibilidade foram utilizadas para xerografia [13].

Diversos estudos com materiais amorfos mostram o crescente interesse nesta área. Ligas calcogênicas amorfas de selênio (Se) e gálio (Ga), como GaSe, Ga₂Se₃, Ga₃Se₂, Ga₅Se₉₅, entre outras, representam materiais que têm grande potencial de uso tecnológico, devido as características físicas que apresentam. As ligas do sistema Ga-Se, apresentam interessantes propriedades como, faixa de transparência espectral larga, sendo reportados valores de 0.65 a 18 μm [14], coeficientes não lineares elevados [15, 16] e *gaps* óticos largos [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24], o que permite aplicação em ótica não linear [25], células solares [26], geração/detecção nas faixas do infravermelho [27], terahertz [28], microondas [28] e raio X [29], dispositivos fotovoltaicos [24],

camadas de passivação [30] e em memórias regraváveis [31]. Diversas técnicas podem ser utilizadas para produção de ligas de Ga-Se nas formas de *bulk*, pó ou filmes finos, tais como técnicas epitaxiais [32], fusão (FS) [18, 19, 6, 33, 34, 35], evaporação térmica (ET) [18, 19, 22, 24, 36] e moagem mecânica (MM) [37, 38, 20]. Muitas técnicas experimentais foram utilizadas para investigação das propriedades físicas destas ligas, citamos estudos estrutural como difração de raio X (DRX) [39, 40, 20, 41, 42], Estrutura Fina da Espectroscopia de Absorção de Raios X (EXAFS - *Extended Absorption Fine Structure Spectroscopy*) [42, 41, 43], investigação ótica por espectroscopias [18, 19, 5, 20, 36] e elipsometria [44], estudos vibracionais por espectroscopia Raman [38, 20, 45], investigação elétrica em medidas de condutividade [36], investigação térmica através de medidas calorimétricas [37, 33, 6, 34] e estudos fototérmicos por medidas de difusividade e condutividade térmicas [37].

Na forma cristalina, apenas três estruturas são possíveis de serem formadas, sendo estas: Ga_2Se_3 , Ga_3Se_2 e GaSe . Estudos sobre ligas de GaSe cristalina, que mostram que estas possuem estrutura lamelar, onde a liga cristaliza em uma rede com forte ligação covalente na mesma camada, e fraca interação de van der Waals entre camadas [46, 47, 48, 49, 50], uma estrutura possível para GaSe é ilustrada na figura 1.1. Peng *et al.* [51] mostraram que a liga GaSe devido às propriedades estruturais por possuir estrutura hexagonal lamelar, nanofios dos tipos reto, dente de serra e zigzag puderam ser produzidos. Ainda, no trabalho de Drapak *et al.* [52], é mostrado a produção de nanopartículas de SeGa . Estes estudos são interessantes, uma vez que abrem campo para a produção de ligas de GaSe em escala nanométrica, e isto pode trazer aplicação destas em sistemas nanotecnológicos. Bube e Lind [53] investigaram propriedades optoeletrônicas de monocristais de GaSe e Ga_2Se_3 estimando os *gaps* destes materiais em 2,02 eV e 1,88 eV respectivamente. Citamos também, os estudos de Kyazym-zade *et al.* [46] sobre fotocondutividade e luminescência em cristais de GaSe com altos níveis de excitação, mostrando a possibilidade de aplicação destes cristais em dispositivos optoeletrônicos. Allakhverdiev *et al.* [54] obtiveram o espectro Raman para monocristais de GaSe , identificando modos vibracionais que correspondem a ligações covalentes. Kyazym-zade *et al.* [46] pesquisaram fotocondutividade e fotoluminescência em cristais de GaSe , e mostraram que em determinadas regiões estes apresentam comportamento ótico não linear controlados pela interação exciton-exciton. Segura *et al.* [55] estudaram fortes efeitos de ótica não linear produzidos por luz pulsada nos cristais de GaSe e InSe . Em 1999 foi patenteado, por Nils *et al.* [56], um material feito de cristais de selenetos de gálio dopados com índio

para aplicações em ótica não linear de alta potência. Kepinska *et al.* [48], mostraram que para cristais de GaSe a energia de *gap* aumenta com o aumento de temperatura. Em outro trabalho, Kepinska *et al.* [49] investigaram os valores do índice de refração e outras propriedades óticas do GaSe cristalino por meio de medidas espectroscópicas de transmissão e reflexão, estimando, para $\lambda = 488$ nm, um índice de refração $n = 3,61 \pm 0,02$, enquanto que, para $\lambda = 632,8$ nm, $n = 3,27 \pm 0,02$, o que indica um aumento do índice de refração com o aumento da energia do fóton incidente. A energia dos gaps direto e indireto também foi determinada como sendo, respectivamente, $E_{gap}^d = 2,03$ eV e $E_{gap}^i = 2,09$ eV. Em um estudo sobre propriedades de monocristais de GaSe, N. C. Fernelius [39] apresenta a possibilidade de utilização para conversão ótica de frequências próximas ao infravermelho.

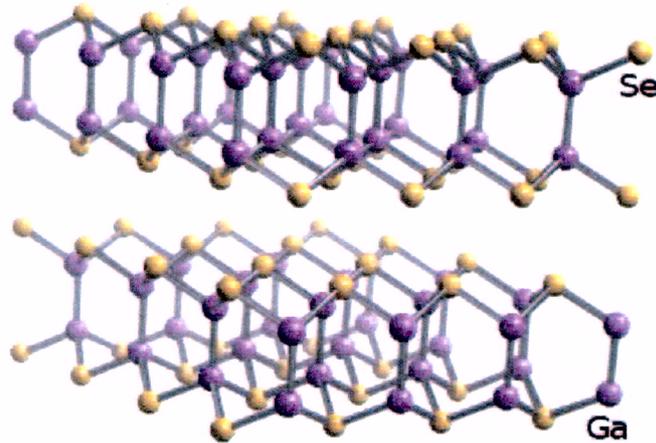


Figura 1.1: Ilustração da estrutura hexagonal da liga cristalina GaSe, os átomos de Ga são representados pelas esferas em lilás, e os átomos de Se pelas esferas em amarelo.

No trabalho de Machado *et al.* [41], características estruturais como os números médios de coordenação e distâncias interatômicas médias foram obtidos para a liga GaSe amorfa na forma de pó. Os dados obtidos pela técnica de EXAFS forneceram números médios de coordenação para os pares primeiros-vizinhos, dados por $N_{\text{Ga-Ga}} = 1,3$, $N_{\text{Se-Ga}} = 2,4$ e $N_{\text{Se-Se}} = 1,3$. Nesta pesquisa foram obtidas as distâncias interatômicas médias entre primeiros-vizinhos, como sendo $r_{\text{Ga-Ga}} = 2,38$ Å, $r_{\text{Se-Ga}} = 2,45$ Å e $r_{\text{Se-Se}} = 2,37$ Å. Estudos térmicos foram feitos por M. A. El-Oyoun

[6], onde ele investigou os efeitos da adição de Ga nos parâmetros de estabilidade térmica e cinética de cristalização de ligas amorfas $\text{Ga}_x\text{Se}_{100-x}$ ($x = 0$, $x = 5$ e $x = 10$) na forma de pó produzidas por FS, verificando pelas energias de ativação de cristalização que a liga $\text{Ga}_{10}\text{Se}_{90}$ apresenta maior estabilidade térmica. Soliman *et al.*[33], também estudando propriedades térmicas de ligas amorfas $\text{Ga}_x\text{Se}_{100-x}$ ($x = 0$, $x = 2,5$, $x = 5$, $x = 7,5$ e $x = 10$) na forma de pó produzidas por FS, verificaram que o aumento da concentração de Ga aumenta também a energia de ativação de transição vítrea destes materiais.

Filmes finos de GaSe preparados por ET foram investigados por Tripathi *et al.* [18], em que pela exposição a radiação verificaram que, após a irradiação, os filmes têm suas propriedades óticas alteradas e *gap* do material aumentado. Investigando o comportamento elétrico de filmes finos de GaSe, Sakr [36] mostrou que dependendo do material do eletrodo utilizado, em dispositivos na configuração eletrodo-semicondutor-eletrodo, o comportamento de GaSe pode ser ôhmico ou não ôhmico. Bekheet [57] estudou características de comutação em filmes finos de Ga_2Se_3 amorfos, obtendo performances típicas de memórias tipo *switch* para estes dispositivos. J. P. M. Serbena *et al.* [58] mostraram que a liga PSe_9 na forma de filme fino opera como injetor de buracos em polímeros, apresentando melhor resposta elétrica quando comparado com outros materiais de mesma funcionalidade utilizados na literatura.

Desta forma, são diversos os trabalhos encontrados na literatura sobre ligas do sistema Ga-Se, motivando esta pesquisa tanto pelas propriedades físicas desta classe de materiais quanto pela possibilidade de aplicação em diversas áreas tecnológicas. A produção por diferentes técnicas e estudos da liga GaSe_9 , torna-se interessante por adicionar informações referentes aos composto a base de Ga-Se. Para entender as propriedades físicas das ligas foram usadas técnicas experimentais adequadas para cada tipo de material. O estudo destas propriedades permite tanto comparar a liga GaSe_9 produzida por dois métodos com materiais a base Ga-Se em diferentes composições, quanto buscar aplicações tecnológicas para esta liga dadas as características físicas presentes. E conforme os estudos descritos acima, ligas de Ga-Se têm aplicabilidade em ótica não-linear, células solares, detecção e geração nas faixas de infravermelho, terahertz, microondas, e raios X, dispositivos foltovoltáicos, camadas passivadoras e memórias. Por ser uma liga amorfa, torna-se importante para aplicações em áreas tecnológicas que necessitem de materiais maleáveis. Neste contexto, um estudo acurado da liga GaSe_9 , traz informações relevantes tanto para

a complementação literária de selenetos de gálio, quanto para o desenvolvimento de novas tecnologias. Assim, a presente pesquisa foi desenvolvida almejando obter a liga amorfa GaSe₉ na forma de pó e filme fino, e estudar propriedades físicas como propriedades estruturais, térmicas, fototérmicas, óticas, eletrônicas e elétricas. E utilizar a liga amorfa GaSe₉ para construção de um dispositivo, a partir das propriedades físicas observadas.

Os objetivos deste trabalho para ligas na forma de pó são:

- Produzir ligas de GaSe₉ na forma de pó, por moagem mecânica, e como filmes finos, por evaporação térmica.
- Caracterizar estruturalmente as ligas obtidas por meio de técnicas de DRX e EXAFS.
- Obter propriedades térmicas da liga na forma de pó, por meio das técnicas de Calorimetria de Varredura Diferencial.
- Determinar propriedades fototérmicas da liga na forma de pó por meio de estudos da Difusividade Térmica.

Os objetivos deste trabalho para ligas GaSe₉ na forma de filme fino são:

- Determinar propriedades eletrônicas por meio da técnica de Espectroscopia de Fotoemissão por Raios X (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*).
- Obter propriedades óticas dos filmes por meio de técnicas de Espectroscopia de transmitância e absorbância.
- obter propriedades elétricas da liga na forma de filme fino por medidas elétricas.
- Construir um fotodetector utilizando a liga na forma de filme.
- Obter tempo de resposta e comportamento optoeletrônico do dispositivo.

Desta forma, a descrição da pesquisa desenvolvida foi dividida em quatro capítulos, como se segue. O capítulo 2 apresenta uma fundamentação teórica, onde são apresentados aspectos e conceitos necessários ao entendimento da estrutura da matéria e das técnicas experimentais que serão utilizadas para a análise dos dados.

O capítulo 3 trata dos procedimentos experimentais utilizados para a produção e a caracterização da liga GaSe₉. As medidas foram realizadas objetivando caracterizar propriedades estruturais, térmicas, eletrônicas, óticas e elétricas. Desta forma, foram realizadas medidas usando as técnicas DRX, EXAFS, DSC, XPS, Espectroscopias de Transmitância e Absorbância, medidas de difusividade térmica usando o efeito fotoacústico e medidas elétricas do tipo $I \times V$ e $I \times t$.

Nos capítulos 4 e 5 apresentamos e discutimos os resultados obtidos para a liga GaSe₉ na forma de pós e filmes, respectivamente.

Por fim, as conclusões e trabalhos futuros são descritos no capítulo 6.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo apresentamos conceitos necessários ao entendimento das técnicas experimentais e modelos teóricos que foram utilizados ao longo das pesquisas desenvolvidas. Começamos definindo grandezas associadas com a estrutura dos materiais, necessárias à compreensão das técnicas estruturais utilizadas.

2.1 Caracterização Estrutural

Para descrever a estrutura dos sólidos amorfos, teorias com condições periódicas que utilizam células unitárias não são aplicáveis. A descrição é feita por meio de funções de distribuição médias, definidas a partir das densidades atômicas $\rho_{ij}(r)$, dadas por

$$\rho_{ij}(r) = \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (2.1)$$

As funções $\rho_{ij}(r)$ representam as densidades de átomos do tipo j vizinhos aos átomos do tipo i . Com isso, num intervalo de distância entre r e $r + dr$, o número de átomos do tipo j vizinhos a um átomo do tipo i é dado por

$$dn_{ij}(r) = \rho_{ij}(r)dV = 4\pi r^2 dr \rho_{ij}(r) \quad (2.2)$$

Portanto, o número médio de vizinhos do tipo j , a partir de um átomo central do tipo i , numa faixa entre r_{\min} e r_{\max} é dado por

$$n_{ij} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} 4\pi r^2 \rho_{ij}(r) dr \quad (2.3)$$

A fig. 2.1 ilustra uma configuração de átomos i e j e a determinação do número médio de vizinhos $n_{ij}(r)$.

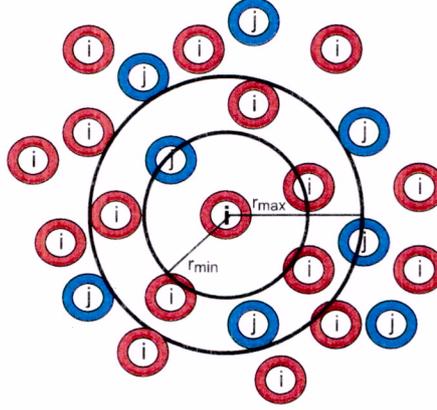


Figura 2.1: Ilustração de como obter n_{ij} , o número médio de átomos do tipo j (representados pelos círculos em azul) numa casca esférica no intervalo de distância radial entre r_{\min} e r_{\max} , em volta dos átomos centrais do tipo i (representados pelos círculos em vermelho).

A partir das funções $\rho_{ij}(r)$, definimos as funções de distribuição de pares parciais $g_{ij}(r)$ mediante

$$g_{ij}(r) = \frac{\rho_{ij}(r)}{c_j \rho_0} \quad (2.4)$$

onde ρ_0 é a densidade macroscópica média do material e c_j é a concentração de átomos do tipo j . As funções $g_{ij}(r)$ estabelecem uma comparação entre o número real de átomos no intervalo entre r e $r + dr$ e o número médio de átomos nesse intervalo, conforme pode ser visto se reescrevermos a eq. 2.4 como

$$g_{ij}(r) = \frac{4\pi r^2 \rho_{ij}(r) dr}{4\pi r^2 c_j \rho_0 dr} = \frac{dn_{ij}(r)}{d\mathcal{N}_{ij}} \quad (2.5)$$

onde $d\mathcal{N}_{ij}$ é o número médio de átomos do tipo j em torno de átomos do tipo i no intervalo $[r, r + dr]$, de acordo com a densidade macroscópica média ρ_0 . Os valores de $d\mathcal{N}_{ij}$ e $dn_{ij}(r)$ não são necessariamente iguais, sendo que $dn_{ij}(r) \rightarrow 0$ fora das

camadas de coordenação. A fig. 2.2 ilustra o comportamento gráfico típico de uma função $g_{ij}(r)$, as camadas de coordenação correspondem a cada pico do gráfico. Para qualquer composto real, independente do estado físico, dois átomos ou moléculas não podem se sobrepor mais do que um certo limite a partir do qual a energia de interação se torna fortemente repulsiva, assim, $g_{ij}(r) = 0$ em distâncias curtas. Para um material com ordem de curto alcance, apenas uma camada de coordenação aparece. Já para materiais com ordem de médio ou longo alcance, mais de um pico pode ser observado no gráfico representando outras camadas de coordenação, contudo tanto os materiais com ordem de curto quanto os de médio alcance apresentam pico alargado e menos intenso do que os materiais com ordem de longo alcance.

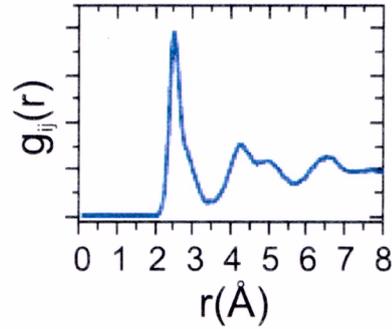


Figura 2.2: Comportamento típico de uma função $g_{ij}(r)$ para um material amorfo.

Em termos das funções $g_{ij}(r)$, a eq. 2.3 fica

$$n_{ij} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} 4\pi c_j r^2 \rho_0 g_{ij}(r) dr \quad (2.6)$$

Além disso, as distâncias interatômicas médias entre vizinhos são obtidas mediante

$$\langle r_{ij} \rangle = \frac{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^3 g_{ij}(r) dr}{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^2 g_{ij}(r) dr} \quad (2.7)$$

As funções $g_{ij}(r)$ são as funções de interesse em se descobrir, pois são elas que fornecem informações a respeito da estrutura dos materiais em estudo. Estas funções, apesar de não serem diretamente mensuráveis, têm conexão direta com dados obtidos de medidas experimentais. No caso de medidas DRX, os fatores de estrutura parciais

são dados por meio de transformadas de Fourier das funções $g_{ij}(r)$, que podem ser expressas como

$$S_{ij}(K) = \frac{2}{\pi K} \int_0^\infty r g_{ij}(r) \text{sen}(Kr) dr \quad (2.8)$$

onde $K = |\vec{K}|$ é o módulo do vetor de espalhamento \vec{K} no espaço recíproco, o qual é acessado mediante uma experiência de difração, já que $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$, sendo \vec{k}' e \vec{k} os vetores de onda do fóton espalhado e do fóton incidente, respectivamente. Para espalhamentos elásticos, ocorre $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$, e, nesse caso, temos $K = 4\pi \text{sen } \theta/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e espalhada elasticamente. A partir dos fatores de estrutura parciais, obtemos o fator de estrutura total mediante [59]

$$S(K) = \sum_i \sum_j W_{ij}(K) S_{ij}(K) \quad (2.9)$$

onde os coeficientes $W_{ij}(K)$ são dados por

$$W_{ij}(K) = \left[\frac{c_i c_j |f_i(K, E)| |f_j(K, E)|}{\langle f(K) \rangle^2} \right] \quad (2.10)$$

Aqui, $f_i(K)$ é o fator de espalhamento atômico do átomo do tipo i . O fator de estrutura total $S(K)$ é obtido dos dados experimentais por meio de

$$S(K) = \frac{I_a(K) - \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} \quad (2.11)$$

onde $I_a(K)$ é a intensidade espalhada medida num experimento de difração, e

$$\langle f^2 \rangle = \sum_{i=1}^J c_i |f_i(K, E)|^2 \quad \langle f \rangle = \sum_{i=1}^J c_i f_i(K, E) \quad (2.12)$$

onde o somatório é aplicado sobre todos os J elementos distintos presentes no material.

No caso da técnica EXAFS, o sinal EXAFS $\chi_{ij}(k)$ obtido na borda de absorção \mathbf{K} de um átomo absorvedor do tipo i e um átomo retroespalhador do tipo j pode ser escrito como

$$\chi_{ij}(k, T) = \frac{S_0^2}{k} \text{Im} \left[f_j e^{2i\delta(k)} \int_0^\infty 4\pi r^2 c_j \rho_0 g_{ij}(r, T) \frac{e^{-2r/L}}{r^2} e^{2ikr} dr \right] \quad (2.13)$$

onde S_0^2 é o fator de amplitude associado com processos intrínsecos que contribuem para o processo de absorção, mas não para EXAFS, $f_j(k)$ é o fator de retroespalhamento complexo, $\delta(k)$ é a fase associada com o átomo absorvedor, L é o caminho livre médio, T é a temperatura e k é o momento do fotoelétron arrancado do átomo absorvedor, dado por

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(E - E_{\mathbf{K}})} \quad (2.14)$$

onde m_e é a massa de repouso do elétron, E é a energia do fóton incidente, $\hbar = 2\pi\hbar$ é a constante de Planck, e $E_{\mathbf{K}}$ é a energia de ligação do elétron na borda \mathbf{K} . Note que, numa experiência envolvendo a técnica EXAFS numa dada temperatura, são obtidas justamente as funções $\chi_{ij}(k, T)$. Assim, experimentalmente pode-se ter acesso aos fatores de estrutura totais, mediante medidas DRX (eq. 2.11), ou ao sinal EXAFS (eq. 2.13), e nos dois casos, as funções $S(K)$ ou $\chi_{ij}(k, T)$ são conectadas às funções $g_{ij}(r)$. Portanto, é possível determinar $g_{ij}(r)$ a partir de dados experimentais, e, se as funções $g_{ij}(r)$ forem conhecidas, a estrutura do material, e parâmetros estruturais como números médios de coordenação, distâncias interatômicas médias, desordens estruturais e assimetrias podem ser obtidos.

