

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Física

Efeitos da irradiação iônica em filmes de InSb

Josiane Bueno Salazar

Tese de Doutorado

Porto Alegre, 22 de setembro de 2017

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Física
Tese de Doutorado

Efeitos da irradiação iônica em filmes de InSb[†]

Josiane Bueno Salazar

Tese realizada sob orientação da Prof. Dra. Raquel Giulian e co-orientação do Prof. Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFRGS como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Porto Alegre
22 de setembro de 2017

[†]Trabalho parcialmente financiado pela Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq

*“Farthest from your mind is the thought of falling back;
in fact, it isn’t there at all.
And so you dig your hole carefully and deep,
and wait.”*

Currahee Scrapbook

Agradecimentos

Primeiramente, eu agradeço ao meu pai, que sempre me proporcionou todo o apoio necessário para que eu aprendesse a conquistar meus objetivos de forma independente.

À minha orientadora Raquel que me aceitou como sua aluna e que me incentiva constantemente a continuar a fazer o melhor possível. Muito obrigada pelos ensinamentos, pela ajuda, pelo respeito e pela parceria.

Ao meu coorientador Paulão que deu ótimas ideias para este trabalho.

Aos bolsistas do grupo, Danay e William pelo auxílio na realização das medidas.

Ao Carlo pela colaboração e pelas ideias que acabaram dando um rumo diferente para o trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica, Agostinho, Borba e Miro, pois sem eles não teríamos como realizar as inúmeras irradiações e análises, e por aguentar os pedidos extravagantes de irradiações com Au (quase) infinitas.

À Michele, pelas horas estendidas nos aceleradores, pela ajuda na sala de preparação, pelas longas conversas e mimimi do dia-a-dia.

Ao Éder pela ajuda na sala de preparação, pelos ensinamentos e mandingas na preparação de amostras.

Ao Laboratório de Microeletrônica pelas medidas elétricas.

Ao Fabiano Bernardi pela ajuda para fazer e analisar as medidas de XPS.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) pelo auxílio financeiro para a realização das medidas de XPS.

Ao Julio Schoffen e ao Laboratório de Conformação Nanométrica pelas amostras fabricadas e medidas de raio-X.

Ao Daniel Baptista e ao Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) pelas medidas de TEM.

Ao Otelio, pelas medidas de difração de raio-X.

Ao Paulo, pelas medidas de fotoluminescência.

Ao Gabriel, pelo companheirismo, pelo apoio nas horas difíceis, por compartilhar ótimos momentos e por aceitar fazer parte da minha vida. A parte mais importante.

À minha segunda família, mas não menos importante, por todo o apoio, carinho e atenção que me deram desde que eu entrei na família.

Aos meus amigos que estiverem presentes na minha vida nestes últimos anos, tornando tudo mais fácil e alegre. Obrigada pelas risadas, festas, viagens, jantãs, arenas, bgs, dungeons e raids.

À todos que de alguma forma contribuíram e me incentivaram para que este trabalho fosse finalizado.

À CNPq pelo auxílio financeiro.

Lista de Abreviações

- CNANO** Centro de Nanociência e Nanotecnologia
- CME** Centro de Microscopia Eletrônica
- DC** *Direct Current* ou Corrente direta
- FEG** *Field Emission Gun* ou Emissão de Campo
- FIB** *Focused Ion Beam* ou Feixe de Íons Focalizado
- GIXRD** *Grazing Incidence X-Ray Diffraction* ou Difração de Raios X com Incidência Rasante
- IF** Instituto de Física
- LAPMA** Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados
- LCN** Laboratório de Conformação Nanométrica
- LII** Laboratório de Implantação Iônica
- LNLS** Laboratório Nacional de Luz Síncroton
- L μ E** Laboratório de Microeletrônica
- MBE** *Molecular Beam Epitaxy* ou Epitaxia por Feixe Molecular
- PL** *Photoluminescence* ou Fotoluminescência
- RBS** *Rutherford Backscattering Spectrometry* ou Espectroscopia por Retroespalhamento Rutherford
- RF** Rádio Frequência
- SEM** *Scanning Electron Microscopy* ou Microscopia Eletrônica de Varredura
- TEM** *Transmission Electron Microscopy* ou Microscopia eletrônica de transmissão
- UFRGS** Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- XANES** *X-Ray Absorption Near Edge Structure* ou Espectroscopia de Absorção de

Raios-X Próximo à Borda

XPS *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* ou Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

XRD *X-Ray Diffraction* ou Difração de Raios-x

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xvi
Resumo	xvii
Abstract	xviii
1 Semicondutores e a implantação iônica	1
1.1 Organização do trabalho	1
1.2 Introdução aos semicondutores	1
1.3 Semicondutores porosos	9
1.4 Efeitos da implantação iônica	12
2 Técnicas experimentais	18
2.1 Preparação de amostras	18
2.1.1 Desbastamento iônico	18
2.1.2 Epitaxia por feixe molecular	20
2.1.3 Irradiação iônica	21
2.2 Caracterização das amostras	22
2.2.1 Retroespalhamento de Rutherford	22
2.2.2 Difração de raios X	24
2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura	27
2.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão	29

2.2.4.1	Preparação de amostras por clivagem	30
2.2.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	31
2.2.5.1	Radiação Síncrotron	32
2.2.5.2	Técnica XPS	35
2.2.6	Efeito Hall	38
2.2.6.1	Método de Van der Pauw	40
2.2.7	Fotoluminescência	42
3	Resultados e Discussões	44
3.1	Irradiações e Caracterização Estrutural	45
3.1.1	Irradiação a baixas fluências	45
3.1.2	Evolução dos poros com o aumento da fluência	46
3.1.3	Análise estrutural por XRD e GIXRD	53
3.1.4	Análise da composição elementar por RBS	58
3.2	Caracterização eletrônica da superfície por XPS	61
3.3	Caracterizações Elétrica e Ótica	64
3.3.1	Efeito Hall	64
3.3.2	Fotoluminescência	65
4	Conclusões	67
	Referências	71
	Apêndice A – Medidas de XRD	78
A.1	InSb/GaAs fabricado por MBE	78
A.2	InSb/Si fabricado por <i>sputtering</i>	82
	Apêndice B – Medidas de XPS	83
B.1	Energia 1840 eV	83

B.2 Energia 3000 eV	86
-------------------------------	----

Lista de Figuras

1	Diferença da banda proibida em condutores, semicondutores e isolantes. . .	3
2	Estrutura cristalina do sulfeto de zinco cúbico e zona de Brillouin da rede cristalina zinblende.	4
3	Esquemático da estrutura de bandas em semicondutores zinblende, e estrutura de bandas calculada para o InSb.	5
4	Esquema dos níveis de energia na zona central do InSb zinblende.	5
5	Diagrama de fases de pressão \times temperatura do InSb.	6
6	Diagrama de energia para semicondutores tipo-n e tipo-p.	7
7	Transição ótica da banda de valência para a banda de condução.	9
8	Comparação entre poros formados por reações eletroquímicas e implantação/irradiação iônica.	11
9	Representação esquemática da relação entre um material poroso e nanopartículas.	11
10	Representação de um <i>ion track</i> , onde as cores indicam a mudança de temperatura dentro do sólido.	13
11	Perdas de energia nuclear (S_n) e eletrônica (S_e) em função da energia dos íons incidentes. Este gráfico se refere a íons de Au incidentes em InSb. . .	14
12	<i>a</i> -Ge irradiado com energia de 89 MeV, em diversas fluências.	14
13	<i>a</i> -Ge irradiado com energia de 185 MeV, em diversas fluências.	15
14	Imagem de TEM do <i>a</i> -Ge irradiado com baixa fluência e simulação por dinâmica molecular.	15
15	Representação esquemática da câmara de <i>sputtering</i>	20
16	Esquema do acelerador de íons TANDETRON.	22

17	Esquemático da colisão elástica entre um íon de massa M_1 e energia E_0 e um alvo de massa M_2 . θ é o ângulo entre as trajetórias do íon incidente e espalhado.	23
18	Espectro típico de RBS da amostra de InSb/Si.	24
19	Diagrama esquemático do difratômetro de raios X.	25
20	Espectro típico de XRD da amostra InSb/GaAs irradiada com fluência 7×10^{14} íons/cm ²	26
21	Esquema do microscópio eletrônico de varredura.	28
22	Montagem da amostra para o imageamento em MEV.	28
23	Esquema do microscópio eletrônico de transmissão.	30
24	Diagrama esquemático da técnica de clivagem com baixo ângulo para preparação de amostras de TEM.	31
25	Imagens do simulador Radiation 2D.	33
26	Diagrama esquemático de um síncrotron.	34
27	Diagrama esquemático do ondulador e do <i>wiggler</i> usados como fontes de radiação síncrotron.	34
28	Diagrama esquemático dos principais componentes usados na linha de luz.	34
29	Vista interna do LNLS.	35
30	Diagrama esquemático do processo do XPS, mostrando a fotoionização de um átomo por ejeção do elétron 1s.	36
31	Espectro de XPS de InSb não irradiado.	38
32	Geometria de campos e amostra no experimento de efeito Hall.	39
33	Figura esquemática dos suportes montados para as medidas de efeito Hall utilizando o método de Van der Pauw.	41
34	Representação esquemática das medidas de efeito Hall utilizando o método de Van der Pauw.	41
35	Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado em fotoluminescência.	43
36	Imagem de TEM para a amostra de InSb- <i>bulk</i> não irradiada.	45

37	Imagem de TEM para a amostra de InSb- <i>bulk</i> submetida a irradiação iônica com fluência $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$	46
38	Imagens de MEV obtidas para a amostra de InSb-MBE submetida a diversas fluências de irradiação.	47
39	Evolução das espessuras da amostra de InSb-MBE em função da fluência de irradiação.	47
40	Imagem de MEV da amostra de InSb-MBE irradiada com fluência $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. 48	
41	Imagens de MEV obtidas para a amostra de InSb-Sput submetida a diversas fluências de irradiação.	49
42	Imagem de MEV da amostra de InSb-Sput irradiada com fluência $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. 49	
43	Imagem de TEM da amostra de InSb(75 nm)/Si submetida a irradiação iônica com fluência $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	50
44	Comparação entre a porosidade induzida por irradiação iônica em amostras de InSb-MBE e InSb-Sput irradiadas com fluência $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	51
45	Crescimento relativo das espessuras das amostras de InSb-MBE e InSb-Sput em função da fluência irradiada.	51
46	Imagens de MEV das amostras de InSb ($x \text{ nm}$) com diferentes espessuras, não irradiada e irradiada com fluência $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	52
47	Crescimento relativo das espessuras das amostras de InSb ($x \text{ nm}$) em função da fluência irradiada.	53
48	Medidas de XRD para as amostras de InSb-MBE submetida a diferentes fluências de irradiação.	54
49	Medidas de XRD para as amostras de InSb-MBE submetida a diferentes fluências de irradiação.	54
50	Medidas de XRD para as amostras de InSb-Sput submetida a diferentes fluências de irradiação.	55
51	Medida de GIXRD da amostra de InSb (75 nm), não irradiada e irradiada com diferentes fluências de irradiação.)	56
52	Medidas de XRD para as amostras de InSb ($x \text{ nm}$) com diferentes espessuras, não irradiada (acima) e irradiada (abaixo).	56

53	Medidas de XRD para as amostras de InSb (100 nm) submetidas à tratamento térmico com temperaturas de 150°C, 250°C e 350°C.	57
54	Espectros de RBS para a amostras InSb (x nm) antes e depois da irradiação com íons de Au^{+7} com energia 17 MeV e fluência $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	58
55	Comparação dos espectros de RBS para as amostras InSb (x nm), experimental e simulado no programa SIMNRA.	59
56	Espectros de XPS dos Sb $3d_{3/2}$ (esquerda) e In $3d_{5/2}$ (direita) com energia de fóton de 1840 eV, da amostra de InSb (75 nm), não irradiada e irradiada com diferentes fluências.	62
57	Espectros de XPS dos Sb $3d_{3/2}$ (esquerda) e In $3d_{5/2}$ (direita) com energia de fóton de 3000 eV, da amostra de InSb (75 nm), não irradiada e irradiada com diferentes fluências.	63
58	Área normalizada do pico de XPS para a amostra de InSb (75 nm) em função da fluência de irradiação.	64
59	Medidas de efeito Hall, utilizando o método de Van der Pauw, para a amostra de InSb/GaAs submetida a diferentes fluências de irradiação. . . .	65
60	Medidas de fotoluminescência da amostra irradiada com fluência $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ em função da temperatura.	66
61	Medidas de XRD para a amostra de InSb/GaAs fabricada por MBE. Amostra como-feita e irradiada com as fluências $5e10$, $1e11$ e $5e11 \text{ cm}^{-2}$	79
62	Medidas de XRD para a amostra de InSb/GaAs fabricada por MBE. Amostra irradiada com as fluências $1e12$, $5e12$, $1e13$, $5e13$ e $1e14 \text{ cm}^{-2}$	80
63	Medidas de XRD para a amostra de InSb/GaAs fabricada por MBE. Amostra irradiada com as fluências $2e14$, $3e14$, $5e14$, $7e14$ e $1e15 \text{ cm}^{-2}$	81
64	Medidas de XRD para a amostra de InSb/Si fabricada por <i>sputtering</i> . Amostra como-feita e irradiada com as fluências $1e12$, $5e12$, $1e13$, $4e13$, $8e13$, $1e14$ e $2e14 \text{ cm}^{-2}$	82
65	Medidas de XPS do In 3d com energia de 1840 eV da amostra de InSb (75 nm) não-irradiada e irradiada com as fluências 1×10^{13} , 8×10^{13} e $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. . .	84
66	Medidas de XPS do Sb 3d com energia de 1840 eV da amostra de InSb (75 nm) não-irradiada e irradiada com as fluências 1×10^{13} , 8×10^{13} e $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. . .	85

-
- 67 Medidas de XPS do In 3d com energia de 3000 eV da amostra de InSb (75 nm) não-irradiada e irradiada com as fluências 1×10^{13} , 8×10^{13} e $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. . 86
- 68 Medidas de XPS do Sb 3d com energia de 3000 eV da amostra de InSb (75 nm) não-irradiada e irradiada com as fluências 1×10^{13} , 8×10^{13} e $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. . 87

Lista de Tabelas

1	Alguns semicondutores III-V que apresentam estrutura cristalina zinblende e seus parâmetros da rede cúbica principal.	4
2	Largura da banda proibida para alguns semicondutores.	8
3	Condições de irradiação e resultados da análise de SAXS para α -Ge irradiado com íons de Au.	16
4	Dubletos $3d$ e $3p$	37
5	Relação de técnicas experimentais e amostras utilizadas neste trabalho. . .	44
6	Parâmetros das amostras de InSb (x nm) obtidos pela simulação dos espectros de RBS no programa SIMNRA.	61

Resumo

Neste trabalho são apresentados os efeitos da irradiação iônica em filmes de InSb crescidos por epitaxia de feixe molecular e desbastamento iônico. As irradiações foram realizadas à temperatura ambiente, em incidência normal, com íons de Au a uma energia de 17 MeV, com fluências de irradiação que variam entre 5×10^{10} e 1×10^{15} íons/cm². A análise da microscopia eletrônica de transmissão realizada em amostras de InSb cristalina mostram que a porosidade inicia com pequenas esferas ocas de aproximadamente 2-3 nm de diâmetro, sem a evidência de *ion tracks* amorfos, mas com estruturas altamente danificada. Com o aumento da fluência de irradiação, a coalescência de um grande número de poros produz rede interligada de nanofios policristalinos. A evolução da porosidade em função da fluência de irradiação foi investigada com imagens de microscopia eletrônica de varredura, e mostra que a espessura do filme aumenta em até ≈ 15 vezes.

Os resultados de difração de raios x obtidos mostram que filmes de InSb crescidos por epitaxia de feixe molecular ou por *sputtering* podem se tornar porosos quando submetidos à irradiação iônica e atingem uma estrutura policristalina com cristalitos randomicamente orientados. Os espectros de RBS indicam a incorporação de C e um aumento na fração de O no material poroso, embora a quantidade de átomos de In e Sb não mude significativamente devido à irradiação. A caracterização eletrônica da XPS mostra que, com aumento da fluência de irradiação, as ligações In-Sb e In-O não mudam e, por outro lado, as ligações Sb-O aumentam e as Sb-In diminuem. As propriedades elétricas foram investigadas com medidas de efeito Hall, e mostram que, com o aumento da fluência de irradiação, há uma diminuição na mobilidade dos portadores devido aos defeitos criados pela irradiação, porém há o aumento do número de portadores.

Abstract

Here we show the effects of ion irradiation on InSb films grown by molecular beam epitaxy and sputtering. The irradiations were performed at room temperature under normal incidence, with 17 MeV Au ions with irradiation fluences ranging from 5×10^{10} e 1×10^{15} ions/cm². Transmission electron microscopy analysis performed in crystalline InSb samples shows that porosity initiates as small spherical voids of approximately 2-3 nm in diameter, with no evidence of amorphous ions tracks, but highly damaged crystalline structures. With increasing irradiation fluence, the coalescence of a large number of small voids yields an interconnected network of polycrystalline nanowires. The evolution of porosity as a function of irradiation fluence was investigated with scanning electron microscopy images, and shows that the film thickness increases up to ≈ 15 times.

X-ray diffraction results show that InSb films grown by molecular beam epitaxy or by sputtering can become porous upon ion irradiation and attain a polycrystalline structure with randomly oriented crystallites. RBS spectra indicate of incorporation of C and an increase in O fraction in the porous material, although the amount of In and Sb atoms do not change significantly due to irradiation. The electronic characterization by XPS shows that, with increasing irradiation fluence, In-Sb and In-O bonds do not change, on other hand Sb-O bonds increases and Sb-In decreases. Electrical properties were investigated with measures of Hall effect, and show that, increasing irradiation fluence, there is a decrease in carriers mobility due to defects created by the irradiation, however there is an increase in carriers amount.

1 Semicondutores e a implantação iônica

1.1 Organização do trabalho

Os principais objetivos deste trabalho foram: investigar os mecanismos responsáveis pela formação de poros em InSb nos estágios iniciais; estudar as propriedades elétricas do material modificado pelo feixe iônico, as quais ainda não estão bem claras e não foram amplamente exploradas na literatura. Para isso, foi feita uma análise detalhada das propriedades estruturais de filmes de InSb e uma comparação entre o material fabricado por duas técnicas diferentes: MBE (epitaxia por feixe molecular) e *sputtering*.

Este trabalho está dividido da seguinte forma: no capítulo 1 é apresentado uma introdução sobre comportamento eletrônico de semicondutores seguido de uma seção sobre a formação de poros em semicondutores, onde é apresentado um histórico do estudo destes materiais. A seguir são apresentados os efeitos da irradiação iônica na matéria, incluindo a formação de poros em alguns materiais. No capítulo 2, são descritas as técnicas experimentais utilizadas para a fabricação das amostras utilizadas no trabalho e subsequentes caracterizações estrutural e elétrica. O capítulo 3 mostra os resultados obtidos e uma discussão sobre estes. No capítulo 4, são feitas as conclusões do trabalho. Referências bibliográficas e apêndice estão dispostos logo após o último capítulo.

1.2 Introdução aos semicondutores

Em cristais, os orbitais eletrônicos são caracterizados por sua energia e estão agrupados em regiões de alta densidade de estados, chamadas bandas de energia, separadas por regiões cujas energias os elétrons não podem assumir, conhecidas como bandas proibidas. Essas últimas resultam da interação das ondas associadas aos elétrons de condução com os íons da rede cristalina. A formação das bandas de um cristal se deve ao poten-

cial periódico dos íons da rede cristalina que perturbam ligeiramente os elétrons de uma banda (modelo do elétron quase livre)[1]. As últimas bandas de energia completamente ocupadas por elétrons são chamadas de bandas de valência. O próximo nível energético permitido, acima da banda de valência, é uma banda vazia ou parcialmente preenchida devido a excitações térmicas ou a presença de elementos dopantes, onde os elétrons são livres e podem se movimentar no material dando origem assim à corrente elétrica e é chamada de banda de condução. As bandas de condução e de valência são as bandas que se encontram mais perto do nível de Fermi. A energia necessária para a transição da banda de valência para a banda de condução é chamada de energia de banda proibida (do inglês, *band gap*) e é ela que define o quão condutor um material sólido pode ser. A configuração das bandas de energia bem como o espaçamento de energia da banda proibida é que definem as propriedades elétricas de um material sólido.

Nos metais, uma ou mais bandas de energia podem estar parcialmente preenchidas. Em alguns casos particulares as bandas de valência e condução podem se sobrepor, fazendo com que existam sempre elétrons na banda de condução, tornando-os bons condutores de eletricidade. Esses materiais não possuem banda proibida (fig. 1). Nos isolantes as bandas de energia permitidas estão totalmente preenchidas ou totalmente vazias, e possuem uma banda proibida de valor considerável (maior que 5 eV), tornando improvável que um elétron da banda de valência adquira energia suficiente e passe para a banda de condução. Dessa forma, os isolantes não apresentam elétrons livres. Os semicondutores são um caso particular dos isolantes, sendo que a diferença entre eles é a magnitude da banda proibida, que é suficientemente pequena para possibilitar que elétrons da banda de valência possam absorver energia e serem promovidos para a banda de condução. Os processos mais comuns de absorção de energia são ativação térmica ou absorção de fótons. À temperatura 0 K ambos os isolantes e os semicondutores têm a banda de valência completamente preenchida e, portanto, apresentam características semelhantes, entre elas, a não condução de corrente elétrica. Num semicondutor de largura de banda proibida pequena, o aumento da temperatura do material é suficiente para que alguns elétrons adquiram energia térmica necessária para passar dos seus estados de banda de valência para estados vazios da banda de condução. Assim, o material passa a ter a banda de valência não totalmente preenchida e a banda de condução parcialmente preenchida, passando a conduzir corrente elétrica através de dois tipos de portadores: os elétrons na banda de condução e a falta de elétrons, denominada de lacuna, na banda de valência.

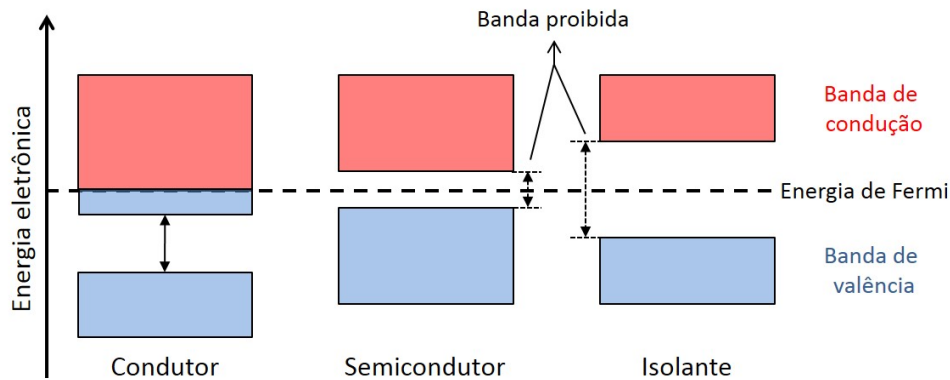


Figura 1: Diferença da banda proibida em condutores, semicondutores e isolantes.

Semicondutores são materiais muito utilizados na indústria da microeletrônica, principalmente na fabricação de componentes eletrônicos e fotônicos e geralmente possuem, à temperatura ambiente, resistividade elétrica entre 10^{-3} e $10^7 \Omega \text{ cm}$. O semicondutor mais conhecido e mais usado é o silício (Si), mas há vários outros formados por elementos da tabela periódica próximos do Si, tornando a família de semicondutores uma das classes mais versáteis de materiais conhecidas[2]. Semicondutores existem em diferentes composições químicas com uma larga variedade de estruturas cristalinas. Podem ter elementos semicondutores como o Si, o carbono na forma C_{60} , nanotubos de selênio (Se) ou compostos binários como o arseneto de gálio (GaAs) e os antimonetos na forma $x\text{Sb}$, onde x pode ser elementos como o índio (In), gálio (Ga) ou até mesmo o alumínio (Al). Existem também alguns compostos orgânicos que são classificados como semicondutores, como o poliacetileno $(\text{CH})_n$. Existem semicondutores que podem exibir comportamento magnético ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) ou ferroelétrico (SbSI). Outros se tornam supercondutores quando dopados com portadores suficientes (GeTe e SrTiO_3).

O semicondutor usado neste trabalho é um composto binário com fórmula química AB , onde A é um elemento trivalente, ou seja, do grupo III da tabela periódica; e B é um elemento pentavalente, ou seja, do grupo V; e por isso é chamado de composto III-V. Dentre esses compostos, todos fosfetos, arsenetos e antimonetos de boro, alumínio, gálio e índio (BP, BAs, BSb, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb) apresentam, sob condições normais, a estrutura cristalina (cúbica) zinblende[3]. A estrutura do diamante consiste de duas estruturas cfc (cúbica de face centrada) deslocadas uma em relação à outra de um quarto de diagonal do cubo, e é igual às redes dos semicondutores germânio e silício. Uma rede semelhante à esta é a do sulfeto de zinco (ZnS) cúbico (blenda) onde os átomos de Zn estão numa rede cfc e os de S na outra (fig. 2a) com parâmetro da rede cúbica principal $a=5,41\text{Å}$. A tabela 1 apresenta alguns semicondutores

III-V que apresentam a estrutura cristalina zinblende.

Tabela 1: Alguns semicondutores III-V que apresentam estrutura cristalina zinblende e seus parâmetros da rede cúbica principal[1].

Cristal	a [Å]	Cristal	a [Å]
AlP	5,45	AlAs	5,66
GaP	5,45	GaAs	5,65
GaSb	6,09	InSb	6,46

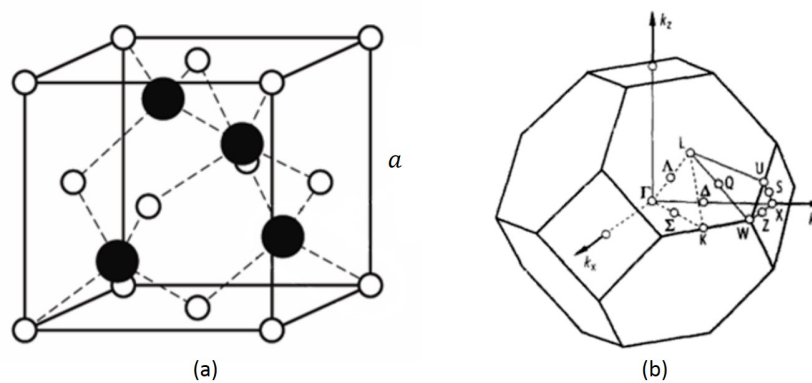


Figura 2: (a) Estrutura cristalina do sulfeto de zinco cúbico[4] e (b) zona de Brillouin da rede cristalina zinblende[3].

A zona de Brillouin de uma estrutura zinblende é uma rede de face centrada (fig. 2b) cujas linhas e pontos de simetria são representados por letras (Γ , X , K , L , Δ ...). As bandas de energia de semicondutores têm sido estudadas teoricamente por alguns métodos numéricos, sendo os três mais frequentemente utilizados: método das ondas planas ortogonalizadas [5, 6], método do pseudopotencial[7] e método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ [8]. A estrutura de bandas de semicondutores de banda proibida direta com as bordas das bandas no centro da primeira zona de Brillouin, apresentam estrutura semelhantes ao esquemático da figura 3a. A banda de valência numa estrutura zinblende consiste de quatro sub bandas, onde três dessas são degeneradas em $k=0$ (ponto Γ) e formam o topo da banda, que são: as bandas de buracos pesados (hh , de *heavy holes*) e de buracos leves (lh , de *light holes*) que se encontram no centro e uma banda de buracos desdobrados (soh , de *split-off holes*) separada das outras duas pelo desdobramento spin-órbita Δ ; e a quarta banda forma o fundo da banda (não mostrado). A figura 3b apresenta a estrutura de bandas do InSb zinblende calculada por Gmitra e Fabian[9], onde o mínimo da banda de condução é denotado por Γ_{6c} e o máximo da banda de valência por Γ_{8v} e a diferença entre eles é a largura da banda proibida (E_g). Neste caso a banda Γ_{5v} apresenta tripla degenerescência:

a banda Γ_{8v} representando os estados dos hh e lh ; e a banda Γ_{7v} , os estados dos soh . O mínimo da banda de condução é a banda Γ_{6c} e acima dela há duas bandas, Γ_{7c} e Γ_{8c} , separadas pelo desdobramento spin-órbita. A figura 4 apresenta um esquema dos níveis de energia na zona central do InSb zincblende[9].

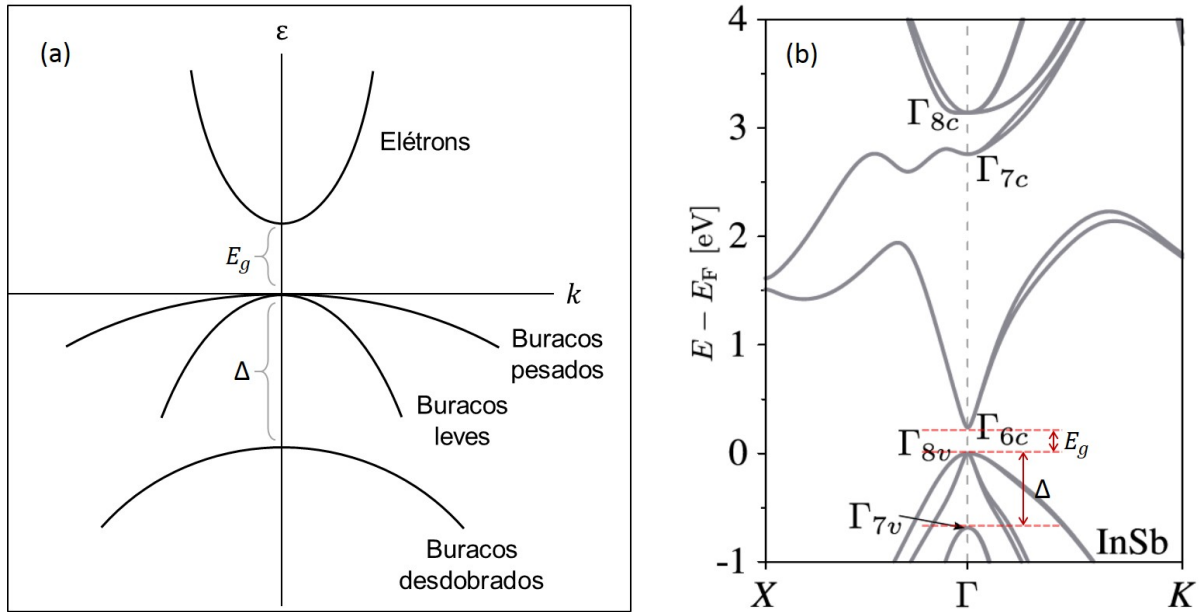


Figura 3: (a) Esquemático da estrutura de bandas em semicondutores zincblende[1] e (b) estrutura de bandas calculada para o InSb[9]. O eixo das abscissas representa os pontos de simetria da zona de Brillouin do vetor de onda \vec{k} associado.

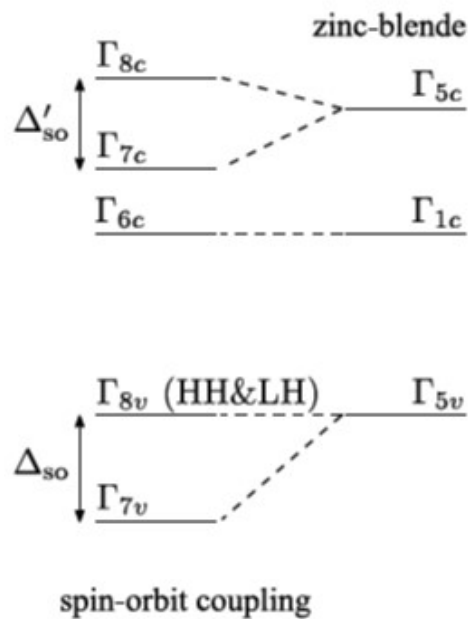


Figura 4: Esquema dos níveis de energia na zona central do InSb zincblende[9].

O InSb cristaliza em uma estrutura cúbica zinblende sob condições normais de temperatura e pressão porém, em altas pressões e/ou temperaturas, podem surgir estruturas cristalinas diferentes. A figura 5 apresenta um diagrama de fases de pressão \times temperatura mostrando as estruturas cristalinas que o InSb pode apresentar em condições até 5 GPa e 800 K[10]. Em $2,5 \pm 0,2$ GPa e temperatura ambiente, a estrutura do InSb em pó muda de cúbica zinblende para uma que pode ser classificada como uma rede ortorrômbica, e essa fase é denominada InSb-IV. Nessa estrutura, os átomos de In ou Sb são coordenados octaedramente por seis outros átomos, e isso pode ser comparado com a coordenação tetraédrica na estrutura zinblende. Em 11,5 GPa e temperatura ambiente, um novo InSb polimorfo é observado e, embora esse padrão seja classificado como hexagonal, a rede ortorrômbica apresenta valores teóricos que ajustam melhor os valores medidos. Essa fase é denominada InSb-III e classificada como hexagonal-ortorrômbica.

