

DANILO ROBERTO RATKOVSKI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE Bi-Mn CRESCIDOS POR  
EVAPORAÇÃO TÉRMICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná. Orientador: Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte.

**Curitiba**

**2015**

---

R236p

Ratkovski, Danilo Roberto

Produção e caracterização de filmes de Bi-Mn crescidos por evaporação térmica/ Danilo Roberto Ratkovski. – Curitiba, 2015.

101 f. : il. color. ; 30 cm.

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

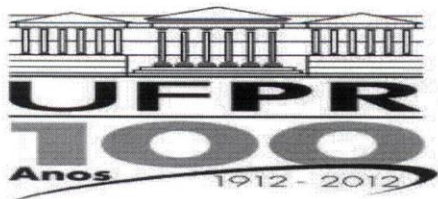
Orientador: Celso de Araujo Duarte .

Bibliografia: p. 96-101.

1. Filmes metálicos - Propriedades elétricas. 2. Filmes metálicos - Estrutura. 3. Bismuto. 4. Manganês. I. Universidade Federal do Paraná. II. Duarte, Celso de Araujo. III. Título.

CDD: 530.41

---



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](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

### PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **DANILO ROBERTO RATKOVSKI**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: "*Produção e Caracterização de Filmes de Bi-Mn Crescidos por Evaporação Térmica*".

Curitiba, 20 de agosto de 2015.

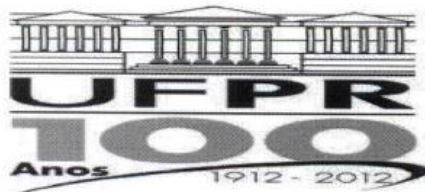
**Banca Examinadora**

**Assinatura**

Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte (UFPR)

Prof. Dr. Ney Pereira Mattoso Filho (UFPR)

Prof. Dr. Arandi Ginane Bezerra Junior (UTFPR)



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](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

### Produção e Caracterização de Filmes de Bi-Mn Crescidos por Evaporação Térmica

ALUNO

DANILO ROBERTO RATKOVSKI

Em sessão pública iniciada às oito horas e trinta minutos do dia 20 de agosto de 2015, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAD o candidato com o conceito global A.

| Banca Examinadora                                 | Assinatura                                                                           | Conceito |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte<br>(UFPR)        |   | <u>A</u> |
| Prof. Dr. Ney Pereira Mattoso<br>Filho (UFPR)     |  | <u>A</u> |
| Prof. Dr. Arandi Ginane Bezerra<br>Junior (UTFPR) |   | <u>A</u> |

## Agradecimentos

Primeiramente a Deus por estar aqui, e seguir em frente em meio às dificuldades ocorridas durante esta caminhada.

A meus pais, Claudismar e Iara, pelo carinho, apoio e sempre que possível estando ao meu lado, durante minha graduação em Física e durante o curso de Mestrado.

A Gabriela L. Plautz pela ajuda e carinho durante todo esse período, a qual sempre serei grato.

Agradeço aos professores que tornaram possível a realização deste trabalho:

Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte, pela orientação na iniciação científica durante minha graduação aqui na UFPR, onde demos início a este trabalho, pela orientação durante o mestrado, período onde construímos uma ótima amizade.

Aos Profs. Drs. Ivo A. Hümmelgen e José P. M. Serbena, pela disponibilidade de uso do laboratório sob sua responsabilidade para síntese de amostras e esclarecimento de dúvidas eventuais.

Ao Prof. Dr. Ney P. Mattoso Filho, pelo auxílio durante as medidas de microscopia eletrônica de varredura e de EDS.

Prof. Dr. Irineu Mazzaro, pelo auxílio no uso do equipamento multiusuário de difratometria de raios-X.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica pelas medidas de microscopia eletrônica, espalhamento Raman e EDS.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPR.

A CAPES, pelo auxílio financeiro concedido durante estes dois anos.

E a todos os professores que lecionaram matérias desde meu período de graduação em física até hoje nesse término de mestrado, bem como aos membros da banca.

Agradeço aos colegas de grupo de pesquisa, assim como as amigas formadas ao longo do curso.

## RESUMO

Neste trabalho é apresentado o resultado de investigações das propriedades estruturais e elétricas de filmes de bismuto (Bi) e manganês (Mn) em diferentes proporções em massa, produzidos por evaporação térmica sobre substratos de vidro. As análises estruturais compreenderam perfilometria, difração de raios X, espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), e a análise das propriedades elétricas compreendeu o levantamento de curvas de tensão em função da corrente para diversas temperaturas.

A análise estrutural revelou filmes com textura granular, com grãos variando da forma poliédrica na ausência de Mn, e assumindo forma irregular com o acréscimo desse elemento ao filme, mas com superfície aparentemente lisa. Todas as amostras apresentaram picos de difração de raios X associados a fases de Bi e seus óxidos. Amostras com Mn revelaram algumas fases cristalinas desse elemento ligadas apenas a O. Uma amostra de Mn sem Bi apresentou apenas a fase amorfa. A análise química revelou a presença de quantidade expressiva dos elementos não intencionais C e O, sendo que o primeiro destes não se ligou quimicamente aos elementos precursores Bi e Mn.

Curvas de tensão em função da corrente foram levantadas para dispositivos na geometria planar de quatro pontas (filme quadrado, contatos nos vértices). Os filmes de Bi e Mn revelaram caráter ôhmico, e das curvas de resistividade em função da temperatura se extraiu energias de ativação. As curvas de tensão em função da corrente revelaram ainda um *offset* (deslocamento paralelo ao longo do eixo da tensão), de origem ainda não identificada, mas sem relação aparente com efeitos fotoelétricos, termoelétricos, magetoelétricos, ou mesmo artefatos experimentais.

Realizou-se também medidas de tensão em função da corrente para um filme de Bi na geometria transversal. Dois dispositivos desse tipo apresentaram leve não linearidade a temperaturas elevadas, que se acentuou gradualmente com a redução até 20 K. Dois outros dispositivos apresentaram, entretanto um salto da não linearidade na janela de temperatura de aproximadamente 80 – 90 K, abaixo da qual o comportamento prosseguiu com variação gradual. Essa não linearidade é atribuída por nós a efeitos de barreiras potenciais formados a nível microscópico em granulações, que resultam em restrições ao fluxo da corrente elétrica que se dá por tunelamento. No presente momento é desconhecido, entretanto, a natureza do mecanismo que determina a variação brusca da não linearidade.

## ABSTRACT

The present work reports on the results of experimental investigations about the structural and the electrical properties of bismuth (Bi) and manganese (Mn) compound films with different relative atomic content, grown by thermal evaporation on glass substrates. The structural analysis comprised profilometry, X-ray diffraction (XRD), Raman scattering, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and the analysis of the electrical properties comprised the obtainment of voltage versus current ( $V \times I$ ) curves with the variation of the temperatures.

The structural analysis revealed that the films have granular structure, where the grain shape varied from polyhedral form on the absence of Mn to a smoothed surface irregular shape as Mn was added. All samples showed X-ray diffraction peaks associated to phases of Bi and Bi oxides, and the samples with Mn revealed some crystalline phases containing Bi and its oxides. The film of pure Mn revealed only an amorphous phase. Chemical analysis by EDS showed the presence of significant amount of unintentional C and O elements, the first of them not chemically associated to elements Bi or Mn.

$I \times V$  curves traced for Bi – Mn films on the four-point planar architecture revealed ohmic character. From the resistivity curves as a function of the temperature the activation energies were obtained. The  $I \times V$  curves revealed an unexpected nonzero offset (parallel displacement along the voltage axis) apparently not associated to either photoelectric, thermoelectric, magnetoelectrics effects, or even experimental artifacts.

It was investigated the electrical behavior of a Bi film along the transversal geometry. Two of such devices presented a slight non-linearity at room temperatures, which gradually increased with the reduction down to 20 K. Two other devices presented a sudden jump on the non-linearity in the temperature window of about 80 - 90 K, and below that, the behavior the variation pursued slowly. This non-linearity is assigned by us to the effect of potential barriers formed at the microscopic level granulations throughout which the flow of electric current occurs via tunneling. At present moment it is not envisaged the nature of the mechanism that governs the sudden increase of the non-linearity.

## SUMÁRIO

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Índice de figuras                                                                           | 10 |
| 1. Introdução                                                                               | 15 |
| 1.1 Filmes finos                                                                            | 15 |
| 1.2 Bismuto                                                                                 | 17 |
| 1.3 Manganês                                                                                | 20 |
| 1.4 A liga Bi-Mn                                                                            | 21 |
| 2. Teoria de condução em sólidos.                                                           | 23 |
| 2.1 Condução Elétrica                                                                       | 23 |
| 2.1.1 Espalhamento elétron-elétron                                                          | 25 |
| 2.1.2 Espalhamento de elétrons por impurezas e defeitos                                     | 26 |
| 2.1.3 Espalhamento elétron-fônon                                                            | 27 |
| 2.2 Mecanismos de Transporte eletrônicos                                                    | 29 |
| 2.2.1 Ativação Térmica                                                                      | 29 |
| 2.2.2 Transporte por <i>Hopping</i>                                                         | 31 |
| 2.2.3 Tunelamento                                                                           | 32 |
| 3. Técnicas de caracterização                                                               | 35 |
| 3.1 Perfilometria.                                                                          | 35 |
| 3.2 Difração de Raios-X                                                                     | 36 |
| 3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)                                               | 39 |
| 3.3.1 Funcionamento da MEV                                                                  | 40 |
| 3.3.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) - <i>Energy Dispersion Spectroscopy</i> | 42 |
| 3.4 Espectroscopia Raman                                                                    | 43 |
| 3.5 Medidas Elétricas em função da temperatura                                              | 45 |
| 4. Métodos Experimentais                                                                    | 47 |



|       |                                                   |    |
|-------|---------------------------------------------------|----|
| 4.1   | Preparação das amostras                           | 47 |
| 4.1.1 | Limpeza do substrato de vidro                     | 47 |
| 4.1.2 | Evaporação Térmica                                | 48 |
| 4.1.3 | Medidas Elétricas em função da Temperatura.       | 50 |
| 5.    | Resultados Experimentais                          | 53 |
| 5.1   | Caracterização Morfológica e Estrutural           | 53 |
| 5.1.1 | Imagens de MEV e Análise de EDS.                  | 53 |
| 5.1.2 | Medidas de Difração de Raios-X                    | 66 |
| 5.1.3 | Medidas de Espalhamento Raman                     | 71 |
| 5.1.4 | Medidas de Perfilometria                          | 73 |
| 5.2   | Caracterização Elétrica em Função da Temperatura. | 74 |
| 5.2.1 | Medida Transversal                                | 74 |
| 5.2.2 | Geometria Planar                                  | 81 |
| 6     | Conclusão                                         | 93 |
|       | Bibliografia                                      | 96 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1: Esquema representativo dos três modos de formação de um filme fino. a) sistema em que  $\Gamma_m < \Gamma_s$ , que resulta na formação de clusters cristalinos, b) sistema ideal de um filme fino, em que  $\Gamma_m = \Gamma_s$  e c) formação sem uniformidade superficial, caso em que  $\Gamma_m > \Gamma_s$ . ..... 16
- Figura 2: Zona de Brillouin do bismuto, indicando a superfície de Fermi e a localização das três bandas dos elétrons e da banda do buraco. .... 18
- Figura 3: Figura superior: diagrama esquemático da estrutura de bandas do Bi [8].  
Figura inferior: detalhamento das regiões nas vizinhanças do nível de Fermi, nos pontos T e L (respectivamente destacadas pelos círculos rotulados por (a) e (b) na figura superior), mostrando a sobreposição entre a banda de condução (no ponto L) e a banda de valência (no ponto T). Os elétrons e os buracos no ponto L são separados por um pequeno gap  $E_{gL} = 13,6$  meV. A diferença em energia entre o topo da banda de valência em T e o fundo da banda de condução em L é  $\Delta 0 = -38$  meV. Ambos esses parâmetros correspondem à temperatura de 0 K [9] [8]..... 19
- Figura 4: Processo de emissão e absorção de fônons. Adaptado de [24]. ..... 28
- Figura 5: Distribuição de Fermi-Dirac para diferentes temperaturas. .... 30
- Figura 6: Diagrama de energia de banda mostrando emissão térmica de elétrons sobre a barreira. .... 30
- Figura 7: Representação do fenômeno de transporte via *hopping*. Sendo as setas em preto o mecanismo VRH, onde o elétron salta para níveis com mesma energia, e as setas brancas o mecanismo NNH, onde o elétron "pula" para níveis mais próximos [26]. ..... 32
- Figura 8: funções de onda mostrando tunelamento de elétrons através de uma barreira retangular. .... 33
- Figura 9: Tunelamento ressonante em um contorno de grão na presença de (a) não há centros de impurezas (b) um único centro de impureza (c) vários centros de impureza ..... 34
- Figura 10: Esquema do método de medida vista em perfil com diferentes velocidades de varredura. .... 35

|                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 11: Representação de uma estrutura cristalina cubica de face centrada. As esferas vermelhas representam átomos e as linhas tracejadas representam as ligações químicas da rede. ....                                                                             | 37 |
| Figura 12: Representação da difração de raios-X. Sendo $r_1$ e $r_2$ o feixe incidente de raios-X, $d$ a distancia interplanar e $\theta$ o ângulo refração. ....                                                                                                       | 38 |
| Figura 13: Representação da geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X. ....                                                                                                                                                                                | 39 |
| Figura 14: Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de varredura. Fonte: página do LFF: < <a href="http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html">http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html</a> >, acesso em 24 fev. 15.40                                                          |    |
| Figura 15: A) Diagrama esquemático dos sinais gerados por uma amostra após a incidência do feixe de elétrons primários. B) Região da amostra que emite os principais sinais. ....                                                                                       | 42 |
| Figura 16: Esquema de espalhamento Raman para as frequências espalhadas Stokes e anti-Stokes, e o pico de espalhamento elástico de Rayleigh com frequência $\omega_i$ . ....                                                                                            | 44 |
| Figura 17: Possíveis transições eletrônicas para estados virtuais no espalhamento Raman. ....                                                                                                                                                                           | 45 |
| Figura 18: Diagrama esquemático das variáveis utilizadas para a obtenção da resistividade ( $\rho$ ), sendo $b$ a espessura do filme, $L$ a distância entre os pontos de medida, $a$ é a largura do filme e $A$ a área de seção transversal a direção da corrente. .... | 46 |
| Figura 19: Foto do interior da câmara da evaporadora indicando a posição da amostra e a localização do cadinho. ....                                                                                                                                                    | 48 |
| Figura 20: Diagrama esquemático da disposição dos materiais sobre o substrato para geometria horizontal com quatro contatos. ....                                                                                                                                       | 49 |
| Figura 21: Interface do programa utilizado para obtenção das curvas $I \times V$ . ....                                                                                                                                                                                 | 50 |
| Figura 22: Diagrama esquemático da montagem experimental para medidas elétricas em função da temperatura. ....                                                                                                                                                          | 51 |
| Figura 23: Diagrama esquemático de medida elétrica a dois terminais, com aplicação da corrente e medida da diferença de potencial nos mesmos contatos, visto que o contato superior encontra-se sobreposto ao contato inferior. ....                                    | 52 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 24: Diagrama esquemático de medida elétrica a quatro terminais, onde se tem a aplicação da corrente em dois terminais e a medida de diferença de potencial nos outros dois contatos. ....                                                                                         | 52 |
| Figura 25: Microanálise morfológica obtida por meio de MEV para a amostra de BM0 nas magnificações: A) 50.000 vezes e B) 10.000 vezes. C) Tamanho médio dos grãos obtido através do ImageJ.....                                                                                          | 54 |
| Figura 26: Espectro de EDS do filme BM0.....                                                                                                                                                                                                                                             | 55 |
| Figura 27: Microanálise morfológica obtida por meio de MEV para a amostra de BM3 nas magnificações: A) 50.000 vezes e B) 10.000 vezes. C) Tamanho médio dos grãos obtido através do ImageJ.....                                                                                          | 56 |
| Figura 28: Espectro de EDS e análise quantitativa dos elementos químicos do filme BM3. Desconsiderando os contaminantes (C, O, Se), a fração relativa de átomos de Mn na estequiometria de BiMn é de 5,5%. ....                                                                          | 57 |
| Figura 29: Microanálise morfológica obtida por meio de MEV para a amostra de BM6 nas magnificações: A) 50.000 vezes e B) 10.000 vezes. C) Tamanho médio dos grãos obtido através do ImageJ.....                                                                                          | 59 |
| Figura 30: Espectro de EDS e análise quantitativa dos elementos químicos do filme BM6.....                                                                                                                                                                                               | 60 |
| Figura 31: Microanálise morfológica obtida por meio de MEV para a amostra de BM9 nas magnificações: A) 50.000 vezes e B) 10.000 vezes. C) Tamanho médio dos grãos obtido através do ImageJ.....                                                                                          | 61 |
| Figura 32: Espectro de EDS e análise quantitativa dos elementos químicos do filme BM9.....                                                                                                                                                                                               | 62 |
| Figura 33: Microanálise morfológica obtida por meio de MEV para a amostra de BM12 nas magnificações: A) 50.000 vezes e B) 10.000 vezes. C) Tamanho médio dos grãos obtido através do ImageJ.....                                                                                         | 63 |
| Figura 34: Espectro de EDS para a amostra BM12. ....                                                                                                                                                                                                                                     | 64 |
| Figura 35: Comparação da proporção de massa total dos elementos Mn e Bi obtidos através de EDS em função da proporção evaporada.....                                                                                                                                                     | 66 |
| Figura 35: Difratoograma de raios X obtidos para as amostra de BM0 e Mn, com inserção do Difratoograma de Bi com ampliação na região com menor intensidade. A escala do difratograma correspondente ao filme de Mn foi multiplicada por um fator 20 para evidenciar sua morfologia. .... | 67 |

- Figura 36: Difratoograma de raios X obtidos para as amostras BM0, BM3, BM6, BM9 e BM12. Verifica-se o aparecimento de uma fase amorfa nas amostras com adição de Mn, assinalada pelo retângulo amarelo.....69
- Figura 37: Medidas espalhamento Raman para as amostras BM0, BM3, BM6, BM9 e BM12, obtidos à temperatura ambiente.....72
- Figura 38: Resultado das medidas de perfilometria dos filmes, efetuadas nas regiões das bordas dos filmes para se quantificar suas alturas pena medida dos degraus. ....73
- Figura 39: Diagrama esquemático da amostra para medidas verticais a dois contatos, onde em cinza escuro temos o filme de Bi e em cinza claro representam-se as trilhas dos contatos de Al de 2x20mm. O sentido da corrente é indicado pelas setas pretas para as medidas com fluxo de corrente entre os pares de contatos C-A, C-B, D-A, D-B, e em azul e vermelho o sentido para a medida entre o par D-C.....74
- Figura 40: A) Representação esquemática de materiais isolantes entre os grãos do material, que caracterizam como barreiras de potencial. B) Alteração na estrutura dos contatos beneficiando os efeitos de tunelamentos. ....76
- Figura 41: Curvas de tensão em função da corrente com variação da temperatura para o filme de Bi puro na geometria vertical. As diferentes combinações de terminais empregadas nas medidas (conforme apresentado na Figura 39) (a) C-A, (b) C-B, (c) D-A, (d) D-B e (e) D-C distinguem cinco dispositivos diferentes. A inserção em (a) apresenta uma ampliação da região de baixa corrente de varredura para os contatos, sendo em C-A feita a inserção do regime na faixa de temperaturas entra entre 292 e 90K, com o objetivo de evidenciar o caráter ôhmico do filme a correntes baixas. ....80
- Figura 42: Reprodução de três curvas IxV extraídas da Figura 41(d) a temperaturas distintas, mostrando que para um determinado valor de tensão  $V_{ref}$  a corrente a baixa temperatura é muito inferior à em temperatura elevada. Isso revela que a temperaturas baixas há um mecanismo de bloqueio de fluxo de corrente.....81
- Figura 43: Curvas IxV em função da temperatura para a amostra BM0. ....82

|                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 44: Resistividade e $V_{off}$ em função da Temperatura para a amostra BM0, e ajuste para a resistividade.....                                                                                                                                           | 83 |
| Figura 45: Curva IxV em função da temperatura para a amostra BM3. ....                                                                                                                                                                                         | 84 |
| Figura 46: Resistividade e $V_{offset}$ em função da temperatura para a amostra BM3. ..                                                                                                                                                                        | 84 |
| Figura 47: Curva IxV em função da temperatura para a amostra BM6. ....                                                                                                                                                                                         | 85 |
| Figura 48: Resistividade e $V_{offset}$ em função da temperatura para a amostra BM6. ..                                                                                                                                                                        | 86 |
| Figura 49: Curva IxV em função da temperatura para a amostra BM9. ....                                                                                                                                                                                         | 87 |
| Figura 50: Resistividade e $V_{off}$ em função da temperatura para a amostra BM9.....                                                                                                                                                                          | 87 |
| Figura 51: Curva IxV em função da temperatura para a amostra BM12. ....                                                                                                                                                                                        | 88 |
| Figura 52: Resistividade e $V_{off}$ em função da temperatura para a amostra BM12.....                                                                                                                                                                         | 89 |
| Figura 53: Gráfico dos parâmetros apresentados na Tabela 10 em função da concentração total de Bi (%) nas amostras: (a) energia de ativação $E_a$ ; (b) parâmetro de resistividade $\rho_0$ e resistividade à temperatura ambiente $\rho(300\text{ K})$ . .... | 91 |

# Capítulo 1.

## 1. Introdução

### 1.1 Filmes finos

Filmes finos desempenham uma função essencial nos dispositivos e circuitos integrados. São utilizados na comunicação entre dispositivos, nas conexões das regiões ativas de um dispositivo, no acesso externo aos circuitos, como elementos estruturais dos dispositivos, para isolar camadas condutoras, para proteger as superfícies do ambiente externo, como fonte de dopante e como barreira para a dopagem [1].

As propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição, sendo que estes processos podem ser divididos em dois grupos fundamentais: um sendo como crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo, como é o caso para a obtenção de silicetos pela reação do Si com filmes metálicos depositados; e o crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato, o qual pode ser subdividido em quatro subgrupos principais:

- i) Deposição química a partir da fase vapor (CVD, *Chemical Vapor Deposition*), neste processo, os filmes são formados pela reação química de materiais convenientes na superfície do substrato.
- ii) Deposição a partir de líquidos: neste processo a espécie, em forma líquida, é gotejada e centrifugada sobre o substrato.
- iii) Deposição física a partir da fase vapor (PVD, *Physical Vapor Deposition*): neste processo as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*sputtering*), e como vapor se deslocam até o substrato onde se condensam formando um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão.

- iv) Eletrodeposição: é um método onde se tem a emigração de partículas carregadas eletricamente através de uma solução aquosa iônica com o auxílio de uma corrente elétrica, a qual impede a oxidação e corrosão.

A formação de filmes finos envolve os processos de nucleação e crescimento. Nos primeiros momentos de formação do filme, um número suficientemente grande de átomos ou moléculas se fixa de modo permanente sobre o substrato. Esta etapa é denominada nucleação, a partir da qual geralmente se segue uma série de fenômenos de pós-nucleação que também influenciam as características do filme em formação. Logo após começa o crescimento do filme, que se desenvolve de acordo com as diferentes interações existentes entre a energia superficial do material ( $\Gamma_m$ ) que está sendo depositado e a energia superficial ( $\Gamma_s$ ) do substrato [2] (ver Figura 1).

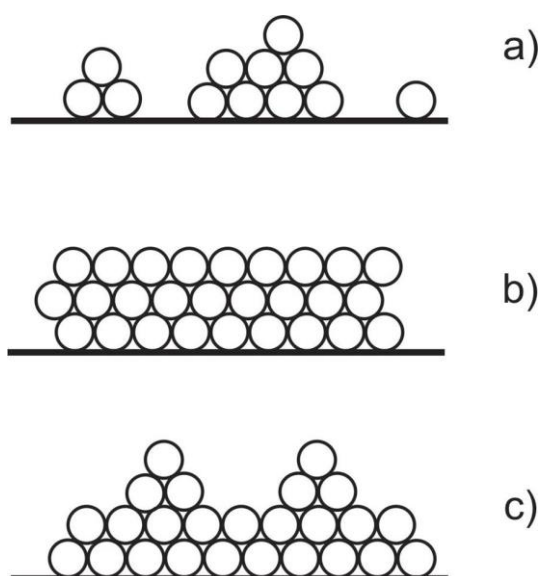


Figura 1: Esquema representativo dos três modos de formação de um filme fino. a) sistema em que  $\Gamma_m < \Gamma_s$ , que resulta na formação de clusters cristalinos, b) sistema ideal de um filme fino, em que  $\Gamma_m = \Gamma_s$  e c) formação sem uniformidade superficial, caso em que  $\Gamma_m > \Gamma_s$ .

Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou depositados a partir da fase vapor, são constituídos de camadas finas de materiais que variam em espessura de frações de um nanômetro até vários micrômetros [3]. Normalmente as propriedades de um



material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma maciça (*bulk*) devido à influência da superfície, pois a relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme.

Este trabalho relata os resultados da investigação das propriedades estruturais e elétricas de filmes finos de bismuto e manganês crescidos por evaporação térmica, sendo apresentado da seguinte maneira: No capítulo 2 são abordados os conceitos teóricos das técnicas utilizadas para a caracterização, e detalhes dos equipamentos também são mostrados; O capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada na produção das amostras assim como na caracterização; No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos bem como discussão dos mesmos, sendo dividido em caracterização estrutural e caracterização elétrica, e por fim, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões sobre o trabalho, e as perspectivas de trabalhos futuros.

## 1.2 Bismuto

O Bismuto (Bi) é um semimetal, do grupo V, com número atômico 83 e aparência prateada. Os semimetais são uma classe de sólidos, que deram origem às técnicas utilizadas para sondar a superfície de Fermi e a estrutura de banda dos sólidos cristalinos [4]. Devido ao valor pequeno do *gap* de energia no diagrama de bandas característico de semimetais como Bi e suas ligas, essa categoria de materiais encontrou vasta diversidade de aplicações tecnológicas e na fabricação de dispositivos de efeito Hall. Estas aplicações foram estendidas para fabricação de magnetômetros ideais de efeito Hall, sensores de potência de hiperfrequências, termopilhas, e na óptica e detecção de micro-ondas [5].

Os semimetais do grupo V são caracterizados principalmente por sua estrutura cristalina romboédrica, que é responsável pela pequena sobreposição entre as bandas de valência e de condução. Isto resulta na existência de um pequeno número igual de elétrons (na banda de condução) e de buracos (na banda de valência) em todas as temperaturas. Além disso, o Bi é um elemento com propriedades de transporte incomuns por possuir dois átomos por célula unitária, apresentando um buraco e três elétrons, que ocupam apenas alguns milésimos do volume da zona de Brillouin, Figura 2.

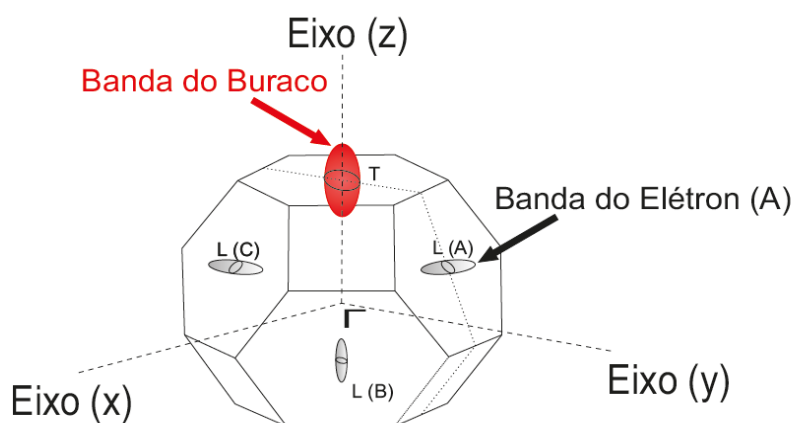


Figura 2: Zona de Brillouin do bismuto, indicando a superfície de Fermi e a localização das três bandas dos elétrons e da banda do buraco.

As bandas dos elétrons não são exatamente elipsoides, devido à forte ligação entre estas bandas, mas muitas vezes são aproximadas como tais. Eles têm dois dos seus eixos principais ligeiramente inclinados em relação aos eixos do cristal. A superfície do buraco no ponto T é um esferoide com o eixo paralelo ao eixo trigonal [6].

A estrutura de bandas do Bi é ilustrada na Figura 3. Sendo um semimetal, apresenta pequena sobreposição entre as bandas de condução e de valência, e uma energia de Fermi pequena,  $E_f = 27,2$  meV [7].