Será apresentado em seguida os detalhes dos cálculos necessários para desenvolver o método de expansão de cumulantes, que pode ser utilizado para analisar dados EXAFS quando há desordens moderadas, e fornece informações estruturais e térmicas. É interessante introduzir as funções de distribuições radiais (RDF), dadas por

$$\text{RDF}_{ij}(r, T) = \varrho_{ij}(r, T) = 4\pi r^2 c_j \rho_0 g_{ij}(r, T) \quad (2.15)$$

Definindo agora as funções RDF normalizadas como

$$\eta_{ij}(r, T) = \frac{\varrho_{ij}(r, T)}{N_{ij}} \quad (2.16)$$

onde N_{ij} são os números de coordenação médios para átomos primeiros-vizinhos, temos, usando a eq. 2.16 na eq. 2.13,

$$\chi_{ij}(k, T) = \frac{S_0^2 N_{ij}}{k} \text{Im} \left[f_j e^{2i\delta(k)} \int_0^\infty \eta_{ij}(r, T) \frac{e^{-2r/L}}{r^2} e^{2ikr} dr \right] \quad (2.17)$$

É importante ressaltar que as distâncias interatômicas r_{ij} são distribuídas conforme a distribuição $\varrho_{ij}(r, T)$ (ou $g_{ij}(r)$), mas em uma medida EXAFS, os fotoelétrons, que possuem um livre caminho médio L , seguem uma distribuição efetiva $\Upsilon_{ij}(r, T, L)$ devido ao fato de a onda de matéria do fotoelétron se propagar como uma onda esférica, cuja amplitude diminui com r . Além disso, o livre caminho médio do fotoelétron é finito. A distribuição efetiva destas distâncias é dada por

$$\Upsilon_{ij}(r, T, L) = \eta_{ij}(r, T) \frac{e^{-2r/L}}{r^2} \quad (2.18)$$

Note que $\Upsilon_{ij}(r, T, L)$ não está normalizada.

Definimos agora a função característica

$$\Lambda(k, T) = \int_0^\infty \eta_{ij}(r, T) e^{2ikr} dr \quad (2.19)$$

Ela pode ser considerada como sendo o valor médio de e^{2ikr} . Tal função pode ser expandida em série de potência dos momentos $\langle r^n \rangle$ como (notando que $\langle 1 \rangle = 1$):

$$\begin{aligned} \Lambda_{ij}(k, T, L) = \langle e^{2ikr} \rangle_\eta &= \left\langle \left(1 + 2ikr + \frac{(2ikr)^2 r^2}{2!} + \frac{(2ikr)^3 r^3}{3!} + \dots \right) \right\rangle \\ &= 1 + 2ik \langle r \rangle + \frac{(2ik)^2}{2!} \langle r^2 \rangle + \frac{(2ik)^3}{3!} \langle r^3 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (2.20)$$

A função característica também pode ser escrita em termos de cumulantes C_n^* através de:

$$\begin{aligned} \Lambda(k, T, L) = \langle e^{2ikr} \rangle_\eta &= \exp \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2ik)^n}{n!} C_n^* \right] \\ &= \exp \left[C_0^* + 2ikC_1^* + \frac{(2ik)^2 C_2^*}{2!} + \frac{(2ik)^3 C_3^*}{3!} + \dots \right] \\ &= e^{C_0^*} \exp \left[2ikC_1^* + \frac{(2ikr)^2 C_2^*}{2!} + \frac{(2ik)^3 C_3^*}{3!} + \dots \right] \end{aligned} \quad (2.21)$$

Comparando 2.20 e 2.21, os cumulantes são dados por

$$C_0^* = 0 \quad (2.22a)$$

$$C_1^* = \langle r \rangle \quad (2.22b)$$

$$C_2^* = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2 = \langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle \quad (2.22c)$$

$$C_3^* = \langle r^3 \rangle - 3\langle r \rangle \langle r^2 \rangle + 2\langle r \rangle^3 = \langle (r - \langle r \rangle)^3 \rangle \quad (2.22d)$$

$$\vdots$$

$$C_n^* = \langle (r - \langle r \rangle)^n \rangle, n \geq 2 \quad (2.22e)$$

Definindo a função

$$\varsigma(r, k, L) = \frac{e^{-2r/L}}{r^2} e^{2ikr} \quad (2.23)$$

e a variável $z = r - \langle r \rangle_\eta = r - C_1^* = r - R$, de forma que a eq. 2.23 pode ser reescrita considerando a série de Taylor até terceira ordem em z , temos

$$\begin{aligned} \varsigma &= \frac{e^{-2(z+R)/L}}{(z+R)^2} e^{2ik(z+R)} \\ &= \frac{e^{-2R/L}}{R^2} e^{2ikR} \left\{ 1 - \left[\frac{2}{R} + \frac{2}{L} \right] z + \left[\frac{3}{R^2} + \frac{4}{RL} + \frac{2}{L^2} \right] z^2 \right\} \\ &= \frac{e^{-2R/L}}{R^2} e^{2ikR} \left\{ \left[\frac{4}{3L^3} + \frac{4}{RL^2} + \frac{6}{LR^2} + \frac{4}{R^3} \right] z^3 + \dots \right\} e^{2ikz} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Calculando agora o valor médio $\langle \varsigma \rangle_\eta$ com respeito a distribuição real η_{ij} dada pela eq. 2.16, temos

$$\begin{aligned} \langle \varsigma \rangle_\eta &= \frac{e^{-2R/L}}{R^2} e^{2ikR} \left\{ \int \eta_{ij} e^{2ikz} dz - \left[\frac{2}{R} + \frac{2}{L} \right] \int \eta_{ij} z e^{2ikz} dz \right\} \\ &\quad + \frac{e^{-2R/L}}{R^2} e^{2ikR} \left\{ \left[\frac{3}{R^2} + \frac{4}{RL} + \frac{2}{L^2} \right] \int \eta_{ij} z^2 e^{2ikz} dz \right\} \\ &\quad + \frac{e^{-2R/L}}{R^2} e^{2ikR} \left\{ - \left[\frac{4}{3L^3} + \frac{4}{RL^2} + \frac{6}{LR^2} + \frac{4}{R^3} \right] \int \eta_{ij} z^3 e^{2ikz} dz + \dots \right\} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Levando em consideração que

$$\frac{d^n}{dk^n} (e^{2ikz}) = (2iz)^n e^{2ikz} \quad (2.26)$$

e que

$$\langle e^{2ikr} \rangle_\eta = \int_0^\infty \eta_{ij}(r) e^{2ikr} dr \quad (2.27)$$

vemos que a eq. 2.24 se torna

$$\begin{aligned} \langle \varsigma(r, k, L) \rangle_\eta &= \frac{e^{-2R/L} e^{2ikR}}{R^2} \left\{ e^{-2ikR} \langle e^{2ikr} \rangle_\eta - i \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{L} \right] \frac{d}{dk} \left[e^{-2ikR} \langle e^{2ikr} \rangle_\eta \right] \right\} \\ &\quad + \frac{e^{-2R/L} e^{2ikR}}{R^2} \left\{ -\frac{1}{4} \left[\frac{3}{R^2} + \frac{4}{RL} + \frac{2}{L^2} \right] \frac{d^2}{dk^2} \left[e^{-2ikR} \langle e^{2ikr} \rangle_\eta \right] \right\} \\ &\quad + \frac{e^{-2R/L} e^{2ikR}}{R^2} \left\{ -\frac{i}{8} \left[\frac{4}{3L^3} + \frac{4}{RL^2} + \frac{6}{LR^2} + \frac{4}{R^3} \right] \frac{d^3}{dk^3} \left[e^{-2ikR} \langle e^{2ikr} \rangle_\eta \right] + \dots \right\} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Agora, utilizando as eqs. 2.21 e 2.23, e considerando $C_1^* = R$, obtemos

$$e^{-2ikR} \langle e^{2ikr} \rangle_\eta = \exp \left[-2k^2 C_2^* - \frac{4k^3 C_3^*}{3} + \frac{2k^4 C_4^*}{3} + \dots \right] \quad (2.29)$$

Substituindo a eq. 2.29 na eq. 2.28 e considerando apenas os termos principais da expansão temos

$$\begin{aligned} \langle \varsigma(r, k, L) \rangle_\rho &= \frac{e^{-2R/L}}{R^2} \left\{ 1 - 4i \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{L} C_2^* k \right] \right\} \\ &\quad \times \exp \left[2ik C_1^* - 2k^2 C_2^* - \frac{4ik^3 C_3^*}{3} + \frac{2k^4 C_4^*}{3} + \dots \right] \end{aligned} \quad (2.30)$$

Em primeira ordem,

$$1 - 4i \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{L} C_2^* k \right] = \exp \left\{ -4i \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{L} C_2^* k \right] \right\}$$

de forma que, com algumas manipulações algébricas na eq. 2.30, esta pode ser substituída na eq. 2.17, e, definindo $f_i = \mathcal{F}_i e^{i\phi}$, a equação de EXAFS pode ser escrita como

$$\chi_{ij}(k, T) = A_j(k) \text{Im} \left\{ e^{i\Phi_j(k)} \right\} \quad (2.31)$$

onde a amplitude $A_j(k)$ é dada por

$$A_j(k) = \frac{S_0^2 N_{ij} \mathcal{F}_j}{k R^2} e^{\left[-2C_2^* k^2 + \frac{2C_4^*}{3} k^4 + \dots\right]} \quad (2.32)$$

e a fase Φ_j vale

$$\Phi_j(k) = \phi_j + 2\delta(k) + 2\left[C_1^* - 2\left(\frac{1}{L} + \frac{1}{R}\right)C_2^*\right]k - \frac{4C_3^*}{3}k^3 + \dots \quad (2.33)$$

As eqs 2.31–2.33 fornecem a expansão em cumulantes para o sinal EXAFS. Vale ressaltar que os C_n^* são os cumulantes das distribuições $\eta_{ij}(r)$. Definindo uma função

$$\Xi_{ij}(k, T, L) = \int_0^\infty \eta_{ij}(r, T) \frac{e^{-2r/L}}{r^2} e^{2ikr} dr = \int_0^\infty \Upsilon_{ij}(k, T, L) e^{2ikr} dr = A \langle e^{2ikr} \rangle_\Upsilon \quad (2.34)$$

onde $A = \int_0^\infty \Upsilon e^{2ikr} dr$, podemos expandir $\langle e^{2ikr} \rangle_\Upsilon$ em termos de cumulantes C_n , de forma que

$$\Xi_{ij}(k, T, L) = A \langle e^{2ikr} \rangle_\Upsilon = A e^{C_0^*} \exp\left[2ikC_1 + \frac{(2ik)^2 C_2}{2!} + \frac{(2ik)^3 C_3}{3!} + \dots\right] \quad (2.35)$$

Comparando a eq. 2.30 com as eqs. 2.34 e 2.35, obtemos

$$e^{C_0} = \frac{e^{-2R/L}}{AR^2} \quad (2.36a)$$

$$C_1 = C_1^* - 2\frac{C_2^*}{C_1^*} \left(1 + \frac{C_1^*}{L}\right) \quad (2.36b)$$

$$C_2 = C_2^* \quad (2.36c)$$

$$C_3 = C_3^* \quad (2.36d)$$

⋮

$$C_n = C_n^*, \quad n \geq 2 \quad (2.36e)$$

Assim, os cumulantes C_1 e C_1^* são diferentes, de acordo com a eq. 2.36b. Porém, os cumulantes de ordens superiores são iguais, considerando a aproximação feita. Se for usado o chamado método da razão [60, 61, 62] para análise de dados EXAFS,

os cumulantes C_n são obtidos, e é preciso, a partir deles, determinar os cumulantes C_n^* . Quando um ajuste EXAFS é realizado utilizando as eqs. 2.31–2.33 diretamente em programas como os da suíte IFEFFIT [63], os cumulantes C_n^* são diretamente obtidos, e esse será o método que usaremos neste trabalho.

Outro ponto importante é que se pode pensar na eq. 2.19 como sendo a transformada de Fourier de $\eta_{ij}(r, T)$, de modo que a transformada inversa é dada por

$$\eta_{ij}(r, T) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \Lambda_{ij}(r, T) e^{-2ikr} dk \quad (2.37)$$

e, usando as eqs. 2.15, 2.16 e 2.21, podemos reescrever a eq. 2.37 em termos das funções $g_{ij}(r)$, ou seja,

$$g_{ij}(r, T) = \frac{N_{ij}}{2\pi^2 c_j \rho_0 r^2} \int_0^\infty e^{\left[2ikC_1^* + \frac{(2ik)^2 C_2^*}{2!} + \frac{(2ik)^3 C_3^*}{3!} \right]} e^{-2ikr} dk \quad (2.38)$$

A eq. 2.38 permite reconstruir as funções $g_{ij}(r)$ a partir dos dados obtidos das análises EXAFS usando o método de expansão em cumulantes. Assim, desejamos obter os cumulantes C_n^* . Em particular, C_1^* representa a distância interatômica média, C_2^* (também conhecido como fator de Debye-Waller) está relacionado com a desordem e C_3^* mede a assimetria das funções de distribuição $g_{ij}(r)$ e pode ser associada com a anamonicidade de um potencial interatômico efetivo dado por

$$V(r) \simeq k_e(r - r_0)^2 - k_3(r - r_0)^3 \quad (2.39)$$

onde r_0 é a posição onde ocorre o mínimo de $V(r)$, k_e é uma constante de mola efetiva e k_3 é um parâmetro que mede a anarmonicidade do potencial. É comum considerar as dependências com a temperatura de C_2 baseadas no modelo de Einstein ou Debye [64, 65, 66, 67]. Considerando o modelo de Einstein, C_2 é dado por

$$C_2^E = C_{2,T}^E + C_{2,est}^E = \frac{\hbar^2}{2\mu k_B \Theta_E} \coth\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right) + C_{2,est}^E \quad (2.40)$$

onde Θ_E é a temperatura de Einstein associada com as vibrações paralelas às ligações, $\omega_E = k_B \Theta_E / \hbar$ é a frequência angular de Einstein, μ é a massa reduzida para um par absorvedor-espalhador, $k_e^E = \mu \omega_E^2$, k_B é a constante de Boltzmann e $C_{2,est}^E$ é a contribuição estática ou estrutural (independente da temperatura) para a desordem, no modelo de Einstein. Para o modelo de Debye, o cumulante C_2 é dado por

$$C_2^D = C_{2,T}^D + C_{2,est}^D = \frac{3\hbar^2}{\mu k_B \Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D} T \left[1 - \frac{\text{sen}(k_D r \frac{T}{\Theta_D})}{k_D r \frac{T}{\Theta_D}} \right] \coth\left(\frac{\Theta_D}{2T}\right) dT + C_{2,T}^D \quad (2.41)$$

onde $k_D = (6\rho_0\pi^2)^{1/3}$, Θ_D é a temperatura de Debye, e $C_{2,T}^D$ é a contribuição estática para a desordem no modelo de Debye. Considerando o modelo de Einstein, também utiliza-se a seguinte expressão para C_3

$$C_3^E = \frac{k_3 \hbar^6}{\mu^3 k_B^4 \Theta_E^4} \left\{ \frac{3}{2} \left[\coth\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right) \right]^2 - 1 \right\} + C_{3,est}^E \quad (2.42)$$

onde $C_{3,est}^E$ é a contribuição estática ou estrutural para a assimetria da distribuição. Se tivermos medidas EXAFS em função da temperatura, utilizando estes modelos é possível obter os cumulantes e, a partir deles, reconstruir as funções $g_{ij}(r)$ por meio da eq. 2.38. Para o material que possui apenas ordem de curto alcance, apenas uma camada de coordenação, denominada primeira camada de coordenação, é obtida pela reconstrução das funções $g_{ij}(r)$. Observando mudanças nas intensidades do pico referente a primeira camada de coordenação, para diferentes valores de temperatura, é possível associar a mudanças estruturais do material. Se por exemplo os picos ficarem mais intensos com a diminuição da temperatura, é possível inferir que a desordem estrutural do material diminuiu nessas condições. Esse procedimento de análise foi realizado e os dados são apresentados na seção 4.2.

2.2 Caracterização Térmica

Nesta sessão serão descritos aspectos relevantes relacionados à técnica de análise de propriedades térmicas utilizada neste trabalho. A técnica DSC (calorimetria de varredura diferencial) permite obter termogramas que fornecem informações sobre cristalização, fusão, transição vítrea, temperaturas de cristalização, energias de ativação, etc. Um DSC característico é apresentado na figura 2.3. Dele, informações como temperaturas de transição vítrea (T_g) (temperatura associada ao processo de transição do estado vítreo do material para o estado elastomérico, característico de materiais amorfos), de cristalização (T_c), de pico de cristalização (T_p) são extraídas diretamente, permitindo obter grandezas como as energias de ativação para os processos térmicos e ordem de reação.

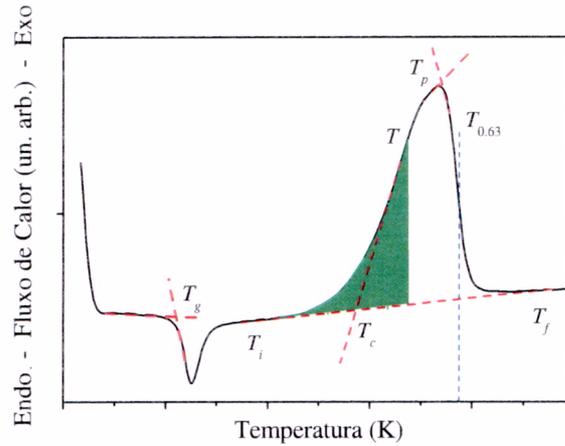


Figura 2.3: Diagrama esquemático de uma medida de DSC. T_g é a temperatura de transição vítrea, T_i é a temperatura de início de cristalização, T_c é a temperatura de cristalização, T representa uma temperatura qualquer pertencente ao processo de cristalização, T_p é a temperatura de pico de cristalização, $T_{0,63}$ temperatura correspondente a 63% da área da curva de cristalização, T_f temperatura de fim de cristalização

Para análise de dados calorimétricos, dois métodos complementares entre si serão utilizados, a saber, o método de Kissinger [68] e o método de Afify [69]. A descrição teórica destes é apresentada em seguida.

2.2.1 Método de Kissinger

Eventos térmicos como cristalização e transição vítrea são indicados num termograma por deflexões ou picos. Se uma reação de transformação ocorre devido a um evento térmico a uma taxa dependente da temperatura, a posição do pico variará com a taxa de aquecimento. Para estudar estas reações, vamos definir a como sendo a fração de material reagido num dado instante t , cuja taxa de variação em relação ao tempo pode ser descrita pela equação

$$\frac{da}{dt} = k(1 - a)^{n_0} \quad (2.43)$$

onde k é a taxa de reação e n_0 a ordem empírica de reação. Podemos também definir k pela equação de Arrhenius [70], que relaciona a dependência da taxa de reação de uma substância com a temperatura. A equação de Arrhenius é

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.44)$$

onde k_0 é o coeficiente pré-exponencial da taxa de reação, E é a energia de ativação, T é a temperatura, e R é a constante dos gases ideais ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$). Kissinger [68] propôs que a taxa de reação alcança o máximo na temperatura onde ocorrer a deflexão ou o pico. Para uma cristalização, este evento ocorre em $T = T_p$, e para uma transição vítrea, em T_g . Com esta consideração, derivando a eq. 2.43 em relação ao tempo, substituindo nesta a eq. 2.44 e igualando a zero, obtemos

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{da}{dt} \right) = \left\{ k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{E}{RT^2} \right) (1-a)^{n_0} \right\} \frac{dT}{dt} - \left\{ n_0 (1-a)^{(n_0-1)} k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \right\} \frac{da}{dt} = 0 \quad (2.45)$$

Fazendo agora a consideração de $n_0(1-a)^{(n_0-1)} \approx 1$, para maiores detalhes veja [68] para n_0 constante durante toda a reação, definindo a taxa aquecimento como sendo $dT/dt = \Phi_0$, e fazendo algumas simplificações de termos, obtemos a seguinte relação:

$$\frac{\Phi_0}{T^2} = \frac{Rk_0}{E} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.46)$$

que pode ser escrita como

$$\ln \left(\frac{\Phi_0}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{k_0 R}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (2.47)$$

Ao construir o gráfico $\ln(\Phi_0/T^2)$ versus $1/T$, é possível obter uma reta, e pelo coeficiente angular obtém-se a energia de ativação dos processos de transição vítrea E_g e cristalização E_c por meio do método de Kissinger. Vejamos agora o outro método de análise de dados térmicos.

2.2.2 Método de Afify

Um segundo método que pode ser utilizado para comparação com os resultados obtidos pelo método de Kissinger, bem como para obter informações térmicas adicionais, é descrito por Afify [69]. Neste caso, os eventos de cristalização em um material são analisados considerando a teoria de transformação cinética desenvolvida por Johnson, Mehl e Avrami [71, 72], que definem a fração volumétrica transformada α em função do tempo pela relação:

$$\alpha = 1 - \exp [-(kt)^{n_0}] \quad (2.48)$$

que pode ser reescrita como

$$\ln(1 - \alpha) = -(kt)^{n_0} \quad (2.49)$$

onde k é dado pela eq. 2.44, e n_0 é a ordem empírica de reação. Durante uma varredura térmica, as medidas de fluxo de calor são feitas em função da temperatura e do tempo, então cada temperatura medida tem um instante de tempo associado. Na cristalização a fração volumétrica transformada é analisada entre um intervalo de temperatura inicial T_i e um intervalo de temperatura final T_f conforme ilustrado na figura 2.3. Para $kt = 1$, a eq. 2.49 torna-se independente de n , que é um parâmetro indeterminado do sistema. Neste caso, obtém-se $\ln(1 - \alpha) = -1$, ou ainda, temos que α tem o valor especial $\alpha = 1 - e^{-1} \approx 0,63$. Logo, com estas condições, a eq. 2.44 fica

$$k_{0,63} = k_0 e^{-\frac{E}{RT_{0,63}}} \quad (2.50)$$

onde $T_{0,63}$ representa a temperatura correspondente a $\alpha = 0,63$, ou seja, a temperatura onde já ocorreu 63% da reação de cristalização (ilustrada na fig. 2.3).