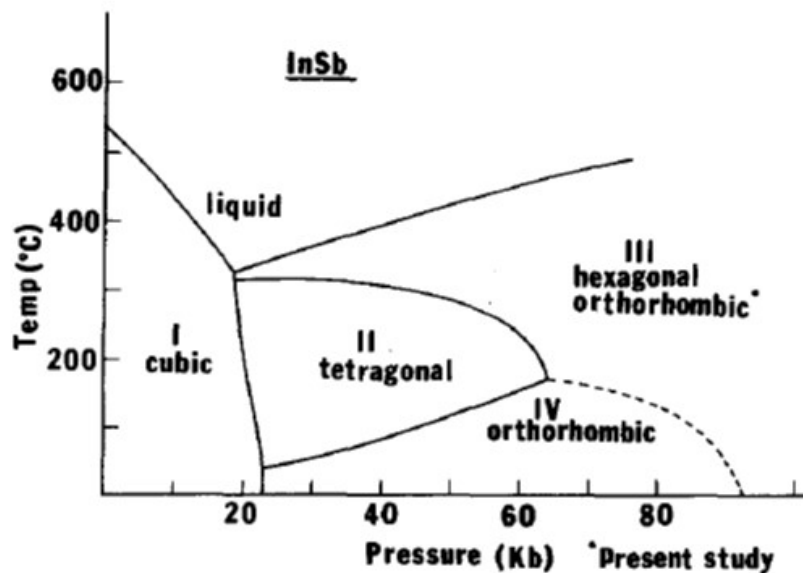


Figura 5: Diagrama de fases de pressão \times temperatura do InSb(Yu, Spain e Skelton[10], 1978 apud Banus e Lavine[11], 1969).

Na indústria, a introdução de impurezas em semicondutores é muito utilizada para aumentar a condutividade desses materiais, tornando possível sua utilização em situações antes impraticáveis. Essa prática é conhecida como dopagem e os semicondutores dopados, que pela adição de impurezas tem o número de portadores alterado, são chamados de semicondutores extrínsecos; enquanto que os semicondutores sem impurezas são chamados de intrínsecos. Essas impurezas podem ser de dois tipos: doadoras ou aceitadoras, e elas criam um nível localizado na banda proibida. As impurezas doadoras são aquelas que possuem mais elétrons de valência do que os átomos do semicondutor e assim fornecem para a rede um ou mais elétrons. O nível de energia criado pelas impurezas doadoras está

próximo a banda de condução e contribui para a condutividade elétrica quando a energia térmica é suficiente para excitar os elétrons desse nível doador, ocupando assim a banda de condução (fig. 6a). Semicondutores dopados com este tipo de impurezas são chamados de semicondutores extrínsecos tipo-n e apresentam elétrons como portadores majoritários pois possuem centenas de vezes mais elétrons na banda de condução provenientes das impurezas do que elétrons dos átomos hospedeiros oriundos da banda de valência. As impurezas aceitadoras, por sua vez, recebem os elétrons da rede pois possuem menos elétrons na sua camada de valência em comparação com os átomos do semicondutor, resultando em buracos eletrônicos. Neste caso, o nível de energia está próximo a banda de valência e quando a energia térmica é suficiente para excitar os elétrons da banda de valência, esses ocupam o nível aceitador e não participam da condução elétrica (fig. 6b). Esses buracos causados pela ausência de elétrons na banda de valência são denominados lacunas, e se comportam como cargas positivas (carga igual em magnitude a do elétron porém com sinal oposto), atraindo quaisquer elétrons que estejam por perto, para completar sua ligação. Desta forma, tanto os elétrons na banda de condução como as lacunas na banda de valência podem se mover livremente. Os semicondutores dopados com as impurezas aceitadoras são chamados de semicondutores extrínsecos tipo-p e possuem lacunas como portadores majoritários. A junção de dois semicondutores extrínsecos dopados com impurezas diferentes (tipo-p e tipo-n) é conhecida como junção PN e é a estrutura fundamental dos componentes eletrônicos que utilizam semicondutores, principalmente os diodos e transistores.

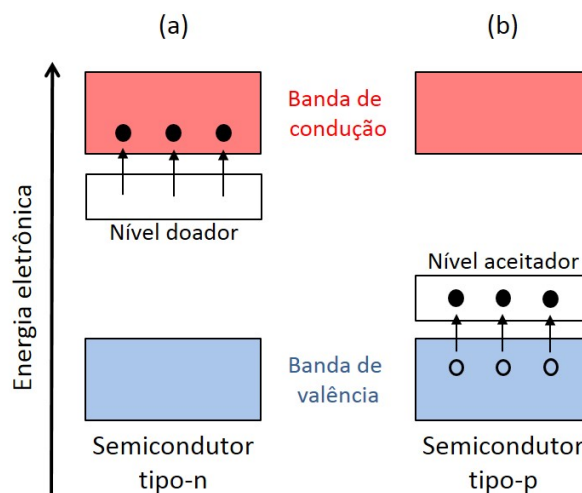


Figura 6: Diagrama de energia para semicondutores: (a) tipo-n e (b) tipo-p.

Em semicondutores intrínsecos, a condutividade e a concentração de portadores dependem de $E_g/k_B T$, a razão entre a largura da banda proibida (E_g) e a energia térmica.

Se essa razão for elevada, a condutividade é baixa e a concentração de portadores é pequena. A largura da banda proibida é medida por absorção ótica e a tabela 2 apresenta os valores para alguns semicondutores.

Tabela 2: Largura da banda proibida para alguns semicondutores[1].

Semicondutor	Tipo	E_g [eV] (0 K)	E_g [eV] (300 K)
Si	indireta	1,17	1,11
Ge	indireta	0,74	0,66
InSb	direta	0,23	0,17
GaAs	direta	1,52	1,43

Quando o processo de absorção é direto, o cristal absorve o fóton e são criados ao mesmo tempo um elétron, no mínimo da banda de condução, e um buraco, no máximo da banda de valência, que estão associados ao mesmo valor do vetor de onda \vec{k} . Assim, a transição ótica é direta e o limiar de frequência ω_g determina a largura da banda proibida, $E_g = \hbar\omega_g$, como mostra a figura 7a.

No processo de absorção indireto, os elétrons e os buracos criados, bem como o mínimo da banda da condução e o máximo da banda de valência, estão separados por um vetor de onda \vec{k}_c . Nesse caso, o limiar de energia para o processo é maior do que a largura da banda proibida e a transição não satisfaz a lei de conservação do momento ($= \hbar\vec{k}$). Assim, o limiar de frequência para absorção de fótons é $\omega = E_g/\hbar + \Omega$, onde Ω é a frequência de um fônon de vetor \vec{K} criado para que o momento e a energia se conservem. Desta forma, podemos ter

$$\vec{k}(\text{fóton}) = \vec{k}_c + \vec{K} \approx 0 ; \quad \hbar\omega = E_g + \hbar\Omega, \quad (1.1)$$

como mostrado na figura 7b. A energia do fônon, $\hbar\Omega$ é geralmente muito menor que a largura da banda proibida E_g [1].

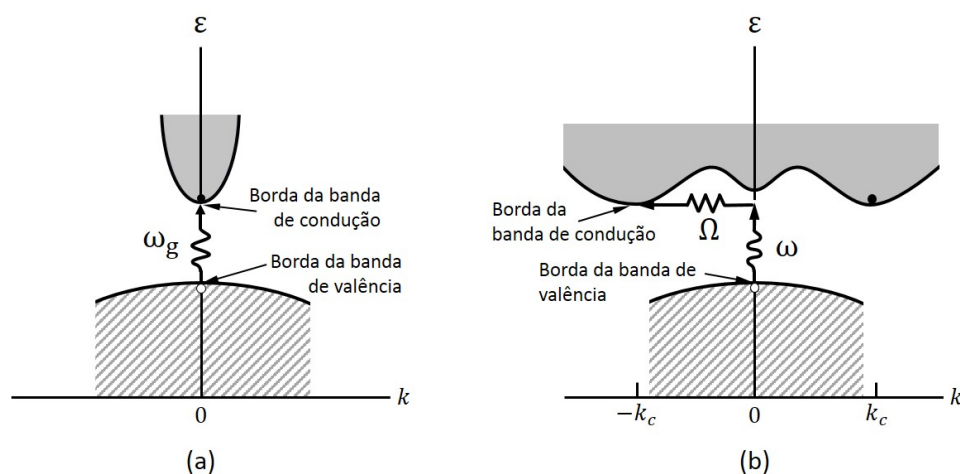


Figura 7: Transição ótica da banda de valência para a banda de condução: (a) direta e (b) indireta[1].

Uma das maneiras de introduzir impurezas nos semicondutores é a implantação iônica, mas esta técnica não se limita somente a isso, levando também a produção de defeitos no material, como amorfização, porosidade, formação de nanopartículas, nanocavidades, entre outros. Assim, é fundamental o estudo das interações dos íons com a matéria para um melhor aproveitamento dos benefícios tecnológicos desses materiais.

1.3 Semicondutores porosos

Como visto na subseção 1.2, o Si é um dos semicondutores mais usados na indústria da microeletrônica. Nas últimas décadas o Si poroso tem atraído muita atenção como um material promissor em aplicações optoeletrônicas[12]. Apesar de tanto o Si como o Ge porosos terem sido descobertos em 1956 por Uhlir[13] (mas não reconhecido por isso), apenas nos anos 2000 foi possível encontrar condições de produzir poros no Ge. O estudo de poros em semicondutores III-V também é recente e tem sido explorado por diversos grupos de pesquisa[14].

Diferentemente do Si cristalino que é um semicondutor de *gap* indireto e, portanto, não é luminescente, o Si poroso se tornou famoso pela inesperada propriedade óptica de mostrar uma luminescência forte do vermelho-laranja para o azul, dependendo da sua estrutura. Estes materiais porosos também são muito atrativos para a indústria de sensores devido a combinação única de estrutura cristalina; área de superfície interna grande que permite o aumento dos efeitos de adsorção; e alta atividade nas reações químicas de superfície. As características óticas e elétricas destes materiais também podem mu-

dar consideravelmente em consequência da adsorção de moléculas nas suas superfícies e/ou por preenchimento dos poros. Isso significa que a superfície de adsorção e os efeitos de condensação capilares nos semicondutores porosos podem ser usados para o desenvolvimento de sistemas de sensores efetivos [12]. Nos últimos anos, paralelo à pesquisa do silício poroso, outros semicondutores se mostraram interessantes também para a fabricação de sensores, como o InP[15, 16, 17, 14], GaP[17, 18, 19, 14], GaAs[20, 21, 22, 23], SiC[24, 25, 26], GaN[23, 27, 28, 29], GaSb[14, 30, 31, 32] e InSb[33].

O processo de formação de poros em semicondutores pode se dar de diversas maneiras, sendo a mais comum reações eletroquímicas. É realizada uma dissolução preferencial localizada do material que resulta em estruturas colunares regularmente espaçadas, semelhantes a tubos verticalmente alinhados, cujas dimensões podem variar em tamanho de acordo com as condições utilizadas no processo de fabricação[13, 12], mas tipicamente são estruturas sub-micrométricas.

Outro processo que também pode ser utilizado para a formação de poros é a implantação iônica. Nesse caso, os poros costumam apresentar características distintas das observadas em materiais formados por reações eletroquímicas, não ficando restrito aos quais tais reações são favoráveis (fig. 8). Geralmente, os poros formados por implantação iônica começam como pequenas cavidades aproximadamente esféricas, evoluindo em tamanho e forma até atingir um formato peculiar que varia conforme o material como, por exemplo, no caso de InSb[33] e GaSb[34, 35], onde a estrutura porosa é semelhante a uma rede percolada na forma de cilindros interligados de forma quase aleatória. Essa evolução pode ser observada quando o material é implantado com diversas fluências; as mais baixas resultam na formação de pequenas cavidades, com alguns nanômetros, observáveis apenas por meio de microscopia eletrônica de transmissão; as mais altas tornam o material uma rede de nanofios interligados, com cavidades com dezenas de nanômetros.

O uso de implantação iônica para a produção de materiais porosos pode não ser a escolha mais economicamente viável para a produção em nível industrial, se comparado com as reações eletroquímicas, mas representa uma importante ferramenta no estudo desses materiais. Visto que esta técnica é facilmente reproduzível e muito versátil; pois depende de parâmetros controlados como íon incidente, suas energias e fluências, temperatura da amostra, entre outros. É possível que se faça um estudo detalhado dos mecanismos de formação de poros, contribuindo para a identificação e caracterização das propriedades de cada material implantado com feixes de íons.

Quando irradiados com fluência suficientemente alta, alguns semicondutores se trans-

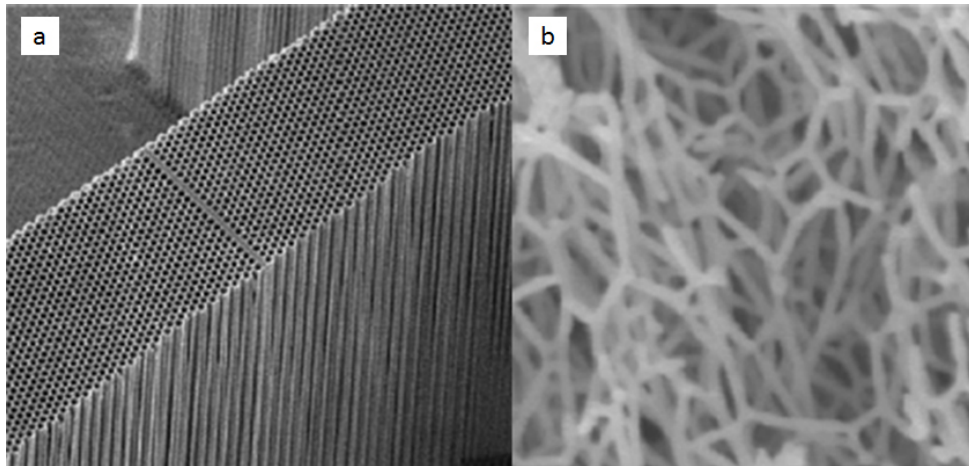


Figura 8: Comparação entre poros formados por reações eletroquímicas[36] e implantação/irradiação iônica[35].

formam numa rede de fios os quais podem chegar a dimensões muito finas (em torno de 20 a 30 nm). Em alguns casos os semicondutores podem adquirir uma estrutura semelhante à esponjas, com paredes muito finas (em torno de 1 a 2 nm), tornando possível o surgimento de efeitos devido ao confinamento quântico, visto que estas dimensões são comparáveis ao comprimento de onda de De Broglie dos elétrons dentro do material. Essa hipótese vem do fato de que esse confinamento quântico é observado em nanopartículas, e a estrutura porosa pode ser interpretada como a imagem inversa de um conjunto de nanopartículas regularmente espaçada[37, 38, 39], como mostrado na figura esquemática 9. Nanopartículas apresentam uma separação entre as bandas de condução e valência (E_g) maior do que a observada em sólidos convencionais, efeito que é mais pronunciado quanto menor o tamanho das partículas. Assim, de forma análoga, os materiais porosos podem apresentar um aumento na banda proibida quanto menor forem as dimensões das paredes que separam os poros.

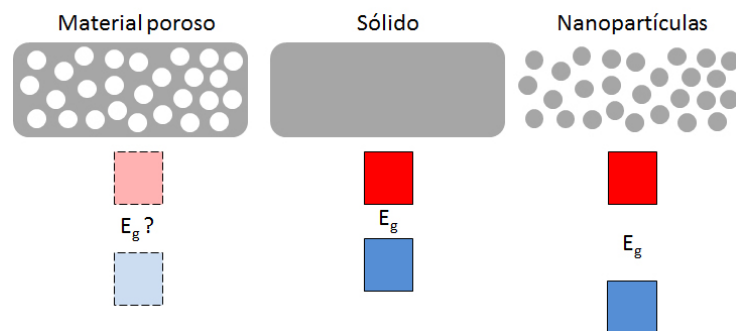


Figura 9: Representação esquemática da relação entre um material poroso e nanopartículas, onde E_g é a banda proibida.

As propriedades dos semicondutores porosos podem ser muito diferentes do ma-

material massivo, não apenas em parâmetros como condutividade, banda proibida e absorção/emissão de luz, mas também em simetrias/anisotropias internas e até mesmo química básica. Uma das características que mais contribui para tal é o aumento considerável da razão superfície-volume[14]. Desta forma, o espectro de possíveis aplicações, que exploram estas novas propriedades, é vasto; e entre eles podemos citar o uso em sensores de gases. Como mostrado por Korotcenkov e Cho[12], muitos parâmetros dos semicondutores porosos como a intensidade da fotoluminescência, a capacitância, o coeficiente de reflexão, a absorção de infravermelho, a função trabalho, a frequência de ressonância de um ressonador Fabry-Pérot feito de Si poroso, os tornam sensitivos ao gases. Por exemplo, pode ser observada uma troca repetitiva da banda de fotoluminescência do Si poroso de verde para vermelho e vice-versa quando a amostra é removida de um eletrólito e colocada novamente. A exposição do Si poroso a reagentes químicos altera fortemente sua intensidade e condutância de fotoluminescência. Assim, os materiais porosos são promissores, em primeiro lugar, para a fabricação por micro-usinagem de sensores de gás, enquanto aplicações como sensores de materiais dependem de melhoramentos na estabilidade e reprodutibilidade de suas características de sensoriamento de gases. Para se alcançar as potenciais vantagens do Si poroso e de outros semicondutores porosos é necessário muito estudo, que trará um melhor entendimento da importância dos fatores físicos e químicos que determinam seu crescimento e propriedades.

1.4 Efeitos da implantação iônica

Quando íons penetram em um material sólido, é iniciada uma série de colisões com os elétrons (colisões inelásticas) e os núcleos do substrato (colisões elásticas), perdendo assim energia cinética. As colisões com os elétrons são mais numerosas mas, como eles são menos massivos, não alteram muito a trajetória do íon e nem provocam desarranjos atômicos. Na maioria dos materiais, portanto, essas colisões inelásticas resultam na excitação e ionização dos átomos da matriz e subsequente excitação da rede através do acoplamento elétron-fônon, resultando no rápido aumento da temperatura ao redor da trajetória dos íons. Essas colisões podem ser tratadas assumindo que os elétrons formam um fundo viscoso que extrai energia dos íons incidentes desacelerando-os. Em alguns casos, entretanto, como no caso dos íons pesados velozes (do inglês *swift heavy ions*, íons pesados com energia em MeV), a alta densidade de energia depositada ao longo da trajetória, geralmente dezenas de keV por nanometro, pode ter consequências significativas, como a temperatura da rede ser alta o suficiente para induzir a fusão localizada do material, conforme descrito pelo

modelo de *thermal spike*[40]. A rápida ressolidificação da região líquida pode, em alguns casos, induzir regiões de maior desordem atômica localizadas ao redor da trajetória dos íons, também conhecidas como *ions tracks*, mostrada na figura 10.

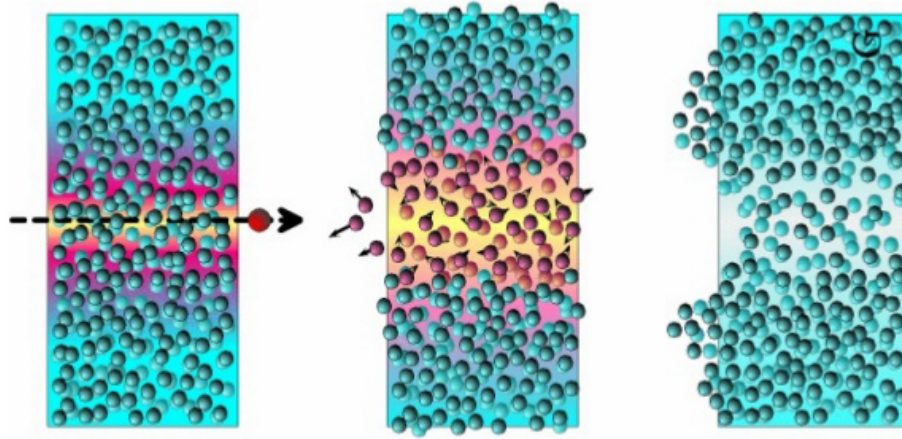


Figura 10: Representação de um *ion track*, onde as cores indicam a mudança de temperatura dentro do sólido. Figura adaptada[41].

A perda de energia devido a essas colisões inelásticas é conhecida como perda de energia eletrônica, S_e . Íons também podem ser desacelerados no sólido por colisões elásticas com os núcleos dos átomos do substrato, conhecida como perda de energia nuclear, S_n . Colisões elásticas geralmente causam o deslocamento de átomos da rede, resultando na formação de fônons, vacâncias e intersticiais. Um átomo precisa receber ≈ 25 eV de energia para criar um par vacância-intersticial (par de Frenkel) estável. Muitos desses átomos deslocados recebem energias mais altas e esses deslocamentos podem levar à uma série de deslocamentos subsequentes num efeito de cascata. Quando a energia de um átomo deslocado chega a um valor menor a 25 eV, os átomos continuam a ser deslocados da rede, porém, a separação entre o par de Frenkel é demasiado pequena para evitar a recombinação espontânea devido à forte interação elástica entre os dois defeitos. As colisões elásticas podem mudar a estrutura cristalina de um material, transformando-o de cristalino para amorfo. A figura 11 mostra S_e e S_n de íons de Au em uma matriz de InSb, em função da energia do íon incidente.

A implantação iônica é uma técnica muito difundida e muito utilizada na modificação de semicondutores e tal assunto tem uma grande e variada abrangência, onde vários materiais já foram estudados. O Ge amorfo (*a-Ge*), por exemplo, quando submetido à irradiação por feixe de íons em ambos regimes S_n e S_e , apresenta a formação de poros, enquanto que o Ge cristalino (*c-Ge*) mostra-se inerte a irradiações em regime S_e [42, 43]. As figuras 12 e 13 mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da

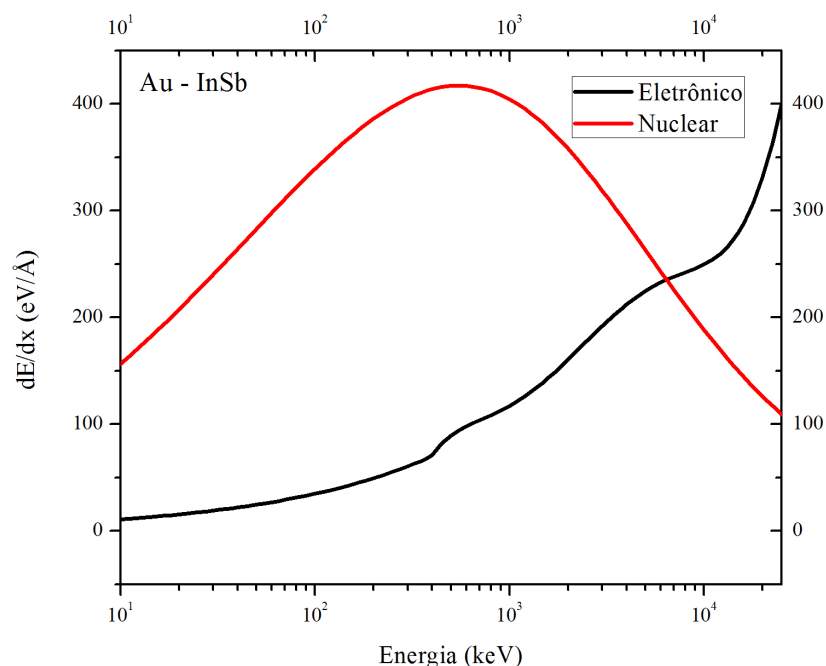


Figura 11: Perdas de energia nuclear (S_n) e eletrônica (S_e) em função da energia dos íons incidentes. Este gráfico se refere a íons de Au incidentes em InSb.

seção transversal de amostras de α -Ge irradiado com íons de Au com energias de 89 MeV e 185 MeV com fluências diferentes. O material apresenta uma evolução na sua espessura dependente da fluência, onde nota-se um aumento do material até uma fluência limite, depois da qual a estrutura colapsa.

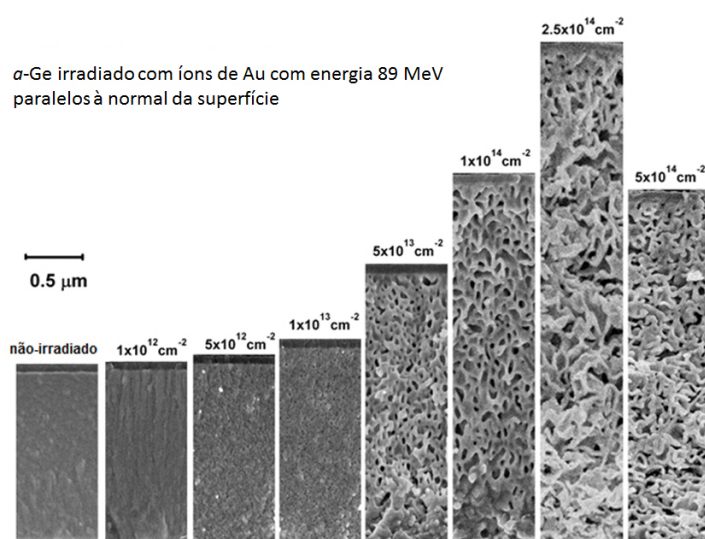


Figura 12: α -Ge irradiado com energia de 89 MeV, em diversas fluências[44].

Uma característica muito interessante do α -Ge poroso, de acordo com os resultados

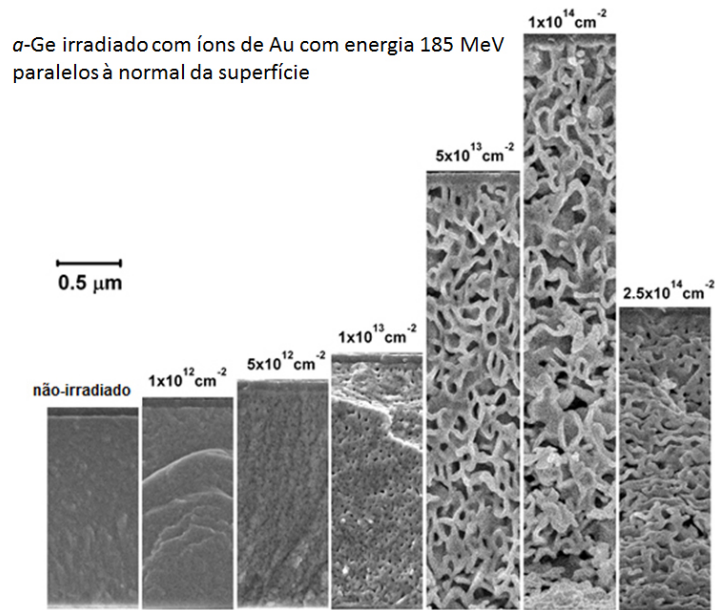


Figura 13: α -Ge irradiado com energia de 185 MeV, em diversas fluências[44].

de SAXS e TEM (fig. 14a) em Ridgway *et al*[43], é que o *ion track* formado decorrente da irradiação com baixa fluência, $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, apresenta um formato cilíndrico (*core-shell* com a casca (*shell*) mais densa que o núcleo. No interior (*core*), devido à diferença de densidade do Ge líquido e do Ge amorfo, surgem vacâncias que se aglomeram e, por causa da diferença de pressão durante a ressolidificação do material, o buraco adquire o formato de gravata, que pode ser confirmado pela simulação por dinâmica molecular (fig. 14b).

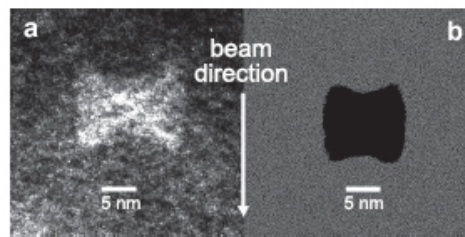


Figura 14: (a) Imagem de TEM do α -Ge irradiado com baixa fluência e (b) simulação por dinâmica molecular[43].

Estudos recentes, segundo Bierschenk *et al*[45], mostram que o mecanismo de formação dos *ion tracks* é independente da energia do íon e da perda de energia eletrônica sobre um determinado intervalo de energia. O tamanho do *ion track*, no entanto, varia de acordo com as diferentes condições de irradiação. Esses resultados podem ser vistos na tabela 3, que relaciona a energia do íons incidente E , a perda de energia eletrônica S_e , e o raio total do *ion track*, dado por $R = R_c + T_s$, onde R_c é o raio do *core* e T_s é a espessura da casca.

Outros materiais semicondutores bastante estudados são os antimonetos, mais especi-

Tabela 3: Condições de irradiação e resultados da análise de SAXS para α -Ge irradiado com íons de Au[45].

E [MeV]	S_e [keV/nm]	R_c [nm]	T_s [nm]	R [nm]
89	14.4 ± 0.9	3.4 ± 0.2	4.6 ± 0.2	8.0 ± 0.3
185	23.6 ± 0.6	4.6 ± 0.1	6.5 ± 0.1	11.1 ± 0.2
2186	32.8 ± 0.1	4.4 ± 0.2	6.5 ± 0.2	10.8 ± 0.3

ficamente o GaSb e InSb, cujas estruturas podem ser modificadas por implantação iônica e necessitam de energias relativamente baixas para que ocorra a formação de poros. Esse fenômeno de "inchaço" (do inglês *swollen*) nestes dois compostos foi primeiramente observado em 1957[46]. As primeiras imagens de SEM mostrando o GaSb irradiado com íons de Ar com 250 keV de energia e fluência $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, foram apresentadas por Callec *et al*[47] onde se observa um degrau na espessura comparado com o material não-irradiado. Também foram feitos estudos com outras energias e fluências de irradiação[48, 49]. Após este trabalho foram publicados diversos outros, com estudos sobre a influência do contato com o ar na altura dos degraus[50]; tamanho das cavidades formadas durante o processo de irradiação, e das espessuras dos nanofios que formam uma rede interligada quando o material é irradiado com alta fluência[51, 35, 52, 34, 53]; análise microestrutural indicando a formação de uma estrutura *core-shell* e observação da oxidação dos nanofios[30]; medidas de fotoluminescência e espectroscopia Raman[31]; aplicação em dispositivos optoeletrônicos[32]; e mais recentemente foi feito um estudo comparativo mostrando a evolução da espessura com o aumento da fluência irradiada[54]. O InSb poroso[33, 55, 56, 57] apresenta características semelhantes ao GaSb poroso. Outro antimoneto que vem sendo estudado é o AlSb, e sob as mesmas condições de irradiação que o GaSb e o InSb, não foi observada a formação de poros em AlSb[58].

Apesar de ainda ser objeto de debates, alguns resultados levam a acreditar que o mecanismo de formação dos poros se dá de maneiras diferentes nos regimes S_n e S_e . No regime S_n essa formação é atribuída à aglomeração de vacâncias oriundas das colisões em cascata, geradas a partir de colisões elásticas que causam o deslocamento dos átomos do substrato de suas posições na rede. Nesse regime, a região derretida é esférica, próximo ao final da trajetória do íon. No entanto, esse fenômeno não pode explicar a formação de poros no regime S_e , já que os íons transferem energia aos elétrons do substrato, e colisões em cascata são praticamente inexistentes. No caso da perda de energia eletrônica, a região derretida é cilíndrica. Apesar da diferença no mecanismo de perda de energia, os efeitos no fim das contas são os mesmos, e por isso há a formação de poros nos dois regimes. Neste trabalho, foi utilizada irradiação iônica com energia de 17 MeV, pois nessa energia há con-

tribuição das duas perdas de energia. Estudos recentes mostram que Si e Ge (amorfo) irradiados por feixes de íons no regime S_e apresentam deformação plástica anisotrópica acompanhada da formação de poros cujas dimensões aumentam em função da fluência. A deformação plástica é atribuída à transição de seus estados amorfo para um estado líquido de menor densidade (transição sólido-líquido), seguido de uma transição líquido-líquido para um estado de maior densidade e, por fim, o retorno a um estado sólido com características semelhantes ao estado inicial. A direção positiva em que o material flui quando sob irradiação (direção de projeção dos íons incidentes sobre a superfície da amostra) indica a presença de um estado líquido de menor densidade em ambos os materiais, em concordância com simulações e previsões teóricas[42, 59]. Sem a presença do estado líquido de menor densidade, a direção de fluência seria negativa, contrária à projeção dos íons incidentes. Acredita-se que o rápido processo de fusão e solidificação induzido pela passagem dos íons através do substrato possa induzir a formação de vacâncias que, assim como no regime S_n , aglomeram-se formando cavidades e subsequentemente formando uma região porosa.

Segundo Kluth *et al*[33, 35, 51] a formação de poros em GaSb e InSb por irradiação com feixes de íons (no regime S_n) é resultado da recombinação ineficiente de defeitos pontuais devido à precipitação de intersticiais na forma de defeitos estendidos (na estrutura cristalina), e assim sobrando vacâncias que se aglomeram e formam os poros. A subsequente irradiação (com fluências mais altas) induz a formação de novas vacâncias que migram para as cavidades já existentes, as quais aumentam de tamanho até a formação de uma região porosa. Um processo semelhante ocorre quando Ge cristalino é irradiado com feixes de íons no regime S_n . Entretanto, a formação de poros em Ge somente é observada para fluências muito maiores do que as necessárias para amorfização do material, ao contrário do observado para GaSb e InSb. Esses apresentam uma estrutura policristalina com alta desordem mesmo depois de formados os poros[51]. Para Ge irradiado no regime S_n , estudos mostram que é necessário que uma mesma região da amostra seja atingida no mínimo duas vezes (por dois impactos) para que ocorra amorfização[60], segundo o modelo de Gibbons[61]. A subsequente formação de poros é, então, interpretada conforme descrito acima.