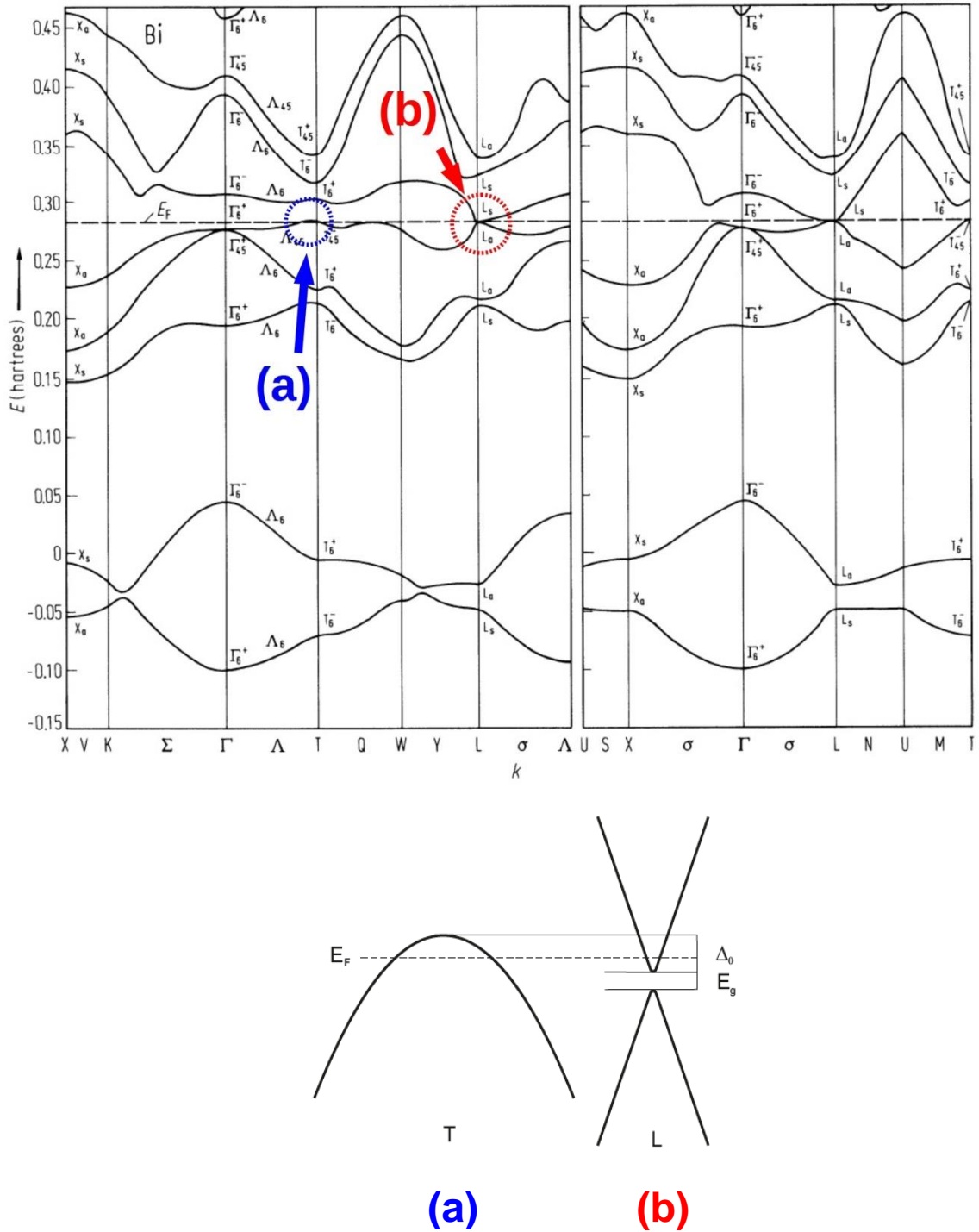


Figura 3: Figura superior: diagrama esquemático da estrutura de bandas do Bi [8]. Figura inferior: detalhamento das regiões nas vizinhanças do nível de Fermi, nos pontos T e L (respectivamente destacadas pelos círculos rotulados por (a) e (b) na figura superior), mostrando a sobreposição entre a banda de condução (no ponto L) e a banda de valência (no ponto T). Os elétrons e os buracos no ponto L são separados por um pequeno gap  $E_{gL} = 13,6$  meV. A diferença em energia entre o topo da banda de valência em T e o fundo da banda de condução em L é  $\Delta_0 = -38$  meV. Ambos esses parâmetros correspondem à temperatura de 0 K [9] [8].

Devido a esta estrutura de banda complexa, o Bi apresenta uma superfície de Fermi altamente anisotrópica e baixa densidade de portadores de transporte com massas efetivas muito pequenas em relação às de outros materiais. Essa característica, em combinação com o alongamento das superfícies de Fermi dos portadores, resulta em um comprimento de onda de Fermi de cerca de 400 Å, em oposição a poucos Å em metais normais [10].

### 1.3 Manganês

O manganês (Mn) é um metal de transição do grupo VII, com número atômico 25 e de coloração branco acinzentada. É encontrado em quatro formas alotrópicas:  $\alpha$ , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, estável abaixo de 710°C;  $\beta$ , com estrutura cúbica, sendo estável na faixa de 710-1079°C;  $\gamma$ , com estrutura cúbica de face centrada e estável na faixa de 1079-1143°C; e  $\delta$  sendo cúbico de corpo centrado, estável na faixa de 1143-2150°C. Já a temperatura ambiente o manganês apresenta estrutura tetragonal de face centrada e possui densidade de 7,21g/cm<sup>3</sup>. Sua temperatura de fusão está em torno de 1244°C e de ebulição em torno de 2100°C [11] [12].

O Mn é um metal duro e muito frágil, refratário e facilmente oxidável. Por se tratar de um metal de transição, contém vários estados de oxidação estáveis com valências +2, +4, +7, e raramente +1, +3, +5 e +6, como os compostos MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [13] e cristaliza em diversas fases. Associado com uma ampla diversidade de formas cristalinas, morfologia, porosidade, e estruturas, os óxidos de manganês apresentam uma variedade de propriedades eletroquímicas distintas. Tais óxidos têm desempenhado características semelhantes às do óxido de rutênio, o qual apresenta alta capacitância específica, porém com alto custo. Assim os óxidos de manganês são materiais promissores para aplicação em eletrodo de supercapacitores, devido ao seu baixo custo, reação eletroquímica, abundância e por não ser prejudicial ao meio ambiente [14]. Em geral, os óxidos de manganês hidratados exibem capacitâncias específicas dentro do intervalo de 100-200 Fg<sup>-1</sup> [15]. O dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>) tem sido explorado por muitos anos como um material de eletrodo de qualidade para pilhas. Embora exista em várias

formas polimórficas de  $\text{MnO}_2$ , a forma  $\gamma$  é historicamente conhecida pela sua aplicação em células primárias com eletrólito [16].

O excesso de Mn em ligas metálicas também ocasiona a reação com o carbono, originando carbeto de manganês, o que neste caso resulta no aprimoramento das propriedades do aço. É também utilizado como agente desoxidante, devido à sua capacidade de oxidação, evita a formação de bolhas e conseqüentemente a presença de descontinuidades no aço, além de ser formador de sulfetos.

## 1.4 A liga Bi-Mn

A liga de Bi-Mn tem sido um dos materiais mais intensivamente discutidos para aplicação em magneto-óptica nos dispositivos de armazenamento de dados. Recentemente, muitas tentativas têm sido feitas para melhorar as suas propriedades através da variação da estequiometria da liga [17], com o intuito de reduzir ou de eliminar o problema de sua instabilidade cristalina e magnética com a variação da temperatura. De modo a ultrapassar estas dificuldades, uma manipulação controlada de parâmetros estruturais deve ser útil. Isto requer um processo de crescimento controlado. Por muitas décadas, vários grupos têm tentado melhorar o processo de crescimento de BiMn por crescimento epitaxial, mas sem sucesso real. Um dos métodos mais bem sucedidos para a produção de filmes é a deposição de uma ou mais camadas duplas de Bi e Mn, de 12 e 14 nm aproximadamente de espessura, respectivamente, sobre substrato de vidro ou de quartzo, sob condições de alto vácuo à temperatura ambiente. Este procedimento produz filmes de  $\text{Mn}_{55}\text{Bi}_{45}$ , a melhor composição no que diz respeito às propriedades magneto-ópticas. Estudos realizados da liga, com o intuito de aplicação em cerâmicas de óxido de zinco comumente usados como varistores, tem o objetivo de melhorar a sinterabilidade dos pós, bem como a homogeneidade da distribuição de aditivo em cerâmicas e, portanto, as características elétricas. Entre os dopantes, Bi e Mn são essenciais: Bi permite uma sinterização na fase líquida e o Mn melhora as propriedades funcionais do material [18]. No entanto, um problema é a formação de uma camada de  $\text{MnO}$  não intencional sobre a superfície do filme devida à facilidade de oxidação do Mn e à qualidade do vácuo [19].

Tem despertado interesse para aplicação em ímãs permanentes devido às potenciais aplicações para sistemas microeletromecânicos (MEMS, *Micro-Electro-Mechanical Systems*) entre muitos ímãs de filme fino, o composto intermetálico MnBi tem baixa temperatura de fase (LTP, *Low Temperature Phase*) que é de grande interesse por causa de uma anisotropia magnética ( $K$ ) grande e constante, da ordem de  $10^7$  erg / cc, que aumenta com a temperatura ( $T$ ) e porque ele não contém elementos de alto custo, tais como terras raras [20].

# Capítulo 2.

## 2. Teoria de condução em sólidos.

Nesse capítulo serão apresentados os fundamentos da teoria de condução de corrente em materiais metálicos e semicondutores. Será explorada a delimitação entre processos clássicos e quânticos, pela determinação dos comprimentos característicos associados a diferentes mecanismos de espalhamento eletrônicos gerados pela interação entre elétrons e fônons, e a interação entre elétrons e outros elétrons.

### 2.1 Condução Elétrica

A formulação de Ohm para o transporte de corrente em um metal afirma que a densidade de corrente e um campo elétrico aplicado a esse metal estão relacionados por um fator de proporcionalidade, denominado de condutividade elétrica  $\sigma$  ou resistividade elétrica  $\rho$  [21] como mostra a equação 1.

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad \text{sendo } \rho = \frac{1}{\sigma} \quad (1)$$

com  $\sigma = e\tau/m$ , onde  $\tau$  é o tempo característico médio entre colisões sucessivas,  $e$  é a carga elementar do elétron e  $m$  é a sua massa.

Drude foi o primeiro a formular uma explicação microscópica da condução eletrônica em metais. Ignorando as colisões entre os elétrons, considerou que o mecanismo de relaxação tinha sua origem no espalhamento dos elétrons pelos íons imóveis [22]. Embora o modelo de Drude tenha sido de fundamental importância para a descrição microscópica de vários problemas não explicados pela física da

época, ainda não era capaz de explicar o comportamento elétrico de certos materiais. Uma das questões era a dependência da resistividade com a temperatura.

Um grande avanço foi conquistado quando se enquadrou a teoria da condutividade elétrica no âmbito da mecânica quântica, em que foi considerada a natureza ondulatória do elétron e os efeitos de interferência a ela associados. Nesse panorama é que se constatou que o grau de periodicidade da rede cristalina, ou melhor dizendo, a qualidade cristalina do material, desempenha papel fundamental na determinação grau de condução do material. De fato, uma periodicidade perfeita da rede cristalina nunca é observada na prática, e como consequência disso, ocorrem processos de espalhamento que geram efeitos de interferência destrutiva da função de onda eletrônica, resultando assim na redução do coeficiente de transmissão. Sob essa perspectiva, as perturbações na regularidade da rede sob a ação de um campo elétrico aplicado fazem com que os elétrons se comportem como ondas planas por uma distância  $l$  durante um intervalo de tempo  $\tau$  entre colisões, até que sejam espalhados por um defeito para outro estado com energia ou momento diferente. Estas imperfeições da rede cristalina podem ser átomos dopantes inseridos intencionalmente ou não na estrutura, defeitos intrínsecos ao processo de crescimento do material, e efeitos dinâmicos como a agitação térmica a temperatura  $T$  não nula.

A determinação de propriedades de transporte eletrônico através de uma análise semiclássica do movimento eletrônico insere considerações quânticas ao problema. Sob um ponto de vista mais rigoroso, considera-se a probabilidade com que as transições eletrônicas envolvidas no processo de espalhamento podem ocorrer, o que é determinado pela regra de ouro de Fermi [22].

$$P \propto W(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}')) |\langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle|^2 \quad (2)$$

onde  $\varepsilon(\vec{k})$ ,  $\varepsilon(\vec{k}')$  são as energias dos estados inicial e final respectivamente,  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$  são os momentos cristalinos das ondas incidentes e espalhadas e  $U$  é o potencial de espalhamento. A partir da expressão (2) podem-se determinar propriedades intrínsecas ao material como a resistividade, uma vez que por integração dos termos de probabilidade  $W(\vec{k}, \vec{k}')$  se obtém o inverso do tempo de espalhamento  $\tau$ , e deste



se obtém a resistividade  $\rho$ . Na maioria dos casos, há diversos mecanismos de espalhamento em um mesmo material, cada um deles associado a um termo de probabilidade  $W_i(\vec{k}, \vec{k}')$ . Em virtude da lei aditiva das probabilidades, segue que o termo de probabilidade total  $W_{Tot}(\vec{k}, \vec{k}')$  é escrito na forma

$$W_{Tot}(\vec{k}, \vec{k}') = \sum_i W_i(\vec{k}, \vec{k}') \quad (3)$$

Portanto, dessas considerações, define-se um tempo efetivo de espalhamento  $\tau_{ef}$  em função dos tempos associados a cada processo  $\tau_i$  que satisfará a condição

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (4)$$

que é chamada regra de Mathiessen [22]. Essa regra é válida quando os diferentes mecanismos são interdependentes.

Os tipos de espalhamento que os elétrons podem sofrer quando encontram um centro espalhador dependem fortemente dos tipos de centros espalhadores presentes no material no qual estão inseridos: eles podem ser dinâmicos como os que envolvem fônons ou outros elétrons que atuam como fontes de espalhamento, ou estáticos, envolvendo centros espalhadores fixos (defeitos, impurezas). Os espalhamentos também podem ser classificados sob o ponto de vista da conservação de energia no evento, distinguindo-se assim os espalhamentos inelásticos e os elásticos.

Nas próximas seções será apresentado um breve descritivo de alguns dos principais tipos de espalhamento que impactam no transporte eletrônico.

### 2.1.1 Espalhamento elétron-elétron

Um dos principais tipos de processos de espalhamento eletrônico é o que ocorre entre portadores de carga (elétrons ou buracos) quando a concentração destes portadores no material é alta, como em metais e semicondutores altamente dopados. Neste caso, torna-se impossível desprezar a interação entre elétrons devido às flutuações de densidade da nuvem eletrônica, que perturbam elétrons

distribuídos ao longo do cristal como consequência do caráter de longo alcance da interação coulombiana. Em geral, o gás de elétrons tenta equilibrar essa flutuação do potencial redistribuindo toda a energia no sistema de forma que os elétrons de condução sentem o novo potencial estabelecido, o que é designado por efeito de *blindagem*. Como consequência, a interação entre elétrons e o novo potencial de *background* criado pela blindagem é de curto alcance e o potencial coulombiano blindado é da forma:

$$V(\vec{r}) = \frac{q}{\epsilon\vec{r}} \exp(-\lambda\vec{r}) \quad (5)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda de blindagem do material, o qual depende das dimensões do material. Para que a interação entre dois elétrons aconteça, é necessário que os estados finais adquiridos estejam vazios assegurando assim que o princípio de exclusão de Pauli permaneça válido.

A condutividade de um sistema em que há interações elétron-elétron é diretamente proporcional a um tempo característico entre colisões  $\tau_{ee}$ , que também pode ser determinado pela regra de ouro de Fermi. A expressão final que apresenta dependência com a temperatura é dada por

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\tau_{TOTAL}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{ee}} = A + BT^2 \quad (6)$$

onde  $\tau_{bulk}$  é o tempo médio entre espalhamentos de outra natureza que ocorrem no *bulk* do material. Em suma, uma dependência quadrática da resistividade com a temperatura revela que o mecanismo intrínseco de espalhamento em questão é de interações entre elétrons.

### 2.1.2 Espalhamento de elétrons por impurezas e defeitos

Para um metal sem a presença de defeitos, a condutividade deveria ser infinita quando  $T \rightarrow 0$  K, porém, se tem a existência de uma resistência residual que é observada devido a fontes de espalhamento eletrônico advindos da interação dos

elétrons com perturbações na rede que estão sempre presentes, fazendo com que a resistividade não seja nula.

Óxidos em geral possuem defeitos intrínsecos em suas estruturas cristalinas, como as vacâncias de oxigênio, que contribuem para a resistividade fornecendo elétrons livres necessários ao transporte de corrente. Entretanto, a incorporação não intencional de impurezas causa efeitos que em muitos casos podem inviabilizar o uso destes materiais. Quando uma impureza é introduzida em um cristal, a periodicidade cristalina é localmente destruída, sendo o potencial da rede cristalina substituído pelo potencial da impureza. A cada impureza incorporada associa-se um nível eletrônico localizado no *gap* de energia e próximo ao limite das bandas de energia (banda de valência para impurezas aceitadoras e banda de condução para doadoras). As vacâncias de oxigênio atuam nesse caso como impurezas doadoras (tipo n), ou seja, liberam um elétron do cristal tornando-se ionizadas e com carga positiva.

### 2.1.3 Espalhamento elétron-fônon

A movimentação dos íons em torno de suas posições de equilíbrio devido à agitação térmica da rede cristalina introduz desordem que quebra a sua periodicidade e, portanto, pode ser considerada como uma das principais fontes de espalhamento eletrônico mesmo quando defeitos como dopantes, *stress* ou deslocamentos não estejam presentes no cristal. O que acontece nesse caso é uma perturbação da energia de toda a rede cristalina porque um fônon (vibração cristalina) distorce a rede movendo os íons em torno de suas posições de equilíbrio; quando isso acontece, o potencial cristalino que antes era periódico tem que ser definido como uma soma de contribuições dos deslocamentos individuais de todos os íons da rede. Essa deformação afeta a distribuição eletrônica da rede fazendo com que os elétrons sejam espalhados toda vez que houver um acoplamento entre elétrons e fônons no cristal [23].

Assim a probabilidade de transição associada ao espalhamento de um elétron devido à presença de um fônon é definida como [24]:

$$P_{\vec{a}}^{\vec{a}'} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \left| \left( \vec{a}', f \left[ \sum_{\vec{R}} U_p(\vec{r} - \vec{R}) \right] \vec{a}, i \right) \right|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{a}'} - \varepsilon_{\vec{a}} + E_f - E_i) \quad (7)$$

onde se tem um elétron no estado  $\mathbf{a}$  com energia  $\varepsilon_a$  espalhado para um estado  $\mathbf{a}'$  com energia  $\varepsilon_{a'}$  juntamente com uma transição de um fônon de um estado inicial  $i$  e energia  $E_i$  para um estado final  $f$  e energia  $E_f$ , e  $U_p(\mathbf{r}-\mathbf{R})$  é o potencial cristalino perturbado pelo fônon. Para que ocorra a transição, a conservação de momento de ser preservada, e um elétron só podem ser espalhados se um fônon de energia  $\Delta E = \hbar\omega$  for emitido ou absorvido como mostra a Figura 4.

$$\varepsilon_{\vec{a}'} - \varepsilon_{\vec{a}} = E_f - E_i = \hbar\omega \quad (8)$$

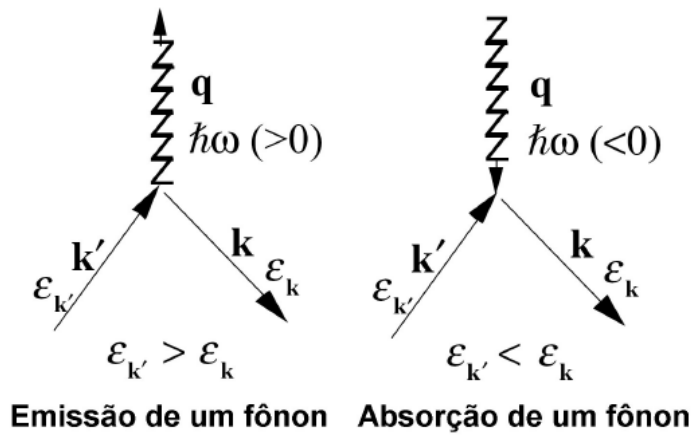


Figura 4: Processo de emissão e absorção de fônons. Adaptado de [24].

Tendo em vista o efeito da interação elétron-fônon, o cálculo final dá o seguinte resultado

$$\rho = \left[ \frac{3\pi\Omega_0}{4e^2\hbar\vec{v}_F^2\vec{k}_F^2} \right] \int_0^{2a_f} \vec{A}^3 |U_p(\vec{A})|^2 dA \int_{-\infty}^{\infty} b(\vec{A}, \omega) \beta \omega n(\omega) d\omega \quad (9)$$

onde  $\omega$  é a frequência de oscilação do fônon,  $\mathbf{A} = \mathbf{a}' - \mathbf{a}$ ,  $U_p(\mathbf{A})$  é o potencial cristalino perturbado pelo fônon,  $b(\mathbf{A}, \omega)$  é a constante de acoplamento entre o elétron e o fônon,  $\beta = 1/k_B T$ ,  $n(\omega)$  é a distribuição de Bose-Einstein.

## 2.2 Mecanismos de Transporte eletrônico

### 2.2.1 Ativação Térmica

Os processos de transporte de corrente são fortemente influenciados pela densidade de portadores livres, que por sua vez é em geral fortemente dependente da temperatura.

Em sistemas em que há um *gap* de energia de separação entre as bandas de valência e de condução, em muitos casos pode haver um processo de *ativação térmica* que desloque portadores entre essas bandas, modificando assim a densidade efetiva de portadores em cada banda, passíveis de participar do processo de condução de corrente. Nessa categoria de sistemas, a condutividade segue uma dependência exponencial com o inverso da temperatura da forma

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (10)$$

onde  $\sigma_0$  é a condutividade assintótica a temperatura infinita,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $E_a$  é a chamada *energia de ativação térmica*, que deve coincidir com a energia do *gap* do material  $E_g$ .

Pode-se entender o processo como o resultado da excitação de elétrons localizados na banda de valência devido à absorção de energia térmica via colisão com outros elétrons ou absorção de fônons (não se confunda este processo com o descrito na seção 2.1.3), processo esse que resulta na sua passagem para a banda de condução quando a energia ganha for maior ou igual à do *gap*. Uma vez que a população eletrônica resultante desse processo aumenta com a temperatura, fica evidente que a quantidade de portadores que atingiram a banda de condução aumenta devido a um “alargamento” da função de distribuição de Fermi, propiciando a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, aumentando assim a condutividade do material [25].

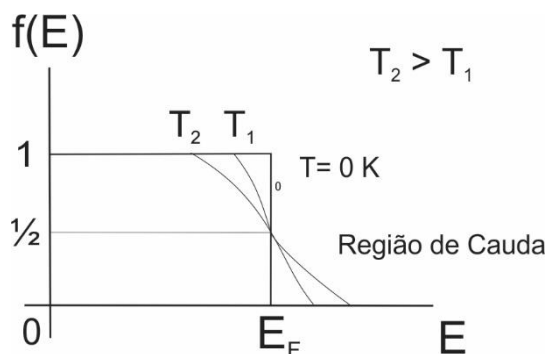


Figura 5: Distribuição de Fermi-Dirac para diferentes temperaturas.

A partir da expressão (10) pode-se obter a energia de ativação do material  $E_a$  diretamente a partir do coeficiente angular de um traçado de Arrhenius do logaritmo de  $\rho$  em função do inverso de  $T$ :

$$\ln(\rho(T)) = \ln(\rho_0) + \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \quad (11)$$

Este mecanismo ativação térmica impactante na condução elétrica pode também ocorrer em outro contexto, associado a uma barreira de potencial espacial que precisa ser vencida pelos elétrons para fluir entre dois materiais condutores, como mostra a Figura 6. Nesse âmbito, a energia de ativação não corresponde a um *gap* de algum material específico, mas sim à altura em energia da barreira de separação [25]. Os dispositivos mais comuns que operam em função desse tipo de transporte são o diodo de barreira *Schottky* ou a junção metal-semicondutor.

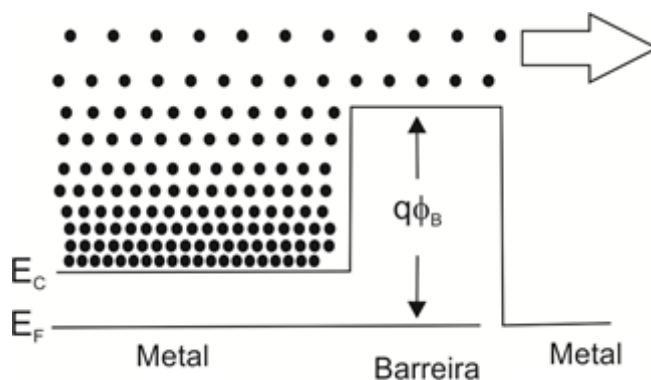


Figura 6: Diagrama de energia de banda mostrando emissão térmica de elétrons sobre a barreira.

### 2.2.2 Transporte por *Hopping*

O processo de transporte por *hopping* de cargas ocorre em materiais semicondutores e isolantes que possuam grande quantidade de impurezas e defeitos. A ocorrência deste processo é considerável em baixas temperaturas, quando portadores de cargas estão armadilhados em poços de potencial de defeitos e impurezas, sendo pequena a probabilidade de que escapem dos poços e se movimentem pelo material. Esta probabilidade é dada por:

$$W_{ij} = v_0 \exp\left(-2\gamma|R_{ij}| - \frac{\varepsilon_h}{kT}\right) \quad (12)$$

onde  $v_0$  é a frequência de vibração do fônon,  $\gamma$  é o inverso do comprimento de localização,  $R_{ij}$  a distância espacial entre os sítios  $i$  e  $j$  envolvidos no processo e  $\varepsilon_h$  é um parâmetro dependente da densidade de estados [26]. Com a aplicação de um campo elétrico externo, portadores que escapam podem ser arrastados para a região de poços vizinhos, onde são novamente armadilhados, estabelecendo-se assim um ciclo que define o mecanismo de condução nessa categoria de materiais.

A condutividade elétrica do material devido ao transporte por *hopping* é proporcional a essa probabilidade e é dada por [27]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-2\gamma|R_{ij}| - \frac{E_h}{kT}\right) \quad (13)$$

Onde  $E_h$  é a energia dos poços de potenciais. O transporte por *hopping* só será notável quando o transporte de portadores nas bandas de condução e valência não forem apreciáveis. Este mecanismo de *hopping* é chamado de NNH (*nearest neighbor hopping*) a qual ocorre quando os portadores são transportados entre impurezas e defeitos vizinhos. Outro mecanismo de transporte por *hopping* chamado de VRH (*variable range hopping*), ocorre em temperaturas muito próximas de zero, ou em materiais cujas funções de onda dos portadores de cargas são muito localizadas [24]. Nestes casos a energia disponível é muito pequena para que os portadores “pulem” para os poços mais próximos. Assim os portadores são lançados para os estados em que a menor quantidade de energia é necessária, que podem

não ser os vizinhos mais próximos. Os “pulos” ocorrem através do processo de tunelamento ou através da absorção de fônons, representado na Figura 7.

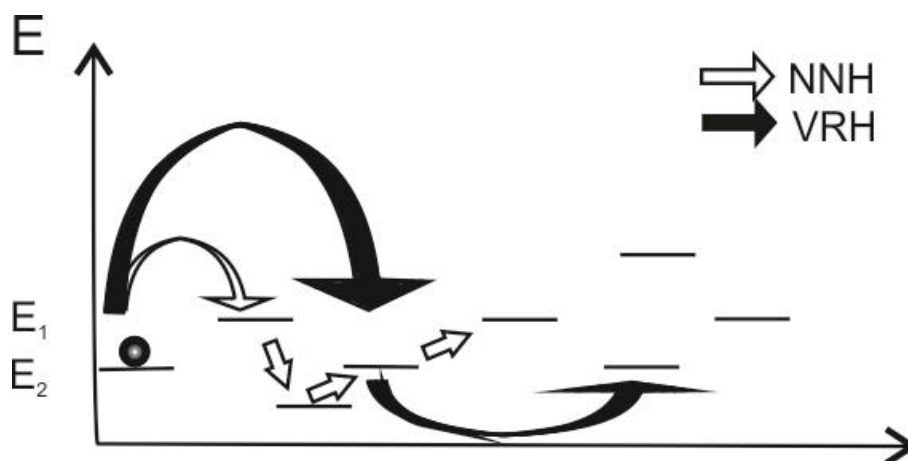


Figura 7: Representação do fenômeno de transporte via *hopping*. Sendo as setas em preto o mecanismo VRH, onde o elétron salta para níveis com mesma energia, e as setas brancas o mecanismo NNH, onde o elétron "pula" para níveis mais próximos [26].

Devido à necessidade da interação com fônons para que o transporte ocorra, o comportamento da condutividade para o modelo de VRH é expresso pela expressão de Mott:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^\alpha \quad (14)$$

Onde  $\sigma_0$  é uma constante e  $T_0$  é um parâmetro que depende da densidade de estados no nível de Fermi  $N(E_F)$ . O Expoente  $\alpha$  é devido a dois diferentes tipos de *hopping*. Para  $\alpha=1/4$ , o transporte é do tipo VRH-Mott e ocorre em semicondutores dopados em temperaturas muito baixas, e em materiais muito desordenados [26]. Para  $\alpha=1/2$ , o transporte é do tipo VRH-ES (Efros-Shklovskii), e ocorre para sólidos que possuem um *gap* coulombiano, como isolantes de Mott [26] [28].