Para determinar a energia de ativação de cristalização pelo método de Afify, obtemos $T_{0,63}$ e, conseqüentemente, o instante de tempo $t_{0,63}$ em que esta temperatura ocorre, através da técnica de áreas parciais descrita em [73]. O valor da área total A_{tot} entre as temperaturas T_i e T_f é utilizado para normalizar áreas em qualquer ponto da curva. Para uma dada temperatura T , a área sob a curva é dada por $A(T)$ (conforme ilustrada pela área em verde na figura 2.3), e, então, definimos uma função dada por $f(T) = A(T)/A_{tot}$, que representa a área parcial em função de T . Esta função é proporcional à fração de volume transformado durante a cristalização. Desta relação é possível obter a fração volumétrica transformada $\alpha_{0,63}$ e, conseqüentemente, $k_{0,63}$. De posse destes dados, com a equação

$$\ln(k_{0,63}) = \ln(k_0) - \frac{E_c}{RT_{0,63}} \quad (2.51)$$

é possível construir o gráfico $\ln k_{0,63} \times 1/T_{0,63}$, e, pela linearização deste, obtemos o coeficiente angular que fornece a energia de ativação de cristalização.

A ordem de reação pode ser também obtida através da eq. 2.49 quando escrita como

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n_0 \ln(k) + n_0 \ln(t) \quad (2.52)$$

A uma dada temperatura fixa, k é constante, e a relação entre $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ e $\ln(t)$ fornece a ordem de reação n_0 . Desta forma, determinando-se α e t para um dado valor de temperatura, para diferentes termogramas, construímos o gráfico $\ln[-\ln(1 - \alpha)] \times \ln(t)$, e então, obtemos n_0 pela linearização da curva obtida.

Além da caracterização térmica descrita acima, obtivemos também propriedades fototérmicas da liga GaSe₉, por meio do efeito fotoacústico, como descrevemos em seguida.

2.3 Caracterização Fototérmica

O efeito fotoacústico consiste na geração de um sinal acústico em um gás dentro de uma célula fechada, devido à absorção de radiação modulada por uma amostra contida dentro da célula. A amostra ao absorver radiação pode ter seus níveis internos de energia excitados, que ao decaírem de forma não radiativa acarretam em um aquecimento periódico local. O calor gerado difunde-se através do material dando origem a uma onda térmica que se propaga por esta atingindo a interface amostra-gás. O sinal acústico é gerado principalmente pela transferência de calor da amostra para o gás, com o consequente aquecimento do gás. A camada de gás aquecida expande-se, criando a onda acústica no interior da célula. Os outros mecanismos de geração da onda acústica estão associados com a expansão térmica que a própria amostra pode sofrer ao ser aquecida pela radiação. Como os sinais detectados são proporcionais à conversão da energia absorvida em calor, o efeito fotoacústico pode ser utilizado para investigar propriedades fototérmicas como a difusividade α_S , a condutividade κ e a efusividade e térmicas de uma substância. Este efeito pode ser utilizado em diversas configurações experimentais e, para esta pesquisa, utilizamos a configuração conhecida como Célula Fotoacústica Aberta (*OPC-Open Photoacoustic Cell*).

Na configuração OPC, conforme ilustrado na figura 2.4, uma amostra planar (com área da superfície conhecida, e espessura constante) é fixada à célula fotoacústica (FA), que geralmente é um microfone, selando este, enquanto a outra superfície

da amostra é iluminada pela luz proveniente de uma fonte de luz (lâmpada ou laser). Esta luz é modulada numa certa frequência f . Esta configuração é denominada iluminação traseira, e, neste caso, a OPC está operando no modo de transmissão, pois o calor gerado na superfície iluminada passa pela amostra (com espessura l_S) antes de alcançar o gás na câmara FA. O fluxo de calor no interior da amostra é afetado pela sua difusividade térmica (α_S), e o sinal fotoacústico depende deste e de outros parâmetros da amostra e da célula FA [74, 75, 76, 77, 78]. A transferência de calor modulado para o gás gera flutuações de pressão dentro da célula FA, atuando no diafragma do microfone e produzindo um sinal elétrico, o qual é amplificado e gravado para posterior análise. Então, a amplitude S do sinal fotoacústico pode ser interpretada de acordo com os efeitos térmicos presentes na amostra. Os mais comuns são difusão térmica (DT) e flexão termoelástica (FTE), de acordo com o efeito que for dominante para uma dada faixa de frequência [74, 76, 77, 78]. Da análise da amplitude obtida como função da frequência modulada f , a difusividade térmica pode ser obtida.

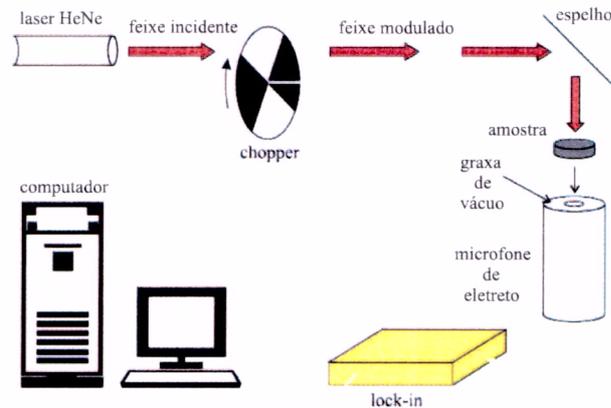


Figura 2.4: Configuração experimental para medidas de difusividade térmica utilizando o método OPC.

A flexão termoelástica ocorre pelo gradiente de temperatura na direção normal à superfície da amostra (z ou eixo de espessura), o qual produz uma expansão térmica dependente de z ao longo da direção radial. Este efeito, por sua vez, induz uma flexão da amostra na direção z que age como um pistão [76, 77, 78], e produz uma contribuição para o sinal fotoacústico, relevante em frequências superiores àquelas onde o efeito de difusão térmica domina. A contribuição destes efeitos para

a pressão é obtida resolvendo as equações de condução de calor [79, 76, 77], o que resulta em

$$P = e^{i\omega t} \left\{ \frac{D_1}{\sigma_S \sigma_g} \frac{1}{\sinh(l_S \sigma_S)} + \frac{D_1 D_2}{\sigma_S^2 \sigma_g} \sqrt{\frac{\alpha_S}{\alpha_g}} \left[\frac{\cosh(l_S \sigma_S) - (l_S \sigma_S / 2) \sinh(l_S \sigma_S) - 1}{\sinh(l_S \sigma_S)} \right] \right\} \quad (2.53)$$

onde α_S e α_g são as difusividades térmicas da amostra e do gás na câmara do microfone (no caso usamos ar onde $\alpha_g = 2,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$), respectivamente, $\omega = 2\pi f$, e

$$D_1 = \frac{\gamma P_0 \beta_S I_0}{T_0 l_g \kappa_S} \quad D_2 = \frac{3R_S^4 T_0 \alpha_T}{R_0^2 l_S^3} \quad (2.54a)$$

$$\sigma_S = (1 + i)a_S \quad \sigma_g = (1 + i)a_g \quad (2.54b)$$

$$a_S = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_S}} \quad a_g = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_g}} \quad (2.54c)$$

em que $i = \sqrt{-1}$, $\gamma = c_P/c_v$ é a razão entre os calores específicos do gás a pressão e volume constantes, respectivamente, P_0 e T_0 são a pressão e temperatura ambientes, respectivamente, R_S , β_S e κ_S são o raio, o coeficiente de absorção superficial, e a condutividade térmica da amostra, l_g e R_g são a espessura e o raio da célula FA, respectivamente, α_T é o coeficiente de expansão da amostra, e I_0 é a intensidade da luz incidente. D_1 é o coeficiente de difusão térmica e D_2 é o coeficiente termoelástico. A amplitude S da OPC é obtida da equação 2.53 por meio de $S = \sqrt{PP^*} = \sqrt{[\Re(P)]^2 + [\Im(P)]^2}$. O primeiro termo na eq. 2.53 deve-se à contribuição da difusão de calor para as flutuações de pressão, o qual é importante para modulação de baixas frequências. Em altas frequências, o segundo termo, associado com a contribuição termoelástica para a pressão, torna-se dominante, e regimes de frequências distintas podem ser identificados na amplitude S da OPC. Por meio de uma ajuste dos dados obtidos utilizando a eq. 2.53 é possível obter a difusividade térmica α_S da amostra em estudo, o que foi feito para a liga GaSe₉, na forma de pastilha.

2.4 Caracterização Eletrônica

Para realizar a caracterização eletrônica utiliza-se a técnica de XPS [80]. A técnica de XPS utiliza fotoionização e análise da dispersão de energia do fotoelétron emitido para estudar a composição e o estado eletrônico da superfície de uma material. Onde é medido o número de fotoelétrons emitidos em função da energia cinética E_C destes. A medida da energia cinética E_C do fotoelétron ejetado fornece informação do estado ligado do elétron no átomo. Em primeira aproximação pode-se escrever como:

$$E_C = h\nu - E_B - E_{FT} \quad (2.55)$$

em que $h\nu$ representa a energia do fóton incidente, E_B a energia de ligação (*Binding Energy*), E_{FT} é a função trabalho do analisador. Deve-se notar aqui que esta função trabalho do analisador pode ser compensada pelo sistema.

Ambos, nível interno e banda de valência são investigados. O elétron da camada mais interna de um elemento atômico tem uma energia de ligação única, como se fosse sua impressão digital. Para cada elemento químico existirá uma energia de ligação característica associada ao orbital atômico onde está o elétron que será ejetado. Assim, no espectro, nos valores de energia correspondentes a energia do orbital de um elemento químico, surgirão picos pelo aumento do número de fotoelétrons emitidos. As informações extraídas através de picos que exibem três parâmetros básicos: energia (posição do pico), intensidade e forma do pico. Por XPS investiga-se a composição química dos elementos, a energia da banda de valência entre outras características. A determinação da estrutura eletrônica dos materiais é importante para compreensão das propriedades eletrônicas e aplicação tecnológica destes.

2.5 Caracterização Ótica

A caracterização ótica dos materiais foi feita por meio de medidas de transmitância e absorvância. Para determinação do índice de refração e do coeficiente de absorção, utilizamos os dados de transmitância em uma rotina computacional baseada no método de Cisneros [81]. Este método é fundamentado na solução completa das equações de Maxwell para filmes homogêneos absorvedores sob um substrato espesso transparente. Os máximos e mínimos na curva de transmitância, na região

transparente e fracamente absorvedora para energias abaixo do *gap* do material, são utilizadas na rotina para determinar a dispersão no índice de refração e a espessura do filme. A sequência para obtenção destes parâmetros é descrita a seguir.

A rotina utiliza os valores de transmitância nos extremos para determinar o coeficiente de extinção (pequeno) iterativamente, e refinar os valores do índice de refração obtidos usando a fórmula de filme transparente descrita em [82]. O conjunto de valores refinados do índice de refração correspondentes às energias nos extremos da transmitância, são utilizados no modelo do oscilador desenvolvido por Wemple e DiDomenico [83] no qual a dispersão do índice de refração está relacionada com a energia do fóton, de acordo com a interpolação da fórmula:

$$n^2(E) = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2} \quad (2.56)$$

onde os parâmetros E_0 e E_d são as energias do oscilador e dispersiva, respectivamente, e $E = h\nu$ é a energia do fóton incidente. Pode-se determinar estes parâmetros pela curva $[(n^2 - 1)^{-1} \times E^2]$. O índice de refração obtido é então extrapolado para a região de alta absorção, para desta forma, obter o coeficiente de extinção nesta região. O coeficiente de extinção é determinado usando o espectro de transmitância ótico, o índice de refração da extrapolação feita e da espessura determinada na região de baixa absorção. O método é baseado na dependência exponencial da transmitância com o coeficiente de extinção em um processo iterativo. A convergência rápida dos cálculos assegura precisão na determinação do coeficiente de absorção. Maiores detalhes do método usado podem ser encontrados em [81].

Um método direto para obtenção do *gap* ótico do material consiste em determinar o comprimento de onda na qual a extrapolação da linha de base cruza com a borda de absorção [84]. Entretanto mais informações podem ser obtidas usando a análise de McLean [85] para a borda de absorção. A absorbância A segue a equação

$$(AhE) = C(E - E_{gap})^{1/m} \quad (2.57)$$

onde C é uma constante. A análise é feita construindo o gráfico da equação 2.57 e determinando os valores experimentais de E_{gap} e m . Transição direta permitida possui $m = 2$, transição direta proibida tem $m = 2/3$, transição indireta permitida têm $m = 1/2$, e $m = 1/3$ está relacionado a transição indireta proibida.

2.6 Caracterização Elétrica

Para os dispositivos, medidas elétricas $I \times V$ foram realizadas, e, para estudar o transporte de corrente na interface metal-semicondutor, o modelo correspondente ao comportamento observado foi o de corrente limitada por tunelamento. Este modelo também é conhecido na literatura como injeção por Emissão de Campo. Fisicamente, o fenômeno consiste no tunelamento da barreira de potencial do eletrodo pelos portadores de carga para o semicondutor, devido a esta barreira ser muito alta. A corrente de tunelamento depende do formato da barreira, incluindo sua altura [86]. Fowler e Nordheim desenvolveram um modelo matemático entre a densidade de corrente J e o campo elétrico F , considerando uma barreira triangular, dado por

$$J \propto F^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}\phi^{\frac{3}{2}}}{3qhF}\right) \quad (2.58)$$

onde h e m^* são a constante de Planck e a massa efetiva do elétron, respectivamente, ϕ é a altura de barreira e q a carga do elétron.

De forma mais geral, a expressão 2.58 pode ser escrita em termos da corrente elétrica I e da tensão V , como:

$$I = A^* F^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}\phi^{\frac{3}{2}}}{3qhF}\right) \quad (2.59)$$

Assim, sendo $F = V/d$, e A^* uma constante de normalização, com alguma manipulação algébrica temos

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left(\frac{AA^*}{d}\right) - \left(\frac{8\pi\sqrt{2m^*}\phi^{\frac{3}{2}}}{3qh}\right)V^{-1} \quad (2.60)$$

Por esta expressão, em gráficos do tipo $\ln(I/V^2) \times (1/V)$, pelo coeficiente angular é possível obter a altura de barreira, visto este ser proporcional a ϕ . Um método de verificação da estimativa de altura de barreira, é possível por meio do coeficiente angular do gráfico $\ln(I/d^2) \times d$, o que requer medidas de corrente para vários valores de espessura.

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais

Para o estudo da liga GaSe_9 vamos empregar dois modos de produção, um para a liga na forma de pó e um para a liga na forma de filme. As ligas produzidas nestas duas formas serão investigadas por uma combinação de técnicas experimentais. Nas sessões deste capítulo será apresentado os métodos de fabricação e as técnicas experimentais utilizadas.

3.1 Métodos de Fabricação

Para produção de materiais, foram utilizadas técnicas específicas que forneceram ligas na forma de pós e filmes. Os métodos de fabricação adotados neste trabalho foram

1. Moagem Mecânica (MM), para os pós [87].
2. Evaporação, para os filmes.

esses métodos serão descritos a seguir.

3.1.1 Moagem Mecânica

Para a produção das ligas utilizamos o moinho planetário Fritsch Pulverisette 7 Premium Line que está disponível no nosso laboratório (Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais - LSCM). Os reagentes utilizados foram pós puros dos elementos selênio (Se - Aldrich, com pureza de $> 99,9\%$) e gálio (Ga - Aldrich, com

pureza de $> 99,9\%$), misturados na composição atômica GaSe₉. Os pós já pesados são colocadas em vasos de aço juntamente com 13 esferas de aço de 9,5 mm de diâmetro, sob atmosfera de argônio para evitar oxidação. A razão entre a massa total das esferas e a massa dos pós foi escolhida como sendo de 10:1. O moinho foi programado para operar com 400 rpm, com ciclos de quinze minutos de rotação e dez minutos de pausa. Foram retiradas amostras após 15 h de moagem, que foram analisadas pelas técnicas que serão descritas posteriormente.

3.1.2 Evaporação Térmica

A partir da liga GaSe₉ obtida pelo processo anterior de MM, na forma de pó, produzimos filmes finos por meio da técnica de evaporação por cadinho resistivo utilizando a Evaporadora VGB500, da Siemens e Halske, instalada no Laboratório de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos I (GOOD), situado no departamento de Física da UFPR, sob responsabilidade do prof. Ivo Alexandre Hümmelgen.

Para a evaporação, inicialmente colocamos, dentro de um cadinho de tântalo, pó da liga GaSe₉, cuja massa é escolhida de acordo com a espessura que se quer para o filme. O cadinho é colocado dentro da evaporadora e preso num suporte que fica a 9,5 cm de distância dos substratos, que estão presos em um suporte metálico na evaporadora. Fechando a evaporadora inicia-se o processo de evacuação até que a pressão na câmara atinja 10^{-5} Torr. Quando esta pressão é atingida, passa-se corrente elétrica pelo cadinho até ele incandescer, o pó aquecido evapora, se deposita sobre o substrato formando o filme fino.

De acordo com as características de cada medida experimental, diferentes substratos são necessários. Por causa disso, foram utilizados os seguintes substratos:

- Lâminas de vidro com 1 mm de espessura, limpos por banhos ultrassônicos sequenciais de 15 min em solução contendo ácido sulfúrico e ácido nítrico, misturados a 50% de volume, e mais três sessões de banhos ultrassônicos de água deionizada ultra-pura (Milli Q), usada para medidas de transmitância e reflectância.
- Sílica com espessura de 0,5 mm, com processo de limpeza análogo ao das lâminas de vidro, usada para medidas de transmitância e reflectância.
- Quartzo, com 1 mm de espessura, limpos por banhos sequenciais de 15 min

em acetona, isopropanol e água deionizada (Milli Q) usada para medidas de transmitância e reflectância.

- Silício tipo **n**, com espessura de 0,5 mm, submetido a um processo de limpeza análogo ao do quartzo. Em seguida, para remoção de óxido de silício, as lâminas foram imersas em solução de ácido fluorídrico (HF) dissolvida em água deionizada (Milli Q) a uma concentração de 5%, usadas para medidas de XPS e transmitância e reflectância.
- Lâminas de vidro com filme condutor de óxido de estanho dopado com índio (ITO), são utilizadas, sendo corroído parte do filme condutor. Para isto é aplicado pó de zinco [88] (diluído em água deionizada até formar uma pasta) em parte do substrato e a parte do substrato não corroída é coberta com esmalte para evitar danificação. Seca-se a camada de sulfato de zinco, na sequência faz-se a imersão da lâmina em solução de ácido clorídrico diluído em água deionizada a uma concentração de 50%. Utiliza-se ainda água deionizada para retirar excesso do ácido, repetindo este procedimento por três vezes, então retira-se o esmalte com acetona do substrato. O procedimento de limpeza é análogo ao do quartzo. As lâminas foram usadas para medidas elétricas. ao procedimento descrito para o ITO, usadas para medidas elétricas.

3.2 Técnicas de Análise

As técnicas experimentais adotadas neste trabalho foram difração de raios-x EXAFS, para determinação de propriedades estruturais, calorimetria de varredura diferencial, o efeito fotoacústico para determinação de propriedades térmicas e fototérmicas, espectroscopia de fotoemissão, para estudo de propriedades eletrônicas, espectroscopia de transmitância e absorbância, para estudo das características óticas, e medidas de $I \times V$ com e sem luz, para propriedades elétricas. Algumas destas técnicas foram utilizadas apenas para pós e outras para filmes, devido às características de cada técnica. Os procedimentos experimentais utilizados são descritos a seguir.

3.2.1 Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X dos pós foram feitas na linha D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS). Foi utilizado o monocromador

Si (111) e um analisador de Ge (111) no feixe difratado, realizando as medidas em temperatura ambiente na configuração θ - 2θ . A energia do feixe incidente foi de 10,3 eV ($\lambda = 1,204 \text{ \AA}$). A seção transversal do feixe foi de $1 \times 4 \text{ mm}^2$ ($h \times v$). A energia e a corrente média do anel de armazenagem foram de 1,37 GeV e 190 mA, respectivamente.

3.2.2 EXAFS

As medidas EXAFS da liga GaSe₉ na forma de pó foram feitas na linha D04B-XAFS1 do LNLS. Medimos a liga no modo transmissão, onde o feixe proveniente do anel passa, em sequência, por três câmaras de ionização, as câmaras 1, 2 e 3. A amostra do material a ser medido, previamente preparada colocando o pó em uma membrana porosa (Millipore, tamanho de poro 0,2 μm) é colocada dentro de um criostato, que funciona com ciclo de hélio e fica entre as câmaras 1 e 2. Quando usada, uma amostra de referência é colocada entre as câmaras 2 e 3. Quando o feixe atravessa a primeira câmara de ionização é detectada a intensidade I_0 com que este chega na amostra da liga GaSe₉. Ao ser transmitido pela amostra, o feixe incide na segunda câmara de ionização, que detectará a intensidade I_1 . No último estágio, o feixe incide sobre a amostra de referência e a parte transmitida é medida pela terceira câmara de ionização, com intensidade I_2 . A partir de I_0 e I_1 , os dados de absorção de raios-x da amostra são obtidos, enquanto que, usando I_1 e I_2 , os dados da referência são determinados.

Para as medidas na borda **K** do selênio ($E_{\mathbf{K}}^{\text{Se}} = 12,658 \text{ keV}$) foi usada uma lâmina de Se cristalino fornecida pelo LNLS como referência em energia. No caso da borda **K** do gálio ($E_{\mathbf{K}}^{\text{Ga}} = 10,367 \text{ keV}$), não havia uma referência de gálio disponível, então foi utilizada uma referência de germânio.

A seção transversal do feixe foi de $1 \times 4 \text{ mm}^2$ ($h \times v$). A energia e a corrente média do anel de armazenagem foram de 1,37 GeV e 190 mA, respectivamente. A liga foi medida nas temperaturas de 100 K, 160 K e 300 K, em ambas as bordas, e pelo menos duas medidas foram realizadas em cada temperatura, numa faixa indo de -250 eV antes da borda até cerca de 1400 eV depois da borda, o que permitiu obter dados em k até cerca de $k = 19 \text{ \AA}^{-1}$. Os dados EXAFS foram analisados seguindo procedimentos padrão usando os programas ATHENA e ARTEMIS [89, 90, 91, 92]. As transformadas de Fourier foram feitas considerando janelas de Hanning nas seguintes faixas: 4,1–17,0 \AA^{-1} , para k , e 1,0–3,0 \AA , para r . Amplitudes e fases

foram obtidos de cálculos *ab initio* usando o método das ondas esféricas e o software FEFF8.02. Cada medida foi ajustada simultaneamente com ponderações em k^n , $n = 1, \dots, 3$ para reduzir correlações entre os parâmetros ajustados.