2 Técnicas experimentais

Este capítulo apresenta as amostras estudadas e as técnicas experimentais utilizadas, tanto para fabricação como para caracterização. As amostras foram fabricadas por diferentes métodos, evaporação via desbastamento iônico (*Sputtering*) e epitaxia por feixe molecular (MBE), assim podendo-se comparar os efeitos da irradiação do mesmo material fabricado com métodos diferentes. As caracterizações se deram de diversas maneiras, cada qual com uma finalidade: caracterização estrutural utilizando difração de raios X (XRD), difração de raios X com incidência rasante (GIXRD) e dois tipos de microscopia eletrônica, de transmissão (TEM) e de varredura (SEM); caracterização elementar utilizando espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford (RBS) e espectroscopia de fotoelétrons (XPS); medidas elétricas de Efeito Hall utilizando o método de Van der Pauw e caracterização óptica utilizando fotoluminescência.

2.1 Preparação de amostras

O escopo deste trabalho é o estudo das propriedades físicas do InSb poroso após a implantação iônica. Para tal, foram investigadas amostras de InSb fabricadas por diferentes métodos incluindo substratos de InSb *bulk* cristalino, filmes de InSb depositados por *sputtering* sobre Si cristalino e filmes de InSb cristalino fabricados por MBE sobre GaAs. Esse substrato foi escolhido pois, além de ser cristalino, possui o parâmetro de rede muito próximo ao do InSb, reduzindo assim possíveis distorções na rede. O GaAs utilizado neste trabalho é semi-isolante, característica importante para as medidas elétricas, pois assim as medidas de efeito Hall são feitas no filme e não no substrato.

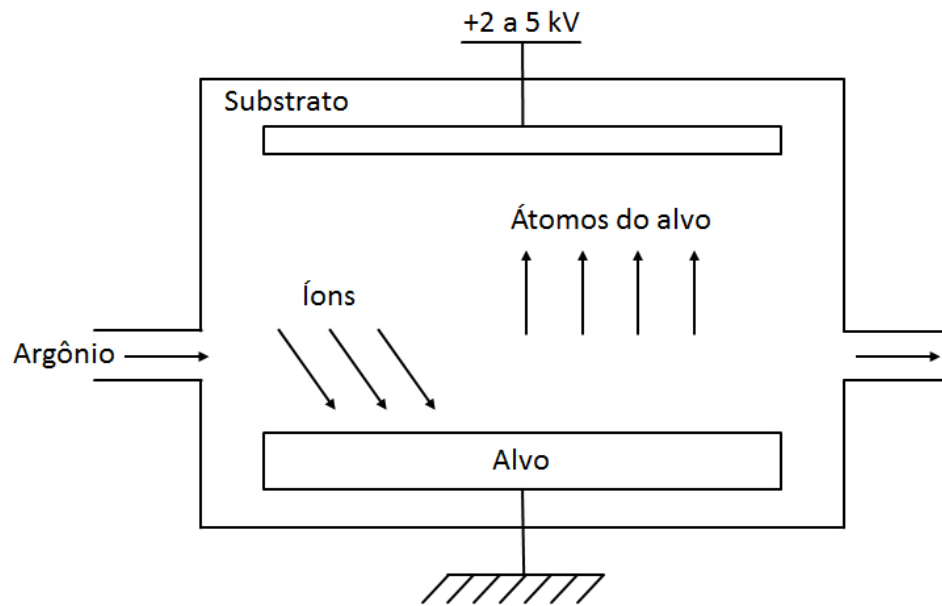
2.1.1 Desbastamento iônico

Desbastamento iônico (*sputtering*, em inglês) é uma técnica bastante utilizada para a fabricação de amostras, pois permite fabricar filmes dos mais diversos materiais com

diferentes espessuras, estequiometrias e estruturas, depositados sobre os mais diversos substratos. Esta técnica consiste no impacto de partículas, geralmente íons de argônio (com energias entre 5 e 10 keV), resultando na ejeção de átomos da superfície de uma material, o alvo do elemento a ser depositado, através de colisões e transferência de momentum, em cascatas provocadas pelo bombardeamento destas partículas. O filme é formado pelos átomos ejetados que se reagrupam no substrato, na posição oposta ao alvo.

Para que o processo de desbaste iônico ocorra, o sistema deve estar contido em uma câmara de vácuo, que atinja a menor pressão possível, que é a pressão de base. Depois a câmara é parcialmente preenchida por argônio até atingir a pressão de deposição. Uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos: o alvo negativo (cátodo) e o suporte com o substrato, que é positivo (ânodo), dispostos em oposição dentro da câmara. Assim, há o início do processo de ionização do argônio que não possui portadores de carga mas se ioniza devido aos elétrons livres que existem dentro da câmara e que são acelerados na presença do campo elétrico aplicado entre o cátodo e o ânodo, colidindo com os átomos de argônio, levando à ionização destes. Desta forma, há o conseqüente desencadeamento do processo de formação do plasma, que deve se manter estável e auto-sustentado. Os íons positivos do argônio são atraídos para o cátodo, possibilitando a ejeção dos átomos do elemento a ser depositado, por transferência de energia cinética (colisões elásticas). Esses átomos serão depositados sobre o substrato, formando o filme fino, conforme esquema da figura 15. Esse tipo de configuração para a deposição é conhecida como *sputtering* DC, usada para alvos condutores e não sendo indicada para alvos não condutores ou de baixa condutividade. Para tal, é usada uma modificação do processo, conhecida como *sputtering* RF, onde RF se refere à rádio frequência, no qual é aplicado um sinal alternado de alta frequência, que pode variar entre 0,5 e 30 MHz. Este ciclo é dividido em duas etapas, uma onde os elétrons do plasma são atraídos para o alvo com a finalidade de evitar o acúmulo de carga, e outra onde o potencial acelera os íons, provocando choques e possíveis ejeções.

As amostras depositadas por *magnetron sputtering* foram fabricadas no Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) do IF-UFRGS, em um equipamento modelo Orion-8 UHV da empresa AJA operando com pressão de base de $3,7 \times 10^{-8}$ Torr. Os filmes foram depositados a partir de um alvo composto de InSb (concentração elementar nominal 1:1), à temperatura ambiente e pressão constante de 2 mTorr durante a deposição. A potência aplicada no alvo foi de 100 W na configuração RF. As espessuras dos filmes depositados variam entre 20 e 300 nm, e em algumas amostras foi depositada também uma camada de SiO₂ para inibir oxidação.

Figura 15: Representação esquemática da câmara de *sputtering*.

2.1.2 Epitaxia por feixe molecular

A epitaxia por feixe molecular (MBE, do inglês *Molecular Beam Epitaxy*) é uma técnica de crescimento de filmes muito utilizada na indústria dos semicondutores pois com ela tem-se um excelente controle da espessura, composição e dopagem em escala atômica[62]. Nesta técnica o filme cristalino é formado por deposição usando um feixe térmico de átomos e moléculas, numa câmara de ultra-alto vácuo ($10^{-8} \sim 10^{-13}$ Pa) que garante a integridade dos feixes incidentes e limita os níveis de impureza indesejadas que eventualmente podem contaminar o filme; com temperatura do substrato em torno de $400 \sim 900^\circ\text{C}$ e taxa de deposição consideravelmente baixa ($0,001 \sim 0,3 \mu\text{m}/\text{min}$). Com o crescimento epitaxial pode-se produzir filmes finos com alta pureza e com excelente qualidade cristalina[63, 64]. O termo epitaxia tem origem na palavra grega *epitaxis* que significa "sobre arranjo", ou seja, o filme cristalino crescido terá a mesma estrutura cristalina do substrato onde este está sendo depositado.

Com todas essas características o MBE trouxe avanços muito importantes para a tecnologia de produção de filmes finos semicondutores, sendo possível criar uma ampla variedade de heteroestruturas com composições complicadas com interfaces abruptas, precisamente niveladas ou até mesmo super-redes periódicas com períodos comparáveis às distâncias interatômicas, levando à efeitos de confinamento muito interessantes[65, 66, 67]. Visto que esta técnica possui um alto grau de liberdade quanto à composição do material, bem como os perfis de dopagem (controle dos doadores e receptores), tem-se também a

liberdade para compor bandas proibidas, funções de onda de elétrons e lacunas, massas efetivas, densidade de estados de portadores, energias de transição óticas e densidade de estados óticos.

A amostra depositada por MBE foi fabricada pela empresa *Gas Sensing Solutions Inc.* na Inglaterra, e consiste de um filme de InSb com espessura de aproximadamente 400 nm depositado sobre GaAs cristalino.

2.1.3 Irradiação iônica

Neste trabalho, as amostras foram irradiadas com Au^{+7} e energia 17 MeV no acelerador linear TANDETRON de 3 MV da HVEE (*High Voltage Engineering Europe*) do Laboratório de Implantação Iônica (LII) do IF-UFRGS. Diferentes fluências foram utilizadas, onde fluência entende-se como o número total de íons incidentes por unidade de área.

No acelerador (fig. 16), o feixe de íons de Au é obtido a partir de uma fonte iônica tipo *sputtering*, onde o alvo de Au é irradiado por átomos de célio e, assim, íons Au^{1-} são produzidos e extraídos por um potencial da ordem de 30 kV. A seguir os íons são direcionados ao acelerador, cujo terminal é colocado em aproximadamente 2,12 MV. Devido às impurezas que podem se encontrar dentro da câmara, os íons desejados precisam ser selecionados. Isso acontece por meio de um eletroimã que deflexiona o feixe, e junto com o separador de massas, obtém-se a relação carga/massa dos mesmos. Os íons então são acelerados até o terminal, onde perdem alguns de seus elétrons em um *stripper* gasoso de N_2 , tornando-se íons de Au^{7+} . Assim, eles são repelidos pelo terminal positivo e acelerados, formando um feixe com energia final de 17 MeV, dada pela equação $E = (1 + q)V_t$, onde q é o estado de carga (nesse caso, $q=7$) e V_t é a voltagem do terminal[68]. Por último o feixe é direcionado para a câmara de implantação, onde o feixe é varrido sobre a amostra, nos eixos x e y , resultado numa área implantada de 2×2 cm com fluência relativamente uniforme.

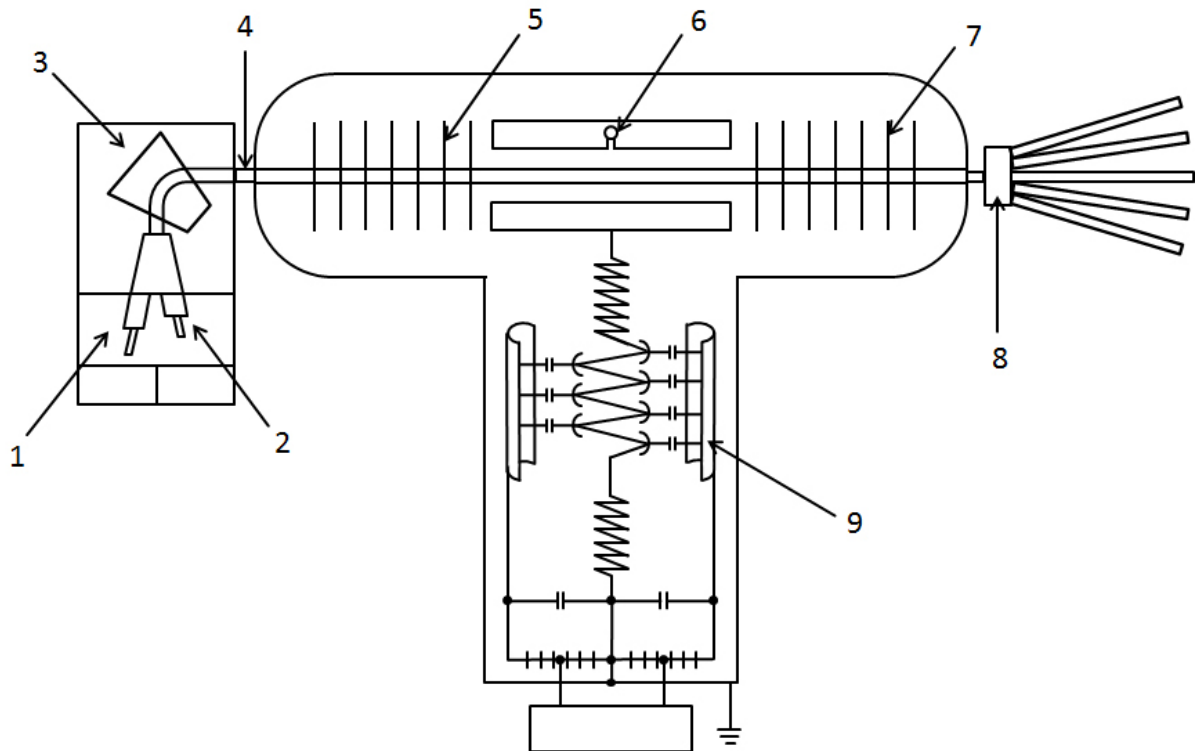


Figura 16: Esquema do acelerador de íons TANDETRON: 1 = fonte de íons pesados, 2 = fonte de íons leves, 3 = campo magnético seletor, 4 = lente *Q-snout*, 5 = tubo acelerador de baixa energia, 6 = *terminal gas stripper*, 7 = tubo acelerador de alta energia, 8 = quadruplo eletrostático, 9 = fonte de alta voltagem.

2.2 Caracterização das amostras

2.2.1 Retroespalhamento de Rutherford

A técnica de retroespalhamento de Rutherford (RBS, do inglês *Rutherford Backscattering Spectrometry*), é um método nuclear muito usado para análise não-destrutiva de sólidos e permite a determinação quantitativa da composição do material e do perfil de profundidade dos elementos. O alvo a ser analisado é bombardeado com íons leves (geralmente He) com energia entre 0,5 e 4 MeV, tipicamente, e é medida a energia dos poucos íons que são retroespalhados devido a colisão com os núcleos massivos dos átomos do alvo (geralmente ~ 1 a cada 10.000). Os íons incidentes perdem energia por colisões com os átomos do material e a taxa de redução de energia da partícula retroespalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo. Assim é possível identificar qual a massa dos átomos do alvo e o elemento químico correspondente.

A figura esquemática 17 mostra a notação e geometria para o sistema de coordenadas de laboratório, onde E_0 e M_1 denotam, respectivamente, a energia e a massa do íon

incidente, M_2 é a massa do átomo do alvo, E_1 é a energia do íon retroespalhado numa profundidade Δx , θ é o ângulo entre as trajetórias do íon incidente e espalhado e E é a energia do íon incidente imediatamente antes da colisão com o átomo do alvo.

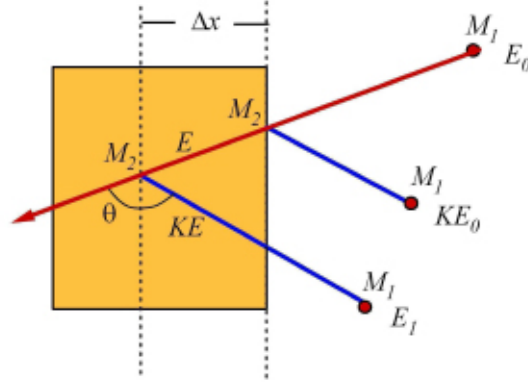


Figura 17: Esquemático da colisão elástica entre um íon de massa M_1 e energia E_0 e um alvo de massa M_2 . θ é o ângulo entre as trajetórias do íon incidente e espalhado[69].

A relação entre a energia do íon retroespalhado E_1 com a energia do íon incidente E_0 é dada por

$$E_1 = KE_0, \quad (2.1)$$

onde o fator cinemático K é dado por

$$K = \left(\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right)^2. \quad (2.2)$$

A probabilidade de colisão entre o íon incidente e o átomo do alvo, conhecida como seção de choque de espalhamento $\sigma(\theta)$, é dada por

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left[\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2} + \cos \theta \right]^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2 \sin \theta)^2}}, \quad (2.3)$$

considerando o potencial de Coulomb $V = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$ onde Z_1 e Z_2 correspondem, respectivamente, ao número atômico do íon incidente e do átomo do alvo, e é a carga do elétron, r é a distância entre as duas partículas e E é a energia cinética do íon incidente.

A figura 18 apresenta um espectro típico de RBS da amostra não irradiada de InSb fabricada por *sputtering* em um substrato de Si. Uma das vantagens da análise de RBS é a

fácil interpretação do espectro. Nele os elementos de maior massa se destacam (fig. 18b), gerando um sinal de espalhamento a energias maiores e os elementos de menor massa geram sinal em menores energias (fig. 18a). Os elementos de maior massa também têm uma contagem alta no espectro devido à sua seção de choque maior.

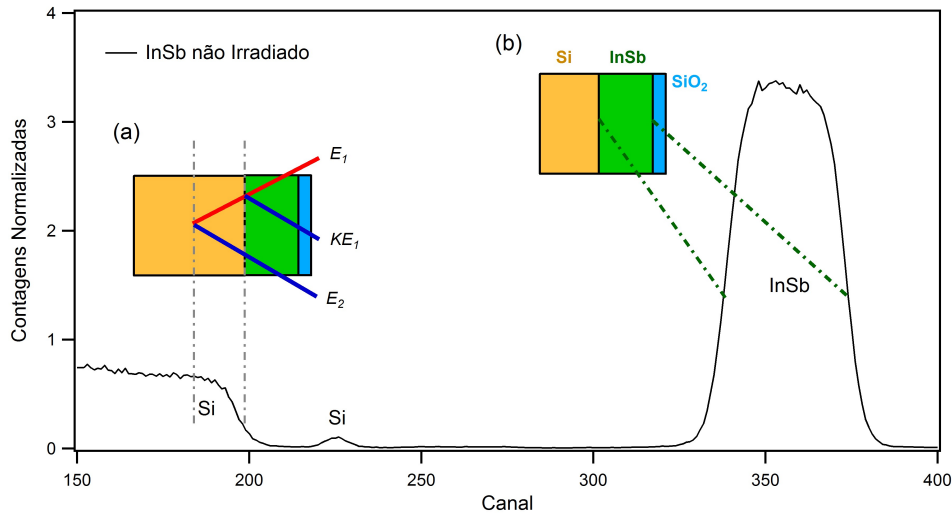


Figura 18: Espectro típico de RBS da amostra de InSb/Si. (a) Esquemático das trajetórias dos íons incidente e retroespalhado e as energias correspondentes após a colisão com o átomo da superfície e o átomo na profundidade Δx . (b) Representação do pico de InSb.

As medidas de RBS foram feitas no LII do IF-UFRGS, em um acelerador do tipo TANDETRON utilizando um feixe de He^+ com energia entre de 1 e 1,5 MeV. Os íons retroespalhados atingem o detector criando um par elétron-lacuna que são varridos da zona de depleção por um campo elétrico aplicado. O pulso de corrente resultante é amplificado e separado em analisador multicanal em função da voltagem, que é proporcional a energia dos íons retroespalhados.

2.2.2 Difração de raios X

A estrutura cristalina dos filmes foi determinada pela técnica de difração de raios X (XRD, do inglês *X-Ray Diffraction*), que utiliza ondas eletromagnéticas com frequências da ordem de 10^{16} Hz até 10^{18} Hz e comprimento de onda equivalente às distâncias interplanares dos materiais cristalinos. Quando os raios X incidem no material, parte de sua energia é absorvida e reemitida em todas as direções e cada átomo se torna uma fonte secundária de raios X. Se o material apresenta átomos arranjados de maneira sistemática, como uma estrutura cristalina, é possível verificar que as relações de fase estabelecidas entre as ondas espalhadas por estes átomos tornam-se periódicas e que a difração pode ser

observada em vários ângulos[70]. Tal fenômeno depende de alguns fatores, como a diferença de caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg[71]:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda , \quad (2.4)$$

onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência dos raios X em relação ao plano do filme, λ é o comprimento da onda incidente e $n=1,2,3\dots$

As medidas são feitas num difratômetro, equipamento que determina os ângulos no qual a difração ocorre quando partículas randomicamente orientadas de um determinado material são expostas a uma radiação-X monocromática (figura 19). A amostra é colocada na posição S em um porta-amostra que permite rotações no eixo O , o qual é perpendicular à página. Os raios X são gerados no ponto T e as intensidades dos feixes difratados são detectadas por um contador C . Todo o sistema é coplanar. O ponto T está na posição angular θ em relação a superfície da amostra, e o contador C é colocado a uma posição angular 2θ da extensão de T . O contador, que fica numa peça móvel mecanicamente acoplada ao porta-amostra, é rotacionado de modo que esta configuração, chamada θ - 2θ , consiga ser mantida, e a cada passo desse movimento é gravado o valor de intensidade do feixe difratado, em função do ângulo 2θ [70].

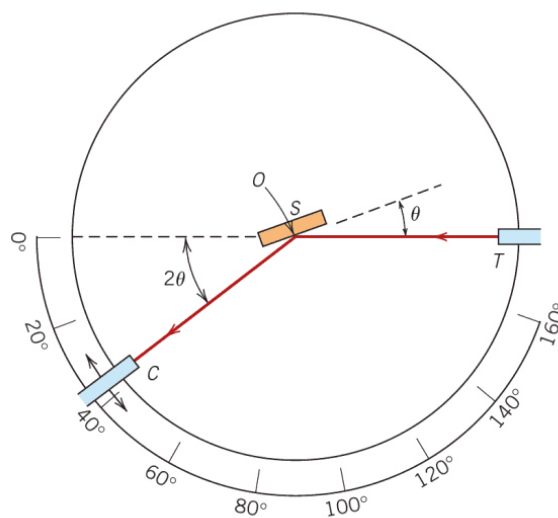


Figura 19: Diagrama esquemático do difratômetro de raios X: T = fonte de raios X, S = amostra, C = detector e O = eixo de rotação[70].

Outra técnica de difração de raios X utilizada foi a com incidência rasante (GIXRD, do inglês *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*) que difere do XRD convencional por utilizar

o feixe incidente fixo em um ângulo rasante α e movimentar o detector pela faixa angular a ser analisada. Esta configuração apresenta vantagens em relação ao XRD convencional pois, em filme finos, o alcance dos raios incidentes pode ser maior que a espessura do filme fazendo com que a intensidade do pico de difração do substrato seja maior que as dos picos do material. Com um ângulo de incidência muito pequeno (entre $0,5^\circ$ e 5°), o feixe de raios X percorre a amostras em uma trajetória maior do que no XRD convencional, aumentando a intensidade dos picos de difração do material. Nesta técnica, o detector é movimentado em relação à superfície da amostra por um ângulo β , que é equivalente à medida em θ - 2θ e o gráfico de GIXRD é apresentado igual ao convencional, em função de 2θ [72].

A figura 20 apresenta um espectro típico de XRD da amostra InSb/GaAs irradiada com fluência 7×10^{14} íons/cm², no qual é possível identificar diferentes picos do InSb e do substrato de GaAs (maior sinal devido à maior espessura). Os valores de ângulo onde são localizados os picos foram comparados com dados extraídos do *Internacional Center for Diffraction Data* (ICDD).

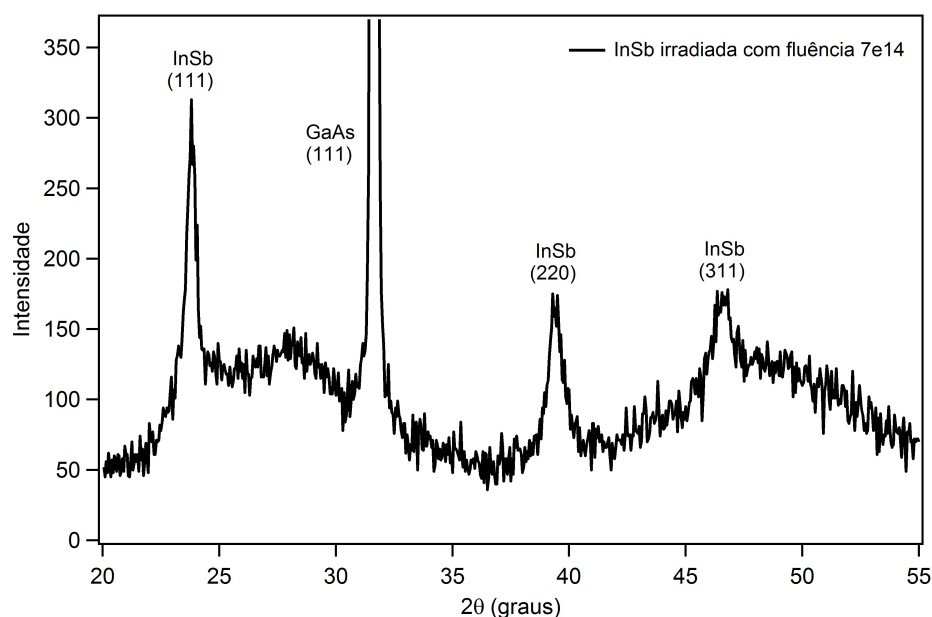


Figura 20: Espectro típico de XRD da amostra InSb/GaAs irradiada com fluência 7×10^{14} íons/cm².

As medidas de XRD foram realizadas no difratômetro *Siemens D500 XRD* na configuração θ - 2θ e as de GIXRD no difratômetro *Bruker D8 Advance* do LCN, ambos utilizando radiação K_α do Cu ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV ou SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) é uma técnica muito utilizada na análise microestrutural, fornecendo informações sobre a topografia, morfologia, diferenças na composição, estrutura cristalina e presença de defeitos elétricos em materiais.

Lentes no MEV não são parte do sistema de formação de imagem mas são usadas para focar o feixe de elétrons na superfície da amostra. A partir disso pode-se identificar dois dos maiores benefícios do MEV: alcance da magnificação e profundidade de campo na imagem. Profundidade de campo é a propriedade que diferencia superfícies em distâncias diferentes dando um aspecto 3D para a imagem, e ajudando para que a interpretação das imagens seja feita mais facilmente[73]. Outra vantagem desta técnica é que a aquisição é feita por sinal digital, possibilitando processamento dos sinais e manipulação e processamento das imagens[74].

No MEV o feixe de elétrons é emitido, com energia entre 0,2 e 40 kV, de uma fonte que pode ser de três tipos: tungstênio, LaB₆ ou *field emission gun* (FEG), que é capaz de produzir elétrons primários com alto brilho e *spot* com tamanho pequeno até mesmo em potenciais de aceleração baixos. O feixe é focado por uma ou duas lentes condensadoras e passa pelas bobinas de varreduras, que o defletem nos eixos x e y podendo assim varrer a amostra numa determinada área retangular. Os elétrons primários do feixe interagem com os átomos da amostra perdendo energia por repetidos processos de retroespalhamento elástico e inelásticos. Os processos elásticos afetam as trajetórias dos elétrons do feixe dentro da amostra sem alterar suas energias cinéticas. Já os inelásticos resultam na transferência de energia dos elétrons para os átomos da amostra, gerando assim elétrons secundários, elétrons Auger e raios X característicos, bem como outros tipos de radiação. Essas interações dos elétrons ocorrem em um volume específico da amostra, conhecido como volume de interação[73]. O tamanho deste volume depende da energia do elétron ao colidir na superfície da amostra, do número atômico do material da qual a amostra é feita e da densidade da amostra. Todas as interações então são detectadas, e os sinais são amplificados e enviados para um computador, onde cada pixel do monitor é sincronizado com a posição do feixe na amostra, como mostra a figura 21.

Neste trabalho foram utilizados três microscópios eletrônicos de varredura: um ZEISS modelo EVO M10, que se encontra no LII-UFRGS; um ZEISS modelo EVOM10 que se encontra no CNANO-UFRGS e um ZEISS com duplo feixe modelo Auriga FEG-FIB que se encontra no CME-UFRGS. Para o imageamento, as amostras são cortadas trans-

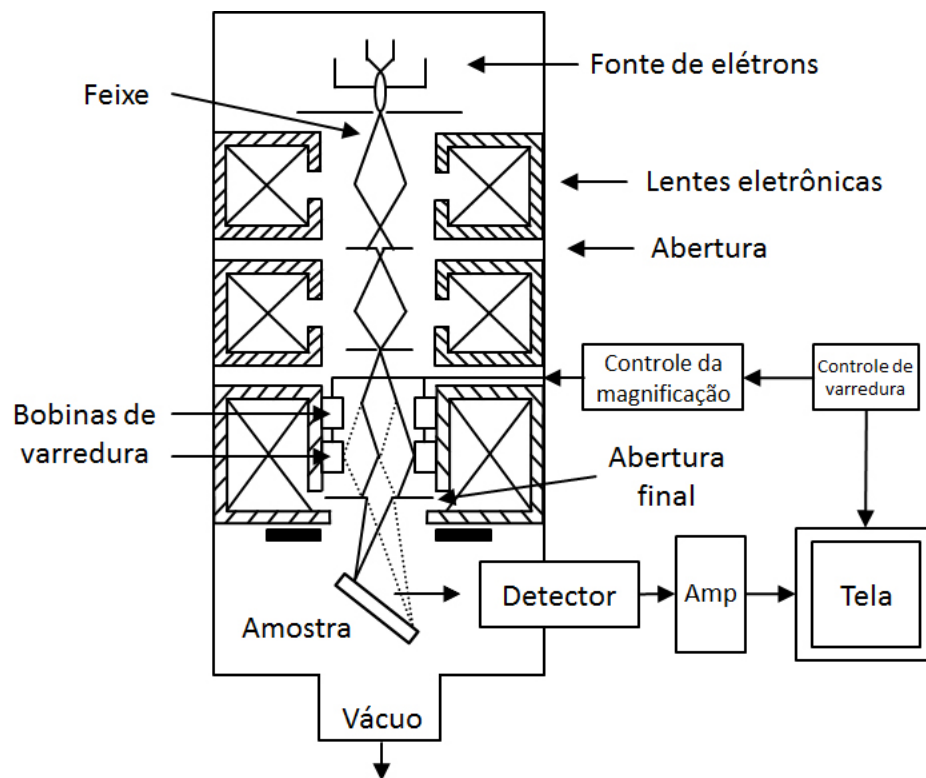


Figura 21: Esquema do microscópio eletrônico de varredura.

versalmente e fixadas em um porta amostra em formato de disco. Para este trabalho, é importante a análise da espessura da amostra de acordo com a irradiação, assim a amostra é colocada no porta amostra com seu corte transversal orientado para cima. O conjunto formado pela amostra e o porta amostra recebe uma camada de ouro para melhorar o nível de emissão de elétrons. A montagem deste aparato é mostrado na figura 22.

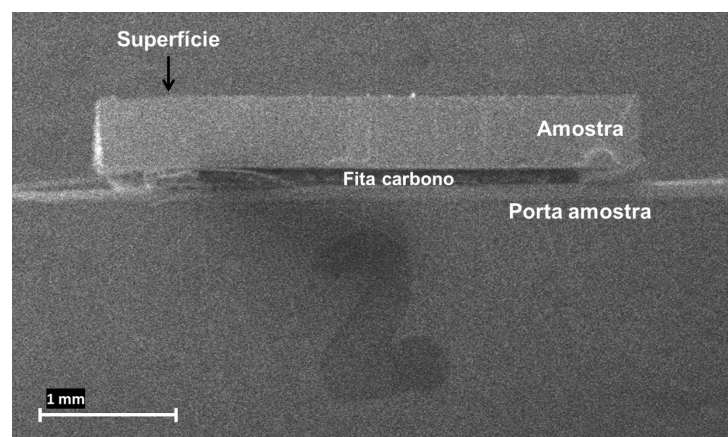


Figura 22: Montagem da amostra para o imageamento em MEV.

2.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*) é uma ferramenta muito utilizada no estudo de materiais a nível atômico. Essa técnica permite que se obtenha informações morfológica e estrutural da microestrutura de materiais com resoluções na ordem de poucos angstroms. A informação morfológica resulta da interação dos elétrons com os átomos do material através de técnicas de contraste utilizando efeitos de difração ou de variação de fase dos elétrons interagindo como onda de matéria.

O funcionamento básico de um microscópio eletrônico de transmissão consiste na extração de elétrons de uma fonte, que logo após são acelerados e guiados ao longo de uma coluna composta por lentes eletromagnéticas e aberturas. Os elétrons atravessam a amostra com a qual interagem e tem sua trajetória modificada. A intensidade do feixe de elétrons é medida por um detector sensível a posição e resulta numa imagem ou padrão de difração. Por fim os elétrons atingem o filme fotográfico, câmara CCD ou tela de observação.

A emissão de elétrons é feita por efeito termiônico utilizando-se um filamento aquecido composto de um cristal de hexaboreto de lantânio, LaB₆. Essa fonte de emissão é ligada à uma fonte de tensão, que pode gerar entre 100~300 kV, e que inicia o processo de ejeção de elétrons. Esses elétrons são mantidos na coluna por meio de um campo magnético que conduz o feixe possibilitando efeitos de deslocamento lateral, inclinação e focalização. O feixe passa então pelas lentes condensadoras que são responsáveis pela formação primária deste, controlando sua convergência e o tamanho do local; e pela abertura da condensadora que controla o número de elétrons que incide na amostra, ou seja, controla a intensidade de iluminação. A seguir, o feixe passa pela amostra; pela abertura da objetiva que separa os elétrons espalhados dos não-espalhados podendo assim obter contraste entre regiões de diferentes espessuras, estruturas e/ou composições; e pelas lentes objetivas, que são responsáveis pela magnificação. A seguir, o feixe passa pela SAD (em inglês *Selected Area Diffraction*), a abertura para difração de área selecionada; pelas lentes intermediárias que ampliam a imagem inicial formada na lente objetiva; e então pelas projetoras que expandem o feixe sobre a tela de observação, geralmente de fósforo, ou por outros dispositivos de imagem[75, 76]. Para as amostras deste trabalho foram utilizados os seguintes microscópios eletrônicos de transmissão: um JEOL JEM 2010 (com tensão de 200 kV) que se encontra no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, onde foram analisadas as amostras preparadas por clivagem (seção 2.2.4.1); e um

XFEG FEI Titan 80/300 (com tensão de 300 kV) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).