### 2.2.3 Tunelamento

Em mecânica clássica, os portadores de carga estão totalmente confinados pelas paredes potenciais. Apenas os portadores com excesso de energia, mais



elevado do que as barreiras, podem escapar, como no caso da emissão térmica discutida acima. Porém, na mecânica quântica, um elétron pode ser representado por sua função de onda, a qual não termina abruptamente na barreira de potencial com altura finita, e pode penetrar através desta barreira, como mostra a Figura 8. A probabilidade de encapsulamento de elétrons através de uma barreira de altura e largura finita, portanto, não é zero:

Para calcular a probabilidade de encapsulamento, a função de onda  $\psi$  deve ser determinada a partir da equação de Schrodinger.

$$\frac{d\psi}{dx^2} + \frac{2m^*}{\hbar^2} [E - U(x)]\psi = 0 \quad (15)$$

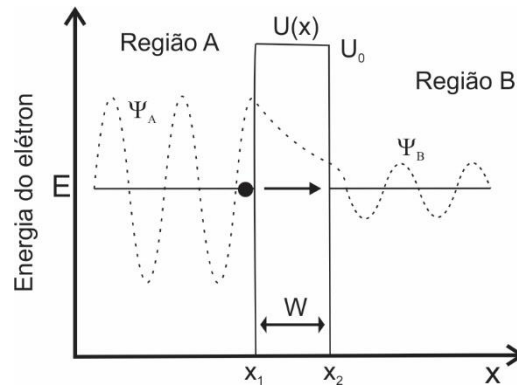


Figura 8: funções de onda mostrando tunelamento de elétrons através de uma barreira retangular.

Onde se tem a probabilidade de tunelamento igual a:

$$T_t \approx \exp \left\{ -2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} [U(x) - E]} dx \right\} \quad (16)$$

Juntamente com a probabilidade de tunelamento conhecida, a densidade de corrente de tunelamento  $J_t$ , pode ser calculado a partir do produto do número de portadores disponíveis na Região-A, e o número de estados vazios na Região-B:

$$J_t = \frac{qm^*}{2\pi^2\hbar^3} \int F_A N_A T_t (1 - F_B) N_b dE \quad (17)$$

onde,  $F_A$ ,  $F_B$ ,  $N_A$  e  $N_b$  representam as distribuições de Fermi-Dirac e as densidades de estados nas correspondentes regiões [25].

Devido à existência de limites de grão em crescimento de filmes finos por evaporação térmica, a resistividade aumenta quando comparado um único cristal e o *bulk*. O tunelamento inelástico de elétrons através destas fronteiras de grão é auxiliado termicamente exceto em baixas temperaturas onde se tem a probabilidade de tunelamento, então neste regime, a resistência é independente da temperatura.

A existência de tunelamento ressonante depende da presença de um ou mais centros de impurezas entre grãos, como representado na Figura 9, a presença destes defeitos faz com que se tenha uma mudança detectável na relação linear entre a condutividade e temperatura. Uma relação linear, entre a condutividade e  $T^{4/3}$ , é indicação de tunelamento ressonante devido a um único centro de impureza. Para uma relação linear com potência maior do que  $4/3$  é uma indicação de múltiplos centros de impurezas no limite de grão.

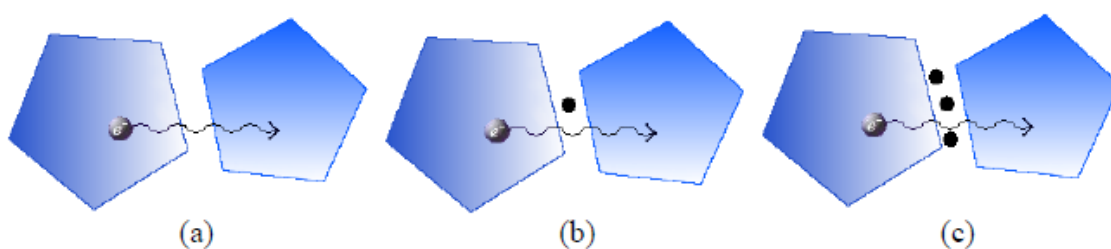


Figura 9: Tunelamento ressonante em um contorno de grão na presença de (a) não há centros de impurezas (b) um único centro de impureza (c) vários centros de impureza

# Capítulo 3

## 3. Técnicas de caracterização

Neste capítulo são descritas as técnicas utilizadas na caracterização estrutural das amostras: perfilometria, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise qualitativa por EDS e espectroscopia Raman, medidas de caracterização elétrica.

### 3.1 Perfilometria.

Para se conhecer a espessura dos filmes, a técnica utilizada foi a perfilometria de ponteira. O perfilômetro é um equipamento constituído por uma ponteira de diamante que se move na horizontal realizando uma varredura na amostra. Quando ocorrer um pequeno deslocamento vertical, devido ao relevo da amostra, a ponteira transmite esta informação a um dispositivo que produz um sinal elétrico proporcional a este deslocamento, traçando o perfil da amostra e mostrando em um monitor [29].

A medida então é feita como a diferença entre o nível do substrato e a linha média da superfície do filme, como mostra a Figura 10.

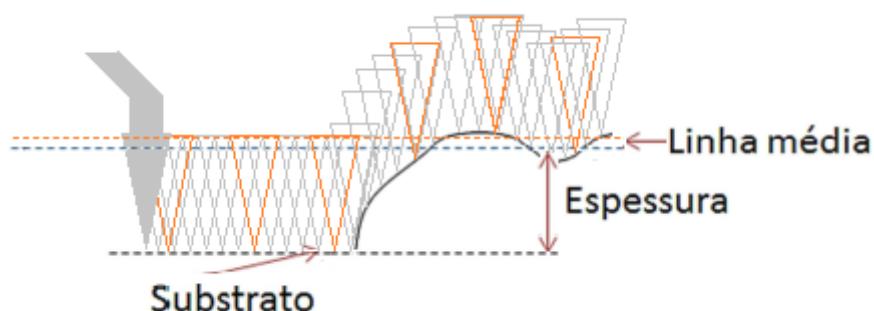


Figura 10: Esquema do método de medida vista em perfil com diferentes velocidades de varredura, em cinza em baixa velocidade e em laranja com velocidade maior.

Ao se realizar uma medida com o perfilômetro, deve-se considerar a influência da geometria e da forma da ponteira, e que há perda de parte da informação se a velocidade com que é realizada a medida for muito grande [30].

As medidas de espessura dos filmes foram feitas, para ser utilizada na obtenção da condutividade elétrica dos filmes, utilizando um perfilômetro de ponteira Bruker modelo Dektak XT, do Laboratório de Dispositivos Orgânicos do Departamento de Física da UFPE sobre responsabilidade do Professor Ivo A. Hümmelgen. Foi utilizada uma ponta de diamante de 12,5  $\mu\text{m}$  de raio, que mede uma espessura mínima de 50 nm com uma resolução de até 0,1 nm.

### 3.2 Difração de Raios-X

A caracterização da estrutura de materiais por meio da técnica de difração de raios-X tem sido utilizada praticamente desde sua descoberta, para a caracterização de diversos tipos de materiais e formas, como pós, filmes finos e *bulk* (amostras espessas). Esta técnica não é apenas utilizada para a determinação de cristalinidade e para a análise estrutural. Pode também ser empregada para a determinação do diagrama de fase de ligas metálicas ou ligas metal-ametal, para estudar a estrutura de agregados policristalinos, realizar análises quantitativas de fases, obter o parâmetro de rede, estimar o tamanho de grãos, a espessura de filmes e estudar transformações ordem-desordem em materiais [31]. Nesta dissertação a técnica de difração de raios-X foi empregada para a observação da cristalinidade das amostras de filmes produzidos por evaporação térmica.

A difração de raios X está baseada na difração de radiação eletromagnética por materiais cristalinos ou policristalinos. Ao atingir o material, a radiação pode ser espalhada elasticamente, sem perda de energia na interação com os elétrons de um átomo (espalhamento coerente).

Os fótons de raios X, após a colisão com átomos de um material, mudam sua trajetória, mantendo a mesma fase e energia incidente. Se os átomos responsáveis pela geração do espalhamento estiverem arranjados de forma sistemática, como em uma estrutura cristalina (Figura 11), pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas, sendo os efeitos de

difração de raios X observados em vários ângulos. Por se tratar de uma radiação que possui comprimento de onda comparável à distância interplanar e até interatômica ( $1-10^{-2}$  Å), o uso dessa técnica para a determinação de parâmetros de rede de materiais e de distância entre planos cristalinos torna-se ideal.

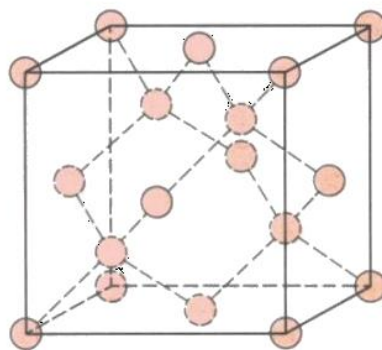


Figura 11: Representação de uma estrutura cristalina cúbica de face centrada. As esferas vermelhas representam átomos e as linhas tracejadas representam as ligações químicas da rede.

Considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X, dependem da diferença entre os caminhos percorridos pelo fóton de raios X e o comprimento de onda incidente, conforme a representação esquemática de feixes da Figura 12, para raios incidentes  $r_1$  e  $r_2$ , pode-se deduzir a equação que escreve a interferência construtiva dos feixes, chamada Lei de Bragg [31]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (18)$$

na qual  $d$  corresponde à distância interplanar,  $\theta$  ao ângulo de refração,  $\lambda$  ao comprimento de onda incidente e  $n$  à ordem de difração.

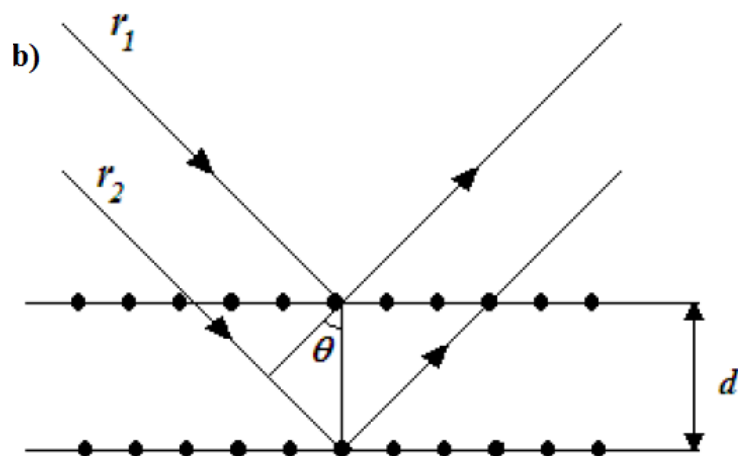


Figura 12: Representação da difração de raios-X. Sendo  $r_1$  e  $r_2$  o feixe incidente de raios-X,  $d$  a distancia interplanar e  $\theta$  o ângulo refração.

Sendo de interesse apenas as difrações de primeira ordem ( $n=1$ ), se tem que:

$$2d\text{sen}\theta = \lambda \quad (19)$$

Os difratômetros de raios X são construídos na geometria parafocal Bragg-Brentano, e seu arranjo geométrico podem constituir-se de um goniômetro horizontal ( $\theta$ - $2\theta$ ) ou vertical ( $\theta$ - $2\theta$  ou  $\theta$ - $\theta$ ).

Para a geometria  $\theta$ - $2\theta$ , o goniômetro se move com velocidade angular ( $2\theta/\text{passo}$ ) sobre o eixo principal e a amostra se move com metade desta velocidade angular ( $\theta/\text{passo}$ ). O raio do círculo do goniômetro é fixo e apresenta distâncias iguais do tubo gerador de raios X à amostra e da amostra à fenda de recepção, como representado na Figura 13 [32].

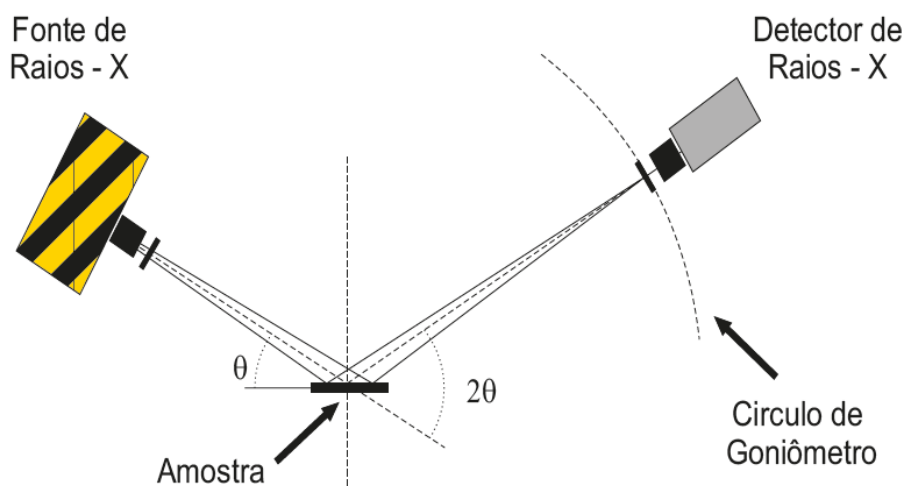


Figura 13: Representação da geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X.

A medida de difração de raios-X de uma amostra se dá por meio da varredura angular do feixe difratado (espalhado). Um detector recebe o feixe difratado e registra um gráfico da intensidade em função do ângulo ( $2\theta$ ), chamado de difratograma.

Neste trabalho as medidas de difração de raios-X foram feitas utilizando difratômetro de raios-X, Shimadzu XRD-7000, onda de  $1,54\text{\AA}$  da linha  $K\alpha$  da emissão dos átomos de Cu, equipamento multiusuário localizado no Departamento de Física da UFPR, sob-responsabilidade do Prof. Dr. Irineu Mazzaro.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica apropriada para observar, analisar e explicar fenômenos que ocorrem em escalas nanométricas, possibilitando aumento muito superior ao do microscópio óptico, podendo chegar a 600 mil vezes de acordo com o material e com o sistema de produção do feixe eletrônico. Em microscopia de varredura a amostra a ser analisada é irradiada com um feixe de elétrons. No processo associado à medida, existem várias formas de emissão como resultado da interação do feixe de elétrons com a amostra, como elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios-X característicos. Estas

emissões fornecem informações da amostra, como a composição, topografia da superfície, composição química, estrutura cristalográfica, entre outras.

A amostra, ao ser varrida por elétrons primários (os elétrons do feixe), emite sinais modificados em função de variações na superfície. Sendo que a imagem característica de variação de composição é feita pelos elétrons retroespalhados, a imagem de topografia da superfície é proveniente de elétrons secundários, obtendo imagens de alta resolução, e as análises químicas provém da emissão de raios-X característicos, devida à interação com a superfície.

### 3.3.1 Funcionamento da MEV

Sendo a ampliação média das imagens de MEV superior à do microscópio óptico (MO) e inferior ao microscópio eletrônico de transmissão (MET), o MEV apresenta grande profundidade de campo, combinação de microanálise química com a análise microestrutural e alta resolução de imagens.

A coluna do microscópio eletrônico contém um “canhão de elétrons”, o qual é constituído por um cátodo (fonte de elétrons), o cilindro de Wehnelt (condensador), um ânodo, o sistema de focalização, a unidade de varredura, a câmara da amostra, o sistema de detectores e o sistema de vácuo, representados na Figura 7.

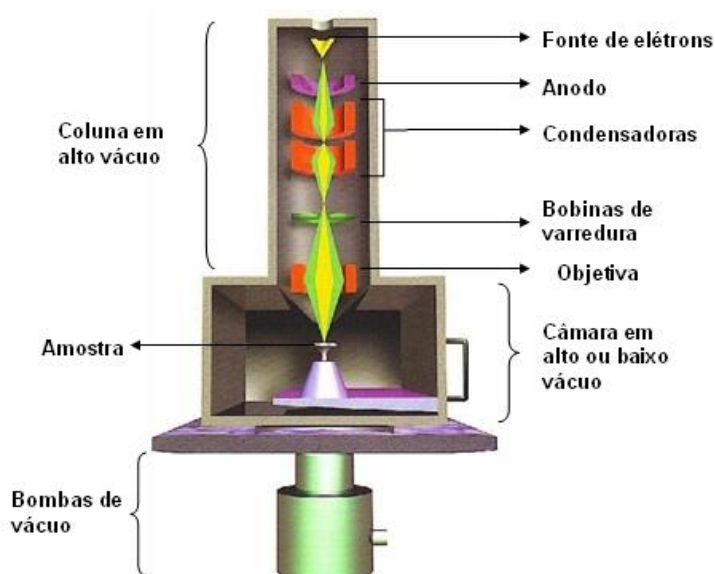


Figura 14: Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de varredura. Fonte: página do LFF: <<http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>>, acesso em 24 fev. 15.



O “canhão de elétrons” é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e intensidade suficientes para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então focalizado por lentes eletromagnéticas, com a finalidade de produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro, numa determinada região da amostra [33].

Alguns equipamentos utilizam feixe de elétrons produzidos por efeito termiônico por um filamento de W aquecido à temperatura de aproximadamente 2427°C e acelerado por uma tensão de 0,5 a 30 kV aplicada entre o cátodo e o ânodo, formando um feixe de cruzamento (*crossover*). Este feixe de elétrons deve ser estável e com intensidade suficiente para que, ao atingir a amostra, possa se produzir um bom sinal. Como o diâmetro do feixe produzido pelo canhão de elétrons é muito grande, em torno de 10-50  $\mu\text{m}$ , não há boa qualidade de imagens em grandes aumentos. Portanto, o *crossover* é focalizado pelas lentes condensadoras e pela lente objetiva.

O objetivo do sistema de lentes condensadoras, situado logo abaixo do canhão de elétrons, é o de demagnificar a imagem do *crossover* de 10-50  $\mu\text{m}$ , no caso das fontes termiônicas, para um tamanho final de 1 nm - 1  $\mu\text{m}$  ao atingir a amostra. Isto representa uma demagnificação da ordem de 10000 vezes.

A lente objetiva, que consiste num conjunto de bobinas defletoras, bobinas de correção do astigmatismo e uma abertura final, é a última lente da coluna, e tem como principal papel focalizar a imagem variando a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo ótico (eixo Z) da coluna. Como é a lente mais potente do MEV, com uma intensa corrente fluindo através de suas bobinas, normalmente precisa ser refrigerada durante seu funcionamento.

A formação de imagem no MEV depende da aquisição de sinais produzidos pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra, o que é representado na Figura 15. Estas interações podem ser divididas basicamente em duas categorias: elástica e inelástica. O espalhamento elástico resulta do desvio do elétron incidente causado pela deflexão com o núcleo atômico da amostra ou da colisão com elétrons de camadas exteriores. Esse tipo de interação é caracterizado pela mudança direcional de amplo ângulo do elétron espalhado e por não haver perda de energia. Elétrons do feixe incidente que são espalhados elasticamente por um ângulo maior que 90° são chamados de elétrons retroespalhados (*Backscattered Electrons – BSE*) e possuem energia bem maior que 50 eV. O espalhamento inelástico ocorre devido a várias

interações entre os elétrons do feixe incidente com os elétrons da amostra. A quantidade de perda de energia depende de se os elétrons da amostra são excitados individualmente ou coletivamente e depende da energia de ligação do elétron com o átomo. Essa excitação leva à geração de elétrons secundários (SE), que por definição, possuem energias menores que 50 eV e podem ser usados para formar imagens ou analisar a amostra [34].

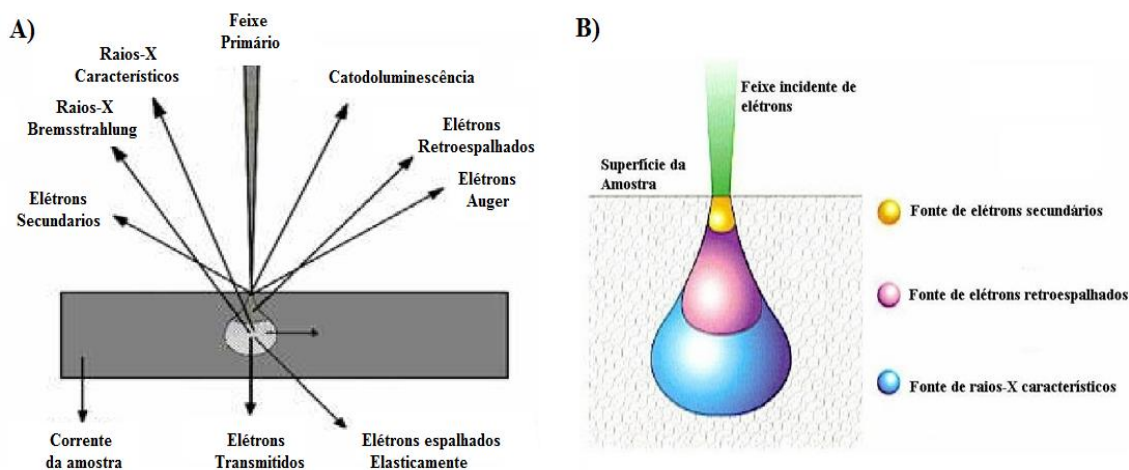


Figura 15: A) Diagrama esquemático dos sinais gerados por uma amostra após a incidência do feixe de elétrons primários. B) Região da amostra que emite os principais sinais.

### 3.3.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) - *Energy Dispersion Spectroscopy*

A microanálise é uma forma para a análise química, de materiais orgânicos e inorgânicos, pela identificação dos raios X emitidos pela amostra. A energia do fóton de raios X, correspondente a uma radiação característica específica de cada elemento, fornecendo informações sobre a composição da amostra. Na espectroscopia por energia dispersiva (EDS) os raios-X característicos dos elementos químicos pertencentes à amostra em estudo são distribuídos por um espectro em ordem de energia, normalmente medido do elemento com menor número atômico para o elemento de maior número atômico [35].

Na detecção dos raios X característicos, o elétron do feixe incidente interage com os elétrons das camadas atômicas mais internas. O resultado desse processo é a ejeção desses elétrons internos, cuja energia de ligação é da ordem de keV,

deixando, portanto, uma vacância na camada, que é ocupada por elétrons de camadas externas. Esse processo libera uma energia correspondente à transição entre camadas, sendo esta energia característica de cada átomo. A liberação pode ser feita de duas formas: via *processo Auger*, uma transição não radioativa causando a emissão de um elétron com energia cinética específica, e pelo processo de emissão de raios X característicos propriamente ditos, em que a transição é radioativa e a diferença de energia é liberada na forma de um fóton de radiação eletromagnética com energia altamente específica do átomo em questão. A análise composicional da amostra consiste na identificação dos picos dessa emissão, caracterizando sua energia e sua intensidade, permitindo assim determinar os elementos constituintes da amostra e sua estequiometria na amostra [36].

Os equipamentos utilizados foram os Microscópios Eletrônicos de Varredura: TESCAN VEGA3 LMU, com resolução de 3 nm, que permite ampliações de até 300kX. Imagens com pressão controlada entre  $2,25 \times 10^{-2}$  a 3,75 Torr. Análise aspectos tridimensionais por estereoscopia de elétrons secundários processados pelo programa Mex da Alicona. Sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm<sup>2</sup>; e FEI Quanta 450 FEG, com resolução de 1 nm permite ampliações de até 2 MX. Análises químicas elementares por EDS com resolução de 131 eV e detector Apollo X SDD, ambos do CME-UFPR [37].

### 3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, devido à sua versatilidade, tem sido uma das principais técnicas empregadas para a caracterização química de moléculas e sólidos, podendo ser utilizada tanto para o estudo de materiais orgânicos quanto inorgânicos [38]. Essa técnica nos permite obter informações sobre a simetria dos fônons do centro da zona de Brillouin de materiais cristalinos, determinar os modos vibracionais de moléculas e sólidos, e também estimar a densidade de estados vibracionais do material estudando-se espalhamento multifônons. Em resumo, pode-se estudar as transições eletrônicas interbandas, éxcitons e interações elétron-fônon [39].

A espectroscopia Raman é baseada na probabilidade de existir um espalhamento inelástico da interação da radiação eletromagnética com um meio material, provocado pela perda (ou ganho) energética para fônons (ou excitações) da rede cristalina.

As radiações produzidas por essas duas ondas de polarização são conhecidas como luz inelasticamente espalhada anti-Stokes e Stokes, respectivamente, e em geral tem intensidade muito menor que 1/1000 da intensidade da linha Rayleigh de frequência  $\omega_i$ . Como as frequências dos fônons são iguais à diferença entre a frequência incidente e a frequência espalhada do fóton, essa diferença é referida como frequência Raman ou “*Raman Shift*” (deslocamento Raman). A diferença entre a intensidade das linhas Stokes e anti-Stokes na Figura 16 é obtida pela teoria da mecânica quântica do espalhamento Raman, em que a interação indireta entre o fóton da radiação incidente e o meio material faz com que o meio excite os elétrons para estados virtuais [40].

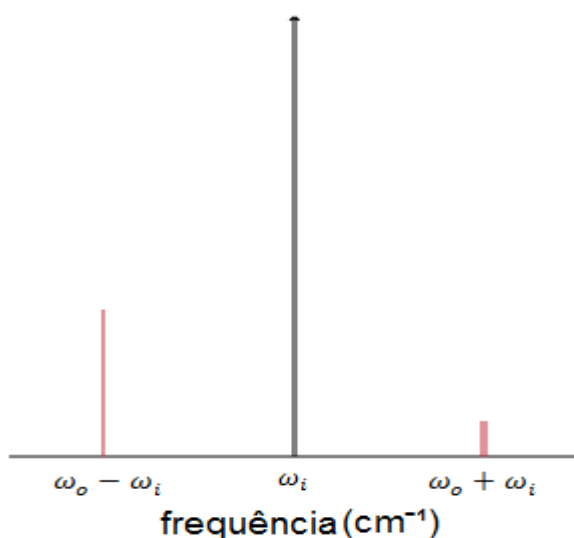


Figura 16: Esquema de espalhamento Raman para as frequências espalhadas Stokes e anti-Stokes, e o pico de espalhamento elástico de Rayleigh com frequência  $\omega_i$ .

A Figura 17 esquematiza os processos de espalhamento mostrando as transições entre os estados eletrônicos e vibracionais de uma molécula. No processo correspondente ao espalhamento Rayleigh, as moléculas do material, em seu estado fundamental, absorvem a energia dos fótons incidentes e passam a um estado intermediário virtual para em seguida decair para o estado fundamental, emitindo fótons de mesma energia que os incidentes. Nos processos Stokes e anti-Stokes, a luz absorvida também leva o sistema de seu estado inicial para um estado

intermediário virtual, mas quando o sistema decai, ele não volta para o mesmo estado vibracional inicial e a energia emitida é diferente da absorvida. Estes processos caracterizam o efeito Raman.

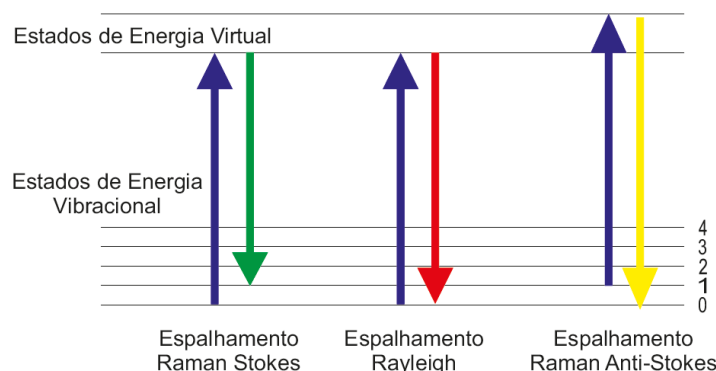


Figura 17: Possíveis transições eletrônicas para estados virtuais no espalhamento Raman.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um microscópio Raman confocal Witec Alpha 300R do CME-UFPR, utilizando laser verde com 532 nm e dois espectrômetros resolução de  $0,02\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5 Medidas Elétricas em função da temperatura

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

Caso o material apresente caráter ôhmico, se tem a resistência  $R$  do material através da lei de Ohm,

$$V = Ri \quad (20)$$

onde  $V$  é a diferença de potencial medida e  $i$  a corrente aplicada.

Uma das propriedades elétricas a serem medidas em um filme é a resistividade ( $\rho$ ) a partir da resistência, que por sua vez é dependente da geometria da amostra:

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (21)$$

Nessa expressão,  $A$  é a área da secção perpendicular à direção da corrente e  $L$  a distância entre os pontos de medida, como mostra a Figura 18.

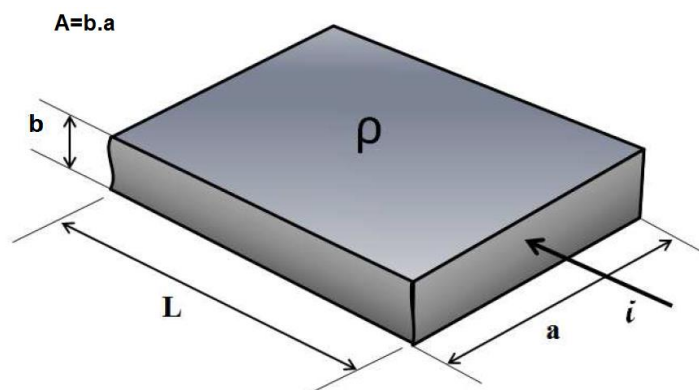


Figura 18: Diagrama esquemático das variáveis utilizadas para a obtenção da resistividade ( $\rho$ ), sendo  $b$  a espessura do filme,  $L$  a distância entre os pontos de medida,  $a$  é a largura do filme e  $A$  a área de seção transversal a direção da corrente.