3.2.3 DSC

Para o estudo da liga GaSe₉ na forma de pó, realizamos medidas DSC no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM), do departamento de Física na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), cujo responsável é o prof. João Cardoso de Lima, utilizando o equipamento DSC 2010 (TA Instruments). O aparato experimental consiste, basicamente, de um forno com dois termopares, onde, sobre cada termopar, são colocados recipientes de mesmo material e dentro de um destes recipientes é colocada a amostra a ser medida. Os termopares são sensores que detectam a variação de temperatura entre o recipiente vazio (referência) e a amostra enquanto estas são aquecidas ou resfriadas. Para as nossas medidas, aproximadamente 10 mg de amostra foram colocados num recipiente de alumínio hermeticamente fechado, que foi colocado em um forno posicionado-o sobre um dos termopares. Sobre o outro, usamos um recipiente de alumínio vazio. Em seguida, fechamos o forno, e nitrogênio foi utilizado como gás de purga com fluxo de 50 mL/min. As medidas foram feitas com diferentes taxas de aquecimento: 2, 5, 5, 10, 20 e 40 K/min e a região de temperatura analisada foi de 303 K a 523 K.

As medidas de calor específico foram feitas usando um DSC 8500 (Perkin Elmer), sob responsabilidade do prof. Marcos Mafra, do departamento de Engenharia Química da UFPR, considerando uma taxa de aquecimento de 10 K/min e sob atmosfera de nitrogênio. Também foi utilizado um recipiente de alumínio hermeticamente fechado contendo cerca de 11 mg da liga GaSe₉ colocado sobre um termopar, e foi feita uma medida com um recipiente vazio para calibração, seguida por uma medida utilizando a amostra de GaSe₉.

3.2.4 Espectroscopia de Fotoemissão

As medidas XPS foram realizadas na linha D04A-SXS no LNLS, que opera com raios-x de faixa de energia entre 900 e 5500 eV. As amostras de GaSe₉ na forma de filme foram coladas com fita carbono em um suporte que é fixado na câmara de medida, onde é feito vácuo com pressão aproximada de 1×10^{-9} mBar. Na

sequência, a energia dos fótons é 1840 eV com resolução de energia de 0,4 eV para medida na banda de valência, e 1,0 eV para medidas numa faixa maior de energia. A profundidade média nesta energia de fóton é de aproximadamente 30 Å e a calibração do aparato experimental foi feita com uma lâmina de ouro. Para medir a região da banda de valência da liga utilizamos energias entre 1810 eV a 1840 eV. Para medir a região do orbital 3p do gálio a faixa de energia foi de 1720 eV a 1745 eV. Uma varredura longa foi feita de 850 eV a 1840 eV. Para medir o orbital 3d do selênio foi feita uma varredura com energias entre 1750 eV a 1795 eV.

3.2.5 Espectroscopia de Transmitância e Reflectância

Para medidas de transmitância e reflectância utilizamos o espectrofotômetro UV-VIS-NIR $\lambda 1050$ (Perkin-Elmer) equipado com esfera integradora, no Laboratório de Filmes Semicondutores, do Departamento de Física na Universidade Estadual Paulista - UNESP, sob responsabilidade do Prof. José Humberto Dias da Silva. Os filmes de GaSe₉ evaporado em substratos de quartzo, silício, sílica e vidro, foram medidos na faixa de comprimento de onda entre 200 a 3300 nm.

3.2.6 Efeito Fotoacústico

Para determinar a difusividade térmica utilizamos a configuração OPC conforme ilustrada na fig. 2.4. A fonte de luz foi um laser de HeNe de 17 mW, operando com um comprimento de onda $\lambda = 633$ nm (Thorlabs). A luz foi modulada por um chopper MC2000 (Thorlabs), e incidiu sobre a amostra de GaSe₉, em forma de pastilha, fixada a um microfone de eletreto comercial. O sinal foi medido e amplificado por um amplificador lock-in SR830 (Stanford Research System), e um computador realizou o controle da experiência e a aquisição dos dados. O feixe do laser tem um diâmetro na amostra de 3 mm, a qual foi fixada ao microfone usando uma pequena quantidade de graxa de vácuo. A pastilha de GaSe₉ foi prensada a 35 MPa por 5 min, formando uma pastilha de 10 mm de diâmetro com espessura $l_S = 365$ μm .

A resposta em frequência do microfone de eletreto não é horizontal na faixa de frequência considerada (20–600 Hz). Sua resposta em frequência foi obtida por meio de uma varredura em frequência em uma folha de alumínio com espessura $l_{Al} = 85$ μm . Essa folha que é termicamente fina ($\Re(\sigma_{Al})l_{Al} \ll 1$) até 4 kHz. Para esta amostra, considerando a eq. 2.53, a amplitude do sinal fotoacústico S_{Al} deveria

exibir uma dependência do tipo $f^{-1,5}$. A amplitude S_{Al} é dada na figura 3.1.a e, após 100 Hz, ela segue uma curva com inclinação de $-1,455 \pm 0,001$ (linha vermelha). Com isso, a função resposta do microfone $\iota(f)$ pode ser obtida através de $\iota(f) = S_{Al}/S_{OPC}$, onde a amplitude teórica S_{OPC} é calculada considerando $f^{-1,455}$ obtido na curva em vermelho. A resposta $\iota(f)$ é mostrada na figura 3.1.b, e foi usada para corrigir todas as medidas realizadas com a liga GaSe_9 . O sinal medido para a liga S_{GaSe_9} foi dividido por $\iota(f)$ para obter a amplitude normalizada $S_{norm}(f) = S_{\text{GaSe}_9}/\iota(f)$.

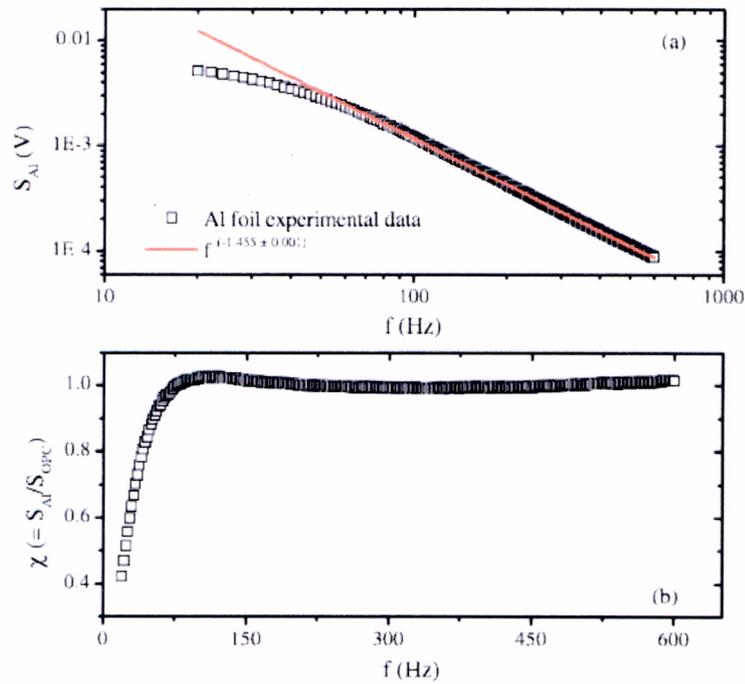


Figura 3.1: (a) Medida experimental para a folha de Al (quadrados pretos) e ajuste teórico obtido na região de altas frequências do chopper, considerando que a amostra é termicamente fina (linha vermelha). (b) Função resposta $\iota(f)$ para o microfone de eletreto utilizado no experimento de OPC.

3.2.7 Medidas Elétricas

Propriedades optoeletricas foram investigadas no Laboratório de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos (GOOD), sob a responsabilidade do prof. Ivo Alexandre Hümmelgen, do departamento de Física da UFPR. As medidas elétricas da corrente

pela tensão $I \times V$ foram feitas utilizando um picoamperímetro Analisador Keithley 6487 com fonte 2602 (Keithley). Elas foram feitas no escuro e sob exposição de luz, utilizando uma fonte de luz Thermo Oriel com emissão na faixa do visível ao ultravioleta. Medidas sob exposição de luz também foram feitas utilizando filtros metálicos de densidade neutra, e para verificação da intensidade da radiação eletromagnética que incide sobre os dispositivos foi utilizado um fotodiodo de Si OSD5-5T Centronic. As medidas foram feitas em temperatura ambiente.

Para cada tipo dispositivo será detalhado o procedimento experimental adotado:

- Para a configuração ITO/GaSe₉/Al foram medidas curvas $I \times V$ no escuro, com diferentes espessuras do filme de GaSe₉. As espessuras foram determinadas por perfilometria, utilizando o Perfilômetro Dektak 3. Após determinar o dispositivo cuja espessura otimizou a resposta elétrica, curvas $I \times V$ e $I \times t$ com $V = -2$ V foram feitas no claro e no escuro. A espessura dos filmes de GaSe₉ utilizadas para as medidas descritas a seguir foram de aproximadamente 20 nm.
- Para o dispositivo orgânico ITO/P3HT/Al (ITO glass 15 Ω , Lumtec), (P3HT - poli(3-hexiltiofeno), regioregular, Aldrich), foram obtidas curvas $I \times V$ e $I \times t$ mantendo $V = -2$ V no claro e no escuro. A espessura dos filmes de P3HT utilizadas para todos os dispositivos foram da ordem de 20 nm.
- Para o dispositivo híbrido ITO/P3HT/GaSe₉/Al (ver figura 3.2) foram obtidas curvas $I \times V$ e $I \times t$ com $V = -2$ V no claro e no escuro. Foram realizadas, também, medidas $I \times V$ com os filtros óticos (filtros de densidades metálicas neutras ThorLabs). As densidades óticas dos filtros (em que $\mathbf{d} = \log(1/\mathcal{T})$, onde \mathbf{d} é a densidade ótica e \mathcal{T} é a Transmitância) foram: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0.

Todas as medidas $I \times V$ foram feitas em dois ciclos, para os 12 contatos elétricos de cada dispositivos. Cada dispositivo (ITO/GaSe₉/Al, ITO/P3HT/Al, ITO/GaSe₉/Al), foi reproduzido por pelo menos cinco vezes, dentro dos mesmos procedimentos de produção adotados, para verificação dos resultados obtidos.

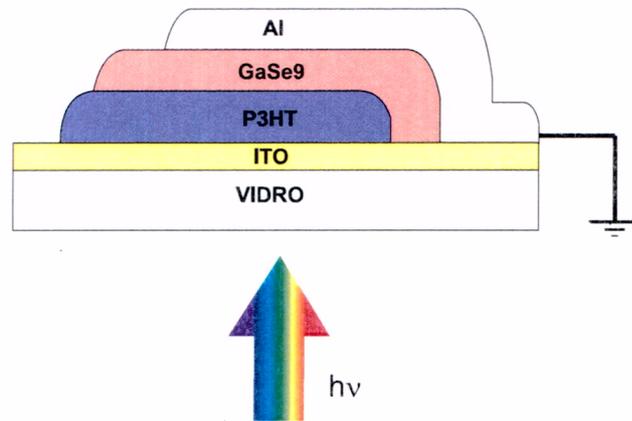


Figura 3.2: Ilustração do dispositivo ITO/P3HT/GaSe₉/Al sob incidência de luz.

Capítulo 4

Resultados e Discussões Obtidos para os Pós de GaSe₉

Neste capítulo discutiremos os resultados obtidos para a liga GaSe₉ na forma de pós utilizando as técnicas descritas anteriormente.

4.1 Resultados Obtidos por Difração de Raios X

O fator de estrutura total $S(K)$ foi obtido a partir dos dados de DRX medidos no LNLS, e é mostrado na figura 4.1. A presença de halos largos e a ausência de picos estreitos são características de materiais não cristalinos, comprovando que a liga está amorfa.

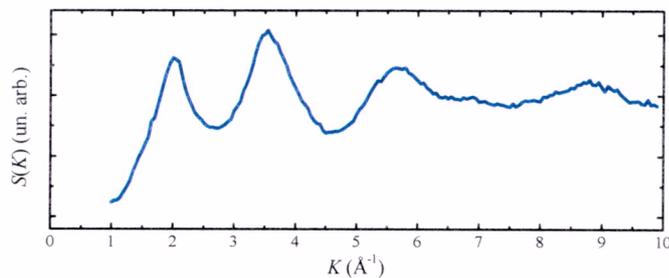


Figura 4.1: Fator de estrutura total $S(K)$ para a liga amorfa GaSe₉ na forma de pó.

Vejamos agora a determinação de parâmetros estruturais da liga, por meio de medidas EXAFS.

4.2 Resultados Obtidos por EXAFS

As propriedades estruturais de GaSe_9 foram investigadas considerando a técnica de expansão de cumulantes para analisar os dados de EXAFS. Estes dados foram analisados utilizando os programas ATHENA e ARTEMIS [90] do pacote de programas IFEFFIT [91, 92] para obtenção de propriedades estruturais e térmicas da liga de estudo. Assim, com as medidas de EXAFS nas bordas K de Se e Ga nas temperaturas 100 K, 160 K e 300 K, após um tratamento de dados padrão, as oscilações $\chi(k)$ foram obtidas, e estas são mostras na figura 4.2.

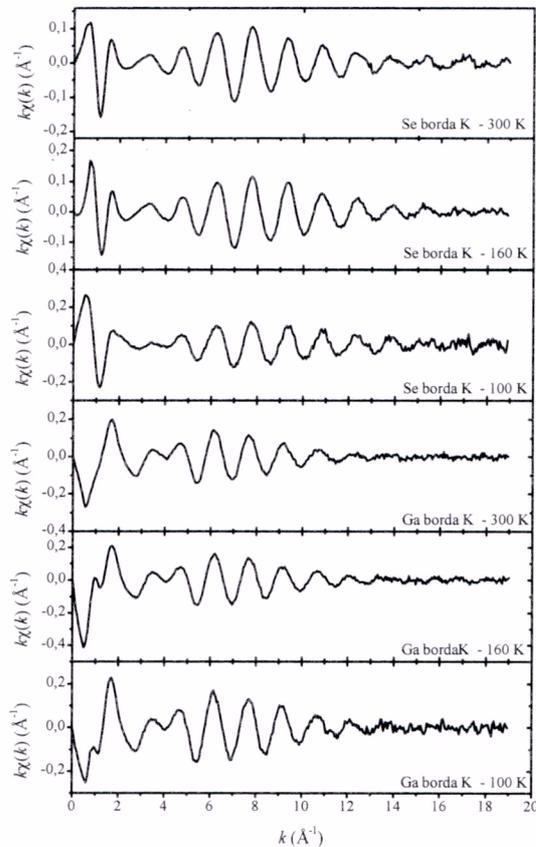


Figura 4.2: Oscilações EXAFS $k\chi(k)$ obtidas em 300 K, 160 K e 100 K nas bordas K do Se e do Ga para $\alpha\text{-GaSe}_9$.

Como pode ser visto na figura 4.2, foram obtidos dados com alta qualidade até cerca de 17 \AA^{-1} , o que só foi possível por causa da extensão em energia medida, o que facilitou os procedimentos de redução de dados (extração de pós-borda e normalização). Estes dados passaram por uma transformada de Fourier, e sua magnitude é

apresentada na figura 4.3. Verifica-se claramente que existe apenas uma camada de coordenação tanto para a borda de Se, quanto para a de Ga, como é esperado para ligas amorfas. Assim, este resultado está de acordo com o informado pelo fator de estrutura total $S(K)$ (figura 4.1). Aqui é interessante notar que DRX informa um resultado médio sobre toda a amostra, fornecendo mais informações sobre a ordem de longo alcance do material. EXAFS é uma técnica que fornece informações sobre a ordem de médio e, em especial, de curto alcance, por causa dos altos valores de $2k$ medidos, além de ser sensível ao ambiente químico do material. Assim, em todas as escalas vemos que a liga GaSe_9 está bem amorfizada.

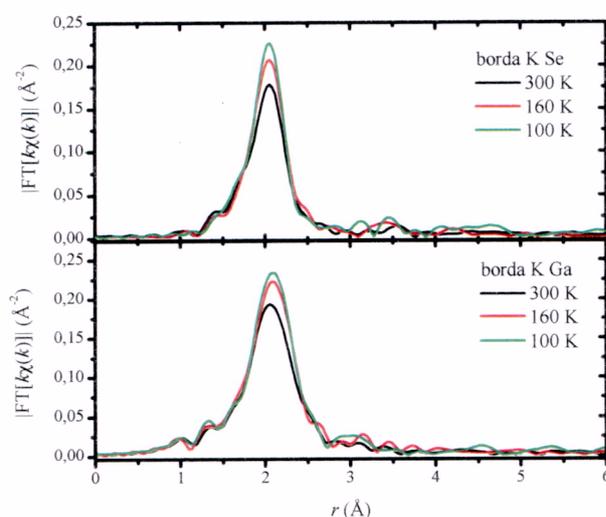


Figura 4.3: Magnitude da transformada de Fourier de $k\chi(k)$ mostradas na fig. 4.2 nas bordas do selênio (acima) e do gálio (abaixo), nas temperaturas de 300 K (linhas pretas), 160 K (linhas vermelhas) e 100 K (linhas verdes).

Outra característica a ser notada é o aumento das intensidades para a primeira camada de coordenação à medida que a temperatura diminui, sugerindo uma diminuição na desordem térmica, e conseqüentemente, na desordem estrutural, medida pelo cumulante C_2 . Como foram obtidas medidas nas mesmas temperaturas tanto para o Se quanto para o Ga, foi possível estabelecer vários vínculos entre diferentes parâmetros estruturais, tais como os números de coordenação médios e distâncias interatômicas médias, desordem e assim por diante. Para realizar os ajustes consideramos dois modelos:

Modelo E: todos os dados experimentais onde os ajustes consideram o modelo de

Einstein para C_2 e C_3 , dados pelas equações 2.40 e 2.42.

Modelo D: todos os dados experimentais foram ajustados considerando o modelo de Debye para C_2 , dado pela equação 2.41. Neste modelo não foi usada uma equação para C_3 .

Em ambos os modelos existem vários vínculos que relacionam as medidas na mesma borda nas três temperaturas e vínculos que relacionam as medidas em ambas as bordas em uma dada temperatura. Na borda do Se, todos os dados EXAFS possuem os mesmos valores dos parâmetros $S_{0,Se}^2$, E_0^{Se} , N_{Se-Se} e N_{Se-Ga} (números de coordenação médios na borda do Se). Na borda do Ga, todos os dados possuem os mesmos valores de $S_{0,Ga}^2$, E_0^{Ga} , N_{Ga-Ga} e N_{Ga-Se} (números de coordenação médios na borda do Ga). Os números de coordenação heteropolares N_{Se-Ga} e N_{Ga-Se} são vinculados para obedecer a relação $c_{Se}N_{Se-Ga} = c_{Ga}N_{Ga-Se}$ em todas as temperaturas, onde $c_{Se} = 90\%$ e $c_{Ga} = 10\%$.

Considerando as distâncias atômicas, desordem e assimetrias, em cada temperatura devemos ter $C_{1,Se-Ga} = C_{1,Ga-Se}$, $C_{2,Se-Ga} = C_{2,Ga-Se}$ e $C_{3,Se-Ga} = C_{3,Ga-Se}$. Em adição, existem alguns vínculos que dependem do modelo específico usado. Quando o modelo **E** é utilizado, existem três temperaturas de Einstein, Θ_E^{Se-Se} , Θ_E^{Se-Ga} e Θ_E^{Ga-Ga} , três contribuições estruturais para a desordem, $C_{2,est,Se-Se}^E$, $C_{2,est,Se-Ga}^E$ e $C_{2,est,Ga-Ga}^E$, e três contribuições estruturais para a assimetria, $C_{3,est,Se-Se}^E$, $C_{3,est,Se-Ga}^E$ e $C_{3,est,Ga-Ga}^E$. Estes parâmetros não dependem da temperatura da medida, e eles são os mesmos em todas as temperaturas consideradas.

Para o modelo **D**, existe apenas uma temperatura de Debye Θ_D para ambas as bordas. Adicionalmente, há três contribuições estruturais para a desordem, $C_{2,est,Se-Se}^D$, $C_{2,est,Se-Ga}^D$ e $C_{2,est,Ga-Ga}^D$, e novamente estes parâmetros são os mesmos nas três temperaturas consideradas. Um diagrama esquemático da utilização destes vínculos é apresentado na figura 4.4, onde o índice 1 indica Se e o índice 2 representa Ga.