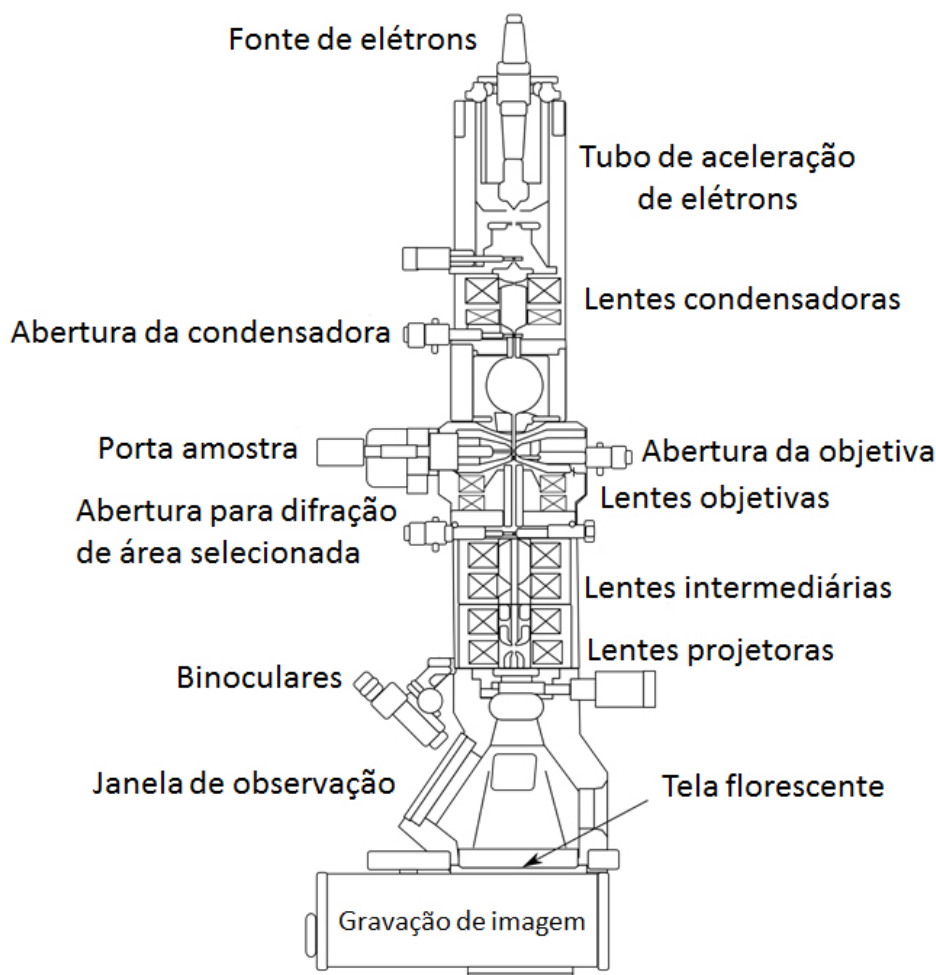


Figura 23: Esquema do microscópio eletrônico de transmissão.

2.2.4.1 Preparação de amostras por clivagem

A microscopia eletrônica de transmissão requer amostras com espessuras da ordem de poucos nanômetros, possibilitando assim que os elétrons não apenas atravessem a amostras mas também carreguem informação sobre a microestrutura. Portanto a preparação de amostras é uma etapa crucial do processo. Neste trabalho foi utilizada a técnica de clivagem por ser a mais indicada para as amostras estudadas pois, ao contrário do método tradicional, não precisa-se colocá-las sob regime de altas temperaturas, que provavelmente danificaria a estrutura porosa mudando o tamanho e a forma dos poros obtidos por irradiação[30, 55, 35]. Este método de preparação permite que se façam amostras rapidamente, sendo a sua maior limitação a que o material consiga ser clivado ou fraturado. É também indicado para filmes finos depositados, e dificilmente funcionará para

multicamadas devido à adesão.

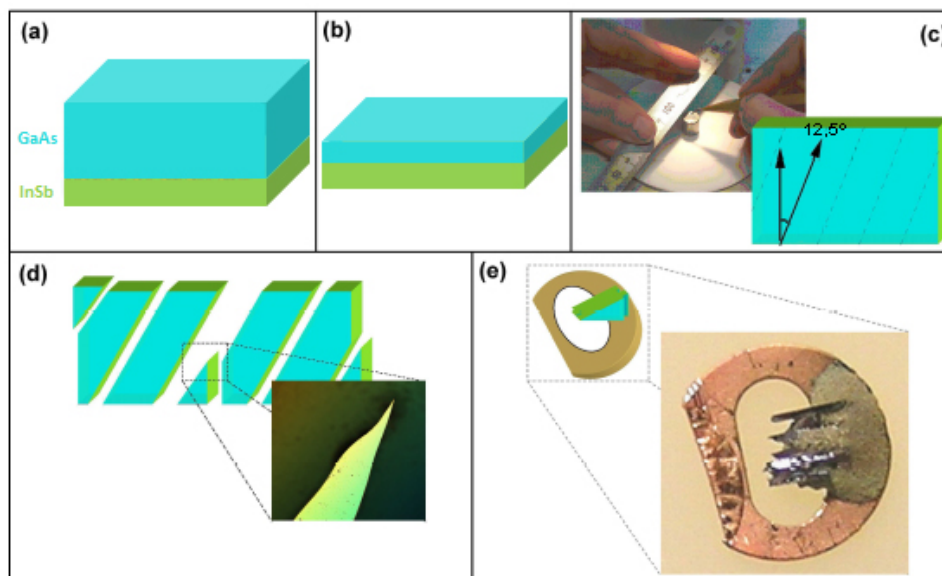


Figura 24: Diagrama esquemático da técnica de clivagem com baixo ângulo para preparação de amostras de TEM[69].

A amostra consiste em um filme de InSb com 400 nm de espessura sobre um substrato de GaAs com $\sim 500 \mu\text{m}$ (fig. 24a), que é reduzido em uma politriz a uma espessura de $90\sim 100 \mu\text{m}$ (fig. 24b). Subsequentemente são feitas marcas, com um cortador de diamante de ponta fina, ao longo do ângulo $12\sim 15^\circ$ em relação à um dos lados da amostra (fig. 24c). A amostra então é clivada neste ângulo e em seguida no ângulo normal formando assim uma ponta (fig. 24d). Esta ponta precisa ser fina e suave, não podendo ter "degraus" ou algum outro tipo de defeito. A amostra então é colocada num porta-amostra de modo que consiga ficar apoiada e centralizada. Para a fixação da amostra no porta-amostra é usada uma mistura de resina de alta dureza, que não precisa de calor para ser curada, e pó de prata para o melhoramento da condutividade elétrica (fig. 24e).

2.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica de análise superficial da composição elementar, estrutura eletrônica e de bandas, e do estado de oxidação dos elementos[77] que utiliza os raios X gerados por radiação síncrotron. O acelerador de partículas fonte de luz síncrotron é o UVX, possui 30 m de diâmetro, opera com energia de 1,37 GeV e está localizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), integrado ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

2.2.5.1 Radiação Síncrotron

Síncrotron é um tipo de acelerador de partículas cíclico, no qual os campos elétrico e magnético são responsáveis pela aceleração das partículas e por manter suas trajetórias circulares, respectivamente. A radiação emitida pelas partículas carregadas relativísticas (geralmente elétrons e pósitrons) ao percorrerem uma trajetória curva, é denominada radiação síncrotron e possui um amplo espectro de frequências (do infravermelho aos raios X).

Uma partícula carregada em movimento produz um campo elétrico \vec{E} e um campo magnético \vec{B} e a relação entre eles é dada pelas equações de Maxwell:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \\ \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \\ \nabla \times \vec{B} &= \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\delta \vec{E}}{\delta t}\end{aligned}\tag{2.5}$$

onde ρ é a densidade de carga, \vec{J} é a densidade de corrente e μ_0 e ϵ_0 são as constantes magnética e elétrica, respectivamente. A figura 25 apresenta imagens do software *Radiation 2D* que simula campos elétricos gerados por partículas carregadas em repouso (25a) e em movimento (com velocidade $v = 0,9c$), circular (25b) e ondulado (25c). Quando a partícula está em repouso, a derivada de \vec{E} em relação ao tempo é zero, bem como o campo magnético \vec{B} , não havendo perda de energia. Em uma trajetória circular, a partícula carregada gera um campo elétrico em formato de espiral com uma zona espiral brilhante, e essa é a radiação síncrotron. E quando a partícula é colocada numa trajetória periodicamente defletida, com um ondulator ou um *wiggler*, a radiação é gerada para cada curva[69].

A energia da radiação produzida pela partícula carregada em movimento é dada pela equação:

$$E_{rad} = \frac{hE^3}{2\pi r m^3 c^5}\tag{2.6}$$

onde E é a energia da partícula em movimento, h é a constante de Planck, r é o raio da curvatura, m é a massa da partícula e c é a velocidade da luz.

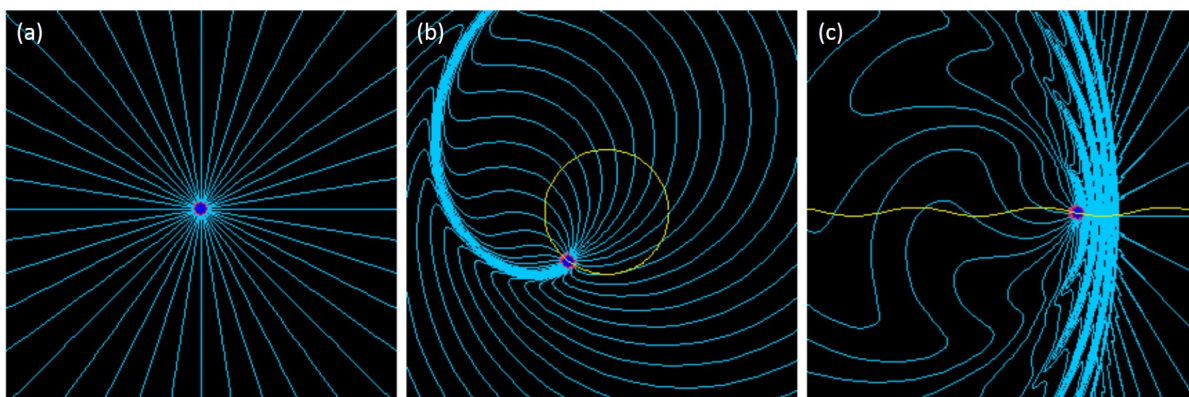


Figura 25: Imagens do simulador Radiation 2D. a) Partícula carregada em repouso; b) partícula carregada em movimento circular; c) trajetória ondulada. As linhas azuis correspondem à direção de propagação de \vec{E} [78].

A figura 26 apresenta um esquemático da instalação de um síncrotron. Inicialmente as partículas são aceleradas em um acelerador linear ou cíclico e injetadas no anel de armazenamento, onde são mantidas circulando com energia constante. O sistema deve ser mantido em ultra-alto vácuo (10^{-7} - 10^{-8} Pa) para que a perda de energia seja reduzida, visto que ocorrem interações partícula-partícula e partícula-molécula de gás e, até mesmo, com a própria radiação produzida, que diminuem a intensidade do feixe ao longo do dia, sendo mantido razoavelmente por ≈ 15 h. O anel de armazenamento é composto por diversos dipolos cujos campos magnéticos defletem as partículas, produzindo assim a radiação síncrotron. Essa radiação também pode ser produzida (ou melhorada) por dispositivos de inserção, como os *wigglers* ou os onduladores (fig. 27), citados anteriormente, que consistem de um conjunto de dipolos magnéticos posicionados em paralelo com polaridades opostas e são instalados nas seções retas do anel de armazenamento. O feixe de radiação é emitido em formato de cone necessitando ser focado por quadrupolos magnéticos[79].

O feixe de radiação possui um amplo espectro e as regiões espectrais são divididas em linhas de luz, que são as estações experimentais onde os materiais são analisados. A linha de luz SXS do LNLS, utilizada neste trabalho, utiliza raios X moles (1 a 5 keV) representada na figura 28, que passa por uma câmara de espelhos e pelo monocromador, onde o feixe policromático é monocromatizado. A estação de trabalho é constituída por uma câmara em ultra-alto vácuo onde a amostra é inserida.

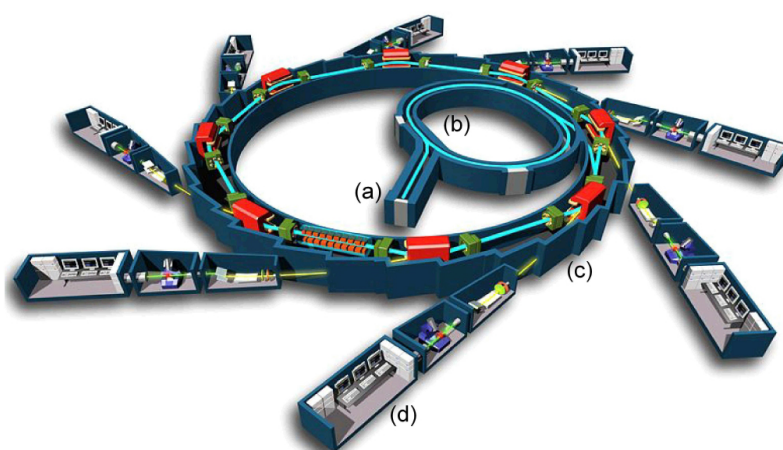


Figura 26: Diagrama esquemático de um síncrotron. (a) Acelerador linear; (b) Síncrotron de aceleração; (c) Anel de armazenamento; (d) Linha de luz [69].

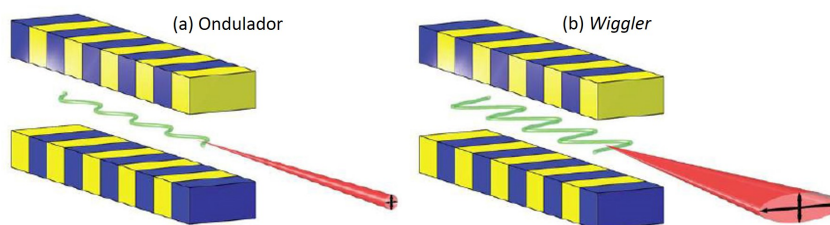


Figura 27: Diagrama esquemático do ondulator e do *wiggler* usados como fontes de radiação síncrotron[80].

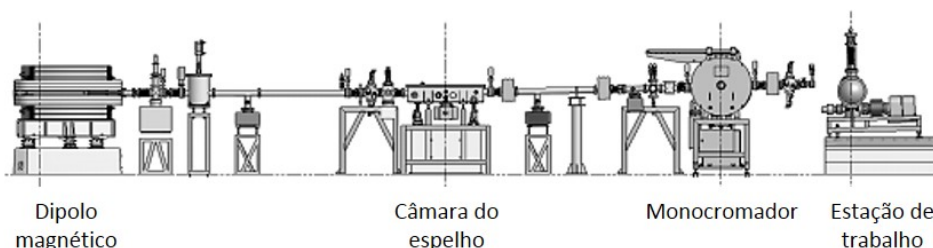


Figura 28: Diagrama esquemático dos principais componentes usados na linha de luz [69].

As medidas de XPS foram realizadas na câmara de análise da linha de luz D04A-SXS no LNLS (fig.29). As amostras foram investigadas usando o escaneamento longo (*long scan - LS*) nas regiões do In 3d, Sb 3d, O 1s e C 1s. Os espectros foram coletados usando um monocromador de duplo-cristal InSb (111) nas energias fixas dos fótons ($h\nu$) de 1840 e 3000 eV. O analisador hemisférico de elétrons (PHOIBOS HSA3500 150 R6) foi colocado a uma energia de passagem de 30 eV ou 20 eV (para as regiões específicas O 1s e Sb 3d), e o passo em energia foi de 0,1 eV, como o tempo de aquisição de 100 ms/ponto. A pressão de base utilizada dentro do câmara foi aproximadamente de $2,0 \times 10^{-9}$ mbar. A calibração da energia do fóton monocromador foi realizada através da medida na borda K do Si

(1839 eV).

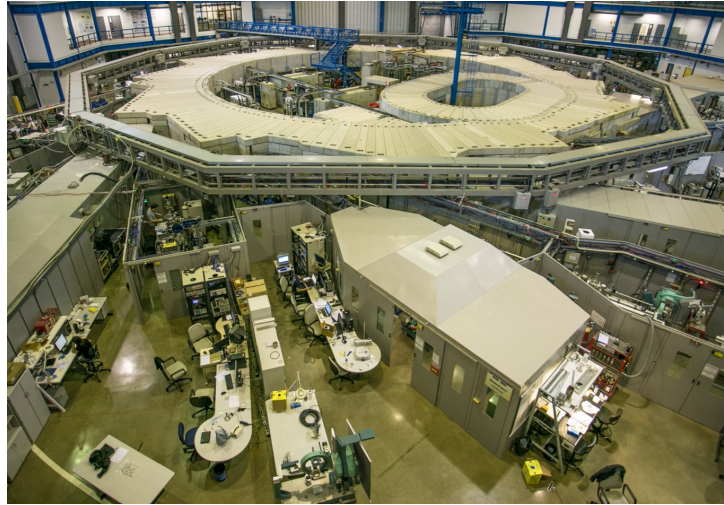


Figura 29: Vista interna do LNL.

2.2.5.2 Técnica XPS

A técnica XPS fundamenta-se no efeito fotoelétrico, descoberto experimentalmente por Heinrich Hertz em 1887 e teorizado por Albert Einstein em 1905, e consiste na incidência de um feixe de raios X sobre um material, que interage com os átomos da superfície causando a emissão de elétrons por efeito fotoelétrico (denominado fotoelétrons) que são coletados e analisados posteriormente.

O processo de fotoemissão é mostrado no esquemático da figura 30, onde um elétron da camada K (1s) é ejetado do átomo. O espectro fotoeletrônico reproduz a estrutura eletrônica de um elemento de forma bastante precisa, já que todos os elétrons com uma energia de ligação inferior à energia do fóton são caracterizados no espectro. Os elétrons que são excitados e escapam sem perda de energia contribuem para os picos característicos do espectro, já aqueles que sofrem dispersões inelásticas e sofrem perda de energia contribuem para o *background*[81].

A energia de emissão dos elétrons E_k é dada por

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_a \quad (2.7)$$

onde $h\nu$ é a energia dos fótons incidentes, E_b é a energia de ligação do elétron em relação ao nível de Fermi e ϕ_a é a função trabalho do analisador[82].

O nível de Fermi é utilizado como referência, ou seja, um elétron que se encontra neste

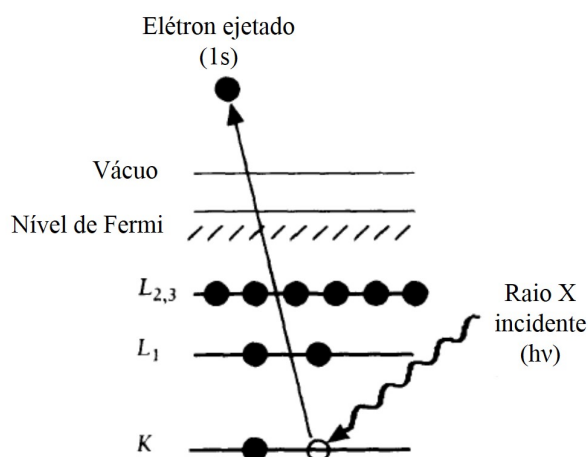


Figura 30: Diagrama esquemático do processo do XPS, mostrando a fotoionização de um átomo por ejeção do elétron 1s[81].

nível é definido com energia de ligação igual a zero ($E_b=0$). A energia do fóton incidente é utilizada parcialmente para excitar o elétron de seu estado ligado para o nível de Fermi. Em adição, para que o elétron seja removido completamente do material, é necessário um trabalho adicional (ϕ_s) e após sua retirada, o nível de Fermi é chamado de nível de vácuo. O fotoelétron, em um experimento de XPS, passa por um analisador e um multiplicador de elétrons, e neste último é realizada uma pequena quantidade de trabalho, denominada função trabalho do analisador (ϕ_a)[79].

A energia de ligação pode ser dita como a diferença de energia entre os estados inicial e final após o fotoelétron ser ejetado do átomo. Por causa dessa variedade de estados finais possíveis dos íons para cada tipo de átomo, há uma variação correspondente das energias cinéticas dos elétrons emitidos. As variações nas energias de ligação (deslocamento químico) de cada elemento surgem das diferenças no potencial químico e polarizabilidade dos compostos. O deslocamento químico é o principal aspecto do espectro de XPS e cada elemento da tabela periódica apresenta um valor característico, que pode variar de poucos à muitos eVs. Por essa razão, o passo em energia deve ter um valor baixo para que seja possível extrair o máximo de informação do espectro. Os deslocamentos observados no XPS têm origem nos efeitos de estado inicial e final. No caso dos efeitos de estado inicial, a carga do átomo anterior à fotoemissão é que desempenha o papel principal na determinação da magnitude do deslocamento químico. Quanto maior a quantidade de ligações com átomos eletronegativos, mais positivo é o deslocamento químico do XPS. Os efeitos de estado final que ocorrem seguido à fotoemissão, como o relaxamento dos orbitais dos elétrons, polarização de íons circundantes e blindagem de vacâncias, geralmente são dominantes para influenciar a magnitude do deslocamento químico[81].

O espectro de XPS apresenta a distribuição do número de fotoelétrons detectados em função da sua energia cinética, onde podem ser observados diversos picos sobrepostos a um fundo (*background*). Esse fundo é devido aos processos de espalhamentos inelásticos múltiplos que alguns fotoelétrons são sujeitos antes de serem ejetados da amostra. Dessa forma, esses fotoelétrons de fundo perdem sua informação característica e para que haja a interpretação correta do espectro de XPS, esse fundo deve ser subtraído, e o método mais comumente utilizado é o de Shirley[83]. Os picos variam de acordo com o número quântico do nível de origem do fotoelétron.

A figura 31 apresenta um espectro típico de XPS para uma das amostras estudada neste trabalho (InSb não irradiado), onde podem ser observados diferentes níveis quânticos para um mesmo elemento. Por exemplo, neste espectro o In apresenta o seguintes níveis: $3s$, $3d$, $3p$ e $4d$. O pico $3d$ é um dubleto $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$, e o $3p$ é um dubleto $3p_{1/2}$ e $3p_{3/2}$. Essa separação ocorre devido ao acoplamento spin-órbita $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, onde \mathbf{L} é o momento angular orbital e \mathbf{S} é o momento angular de spin, resultando no momento angular total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. O nível eletrônico n e os números quânticos de momento angular orbital l , de momento angular de spin s e de momento angular total j , dos dubletos citados acima, estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Dubletos $3d$ e $3p$.

	n	l	s	j
$3p_{1/2}$	3	1	-1/2	1/2
$3p_{3/2}$	3	1	+1/2	3/2
$3d_{3/2}$	3	2	-1/2	3/2
$3d_{5/2}$	3	2	+1/2	5/2

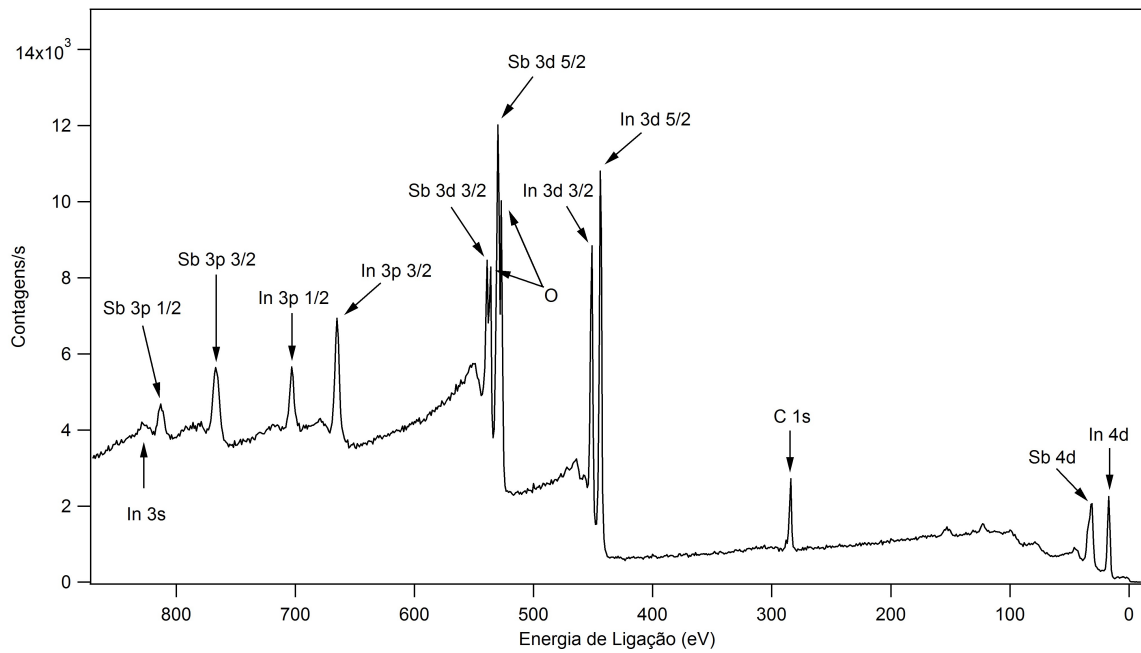


Figura 31: Espectro de XPS de InSb não irradiado.

2.2.6 Efeito Hall

O efeito Hall foi descoberto em 1879[84] por Edwin H. Hall, onde observou-se um potencial quando uma corrente elétrica passava através de uma amostra sob a ação de um campo magnético. A diferença de potencial observada era proporcional a corrente e ao campo magnético, mas na direção perpendicular de ambos. Dessa forma, foi possível determinar pela primeira vez o tipo (negativo ou positivo) dos portadores de carga em um condutor, bem como sua concentração. Desde então, medidas de efeito Hall tem sido utilizadas na caracterização das propriedades de transporte elétrico em metais e semicondutores. As vantagens desta técnica são: instrumentação simples (basicamente precisa-se de uma fonte de corrente, um voltímetro e um magneto de tamanho razoável), fácil interpretação e vasta variação dinâmica.

Considera-se uma amostra retangular (fig. 32) de comprimento c na direção x , largura l na direção y e espessura s na direção z .

Ao longo da amostra passa uma corrente elétrica I_x , com carga q , densidade dos portadores de carga n (número de portadores de carga por unidade de volume) e com velocidade de deriva v_x , na direção positiva de x . A corrente I_x é a densidade de corrente J_x vezes a área da seção transversal do condutor que é ls , e J_x é a densidade de carga nq

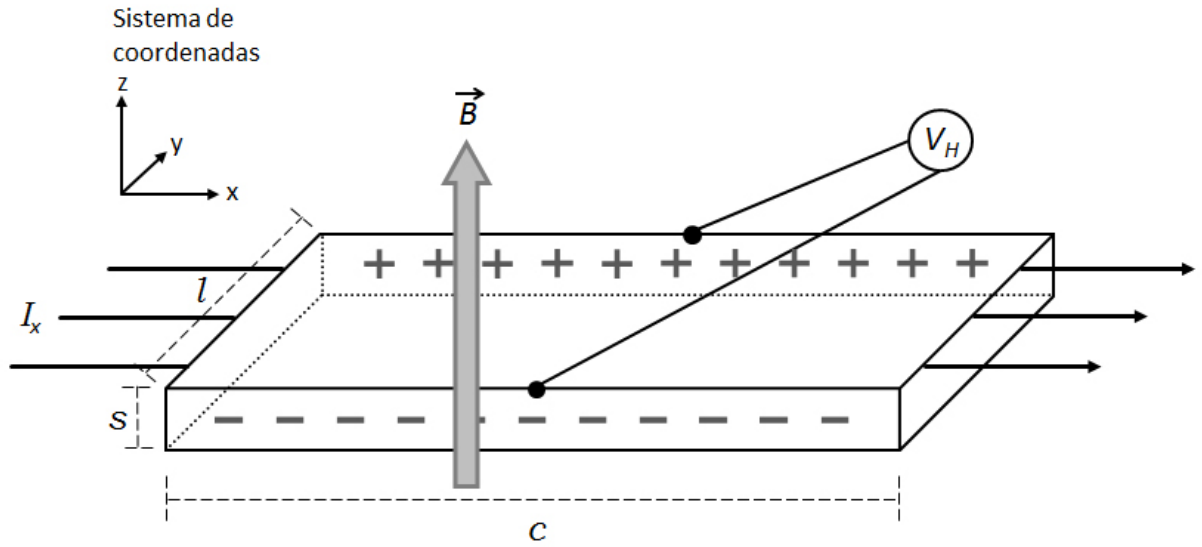


Figura 32: Geometria de campos e amostra no experimento de efeito Hall.

vezes a velocidade de deriva v_x , ou seja,

$$I_x = J_x l s = n q v_x l s. \quad (2.8)$$

A corrente I_x é causada pela aplicação de um campo elétrico E_x ao longo do comprimento do condutor. Como a corrente é proporcional ao campo, temos que

$$J_x = \sigma E_x, \quad (2.9)$$

onde σ é a condutividade do material.

Na presença de um campo magnético externo $\tilde{\mathbf{B}}$, a trajetória dos portadores de carga é alterada devido à força de Lorentz $q\tilde{\mathbf{v}} \times \tilde{\mathbf{B}}$, o que resulta na polarização das cargas do condutor, criando assim um campo elétrico transversal E_y . O equilíbrio é alcançado quando as forças elétrica e magnética têm igual magnitude. Assim,

$$E_y = v_x B_z, \quad (2.10)$$

onde E_y é o campo elétrico, chamado campo de Hall, na direção y e B_z o campo magnético na direção z .

Em um experimento, uma diferença de potencial é medida através da amostra, cha-

mada voltagem de Hall V_H , que está relacionada ao campo de Hall pela equação

$$V_H = - \int_0^l E_y dy = -E_y l. \quad (2.11)$$

Das equações 2.8, 2.10 e 2.11, obtém-se

$$V_H = - \left(\frac{1}{nq} \right) \frac{I_x B_z}{s}, \quad (2.12)$$

onde o termo no parênteses é conhecido como coeficiente de Hall R_H :

$$R_H = \frac{1}{nq}. \quad (2.13)$$

Este termo será positivo se os portadores de carga forem positivos, e negativo se os portadores de carga forem negativos, ou seja, a polaridade de V_H determina o tipo dos portadores de carga[85].

Os portadores de carga movem-se aleatoriamente em um semicondutor devido à agitação térmica, sofrendo diversas colisões, de tal forma que o deslocamento total médio do portador é nulo. Quando um campo elétrico é aplicado, os portadores continuam a mover-se aleatoriamente, porém é adicionada uma velocidade ao longo da direção do campo elétrico, conhecida como velocidade de arraste (*drift*). A constante de proporcionalidade entre a velocidade de arraste dos portadores e o campo elétrico que os coloca em movimento é chamada de mobilidade μ .

2.2.6.1 Método de Van der Pauw

A mobilidade e a densidade superficial de cargas em um determinado material são determinadas por uma combinação de medidas de resistividade e de efeito Hall, e o método de Van der Pauw concilia estas duas medidas. Neste método, é necessário que se façam contatos ôhmicos, suficientemente pequenos, nas quatro pontas da amostra, sendo esta um filme de espessura homogênea, sem apresentar discontinuidades.

Para o experimento deste trabalho foram montados suportes para as amostras (fig. 33) que se adaptassem ao sistema que se encontra no Laboratório de Microeletrônica (L μ E) do IF-UFRGS. Os suportes foram impressos em placas de circuito e desenhados de tal forma que tivessem quatro pontas onde são soldados fios de cobre esmaltados com 0,3 mm de espessura. A amostra é colocada no centro e, utilizando a outra extremidade dos fios

de cobre, são feitos contatos com cola prata nos vértices da amostra.

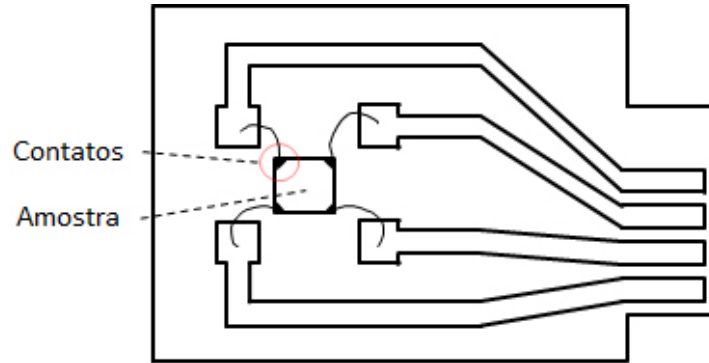


Figura 33: Figura esquemática dos suportes montados para as medidas de efeito Hall utilizando o método de Van der Pauw.

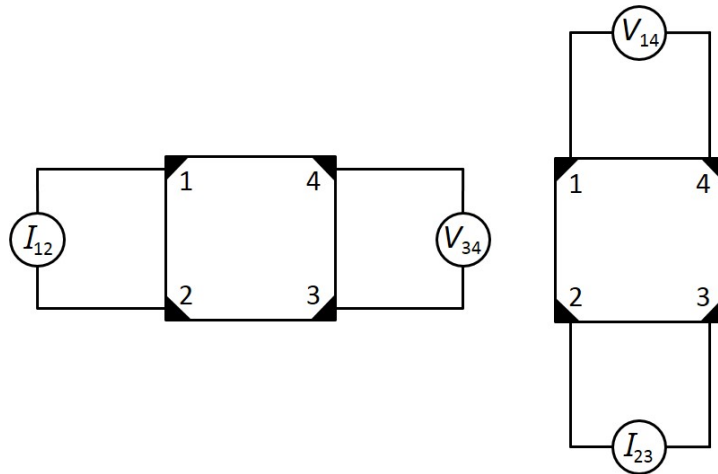


Figura 34: Representação esquemática das medidas de efeito Hall utilizando o método de Van der Pauw.