# Capítulo 4

## 4. Métodos Experimentais

Após breve descrição das técnicas de caracterização empregadas, se dá início a descrição do procedimento experimental para a obtenção de filmes de Bi-Mn sobre substratos de vidro. Neste capítulo será abordado de forma sistemática todos os passos dados por nós para a obtenção dos filmes bem como parâmetros utilizados na caracterização.

### 4.1 Preparação das amostras

#### 4.1.1 Limpeza do substrato de vidro

Inicialmente foi feita a limpeza do substrato de vidro por um processo padrão. Essa limpeza foi feita mergulhando-se o substrato em um béquer com solução sulfonítrica, que foi colocado em um ultrassonificador por um tempo de aproximadamente 10 minutos. Essa limpeza remove resíduos orgânicos e inorgânicos da superfície do substrato. Posteriormente, o substrato foi enxaguado em água ultrapura mili-Q, com a finalidade de retirar resíduos de sulfonítrica presentes na superfície. Após o enxague os substratos foram mergulhados em um béquer com água ultrapura mili-Q e colocados novamente no ultrassonificador por 10 minutos. Esta etapa foi realizada três vezes. Para a secagem do substrato foi utilizado ar comprimido. Este processo foi realizado no Laboratório do Grupo de Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos, liderado pelo Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen.

### 4.1.2 Evaporação Térmica

Para a sintetização de amostras na forma de filmes, foi utilizada a técnica de evaporação térmica. Neste processo, uma pequena quantidade de material é colocada em um cadinho de Ta, W ou Mo (materiais que não reagem quimicamente com os elementos precursores para o crescimento da amostra) através do qual é aplicada uma corrente elétrica que, por efeito joule, o aquece ocasionando a evaporação do material nele contido. O material evapora e se deposita em um substrato fixado acima do cadinho, formando assim o filme fino desejado. As espessuras podem ser variadas mediante o ajuste da distância entre o cadinho e o substrato, bem como a quantidade de material colocado no cadinho.

Todo o processo descrito ocorre no interior de uma câmara com vácuo à pressão de base de aproximadamente  $1 \times 10^{-5}$  Torr. Para padronização de nossas amostras a distância do cadinho até o substrato foi mantida fixa em 110 mm, e temperatura ambiente do substrato variando-se apenas as massas dos materiais.

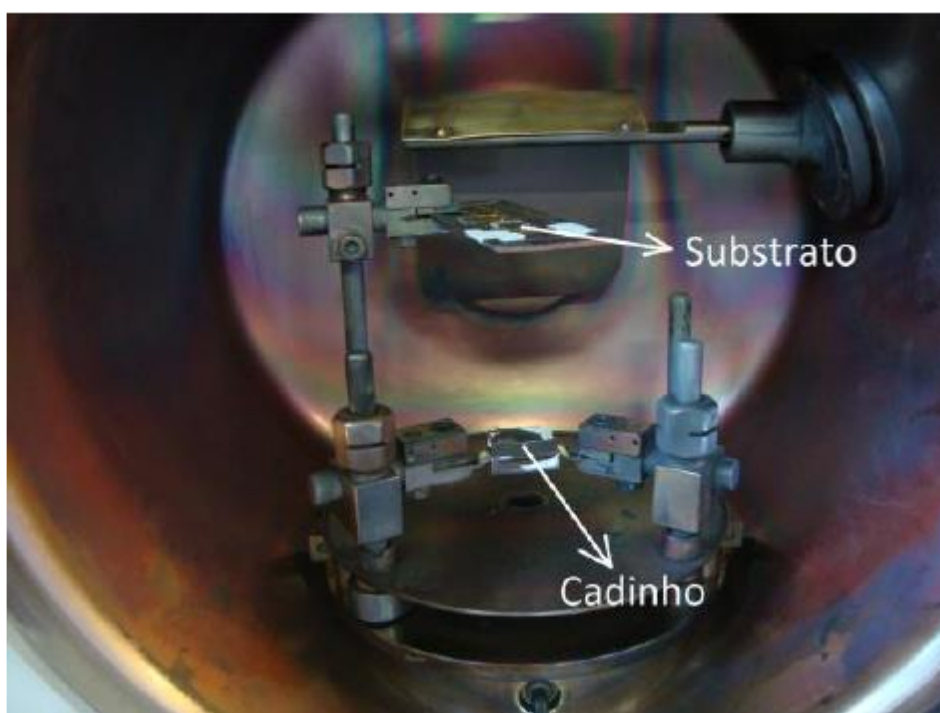


Figura 19: Foto do interior da câmara da evaporadora indicando a posição da amostra e a localização do cadinho.

A evaporação foi realizada em duas etapas, Figura 20, sendo a primeira, a deposição do material a ser estudado, com o auxílio de uma máscara de Al para a



obtenção de um filme com dimensões de 10x10 mm, e a segunda etapa, a deposição dos contatos elétricos de alumínio (Al), utilizando uma máscara de acetato com quatro trilhas de dimensões 2x6 mm feitos em uma impressora plotter no Laboratório de Inovação em Tecnologia de Sensores (LiTS), sobre responsabilidade do Prof. Cyro Ketzer Saul.

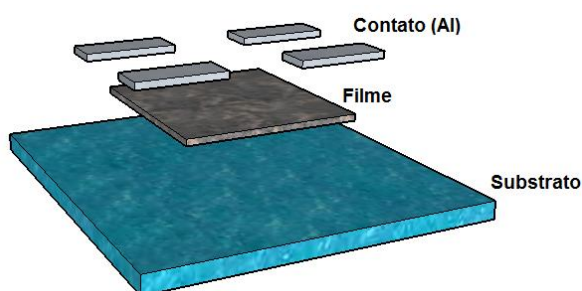


Figura 20: Diagrama esquemático da disposição dos materiais sobre o substrato para geometria horizontal com quatro contatos.

Para a evaporação das amostras foi utilizado um cadinho de Ta, no qual se colocou quantidades de material, para cada amostra, conforme descrito na Tabela 1. A corrente aplicada foi de 100 A

Tabela 1: Massas de Bi e de Mn depositadas no cadinho, para cada amostra.

| <b>Amostra</b> | <b>Bi (mg)</b> | <b>Mn (mg)</b> |
|----------------|----------------|----------------|
| Mn             | 0              | X              |
| BM0            | 143,1          | 0              |
| BM3            | 158,0          | 5,2            |
| BM6            | 160,2          | 10,0           |
| BM9            | 166,9          | 15,0           |
| BM12           | 164,2          | 20,2           |

A amostra contendo apenas Mn foi crescida apenas uma vez, devido à elevada temperatura necessária para a evaporação do filme, que poderia comprometer a integridade do equipamento.

Os materiais utilizados foram Bi, 99,999% de pureza e Mn, 99,99% de pureza, ambos produzidos pela Sigma-Aldrich. Empregou-se uma evaporadora Siemens modelo Eo. PE 234 c, do Laboratório do Grupo de Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos.

#### 4.1.3 Medidas Elétricas em função da Temperatura.

Neste trabalho as medidas de caracterização elétrica dc (*Direct current*) foram realizadas com uma fonte de corrente programável modelo Keithley 220 e um multímetro modelo Keithley 2000, controlados remotamente via porta GPIB-USB através de um programa em LabVIEW (fornecido pelo Laboratório do Grupo de Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos

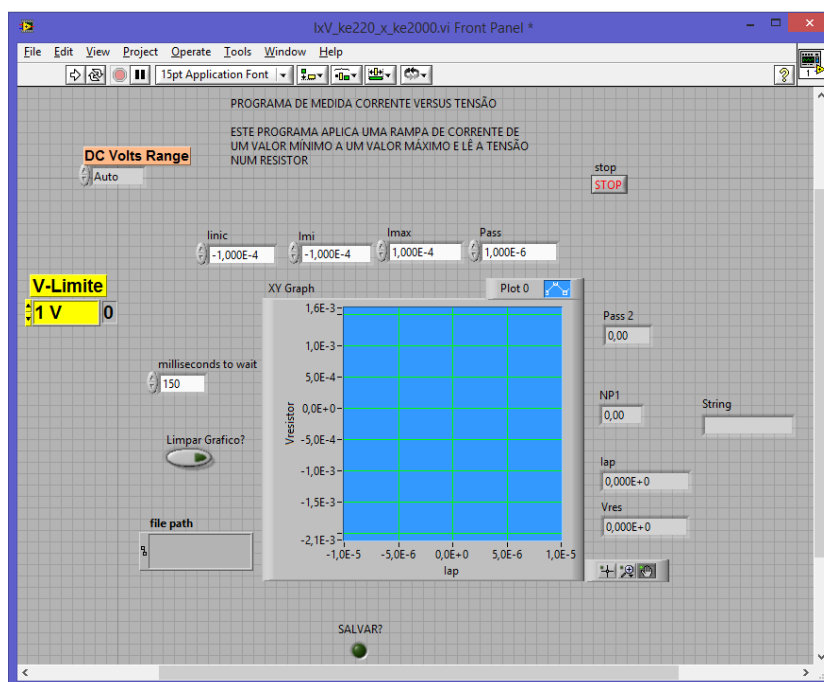


Figura 21: Interface do programa utilizado para obtenção das curvas IxV.

As medidas consistiram na aplicação de correntes na faixa de  $-1,0 \times 10^{-4}$  A a  $+1,0 \times 10^{-4}$  A, com passo de corrente de  $1,0 \times 10^{-6}$  A e passo temporal de 150ms. Foi verificado que variações dos valores desses passos não implicam em alteração

morfológica das curvas, e que desse modo as amostras não aparentam comportamentos de histerese elétrica. No caso geral foram realizadas medidas a quatro contatos na geometria planar, que consiste na injeção de corrente por dois contatos em vértices vizinhos (não em oposição) e na medida da diferença de potencial entre os dois contatos restantes. Tal geometria de medida é muito comum e evita a participação da resistência dos contatos (devida à interface entre o filme da amostra e os filmes metálicos de Al), que em geral interfere nos resultados. Também foram feitas, para alguns filmes, medidas na geometria vertical a dois contatos.

As medidas foram realizadas em um criostato Janis refrigerado a He por um sistema de ciclo fechado, sobre regime de baixo vácuo, com controle de temperatura da amostra entre 20 K e 300 K.

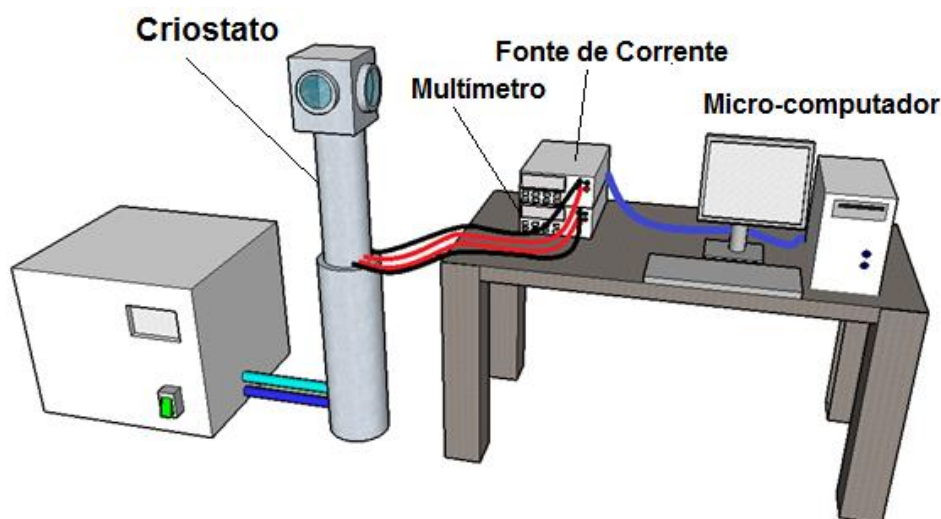


Figura 22: Diagrama esquemático da montagem experimental para medidas elétricas em função da temperatura.

As medidas elétricas foram realizadas no Laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Fôtonica do Departamento de Física da UFPR.

#### 4.1.3.1 Medidas de dois e quatro terminais.

Na técnica de medida a dois terminais, a resistência do filme é determinada utilizando terminais metálicos (contatos) colocados sobre o filme fino, inicialmente foi optado por realizar a caracterização elétrica transversal através de medidas a dois terminais, sendo aplicada a corrente e medida a diferença de potencial nos mesmos terminais, demonstrado Figura 23.

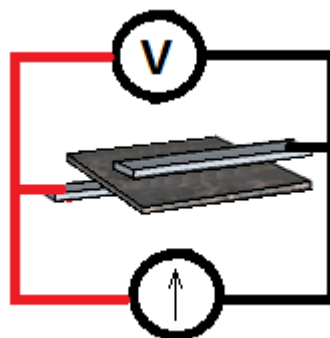


Figura 23: Diagrama esquemático de medida elétrica a dois terminais, com aplicação da corrente e medida da diferença de potencial nos mesmos contatos, visto que o contato superior encontra-se sobreposto ao contato inferior.

Com o intuito de eliminar a resistência dos contatos, cujo valor é desconhecido e não pode ser determinado pelas medidas na geometria a dois contatos, realizam-se medidas planar a quatro terminais, configuração essa em que a injeção de corrente e a medida da diferença de potencial são feitas em pares de contatos distintos, como se representa na e a Figura 24.

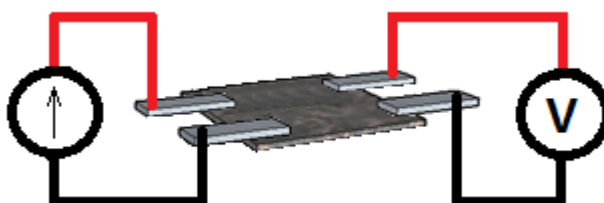


Figura 24: Diagrama esquemático de medida elétrica a quatro terminais, onde se tem a aplicação da corrente em dois terminais e a medida de diferença de potencial nos outros dois contatos.

Em ambas as geometrias foram fixados fios de Au sobre os contatos com cola prata. Optamos por essa configuração com o intuito de eliminar problemas encontrados inicialmente com a dilatação térmica do porta amostras, o que ocasionava o descolamento do fio de cobre durante as medidas em função da temperatura.

# Capítulo 5

## 5. Resultados Experimentais e Discussão

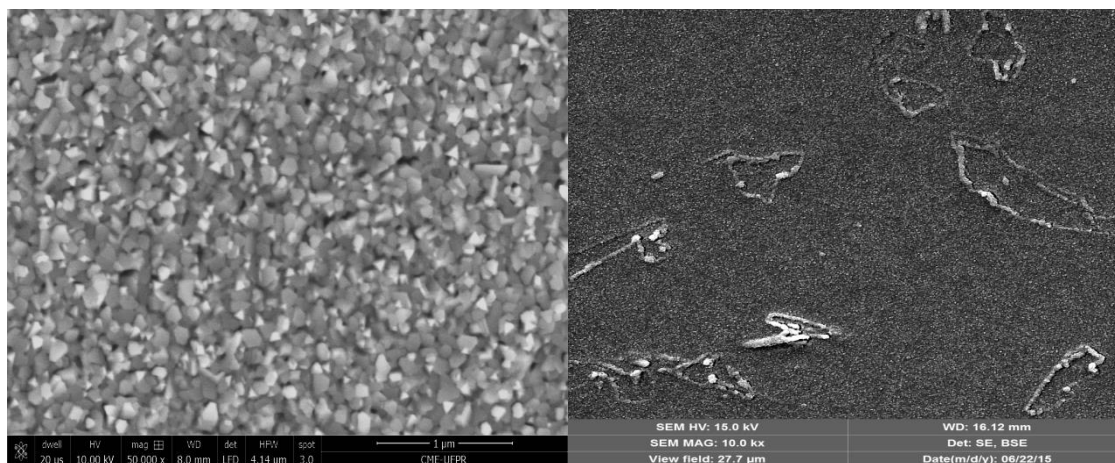
Neste capítulo será feita a apresentação dos resultados de medidas, acompanhada de sua análise. Primeiramente será mostrado os estudos das características morfológicas e estruturais por MEV, EDS e difração de raios X respectivamente. A seguir, serão apresentados os resultados de medidas de espalhamento Raman, revelando características vibracionais. E, por fim, são apresentados os resultados de medidas das propriedades elétricas.

### 5.1 Caracterização Morfológica e Estrutural

#### 5.1.1 Imagens de MEV e Análise de EDS.

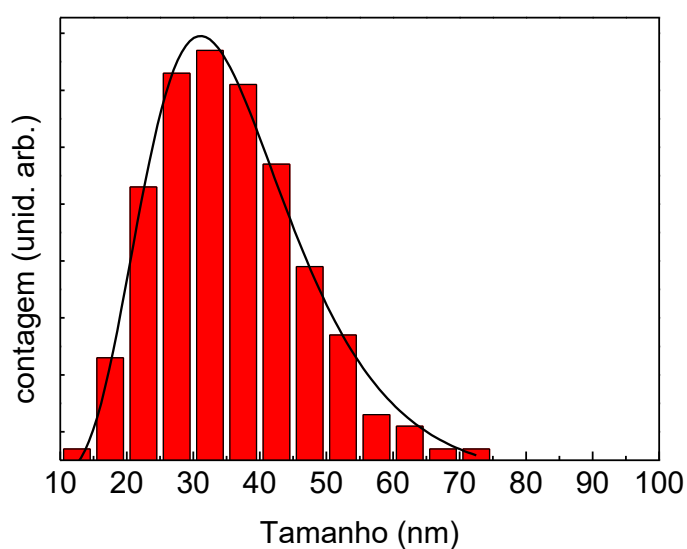
##### 5.1.1.1 Amostra BM0

A Figura 25 traz imagens obtidas por meio de MEV para a amostra de BM0, em duas magnificações. Pode-se observar na ampliação maior (Figura 25A) a existência de estruturas poliédricas de faces retas, que sugerem um facetamento característico de uma microestrutura cristalina. Os grãos que constituem o filme são irregulares e com tamanhos variados de aproximadamente 30 nm. Na ampliação menor (Figura 25B) pode-se notar uma distribuição homogênea de grãos, bem como algumas estruturas filamentosas irregulares cuja morfologia e distribuição contrastam fortemente com a matriz granular.



(A)

(B)



(C)

Figura 25: Microanálise morfológica obtida por meio de MEV para a amostra de BM0 nas ampliações: A) 50.000 vezes e B) 10.000 vezes. C) Tamanho médio dos grãos obtido através do ImageJ.

Na Figura 26 é apresentado o espectro de EDS da amostra BM0. Essa técnica não foi decisiva quanto à composição, dado que a presença de O pode estar associada à composição do substrato de vidro, de igual modo às frações de Si e Ca identificadas na medida. Numa primeira instância, é possível considerar uma fração estequiométrica de Si:O típica para o vidro, de 1:2. Em face dela, consideramos que a fração percentual de 4,50% atômica de Si, conforme

**Tabela 2** corresponda a um percentual atômico de O no substrato de 9,00%. Novamente referindo-se à

Tabela 2, onde foi encontrado o percentual total de O de 12,14%, considerando que apenas o saldo de 3,14% em O esteja no filme. Por outro lado, foi descartada a presença de C no substrato, atribui-se sua presença na medição ao próprio filme. Esse elemento é um contaminante residual presente na câmara da evaporadora, devido ao óleo da bomba difusora. Leva-se em consideração também a possibilidade da existência de H na constituição do filme, uma vez que este elemento é indetectável por EDS.

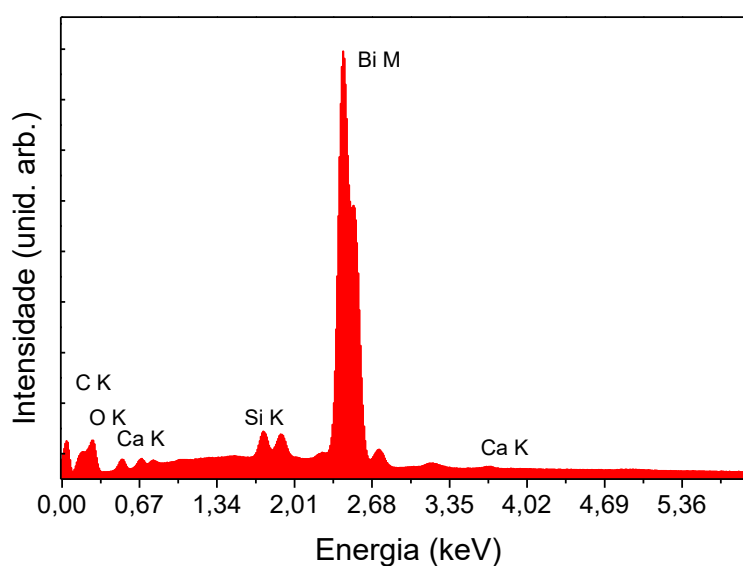


Figura 26: Espectro de EDS do filme BM0.

Tabela 2: Análise qualitativa dos elementos químicos presentes na amostra BM0

| Elemento | Peso % | Atômica % |
|----------|--------|-----------|
| C        | 5,23   | 41,33     |
| O        | 2,05   | 12,14     |
| Si       | 1,33   | 4,50      |
| Ca       | 0,27   | 0,65      |
| Bi       | 91,12  | 41,38     |
| Total:   | 100,00 | 100,00    |

### 5.1.1.2 Amostra BM3

Nas imagens para a amostra de BM3, Figura 27A, pode-se observar a existência de estruturas assimétricas e com formato indefinido em grande parte da superfície, e em algumas regiões apresentam estruturas com certa regularidade semelhante à da Figura 25A, porém com arestas suavizadas com tamanho médio de 165nm. Na Figura 27B nota-se que os grãos estão distribuídos de forma homogênea sobre a superfície do filme.

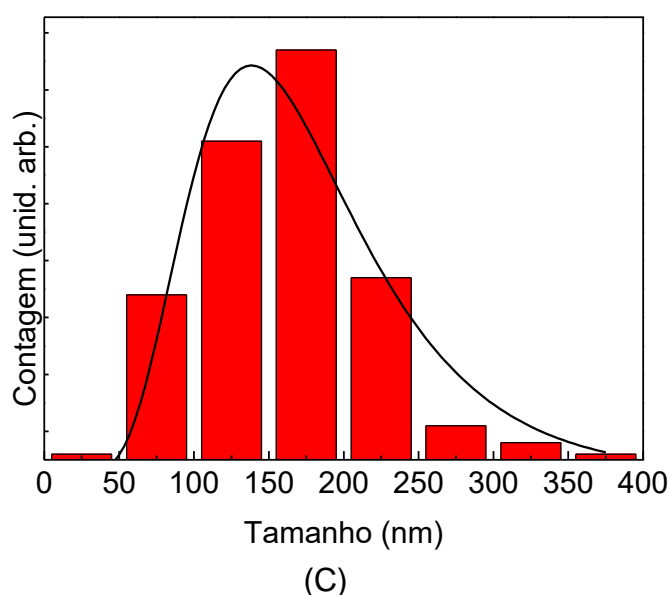
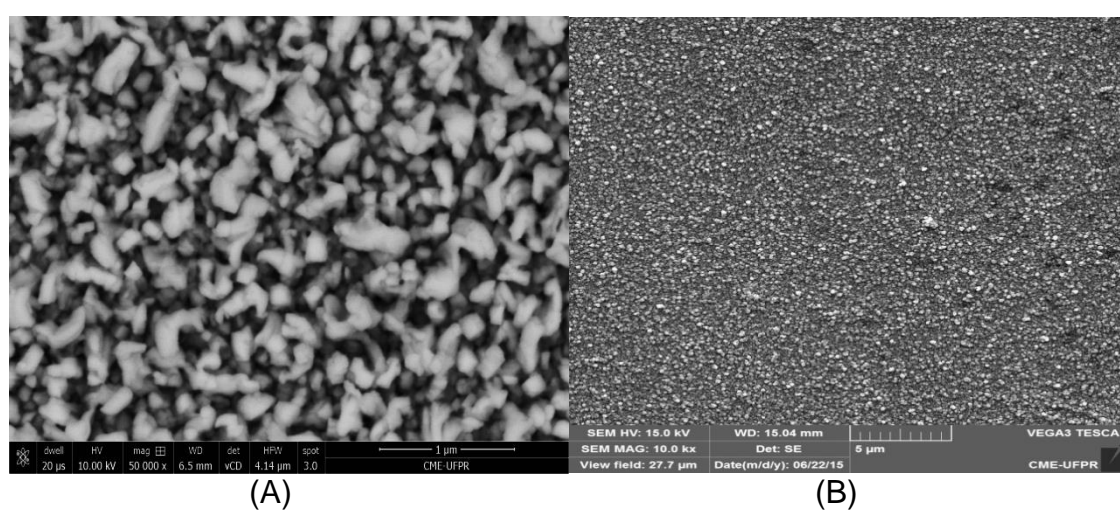


Figura 27: Microanálise morfológica obtida por meio de MEV para a amostra de BM3 nas magnificações: A) 50.000 vezes e B) 10.000 vezes. C) Tamanho médio dos grãos obtido através do ImageJ.



A medida de EDS, cujo espectro é apresentado na Figura 28 difere do espectro para a amostra BM0 pela presença de pequena fração de Se, causada por contaminação prévia da câmara. Evidencia-se agora a presença de Mn como componente intencional do filme, em fração atômica relativa de 5,5% com respeito à quantidade total de átomos de Bi e Mn. Entretanto, nesta nova medida de EDS estão ausentes os sinais de Si e Ca, elementos constituintes do substrato de vidro, e atribuímos esse fato à maior espessura do filme. Em face da ausência desses dois elementos, somos levados a considerar que toda a fração de O do substrato também não foi registrada na medida, e assim a fração de 14,14% de A apresentada na Tabela 3 é oriunda apenas do filme. No entanto, a fração relativa de átomos de Bi é similar à da amostra BM0, para a qual a fração de O no filme – seguindo raciocínio da subseção anterior – é de 3,14%. Então que na amostra BM3 o O ligado ao Bi esteja na mesma proporção, e que o aumento de cerca de 11% na fração atômica de O esteja associado à sua ligação com os átomos de Se e/ou de Mn que compõem a amostra BM3.

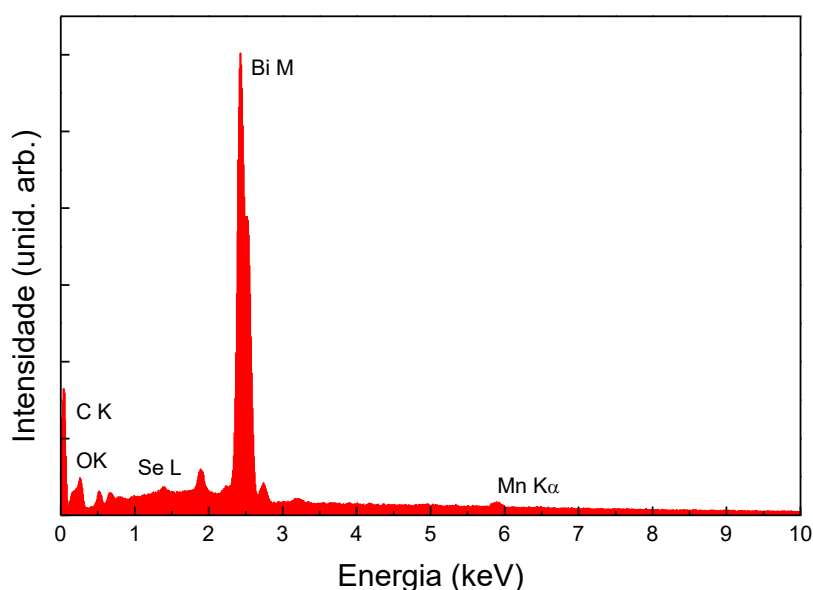


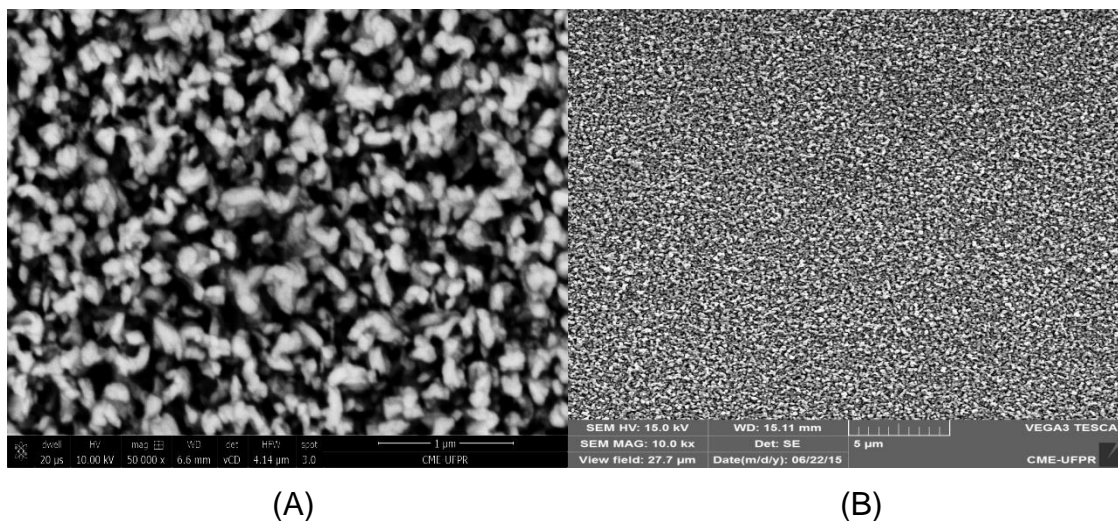
Figura 28: Espectro de EDS e análise quantitativa dos elementos químicos do filme BM3. Desconsiderando os contaminantes (C, O, Se), a fração relativa de átomos de Mn na estequiometria de BiMn é de 5,5%.