É importante notar que, embora esta seja uma liga com baixa concentração em Ga, existe ligação química entre Ga e Se no âmbito atômico, o que pode ser verificado quando a medida obtida na região em torno da borda Se da liga $GaSe_9$ é comparada com a mesma região medida para a referência feita com uma folha de selênio cristalino. Pela figura 4.5 é possível observar diferenças em intensidades e posições das bordas dos dois compostos, $GaSe_9$ e Se cristalino, e nas oscilações logo

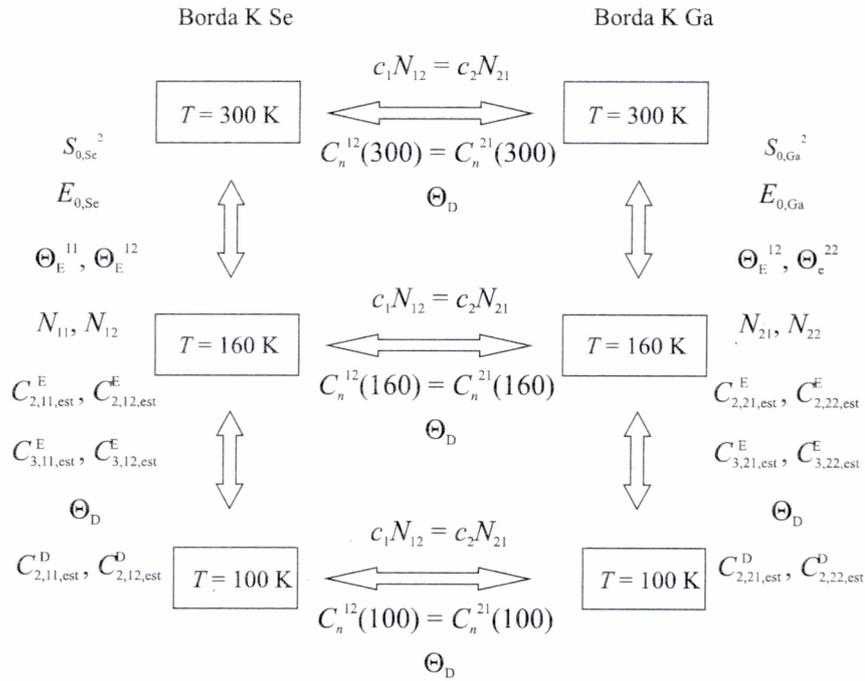


Figura 4.4: Diagrama ilustrando os possíveis vínculos que podem ser usados na análise EXAFS. Neste diagrama Se= 1 e Ga= 2.

após as bordas. Tais diferenças são atribuídas à contribuição das ligações Se-Ga, em adição às ligações Se-Se existentes no selênio cristalino.

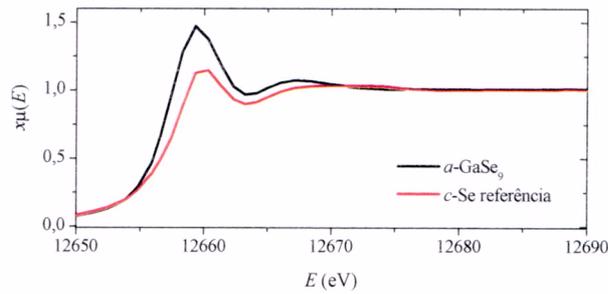


Figura 4.5: Comparação entre a região de XANES da liga a -GaSe₉ e a referência c -Se em 300 K na borda de Se.

Os ajustes obtidos considerando os modelos descritos acima podem ser observados na figura 4.6, que apresenta o sinal EXAFS correspondente apenas à primeira camada de coordenação apresentada na fig. 4.3. Para obter esse sinal, foi feita uma filtragem mediante uma transformada de Fourier inversa, na faixa 1,0 a 3,0 Å, em

cada borda e temperatura, nos dados apresentados na fig. 4.3. A fig. 4.6 apresenta, também, os ajustes obtidos considerando os modelos **E** (quadrados vermelhos) e **D** (círculos azuis). Verifica-se que a concordância com os dados experimentais é muito boa para os dois modelos, para todas as temperaturas e em ambas as bordas.

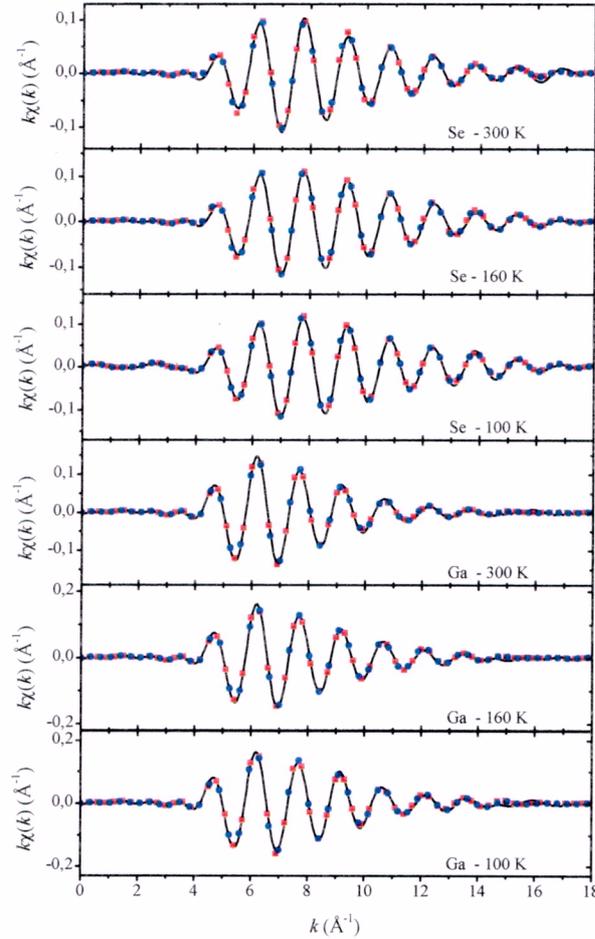


Figura 4.6: Sinal EXAFS referente à primeira camada de coordenação obtido nas bordas **K** do selênio e do Gálio (linhas pretas), para as temperaturas de 300 K, 160 K e 100 K, e ajustes considerando os modelos **E** (quadrados vermelhos) e **D** (círculos azuis).

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam parâmetros estruturais e térmicos obtidos dos gráficos obtidos. A temperatura de Debye encontrada foi de $\Theta_D = 414 \pm 9$ K, e considerando este valor e também as temperaturas de Einstein dadas na tabela 4.2, pode ser verificada a relação aproximada em que $\Theta_E \approx 0,8\Theta_D$ [93]. Na literatura

para a liga *c*-GaSe, Jandl *et al.* [40] obtiveram $\Theta_D = 342$ K, sendo inferior ao obtido neste trabalho. Isto sugere uma dependência de Θ_D nas concentrações de Se e Ga, no sentido de que Θ_D aumenta com c_{Se} .

Tabela 4.1: Números de coordenação médios e componentes estruturais dos cumulantes C_2 e C_3 obtidas a partir dos dados EXAFS medidos para a liga GaSe₉ considerando os modelos **E** e **D**.

Tipo de ligação	N_E	N_D	$C_{2,est}^E$ ($\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$)	$C_{2,est}^D$ ($\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$)	$C_{3,est}^E$ ($\times 10^{-3} \text{ \AA}^3$)
Se-Se	$2,03 \pm 0,08$	$1,96 \pm 0,04$	$1,1 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,5$	$0,4 \pm 0,1$
Se-Ga	$0,34 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,01$	$5,4 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,1$	$-0,3 \pm 0,3$
Ga-Ga	$0,14 \pm 0,09$	$0,14 \pm 0,05$	$0,5 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	-8 ± 1

Tabela 4.2: Temperaturas de Einstein, constantes de mola efetivas, frequências de Einstein e parâmetro de anarmonicidade cúbico obtidos para a liga GaSe₉ considerando o modelo **E**.

Tipo de Ligação	Θ_E (K)	k_e^E (eV/ \AA^2)	ν_E (THz)	k_3 (eV/ \AA^3)
Se-Se	361 ± 8	$9,1 \pm 0,4$	7,5	-1,3
Se-Ga	328 ± 8	$7,0 \pm 0,3$	6,8	32
Ga-Ga	275 ± 18	$4,7 \pm 0,0, 6$	5,7	-1,5

Passamos agora à análise dos dados obtidos apresentados na tabela 4.1 e 4.2. Primeiro, os números de coordenação obtidos pelos dois modelos são essencialmente os mesmos, dentro das barras de erro. Como o selênio cristalino tem $N_{\text{Se-Se}} = 2$, os resultados indicam que, em média, cada átomo de selênio continua ligado a dois átomos de selênio, mas há ligações a mais, havendo átomos de selênio que estão ligados também a átomos de gálio. Além disso, há pouquíssimas ligações Ga-Ga, o que já era esperado, já que a concentração desse elemento é pequena. Podemos agora comparar esses resultados com os obtidos por Machado *et al.* [41] para a liga Ga₅₀Se₅₀. Naquele estudo foram obtidos os valores $N_{\text{Se-Se}} = 1,6$, $N_{\text{Se-Ga}} = 2,4$ e $N_{\text{Ga-Ga}} = 1,5$. Assim, isto indica que há um aumento no número de coordenação

Se-Se com o aumento de a concentração de selênio, como esperado. Além disso, há uma diminuição considerável tanto no número médio de coordenação dos pares Se-Ga quanto Ga-Ga, o que também seria de se esperar, por causa da diminuição da concentração de gálio.

Da tabela 4.1, vemos que as desordens estruturais obtidas pelos dois modelos para cada par de vizinhos também são similares entre si. Os pares Ga-Ga apresentam a menor desordem estrutural $C_{2,est}$, possivelmente pelo fato de eles existirem em muito pouca quantidade e contribuir pouco para a desordem total do material. Em seguida, vemos que os pares Se-Se também têm uma pequena desordem estrutural, indicando que a rede formada pelos átomos de selênio no reagente original, que é cristalino, é pouco alterada pela moagem no que se refere a esses pares. Por fim, a desordem estrutural dos pares Se-Ga é cinco vezes maior do que a dos pares Se-Se, indicando que, nesse caso, a moagem introduz à força átomos de gálio no meio da rede do selênio, de modo que ocorre uma alteração na valência de alguns átomos de Se, como indicam os números médios de coordenação.

A desordem total C_2 é mostrada em função da temperatura na figura 4.7. Os modelos **E** (quadrados pretos) e **D** (círculos vermelhos) concordam entre si considerando as barras de erros, sendo que os valores obtidos pelo modelo **D** são, em geral, um pouco menores que os extraídos pelo modelo **E**, com barras de erros também menores. Ambos indicam que a desordem dos pares heteropolares Se-Ga é maior que as desordens associadas aos pares homopolares Se-Se e Ga-Ga. A causa pode ser relacionada ao fato de a desordem estrutural dos pares Se-Ga ser bem maior que a dos outros dois pares.

Podemos comparar nossos resultados obtidos em $T = 300$ K com os obtidos por Machado *et al.* [41] para a liga $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$. Naquele estudo eles obtiveram $C_2^{\text{Se-Se}} = 1,78 \times 10^{-2} \text{ \AA}^2$, $C_2^{\text{Se-Ga}} = 6,23 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ e $C_2^{\text{Ga-Ga}} = 1,26 \times 10^{-2} \text{ \AA}^2$. Nossos dados, em $T = 300$ K, considerando o modelo **E**, que apresenta as maiores barras de erro, são $C_2^{\text{Se-Se}} = (4,2 \pm 0,7) \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$, $C_2^{\text{Se-Ga}} = (9 \pm 1) \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ e $C_2^{\text{Ga-Ga}} = (6 \pm 7) \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$. Assim, as desordens para os pares homopolares Se-Se e Ga-Ga são menores na liga GaSe_9 , havendo um pequeno aumento quando são comparadas as desordens para os pares heteropolares Se-Ga para as duas ligas.

A assimetria das funções $g_{ij}(r)$ foi investigada considerando o cumulante C_3 (eq. 2.42), e os dados são apresentados figura 4.8. Usando o modelo de E (quadrados pretos), há um comportamento monotônico com o aumento da temperatura. Por

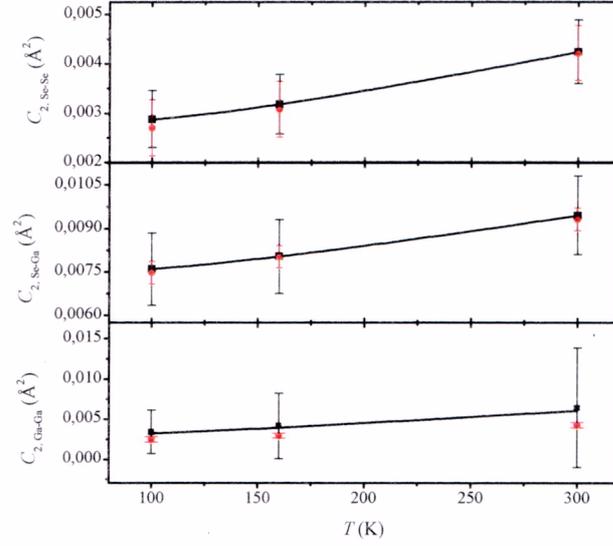


Figura 4.7: Cumulante C_2^{ij} obtido a partir de EXAFS para $a\text{-GaSe}_9$ considerando os modelos E (quadrados pretos) e D (círculos vermelhos). As linhas cheias representam as curvas teóricas dadas pela eq. 2.40.

outro lado, dos resultados obtidos a partir do modelo D (círculos vermelhos) não se observa tal comportamento. Acreditamos que a explicação para esta característica deve-se ao fato que não existem vínculos para serem aplicados no terceiro cumulante no modelo D considerando diferentes temperaturas, o que permite que os parâmetros não sigam um comportamento monotônico com a mudança da temperatura. Embora existam diferenças entre os valores obtidos, considerando-se as barras de erros é possível dizer que os resultados concordam entre si, sendo que a principal diferença ocorre para os pares Se-Se, a 160 K, e Se-Ga, a 100 K. Os resultados indicam que a assimetria associada aos pares Se-Se é muito menor do que a encontrada considerando os pares Se-Ga e Ga-Ga, de modo que $g_{\text{Se-Se}}(r, T)$ é praticamente simétrica (observe a figura 4.10) e o potencial interatômico efetivo $V_{\text{Se-Se}}(r)$ (eq. 2.39) é praticamente harmônico, como é indicado pelo pequeno valor do parâmetro anarmônico k_3 da tabela 4.2. Embora este parâmetro também seja pequeno para pares Ga-Ga, indicando que $V_{\text{Ga-Ga}}(r)$ também é praticamente harmônico, a contribuição estrutural $C_{3,est}$ para $C_3^{\text{Ga-Ga}}$ (tabela 4.1) é uma ordem de magnitude maior do que o valor encontrado para os pares Se-Se, resultando em uma função $g_{\text{Ga-Ga}}(r, T)$ assimétrica. Considerando agora os pares Se-Ga, o valor de k_3 é maior para estes pares, e a contribuição anarmônica em $V_{\text{Se-Ga}}(r)$ é importante. A função $g_{\text{Se-Ga}}(r, T)$ é assimétrica,

mas sua assimetria é menor do que a observada para $g_{\text{Ga-Ga}}(r, T)$, e agora a contribuição térmica também é relevante para a assimetria. Os valores obtidos para a constante de mola efetiva k_e^E dados na tabela 4.2 indicam que os pares Se-Se são mais rígidos que os pares Se-Ga, os quais, por sua vez, são mais rígidos que os pares Ga-Ga. Este resultado difere dos obtidos para outras ligas a base de Se, onde os pares heteropolares são mais rígidos que o pares Se-Se. Para comparação, Kostrzepa *et al* [8] obteve $k_{e,\text{Se-Se}}^E = 9,2 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ e $k_{e,\text{Se-Te}}^E = 18,2 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ para a liga amorfa TeSe₉, Machado *et al.* [94] obteve para a liga amorfa InSe₉ $k_{e,\text{Se-Se}}^E = 7,6 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ e $k_{e,\text{Se-In}}^E = 8,6 \text{ eV}/\text{\AA}^2$, e, em outro trabalho, Machado *et al.* [95] obteve para a liga amorfa PSe₉ $k_{e,\text{Se-Se}}^E = 10,6 \pm 0,4 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ e $k_{e,\text{Se-P}}^E = 13 \pm 1,7 \text{ eV}/\text{\AA}^2$.

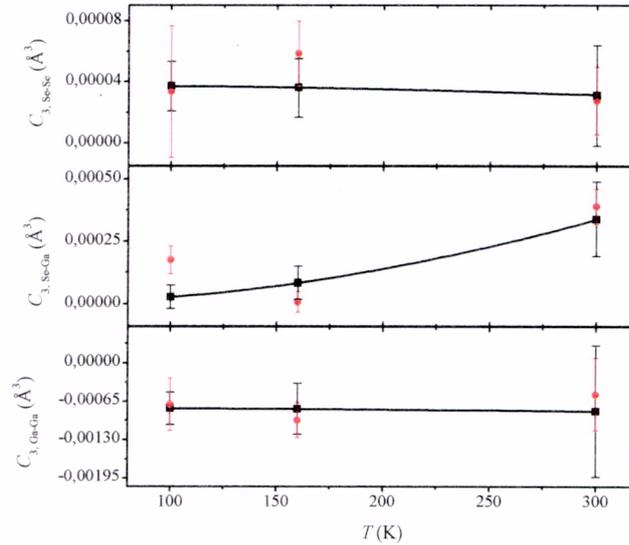


Figura 4.8: Cumulantes C_3^{ij} obtidos a partir dos dados EXAFS para a liga GaSe₉ considerando os modelos **E** (quadrados pretos) e **D** (círculos vermelhos).

As distâncias interatômicas médias, que correspondem ao primeiro cumulante C_1 , podem ser vistas na figura 4.9. Elas foram obtidas considerando os modelos **E** (quadrados pretos) e **D** (círculos vermelhos), e, mais uma vez, há uma boa concordância entre os resultados encontrados a partir dos dois modelos, considerando as barras de erro. As tabelas 4.3 e 4.4 listam os valores obtidos a partir dos dois modelos. Com estes dados, observa-se que a distância interatômica média Se-Se aumenta à medida que a temperatura aumenta. O mesmo comportamento é indicado pelo modelo **E** para os pares Se-Ga. Por outro lado, o modelo **D** indica uma pequena diminuição na distância interatômica média entre 100 K e 160 K, seguida por um

incremento quando passa para 300 K. Deve ser mencionado que as barras de erro obtidas a partir do modelo **D** são maiores do que as obtidas para o modelo **E** para todos os pares, o que pode explicar a diferença entre os comportamentos obtidos a partir dos dois modelos para os pares Se-Ga. Considerando também os pares Ga-Ga, ambos os modelos indicam uma dependência incomum com a temperatura. De 100 K a 160 K, a distância interatômica média aumenta mas logo depois diminui até pelo menos 300 K. Os resultados obtidos a partir do modelo **E** mostram este comportamento de forma mais evidente, pois as barras de erro são menores.

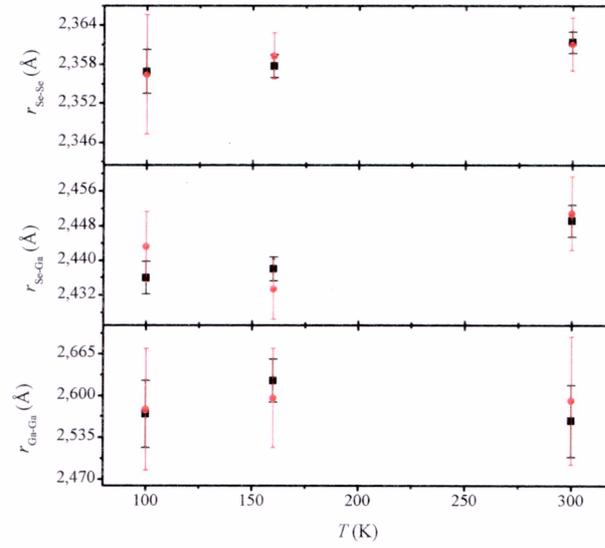


Figura 4.9: Cumulantes C_1^{ij} obtidos dos dados EXAFS para GaSe_9 considerando os modelos **E** (quadrados pretos) e **D** (círculos vermelhos).

Tabela 4.3: Cumulantes $C_{1,ij}^E$ (distâncias interatômicas médias) obtidas considerando o modelo **E** para a liga GaSe_9 .

$T(\text{K})$	$C_{1,\text{Se-Se}} (\text{Å})$	$C_{1,\text{Se-Ga}} (\text{Å})$	$C_{1,\text{Ga-Ga}} (\text{Å})$
100	$2,357 \pm 0,003$	$2,436 \pm 0,004$	$2,57 \pm 0,05$
160	$2,358 \pm 0,002$	$2,438 \pm 0,003$	$2,62 \pm 0,03$
300	$2,361 \pm 0,002$	$2,449 \pm 0,004$	$2,56 \pm 0,06$

Os valores obtidos por Machado *et al.* para a liga $\text{Ga}_{50}\text{Se}_{50}$ [41] foram $r_{\text{Se-Se}} = 2,40 \text{ Å}$, $r_{\text{Se-Ga}} = 2,46 \text{ Å}$ e $r_{\text{Ga-Ga}} = 2,39 \text{ Å}$. Percebe-se uma diminuição nas distâncias

Tabela 4.4: Cumulantes $C_{1,ij}^D$ (distâncias interatômicas médias) obtidas considerando o modelo **D** para a liga GaSe₉.

$T(K)$	$C_{1,Se-Se} (\text{Å})$	$C_{1,Se-Ga} (\text{Å})$	$C_{1,Ga-Ga} (\text{Å})$
100	$2,356 \pm 0,009$	$2,443 \pm 0,008$	$2,58 \pm 0,09$
160	$2,359 \pm 0,003$	$2,433 \pm 0,007$	$2,59 \pm 0,08$
300	$2,361 \pm 0,004$	$2,451 \pm 0,008$	$2,59 \pm 0,09$

médias Se-Se e Se-Ga com o aumento da concentração de selênio. Além disso, há um aumento apreciável na distância interatômica média Ga-Ga.

Usando os cumulantes C_1 , C_2 e C_3 obtidos a partir do modelo **E** e os números médios de coordenação na eq. 2.38, reconstruímos as funções $g_{ij}(r, T)$. Elas são apresentadas na figura 4.10. Fica claro na figura a evolução das funções $g_{ij}(r, T)$ com a temperatura, além das assimetrias discutidas acima.