Uma corrente elétrica I_{12} é aplicada entre os contatos 1 e 2 e é medida a tensão V_{34} entre os contatos 3 e 4; em seguida a corrente elétrica I_{23} é aplicada entre os contatos 2 e 3 e é medida a tensão V_{14} entre os contatos 1 e 4 (fig. 34). Desta forma obtém-se as duas resistências características:

$$R_A = \frac{V_{34}}{I_{12}} \qquad R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}}. \qquad (2.14)$$

Para as medidas de efeito Hall é aplicado um campo magnético perpendicular, uma corrente elétrica I entre os contatos 1 e 3 e a seguir medida a tensão V_H entre os contatos

2 e 4. Assim, obtém-se a densidade de portadores n_S dada por:

$$n_S = \frac{IB}{q|V_H|}. \quad (2.15)$$

E a mobilidade dos portadores, dada por:

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_S IB} = \frac{1}{qn_S R_s}, \quad (2.16)$$

onde $R_S = \rho/d$ é a resistência do filme fino, sendo ρ a resistividade do material e d a espessura do filme.

O aparato experimental é composto por uma fonte de corrente (6 A) para campo magnético B (3280 Gauss) modelo EMG18134, um voltímetro digital modelo Keithley 182 e uma fonte de corrente modelo Keithley 220.

2.2.7 Fotoluminescência

Fotoluminescência, do inglês *photoluminescence* (PL) é uma técnica de espectroscopia óptica muito importante na investigação da estrutura eletrônica, ambas intrínseca e extrínseca, de materiais semicondutores e semi-isolantes[73]. O fenômeno consiste, basicamente, na absorção de energia pelo material, em um processo chamado foto-excitação, e subsequente emissão de luz pelo mesmo, podendo extrair-se um bom conjunto de informações sobre suas propriedades ópticas. Quando as medidas são feitas em regime de baixas temperaturas, como por exemplo quando as amostras são resfriadas à temperatura de He líquido, o espectro de fotoluminescência pode dar excelentes informações sobre a pureza e a qualidade cristalina do material, bem como a concentração de impurezas, defeitos e a banda proibida de semicondutores.

O processo em semicondutores se dá do seguinte modo, quando iluminado por uma fonte de luz no qual a energia do fóton é maior que a energia da banda proibida E_g do material, elétrons são promovidos à banda de condução, deixando lacunas na banda de valência. Quando um par elétron-lacuna se recombina, é emitido um fóton que tem comprimento de onda característico do material. Assim, é formado um espectro da luz emitida, de onde é extraída toda a informação sobre a estrutura eletrônica. No processo à baixas temperaturas, um fóton é absorvido para então criar um par elétron-lacuna. Então os elétrons (lacunas) rapidamente termalizam para baixo (cima) da banda de condução (valência) por emissão de fônons. Por essa razão, geralmente a luminescência não é

observada acima da energia de banda proibida. Uma vez que, tanto o elétron como a lacuna estejam relaxados, ambos podem se ligar formando um excíton.

As medidas experimentais de PL foram realizadas no LII. O aparato experimental (fig. 35) de PL é inteiramente montado em uma mesa óptica onde se encontra um sistema adquirido da empresa ACTON, que consiste de um laser de argônio Melles Griot 35 IMA 421-120 que emite em 488 nm, um monocromador, um sistema eletrônico que conecta o monocromador a um computador, um sensor CCD PIXIS 256BR UV onde as medidas são coletadas e um medidor de potência COHERENT modelo Fieldmaster power energy meter 33-0506 que mede a densidade de potência que incide na amostra[86].

A amostra é colocada no porta amostra de modo que o feixe incidente esteja a um ângulo de 60° com a normal, evitando assim que o feixe refletido incida no monocromador. Na entrada do monocromador é usado um filtro passa baixa UV, usado para bloquear comprimentos de onda menor que 510 nm. Dentro do monocromador há um arranjo de espelhos e grades de difração usados para decompor o espectro de luminescência da amostra.

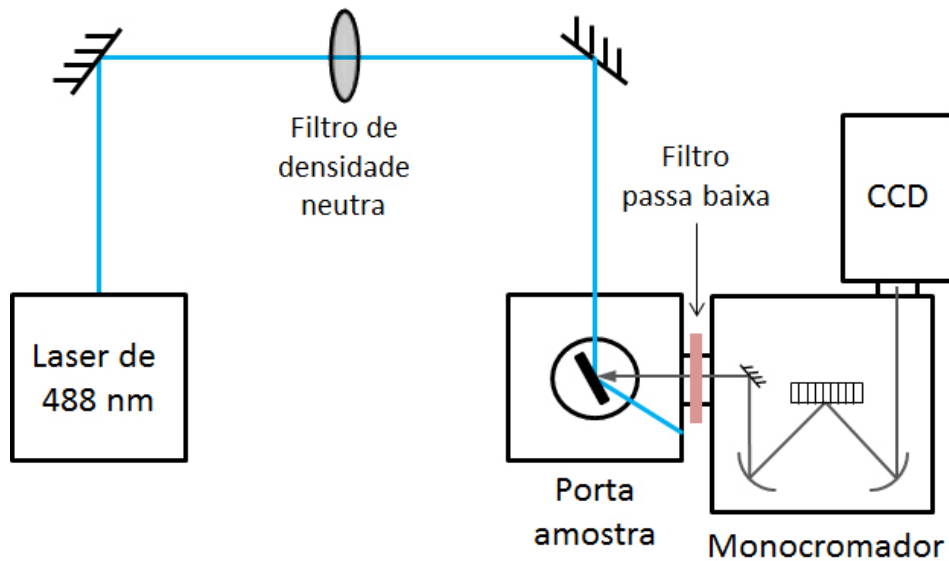


Figura 35: Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado em fotoluminescência.

3 Resultados e Discussões

Neste capítulo, são apresentados os resultados deste trabalho. As análises aqui feitas são parte de um estudo sistemático da estrutura e das propriedades elétricas e eletrônicas de antimonetos, em particular o InSb, quando submetidos à irradiação iônica. Como visto na seção 1.3, a irradiação iônica leva esses materiais a desenvolverem uma estrutura porosa aumentando suas espessuras e áreas superficiais significativamente.

As amostras estudadas neste trabalho são: InSb (x nm)/SiO₂/Si, onde x varia de 20 à 300 nm, fabricadas por *sputtering*; InSb (400 nm)/GaAs fabricada por MBE; e InSb *bulk*. Por simplicidade as amostras serão chamadas de InSb-MBE; InSb-Sput (com espessura de 75 nm); InSb (x nm), onde $x=20, 50, 75, 100, 200$ e 300 nm; e InSb-*bulk*. Todas as amostras foram submetidas à irradiação iônica com íons de Au⁷⁺ com energia 17 MeV, à temperatura ambiente, com fluências variando entre 5×10^{10} e 1×10^{15} cm⁻². A tabela 5 apresenta um esquemático das amostras estudadas e as respectivas técnicas utilizadas.

Tabela 5: Relação de técnicas experimentais e amostras utilizadas neste trabalho.

	TEM	MEV	XRD	GIXRD	RBS	XPS	Efeito Hall	PL
InSb <i>bulk</i>	X							
InSb-MBE		X	X				X	X
InSb-Sput		X	X		X			
InSb (x nm)	X	X	X	X	X	X		

Os resultados estão divididos em três tipos de caracterização: estrutural, eletrônica e elétrica. Na seção 3.1 são apresentados os resultados da caracterização estrutural: os efeitos da irradiação a baixas fluências com imagens de TEM na subseção 3.1.1, a evolução dos poros de acordo com o aumento da fluência de irradiação com imagens de MEV na subseção 3.1.2, a análise da cristalinidade com padrões de XRD e GIXRD na subseção 3.1.3 e a análise da composição elementar com espectros de RBS na subseção 3.1.4. A seção 3.2 apresenta a caracterização eletrônica da superfície com medidas de XPS. Na seção 3.3 são

apresentados os resultados da caracterização elétrica da amostra de InSb/GaAs; medidas de efeito Hall na subseção 3.3.1 e curvas de PL na subseção 3.3.2.

3.1 Irradiações e Caracterização Estrutural

3.1.1 Irradiação a baixas fluências

As imagens de TEM das amostras não-irradiada e com baixa fluência foram feitas com InSb *bulk* pois este material como-feito é cristalino e favorece a preparação de amostras. A figura 36 apresenta uma imagem de TEM da amostra de InSb *bulk* antes de ser submetida à irradiação, preparada pelo método convencional, e é possível observar que o material é cristalino. A região mais clara é visivelmente amorfa por causa do método de preparação.

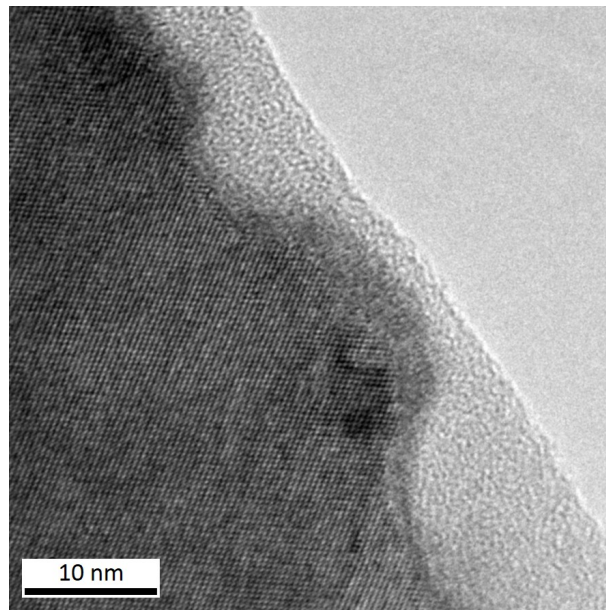


Figura 36: Imagem de TEM para a amostra de InSb-*bulk* não irradiada.

A figura 37a apresenta a imagem de TEM para a amostra de InSb *bulk* irradiada com fluência $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Diferente do que é observado para InP e GaP[87], irradiação iônica não causa amorfização do InSb cristalino, seja no regime de perda de energia eletrônica ou nuclear. No entanto, o material apresenta defeitos estendidos (*dislocation loops*) e pequenas cavidades esféricas, indicados em 1 e 2, respectivamente. Em materiais como *a*-Ge e *a*-Si[43], irradiados com íons de Au com 185 MeV e esta mesma fluência, há a formação de *ion tracks*, sendo possível enxergar os efeitos individuais dos íons sem que ocorra uma sobreposição (*overlap*). No InSb o *ion track* não é visível para TEM pois para tal ele deveria ser amorfo numa matriz cristalina ou vice-versa, ou possuir uma

densidade muito diferente da matriz. A figura 37b mostra uma magnificação da região marcada, indicando que o material apresenta estrutura cristalina, ou seja, a irradiação produz defeitos na estrutura cristalina, sem amorfizar completamente o material.

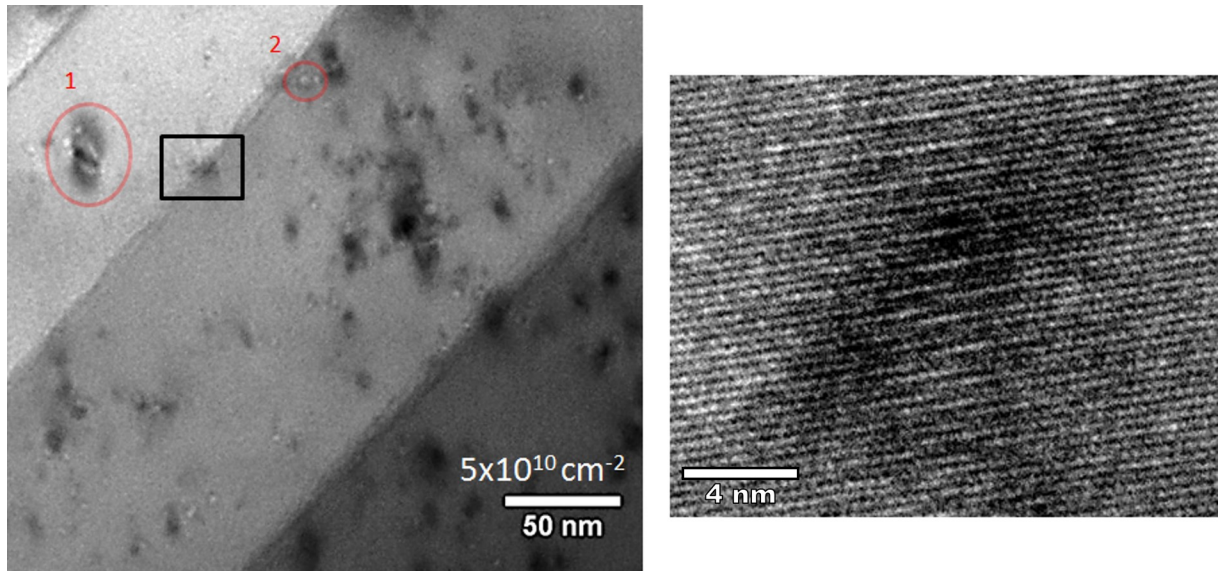


Figura 37: Imagem de TEM para a amostra de InSb-*bulk* submetida a irradiação iônica com fluência $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. (a) Os números 1 e 2 indicam, respectivamente, defeitos estendidos e pequenas cavidades esféricas. (b) Magnificação da região indicada.

3.1.2 Evolução dos poros com o aumento da fluência

A figura 38 apresenta imagens obtidas por MEV para amostras de InSb-MBE em função da fluência irradiada. Note que cada quadro apresenta sua própria barra de escala para melhor visualização. A amostra como-feita apresenta um filme de InSb com $\sim 400 \text{ nm}$ de espessura. Com o aumento do valor da fluência de irradiação a amostra apresenta um aumento significativo na espessura, chegando a $\sim 4,5 \mu\text{m}$ para a fluência $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Isso representa um aumento de $\sim 11,5$ vezes da espessura inicial.

A figura 39 apresenta em escala as mesmas figuras anteriores para uma melhor visualização do aumento relativo das espessuras. Nota-se que, em comparação com as figuras 12 e 13 na seção 1.3, o valor de saturação para a espessura não é atingido com os parâmetros de irradiação utilizados, porém este não é o escopo deste trabalho e valores mais altos de fluência se tornam difíceis de obter devido ao longo tempo de irradiação e as limitações dos equipamentos utilizados nesse estudo.

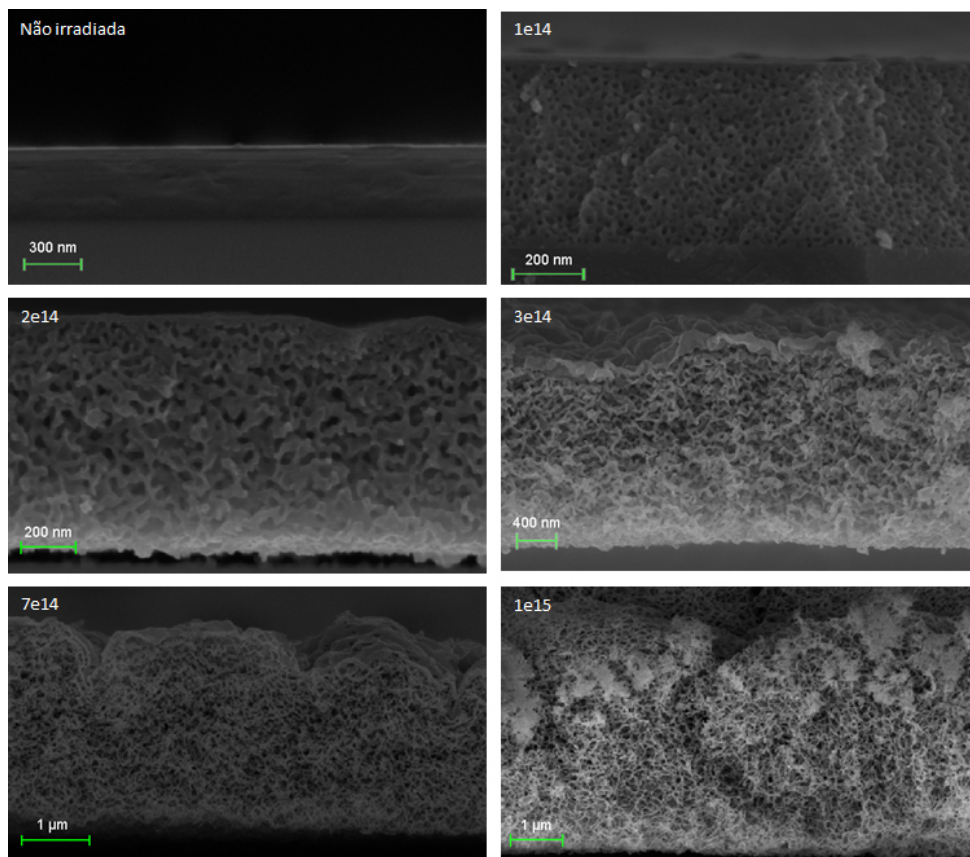


Figura 38: Imagens de MEV obtidas para a amostra de InSb-MBE submetida a diversas fluências de irradiação.

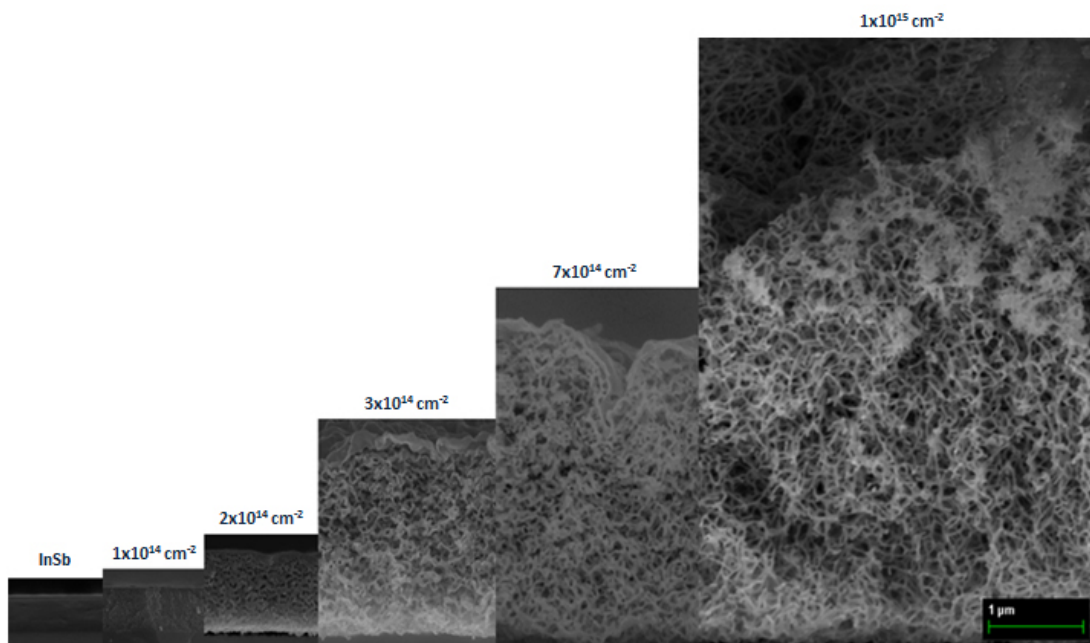


Figura 39: Evolução das espessuras da amostra de InSb-MBE em função da fluência de irradiação.

Como mostrado na figura 37, cada íon que atravessa o filme de InSb gera defeitos na estrutura cristalina e pequenas cavidades aproximadamente esféricas ao longo da sua trajetória. Com o aumento da fluência, a estrutura passa por diversos estágios, de uma estrutura compacta (como-feita) até uma estrutura totalmente porosa semelhante a uma rede de nanofios interligados, como mostrado na figura 40.

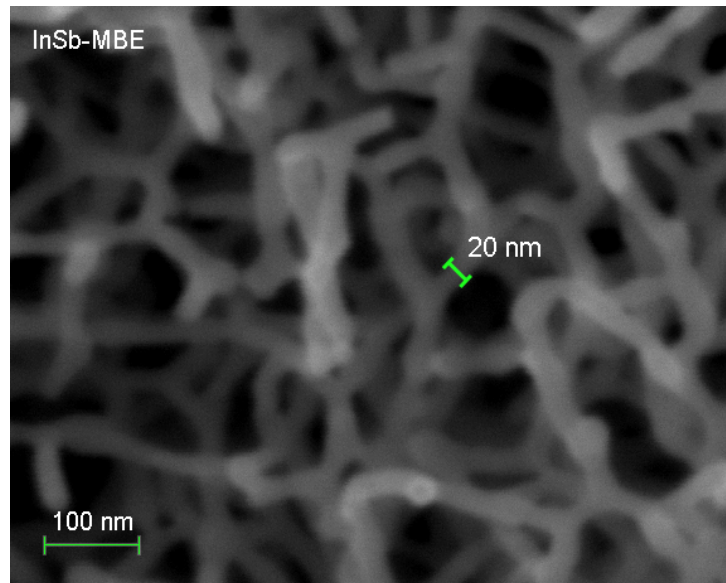


Figura 40: Imagem de MEV da amostra de InSb-MBE irradiada com fluência $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Similar à amostra anterior, a figura 41 apresenta as imagens obtidas por MEV para as amostras de InSb-Sput em função da fluência irradiada. Da mesma forma, as amostras apresentam a expansão característica destes semicondutores submetidos à irradiação iônica. Entretanto, o aumento no valor da espessura é mais rápido do que para a amostra de InSb-MBE, ou seja, precisa de uma fluência menor para alcançar a porosidade semelhante à obtida nos filmes depositados por MBE.

A figura 42 mostra a magnificação da amostra irradiada com fluência $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, onde os nanofios são também aproximadamente uniformes com valor de diâmetro de $\sim 28 \text{ nm}$. É importante salientar que o diâmetro dos nanofios parece saturar em $\sim 20\text{-}30 \text{ nm}$ e esse valor não diminui significativamente mesmo para as amostras irradiadas com as mais altas fluências.

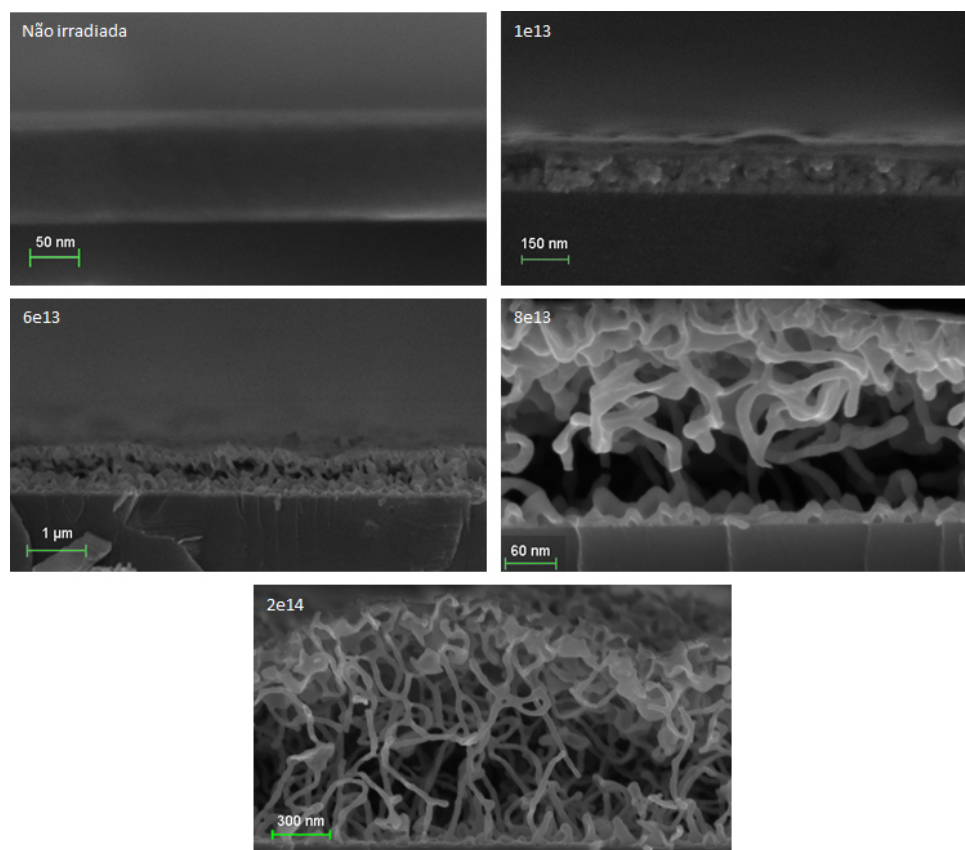


Figura 41: Imagens de MEV obtidas para a amostra de InSb-Sput submetida a diversas fluências de irradiação.

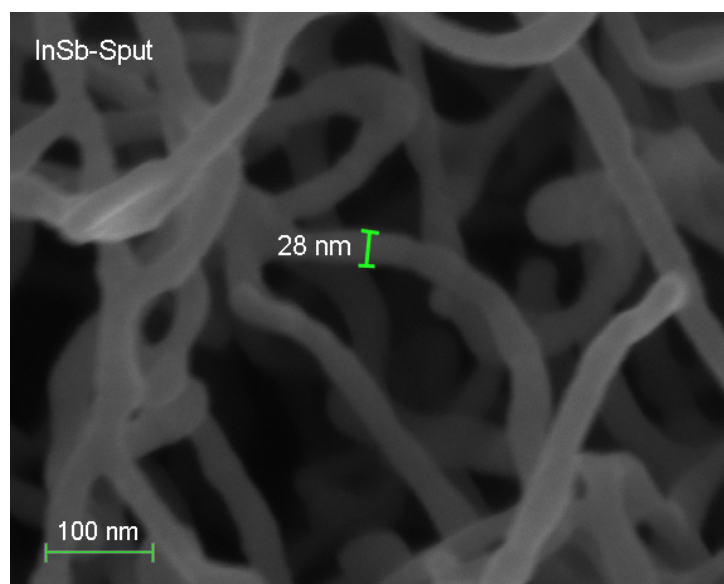


Figura 42: Imagem de MEV da amostra de InSb-Sput irradiada com fluência $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

A figura 43 apresenta diferentes magnificações da imagem de TEM da amostra de InSb (fabricada por *sputtering*) irradiada com fluência $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Para o preparo dessa amostra foi realizada uma raspagem do filme poroso e este, misturado com etanol. Dessa

solução, uma gota é depositada diretamente sobre uma grade de carbono Holey Carbon[®]. Na parte superior da figura é possível identificar o material poroso, em uma estrutura de um emaranhado de nanofios, típico das amostras irradiadas com altas fluências. A parte inferior apresenta parte de um desses nanofios, no qual é evidente a estrutura policristalina. Os nanocristais são randomicamente orientados, estendem-se por toda a superfície do nanofio e possuem, aproximadamente, 5 nm de diâmetro.

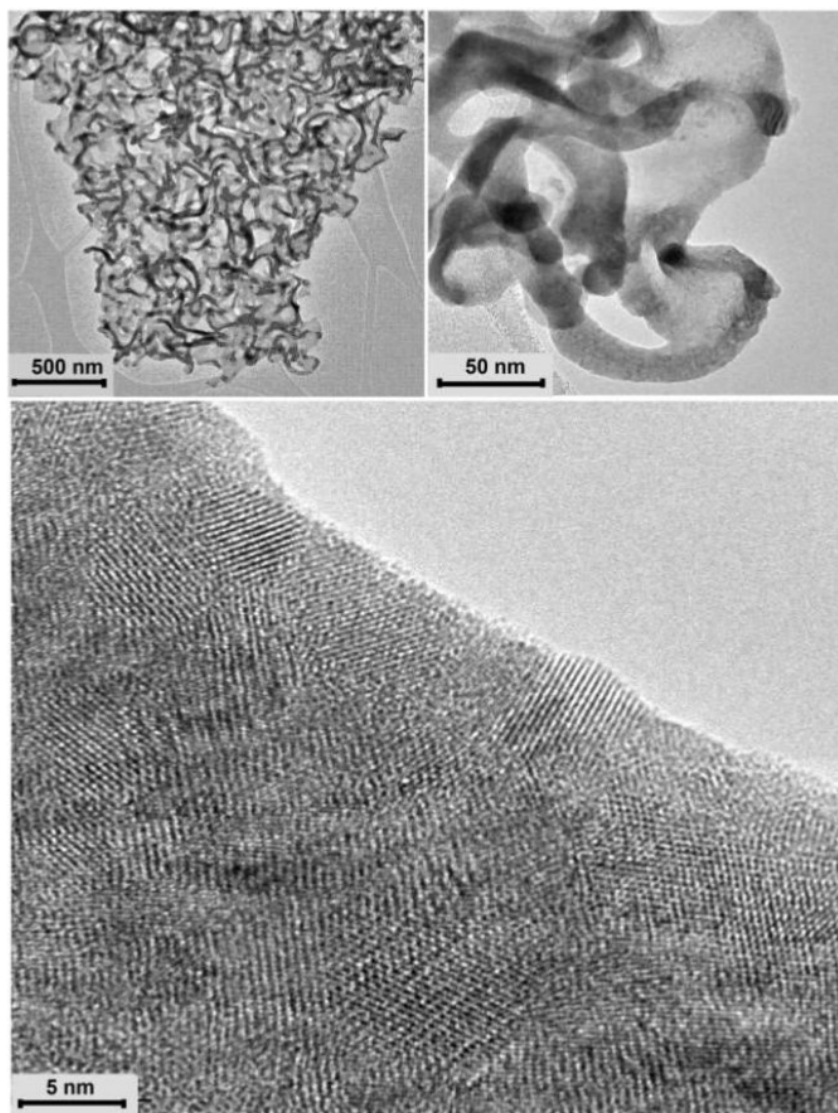


Figura 43: Imagem de TEM da amostra de InSb(75 nm)/Si submetida a irradiação iônica com fluência $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

As amostras de InSb-MBE e InSb-Sput apresentam estruturas similares com características muito próximas, como o diâmetro dos nanofios, porém cada uma necessita de uma quantidade diferente de íons para que se consiga uma mesma expansão relativa do filme. Isso ocorre pois a amostra fabricada por *sputtering* apresenta muitos defeitos estruturais já no estado como-feita, diferente da amostra *bulk* ou InSb-MBE que são mo-

nocrystalinas antes da irradiação. A figura 44 mostra uma comparação entre imagens das duas amostras para a mesma fluência de irradiação, $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, confirmando a diferença de expansão entre elas. As imagens possuem escalas diferentes e as espessuras das amostras como-feitas também são diferentes.

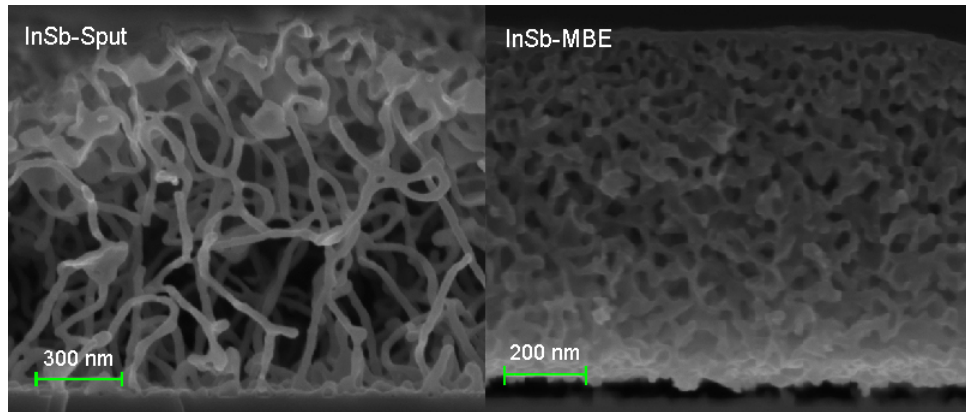


Figura 44: Comparação entre a porosidade induzida por irradiação iônica em amostras de InSb-MBE e InSb-Sput irradiadas com fluência $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

O gráfico 45 apresenta o aumento relativo das espessuras das amostras em função da fluência. A amostra de InSb-Sput tem um crescimento no valor da espessura mais acelerado do que na amostra de InSb-MBE. A porosidade se dá mais facilmente (exige menor densidade de energia depositada) nas amostras de InSb-Sput do que nas amostras de InSb-MBE, em razão da grande quantidade de defeitos estruturais existentes nas amostras fabricadas por *sputtering*. Esses defeitos facilitam o surgimento e evolução dos poros com o aumento da fluência.

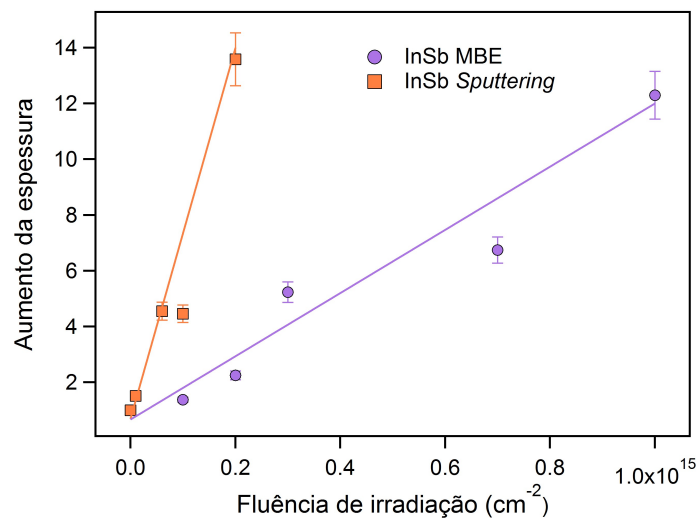


Figura 45: Crescimento relativo das espessuras das amostras de InSb-MBE e InSb-Sput em função da fluência irradiada.