Tabela 3: Análise qualitativa dos elementos químicos presentes na amostra BM3

| Elemento | Peso % | Atômica % |
|----------|--------|-----------|
| C        | 4,97   | 40,33     |
| O        | 2,32   | 14,14     |
| Mn       | 1,40   | 2,48      |
| Se       | 0,58   | 0,71      |
| Bi       | 90,74  | 42,34     |
| Total:   | 100,00 | 100,00    |

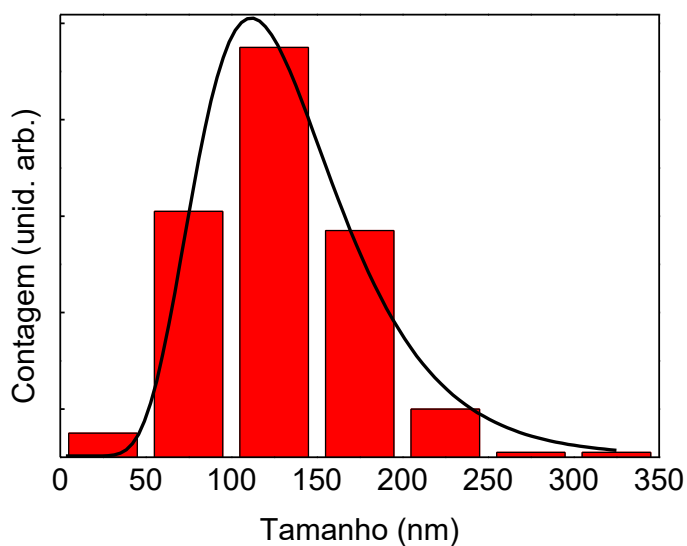
### 5.1.1.3 Amostra BM6

Nas imagens de MEV para a amostra de Figura 29A, é observado uma modificação das estruturas encontradas nas Figura 25 e Figura 27A e estruturas sem a forma poliédrica encontrada nas amostras BM0 e BM3, que agora não apresentam mais arestas agudas, Figura 29C se tem o tamanho médio dos grãos de 130nm. Na Figura 29B nota-se que os grãos também estão distribuídos de forma homogênea sobre a superfície do filme. A duplicação da fração percentual atômica de O com relação à amostra BM3 é certamente consequência do aumento da estequiometria de Mn, elemento este que tem grande tendência à oxidação.



(A)

(B)



(C)

Figura 29: Microanálise morfológica obtida por meio de MEV para a amostra de BM6 nas magnificações: A) 50.000 vezes e B) 10.000 vezes. C) Tamanho médio dos grãos obtido através do ImageJ.

A medida de EDS (Figura 30 e Tabela 4) revela aumento da fração de átomos de Mn para 9,35%, o que significa uma fração atômica relativa de 21,91% com respeito à quantidade total de átomos de Bi e Mn. A ausência de sinal de Si e a espessura maior deste filme indica que o feixe eletrônico não atingiu o substrato. Dessa maneira, atribui-se ao filme a fração de 23,26% de O (Tabela 4). No entanto, a fração relativa de átomos de Bi apresenta uma redução de 9,01% em relação à amostra BM3. Acredita-se então que, na amostra BM6, o O ligado ao Bi esteja na mesma proporção que nas amostras anteriores, e que o aumento de cerca de 9% na

fração atômica de O esteja associado à sua ligação com os átomos excedentes de Mn em relação à estequiometria da amostra BM3.

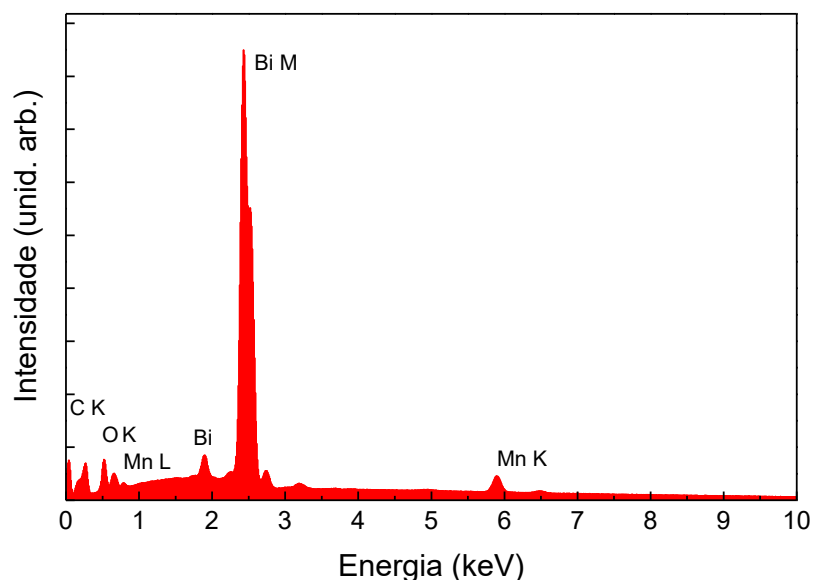


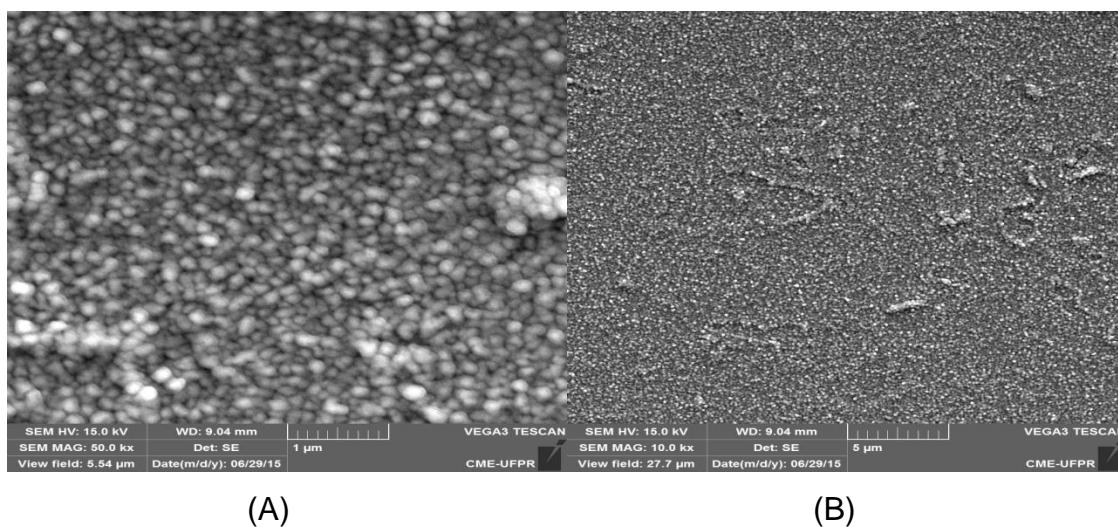
Figura 30: Espectro de EDS e análise quantitativa dos elementos químicos do filme BM6.

Tabela 4: Análise qualitativa dos elementos químicos presentes na amostra BM6.

| Elemento | Peso % | Atômica % |
|----------|--------|-----------|
| C K      | 5,00   | 34,07     |
| O K      | 4,55   | 23,26     |
| Mn K     | 5,21   | 9,35      |
| Bi M     | 85,14  | 33,32     |
| Total    | 100,00 | 100,00    |

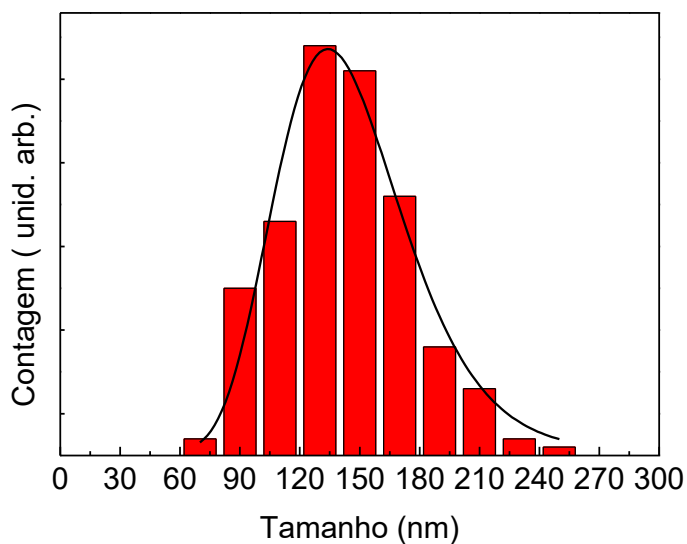
#### 5.1.1.4 Amostra BM9

Na Imagem de MEV com magnificação 50kX, Figura 31A, é observado grãos de forma irregular, não apresentam mais formato poliédrico como observado nas amostras anteriores. Na magnificação menor, de 10kX, Figura 31B, observa-se que a distribuição dos grãos é aparentemente homogênea, com algumas irregularidades de aparência filamentar. Apresentando grãos com tamanho médio de 140nm.



(A)

(B)



(C)

Figura 31: Microanálise morfológica obtida por meio de MEV para a amostra de BM9 nas magnificações: A) 50.000 vezes e B) 10.000 vezes. C) Tamanho médio dos grãos obtido através do ImageJ.

A medida de EDS cujo espectro é apresentado na Figura 32 e cujos resultados se apresentam na Tabela 5 revela a fração atômica absoluta de Mn de 8,41%, e, portanto uma fração relativa de 27,41% com respeito à quantidade total de átomos de Bi e Mn. Verifica-se um aumento da fração de O, que possivelmente esteja associado ao Mn, elemento fortemente oxidável.

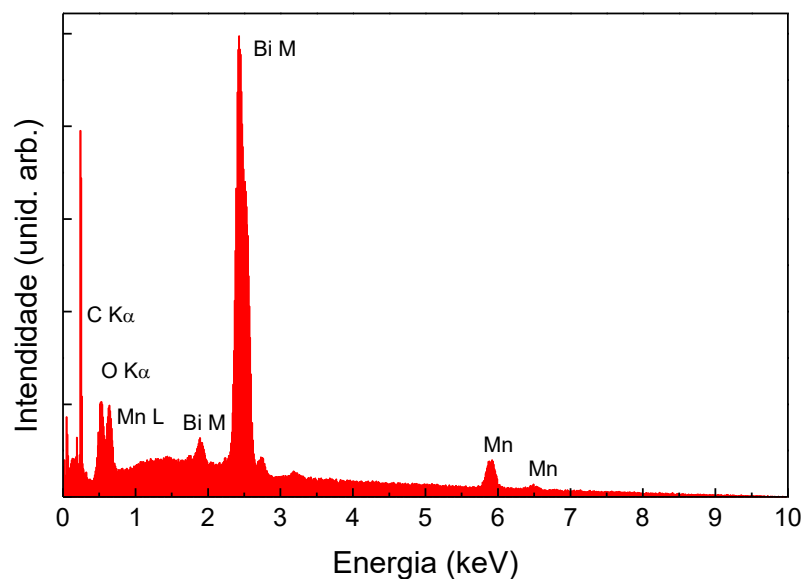


Figura 32: Espectro de EDS e análise quantitativa dos elementos químicos do filme BM9.

Tabela 5: Análise qualitativa dos elementos químicos presentes na amostra BM9.

| Elemento | Peso % | Atômico % |
|----------|--------|-----------|
| C K      | 5,35   | 27,26     |
| O K      | 11,00  | 42,06     |
| Mn K     | 7,56   | 8,41      |
| Bi M     | 76,09  | 22,27     |
| Total:   | 100,00 | 100,00    |

#### 5.1.1.5 Amostra BM12

Na imagem de MEV, Figura 33A, com magnificação de 50kX, é observado uma textura de padrão similar ao da amostra BM9, apresentando grãos com tamanho médio de 120 nm. Na Figura 33B, a imagem com magnificação de 10kX revela que a distribuição dos grãos sobre a superfície homogênea.

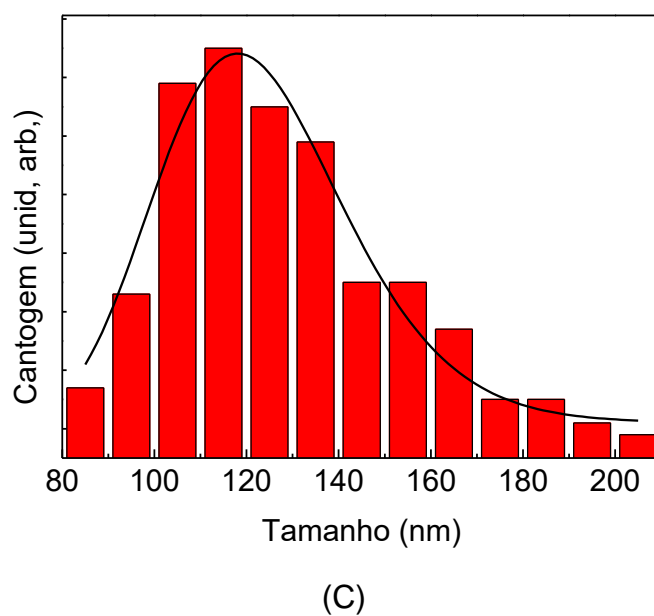
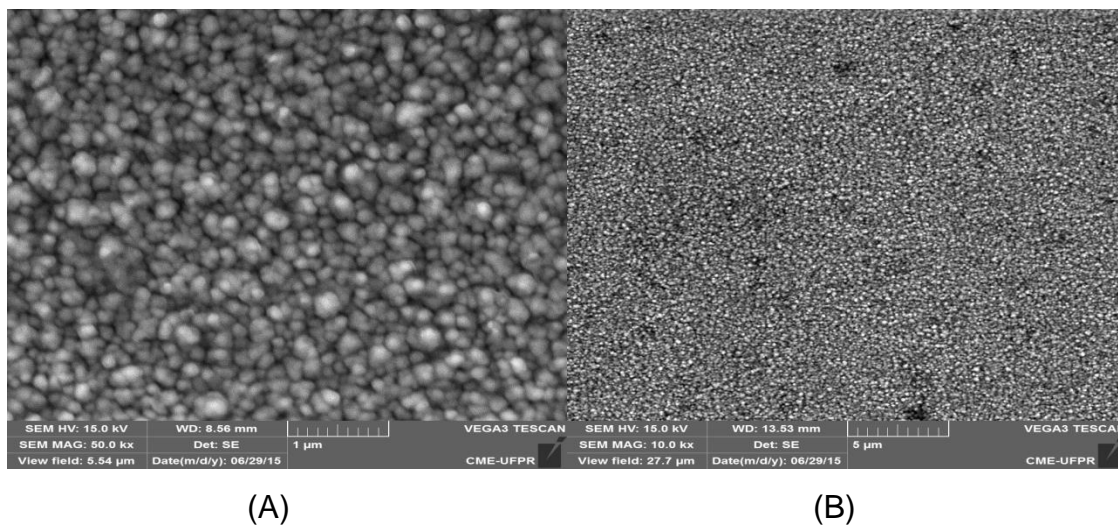


Figura 33: Microanálise morfológica obtida por meio de MEV para a amostra de BM12 nas magnificações: A) 50.000 vezes e B) 10.000 vezes. C) Tamanho médio dos grãos obtido através do ImageJ.

A medida de EDS (Figura 34 e Tabela 6) revela a presença de Mn em fração atômica relativa de 35,16% com respeito à quantidade total de átomos de Bi e Mn.

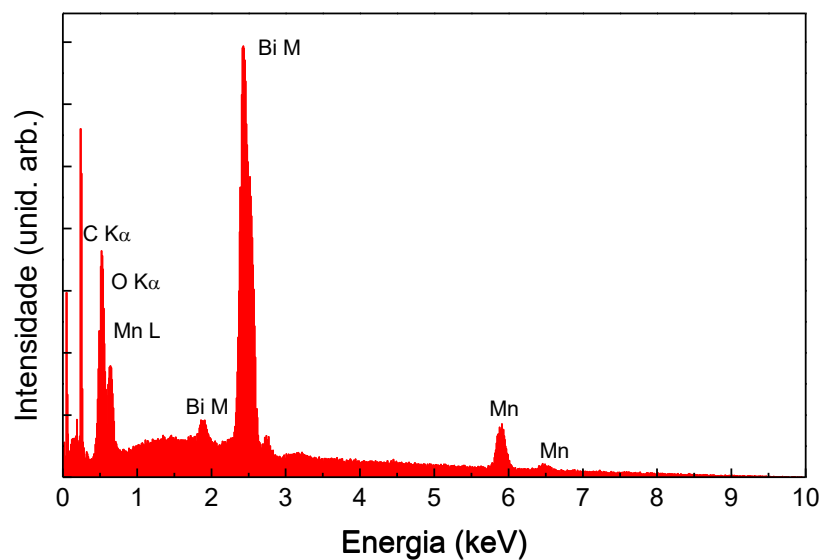


Figura 34: Espectro de EDS para a amostra BM12.

Tabela 6: Análise qualitativa dos elementos químicos presentes na amostra BM12

| Elemento | Peso % | Atômico % |
|----------|--------|-----------|
| C K      | 5,84   | 28,64     |
| O K      | 10,78  | 39,65     |
| Mn K     | 10,40  | 11,15     |
| Bi M     | 72,98  | 20,56     |
| Total:   | 100,00 | 100,00    |



Em todos os filmes se observou uma concentração expressiva de C, que aparentemente declinou com o aumento da concentração relativa de Mn. Em primeiro lugar, Atribui-se que a origem desse elemento contaminante esteja no equipamento (provavelmente, contaminação pelo óleo da bomba difusora da evaporadora).

#### 5.1.1.6 Comparação entre massa evaporada e análise qualitativa

Com a proporção das massas evaporadas dos elementos intencionais Bi e Mn, e com os resultados das análises de EDS, foi possível obter a Tabela 7 e contruir um gráfico, que é apresentado na Figura 35.

Tabela 7: Proporção de Bi e Mn obtida através da análise qualitativa por EDS.

|      | Bi    | Mn    | $\frac{Bi}{Bi+Mn}$ | $\frac{Mn}{Bi+Mn}$ |
|------|-------|-------|--------------------|--------------------|
| BM3  | 42,34 | 2,48  | 94,47%             | 5,53%              |
| BM6  | 33,32 | 9,35  | 78,09%             | 21,91%             |
| BM9  | 22,27 | 8,41  | 73,60%             | 27,40%             |
| BM12 | 20,56 | 11,15 | 65,00%             | 35,00%             |

Esse gráfico revela, como esperado, uma dependência linear.

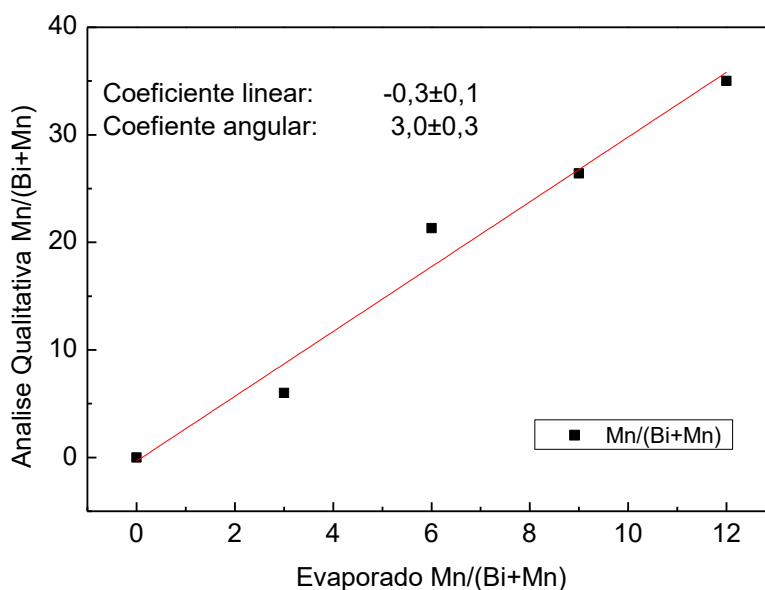


Figura 35: Comparação da proporção de massa total dos elementos Mn e Bi obtidos através de análise qualitativa por EDS em função da proporção das massas evaporadas.

### 5.1.2 Medidas de Difração de Raios-X

A caracterização por difração de raios-X para a amostra BM0 revelou caráter cristalino e estrutura hexagonal, com grau elevado de orientação preferencial em relação ao plano de base (plano paralelo ao filme), conforme mostra a Figura 36. Esse resultado indica fortes reflexões a partir dos planos (003), (006) e (009) com picos nas posições:  $22,5^\circ$ ,  $45,9^\circ$  e  $71,6^\circ$  respectivamente, o que é característico de filmes de Bi puro, verificado por outros autores Schrader [41] e Kumar, et. al. [42], o difratograma também revela a formação de óxidos, sendo a fase  $\gamma$  e  $\alpha$ -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Para a amostra de Mn puro o difratograma revelou caráter amorfo caracterizado pela não existência de picos estreitos de difração.

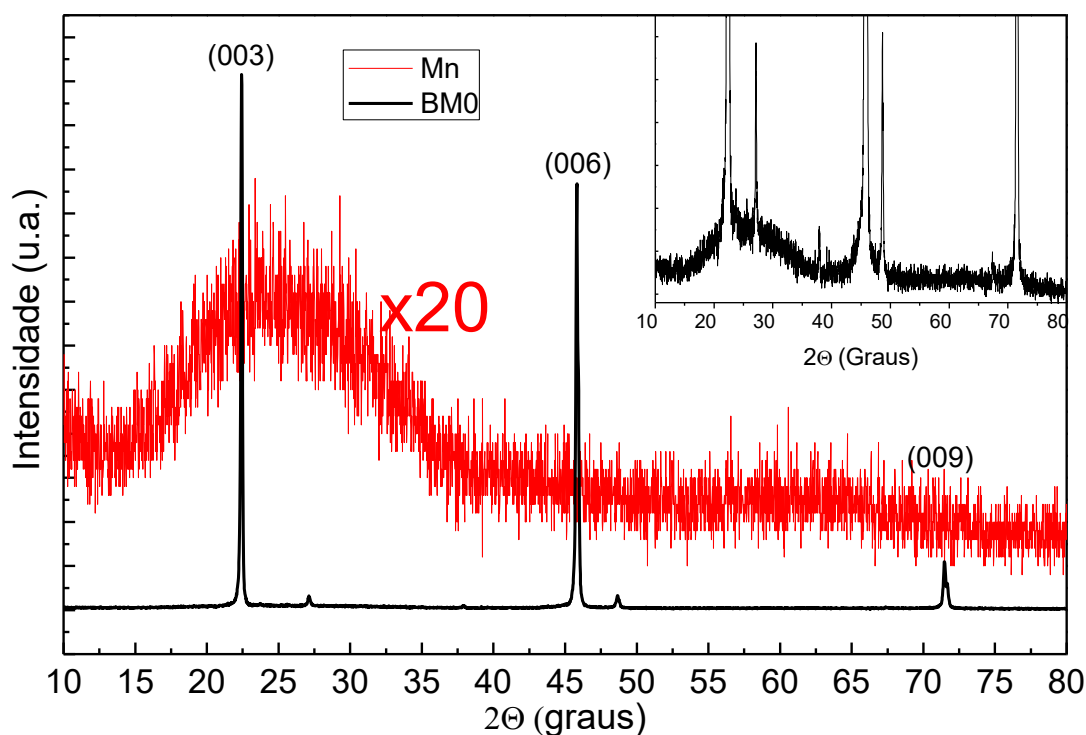


Figura 36: Difratograma de raios X obtidos para as amostras de BM0 e Mn, com inserção do difratograma de Bi com ampliação na região com menor intensidade. A escala do difratograma correspondente ao filme de Mn foi multiplicada por um fator 20 para evidenciar sua morfologia.

A Figura 37, apresenta os difratogramas obtidos para as amostras com diferentes concentrações de Mn. Verifica-se que o acréscimo desse elemento origina uma fase amorfa, inexistente na amostra BM0, na mesma faixa de ângulos observada na Figura 36 (caracterizada por uma estrutura de grande largura). Também na Figura 37 observa-se o surgimento de novos picos de difração, relacionados com as diferentes fases cristalinas dos elementos formados durante o processo de fabricação das amostras.

Com a gradual adição de Mn nas amostras, parte do Bi sofre mudança do arranjo cristalino, que passa a ser romboédrico, com parâmetros cristalinos:  $a = 4,54 \text{ \AA}$  e  $c = 11,86 \text{ \AA}$  e fortes reflexões a partir dos planos (012), (104), (110), (015), (202), (107), (116), (122), (018), (214), (003) e (027), verificado em todas as amostras. Para as amostras BM3 e BM6, encontram-se também as reflexões dos planos associados às fases de óxidos  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Na amostra BM9 encontra-se  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (hausmannita) e para BM12,  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (hausmannita). Detalhes das fases são relacionados abaixo:

- Fase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : estrutura triclínica com parâmetros:  $a=5,85 \text{ \AA}$   $b=8,16 \text{ \AA}$ ,  $c=7,51 \text{ \AA}$  e  $b=112,94 \text{ \AA}$  e reflexões dos planos (120), (040), (312) e (-104);
- Fase  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : estrutura tetragonal e parâmetros:  $a=10,95 \text{ \AA}$  e  $c= 5,63 \text{ \AA}$  com reflexões dos planos (541), (550), (523) e (741);
- Fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : estrutura cubica e parâmetro  $a= 10,27 \text{ \AA}$ , com reflexões dos planos (310), (330), (420), (431), (521) e (622);
- Fase  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ : estrutura ortorrômbica e parâmetros:  $a= 9,32 \text{ \AA}$ ,  $b=4,45 \text{ \AA}$ ,  $c=2,84 \text{ \AA}$ . Reflexões dos planos (120), (002), (210), (631), (330), (160), (220) e (062);
- $\text{Mn}_2\text{O}_3$  com estrutura cubica e parâmetro  $a= 9,41 \text{ \AA}$ , e reflexões em (400), (440), (026), (136) e (633);
- $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (hausmannita): estrutura tetragonal, com parâmetros:  $a=5,76 \text{ \AA}$  e  $c=9,46 \text{ \AA}$  e reflexões nos planos (004), (220), (303), (314), (411) e (413);
- $\text{Mn}_3\text{O}_4$  com estrutura cubica e parâmetro  $a= 9,41 \text{ \AA}$ , e reflexões em (200), (312), (400), (305), (521), (503), (611), (332) e (620).

A relação de picos cristalográficos encontrados na Figura 37 é catalogada na Tabela 9, juntamente com o parâmetro de rede associado  $d$  obtido para cada ângulo. Atribui-se o surgimento dos novos picos de difração, com a adição de Mn, há formação de filmes policristalinos, devido à diversidade de formas cristalinas encontradas a partir da análise dos difratogramas. Através da Tabela 9 pode-se identificar o motivo do aumento das intensidades relativas dos picos de difração em comparação com a amostra BM0, sendo que para os planos cristalográficos com a mesma distância interplanar o pico de difração se tem em mesmos ângulos, havendo assim a soma das intensidades.

Ao comparar os dados obtidos através da difração de raios-X com as imagens obtidas através de MEV para a amostra BM0 (Figura 25), como esperado, as formas poliédricas observadas são características de estruturas cristalinas. Para as demais amostras, observamos a formação de microestruturas irregulares (Figuras 27, 29, 31 e 33), atribuímos estas formações à presença de óxidos nas amostras.