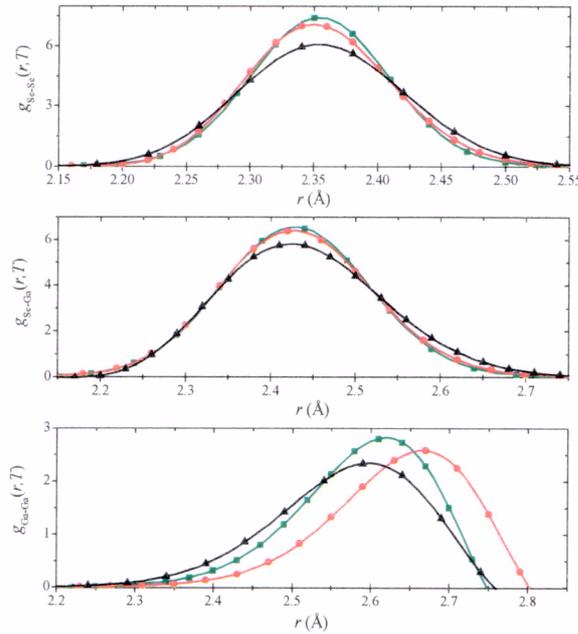


Figura 4.10: Funções $g_{ij}(r, T)$ calculadas usando os cumulantes C_1 , C_2 e C_3 obtidos pelo modelo **E** para a liga GaSe₉ em 300 K (triângulos pretos), 160 K (círculos vermelhos) e 100 K (quadrados verdes) para os pares Se-Se (topo), Se-Ga (meio) e Ga-Ga (embaixo).

Os resultados apresentados nesta seção, para a liga GaSe_9 , estão publicados [42]. Após discutir as propriedades estruturais da liga GaSe_9 , passamos às propriedades térmicas.

4.3 Resultados Obtidos por DSC

As medidas DSC para as ligas de GaSe_9 forneceram os termogramas apresentados na figura 4.11. Observamos que as curvas possuem comportamentos semelhantes entre si. Há um pico endotérmico, devido a um processo de transição vítrea, de onde obtemos a temperatura de transição vítrea T_g . Com o aumento da temperatura surge um pico exotérmico, que ocorre devido ao processo exotérmico de cristalização. Dele determinamos as temperaturas de início de cristalização T_c e de pico de cristalização T_p . A tabela 4.5 apresenta as temperaturas características obtidas pelo termograma em função da taxa de aquecimento.

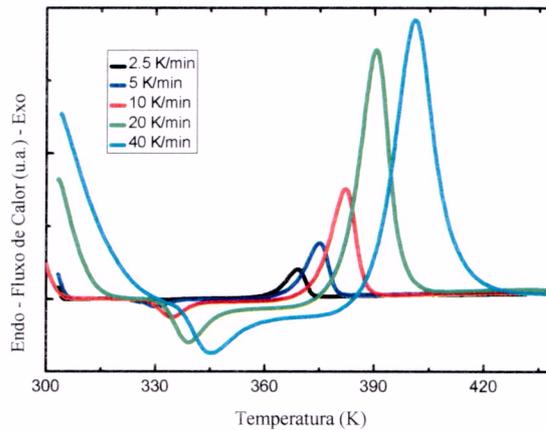


Figura 4.11: Termogramas medidos com diferentes taxas de aquecimento para a liga GaSe_9 : 2,5 K/min (linha preta), 5 K/min (linha azul), 10 K/min (linha vermelha), 20 K/min (linha verde) e 40 K/min (linha ciano).

Com as informações da tabela 4.5, e utilizando a eq. 2.47 referente ao método de Kissinger, foi possível construir o gráfico da figura 4.12, de onde obtemos, pela linearização deste, a energia de ativação para transição vítrea, cujo valor é $E_g = 168 \pm 7$ kJ/mol. Para comparação, Khan *et al.* [35] acharam, para a liga $\text{Ga}_{15}\text{Se}_{85}$ produzida por *melt quenching* (MQ), o valor $E_g = 157,1$ kJ/mol, e El-Oyoun *et al.*

Tabela 4.5: Temperaturas de transição vítrea T_g , de cristalização T_c e pico de cristalização T_p , da liga GaSe₉.

Φ (K/min)	2,5	5	10	20	40
T_g (K)	322	325	328	332	337
T_c (K)	362	368	377	381	390
T_p (K)	369	375	382	390	401

[6] obtiveram, para a liga $a\text{Ga}_5\text{Se}_{95}$, produzida por MQ, $E_g = 189 \pm 4$ kJ/mol. Estes valores indicam que E_g diminui à medida que aumenta a concentração de gálio.

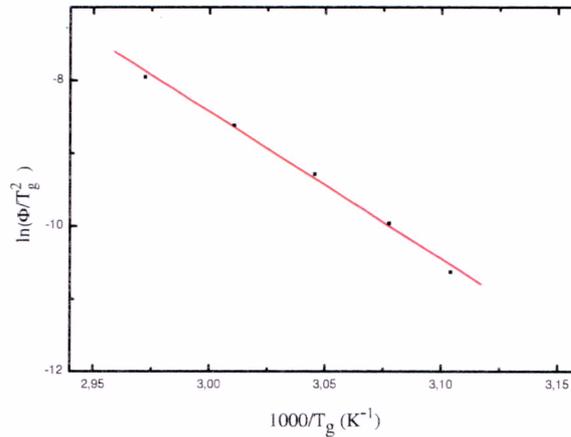


Figura 4.12: Curva para determinar a energia de ativação E_g de transição vítrea para a liga GaSe₉ pelo método de Kissinger.

A energia de ativação da cristalização foi obtida por dois métodos. Pelo método de Kissinger, construímos o gráfico da fig. 4.13, obtendo dele o valor $E_c^K = 100 \pm 5$ kJ/mol. Usando o mesmo procedimento, Khan *et al.* [35] acharam, para Ga₁₅Se₈₅, o valor $E_c^K = 98$ kJ/mol, e El-Oyoun *et al.* [6] determinaram, para a liga Ga₅Se₉₅, o valor $E_c^K = 80$ kJ/mol. É sabido da literatura que, devido a introdução de defeitos pelos processos de moagem, ligas produzidas por moagem mecânica geralmente são encontradas em um estado metaestável de energia, com energia maior do que as ligas produzidas por MQ. Então, quando o processo de cristalização ocorre, a energia liberada é também maior para amostras produzidas por MM do que por MQ.

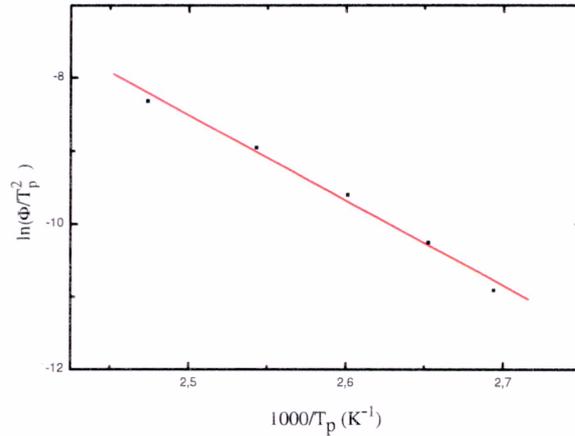


Figura 4.13: Curva para determinar a energia de ativação E_c da cristalização para a liga GaSe₉ pelo método de Kissinger.

Para utilizar o método de Afify, construímos o gráfico da figura 4.14. A partir da sua linearização, obtivemos a energia de ativação para cristalização, dada por $E_c^A = 92 \pm 4$ kJ/mol. Verificamos que os resultados obtidos pelos dois métodos são equivalentes, dentro da barra de erros.

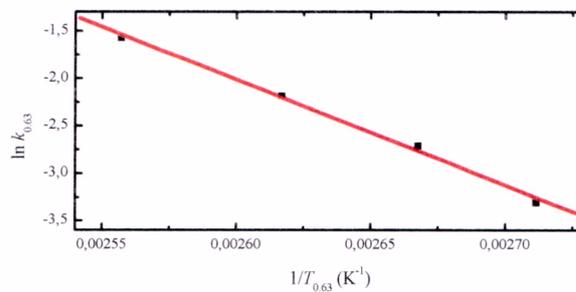


Figura 4.14: Curva para determinar a energia de ativação E_c da cristalização para a liga GaSe₉ pelo método de Afify.

Para determinar a ordem de reação n , construímos os gráficos apresentados na figura 4.14, que foram analisados de acordo com a eq. 2.52.

A média aritmética dos valores de n obtidos em cada curva resultou em $\langle n \rangle = 3,3$, o que é consistente com um mecanismo preferencial de nucleação do volume com crescimento bidimensional [96]. Para comparação, El-Oyoun *et al.* [6] obtiveram um valor médio para a liga Ga₅Se₉₅ de $n = 3,40 \pm 0,51$, similar ao que

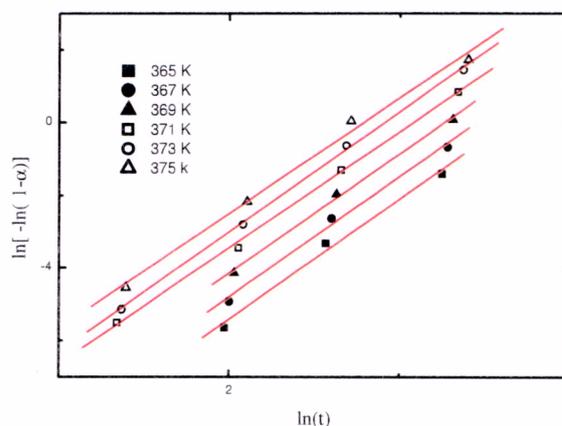


Figura 4.15: Determinação da ordem de reação para liga de GaSe₉.

obtivemos, e Khan *et al.* [35] encontraram $n = 1,7$ para a liga Ga₁₅Se₈₅. Estes valores indicam que o mecanismo de cristalização para as ligas GaSe₉ e Ga₅Se₉₅ são similares, mas o mecanismo presente na liga *a*-Ga₁₅Se₈₅ é diferente.

Os resultados apresentados nesta seção, para a liga GaSe₉, estão publicados [97]. Vejamos agora a determinação da difusividade térmica da liga, utilizando o efeito fotoacústico.

4.3.1 Resultados Obtidos usando o Efeito Fotoacústico

A amplitude normalizada (S_{norm}) calculada a partir dos dados obtidos usando o efeito fotoacústico e a configuração OPC para a liga GaSe₉ é mostrada na figura 4.3.1. Consideramos a equação 4.3.1 para ajustar os dados experimentais, e obtivemos uma boa concordância entre eles e a curva ajustada. Ambos os mecanismos DT e FTE contribuem para o sinal fotoacústico, e o ajuste forneceu os parâmetros $D_1 = (1,65 \pm 0,03) \times 10^6$ Pa/m² e $D_2 = (5,30 \pm 0,04) \times 10^3$ m⁻¹, além da difusividade térmica $\alpha_S = (1,29 \pm 0,01) \times 10^{-6}$ m²/s.

Na literatura são relatados valores de difusividade térmica para ligas à base de Se que podem ser comparados com o obtido para a liga GaSe₉. Souza *et al.* [98] obtiveram, para a liga Ga₄₀Se₆₀ produzida por MM, $\alpha_S = 8,2 \times 10^{-6}$ m²/s, e este valor aumenta para $\alpha_S = 9,7 \times 10^{-6}$ m²/s após tratamento térmico. Estes valores são maiores dos que os obtidos neste trabalho, sugerindo que o aumento na quantidade de selênio diminui a difusividade térmica das ligas Ga-Se. Considerando

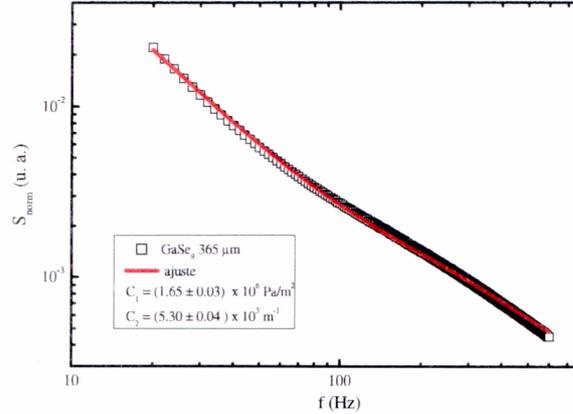


Figura 4.16: S_{norm} é a amplitude normalizada OPC em função da frequência para GaSe_9 , dados medido (quadrados pretos) e dados normalizados linha vermelha.

outras ligas calcogênicas, temos que Ersching *et al.* [99] obtiveram $\alpha_S = 15,7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ para InSb e Baltazar-Rodrigues *et al.* [100] encontraram $\alpha_S = 14,9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ para ZnSe , sendo ambas as ligas produzidas por MM. Com isso, observa-se que a difusividade térmica encontrada para a liga GaSe_9 é menor quando comparada com outras ligas produzidas por MM. Considerando amostras produzidas por outras técnicas, Pinto Neto *et al.* [101] obtiveram para GaAs do tipo n o valor $\alpha_S = 38 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, e para Si tipo p eles acharam $\alpha_S = 106 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Ressalte-se que, como a condutividade térmica é dada por $\kappa = \alpha_S \rho_0 c_P$, pequenos valores de α_S tendem a produzir pequenos valores de κ , o que é importante para aplicações tecnológicas considerando dispositivos termoelétricos, por exemplo.

O calor específico obtido para a liga foi de $c_P = 0,192 \times 10^3 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$. Usando esse dado e a densidade da liga obtida por meio do método de Arquimedes usando um picnômetro, cujo valor foi $\rho_0 = 1,72 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, determinamos a condutividade térmica para a liga GaSe_9 como sendo $\kappa_S = 0,48 \pm 0,01 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Reescrevendo a equação 2.54a na forma

$$\alpha_T = \frac{R_g^2 l_S^3 D_2}{3R_S^4 T_0}$$

calculamos o coeficiente de expansão térmica como sendo $\alpha_T = 4,6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, em temperatura ambiente ($T_0 = 300 \text{ K}$, $R_g = 1 \text{ mm}$).

Os resultados apresentados nesta seção, para a liga GaSe_9 , estão publicados

[97]. Após investigar as propriedades físicas da liga GaSe_9 na forma de pós, passamos, no próximo capítulo, ao estudo das propriedades de filmes finos feitos usando essa liga.

Capítulo 5

Resultados e Discussões Obtidos para Filmes de GaSe₉

Neste capítulo discutiremos os resultados obtidos para filmes e dispositivos feitos usando a liga GaSe₉. Iniciamos com resultados obtidos pela técnica XPS.

5.1 Resultados Obtidos por XPS

A figura 5.1 mostra os dados XPS obtidos para um filme fino de GaSe₉ depositado em substrato de silício.

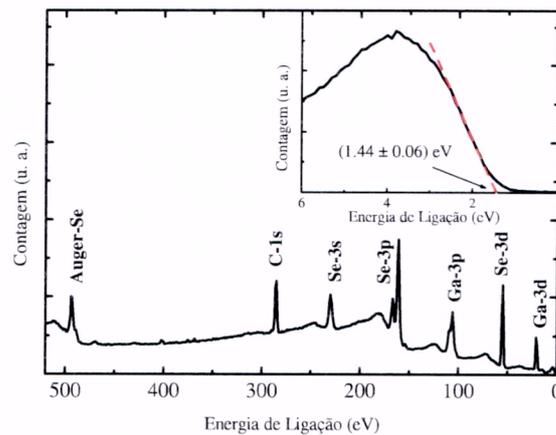


Figura 5.1: Medida XPS obtida para um filme fino feito usando a liga GaSe₉.

A estrutura eletrônica da liga pode ser caracterizada de acordo com as po-

sições dos picos em função da energia, que correspondem a energia do orbital que determinado elemento possui. Os desvios de posição são considerados em relação ao elemento químico da substância pura. Desta forma, na figura 5.1 são observados os picos do selênio associados aos orbitais 3d em 55 eV, em 161 eV e 167 eV (níveis $3p_{3/2}$ e $3p_{1/2}$ respectivamente), 3s em 230 eV, e os picos do gálio associados aos orbitais 3d em 20,4 eV e 3p em 106 e 109 eV (níveis $3p_{3/2}$ e $3p_{1/2}$ respectivamente). Estes picos confirmam a presença dos dois elementos e pelas intensidades relativas dos picos, observa-se maior concentração de Se do que Ga. Na literatura, a energia correspondente do orbital 3d é 56,3 eV para o selênio cristalino [102], logo, nesse caso na liga GaSe_9 há um deslocamento para energias de ligação mais baixas. Por outro lado, o orbital 3d no gálio cristalino possui energia de ligação de 18,4 eV [102], correspondendo a um deslocamento de energia em direção a energias de ligação mais altas. Estes deslocamentos são associados a transferência de carga entre Ga e Se, onde Ga doa elétrons e Se recebe elétrons. O destaque na figura 5.1 apresenta a banda de valência da liga sendo formada principalmente pelos estados 4s e 4p do Se e 4s e 4p do Ga, a partir da qual o nível de energia da banda de valência pode ser obtido. Esta energia vale a $E_{BV} = 5,84 \pm 0,06$ eV quando adicionada a função trabalho do Au (4,4 eV) que foi utilizado para calibração das medidas. Observa-se também um pico do orbital 1s do carbono, o que pode ser atribuído ao fato de o filme ser fixado ao porta-amostra de medida por uma fita de carbono. Picos associados com outros elementos químicos são ausentes, então não há contaminação nos filmes nem nos pós por elementos como o ferro, que poderia ser introduzido durante a MM.

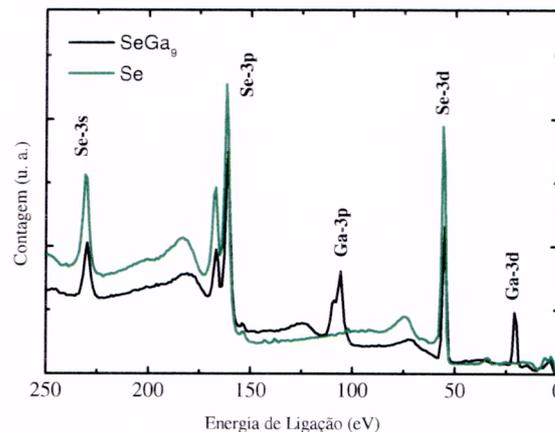


Figura 5.2: Medida XPS obtida para filmes finos da liga GaSe_9 (linha preta) e Se (linha verde).

A figura 5.2 mostra o gráfico da liga de filme fino de GaSe₉ e o gráfico do filme fino de Se feito pela evaporação de pó de Se amorfo. Os estados de nível interno 3d, 3p e 3s do Se para a liga GaSe₉ podem ser melhor estudados quando comparado com os mesmos estados do Se. Os dados obtidos para o filme de Se mostraram picos em 56 eV (3d), 162 eV e 167 eV (níveis 3p_{3/2} e 3p_{1/2} respectivamente), e 231 eV (3s). Estes valores indicam que os níveis de energia para Se da liga GaSe₉ se deslocam para menores energias quando comparados com o filme de Se. O que salienta o fato de na liga de GaSe₉ os elétrons de Ga serem transferidos para Se.

Vejamos agora a determinação de propriedades óticas da liga, utilizando medidas de transmitância e reflectância.

5.2 Resultados Obtidos por Transmitância

Os espectros de transmitância (linha contínua vermelha) e reflectância (linha contínua azul) do filme de GaSe₉ em função da energia são apresentados na fig. 5.3.

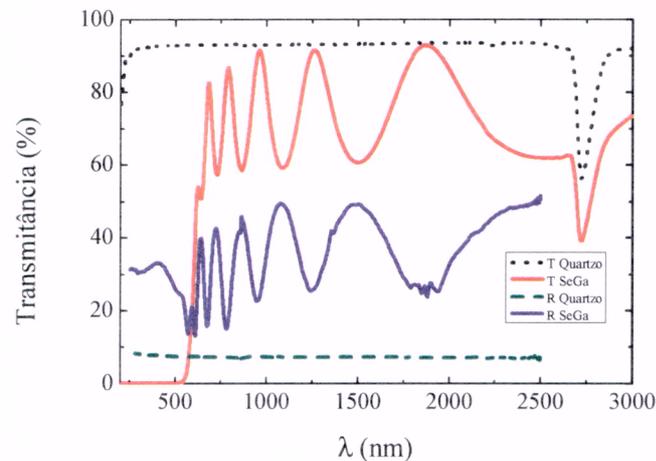


Figura 5.3: Medidas de espectroscopia de transmitância e reflectância de filmes de GaSe₉ depositados sobre quartzo, apresentando a transmitância do quartzo (linha pontilhada em preto) a transmitância do filme (linha cheia em vermelho) a reflectância do quartzo (linha tracejada em verde) e a reflectância do filme (linha pontilhada em azul).

As franjas observadas devem-se às interferências em diferentes comprimentos de onda. A borda de absorção aparece próxima a 600 nm, onde ocorre uma elevada

diminuição na transmitância de GaSe₉. No espectro é observada uma banda de absorção em aproximadamente 2726 nm devido ao substrato de quartzo. Através do processo iterativo descrito na seção 2.5 e das medidas de dos máximos e mínimos na transmitância, foram determinados o índice de refração n e o coeficiente de extinção k na região de baixa absorção, que são mostrados na tabela 5.1. A espessura do filme GaSe₉ foi estimada em $h = 774 \pm 15$ nm por este procedimento.

Tabela 5.1: Índice de refração e coeficiente de extinção correspondentes aos máximos e mínimos da transmitância do filme de GaSe₉ depositado em quartzo. A espessura calculada foi de $h = 774 \pm 15$ nm.