A figura 46 apresenta as imagens de MEV para as amostras de InSb (x nm) onde x é a espessura do filme que varia entre 20 e 300 nm, e a figura 47 o aumento da espessura do filme poroso em relação ao não-irradiado. Na amostra de InSb (20 nm) a espessura do filme é comparável ou até menor do que a espessura de saturação dos nanofios logo, apesar da amostra adquirir uma textura na superfície, não fica evidente a formação de nanofios.

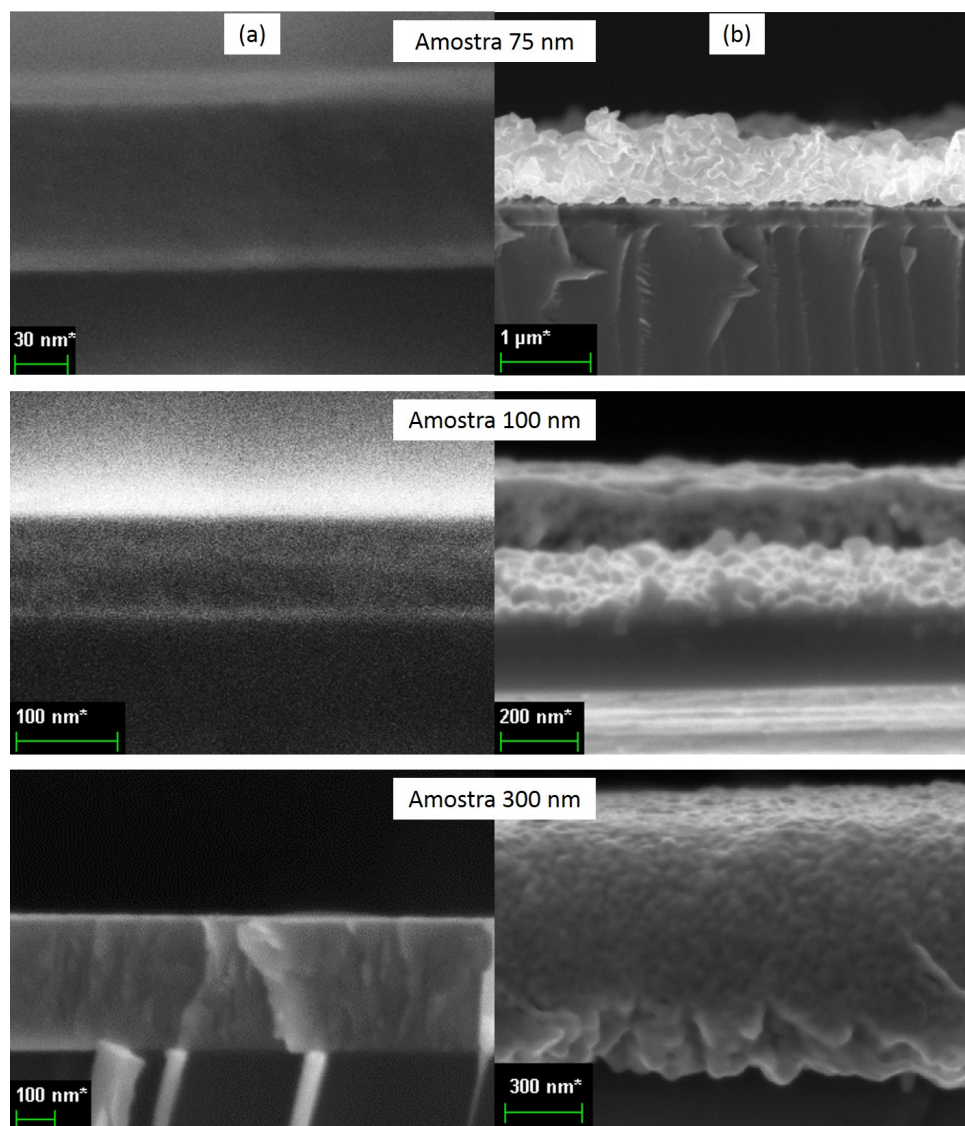


Figura 46: Imagens de MEV das amostras de InSb (x nm) com diferentes espessuras, (a) não irradiada e (b) irradiada com fluência $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

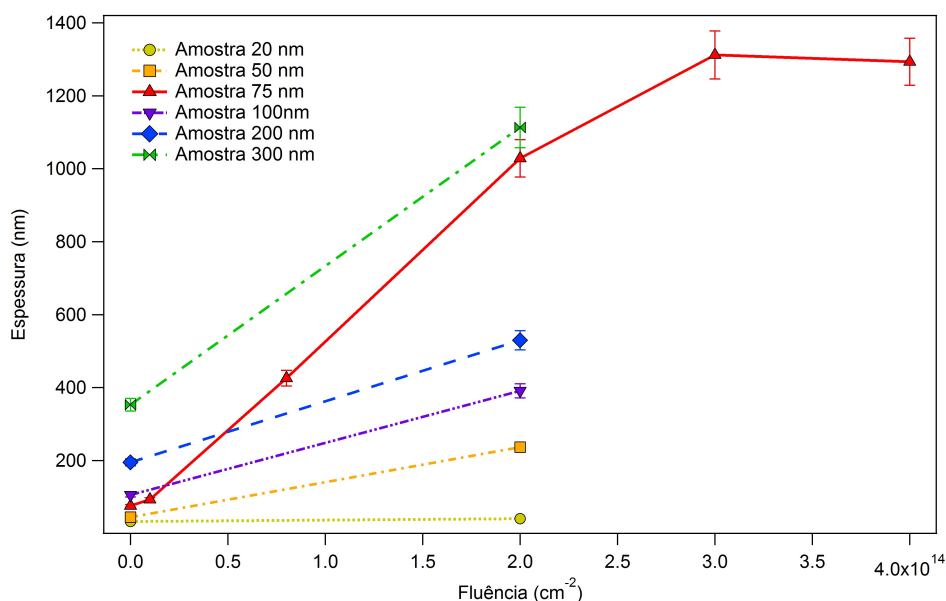


Figura 47: Crescimento relativo das espessuras das amostras de InSb (x nm) em função da fluência irradiada.

3.1.3 Análise estrutural por XRD e GIXRD

A figura 48 apresenta as medidas de XRD obtidas para a amostra de InSb-MBE submetida a diferentes fluências de irradiação. Inicialmente, a amostra como-feita apresenta na sua estrutura o GaAs(111) e o InSb (200) ortorrômbico. Como visto na seção 1.2, a fase preferencial de crescimento no InSb é a *zincblende*, sendo a ortorrômbica uma fase menos estável que cresce sob determinadas condições de pressão e temperatura. Visto que a técnica de deposição de filmes MBE possui parâmetros controlados, como alta temperatura, para limitar os níveis de impurezas indesejadas, o crescimento do filme de InSb ocorreu na fase ortorrômbica.

Com o aumento da fluência de irradiação o GaAs amorfiza[88, 89], diminuindo consideravelmente a amplitude do pico de difração correspondente à fase cristalina *zincblende*. A estrutura ortorrômbica do InSb começa a apresentar distorções na rede, que levam a um *stress* do parâmetro de rede seguido de um relaxamento e por um *stress* novamente e assim sucessivamente, levando à flutuações. À partir de uma certa fluência ($\sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), é possível observar o surgimento de picos relativos ao InSb *zincblende* (aproximadamente nos ângulos 24, 39 e 46).

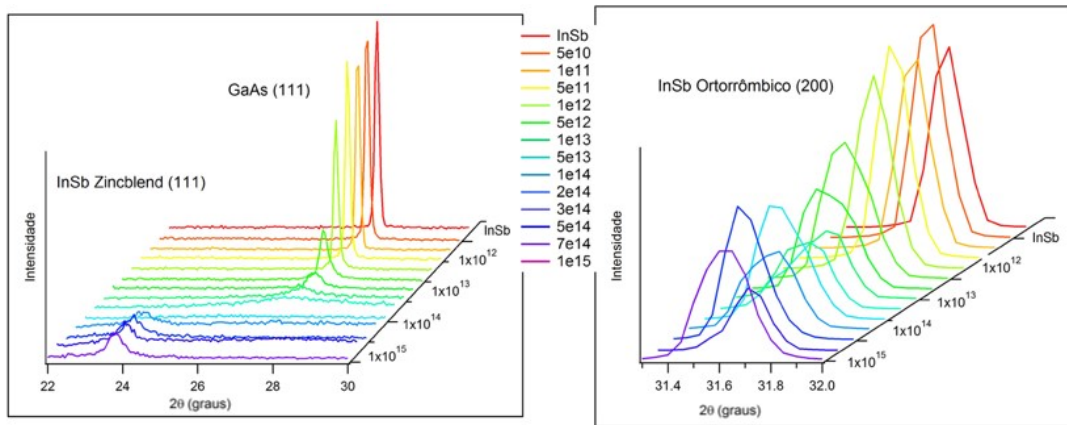


Figura 48: Medidas de XRD para as amostras de InSb-MBE submetida a diferentes fluências de irradiação.

O aumento da fluência também leva a outros efeitos, como o surgimento de picos nos ângulos $2\theta \approx 27,5^\circ$ e $\approx 50^\circ$, de acordo com a figura 49. Picos nesta posição sugerem a formação de nanocristais de Sb metálico ou de Sb_2O_3 . Nas medidas de RBS, na subseção 3.1.4, há visivelmente a presença de oxigênio, e nas medidas de XPS, na seção 3.2, há visivelmente a presença de óxido de Sb. A imagem de TEM da figura 43 apresenta a formação de nanocristais de Sb que estão distribuídos nos próprios nanofios de InSb. Os resultados de medidas elétricas mostrados na seção 3.3 corroboram tais observações.

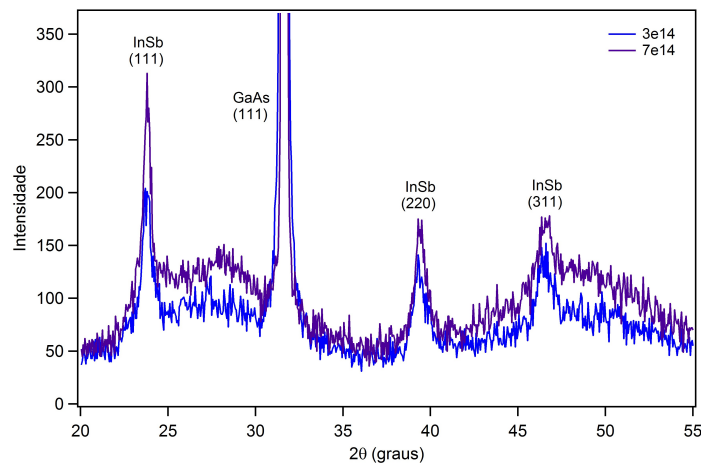


Figura 49: Medidas de XRD para as amostras de InSb-MBE submetida a diferentes fluências de irradiação.

A figura 50 mostra as medidas de XRD obtidas para a amostra de InSb-Sput para diferentes fluências de irradiação. A amostra não-irradiada apresenta uma estrutura amorfa e com o aumento da fluência os picos correspondentes ao InSb *zincblende* tornam-se proeminentes, como mostrado na figura 50, indicando uma mudança na estrutura da amostra, que era amorfa ao ser fabricada e adquire uma estrutura policristalina após a irradiação

iônica. Nestas amostras também surgem picos que sugerem a formação dos nanocristais de Sb metálico ou de Sb_2O_3 , cuja amplitude aumenta com o aumento da fluência, semelhante ao observado nas amostras de InSb-MBE.

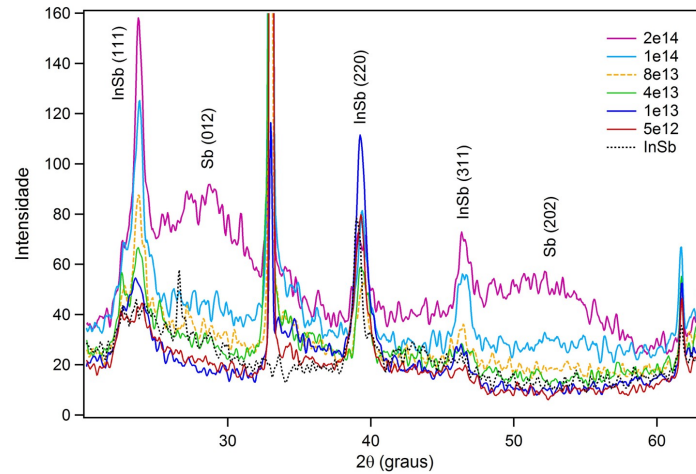


Figura 50: Medidas de XRD para as amostras de InSb-Sput submetida a diferentes fluências de irradiação.

A análise de GIXRD foi realizada na amostra InSb (75 nm) irradiada com diversas fluências e os padrões de difração são apresentados da figura 51. O filme não irradiado e irradiado com fluência $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ são amorfos e para as fluências maiores que $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ o filme de InSb se torna policristalino com uma fase *zincblende* (mais estável). Com o aumento da fluência, os picos de difração aumentam em amplitude e diminuem em largura, indicando um aumento no tamanho dos cristalitos. A amplitude relativa dos picos confirma a natureza policristalina dos filmes porosos de InSb, após irradiação com fluência suficiente (fig. 43), e sugere que os cristalitos são orientados randomicamente. A contribuição da fase amorfa diminui com o aumento da fluência de irradiação.

A figura 52 apresenta os padrões de difração para as amostras de InSb (x nm), não irradiada e irradiada com fluência $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. As amostras com filmes de espessura de 20, 50 e 75 nm são amorfas e com o aumento da espessura o InSb se torna policristalino com fase *zincblende*. A saliência do lado esquerdo do pico de direção (111) sugere a formação de Sb_2O_3 ou Sb metálico. Após a irradiação a amplitude relativa dos picos de difração se altera, acompanhada de um aumento na largura a meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) de cada pico consistente com a redução do tamanho dos cristalitos.

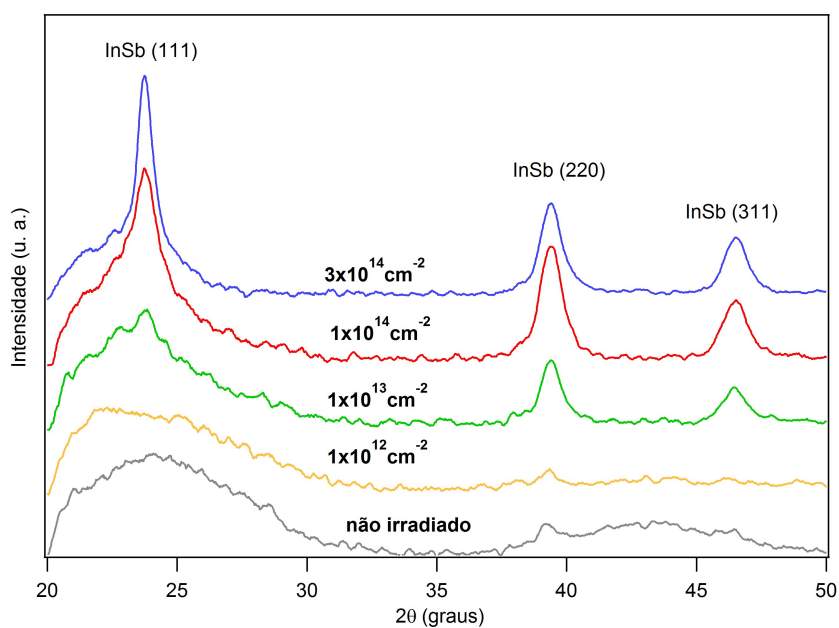


Figura 51: Medida de GIXRD da amostra de InSb (75 nm), não irradiada e irradiada com diferentes fluências de irradiação. As curvas estão deslocadas no eixo y para uma melhor visualização.

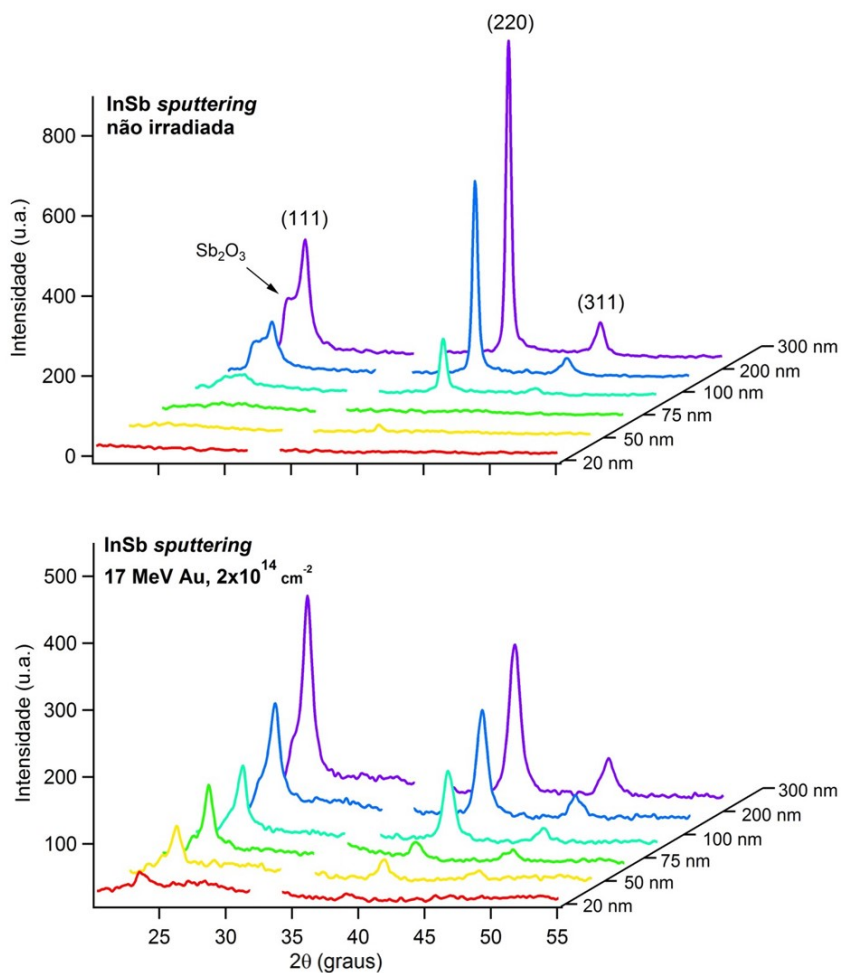


Figura 52: Medidas de XRD para as amostras de InSb (x nm) com diferentes espessuras, não irradiada (acima) e irradiada (abaixo).

Essas mudanças acontecem por causa da energia depositada pelos íons de Au com os quais o InSb foi irradiado. Como descrito anteriormente na seção 1.4, a irradiação iônica tem um efeito semelhante ao de um tratamento térmico. Vale ressaltar que, no caso da irradiação com íons de Au a 17 MeV, os íons atingem uma profundidade muito maior que a espessura dos filmes, sendo que somente a energia depositada ao longo da trajetória dos íons é que influencia as características do material. A figura 53 mostra o efeito deste tratamento feito no vácuo por uma hora e com temperaturas de 150°C, 250°C e 350°C, na amostra InSb (100 nm), e os resultados confirmam um aumento na amplitude dos picos de difração em função do aumento da temperatura do tratamento térmico, indicando o aumento do tamanho dos cristalitos.

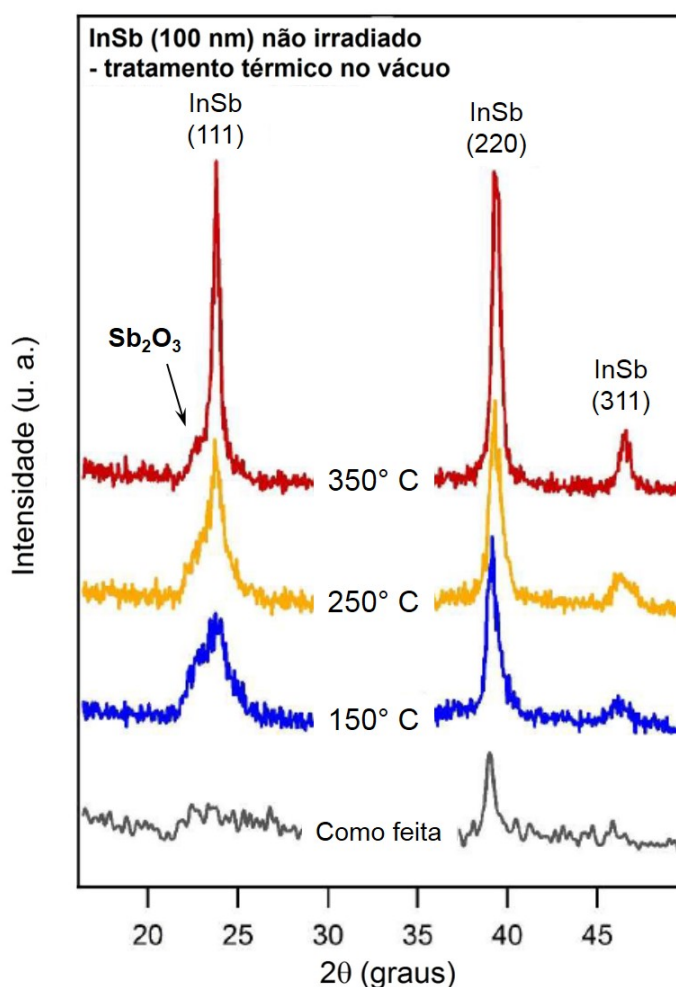


Figura 53: Medidas de XRD para as amostras de InSb (100 nm) submetidas à tratamento térmico com temperaturas de 150°C, 250°C e 350°C. As curvas estão deslocadas no eixo y para uma melhor visualização.

3.1.4 Análise da composição elementar por RBS

A composição atômica das amostras foi investigada por RBS, cujas medidas foram realizadas com energia de 1500 eV, nas amostras de InSb (x nm). Os resultados obtidos são apresentados na figura 54. Antes da irradiação, os espectros de RBS possuem picos bem definidos e bordas íngremes, e após a irradiação, essas bordas apresentam uma declividade. Como observado por MEV, o aumento na espessura do filme é acompanhado do aumento da porosidade da amostra, ou seja, a diminuição na densidade global* é indicada pelo aumento da declividade, na figura 54a. Esse alargamento acontece devido ao aumento da dispersão em energia, conhecido como *stragglings*, a medida que a partícula alfa atravessa a matéria. O *stragglings* pode ser induzido tanto pela rugosidade do material irradiado quanto pela porosidade. In e Sb aparecem como um pico único, devido às duas massas atômicas serem muito semelhantes.

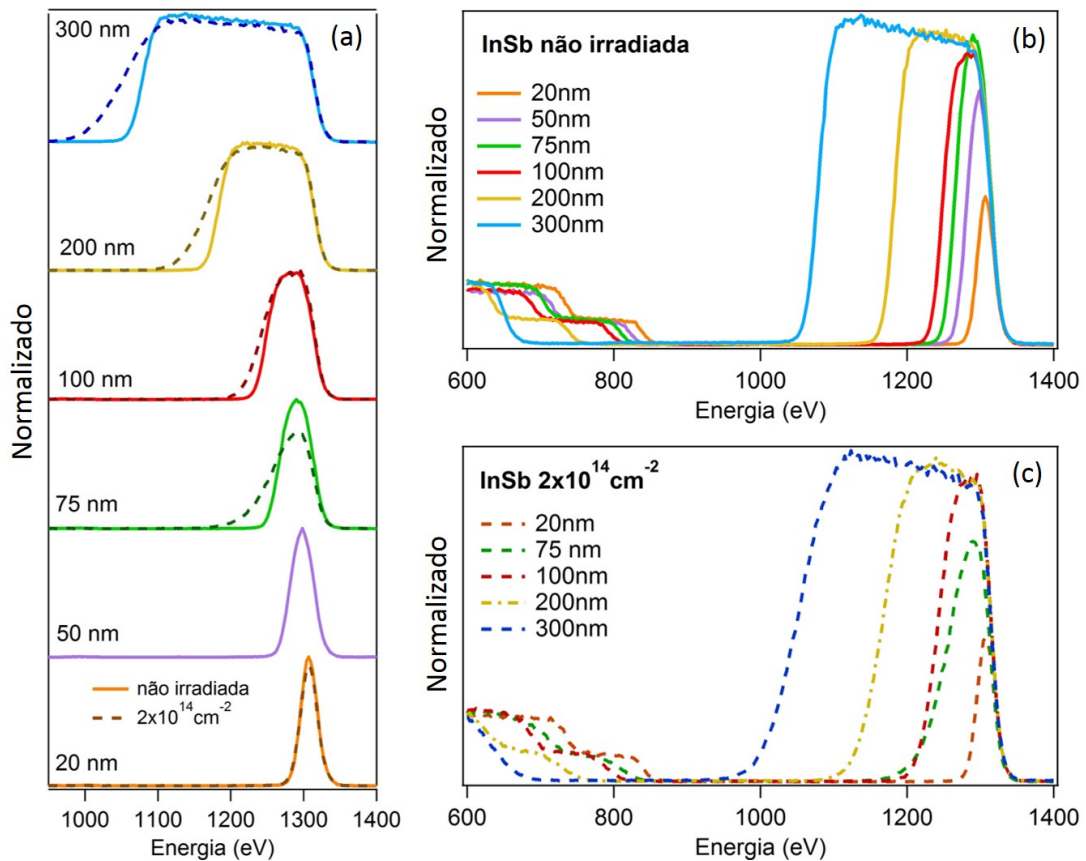


Figura 54: Espectros de RBS para as amostras InSb (x nm) antes e depois da irradiação com íons de Au⁺⁷ com energia 17 MeV e fluência $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. (a) Comparação entre as amostras não irradiadas e irradiadas. Comparação direta entre as amostras com diferentes espessuras (b) não irradiadas e (c) irradiadas.

* *Densidade global*: quantidade de massa do material dividido pelo volume ocupado por essa massa. *Densidade local*: a densidade do material que para o InSb é $5,78 \text{ g/cm}^3$

A figura 55 apresenta uma comparação entre os espectros de RBS das amostras de InSb (x nm), não irradiadas (esquerda) e irradiadas (direita), e a simulação realizada no programa SIMNRA[90]. No SIMNRA é possível indicar que a amostra é porosa para um cálculo correto do *straggling* e, para tal, o programa leva em consideração alguns aspectos teóricos acerca dos materiais porosos[91]:

- Poros são ocos, ou seja, não possuem nenhum material e conseqüentemente não possuem *stopping power* tampouco perda de energia.
- Poros são tridimensionais e possuem forma esférica.
- Poros são pequenos, onde pequeno significa que a mudança no *stopping power* através do diâmetro do poro seja suficientemente pequena.
- Poros são distribuídos randomicamente sem uma ordem a curto ou longo alcance.
- Poros são permitidos a se sobreporem e formarem redes de porosidade interligadas.

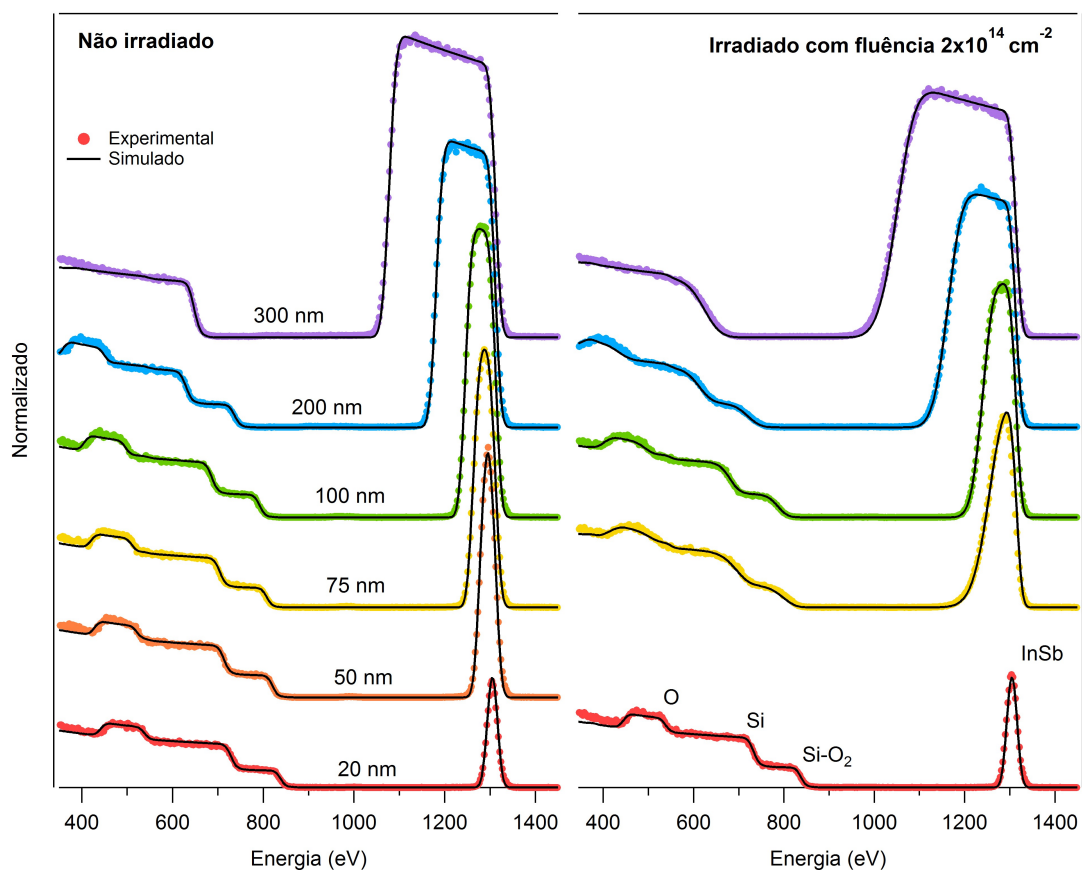


Figura 55: Comparação dos espectros de RBS para as amostras InSb (x nm), experimental e simulado no programa SIMNRA. As curvas estão deslocadas no eixo y para uma melhor visualização.

O resultado da simulação é muito próximo à curva experimental e a tabela 6 apresenta os principais parâmetros obtidos. A partir dos espectros simulados é possível estimar a composição atômica das amostras, bem como porosidade, *stragglings* e espessura dos filmes. Nesse caso, porosidade significa a fração de volume dos poros. A espessura do filme, no RBS, é dada em unidades de 10^{15} átomos/cm², pois não há informação sobre a densidade verdadeira dos filmes depositados por *sputtering*. O melhor ajuste, para as amostras irradiadas, foi obtido levando em consideração o *stragglings* e a porosidade, pois ambos são altamente correlacionados e produzem efeitos semelhantes, assim o valor do *stragglings* foi mantido constante (100×10^{15} átomos/cm²) e foram observadas mudanças na espessura e porosidade. Desta forma, podemos avaliar a porosidade dos filmes para uma dada fluência de irradiação em função da espessura do filme.

A área do pico correspondente ao In e ao Sb não é afetada pela irradiação, mas o aumento na porosidade produz um aumento do *stragglings*, como consequência da rugosidade da superfície e da interface. Há uma mudança significativa na altura relativa desse pico comparada a altura do platô de Si, pela presença de C e O nos filmes, que faz com que o número de átomos por cm² diminua, diminuindo assim a altura relativa desses picos. Também há um aumento na fração de O após a irradiação, acompanhado de uma diminuição relativa nas concentrações de In e Sb. Como a espessura no RBS é dada em unidades de átomos/cm², a incorporação de C e o aumento da fração de O nas amostras irradiadas produz um aumento da espessura do filme, embora a quantidade de átomos de In e Sb não mude significativamente devido à irradiação (para uma determinada amostra). Apesar da porcentagem atômica de C nas amostras irradiadas serem próximas ao de In, Sb e O, e não estar aparente no espectro de RBS, explica-se pelo fato de que o carbono é um elemento muito mais leve do que o In e o Sb. As mudanças mais significativas induzidas por irradiação iônica ocorrem na amostra de InSb (75 nm) no qual é observado um aumento da espessura do filme em, aproximadamente, 14 vezes, após a irradiação com fluência 2×10^{14} cm⁻² (figura 41). Com uma porosidade tão pronunciada, não é uma surpresa que átomos leves como C e O são incorporados aos filmes, dado o aumento da área superficial devido à formação de poros.

Tabela 6: Parâmetros das amostras de InSb (x nm) obtidos pela simulação dos espectros de RBS no programa SIMNRA. (NI: não-irradiado, Porosidade: fração de volume dos poros). Todos os valores possuem incerteza de 10%.

Amostra	Fluência	Espessura	Porosidade	C	O	In	Sb
nm	cm^{-2}	10^{15} átomos/ cm^2	% atômica	%	%	%	%
20	NI	77	-	-	24	37	39
	2×10^{14}	100	-	25	24	25	26
50	NI	181	-	-	18	41	41
	2×10^{14}	-	-	-	-	-	-
75	NI	250	-	-	13	45	42
	2×10^{14}	535	80	33	29	19	19
100	NI	344	-	-	15	41	44
	2×10^{14}	504	80	20	25	26	29
200	NI	690	-	-	18	42	40
	2×10^{14}	1060	70	25	25	25	25
300	NI	1232	-	-	19	40	41
	2×10^{14}	1801	70	21	28	24	27

3.2 Caracterização eletrônica da superfície por XPS

A análise da composição eletrônica da superfície por XPS foi realizada na amostra de InSb (75 nm) irradiada com diversas fluências e os espectros obtidos para energia 1840 eV são apresentados na figura 56. Os ajustes da simulação foram feitos no programa XPSPeak utilizando *background* do tipo Shirley[83] e distribuição Gaussiana-Lorentziana com 25 % (1840 eV) e 10 % (3000 eV) de contribuição Lorentziana. O Sb $3d_{3/2}$ é mostrado no lado esquerdo da figura, com dois componentes principais relacionados ao Sb-In (antimônio ligado ao índio, em 537.0 eV) e Sb-O (antimônio ligado ao oxigênio, em 539.7 eV). O In $3d_{5/2}$ é mostrado no lado direito da figura, com dois componentes, o In-O (índio ligado ao oxigênio) e In-Sb (índio ligado ao antimônio) separados por 0.9 eV. Também foram feitas medidas com energia 3000 eV, no qual o feixe incidente penetra um pouco além do que o feixe de 1840 eV, sendo possível comparar os estados eletrônicos dos átomos na superfície com aqueles mais internos. As medidas com energia 3000 eV são apresentadas na figura 57. As medidas completas de XPS obtidas neste trabalho se encontram no apêndice B.