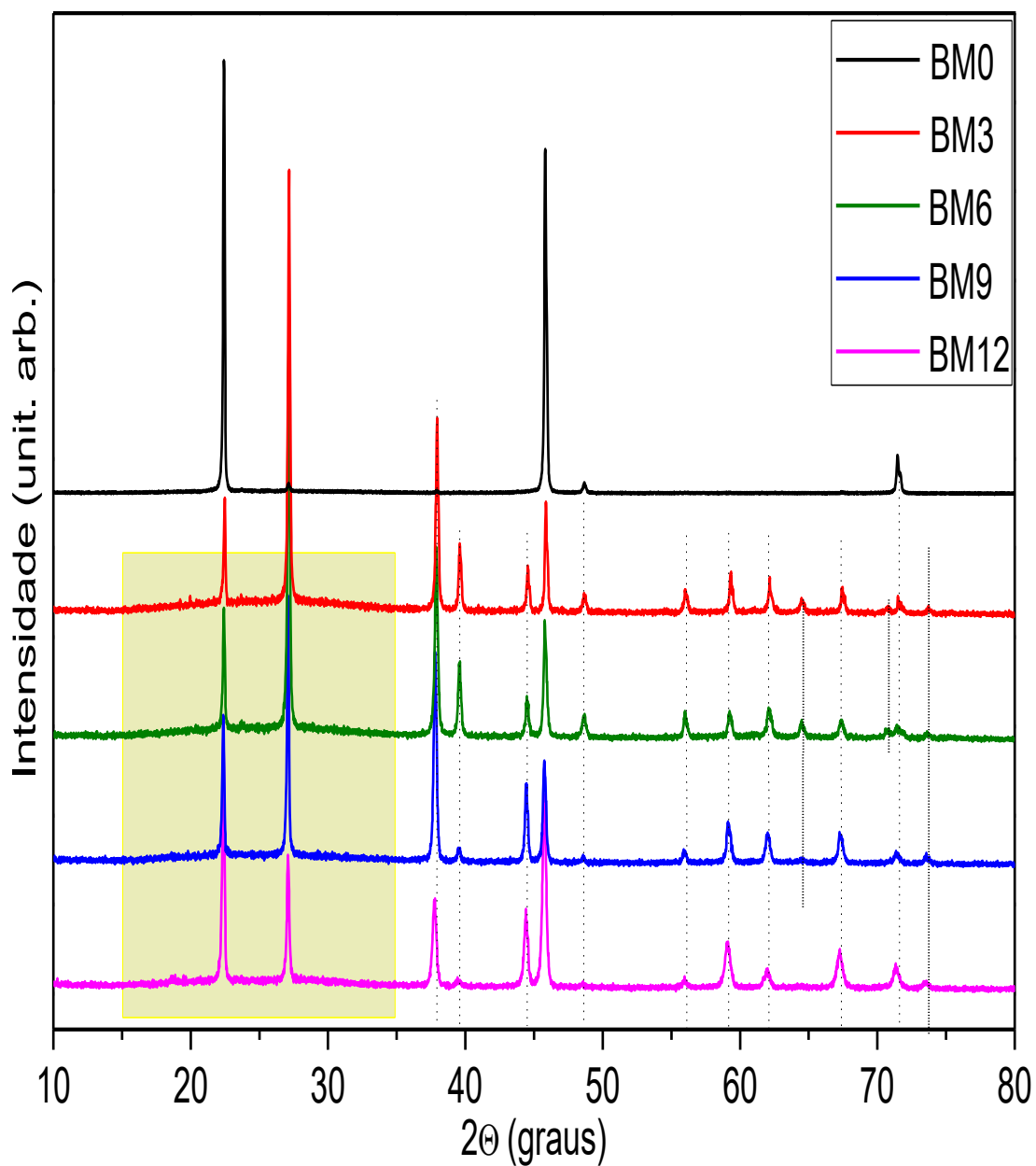


Figura 37: Difratoograma de raios X obtidos para as amostras BM0, BM3, BM6, BM9 e BM12. Verifica-se o aparecimento de uma fase amorfa nas amostras com adição de Mn, assinalada pelo retângulo amarelo. As linhas tracejadas verticais marcam picos característicos, relacionados na Tabela 8.

Tabela 9: Dados obtidos através da difração de raios-X, Figura 37, com as distâncias interplanares e os possíveis planos de difração.

| $2\theta$<br>(graus) | d (Å)  | Bi    | $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ | $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ | $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ | $\text{Mn}_2\text{O}_3$ | $\text{Mn}_3\text{O}_4$ | $\text{Mn}_3\text{O}_4$ | $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ |
|----------------------|--------|-------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 22,45                | 3,9555 | (003) |                                    |                                   |                                    |                         | (200)                   |                         | (120)                     |
| 27,12                | 3,2840 | (012) | (120)                              |                                   | (310)                              |                         |                         |                         | (210)                     |
| 37,94                | 2,3687 | (104) |                                    |                                   | (330)                              | (400)                   |                         | (004)                   |                           |
| 39,58                | 2,2742 | (110) |                                    |                                   | (420)                              |                         | (312)                   |                         |                           |
| 44,54                | 2,0318 | (015) | (040)                              |                                   | (431)                              |                         | (400)                   | (220)                   | (002)                     |
| 45,82                | 1,9779 | (006) | (312)                              | (---)                             |                                    |                         |                         |                         |                           |
| 48,66                | 1,8689 | (202) | (-104)                             |                                   | (521)                              |                         |                         |                         |                           |
| 56,06                | 1,6385 |       |                                    | (541)                             |                                    | (440)                   |                         | (303)                   | (160)                     |
| 59,32                | 1,5560 | (107) |                                    | (550)                             | (622)                              |                         | (305)                   |                         | (220)                     |
| 62,16                | 1,4915 | (116) |                                    |                                   |                                    | (026)                   | (521)                   |                         |                           |
| 64,54                | 1,4421 | (122) |                                    |                                   |                                    |                         | (503)                   | (314)                   |                           |
| 67,36                | 1,3885 | (018) |                                    |                                   |                                    | (136)                   |                         |                         | (631)                     |
| 67,62                | 1,3838 |       |                                    | (523)                             |                                    |                         |                         | (411)                   |                           |
| 70,78                | 1,3295 | (214) |                                    |                                   |                                    |                         | (611)                   |                         | (330)                     |
| 71,44                | 1,3188 | (009) |                                    | (741)                             |                                    |                         |                         |                         | (062)                     |
| 71,7                 | 1,3147 |       |                                    |                                   |                                    |                         | (332)                   |                         |                           |
| 73,72                | 1,2836 | (027) |                                    |                                   |                                    | (633)                   | (620)                   | (413)                   | (710)                     |

### 5.1.3 Medidas de Espalhamento Raman

As medidas de espalhamento Raman dão continuidade ao estudo estrutural das amostras. Neste trabalho as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, no intervalo de 40 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  e os resultados são apresentados na Figura 38. A frequência de vibração em 96  $\text{cm}^{-1}$ , claramente vista nas cinco curvas, corresponde a vibrações de fônons característicos de Bi cristalino [43] [44], o que condiz com o verificado no difratograma de raios-X, Figura 37. Os sinais em 125, 313 e 462  $\text{cm}^{-1}$ , são devidos a deslocamentos dos átomos de O com respeito aos átomos de Bi causando o alongamento Bi-O na estrutura do  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [43] [45] [46]. Os modos de vibracionais em 155, 365, 598 e 621  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao alongamento dos íons de Bi-O na estrutura do  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [47] [48]. As bandas fortes na região de 580-645  $\text{cm}^{-1}$  de alta frequência são devidas às vibrações de Mn-O simétricas e estão atribuídas aos modos espectroscópicos que indicam a estrutura tetragonal bem desenvolvida. Os modos vibracionais em 182 e 640  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados às vibrações dos Mn-O na estrutura do  $\alpha\text{-MnO}_2$  [49] [50] [51], 562 e 616  $\text{cm}^{-1}$  são relacionados a íons de Mn e O, ocasionados principalmente por modificações estruturais locais dos átomos em  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [52] [53].

Os dados obtidos através da medida de espectroscopia Raman foram organizados juntamente com os íons envolvidos e as referencias obtidas na literatura e estão apresentados na Tabela 10.

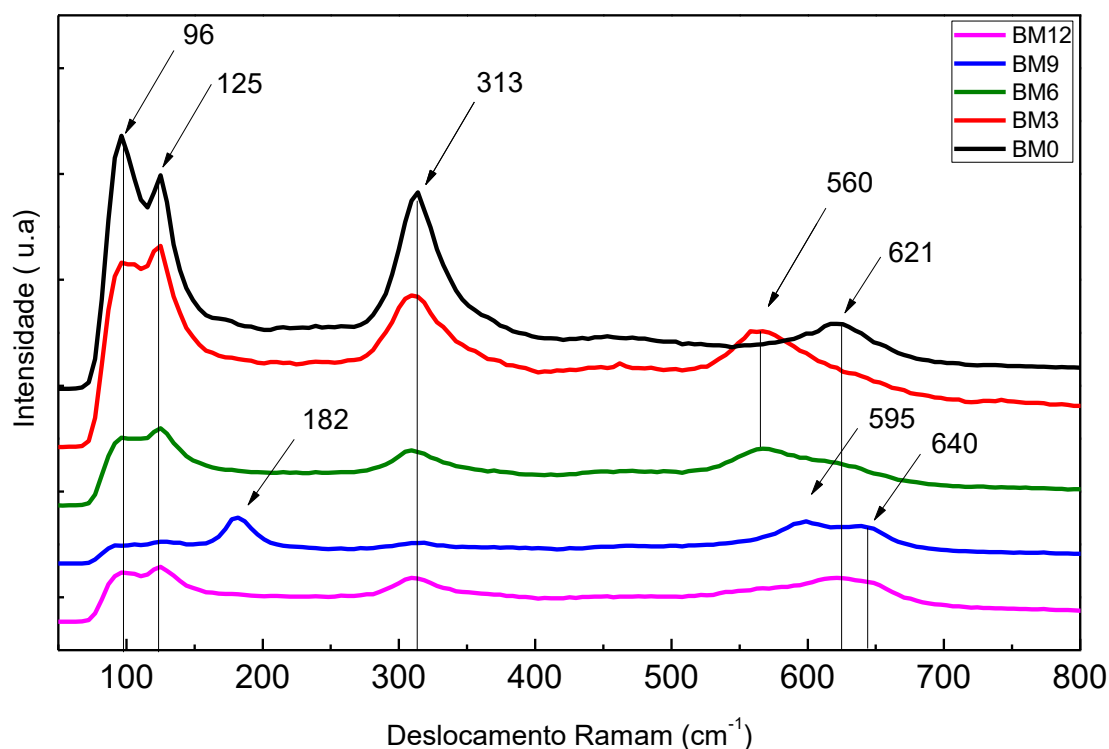


Figura 38: Medidas espalhamento Raman para as amostras BM0, BM3, BM6, BM9 e BM12, obtidos à temperatura ambiente.

Tabela 10: Valores de frequências características de espectros Raman para as amostras BM0, BM3, BM6, BM9 e BM12. As referências para os picos encontrados são apresentadas na coluna da direita

| Deslocamento Raman ( $cm^{-1}$ ) | Amostra        | Íons envolvidos | Referência               |
|----------------------------------|----------------|-----------------|--------------------------|
| 96                               | Todas          | Bi-Bi           | [43] [44] [46] [54]      |
| 125                              | Todas          | Bi-O            | [43] [45] [46]           |
| 155                              | BM0, BM3       | Bi-O            | [47] [48]                |
| 182                              | BM9            | Mn-O            | [52] [53] [55]           |
| 313                              | Todas          | Bi-O            | [43] [45] [46] [47]      |
| 462                              | BM0, BM3       | Bi-O            | [43] [45] [55] [56]      |
| 562                              | BM3, BM6       | Mn-O            | [49] [53]                |
| 598                              | BM9            | Bi-O            | [47] [48] [57]           |
| 616                              | BM6, BM12      | Mn-O            | [52] [53]                |
| 621                              | BM0, BM6, BM12 | Bi-O            | [47] [48] [46]           |
| 640                              | BM9, BM12      | Mn-O            | [49] [53] [46] [50] [51] |



### 5.1.4 Medidas de Perfilometria

Depois de produzidas as amostras por evaporação térmica, realizamos perfilometria das amostras com o intuito de obter a espessura do filme. Esta medida foi obtida através da diferença entre o substrato de vidro e o filme evaporado, como mostra a Figura 39.

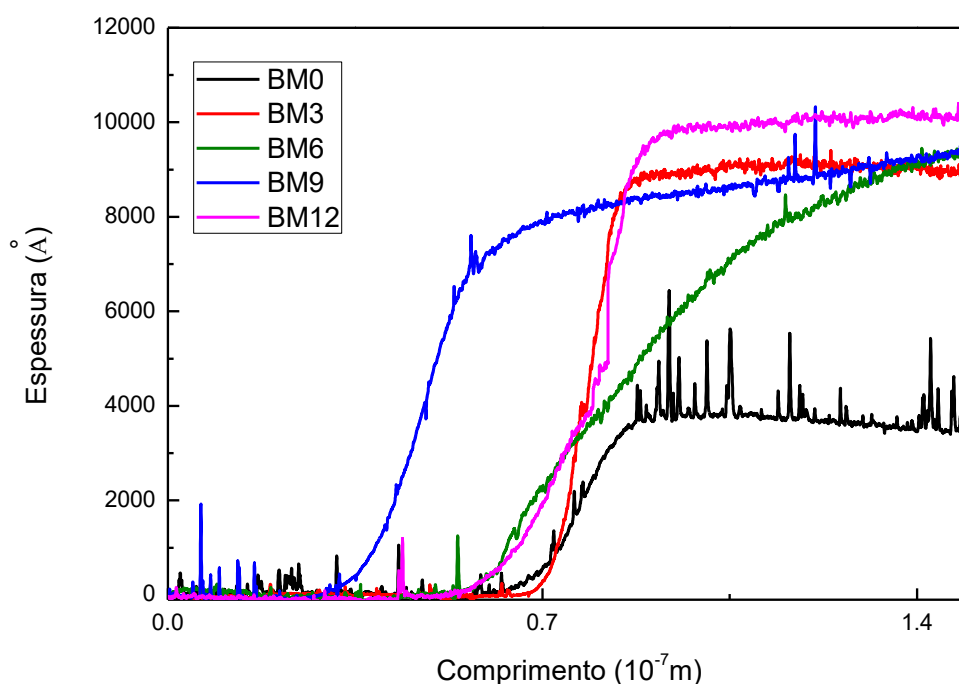


Figura 39: Resultado das medidas de perfilometria dos filmes, efetuadas nas regiões das bordas dos filmes para se quantificar suas alturas pela medida dos degraus.

Para a obtenção das espessuras foram realizadas quatro medidas por amostra, sendo assim obtida a espessura média dos filmes, onde os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Espessura medida das amostras através de perfilometria.

| Amostra | Espessura (nm) |
|---------|----------------|
| BM0     | 400            |
| BM3     | 930            |
| BM6     | 890            |
| BM9     | 870            |
| BM12    | 1100           |

Estes dados serão utilizados na seção seguinte para obtenção da resistividade do material.

## 5.2 Caracterização Elétrica em Função da Temperatura.

### 5.2.1 Medida Transversal

Inicialmente realizou-se a caracterização elétrica a dois contatos, na geometria transversal, conforme apresentado na Figura 40. Esse tipo de medida foi realizado apenas em um filme de Bi.

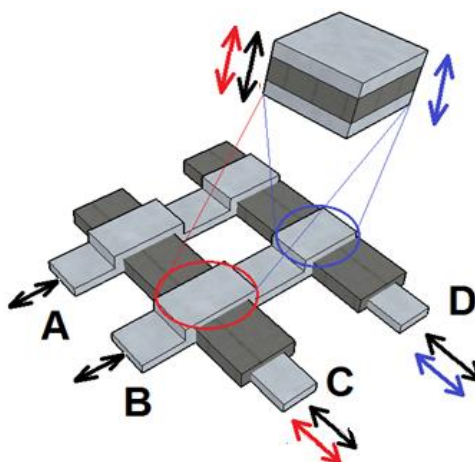


Figura 40: Diagrama esquemático da amostra para medidas verticais a dois contatos, onde em cinza escuro temos o filme de Bi e em cinza claro representam-se as trilhas dos contatos de Al de 2x20mm. O sentido da corrente é indicado pelas setas pretas para as medidas com fluxo de corrente entre os pares de contatos C-A, C-B, D-A, D-B, e em azul e vermelho o sentido para a medida entre o par D-C.

A Figura 42 apresenta as curvas de  $V_{xl}$  a diferentes temperaturas correspondentes a várias combinações de contatos. As curvas apresentam uma não

linearidade, que em certas combinações de contatos revela-se muito acentuada em determinadas temperaturas. No entanto, a inspeção das curvas em uma janela de varredura de corrente pequena mostra claramente um comportamento linear (vide a inserção da Figura 42(a)) pelo menos na faixa de temperatura de 295 a 90 K, de modo que o filme tem caráter ôhmico. A temperaturas inferiores, a forte não linearidade e a limitada quantidade de pontos para correntes baixas não nos permite identificar se há linearidade próxima do zero. De qualquer modo, a linearidade encontrada nos revela que o material do filme é condutor, pois de outro modo deveria apresentar dependência diferente (por exemplo, no caso de isolantes, encontramos um comportamento da forma  $I \propto V^2$ , como traduz a lei de Mott-Gurney [26]).

Weerakkody *et al.* [58] e Kang *et al.* [59] obtiveram curvas  $I \times V$  semelhantes, e atribuem a não linearidade das curvas a efeitos de tunelamento metal-isolante-metal, ocasionados pela formação não intencional de óxido de Al em contatos de Al, que constitui uma barreira de potencial (como mostrado na seção 2.2.3, Figura 8), obtendo uma estrutura semelhante à da Figura 41B. Este efeito é caracterizado a partir de uma variação de curvatura e o aumento significativo da tensão na curva  $V \times I$ , tendo assim uma curva característica. Outros autores como Morris *et al.* [60] apresentam resultados semelhantes, utilizando  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  em dispositivos varistores. Em tais dispositivos, a relação não linear de corrente e tensão é usualmente descrita pela lei de potência  $I = RV^\alpha$  e o expoente  $\alpha$  é determinado pela magnitude do campo elétrico aplicado. Para campos menores que 1 V/nm,  $\alpha=1$ , e para campos mais altos no intervalo de 1 – 10 V/nm,  $\alpha=1/2$ . Neste sistema a condutividade elétrica é limitada pela interação dos elétrons de condução com as barreiras nos limites dos grãos como mostra a Figura 41A.

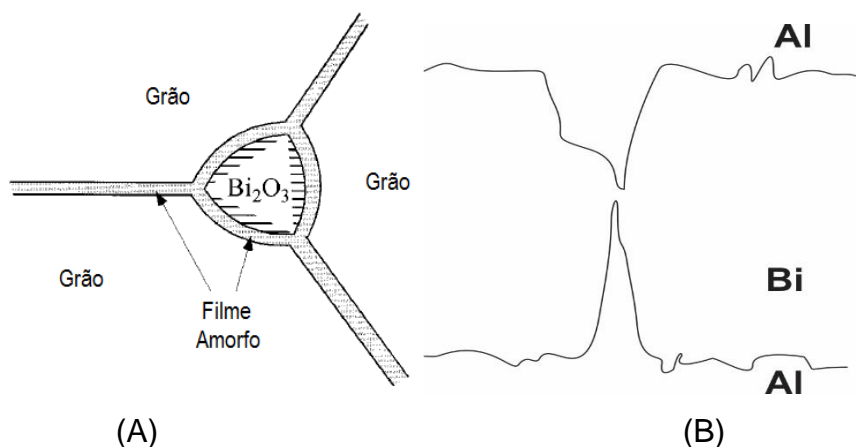


Figura 41: A) Representação esquemática de materiais isolantes entre os grãos do material, que caracterizam como barreiras de potencial. B) Alteração na estrutura dos contatos beneficiando os efeitos de tunelamentos.

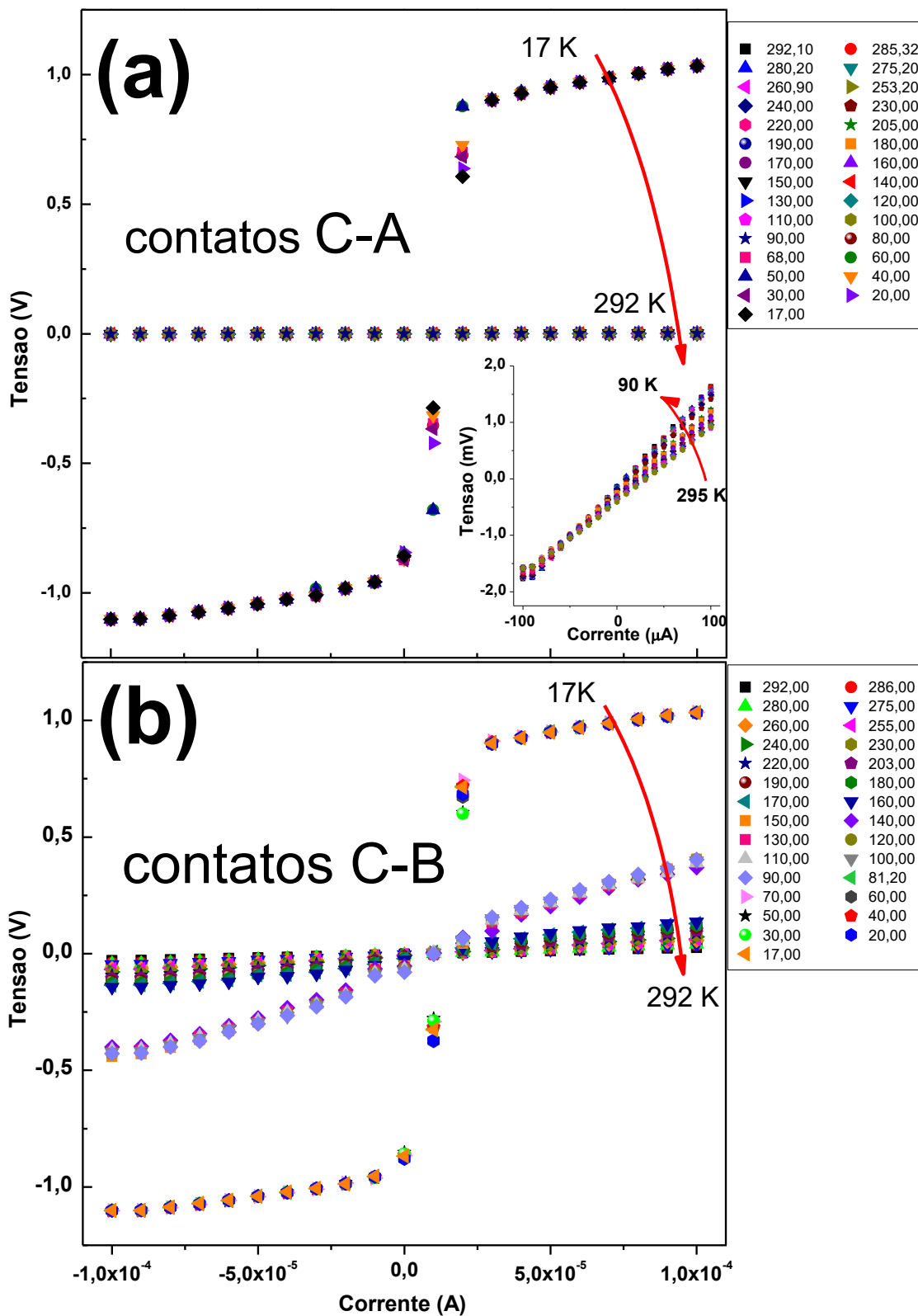
A campos baixos ocorre a transposição da barreira por elétrons via processo térmico, gerando o regime de proporcionalidade de  $I \times V$ . Com o aumento do campo elétrico, há uma redução da barreira, resultando em um tipo de barreira Schottky de emissão [60]. Mattias *et al.* realizaram um estudo com diferentes fases cristalinas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [61]. Esse estudo revelou que a microestrutura interfacial e a composição química determinam as propriedades elétricas, que podem variar significativamente dependendo da estrutura, e apenas uma análise detalhada das microestruturas possibilita a compreensão do comportamento não ôhmico do material.

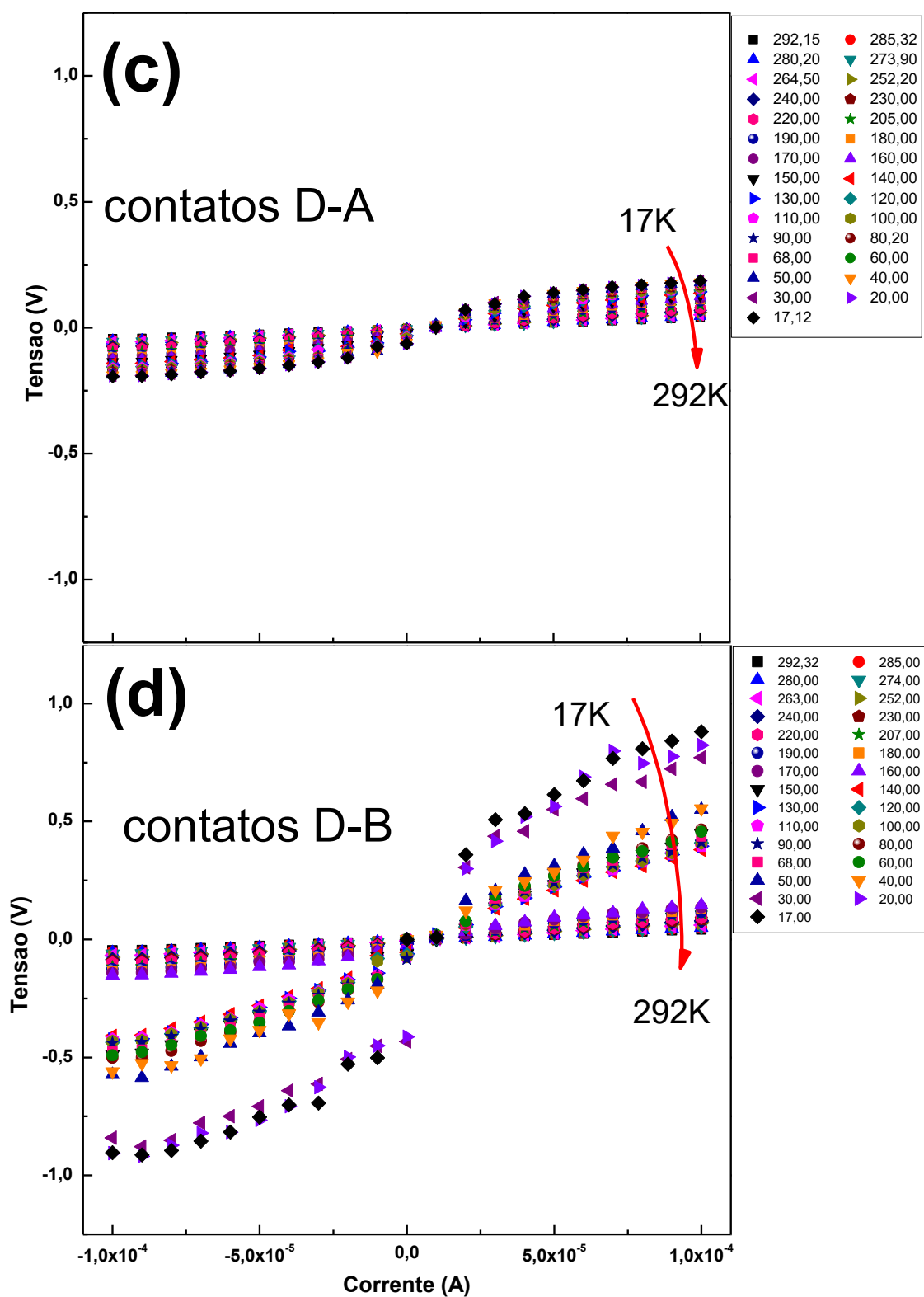
Sob o ponto de vista prático, julgamos que esse fenômeno esteja intrinsecamente associado às formas microcristalinas visualizadas na Figura 25(A), para o filme de Bi. Estimamos dessa figura, um tamanho médio de grãos de 35 nm. Ainda que se argumente que são constituídos de Bi – e, portanto seriam condutores –, eventualmente sua superfície seja oxidada, ou ainda o alto conteúdo de C e de compostos isolantes tenha propiciado a formação de sítios de armadilhamento de carga com barreiras, o que é justamente uma condição para a ocorrência do efeito do *bloqueio de Coulomb* (*Coulomb Blockade effect*, CB) [62].

Grabert e Devoret atribuem a não linearidade ao efeito CB verificado em filmes finos. O CB ocorre em sistemas em que o fluxo de corrente elétrica demanda efeitos de tunelamento entre sítios vizinhos do material em sua estrutura microscópica (VHR), o que caracteriza a existência de uma resistência de tunelamento ( $R_t$ ). Quando  $R_t$  é muito maior que a resistência quântica  $R_q = h/e^2$  e os sítios são suficientemente pequenos, a energia de carregamento,  $E_c = e^2/2C$

(onde  $C$  é a capacitância do sítio) se constitui numa barreira de energia que deve ser vencida pelos elétrons para haver fluxo de corrente. Essa energia pode ser escrita explicitamente como  $E_c = (e^2/2\pi\epsilon_0\epsilon d)(s/d + s)$  [63], onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material,  $d$  o tamanho médio dos grãos e  $s$  a distância entre grãos. A temperaturas elevada, a energia térmica média  $kT$  é capaz de suplantar essa barreira, e o fluxo de corrente não é significativamente impedido. Por outro lado, a temperaturas suficientemente baixas (isto é, quando  $kT \ll E_c$ ) a probabilidade de que elétrons vençam a barreira de energia  $E_c$  é menor, e a corrente é reduzida [64].

Estas características condizem com nossos resultados experimentais. De fato, como observamos na Figura 43, a temperaturas elevadas a não linearidade é fraca, e com o resfriamento verificamos que para um dado valor de tensão a corrente é muito menor do que aquela para temperaturas elevadas. A partir da análise de MEV onde se encontrou um tamanho médio de grão e um distancia média entre eles de 4nm, obteve-se  $E_c=45K$ , que é metade da temperatura onde se tem um salto da não linearidade de  $V_{xl}$ . Entretanto, a confirmação da natureza do efeito responsável pelo mecanismo de transporte só seria possível com uma análise em uma faixa de corrente menor, de no máximo  $10^{-6}$  A, com uma vasta gama de pontos nesta faixa de corrente, conhecendo então a morfologia da curva, juntamente com a análise transversal das microestruturas formadas no filme, podendo assim se ter o tamanho de grão no interior da amostra juntamente com a distancia media entre eles.