λ (nm)	n	k
1989	2.40	0.00116
1599	2.41	0.00184
1339	2.42	0.00251
1157	2.44	0.00251
1019	2.46	0.00251
913	2.48	0.00390
834	2.52	0.00530
768	2.55	0.00605
719	2.60	0.00681
672	2.64	0.00340

Os valores de n mostrados na tabela 5.1, foram usados no modelo de oscilador de Wemple e DiDomenico [83]. A figura 5.4 mostra o gráfico de $(n^2 - 1)^{-1} \times E^2$ e o ajuste linear considerando a eq. 2.56. Desta forma, os valores encontrados para as energias dispersivas e do oscilador são respectivamente $E_d = 18,6 \pm 0,4$ eV e $E_0 = 4,00 \pm 0,09$ eV. Mustafa *et al.* [19] também determinaram os valores de E_0 e E_d para filmes finos de Ga_xSe_y amorfo. Obteram $E_0 = 1,63$ eV e $E_d = 9,33$ eV, para Ga₃Se₂, $E_0 = 2,58$ eV e $E_d = 12,22$ eV, para GaSe, e $E_0 = 3,33$ eV e $E_d = 12,02$ eV, para Ga₂Se₃. Afifi *et al.* [24] obteve $E_0 = 3,86$ eV e $E_d = 19,3$ eV para Ga₂Se₃. Estes resultados indicam que o comportamento de E_0 é monotônico com o aumento na c_{Se} , mas a dependência de E_d em c_{Se} é mais complicada. É interessante notar que a relação entre $E_0 \approx 2,0E_g$ [103] é verificada neste caso.

Usando os valores de E_0 e E_d obtidos na região de absorção, os valores de n e k na região de alta absorção foram extrapolados, e são mostrados na fig. 5.5. O

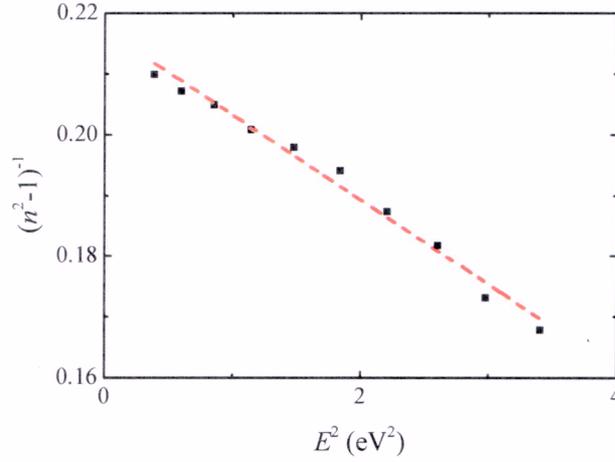


Figura 5.4: Gráfico de $(n^2 - 1)^{-1} \times E^2$ para a determinação das energias do oscilador (E_0) e dispersivas (E_d) do modelo de oscilador de Wemple e DiDomenico (quadrados pretos) e os ajustes considerando eq. ?? (linha pontilhada vermelha), para GaSe₉ depositado em quartzo.

índice de refração estático pode assim ser determinado como $n^2(0) = 1 + E_d/E_0$ e a constante dielétrica estática $\epsilon(0) = n^2(0)$. Os valores obtidos foram $n(0) = 2,38$ e $\epsilon(0) = 5,65$, respectivamente.

Das medidas de transmitância, a absorvância A pode ser obtida e, usando o procedimento de McLean [85] descrito na sessão 2.5, o gap ótico foi obtido pela extrapolação da borda de absorção considerando a curvas $(Ah\nu)^m \times h\nu$ e seu ajuste linear. Um bom ajuste foi obtido para $m = 2$ (*gap* direto permitido), e é mostrado em fig. 5.6. O valor do *gap* direto permitido obtido foi $E_{gap}^d = (2,17 \pm 0,06)$ eV para GaSe₉ depositado em quartzo. Como não encontramos qualquer resultado para GaSe₉ na literatura, as comparações serão feitas com os valores encontrados na literatura para outras composições de Ga-Se. Considerandos apenas filmes amorfos, Mustafa *et al.* [19] encontrou *gaps* indiretos permitidos com valores $E_{gap}^i = 1,06$ eV, para Ga₃Se₂, $E_{gap}^i = 1,435$ eV, para GaSe, e $E_{gap}^i = 2,05$ eV, para Ga₂Se₃. Para GaSe, Tripathi *et al.* [18] obteve $E_{gap}^i = (1,34 \pm 0,01)$ eV, e Thamilselvan *et al.* [22] obteve $E_{gap}^i = 1,44$ eV. Sakr [36] obteve para GaSe, $E_{gap}^i = 1,8$ eV. para Ga₂Se₃, Afifi *et al.* [24] obteve $E_{gap}^i = 2,056$ eV e $E_{gap}^d = 2,65$ eV, e Matsushita *et al.* [21] obteve $E_{gap}^i = 1,96$ eV e $E_{gap}^d = 2,52$ eV. Todos esses filmes foram preparados por ET considerando amostras em pó produzidas por MQ. Nossos filmes, no entanto, foram produzidos usando pós produzidos por MM, e as técnicas de

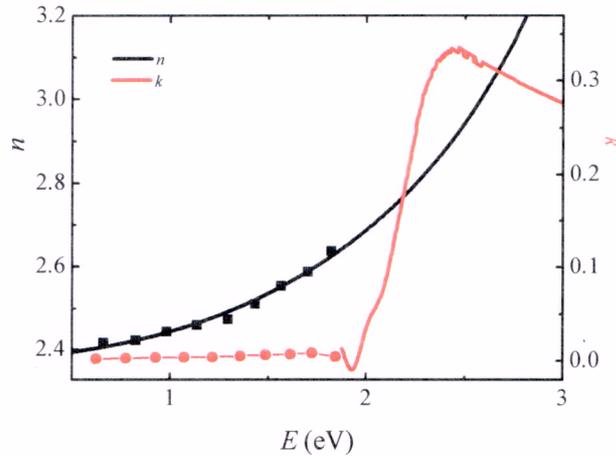


Figura 5.5: Índice de refração (linha e quadrados pretos) e coeficiente de extinção (linha e círculos pretos) obtidos da região de baixa absorção através da rotina usando os máximos e mínimos da transmitância (quadrados e círculos) e suas extrapolações na região de alta absorção (linhas cheias) considerando o modelo de Wemple e DiDomenico para GaSe₉ depositado em quartzo.

preparação possuem grande influência nas propriedades físicas das amostras, mesmo para *bulk*. Considerando ligas de Ga-Se em *bulk*, Silva *et al.* [20] obteve $E_{gap}^d = 1,85$ eV para Ga₂Se₃ cristalino produzido por MM, e Adachi and Ozaki [23] obtiveram $E_{gap}^i = 1,75$ eV para Ga₂Se₃ amorfo produzido por MQ. No estudo realizado por Bube *et al.* [53] obtiveram para cristais de GaSe e Ga₂Se₃, *gaps* óticos de 2,02 eV e 1,88 eV respectivamente.

Outro aspecto importante de ser abordado é que, considerando a energia de *gap* ($E_{gap}^d = (2,17 \pm 0,06)$ eV) e o obtido para a energia da banda de valência por meio das medidas XPS ($E_{BV} = 5,84$ eV), obtivemos a energia de banda de condução como sendo $E_{BC} = 3,7$ eV.

Vejamos agora a caracterização de propriedades elétricas, utilizando medidas de absorvância e de corrente elétrica em dispositivos com a liga GaSe₉ em filme fino.

5.3 Resultados obtidos para Dispositivos

Apresentamos agora os resultados obtidos para os dispositivos montados com as configurações ITO/GaSe₉/Al, ITO/P3HT/Al e ITO/P3HT/GaSe₉/Al.

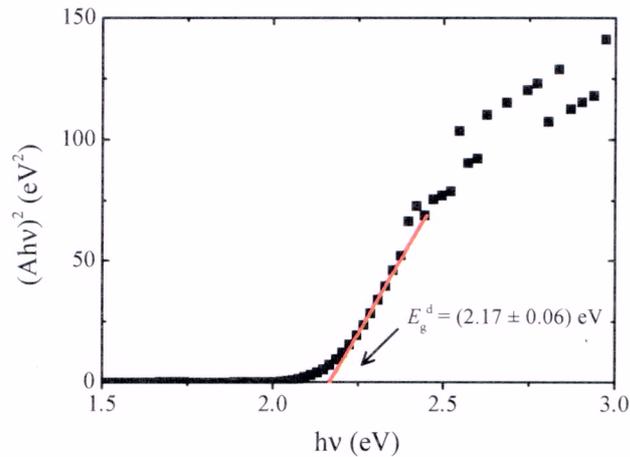


Figura 5.6: O gráfico de $(Ah\nu)^m \times h\nu$ (quadrados pretos) e o ajuste linear da borda de absorção (linha vermelha) considerando o procedimento de McLean procedure correspondendo a um gap direto permitido ($m = 2$) de GaSe_9 depositado em quartzo.

5.3.1 Medidas de Absorção

Os espectros de absorção dos dispositivos nas configurações ITO/ GaSe_9 , ITO/P3HT e ITO/P3HT/ GaSe_9 (em substrato de vidro) em função da energia são mostrados na figura 5.7.

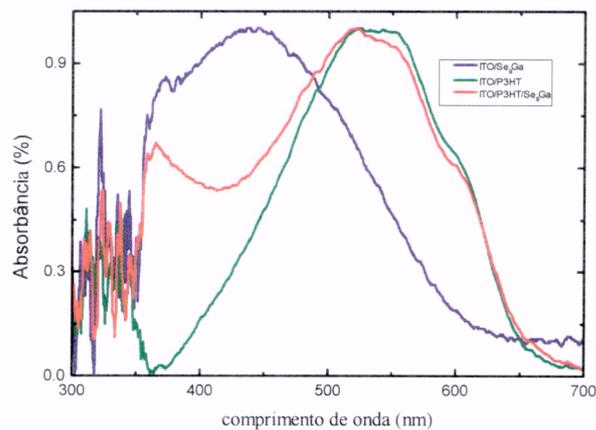


Figura 5.7: Curvas de absorção para os dispositivos estudados: ITO/ GaSe_9 (azul), ITO/P3HT (verde) e ITO/P3HT/ GaSe_9 (vermelho).

Da comparação das regiões de absorção dos três dispositivos, pode-se obser-

var que o dispositivo ITO/GaSe₉ tem região de absorção mais pronunciada de 350 até 550 nm, enquanto que o dispositivo ITO/P3HT possui região de absorção de 420 até 650 nm. Já o dispositivo ITO/P3HT/GaSe₉ apresenta uma absorção apreciável desde 350 até 650 nm. Desta forma, a utilização da bicamada P3HT/GaSe₉ ampliou a região de absorção, o que torna mais interessante do ponto de vista de aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

5.3.2 Medidas Elétricas

Visto que esta sessão se refere às medidas elétricas feitas nos dispositivos ITO/GaSe₉/Al, ITO/P3HT/Al e ITO/P3HT/GaSe₉/Al, para melhor ilustrar a configuração de energia destes dispositivos, a figura 5.8 apresenta um esquema das bandas de energia na ordem dos compostos ITO-P3HT-GaSe₉-Al. Ele foi montado utilizando os dados obtidos para as bandas de condução e de valência para o GaSe₉, além da energia de *gap*.

- Medidas $I \times V$ para estudo do processo de transferência de cargas na interface ITO/GaSe₉

Primeiramente, foi estudado o comportamento elétrico do dispositivo na configuração ITO/GaSe₉/Al, onde o contato aterrado é o Al. Com as medidas $I \times V$ feitas no escuro com 4 espessuras diferentes de filme de GaSe₉, foi possível investigar o mecanismo de injeção de cargas na interface ITO/GaSe₉ (metal-semicondutor). Os dados de $I \times V$ foram utilizados para construção do gráfico $\ln(I/V^2) \times V$ e do gráfico $\ln(I/d) \times d$, onde d é a espessura do filme para cada curva. O modelo de corrente limitada por tunelamento se ajustou bem aos dados experimentais, conforme mostra a figura 5.9. A altura de barreira entre o ITO e o GaSe₉ foi calculada através do modelo de Fowler-Nordheim [104], onde, pelo coeficiente angular da região linear obtida tanto nas curvas do gráfico $\ln(I/V^2) \times V$ para as diferentes espessuras de GaSe₉, quanto no gráfico $\ln(I/d) \times d$ para tensão fixa, forneceram o valor estimado $\phi = 0,2$ eV. Os valores estimados utilizaram intervalos das curvas cujos campos elétricos são elevados, onde o modelo de corrente limitada por tunelamento é apreciável e ajusta-se nos dois gráficos.

- Medidas $I \times V$ para estudo do comportamento elétrico dos dispositivos ITO/GaSe₉/Al, ITO/P3HT/Al e ITO/P3HT/GaSe₉/Al, com e sem incidência de luz (claro e escuro)

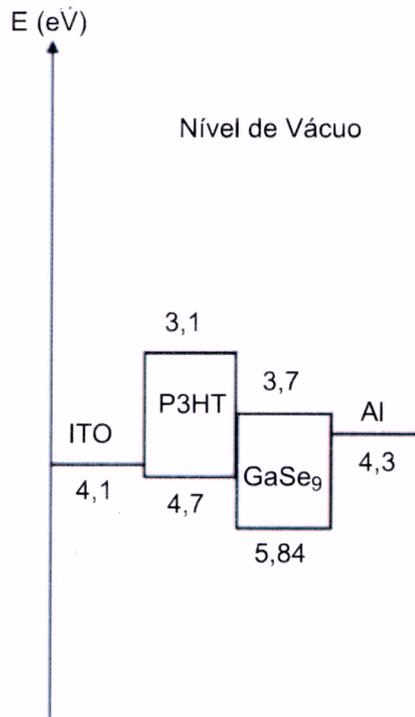


Figura 5.8: Esquema ilustrativo das bandas de energia dos materiais utilizados no dispositivo ITO/P3HT/GaSe₉/Al.

Com os dispositivos ITO/GaSe₉/Al, ITO/P3HT/Al e ITO/P3HT/GaSe₉/Al foram feitas medidas $I \times V$ tanto no escuro (pontos vazados) quanto sob luz (pontos cheios), onde o contato aterrado é o Al para os dispositivos, como mostra a figura 5.10. Em todas as curvas verifica-se maiores valores de corrente elétrica sob luz, para valores de tensão em que os dispositivos apresentam condução elétrica. Observa-se que na região de polarização reversa, a bicamada P3HT/GaSe₉ conduz corrente elétrica sob incidência de luz para valores inferiores $V = -1,0$ V, enquanto os outros dois dispositivos apresentam resposta significativa apenas a partir de $V = -1,5$ V. As razões entre as correntes médias de escuro e claro são: 10 para ITO/GaSe₉/Al, 2 para ITO/P3HT/Al e 90 para ITO/P3HT/GaSe₉/Al. Logo, o comportamento do dispositivo com bicamada P3HT/GaSe₉ tem melhor resposta elétrica sob luz, em relação aos dispositivos feitos com os mesmos materiais separadamente. Para comparação, Sakr [36], no estudo do filme GaSe feito por evaporação, obteve curvas características $I \times V$ para os dispositivos In/GaSe/In e In/GaSe/Al, obtendo com-

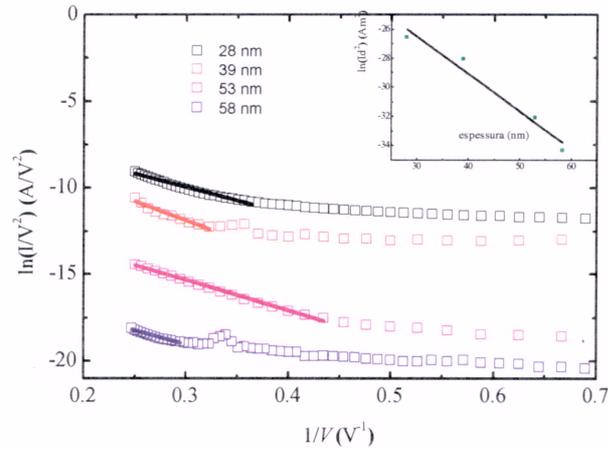


Figura 5.9: Dados para a estimativa da altura de barreira para diferentes espessuras dos filmes finos de GaSe₉ dos dispositivos de ITO/GaSe₉/Al, por meio das curvas $\ln(I/V^2) \times V$. No detalhe, estão os dados para a curva $\ln(I/d) \times d$ que também fornecem as respectivas alturas de barreira. As espessuras utilizadas foram 28 nm (quadrados pretos), 39 nm (quadrados vermelhos), 53 nm (quadrados magenta), 58 nm (quadrados roxos).

portamento ôhmico na faixa de tensão de 30 a 110 mV, e para uma tensão $V = -2$ V ele obteve uma corrente elétrica próxima a 10^{-7} A no escuro, similar aos valores obtidos para o dispositivo ITO/GaSe₉/Al medido no escuro.

- Medida $I \times t$ para estudo do comportamento elétrico dos dispositivos ITO/GaSe₉/Al, ITO/P3HT/Al e ITO/P3HT/GaSe₉/Al, com e sem incidência de luz (claro e escuro)

Outra medida feita é apresentada na figura 5.11, onde foi fixada a tensão elétrica em $V = -2$ V e o intervalo de tempo usado entre duas medidas de corrente foi de 2 ms, e foi medida a corrente em função do tempo em três condições (sequência da medida: escuro-sob luz (claro)-escuro) para os três dispositivos. Estes resultados mostram que os valores de corrente sob luz, neste regime de tensão, são próximos para ITO/GaSe₉/Al e ITO/P3HT/Al. No entanto, para ITO/P3HT/GaSe₉/Al, a corrente chega a atingir o dobro do valor dos outros dispositivos. Outro ponto a ser ressaltado é que apenas o dispositivo com a bicamada não conduz corrente elétrica no escuro para $V = -2$ V. Uma característica muito interessante observada nos três dispositivos é que o tempo de resposta deles entre a mudança da medida feita no claro

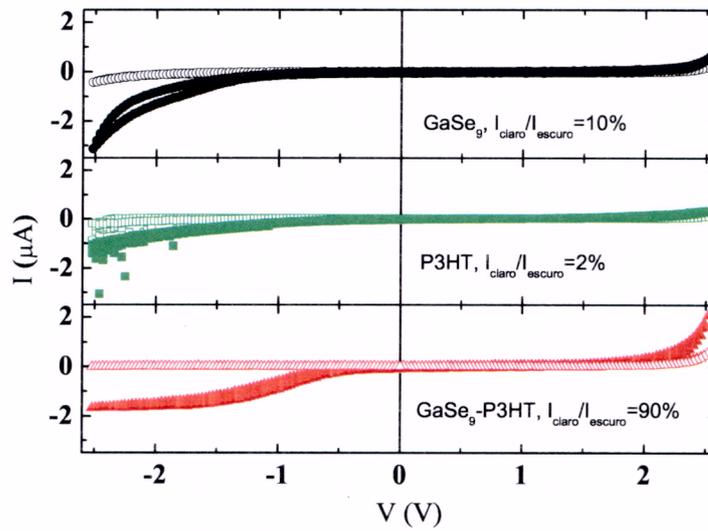


Figura 5.10: Medidas $I \times V$ no escuro (pontos vazados) e sob luz (pontos cheios), para os dispositivos ITO/GaSe₉/Al (círculos pretos), ITO/P3HT/Al (quadrados verdes), e ITO/P3HT/GaSe₉/Al (triângulos em vermelhos). A razão média entre as correntes de claro e escuro para tensões entre $V = 0$ V a $V = -2$ V são apresentadas para cada dispositivo.

e no escuro é inferior a 2 ms (intervalo de tempo entre cada ponto das curvas). Esta característica é muito importante para aplicações em dispositivos eletrônicos, nos quais existe demanda por materiais com tempos de resposta cada vez mais rápidos.

- Medida $I \times V$ para estudo do comportamento elétrico dos dispositivos ITO/P3HT/GaSe₉/Al, com diferentes intensidades luminosas

Para o dispositivo ITO/P3HT/GaSe₉/Al, outro aspecto estudado, foi seu comportamento elétrico em função da intensidade luminosa. Neste caso foi feita a medida $I \times V$ apresentada na figura 5.12 com diferentes intensidades luminosas (que varia de acordo com a densidade ótica dos filtros óticos utilizados). Observa-se a diminuição da corrente elétrica com o aumento da densidade ótica dos filtros

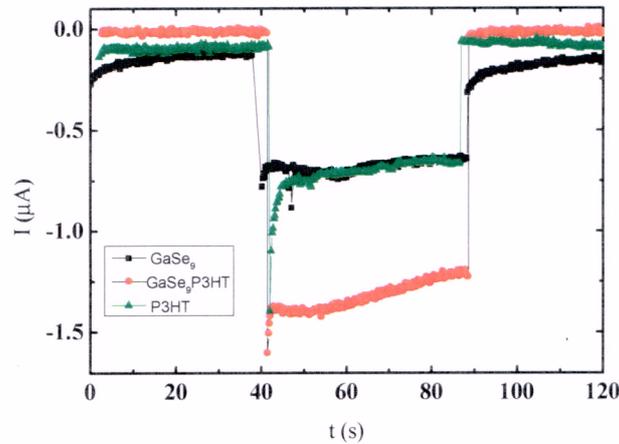


Figura 5.11: Medidas de corrente em função do tempo com $V = -2$ V, dos dispositivos: ITO/GaSe₉/Al (quadrados pretos), ITO/P3HT/Al (triângulos verdes) e ITO/P3HT/GaSe₉/Al (círculos vermelhos).

(diminuição da intensidade luminosa).

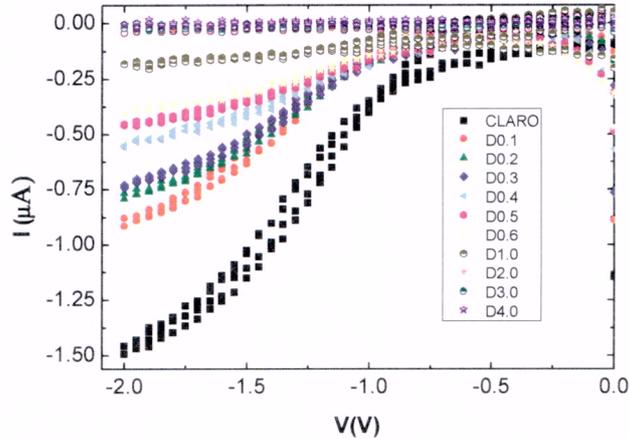


Figura 5.12: Medidas de corrente pela tensão (de 0 a -2 V), para diferentes intensidades luminosas. As intensidades são definidas pela densidade óptica dos filtros metálicos (que varia do claro(sob exposição direta de luz) até d4.0).