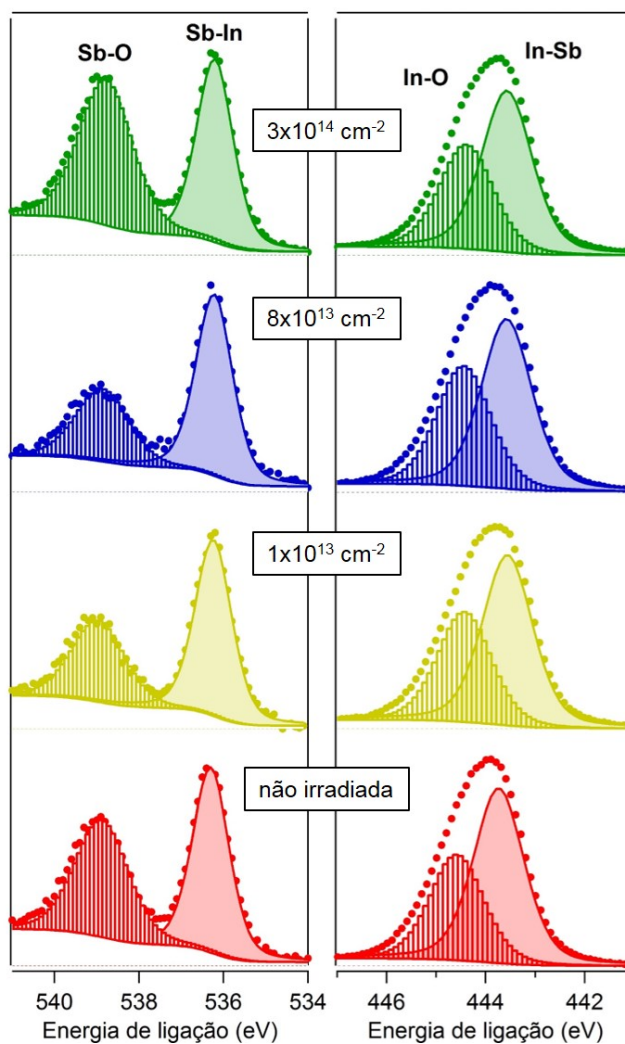


Figura 56: Espectros de XPS dos Sb 3d_{3/2} (esquerda) e In 3d_{5/2} (direita) com energia de fóton de 1840 eV, da amostra de InSb (75 nm), não irradiada e irradiada com diferentes fluências. Os pontos representam os dados experimentais e as áreas demarcadas a simulação feita no programa XPSPeak.

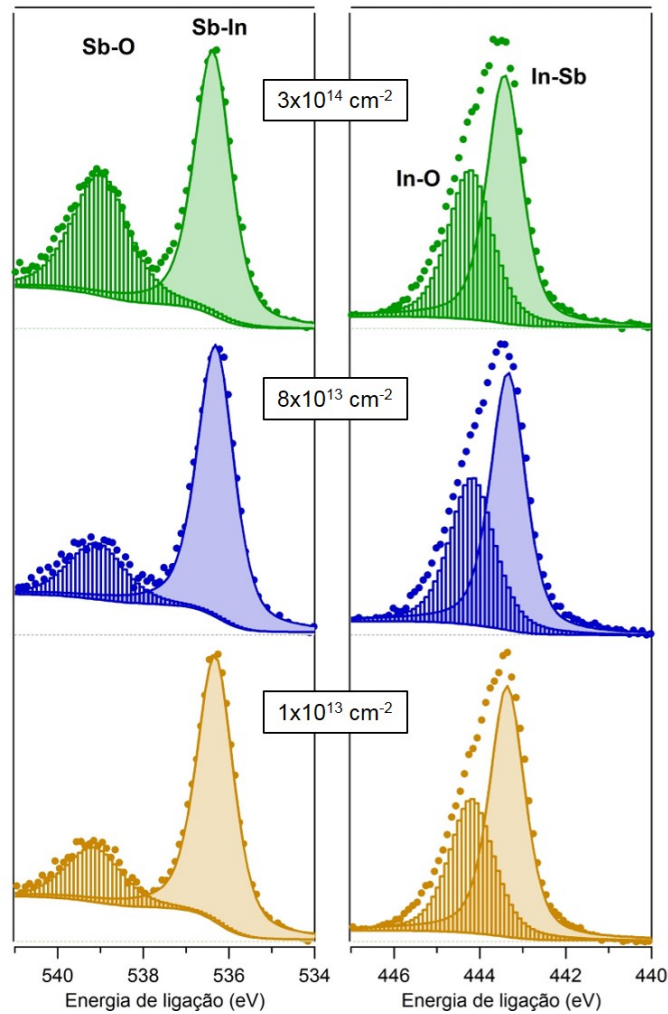


Figura 57: Espectros de XPS dos Sb $3d_{3/2}$ (esquerda) e In $3d_{5/2}$ (direita) com energia de fóton de 3000 eV, da amostra de InSb (75 nm), não irradiada e irradiada com diferentes fluências. Os pontos representam os dados experimentais e as áreas demarcadas a simulação feita no programa XPSPeak.

O livre caminho médio inelástico dos fotoelétrons vindo dos níveis eletrônicos In $3d_{5/2}$ e Sb $3d_{3/2}$ são, respectivamente, 33 e 27 Å ($h\nu = 1840$ eV) e 52 e 45 Å ($h\nu = 3000$ eV)[92]. A fração de cada componente química para ambas energias (1840 e 3000 eV) é mostrada na figura 58 em função da fluência de irradiação. A razão entre as componentes, I_{Sb-In}/I_{Sb-O} (área do pico correspondente ao Sb-In dividido pela área do pico correspondente ao Sb-O), aumenta de 0.75 para 1.15 quando é aumentada a energia (1840 para 3000 eV), ou seja, em 1840 eV (próximo à superfície) tem mais Sb ligado ao O do que ao In e em 3000 eV (região mais interna) tem mais Sb ligado ao In do que ao O. Por outro lado, a razão entre as componentes, I_{In-Sb}/I_{In-O} , é aproximadamente constante e igual a 1.11 (1.27) para as amostras não irradiadas medida com energia 1840 eV (3000 eV), e não apresentando uma mudança significativa de nenhuma componente de In na superfície. Com o aumento

da fluência de irradiação não é também observada nenhuma diferença significativa nas ligações do In.

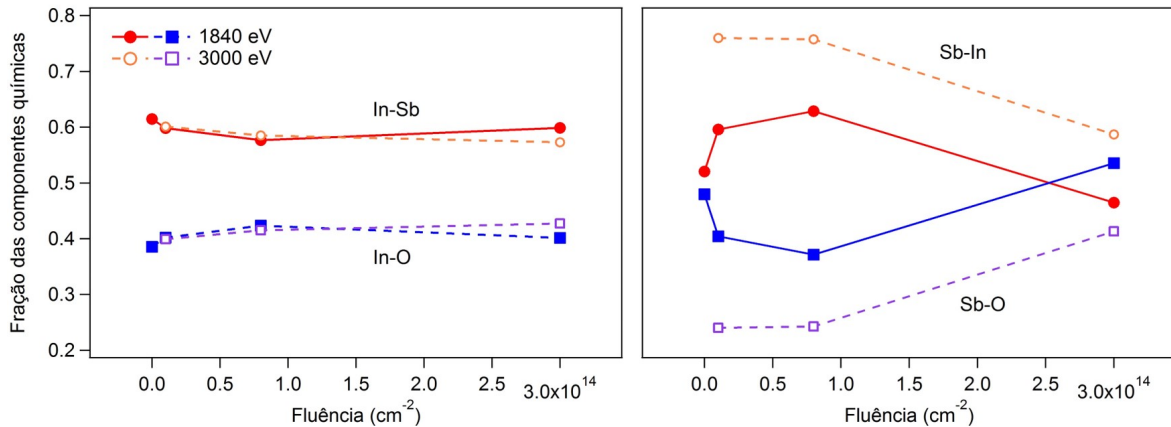


Figura 58: Área normalizada do pico de XPS para a amostra de InSb (75 nm) em função da fluência de irradiação.

3.3 Caracterizações Elétrica e Ótica

As propriedades elétricas e óticas foram investigadas utilizando medidas de efeito Hall e fotoluminescência, respectivamente. Como visto na subseção 2.2.6, as medidas de efeito Hall foram feitas através do método de Van der Pauw, de onde obtém-se informações como mobilidade eletrônica e número de portadores. As medidas de fotoluminescência foram feitas em função da potência do laser e da temperatura.

3.3.1 Efeito Hall

A figura 59 mostra os resultados para a mobilidade eletrônica e número de portadores nas amostras variando a fluência de irradiação. A curva em vermelho representa a mobilidade eletrônica e a curva em azul corresponde ao número de portadores, ambos em função da fluência de irradiação. A irradiação iônica induz a formação de poros, ou seja, cria inúmeros defeitos e aumenta assim a desordem dentro do material. Sabendo que a mobilidade eletrônica é a capacidade dos portadores de carga se moverem dentro do material, é possível observar no gráfico que essa desordem causada pela irradiação diminui a mobilidade dos portadores. Porém, ao mesmo tempo, a densidade de portadores, que é a quantidade de carga que se move, aumenta. A difração de raios-X desta amostra (fig. 49) sugere a formação de nanocristais de Sb metálico ou de Sb₂O₃ a partir de um certo valor de fluência. Esses nanocristais de Sb atuam como dopantes do tipo-n, confirmado pelo

resultado do aumento do número de portadores.

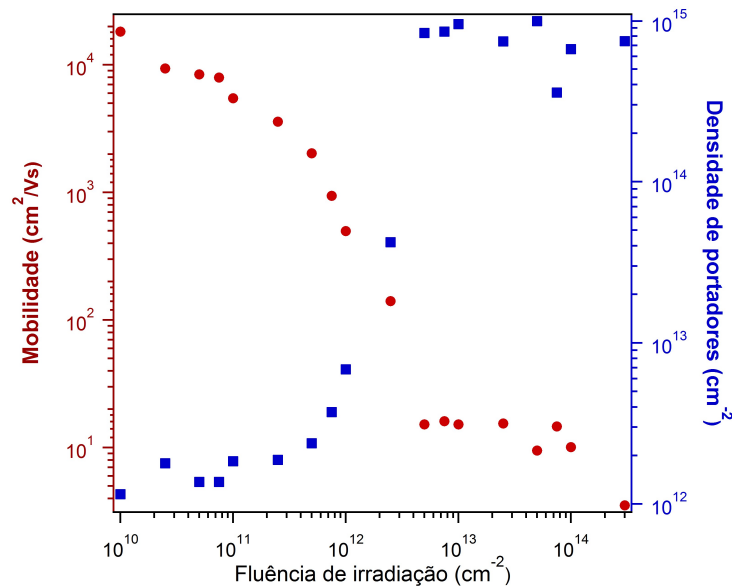


Figura 59: Medidas de efeito Hall, utilizando o método de Van der Pauw, para a amostra de InSb/GaAs submetida a diferentes fluências de irradiação. O gráfico vermelho mostra as medidas para a mobilidade eletrônica e o gráfico azul mostra as medidas de número de portadores.

As medidas de efeito Hall mostram que a partir de $\sim 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ começa o aumento do número de portadores, entretanto as medidas de XRD mostram que a formação de nanocristais ocorre a partir de $\sim 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, mostrando que o que é invisível para XRD é visível para efeito Hall devido à sensibilidade da técnica para esta informação. Não é preciso uma quantidade elevada de Sb para servir como doador, mas para formar nanocristais sim.

3.3.2 Fotoluminescência

A figura 60 mostra o espectro de fotoluminescência para uma amostra InSb-MBE irradiada com fluência $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Foram feitas medidas de PL para algumas fluências e como foram observados resultados semelhantes, apenas uma foi escolhida para as medidas em função da temperatura. Medidas preliminares nas amostras InSb-MBE sugerem que a fotoluminescência nesse material é causada por defeitos estruturais. Amostras irradiadas com diferentes fluências apresentam os mesmos tipos de defeitos, mas em quantidades diferentes (quanto maior a fluência irradiada maior o número de defeitos). Tais resultados corroboram os argumentos utilizados na interpretação das imagens de TEM e MEV.

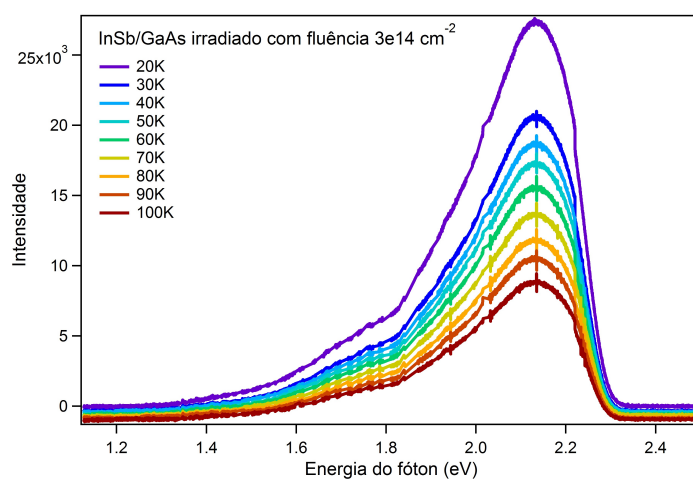


Figura 60: Medidas de fotoluminescência da amostra irradiada com fluência $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ em função da temperatura.

4 Conclusões

Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos para amostras de InSb fabricadas por diferentes métodos e submetidas à irradiação iônica. O InSb é um semiconductor que, quando irradiado, mostra um aumento significativo na espessura e na área de superfície devido à formação de poros no seu interior.

As amostras estudadas compreendem três tipos: InSb *bulk*, filme de 400 nm de InSb depositado por MBE sobre GaAs e filmes com espessura variando entre 20 e 300 nm depositados por *sputtering* sobre Si. As amostras foram submetidas à irradiação iônica com íons de Au com 17 MeV de energia e fluências que variam entre 5×10^{10} e 1×10^{15} cm⁻², com incidência perpendicular à superfície. As caracterizações foram divididas em três áreas de interesse: estrutural, eletrônica e elétrica/ótica. A caracterização estrutural foi feita utilizando TEM, MEV, XRD e RBS; a eletrônica por XPS; enquanto que a elétrica/ótica foi por efeito Hall e PL.

Como visto no capítulo 1, quando íons pesados energéticos passam através de um sólido, perdem energia para os elétrons e núcleos do material ao longo da sua trajetória. No regime de *stopping* nuclear (S_n) os íons incidentes criam regiões danificadas aproximadamente esféricas, predominantemente no fim da trajetória, enquanto que no regime de *stopping* eletrônico (S_e) a energia transferida para os elétrons geralmente resulta na formação de *ion tracks*, de formato cilíndrico, ao longo da trajetória do íon[40]. Em ambos os casos, a energia perdida pelos íons incidentes leva ao aumento do movimento atômico local ao redor do caminho do íon (S_e) ou no final da trajetória (S_n), bem como ao aumento local da temperatura. Por um curto período de tempo, a temperatura local pode exceder a requerida para a fusão ou até mesmo vaporização do material, e é rapidamente dissipada. Apesar de serem mecanismos diferentes, ambos S_e e S_n resultam em regiões altamente danificadas que se originam do resfriamento da fusão, mas com formas diferentes. Por essa razão, é esperado que ambos S_n e S_e resultam em estruturas porosas com características similares. Não está claro se a irradiação iônica do InSb nessa energia induz a formação de *ion track* (contínuo ou descontínuo). Contudo, trabalhos prévios demonstram claramente

que o InSb se torna poroso em ambos regimes separadamente[54, 43, 33, 93, 45, 55]. Para íons incidentes de Au com energia 17 MeV no InSb, S_e é predominante, de acordo com os cálculos do SRIM[94], com $S_e \approx 2,9 \text{ keV nm}^{-1}$ e $S_n \approx 1,4 \text{ keV nm}^{-1}$. O inchaço observado após a irradiação é acompanhado por uma diminuição na densidade como um todo, devido à formação de poros. Conseqüentemente, a perda de energia total pelos íons incidentes (para uma dada espessura do filme de InSb) pode ser considerada constante, em uma boa aproximação, ao longo das irradiações.

Para estimar os danos causados por cada íon individualmente (evitando assim efeitos cumulativos causados por *overlaps*), foi analisada por TEM a amostra de InSb *bulk* irradiada com fluência mais baixa ($5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Fica evidente a formação de pequenas cavidades aproximadamente esféricas e defeitos estendidos (*dislocation loops*). Para analisar os efeitos da irradiação iônica com fluências mais altas, medidas de MEV foram obtidas para os dois filmes, InSb-MBE e InSb-Sput; e o grupo de amostras de InSb ($x \text{ nm}$), onde x são as espessuras de 75, 100 e 300 nm, irradiados com diferentes fluências. Todas as amostras apresentam a estrutura porosa característica desses materiais quando submetidas à irradiação. O aumento relativo da espessura é de aproximadamente 14 e 12 vezes para as amostras de InSb-Sput e InSb-MBE, respectivamente. É importante notar que estes valores são bem próximo, porém ocorrem em fluências distintas. O InSb-Sput alcança esse crescimento na espessura em $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, enquanto que para o InSb-MBE é em $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, ou seja, o crescimento da estrutura porosa na amostra de InSb-Sput acontece de forma mais acelerado que na amostra InSb-MBE. Isso acontece pois o filme depositado por *sputtering* já apresenta defeitos na sua estrutura desde a fabricação, tornando mais rápida a formação de poros por irradiação. Também foi obtida uma imagem de TEM para a amostra de InSb irradiada com fluência mais alta ($2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) onde é possível observar que a superfície dos nanofios é coberta por nanocristais com diâmetro aproximado de 5 nm.

As medidas de XRD mostram que a estrutura da amostra de InSb-MBE como-feita é cristalina com picos bem visíveis de GaAs(111) e InSb(200) ortorrômbico, enquanto que a estrutura das amostras de InSb-Sput e de InSn ($x \text{ nm}$) é amorfa. Após a irradiação todas as amostras evoluem até chegar em uma estrutura policristalina de InSb *zinblende* com picos de Sb metálico ou Sb_2O_3 , sugerindo o surgimento de nanocristais de Sb. Assim, a irradiação iônica de filmes de InSb, tanto depositados por MBE com estrutura cristalina inicial ortorrômbica, quanto depositados por *sputtering* amorfos, induz a formação de cristalitos randomicamente orientados.

A transformação dramática de uma forma compacta e amorfo para uma porosa e policristalina pode ser atribuída à energia localmente depositada no material pelos íons incidentes. Essa energia pode ser responsável pelo aumento da temperatura local ao redor da trajetória do íon. Para um melhor entendimento do efeito de aumento da temperatura no InSb, filmes não irradiados com espessura de 100 nm foram tratados termicamente no vácuo, com diferentes temperaturas até 350 C, por 1h. Medidas de XRD foram feitas e os resultados confirmam o aumento da amplitude dos picos de difração com o aumento da temperatura de tratamento, indicando um aumento no tamanho dos cristalitos. A amplitude dos picos correspondentes à fase zinblende do InSb aumentam proporcionalmente à temperatura de tratamento. Imagens de MEV dos filmes de InSb não irradiados antes e após ao tratamento térmico não indicam a formação de poros.

Baseado nos resultados mostradas no trabalho, é possível propor uma possível explicação para a formação da estrutura porosa policristalina induzida por irradiação. Cada íon cria uma região cilíndrica ao redor do caminho onde a mobilidade dos átomos é aumentada com o aumento local da temperatura[54, 43, 95]. Por um curto momento, vacâncias e intersticiais se movimentam altamente dentro da região derretida (ou vaporizada), e difundem para longe em diferentes taxas. Vacâncias se aglomeram formando buracos que se fundem para minimizar a energia de superfície, enquanto os intersticiais difundem mais longe do *ion track*. A estrutura porosa observada nas imagens de MEV é muito provavelmente resultado da coalescência de um grande número de pequenos buracos formados por cada íon incidente. O aumento linear em espessura com o aumento da fluência de irradiação corrobora com essa hipótese.

Ao contrário da amorfização induzida por irradiação observado em diversos semicondutores III-V[96], neste trabalho observa-se que a irradiação iônica induz uma recristalização dos filmes amorfos de InSb, possivelmente como consequência da aumento local da temperatura dentro dos ion tracks. Como demonstrado na figura 53, a recristalização de filmes amorfos de InSb também pode ser alcançada por recozimento térmico com temperaturas abaixo de 150 C. No entanto, a porosidade não é induzida por recozimento térmico apenas. Filmes como depositados permanecem compactos após o recozimento térmico, com qualidade cristalina melhorada para a maior a temperatura de recozimento.

A partir dos resultados XPS podemos ver que a fração da componente Sb-O é constante para a amostra irradiada com fluência até $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ e para $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, essa fração aumenta. A irradiação de filmes de InSb amorfos é responsável por dois efeitos simultâneos porém distintos: recozimento dinâmico de defeitos pontuais e formação de

poros. Enquanto o primeiro contribui para melhorar a qualidade cristalina, o segundo ajuda a aumentar significativamente a área de superfície, na qual aumenta a contribuição do Sb-O.

Espectros de RBS das amostras de InSn (x nm) mostram que, com o aumento da fluência de irradiação, há o aumento na declividade da curva, indicando um aumento no *stragglng*. Os ajustes dos espectros de RBS sugerem a incorporação de C nos filmes porosos, além do aumento da concentração de O, no entanto a quantidade de In e Sb nos filmes permanece aproximadamente a mesma.

As propriedades elétricas foram medidas por efeito Hall usando o método de Van der Pauw nas amostras de InSb-MBE em função da fluência irradiada, onde obtém-se valores de mobilidade e número de portadores. Enquanto que há uma diminuição na mobilidade devido aos defeitos criados pela irradiação, é observado também um aumento no número de portadores. Esse resultado corrobora com os resultados de XRD pois os nanocristais de Sb metálico ou de Sb_2O_3 que surgem são portadores do tipo-n. As medidas óticas sugerem que a fotoluminescência nas amostras de InSb-MBE é causada por defeitos estruturais.

Referências

- 1 KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8. ed. : John Wiley and Sons, 2005.
- 2 YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**. 4. ed. : Springer, 2010.
- 3 MADELUNG, O. **Semiconductors: Data Handbook**. 3. ed. : Springer, 2004.
- 4 ZINC Blende Structure. 2017. (<http://masadiary.info/pages/z/zinc-blende-structure/>).
- 5 ALLEN, L. C. Interpolation scheme for energy bands in solids. **Physical Review**, v. 98, p. 993, 1955.
- 6 HERMAN, F. The electronic energy band structure of silicon and germanium. **Proceedings of the IRE**, v. 43, p. 1703, 1955.
- 7 PHILIPS, J. C. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. **Physical Review**, v. 112, p. 685, 1958.
- 8 SMITH, R. A. **Semiconductors**. 2. ed. : Cambridge University Press, 1979.
- 9 GMITRA, M.; FABIAN, J. First-principles studies of orbital and spin-orbit properties of GaAs, GaSb, InAs, and InSb zinc-blende and wurtzite semiconductors. **Physical Review B**, v. 94, p. 165202, 2016.
- 10 YU, S.-C.; SPAIN, I. L.; SKELTON, E. F. Polymorphism and the crystal structures of InSb at elevated temperature and pressure. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 9, p. 4741, 1978.
- 11 BANUS, M. D.; LAVINE, M. C. The P-T phase diagram on InSb at high temperatures and pressures. **Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 1, p. 409, 1969.
- 12 KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. Porous semiconductors: Advanced material for gas sensor applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 35, n. 1, p. 1–37, 2010.
- 13 UHLIR, A. Electrolytic shaping of germanium and silicon. **Bell System Technical Journal**, v. 35, p. 333–347, 1956.
- 14 FÖLL, H.; CARSTENSEN, J.; FREY, S. Porous and nanoporous semiconductors and emerging applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2006, p. 1–10, 2006.
- 15 TSUCHIYA, H. *et al.* Morphological characterization of porous InP superlattices. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 5, p. 119, 2004.

- 16 HAMAMATSU, A. *et al.* Formation of (001)-aligned nano-scale pores on (001) n-InP surfaces by photoelectrochemical anodization in HCl. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 473, p. 223, 1999.
- 17 SARUA, A. *et al.* Frohlich modes in porous III-V semiconductors. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, p. 6687, 2001.
- 18 ZAVARITSKAYA, T. N. *et al.* A study of structure of a porous gallium phosphide. **Semiconductors**, v. 32, p. 213, 1998.
- 19 ELHOUCHEH, H. *et al.* Strong visible emission from porous GaP doped with Eu and Tb ions. **Journal of Luminescence**, v. 113, p. 329, 2005.
- 20 SALEHI, A.; KALANTRI, D. J. Characteristics of highly sensitive Au/porous-GaAs Schottky junctions as selective CO and NO gas sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 122, p. 69, 2007.
- 21 OSKAM, G. *et al.* The formation of porous GaAs in HF solutions. **Applied Surface Science**, v. 119, p. 160, 1997.
- 22 DMITRUK, N. *et al.* Morphology, raman scattering and photoluminescence of porous GaAs layers. **Sensors and Actuators B**, v. 126, p. 294, 2007.
- 23 GUO, X. Y.; WILLIAMSON, T. L.; BOHN, P. W. Enhanced ultraviolet photoconductivity in porous GaN prepared by metal-assisted electroless etching. **Solid State Communications**, v. 140, p. 159, 2006.
- 24 FOLL, H. *et al.* Engineering porous III-Vs. **III-Vs Review**, v. 16, p. 6, 2003.
- 25 CONNOLLY, E. J. *et al.* Comparison of porous silicon, porous polysilicon and porous silicon carbide as materials for humidity sensing applications. **Sensors and Actuators B**, v. 99, p. 25, 2002.
- 26 CONNOLLY, E. J. *et al.* A porous SiC ammonia sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 109, p. 44, 2005.
- 27 YAM, F. K. *et al.* Investigation of structural and optical properties of nanoporous GaN film. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 7429, 2007.
- 28 VAJPEYI, A. P. *et al.* Investigation of optical properties of nanoporous GaN films. **Physica E**, v. 28, p. 141, 2005.
- 29 YAM, F. K.; HASSAN, Z.; HUDEISH, Y. The study of Pt Schottky contact on porous GaN for hydrogen sensing. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 7337, 2007.
- 30 PEREZ-BERGQUIST, A. G. *et al.* Formation of GaSb core-shell nanofibers by a thermally induced phase decomposition process. **Journal of Materials Research**, v. 24, n. 7, p. 2286–2292, 2009.
- 31 DANILOV, Y. A. *et al.* Photoluminescence and the Raman scattering in porous GaSb produced by ion implantation. **Semiconductors**, v. 39, n. 1, p. 132–135, 2005.

- 32 DUTTA, P. S.; BHAT, H. L.; KUMAR, V. The physics and technology of gallium antimonide: an emerging optoelectronic material. **Journal of Applied Physics**, v. 81, p. 5821, 1997.
- 33 KLUTH, S. M.; LLEWELLYN, D.; RIDGWAY, M. C. Irradiation fluence dependent microstructural evolution of porous InSb. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 242, p. 640–642, 2006.
- 34 NITTA, N. *et al.* Formation of cellular defect structure on GaSb ion-implanted at low temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 92, p. 1799, 2002.
- 35 KLUTH, S.; GERALD, J. D. F.; RIDGWAY, M. C. Ion-irradiation-induced porosity in GaSb. **Applied Physics Letters**, v. 86, p. 131920, 2005.
- 36 PARKHUTIK, V. Porous silicon-mechanisms of growth and applications. **Solid State Electronic**, v. 43, p. 1121, 1999.
- 37 HEINRICH, J. L. *et al.* Luminescent colloidal silicon suspensions from porous silicon. **Science**, v. 255, p. 66–68, 1992.
- 38 SHIMIZUIWAYAMA, T. *et al.* Photoluminescence from nanoparticles of silicon embedded in an amorphous-silicon dioxide matrix. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 6, p. L601–L606, 1994.
- 39 ROY, A.; JAYARAM, K.; SOOD, A. K. Origin of visible photoluminescence from porous silicon as studied by Raman-spectroscopy. **Bulletin of Materials Science**, v. 17, p. 513–522, 1994.
- 40 TOULEMONDE, M.; DUFOUR, C.; PAUMER, E. The ion-matter interaction with swift heavy ions in the light of inelastic thermal spike model. **Acta Physica Polonica A**, v. 109, n. 3, p. 311–322, 2006.
- 41 SCHIWIETZ, G. *et al.* Femtosecond dynamics - snapshots of the early ion-track evolution. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 226, p. 683, 2004.
- 42 WESCH, W. *et al.* Structural modification of swift heavy ion irradiated amorphous Ge layers. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, p. 115402, 2009.
- 43 RIDGWAY, M. C. *et al.* Tracks and voids in amorphous Ge induced by swift heavy-ion irradiation. **Physical Review Letters**, v. 110, p. 245502, 2013.
- 44 GIULIAN, R. *a*-Ge irradiado com energias 89 e 185 MeV, em diversas fluências. Não publicado.
- 45 BIERSCHENK, T. *et al.* Effect of electronic energy loss on ion track formation in amorphous Ge. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 326, p. 113–116, 2014.
- 46 KLEITMAN, D.; YEARIAN, H. J. Radiation-induced expansion of semiconductors. **Physical Review**, v. 108, p. 901, 1957.

- 47 CALLEC, R. *et al.* Anomalous behavior of ion-implanted GaSb. **Applied Physics Letters**, v. 59, p. 1872, 1991.
- 48 CALLEC, R.; POUDOULEC, A. Characteristics of implantation induced damage in GaSb. **Journal of Applied Physics**, v. 73, p. 4831, 1993.
- 49 CALLEC, R. *et al.* Ion implantation damage and annealing in GaSb. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 80, p. 532–537, 1993.
- 50 JACOBI, C. C.; STEINBACH, T.; WESCH, W. Development of porous structures in GaSb by ion irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 272, p. 326–329, 2012.
- 51 KLUTH, S. M. *et al.* EXAFS comparison of crystalline/continuous and amorphous/porous GaSb. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 238, p. 264–267, 2005.
- 52 KLUTH, P. *et al.* Extended x-ray absorption fine structure study of porous GaSb formed by ion implantation. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 113528, 2011.
- 53 NITTA, N. *et al.* Formation of anomalous defect structure on GaSb surface by low temperature Sn ion-implantation. **Materials Transaction**, v. 43, n. 4, p. 674–680, 2002.
- 54 KLUTH, P. *et al.* Nano-porosity in GaSb induced by swift heavy ion irradiation. **Applied Physics Letters**, v. 104, p. 023105, 2014.
- 55 NITTA, N. *et al.* Surface sink effects on void formation in GaSb and InSb under ion irradiation. **Materials Transactions**, v. 49, n. 7, p. 1546–1549, 2008.
- 56 NITTA, N. *et al.* Void formation and structure change induced by heavy ion irradiation in GaSb and InSb. **Materials Transaction**, v. 51, n. 6, p. 1059–1063, 2010.
- 57 NITTA, N. *et al.* Beam flux formation dependence of ion-irradiation-induced porous structures in III-V compound semiconductors. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 168, n. 4, p. 247–252, 2013.
- 58 GIULIAN, R. *et al.* Structural and electronic characterization of antimonide films made by magnetron sputtering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 7, p. 075106, 2017.
- 59 HEDLER, A.; KLAUMUNZER, S. L.; WESCH, W. Amorphous silicon exhibits a glass transition. **Nature Materials**, v. 3, p. 804–809, 2004.
- 60 GLOVER, C. J. *et al.* Micro- and macro-structure of implantation-induced disorder in Ge. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 161, p. 1033–1037, 2000.
- 61 GIBBONS, J. F. Ion implantation in semiconductors - part ii: Damage production and annealing. **Proceedings of the IEEE**, v. 60, p. 1062–1096, 1972.
- 62 HERMAN, M.; SITTER, H. **Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status**. 1. ed. : Springer, 2012.