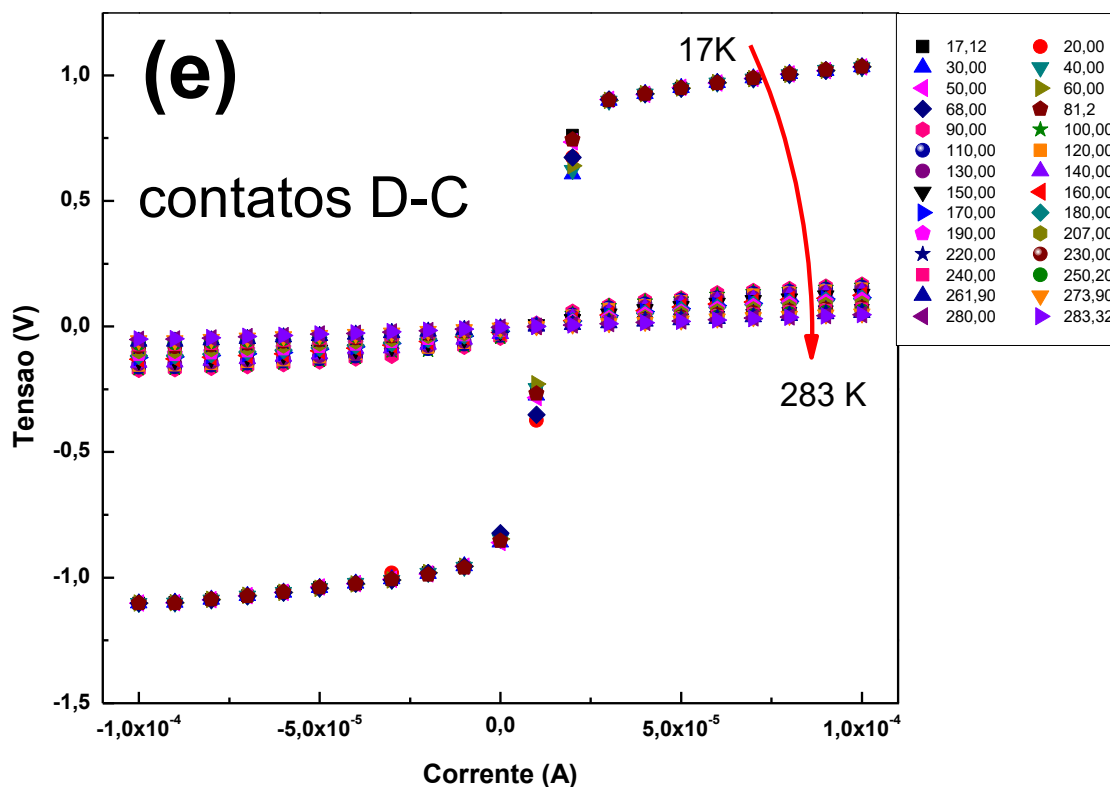


Figura 42: Curvas de tensão em função da corrente com variação da temperatura para o filme de Bi puro na geometria vertical. As diferentes combinações de terminais empregadas nas medidas (conforme apresentado na Figura 40) (a) C-A, (b) C-B, (c) D-A, (d) D-B e (e) D-C distinguem cinco dispositivos diferentes. A inserção em (a) apresenta uma ampliação da região de baixa corrente de varredura para os contatos, sendo em C-A feita a inserção do regime na faixa de temperaturas entre 292 e 90K, com o objetivo de evidenciar o caráter ôhmico do filme a correntes baixas.

Na Figura 43, fica evidente a dependência da condutividade elétrica com a temperatura, o que nos mostra o efeito da ativação térmica discutido na seção 2.2.1. Neste mecanismo se tem o aumento do número de portadores que atingem a banda de condução diminuindo assim a resistência (extraída da inclinação das curvas  $V \times I$ ) que provoca o aumento da corrente elétrica com o aumento da temperatura.



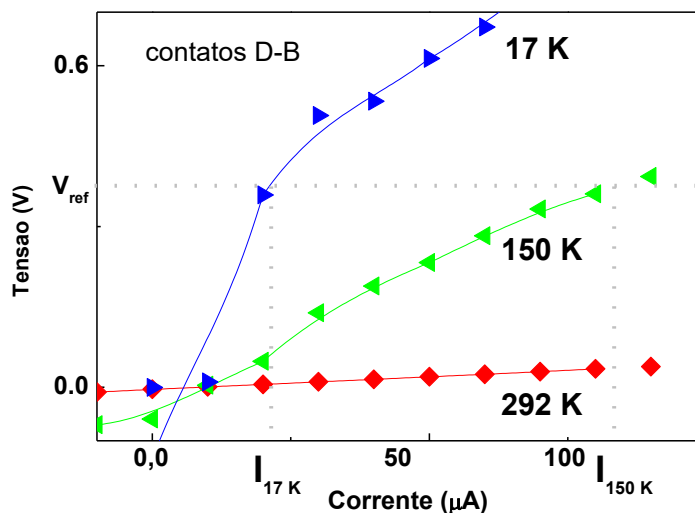


Figura 43: Reprodução de três curvas  $I \times V$  extraídas da Figura 42 (d) a temperaturas distintas, mostrando que para um determinado valor de tensão  $V_{ref}$  a corrente a baixa temperatura é muito inferior à em temperatura elevada. Isso revela que a temperaturas baixas há um mecanismo de bloqueio de fluxo de corrente.

## 5.2.2 Geometria Planar

Dando continuidade à caracterização elétrica, optamos pela geometria planar com quatro contatos para realização das medidas, conforme apresentado na Figura 24. Na sequência, serão apresentadas curvas de  $I \times V$ ,  $\rho \times T$ ,  $V_{offset} \times T$ , e o melhor ajuste para a resistividade. A partir desse gráfico pudemos obter a energia de ativação térmica ( $E_a$ ) para cada amostra.

### 5.2.2.1 Amostra BM0

A Figura 44, revela um caráter ôhmico em função da temperatura para a amostra BM0. Revela também a existência de um *offset* de tensão que varia com a temperatura.

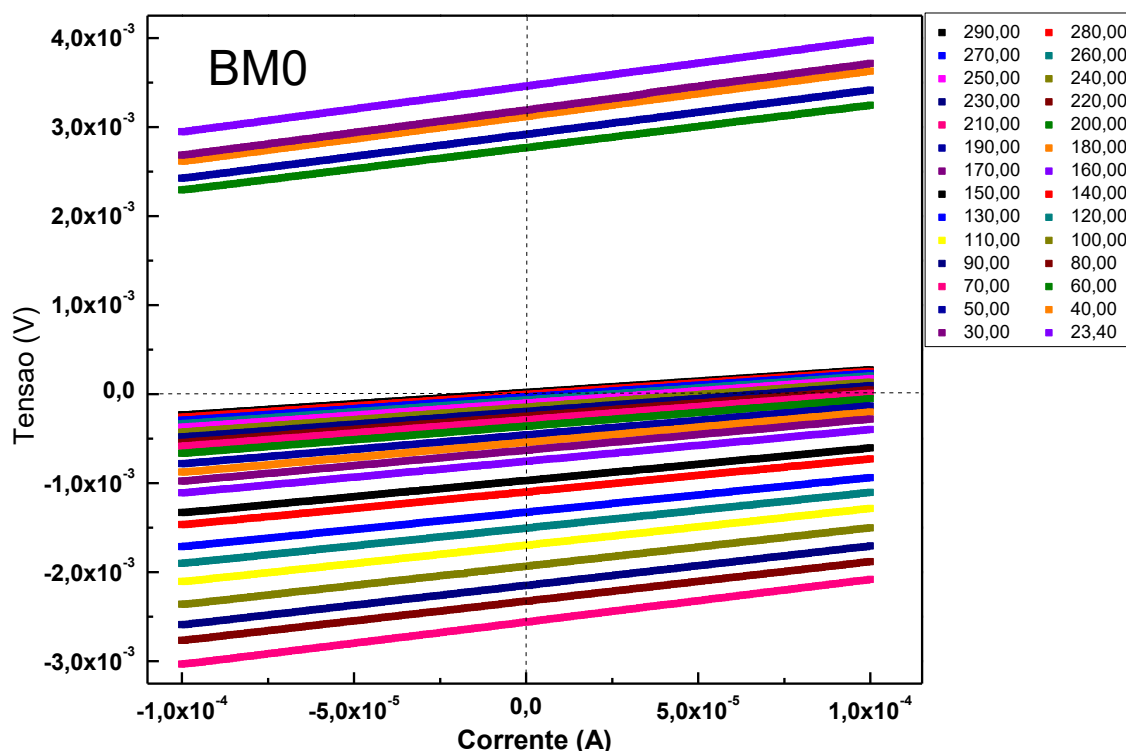


Figura 44: Curvas IxV em função da temperatura para a amostra BM0.

Através dos coeficientes angulares extraídos do conjunto de curvas IxV da Figura 44, e das dimensões espaciais do filme (obtidas a partir das medidas de espessura por perfilometria, e das dimensões lineares laterais do filme), obtivemos a resistividade da amostra para cada temperatura, com as quais se construiu a Figura 45. Percebe-se nessa figura que a resistividade decai com o aumento da temperatura, o que também foi observado por Yang [65], Kumar e Katyal [42], revelando um mecanismo de ativação térmica de portadores que contribui para a corrente elétrica, conforme esperado para o caso do Bi.

Da análise realizada na seção anterior pudemos observar que o transporte de cargas é realizado por diversos mecanismos, o que nos induz a utilizar a regra de Mathiessen para a condutividade e a expressão (1). Assim, verificamos que de fato há um ajuste muito bom empregando a fórmula

$$\rho = \left( \sigma_0 + \sigma_a \exp\left(-E_a/T\right) \right)^{-1} \quad (22)$$

que compreende um termo de condutividade independente da temperatura  $\sigma_0$  e um termo de ativação térmica governado pelo parâmetro de condutividade  $\sigma_a$  e pela

energia de ativação  $E_a$  (nota-se que, no limite de altas temperaturas a exponencial tende a 1 e assim  $\sigma_a$  coincide com a condutividade a altas temperaturas). Do ajuste, obtivemos uma energia de ativação igual a 22 meV.

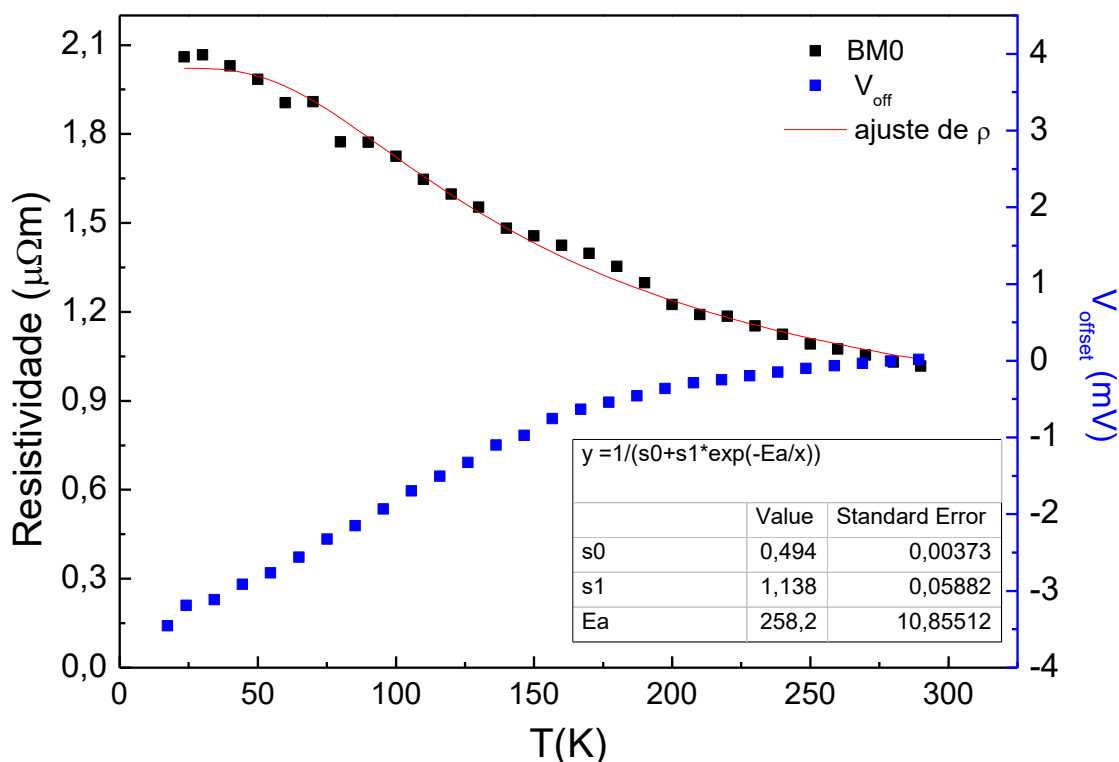


Figura 45: Resistividade e  $V_{off}$  em função da Temperatura para a amostra BM0, e ajuste para a resistividade.

### 5.2.2.1 Amostra BM3

Para a amostra BM3, as curvas  $V_{xl}$  são apresentadas na Figura 46. Os gráficos de  $V_{offset}$  e de resistividade em função da temperatura são apresentados na Figura 47, juntamente como o ajuste obtido. O valor da energia de ativação para esta amostra é de 116 meV, valor superior ao encontrado para a amostra BM0. Essa diferença será discutida no tópico 5.2.2.5, juntamente com os demais dados obtidos para as outras amostras.

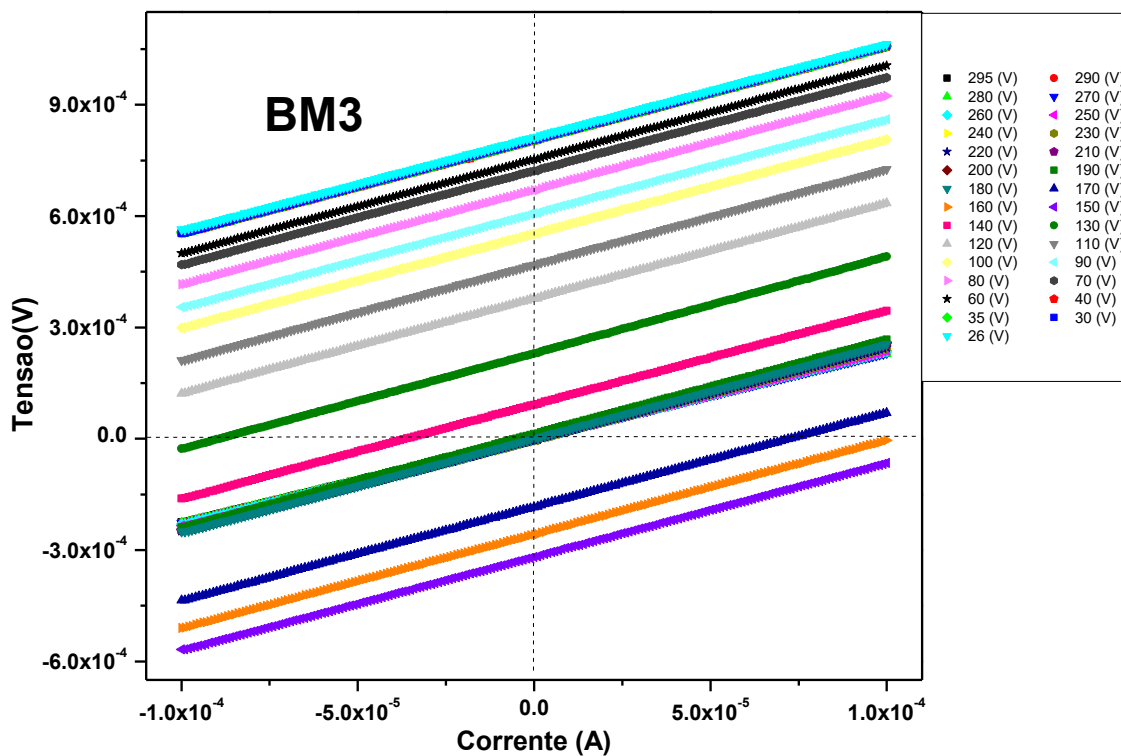


Figura 46: Curva IxV em função da temperatura para a amostra BM3.

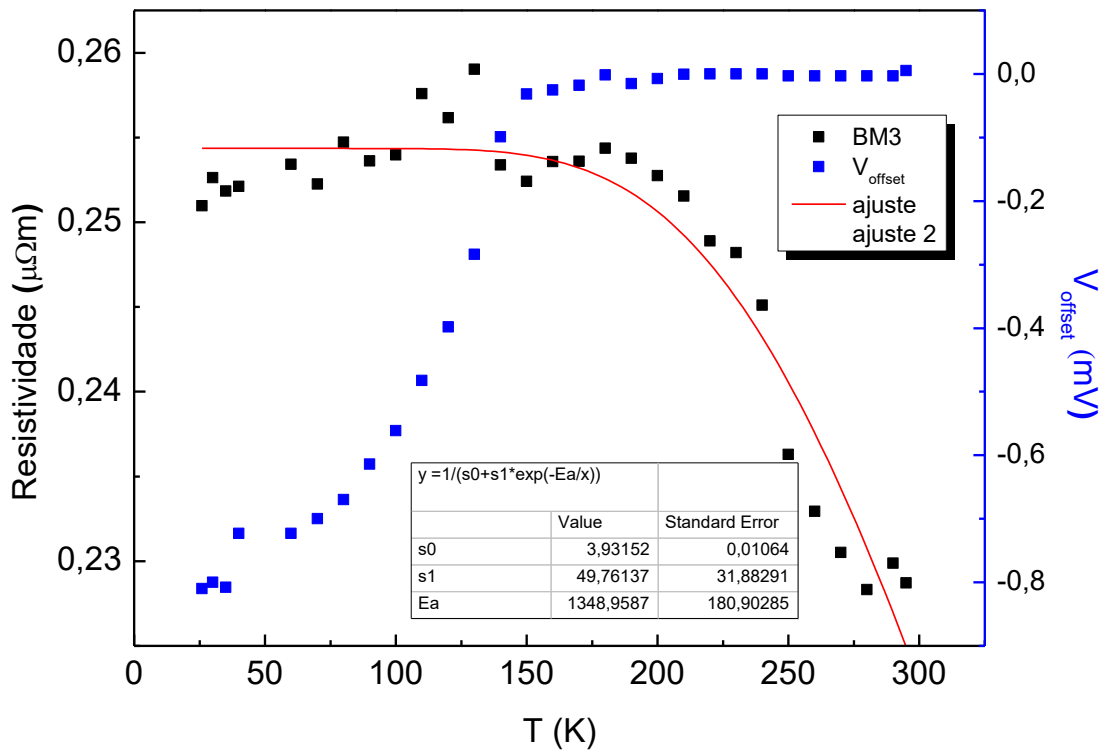


Figura 47: Resistividade e  $V_{offset}$  em função da temperatura para a amostra BM3.

5.2.2.2 Amostra BM6

Para esta amostra, as curvas  $V_x I$  são apresentadas na Figura 48. Os gráficos de  $V_{offset}$  e de resistividade em função da temperatura são apresentados na Figura 49. Encontramos  $E_a = 64$  meV.

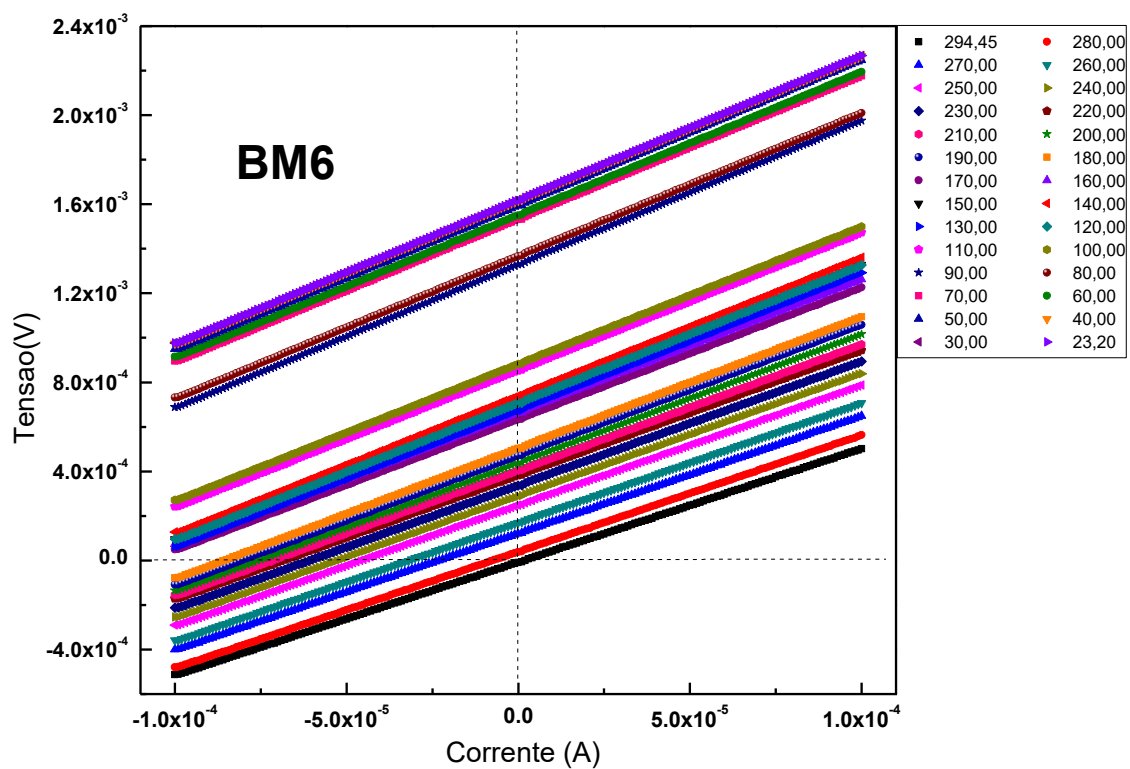


Figura 48: Curva  $I \times V$  em função da temperatura para a amostra BM6.

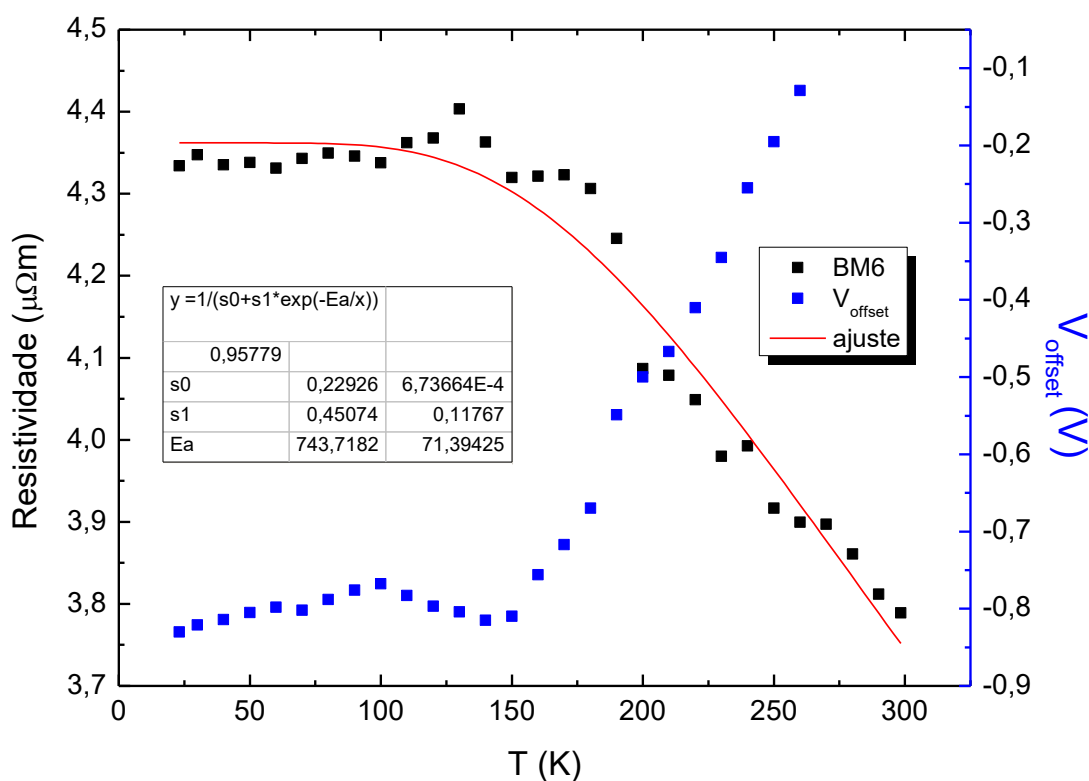


Figura 49: Resistividade e  $V_{offset}$  em função da temperatura para a amostra BM6.

### 5.2.2.3 Amostra BM9

Na Figura 50, são apresentadas as curvas  $V_{xl}$  para a amostra BM9. Os gráficos de  $V_{offset}$  e de resistividade em função da temperatura são apresentados na Figura 51. Da análise extraímos  $E_a$  igual a 137 meV.

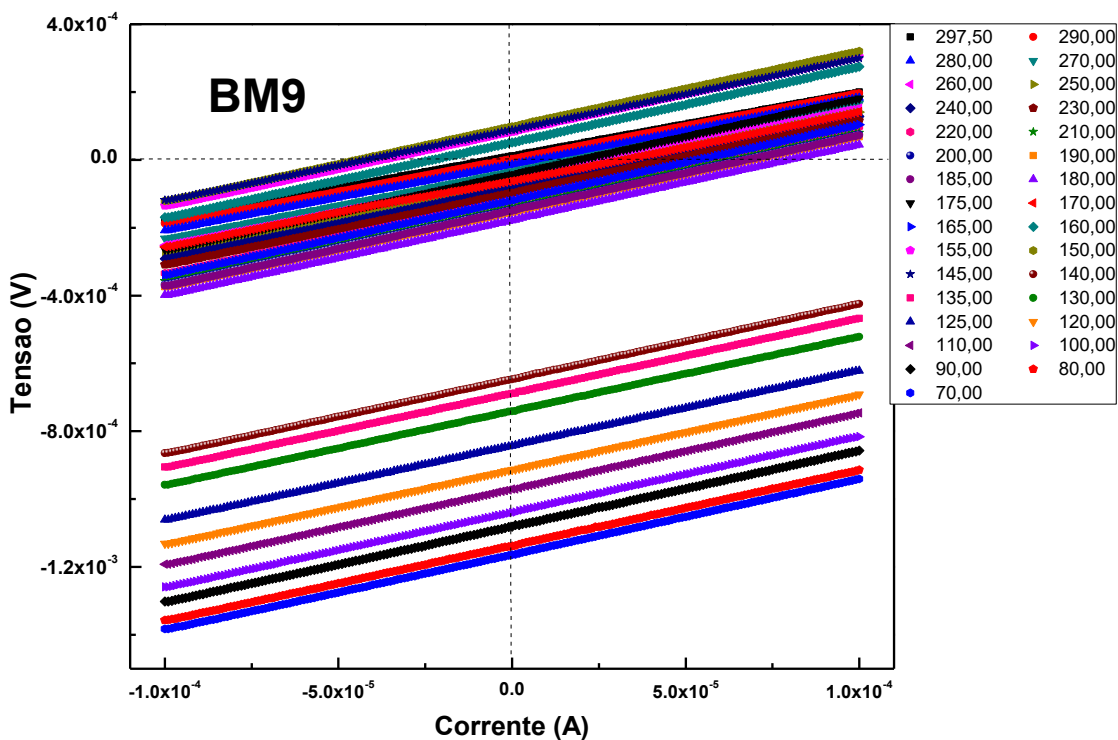


Figura 50: Curva IxV em função da temperatura para a amostra BM9.

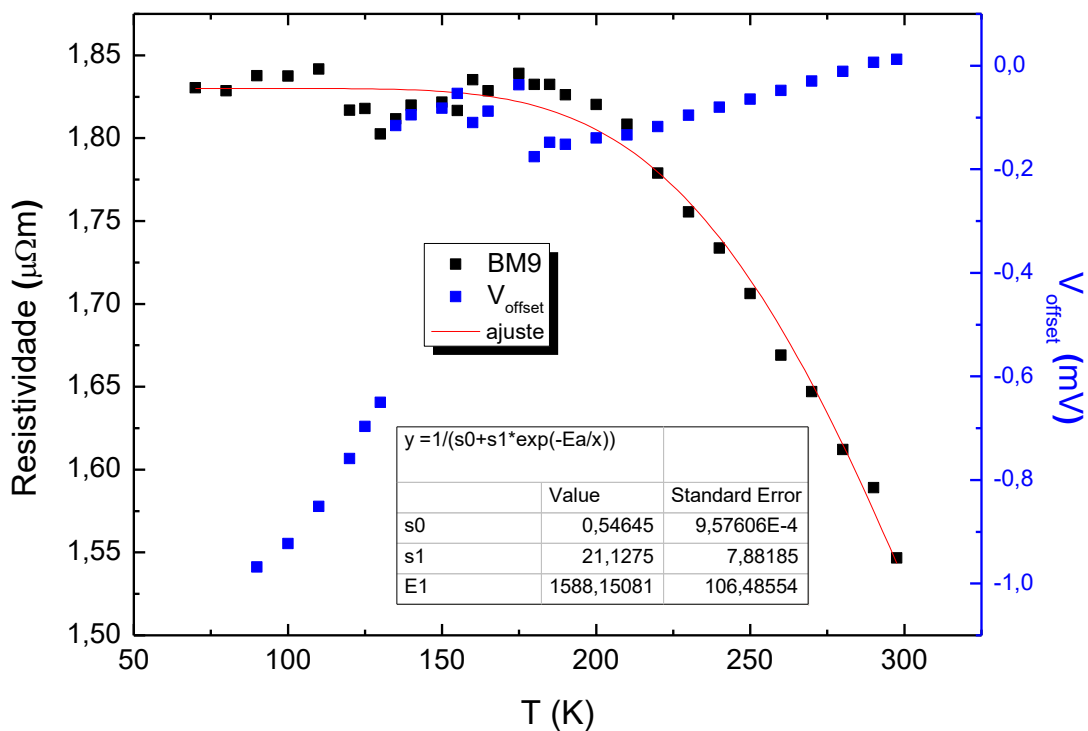


Figura 51: Resistividade e  $V_{off}$  em função da temperatura para a amostra BM9.