O comportamento optoeétrico do dispositivo foi analisado através da figura 5.13, que mostra a corrente elétrica em função da intensidade luminosa Φ . A figura 5.13 foi feita utilizando o valor de corrente para $V = -2,0$ V obtido pelos dados da

fig. 5.12 em cada curva correspondente a diferentes intensidades luminosas. Pode-se observar um comportamento linear da corrente com a variação da intensidade luminosa, sendo uma propriedade interessante para aplicações tecnológicas.

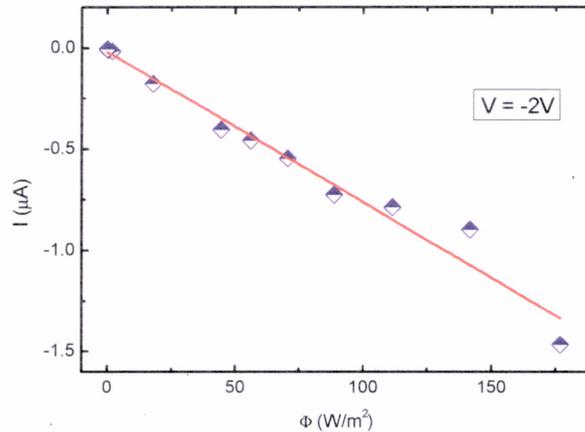


Figura 5.13: Gráfico da corrente em função da intensidade luminosa, para $V = -2$ V.

Observando os resultados obtidos nas figs. 5.10, 5.11 e 5.13, pode-se concluir que o ITO/P3HT/GaSe₉/Al é um dispositivo com melhores respostas optoelétricas em relação aos dispositivos ITO/GaSe₉/Al, ITO/P3HT/Al. E suas características elétricas indicam que este possui aplicação como fotodetector na polarização reversa com rápido tempo de resposta em baixas tensões de operação.

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho apresentamos a metodologia desenvolvida no projeto de doutorado de produção e caracterização da liga GaSe₉.

Pela técnica de moagem mecânica foi possível obter uma liga de GaSe₉ na forma de pó. Por evaporação térmica dos pós produzido, foi possível sintetizar os filmes finos de GaSe₉.

Para pós, as medidas estruturais feitas pelas técnicas de XRD apresentaram o padrão difratométrico da liga, sendo possível observar características de um material amorfo, pois os picos presentes no fator de estrutura são alargados. Outra constatação de que a liga está amorfa foi obtida por XAFS, onde as magnitudes das transformadas de Fourier de $k\chi(k)$ mostraram apenas uma camada de coordenação, que representa ordem de curto alcance, característica dos materiais amorfos. Por análise de EXAFS os cumulantes C_1 , C_2 foram determinados pelos modelos E e D, e o cumulante C_3 foi determinado pelo modelo E. A partir destes, as funções de distribuição $g_{ij}(r)$ foram reconstruídas. Foram obtidas informações sobre a estrutura atômica local, incluindo números médios de coordenação e distâncias interatômicas, desordens estrutural e térmica, assimetria das funções de distribuição de pares $g_{ij}(r)$ e anamorticidade do potencial de pares interatômicos efetivo.

Foram investigadas as propriedades térmicas e fototérmicas, da liga amorfa GaSe₉ na forma de pó, considerando as técnicas de DSC e efeito fotoacústico. Com os termogramas obtidos por DSC, as temperaturas de transição vítrea, início e pico de cristalização foram determinadas. Através do método de Kissinger foram obtidas as energias de ativação de transição vítrea e cristalização. Com o método de Afify a energia de ativação de cristalização e a ordem de reação para a cristalização foram

determinadas, verificando um mecanismo preferencial de nucleação do volume com crescimento bidimensional. As medidas de efeito fotoacústico foram feitas usando a configuração OPC, e desta forma, a difusividade térmica, a condutividade térmica, e a efusividade térmica de GaSe₉ foram determinadas.

Os resultados obtidos para os pós foram comparados com dados da literatura, mostrando concordância quando comparados com ligas de Ga-Se. Um dado importante que foi constatado, é, que os pequenos valores de α_S e κ_S obtidos por efeito fotoacústico para a liga GaSe₉, quando comparados aos valores determinados para outras ligas semicondutoras, sugerem que esta liga pode ser utilizada para aplicações tecnológicas relacionadas a dispositivos termoelétricos.

Para os filmes finos de GaSe₉, as medidas de XPS feitas evidenciaram ligações químicas entre Ga e Se pelos deslocamentos dos picos dos níveis de energia estados internos, e as intensidades relativas dos picos indicam maior concentração de Se na liga. O deslocamento das energias de ligações do Se foram para valores de menores energias, e do Ga para valores de maiores energias, correspondendo a transferência de cargas do Ga para Se. Outra informação importante, desta mesma medida, foi o valor de energia da banda de valência da liga. Por medidas de transmitância, foram determinados o índice de refração, o coeficiente de extinção e o coeficiente de absorção todos em função da energia, para a liga GaSe₉ na forma de filme fino. Pelo método de McLean estimou-se o *gap* do material, além de informar que este é correspondente a transição direta permitida. Com as medidas feitas para os dispositivos ITO/GaSe₉/Al, ITO/P3HT/Al e ITO/P3HT/GaSe₉/Al, observou-se o espectro de absorção destes, verificando que o dispositivo com a bicamada P3HT/GaSe₉ apresenta maior faixa de absorção de luz. Na sequência foi possível investigar o processo de injeção de cargas na interface metal-semicondutor do dispositivo ITO/GaSe₉/Al e obter a altura e barreira entre ITO e a liga produzida. As medidas elétricas forneceram a dependência da corrente elétrica com a tensão para os dispositivos ITO/GaSe₉/Al, ITO/P3HT/Al e ITO/P3HT/GaSe₉/Al, mostrando que sobre incidência luminosa ITO/P3HT/GaSe₉/Al é o que apresenta melhor resposta elétrica, e seu comportamento é linear com a variação da intensidade de luz.

Os resultados obtidos para os filmes permitiram caracterizar propriedades eletrônicas e óticas deste. O estudo realizado com dispositivos feitos com os filmes de GaSe₉, mostraram que este material apresenta um comportamento estável, e com propriedades importantes para aplicação em optoeletrônica. Sendo que, o dis-

positivo ITO/P3HT/GaSe₉/Al têm aplicação tecnológica direta como fotodetector, apresentando melhores respostas optoeletrônicas quando comparado com os dispositivos ITO/GaSe₉/Al, ITO/P3HT/Al. Os resultados preliminarmente obtidos sugerem a aplicação da liga GaSe₉ em dispositivos optoeletrônicos e termoelétricos, sendo um material interessante do ponto de vista tecnológico.

6.1 Projetos Futuros

Outras propriedades físicas a cerca da liga GaSe₉, são interessantes de serem estudadas, para complementação da caracterização deste. Para isto, os projetos futuros são:

1. Medir XRD para o filme de GaSe₉ e estudar o seu padrão difratométrico;
2. Medir XAFS para o filme de GaSe₉ e estudar o seu comportamento estrutural;
3. Medir di ração anômala para o pó para estudar características estruturais específicas do Ga;
4. Medir absorvância por espectroscopia fotoacústica para a liga na forma de pó de GaSe₉;
5. Obter para o filme de GaSe₉ a concentração de Ga e Se na liga medida por XPS;
6. Medir $I \times V$ para o dispositivo ITO/P3HT/GaSe₉/Al em função do comprimento de onda incidente;
7. Medir $I \times V$ para o dispositivo ITO/GaSe₉/Al em função da temperatura;
8. Medir e analisar a liga de GaSe₉ tanto para pós quanto para filmes por espectroscopia Ramam e Fotoluminescência ; e
9. Investigar tipos de dispositivos possíveis de se construir com a liga.

Bibliografia

- [1] G. A. Slack and M. A. Hussain. *J. Appl. Phys.*, 70:20, 1991.
- [2] C. W. Tang. *Appl. Phys. Lett.*, 48:183, 1986.
- [3] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. *Materials Today*, 10:28, 2007.
- [4] S.M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York, EUA, 2007.
- [5] I. Evtodiev, L. Leontie, M. Caraman, M. Stamate, and E. Arama. *J. Appl. Phys.*, 105:20, 2009.
- [6] M. Abu El-Oyoun. *Phys. B*, 406:125, 2011.
- [7] K. D. Machado, M. C. Siqueira, C. M. Poffo, J. C. de Lima, S. M. de Souza, and E. A. Cotta. *Solid State Commun.*, 152:1604, 2012.
- [8] I. M. Kostrzepa, M. C. Siqueira, K. D. Machado, G. A. Maciel, D. F. Brunatto, and S. F. Brunatto. *J. Phys.: Cond. Matter*, 24:125401, 2012.
- [9] K. Morigaki. *Physics of Amorphous Semiconductors*. Imperial College Press, EUA, 1999.
- [10] N. A. Goryunova and B. T. Kolomiets. *Zhurn. Techn. Fiz.*, 25:984, 1955.
- [11] A. F. Ioffe and A. R. Regel. *Prog. Semiconductors*, 4:237, 1960.
- [12] S. R. Ovshinnsky. *Phys. Rev. Lett.*, 21:20, 1968.
- [13] E. Mytilineou. *J. Optoelec. Adv. Mat.*, 4:705, 1970.

- [14] V. G. Voevodin, O. V. Voevodina, S. A. Bereznaya, Z. V. Korotchenko, A. N. Moronov, S. Y. Sarkisov, N. C. Fernelius, and J. T. Goldstein. *Opt. Mater.*, 26:495, 2004.
- [15] G. B. Abdullaev, L. A. Kulevskiĭ, A. M. Prokhorov, A. D. Savel'ev, E. Y. Salaev, and V. V. Smirnov. *JETP Lett.*, 16:90, 1972.
- [16] K. R. Allakhverdiev, M. Ö. Yetis, S. Özbek, T. K. Baykara, and E. Yu. Salaev. *Laser Phys.*, 19:1092, 2009.
- [17] E. Cuculescu, I. Evtodiev, M. Caraman, and G. G. Rusu. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 8:119, 2006.
- [18] S. K. Tripathi, Shikha Gupta, F. I. Mustafa, N. Goyal, and G. S. S. Saini. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42:185404, 2009.
- [19] F. I. Mustafa, S. Gupta, N. Goyal, and S. K. Tripathi. *Phys. Status Solidi C*, 6:S135, 2009.
- [20] S. M. Souza, C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, and P. S. Pizani. *Sol. State Commun.*, 139:70, 2006.
- [21] T. Matsushita, A. Suzuki, M. Okuda, and T. T. Naug. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 16:2057, 1977.
- [22] M. Thamilselvan, K. Premnazeer, D. Mangalaraj, SA. K. Narayandass, Kyunghae Kim, and Junsin Yi. *Materials Sc. in Semiconductor Proces.*, 7:69, 2004.
- [23] S. Adachi and S. Ozaki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32:4446, 1993.
- [24] M. A. Afifi, A. E. Bekheet, H. T. El-Shair, and I. T. Zedan. *Physica B*, 325:308, 2003.
- [25] N. B. Singh, T. B. Norris, T. Buma, R. N. Singh, M. Gottlieb, D. Suhre, and J. J. Hawkins. *Opt. Eng.*, 45:094002, 2006.
- [26] N. G. Dhere. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91:1376, 2007.
- [27] S. Das, C. Ghosh, O. G. Voevodina, Y. M. Andreev, and S. Y. Sarkisov. *Appl. Phys. B: Laser Opt.*, 82:43, 2006.

- [28] W. Shi and Y. J. Ding. *Opt. Lett.*, 30:1861, 2005.
- [29] A. Castellano. *Appl. Phys. Lett.*, 48:298, 1986.
- [30] J. A. Adams, A. A. Bostwick, F. S. Ohuchi, and M. A. Olmstead. *Appl. Phys. Lett.*, 87:171906, 2005.
- [31] G. A. Gibson, A. Chaiken, K. Nauka, C. C. Yang, R. Davidson, A. Holden, R. Bicknell, B. S. Yeh, J. Chen, H. Liao, S. Subramanian, D. Schut, J. Jasinski, and Z. Liliental-Weber. *Appl. Phys. Lett.*, 86:051902, 2005.
- [32] M. Ishikawa and T. Nakayama. *Physica E*, 17:185, 2003.
- [33] A. A. Soliman and M. M. El-Nahass. *Physica B*, 403:3331, 2008.
- [34] M. A. El-Oyoun, G. M. Shurit, A. Gaber, and N. Afify. *J. Phys. Chem. Solids*, 64:821, 2003.
- [35] Z. H. Khan, S. A. Khan, and M. A. Alvi. *Acta Physica Polonica A*, 123:80, 2013.
- [36] G. B. Sakr. *Mat. Sci & Eng. B*, 138:1, 2007.
- [37] M. C. Siqueira, R. N. A. Maia, R. M. T. Araujo, K. D. Machado, S. F. Stolf, J. C. de Lima, and C. M. Poffo. *J. Appl. Phys.*, 116:083514, 2014.
- [38] C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, K. D. Machado, and P. S. Pizani. *Sol. State Commun.*, 126:611, 2003.
- [39] N. C. Fernelius. *Prog. Cryst. Growth and Char.*, 28:275, 2004.
- [40] S. Jandl, J. L. Brebner, and B. M. Powell. *Phys. Rev. B*, 13:686, 2003.
- [41] K. D. Machado, P. Jovari, J. C. Lima, C. E. M. Campos, and T. A. Grandi. *J. Phys.: Cond. Matter*, 24:125401, 2012.
- [42] M. C. Siqueira, R. N. A. Maia, R. M. T. Araujo, K. D. Machado, and S. F. Stolf. *J. Chem. Phys.*, 142, 2015. 5.
- [43] J. Pellicer-Porres, A. Segura, Ch. Ferrer, V. Munoz, A. S. Miguel, A. Polian, J. P. Itié, M. Gauthier, and S. Pascarelli. *Phys. Rev. B*, 65:174103, 2002.

- [44] S. G. Choi, D. H. Levi, C. Martinez-Tomas, and V. Muñoz Sanjosé. *J. Appl. Phys.*, 106:053517, 2009.
- [45] A. Märkl, M. von der Emde, C. Nowak, W. Richter, and D. R. T. Zahn. *Surf. Sci.*, 331–333:631, 1995.
- [46] A. G. Kyazym-zade, V. M. Salmanov, A. A. Salmanova, A. M. Alieva, and R. Z. Ibaeva. *Semiconductors*, 44:289, 2010.
- [47] C. H. Ho, C. C. Wu, and Z. H. Cheng. *J. Cryst. Growth.*, 279:321, 2005.
- [48] M. Kepinska, M. Nowak, Z. Kovalyuk, and R. Murry. *J. Wide Bandgap Mat.*, 7:199, 2001.
- [49] M. Kepinska, R. Murry, and M. Nowak. *Vacuum*, 67:143, 2002.
- [50] K. Jamshidi-Ghaleh and M. Karimi. *Optics Communications*, 281:5561, 2008.
- [51] H. Peng, S. Meister, C. K. Chan, X. F. Zhang, and Y. Cui. *Nano Letters*, 7:199, 2007.
- [52] S. I. Drapak, S. V. Gavrylyuk, Z. D. Kovalyuk, and O. S. Lytvyn. *Appl. Surf. Sci.*, 254:2067, 2008.
- [53] R. H. Bube and E. L. Lind. *Phys. Rev.*, 115:1, 1959.
- [54] K. Allakhverdiev and T. Baykara. *Optics and Prec. Eng.*, 19:260, 2011.
- [55] A. Segura, J. Bouvier, M. V. Andrés, F. J. Manjón, and V. Muñoz. *Phys. Rev. B*, 56:967, 1997.
- [56] N. C. Fernelius, N. B. Singh, D. R. Suhre e V. Balakrishna, *Modified Gallium Selenide Crystals for High Power Nonlinear Optical Applications*. United States Patent, 5,980789, (1999).
- [57] A. H. Bekheet. *J. of Electronic Materials*, 37:4, 2008.
- [58] J. P. M. Serbena, K. D. Machado, M. S. Siqueira, I. A. Hummelgen, R. J. O. Mossaneck, G. B. de Souza, and J. H. D. da Silva. *J. Phys D: Appl. Phys.*, 47:015304, 2014.
- [59] C. N. J. Wagner. *Liquid Metals, Diffraction analysis of liquid metals and alloys*. Marcel Dekker, New York, EUA, 1972.

- [60] L. L. Araujo, P. Kluth, G. de M. Azevedo, and M. C. Ridgway. *Phys. Rev. B*, 74:184102, 2006.
- [61] K. D. Machado, D. F. Sanchez, G. A. Maciel, S. F. Brunatto, A. S. Mangrich, and S. F. Stolf. *J. Phys.: Cond. Matter*, 21:195406, 2009.
- [62] C. S. Schnohr, P. Kluth, L. L. Araujo, D. J. Sprouster, A. P. Byrne, G. J. Foran, and M. C. Ridgway. *Phys. Rev. B*, 79:195203, 2009.
- [63] B. Ravel and M. Newville. *J. Synchrotron Rad.*, 12:537, 2005.
- [64] G. Beni and P. M. Platzman. *Phys. Rev. B*, 14:1514, 1976.
- [65] E. Sevillano, H. Meuth, and J. J. Rehr. *Phys. Rev. B*, 20:4908, 1979.
- [66] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid. *Phys. Mod. Phys*, 53:769, 1981.
- [67] G. Dalba and P. Fornasini. *J. Synchrotron Rad.*, 4:243, 1997.
- [68] H. E. Kissinger. *Anal. Chem.*, 29:1702, 1957.
- [69] N. Afify. *J. Phys. Chem. Solids*, 69:1691, 2008.
- [70] K. Laidler. *J. Chem. Educ.*, 61:494, 1984.
- [71] W. A. Johnson and K. F. Mehl. *Trans. Am. Inst. Mining. & Met. Eng.*, 135:315, 1981.
- [72] M. Avrami. *J. Phys. Chem.*, 7:1103, 1939.
- [73] N. Afify, M. A. Abdel-Rahim, A. S. AbdEl-Halim, and M. M. Hafiz. *J. Non-Cryst. Solids*, 126:130, 1991.
- [74] A. Rosencwaig and A. Gersho. *J. Appl. Phys.*, 47:64, 1976.
- [75] H. Vargas and L. C. M. Miranda. *Phys. Rep.*, 161:43, 1988.
- [76] G. Rousset, F. Lepoutre, and L. Bertrand. *J. Appl. Phys.*, 54:2383, 1983.
- [77] F. A. McDonald and G. C. Wetsel. *J. Appl. Phys.*, 62:23135, 1978.
- [78] L. F. Perondi and L. C. M. Miranda. *J. Appl. Phys.*, 62:295, 1987.

- [79] F. G. C. Astrath, N. G. C. Astrath, J. Shenand C. Lei, C. J. Q. Zhou, Z. S. Liu, T. Navessin, M. L. Baesso, and A. C. Bento. *J. Appl. Phys.*, 111:014701, 2012.
- [80] S. Geng, S. Zhang, and H. Onishi. *Mat. Tech.*, 17:234, 2002.
- [81] J. I. Cisneros. *Appl. Opt.*, 37:5762, 1998.
- [82] S. Ambika and P. B. Barman. *Physica B*, 405:822, 2010.
- [83] S. H. Wemple and M. DiDomenico. *Phys. Rev. B*, 3:1338, 1971.
- [84] S.I. Boldish and W. B. White. *Am. Miner.*, 83, 1988. 865.
- [85] T. P. McLean. *Prog. Semicond.*, 5, 1960. 55.
- [86] I. A. Hümmelgen, L. S. Roman, F. C. Nart, L. O. Peres, and E. L. De Sa. *Appl. Phys. Lett.*, 68:3194, 1996.
- [87] C. Suryanarayana. *Prog. Mater. Sci*, 46:1, 2001.
- [88] G. Bradshaw and A. H. Etching. *Thin Solid Films*, 111:33, 1976.
- [89] B. Ravel. *J. of Phys.: Conference Series*, 190:012026, 2009.
- [90] B. Ravel and M. Newville. *J. Synchrotron Rad.*, 12:537, 2005.
- [91] M. Newville. Disponível em <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/Ifeffit>, (2007).
- [92] B. Ravel. Disponível em <http://cars9.uchicago.edu/~ravel/software/>, (2007).
- [93] P. P. Lottici. *Phys. Rev. B*, 35:1236, 1987.
- [94] K. D. Machado, M. C. Siqueira, D. Jastrombek, C. A. Duarte, , S. M. de Souza, E. A. Cotta, and S. F. Stolf. *Eur. Phys. J. B*, 86:90, 2013.
- [95] K. D. Machado, E. C. Oliveira, E. Deflon, and S. F. Stolf. *Solid State Commun.*, 151:1280, 2011.
- [96] N. Affy. *J. Non-Cryst. Solids*, 126:1691, 1990.

- [97] M. C. Siqueira, R. N. A. Maia, R. M. T. Araujo, K. D. Machado, S. F. Stolf, J. C. de Lima, and C. M. Poffo. *J. App. Phys.*, 116, 2014. 083514.
- [98] S. M. Souza, C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, and P. S. Pizani. *Solid State Commun.*, 139:70, 2006.
- [99] K. Ersching, C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, and P. S. Pizani. *Mater. Chem. Phys.*, 122:528, 2010.
- [100] J. Baltazar-Rodrigues, J. C. de Lima, C. E. M. Campos, and T. A. Grandi. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20:465205, 2008.
- [101] A. Pinto Neto, H. Vargas, N. F. Leito, and L. C. M. Miranda. *Phys. Rev. B*, 41:9971, 1990.
- [102] <http://lasurface.com/database/elementxps.php>.
- [103] K. Tanaka. *Thin Solid Films*, 66:271, 1980.
- [104] L. H. Fowler and L. Nordheim. *Proceedings of the Royal Society of London*, 119:173, 1928.