- 63 HOLLOWAY, P.; MCGUIRE, G. **Handbook of Compound Semiconductors: Growth, Processing, Characterization, and Devices**. 1. ed. : William Andrew, 1997.
- 64 JAEGER, R. **Introduction to Microelectronic Fabrication**: Volume 5 of Modular Series on Solid State Devices. 2. ed. : Prentice Hall, 2001.
- 65 NISHIDA, M. Quantum confinement effects on the electronic structure of Si(001) ultrathin films: Energy shifts of optical band edges and luminescence in crystalline and amorphous Si films. **Physical Review B**, v. 59, n. 24, p. 15789–15795, 1999.
- 66 CHEN X, Y.; KOENRAAD, P. M. Effects of quantum confinement on low frequency noise in delta-doped GaAs structures grown by MBE. **Noise in physical systems and 1/f fluctuations : proceedings of the 16th international conference**, p. 509–512, 2001.
- 67 MA, X. Y. *et al.* Investigation of the quantum confinement effects in Ge dots by electrical measurements. **Applied Surface Science**, v. 225, p. 281–286, 2004.
- 68 HINTERBERGER, F. Electrostatic accelerators. 2006. Disponível em: <https://cds.cern.ch/record/1005042>.
- 69 GIULIAN, R. **Pt nanocrystals formed by ion implantation and modified by swift heavy ion irradiation**. Tese (Doutorado) — Australian National University, Canberra, Austrália, 2009.
- 70 CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach**. 4. ed. : John Wiley and Sons, 2012.
- 71 CULLITY, B. **Elements of X-Ray Diffraction**. 1. ed. : Addison-Wesley, 1956.
- 72 HINRICHS, R. Difração de raios X com incidência rasante (GIXRD). In: HINTICHS, R. (Ed.). **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014. p. 159–172.
- 73 KAUFMANN, E. **Characterization of Materials**. 1. ed. : John Wiley and Sons, 2003.
- 74 MANNHEIMER, W. **Microscopia dos Materiais: Uma Introdução**. 1. ed. : E-Papers, 2002.
- 75 ROSA, A. T. da. **Investigação da interface entre filmes dielétricos crescidos termicamente e o carbetto de silício monocristalino com potencial uso em microeletrônica**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica, Porto Alegre, 2012.
- 76 http://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy.
- 77 BRIGGS, D.; SEAH, M. P. **Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy**. : John Wiley and Sons, 1983.
- 78 SHINTAKE Radiation2D. 2017. <http://www.shintakelab.com/en/enEducationalSoft.htm>.

- 79 BERNARDI, F. **Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de catalisadores avançados**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Porto Alegre, 2010.
- 80 ALS-NIELSEN, J.; MCMORROW, D. **Elements of Modern X-Ray Physics**. 1. ed. : John Wiley and Sons, 2001.
- 81 WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**. : John Wiley and Sons, 2003.
- 82 MOULDER, J. F. *et al.* **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data**. : Physical Electronics, Inc., 1995.
- 83 SHIRLEY, D. A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. **Physical Review B**, v. 5, p. 4709, 1972.
- 84 HALL, E. On a new action of the magnet on electric currents. **American Journal of Mathematics**, v. 2, n. 3, p. 287–292, 1879.
- 85 PENGRA, D. B. *et al.* **The Hall Effect**. 2014. (http://courses.washington.edu/phys431/hall_effect/hall_effect.pdf). Curso web da disciplina Phys431 da University of Washington.
- 86 SOMBRIO, G. **Fotoluminescência de Nitreto de Silício não estequiométrico depositado por sputtering reativo**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica, Porto Alegre, 2012.
- 87 SCHNOHR, C. S. *et al.* Swift-heavy-ion-induced damage formation in III-V binary and ternary semiconductors. **Physical Review B**, v. 81, p. 075201, 2010.
- 88 ELLIMAN, R. G. *et al.* Ion beam induced amorphization and crystallization processes in silicon and GaAs. **MRS Proceedings**, v. 74, 1986.
- 89 NORD, J.; NORDLUND, K.; KEINONEN, J. Amorphization mechanism and defect structures in ion-beam-amorphized Si, Ge, and GaAs. **Physical Review B**, v. 65, p. 165329, 2002.
- 90 MAYER, M. SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS, and ERDA. **AIP Conference Proceedings**, v. 475, n. 1, p. 541, 1999.
- 91 MAYER, M. **SIMNRA User's Guide**. 1997.
- 92 TANUMA, S.; POWELL, C. J.; PENN, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range. **Surface and Interface Analysis**, v. 17, p. 921–926, 1991.
- 93 DATTA, D. P. *et al.* 60 keV Ar⁺-ion induced modification of microstructural, compositional, and vibrational properties of InSb. **Journal of Applied Physics**, v. 116, p. 143502, 2014.

-
- 94 ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P. The Stopping and Range of Ions in Matter. In: _____. **Treatise on Heavy-Ion Science: Volume 6: Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter**. Boston, MA: Springer US, 1985. p. 93–129.
- 95 BIRSCHENK, T. *et al.* Latent ion tracks in amorphous silicon. **Physical Review B**, v. 88, p. 174111, 2013.
- 96 WESCH, W.; WENDLER, E.; SCHNOHR, C. S. Damage evolution and amorphization in semiconductors under ion irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 277, p. 58–69, 2012.

APÊNDICE A – Medidas de XRD

Neste apêndice são apresentadas as medidas de XRD obtidas para as amostras fabricadas por MBE e por *sputtering*. As seções são organizadas por amostra e é apresentado os resultados das medidas das amostras como-feitas e irradiadas com diversas fluências.

A.1 InSb/GaAs fabricado por MBE

Os espectros de difração foram divididos em três partes para que seja possível uma melhor visualização da evolução dos picos em relação as fluências de irradiação.

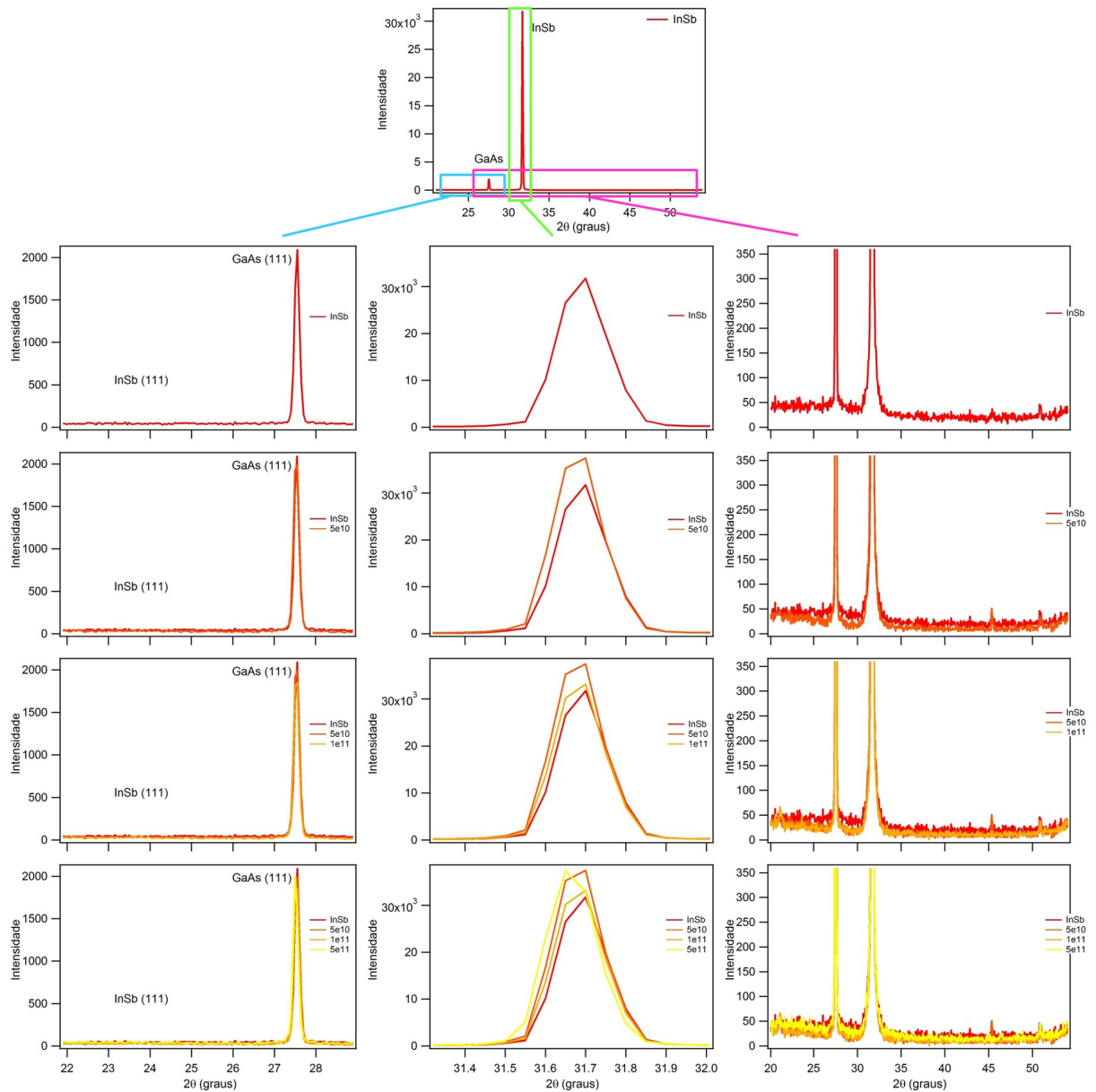


Figura 61: Medidas de XRD para a amostra de InSb/GaAs fabricada por MBE. Amostra como-feita e irradiada com as fluências 5×10^{10} , 1×10^{11} e 5×10^{11} cm^{-2} .

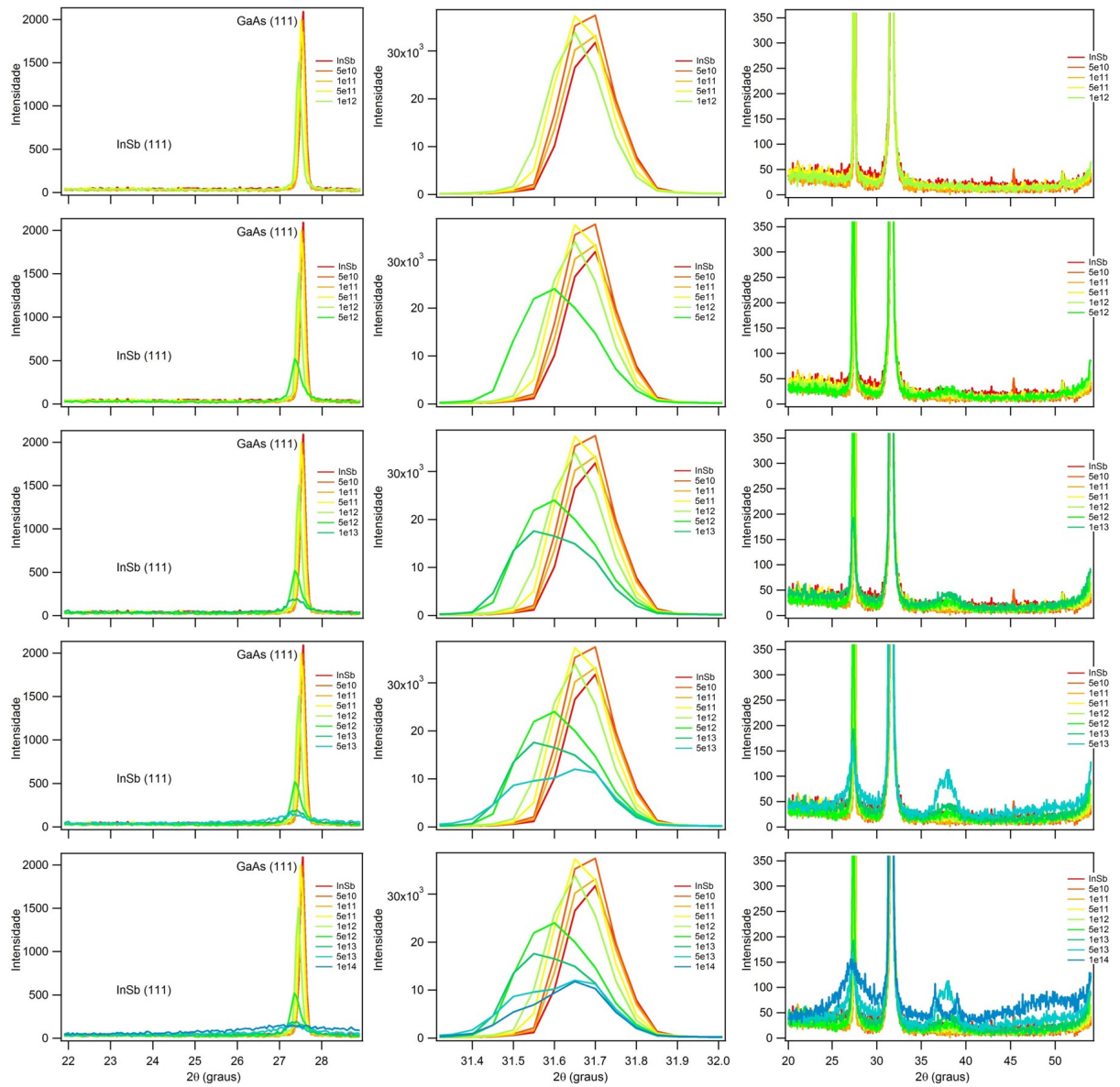


Figura 62: Medidas de XRD para a amostra de InSb/GaAs fabricada por MBE. Amostra irradiada com as fluências $1e12$, $5e12$, $1e13$, $5e13$ e $1e14$ cm^{-2} .

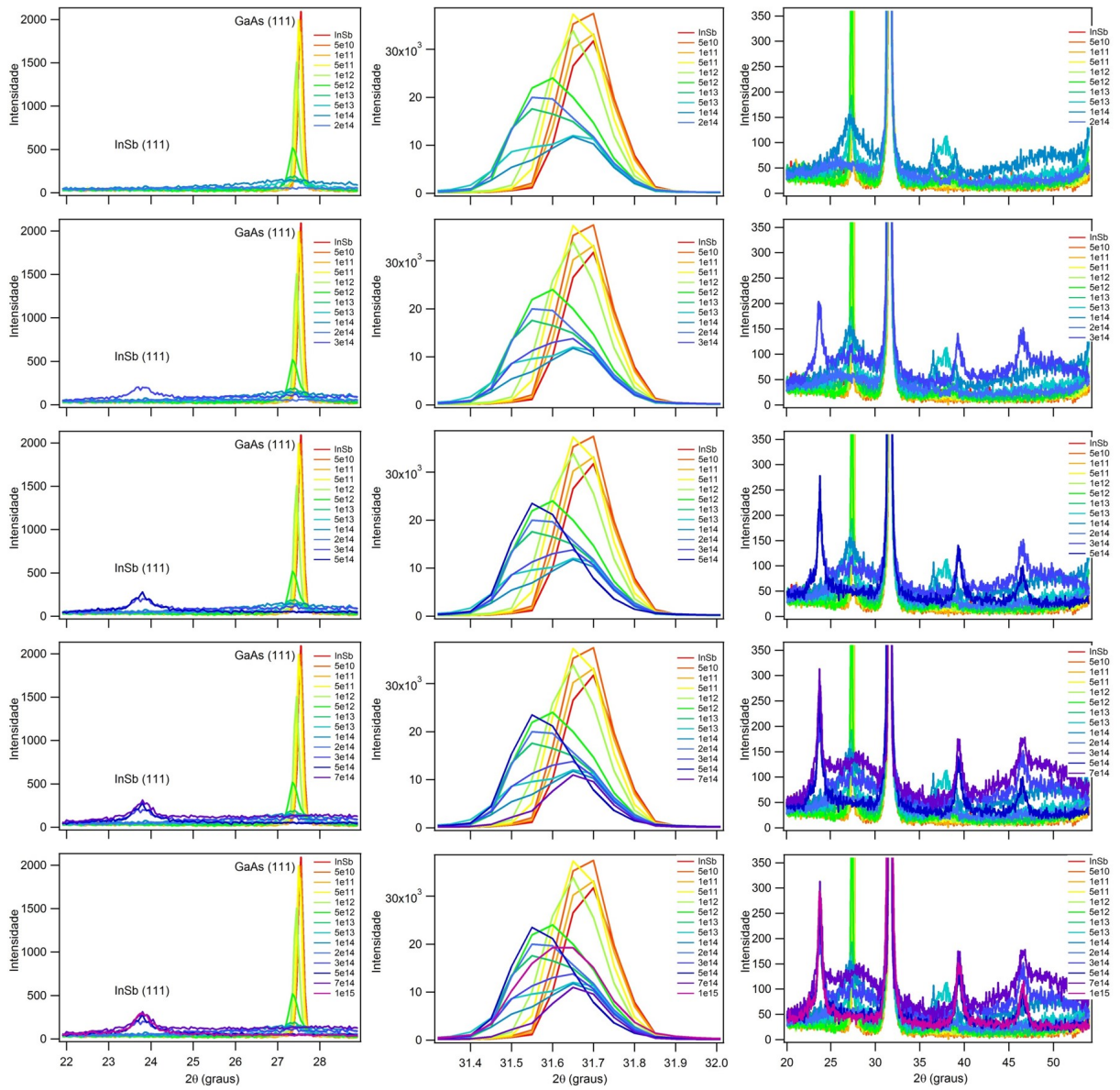


Figura 63: Medidas de XRD para a amostra de InSb/GaAs fabricada por MBE. Amostra irradiada com as fluências 2e14, 3e14, 5e14, 7e14 e 1e15 cm^{-2} .

A.2 InSb/Si fabricado por *sputtering*

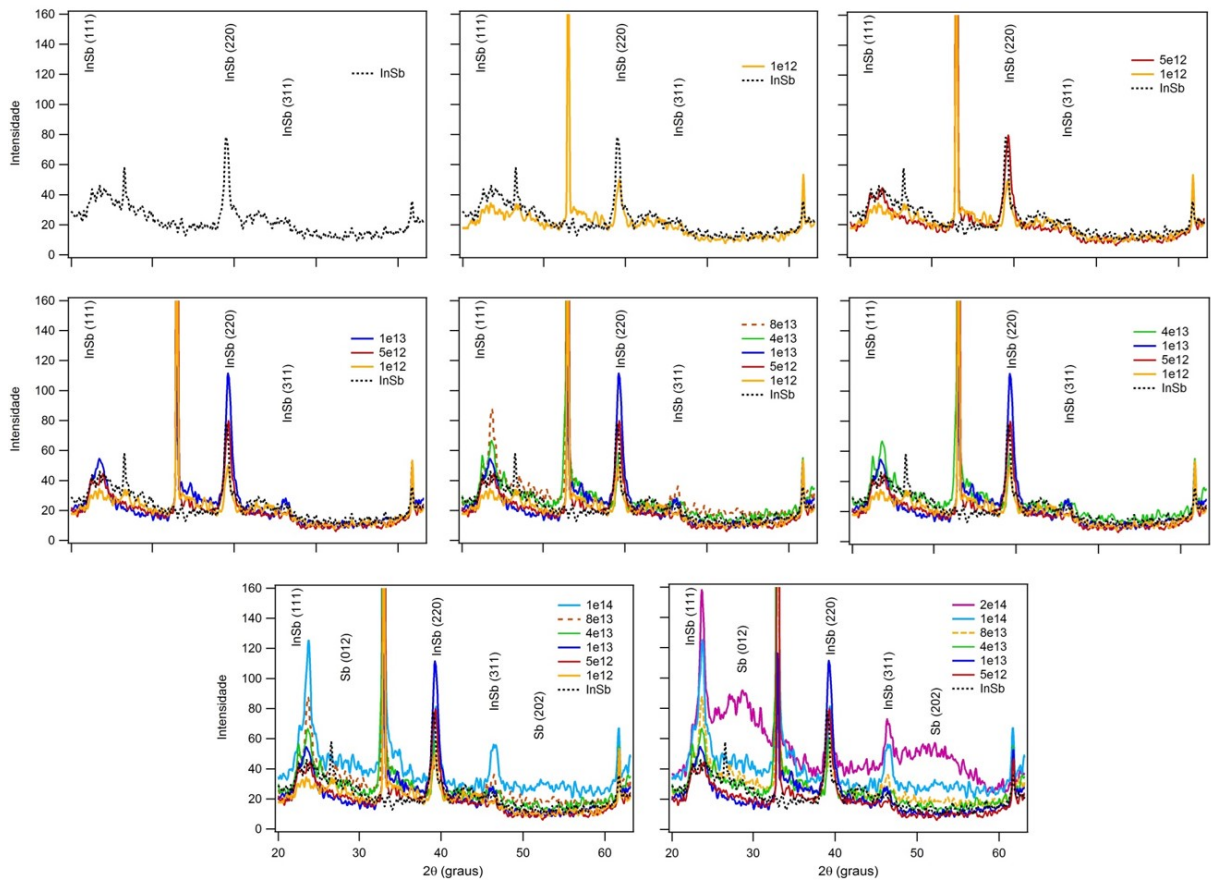


Figura 64: Medidas de XRD para a amostra de InSb/Si fabricada por *sputtering*. Amostra como-feita e irradiada com as fluências 1e12, 5e12, 1e13, 4e13, 8e13, 1e14 e 2e14 cm^{-2} .

APÊNDICE B – Medidas de XPS

Neste apêndice são apresentadas os espectros de XPS obtidas para a amostra InSb (75 nm) não-irradiada e irradiada com diversas fluências, medidos com energia de 1840 eV e 3000 eV. As seções estão organizadas por energia e é apresentado os resultados das medidas para o In $3d_{3/2}$, In $3d_{5/2}$, Sb $3d_{3/2}$ e Sb $3d_{5/2}$.

B.1 Energia 1840 eV

Os espectros foram divididos em cores diferentes de acordo com a fluência de irradiação. Os pontos representam os dados experimentais e as curvas com áreas demarcadas, a simulação realizada no programa XPS Peak.

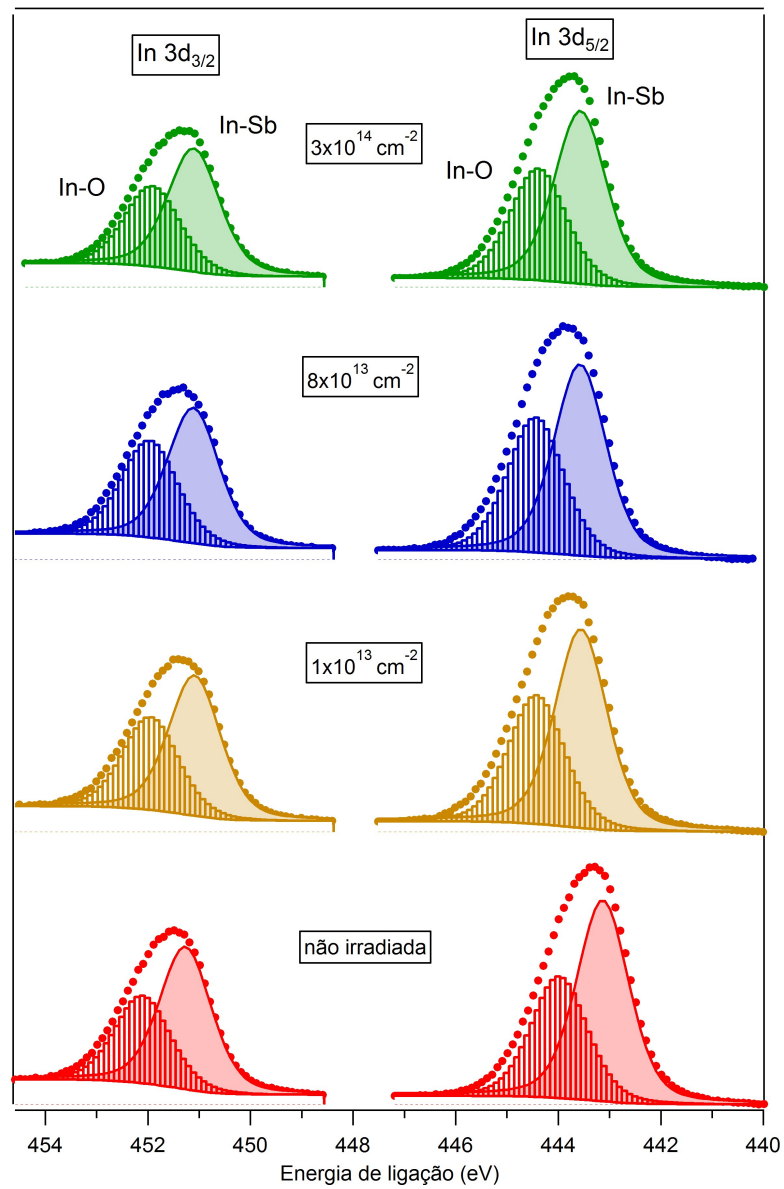


Figura 65: Medidas de XPS do In 3d com energia de 1840 eV da amostra de InSb (75 nm) não-irradiada e irradiada com as fluências 1×10^{13} , 8×10^{13} e 3×10^{14} cm⁻².

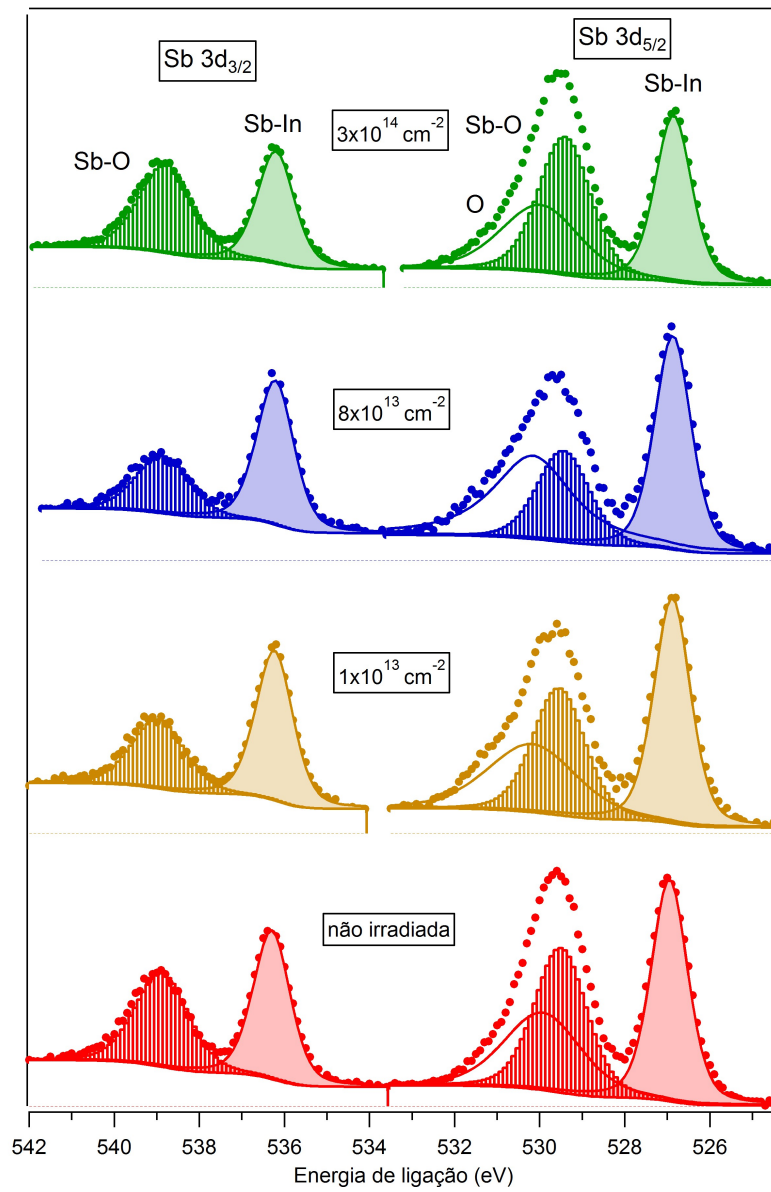


Figura 66: Medidas de XPS do Sb 3d com energia de 1840 eV da amostra de InSb (75 nm) não-irradiada e irradiada com as fluências 1×10^{13} , 8×10^{13} e $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

B.2 Energia 3000 eV

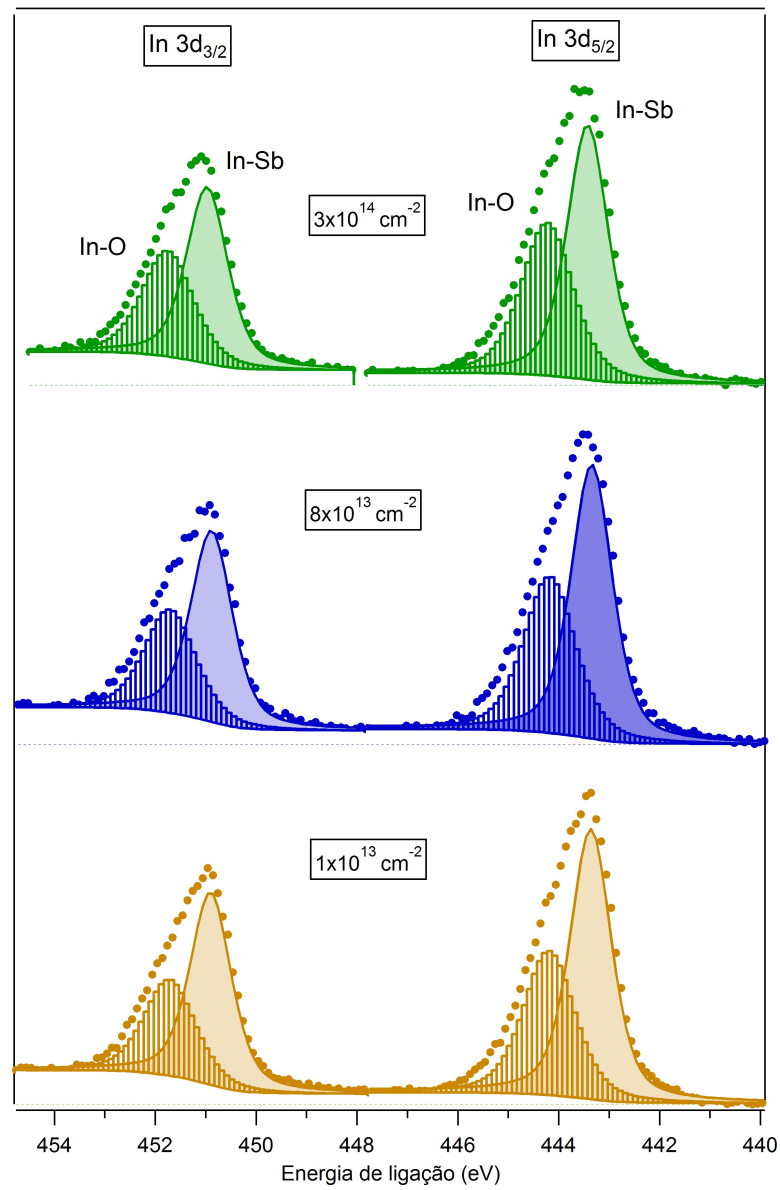


Figura 67: Medidas de XPS do In 3d com energia de 3000 eV da amostra de InSb (75 nm) não-irradiada e irradiada com as fluências 1×10^{13} , 8×10^{13} e $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

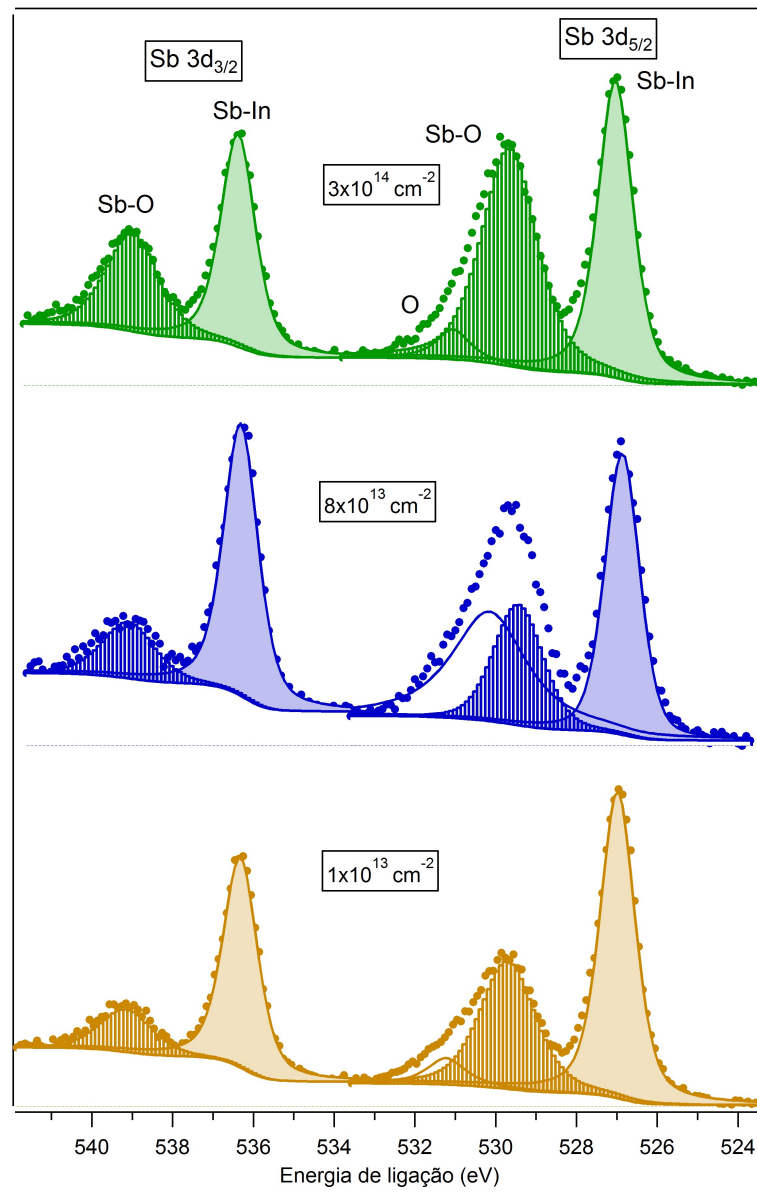


Figura 68: Medidas de XPS do Sb 3d com energia de 3000 eV da amostra de InSb (75 nm) não-irradiada e irradiada com as fluências 1×10^{13} , 8×10^{13} e $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.