### 5.2.2.4 Amostra BM12

São apresentadas na Figura 52 as curvas  $V_{xl}$  para a amostra BM12. Os gráficos de  $V_{offset}$  e de resistividade em função da temperatura são apresentados na Figura 53. Para essa amostra, também ajustamos a fórmula 22. Entretanto, a sequência dos dados experimentais revela uma morfologia diferenciada, pelo aparecimento de um patamar de resistividade quase constante na faixa de temperatura de 200 a 280 K, aproximadamente. Em virtude disso, fizemos o ajuste somente na faixa de temperatura de até 200 K, obtendo uma energia de ativação e 115 meV.

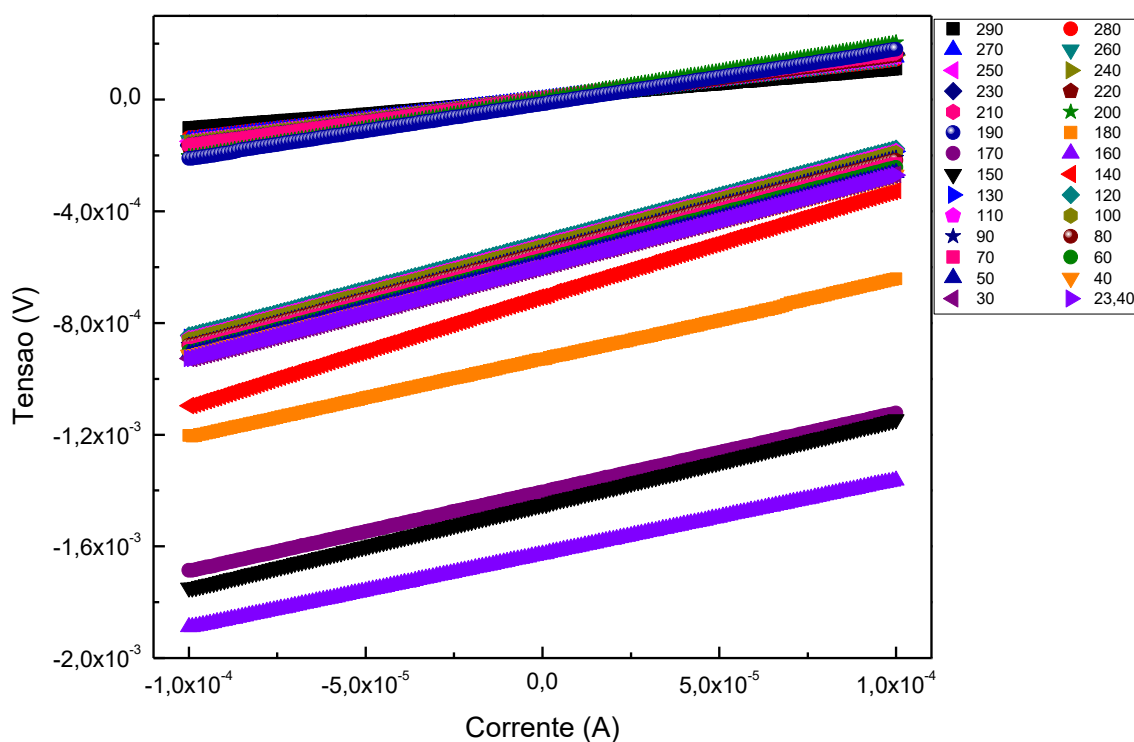


Figura 52: Curvas  $I \times V$  em função da temperatura para a amostra BM12.



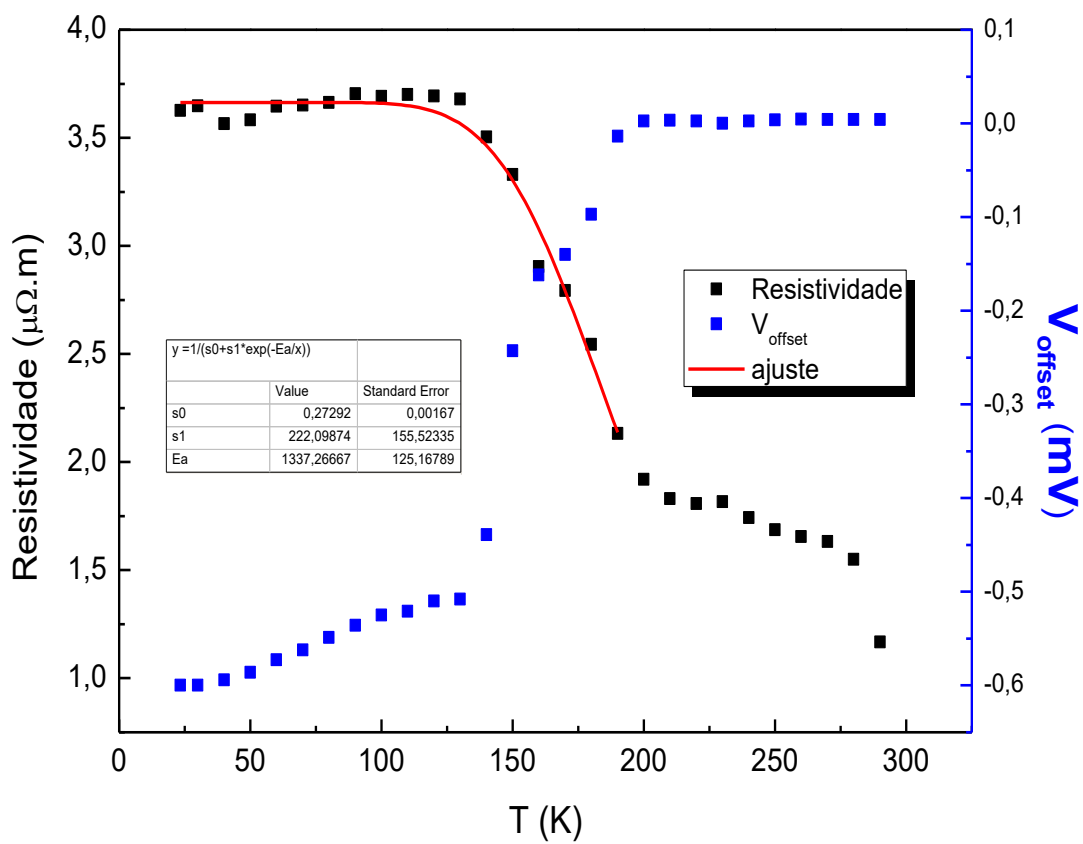


Figura 53: Resistividade e  $V_{\text{off}}$  em função da temperatura para a amostra BM12.

### 5.2.2.5 Análise dos parâmetros obtidos através da caracterização elétrica.

Esta subseção se dedica a análise dos resultados das medidas de  $I \times V$  na geometria planar. As cinco amostras apresentaram o efeito anômalo da existência de um *offset* de tensão, que apresenta variação com a temperatura, não encontramos na literatura algo que revele este mecanismo. Na eventualidade de se tratar de um efeito de natureza termoelétrica, a realização de medidas com gradientes de temperatura na amostra pode fornecer o coeficiente de Seebeck.

Na Tabela 12 apresenta-se energias de ativação e parâmetros de resistividade  $\rho_0=1/\sigma_0$  e  $\rho(\infty)=1/\sigma_a$  característicos para cada amostra. Os diversos parâmetros encontrados são apresentados em gráficos em função da concentração na Figura 54.

Tabela 12: Parâmetros obtidos através de análise dos resultados obtidos durante a caracterização elétrica.

|      | Bi (%) | $E_a$<br>(meV)     | $\rho(\infty)$<br>( $\mu\Omega.m$ ) | $\rho_0$<br>( $\mu\Omega.m$ ) |
|------|--------|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| BM0  | 41     | 22                 | 0,9                                 | 2,0                           |
| BM3  | 42     | 116                | $2,0 \times 10^{-3}$                | 0,25                          |
| BM6  | 33     | 64                 | 2,2                                 | 4,4                           |
| BM9  | 22     | 137                | $4,7 \times 10^{-2}$                | 1,8                           |
| BM12 | 20     | 115 <sup>(*)</sup> | $4,5 \times 10^{-3}$                | 3,7                           |

(\*) Para a amostra BM12 o ajuste foi realizado apenas para temperaturas abaixo de 190K.

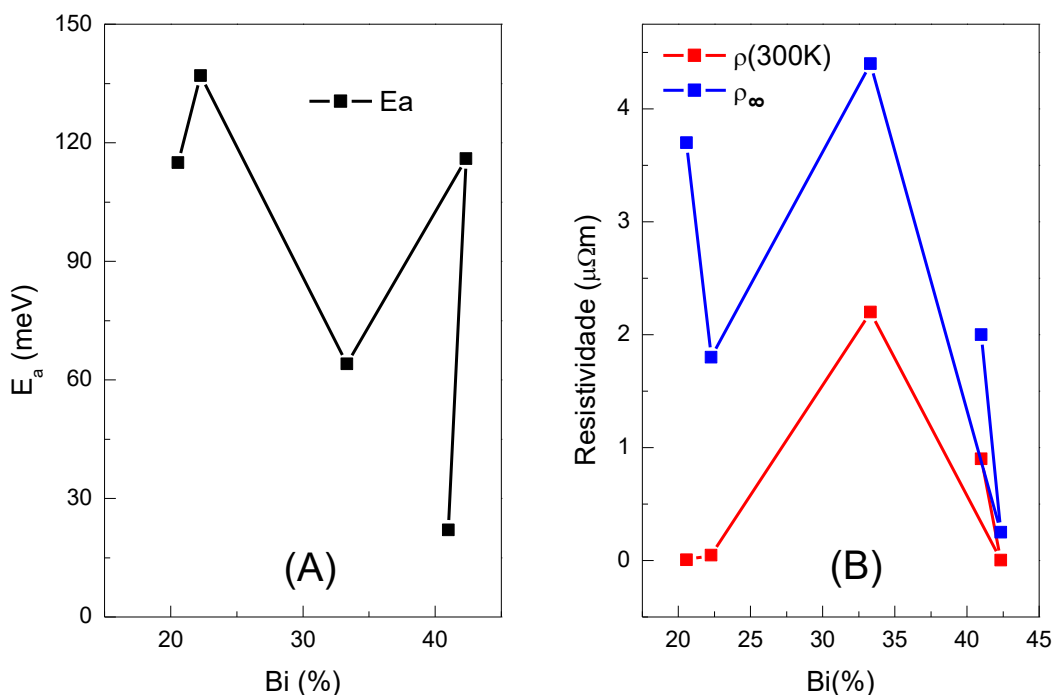


Figura 54: Gráfico dos parâmetros apresentados na Tabela 12 em função da concentração total de Bi (%) nas amostras: (a) energia de ativação  $E_a$ ; (b) parâmetro de resistividade  $\rho_0$  e resistividade à temperatura ambiente  $\rho(300\text{ K})$ .

Façamos a análise da Figura 54 começando pelo traçado da energia de ativação em 53(A). Notamos inicialmente que para a amostra de maior conteúdo de Bi (BM0, a 40%) o valor de  $E_a=22\text{ meV}$  está em concordância razoável com o encontrado na literatura. Conforme Madelung [9], o *gap* do Bi, localizado no ponto L, apresenta uma variação com a temperatura dada por

$$E_g = (13,6 + 2,1 \times 10^{-2}T + 2,5 \times 10^{-4}T^2) \text{ meV}, \quad (23)$$

o que significa que na faixa de temperatura de nossas medidas o *gap* se situa entre 13,6 meV e 42,4 meV. O valor que encontramos é, portanto, próximo da média aritmética desses valores. É oportuno dizer que tentamos ajustar sem sucesso a expressão 22 considerando  $E_a$  sendo dado pela expressão 23, o que significa que a participação das impurezas alterou seu comportamento.

Já com respeito às outras amostras, é notável a oscilação dos valores das grandezas, tanto nos gráfico da Figura 54(A) quanto no da Figura 54(B). Segundo nosso entendimento, esse comportamento inesperado pode ter relação íntima com a

formação das diferentes fases dos óxidos de manganês em cada amostra. De fato, observando os espectros de Raman (Figura 38), notamos sucessivamente o aparecimento e o desaparecimento sequenciais dos picos associados aos óxidos de Mn que não sejam a fase  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>: na amostra BM3, notamos o aparecimento de um pico em 560 cm<sup>-1</sup>, que persiste apenas na amostra BM6, em menor intensidade, e na amostra BM6 ainda mais reduzido e deslocado para maior energia. Por fim, na amostra BM9, vemos um pico em 182 cm<sup>-1</sup>, que está presente apenas nessa amostra. Isso nos aponta uma diferenciação das amostras BM3 e BM9 em relação à sequência total de amostras. É oportuno citar um resultado de Chen *et al.*, os quais verificaram a alteração das propriedades elétricas em filmes finos contendo Bi e Mn, causada por mudanças na estrutura cristalina resultante da adição de Mn, levando a uma alteração da estrutura de bandas do material [66]. Khan *et al.* observaram uma alta polarização do spin no nível de Fermi, devido a uma contribuição principalmente dos elétrons orbitais 3d do Mn, sendo que para os estados *spin up* observam características metálicas e para *spin down* características semicondutoras [67]. É possível, assim, que a presença de Mn na liga tenha uma participação importante no comportamento elétrico da amostra, ainda que os resultados de medidas de espalhamento Raman e difração de raios X não tenham revelado fases cristalinas envolvendo Mn e Bi e ligações químicas diretas entre esses elementos.

## 6 Conclusão

A análise por MEV revelou que a amostra sem Mn (BM0) apresenta estrutura granular, com grãos com formato poliédricos de dimensões próximas a 100 nm. O acréscimo de Mn resultou na suavização das arestas dos grãos, preservando a cristalinidade da fase de Bi, conforme revelado pelos difratogramas de raios X. Verificou-se ainda que a orientação cristalina da fase de Bi é alterada com o acréscimo de Mn. A análise por EDS nos revelou contaminação por C e O, intrínseca ao equipamento empregado na produção das amostras, e as medidas de espalhamento Raman revelaram os modos vibracionais de  $\text{MnO}_2$ , e modos vibracionais das ligações Bi-O e Bi-Bi, sem indicação de ligações Bi-Mn.

A caracterização elétrica do filme de Bi em geometria transversal revelou a possibilidade de diversos mecanismos de transporte na amostra, cujo maior entendimento só será possível por intermédio de uma análise criteriosa de parâmetros estruturais, devido estes mecanismos estarem certamente ligados à formação de microcristais com a associação de pequenos centros armadilhadores de carga com barreiras. Nas medidas em geometria horizontal, todas as amostras apresentam caráter ôhmico. As energias de ativação se situaram na faixa de 22 – 137 meV, cuja variação se atribuiu à formação de diferentes fases de óxidos de Mn.

## Trabalhos futuros

Em trabalhos futuros, será necessário reduzir a contaminação com elementos indesejados como C e O para níveis aceitáveis, para melhor qualidade das amostras. Pode-se estudar a possibilidade de produzir a liga eutética de BiMn e confrontar suas propriedades com ligas de outras estequiometrias. Nesse particular, seria oportuno realizar um estudo sistemático do tratamento térmico nos filmes a diferentes temperaturas, de diferentes durações e sob diferentes atmosferas, avaliando o impacto desse procedimento na qualidade dos filmes e em suas propriedades elétricas.

Com a instalação de facilidades para a realização de medidas de magnetotransporte no laboratório de nosso grupo de pesquisa, que será finalizada em breve, haverá condições de se realizar medidas de efeito Hall e de magneto resistência. Com as medidas de efeito Hall, poder-se-á distinguir a natureza dos portadores de carga nas amostras, bem como sua concentração e sua mobilidade de transporte. Essas medidas poderão ser realizadas em função da temperatura, permitindo assim o acompanhamento da variação dessas grandezas e a análise do impacto da concentração de Mn. A realização de medidas de efeito Hall também abre a possibilidade de se investigar a ocorrência do efeito Hall anômalo, que em caso positivo revelará a existência de um estado magnético nas amostras, oriundo do Mn.

Pode-se realizar estudos sistemáticos mais aprofundados das amostras na geometria transversal com o intuito de se conhecer o mecanismo de transporte da sua variação com a temperatura. Em se identificando as condições necessárias para a produção sistemática de filmes que apresentem variação abrupta do regime, como verificamos no filme de Bi na geometria transversal, consideraremos a possibilidade de se ajustar a faixa de temperatura de transição, antevendo a possibilidade da aplicação em dispositivos controladores – que poderão encontrar interessante aplicação caso se consiga encontrar os meios de elevar a temperatura a valores próximos da temperatura ambiente, ou acima desta.

Quanto às amostras produzidas para medidas na geometria planar, deve-se procurar a origem intrínseca do parâmetro  $V_{offset}$ , realizando medidas das

propriedades termoelétricas, aproveitando para estudar filmes de outros elementos químicos ou de ligas de Bi para efeito de comparação.

Por fim, em um estágio posterior, pode-se investigar as propriedades magnéticas dos filmes contendo Mn, desde que apresentem uma cristalinidade boa e que esse elemento esteja ligado quimicamente ao Bi. Nesse particular, pode-se estudar a presença de comportamento mutiferrítico, que encontra aplicações tecnológicas.

## Bibliografia

1. MAISSEL, ; GLANG,. **Handbook of Thin Film Technology**. New York: McGraw-Hill, 1970.
2. RODRIGUEZ, J. A.; GOODMAN, D. W. Surface science studies of the electronic and chemical properties of bimetallic systems. **J. Phys. Chem**, v. 11, n. 95, p. 4196-4206, 1991.
3. ZRIBI, A.; FORTIN, J. (Eds.). **Functional Thin Films and Nanostructures for Sensors**. New York: SPRINGER, 2009. 211 p.
4. J-P.ISSI. Low temperature transport properties of the Group V semimetals. **Australian Journal of Physics**, Louvain-la-Neuve, v. 32, p. 585-628., dez. 1979.
5. ABDEL KADER, H. L.; AL-HOUTY, L.; KASSEM, M. E. Variation of the optical energy gap with  $\gamma$ - radiation and thickness in Bi-thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 6, p. 17-20, jan. 1995.
6. CANKURTARAN, M. et al. Energy bands, carrier density and Fermi energy in Bi in a uniform magnetic field. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 20, p. 3875-3886, 1987.
7. HEREMANS, J.; HANSEN, O. P. Influence of non-parabolicity on intravalley electron-phonon scattering; the case of bismuth. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 12, p. 3483, 1979.
8. CRONIN, S. B. **Electronic Properties of Bi Nanowires**. MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. Cambridge, p. 120. 2002.
9. MADELUNG, O. **Semiconductors: Data Handbook**. 3<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: Springer, 2004.
10. OKSANEN, M. **Annealing Study of Bismuth Thin Films**. UNIVERSITY OF JYVASKYLA. [S.I.]. 2010.
11. BIANCO , A. G. **OBTENÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO-MANGANÊS A PARTIR DA REDUÇÃO DE CLORETO DE MANGANÊS**. INSTITUT O D E PESQUISA S ENERGÉTICA S E NUCLEARE S. São Paulo , p. 80. 2000.
12. FINKEL, V. A. THE CRYSTAL STRUCTURE OF MANGANESE BETWEEN 77 AND 300 K. **SOVIET PHYSICS JETP**, v. 27, 1968.
13. LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 72. ed. [S.I.]: CRC Press,



- 1991.
14. FAN, Z. et al. Preparation and characterization of manganese oxide/CNT composites as supercapacitive materials. **Diamond & Related Materials**, v. 15, p. 1478 – 1483, 2006.
  15. WEI, et al. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. **Chem Soc Rev**, v. 40, p. 1697–1721, 2011.
  16. THACKERAY , M. M. MANGANESE OXIDES FOR LITHIUM BATTERIES. **Prog. Solids. Chem.** , v. 25, p. 1-71, 1997.
  17. SABIRYANOV, R. F.; JASWAL, S. S. Magneto-optical properties of MnBi and MnBiAl. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 53, p. 313-317, 1995.
  18. PEIGNEY, A.; CARLES, V.; ROUSSET, A. Phase Transformation And Microstructure Evolution During The Sintering Of Bismuth-Manganese Chemically Doped Zinc Oxide Powders. **Materials Research Bulletin**, n. 31, p. 503-512, 1996.
  19. DEFFKE, U. et al. Growth of Mn-Bi films on Si(111):Targeting epitaxial MnBi. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, Berlin, 96, 1 OCTOBER 2004. 3972-3975.
  20. HOZUMI, T. et al. Magnetic and structural properties of MnBi multilayered thin films. **Journal of Applied Physics** , v. 115, p. 17A737, 2014.
  21. HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamento de Física**. 6<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: LTC, v. 3, 2003.
  22. ASHCROFT, ; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. 1<sup>o</sup>. ed. [S.I.]: Harcourt College, 1976.
  23. ZIMAN, J. M. **Principles of the theory of solids**. 2<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: Cambridge University Press, 1972.
  24. MIZUTANI,. **Introduction to the electron theory of metals**. 1. ed. New York: Cambridge University Press, 2001.
  25. SZE, S. M.; KWOK,. **Physics of semiconductor devices**. 1. ed. San Jose, California: Willey, 1981.
  26. MOTT, N. F. **Metal-Insulator Transition**. 2<sup>a</sup>. ed. Bristol: Taylor & Francis, 1990.
  27. SINGLETON, J. **Band theory and electronic properties of solids**. New York: Oxford University Press: Oxford, 2001.

28. SHKLOVSKI , B. I.; EFROS, A. L. **Electronic properties of doped semiconductors**. New York: Springer-Verlag, 1984.
29. WHITEHOUSE, D. T. **Handbook of Surface Metrology**. London: IOP publishing Ltd, 1994.
30. BRUKER (Ed.). **Dektak XT Stylus Profiling System – Manual**. [S.l.]: [s.n.], 2011.
31. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed. London: Addison Wesley, 1978. 569 p.
32. KAHN, H. **Apostila de difração de Raios-X**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas, 2009. 18 p.
33. MALISKA, A. M. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**. [S.l.]: Universidade Federal de Santa Catarina, 97 p.
34. ZHOU, W.; WANG, Z. L. **Fundamentals of Scanning Electron Microscopy, In: Scanning Microscopy for Nanotechnology**. New York: Springer, 2006.
35. VAUGHAN, D. (Ed.). **Energy-Dispersive X-Ray Microanalysis**. Middleton: NORAN Instruments, 1999.
36. GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3ª. ed. New York: Plenum, 2007.
37. CME Equipamentos. **CME-UFPR**, 2015. Disponível em: <<http://www.cme.ufpr.br/equipamentos/>>. Acesso em: 12 jul. 2015.
38. SCHRADER, B. **Infrared and Raman Spectroscopy- Methods and Applications**. New York: VCH Publishers, 1995. 787 p.
39. BAUER, G.; RICHTER, W. **Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers**. Berlim: Springer, 1996. 429 p.
40. MURPHY , D. B. **Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging**. New York: Wiley-Liss, 2001. 361 p.
41. DAMODARA DAS, V.; SOUNDARARAJAN, N. Size and temperature effects on the Seebeck coefficient of thin bismuth films. **Physical Review B**, 35, n. 12, 15 Abril 1987-II. 5990-5997.
42. KUMAR, A.; KATYAL, O. P. Electrical resistivity of thin bismuth films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 1, p. 51-56, 1990.

43. GOMEZ, et al. Opto-electronic properties of bismuth oxide films presenting different crystallographic phases. **Thin Solid Films**, v. 578, p. 103–112, 2015.
44. PONIATOWSKI, E. H. et al. Size effects investigated by Raman spectroscopy in Bi nanocrystals. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 60, p. 10080, 1999.
45. BEXCH, R. J.; WHITER, B. Vibrational spectra of bismuth oxide and the sillenite-structure bismuth oxide derivatives. **Spectrochimica Acta**, v. 34-A, p. 505-514, 1977.
46. SILVA JÚNIOR, F. M. et al. Room-temperature vibrational properties of the BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mullite. **Vibrational Spectroscopy**, v. 66, p. 43–49, 2013.
47. NARANG, S. N.; PATEL, N. D.; KARTHA, V. B. Infrared and Raman spectra studies and normal modes of  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Jour. Molecular Structure**, v. 327, p. 221-235, 1994.
48. HARDCASTLE, D.; WACHS, I. E. The Molecular Structure of Bismuth Oxide by Raman Spectroscopy. **JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY**, v. 97, p. 319-331, 1992.
49. CHENG, S. et al. Phase evolution of an  $\alpha$  MnO<sub>2</sub>-based electrode for pseudocapacitors probed by in operando Raman spectroscopy. **Nano Energy**, v. 9, p. 161-167, 2014.
50. GHOURI, K. et al. High-efficiency super capacitors based on hetero-structured  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 642, p. 210–215, 2015.
51. HAN, Y.-F. et al. Coral-like nanostructured  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals for catalytic combustion of methane. Part I. Preparation and characterization. **Catalysis Today**, v. 131, p. 35–41, 2008.
52. GAO, T.; FJELLVÅG, H.; NORBY, . A comparison study on Raman scattering properties of  $\alpha$  and  $\beta$  MnO<sub>2</sub>. **Analytica Chimica Acta**, n. 648, p. 235–239, 2009.
53. ULMANE, M.; KUZMIN, A.; GRUBE, M. Raman and infrared spectromicroscopy of manganese oxides. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 480, p. 97–99, 2009.
54. VIVIER, V. et al. Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry.

- Electrochimica Acta**, v. 46, p. 907–914, 2001.
55. BETSCH, R. J.; WHITE, W. B. Vibrational spectra of bismuth oxide and the sillenite-structure bismuth oxide derivatives. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 34, 1978.
56. GARCÍA, C. ; VALDÉS, E. ; PUENTE, G. C. Raman scattering study of phonons in Bi-based superconductor thin films. **Physica C**, v. 416, p. 11–16, 2004.
57. POURBAIX , M.; BURBANK, J. Atlas D-Equilibres Electrochimiques. **J. Electrochem. Soc.**, v. 111, p. 14C-15C, 1964.
58. WEERAKKODY, A. D. et al. Enhanced low voltage nonlinearity in resonant tunneling metal–insulator–insulator–metal nanostructures. **Microelectronic Engineering**, v. 147, p. 298–301, 2015.
59. KANG , X. et al. Measurements of tunneling barrier thicknesses for Nb/Al–AlOx/Nb tunnel junctions. **Physica C**, v. 503, p. 29–32, 2014.
60. MORRIS, W.. Physical properties of the electrical barriers in varistors. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 13, p. 926-931, 1976.
61. MATTIAS , E.; OSTERLUND, R.; OLSSON, E. Differences in Wetting Characteristics of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Polymorphs in ZnO Varistor Materials. **J. Am. Ceram. Soc**, v. 83, p. 2311–14, 2000.
62. BENERJEE, S. Coulomb blockade observed in a Ge nanocrystalline thin film from a macroscopic-size device and its enhancement by phonon-oxidation. **Solid State Communications**, 17 July 2001. 113-117.
63. PENG, D. L. et al. Characteristic transport properties of CoO-coated monodisperse Co cluster assemblies. **Phys. Rev. B**, v. 60, p. 2093-2100, 1999.
64. GRABERT, H.; M, H. **Single Charge Tunneling**. New York: NATO ASI Ser., Plenum, 1992. Ch 1 p.
65. YANG, C. **A Study of Electrical Properties in Bismuth Thin Films**. University of Florida. Gainesville, p. 18. 2008.
66. CHEN, J.; WANG, Y.; DENG, Y. Combined effects of Bi deficiency and Mn substitution on the structural transformation and functionality of BiFeO<sub>3</sub> films. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 116, p. 174102, (2014).
67. KHAN, W. et al. Magnetic and thermoelectric properties of three different atomic

- ratio of Bi/Mn in BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: DFT approach. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 369, p. 234–242, 2014.
68. SMITH, F. **Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. Lisboa: McGraw-Hill, 1996. 892 p.
69. SAILER, R.; MCCARTHY, G. **000-44-1246 Bismuth**. ICDD Grant-in-Aid. [S.I.]. 1992.
70. VISSER, J. **000-30-0820 epsilon-Manganese Oxide**. ICDD Grant-in-Aid. [S.I.]. 1979.