

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

FABIO APARECIDO FERRI

**Síntese e caracterização de filmes à base de Si e Ge dopados com
espécies magnéticas**

SÃO CARLOS
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FABIO APARECIDO FERRI

Síntese e caracterização de filmes à base de Si e Ge dopados com espécies magnéticas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciência.

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta

SÃO CARLOS
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Ferri, Fabio Aparecido

Síntese e caracterização de filmes à base de Si e Ge dopados com espécies magnéticas./ Fabio Aparecido Ferri; orientador Antonio Ricardo Zanatta.-- São Carlos, 2010.

138p.

Tese (Doutorado em Ciência - Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Ciência e tecnologia de filmes finos. 2. Semicondutores amorfos. 3. Semicondutores magnéticos. 4. Técnicas espectroscópicas 5. Espalhamento Raman. 6. Microscopia. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Fabio Aparecido Ferri

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada.

Aprovado(a) em: 09.08.2010

Comissão Julgadora

Prof(a). Dr(a). Antonio Ricardo Zanatta

Instituição: IFSC/USP

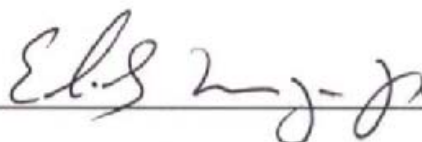
Assinatura



Prof(a). Dr(a). Euclides Marega Junior

Instituição: IFSC/USP

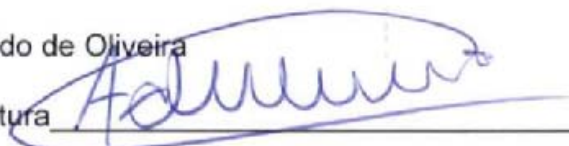
Assinatura



Prof(a). Dr(a). Adilson Jesus Aparecido de Oliveira

Instituição: UFSCar

Assinatura



Prof(a). Dr(a). José Humberto Dias da Silva

Instituição: UNESP/Bauru

Assinatura



Prof(a). Dr(a). Luiz Carlos Barbosa

Instituição: UNICAMP

Assinatura



AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta, pela orientação deste trabalho e pelos importantes conselhos.

Ao Dr. Marcelo de Assumpção Pereira da Silva, do IFSC-USP, pelas medidas de MFM e pela participação neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira, e ao Me. André Luiz Soares Varella, ambos do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, do DF-UFSCAR, pelas medidas no SQUID.

Ao Prof. Dr. Carlos Rettori, ao Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso, e ao Me. Wellington Akira Iwamoto, do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos, do IFGW-UNICAMP, pelas medidas de EPR.

Ao Prof. Dr. Fernando Alvarez, e ao Dr. Jose Javier Saez Acuña, do Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas, do IFGW-UNICAMP, pela realização de medidas de XPS.

Ao Prof. Dr. Fernando Lázaro Freire Júnior, do Departamento de Física da PUC-RJ, pelas medidas de RBS.

Ao Eng. Antonio Carlos da Costa, do Laboratório de Ensino de Óptica, do IFGW-UNICAMP, pela ajuda com algumas medidas de transmissão óptica.

Aos colegas do IFSC-USP e do DF-UFSCAR, pela amizade, confiança e colaboração.

Aos professores e técnicos do IFSC-USP.

A FAPESP, pelo apoio financeiro.

Em especial, à minha esposa, Cris, pela paciência, compreensão, e, acima de tudo, muito amor e carinho, durante o meu doutoramento e no decorrer da redação desta tese, e aos meus pais, pelo imenso apoio e dedicação em todos estes anos de pós-graduação.

Por fim, a todos, que, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

FERRI, F. A. **Síntese e caracterização de filmes à base de Si e Ge dopados com espécies magnéticas**. 2010. 138 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Recentemente, a dopagem de semicondutores (envolvendo compostos II-VI, IV-VI, III-V, e do grupo-IV) com espécies magnéticas tem sido extensivamente investigada em função do seu potencial em *spintrônica*. Neste contexto, semicondutores magnéticos baseados no Si e no Ge são atraentes devido à sua compatibilidade com a indústria de semicondutores existente. Entretanto, a solubilidade das espécies magnéticas nestes materiais em forma cristalina é muito baixa e, conseqüentemente, sua atividade magnética é limitada. Este não é o caso para o silício amorfo (a-Si) e o germânio amorfo (a-Ge), que podem conter elementos magnéticos além do limite de solubilidade de seus análogos cristalinos, e apresentar propriedades magnéticas notáveis. Motivado por estes fatos, este trabalho apresenta uma investigação abrangente de filmes finos de Si e Ge contendo diferentes quantidades de Mn e Co, trazendo informações úteis no entendimento das propriedades desta classe de materiais. As amostras foram preparadas por *co-sputtering*, e possuíram concentrações de Mn na faixa de ~ 0.1–24 at.%, e de Co na faixa de ~ 1–10 at.%. Após a deposição, os filmes foram submetidos a tratamentos térmicos cumulativos até 900 °C, e foram investigados por: espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS); espalhamento *Raman*; difração de raios-x; transmissão óptica; microscopias eletrônica de varredura (SEM), de força atômica (AFM) e de força magnética (MFM); magnetometria SQUID; método de *van der Pauw*; etc. Para fins comparativos, amostras puras também foram preparadas, tratadas e caracterizadas de forma similar. Os presentes resultados indicam que os átomos de Mn e Co foram incorporados de forma efetiva e homogênea nas matrizes amorfas. Além disso, os filmes sem tratamento (puros ou contendo impurezas) são essencialmente amorfos. Ao contrário, tratamentos em altas temperaturas induzem a cristalização das amostras, e alterações em suas demais características, dependentes da introdução de dopantes. Desta forma: suas propriedades estruturais, ópticas, morfológicas, elétricas, e magnéticas, são notadamente afetadas pela inserção de Mn e Co, e pela temperatura de tratamento térmico. Estas observações foram sistematicamente investigadas e serão apresentadas e discutidas em detalhe.

Palavras-chave: Ciência e tecnologia de filmes finos. Semicondutores amorfos. Semicondutores magnéticos. Técnicas espectroscópicas. Espalhamento Raman. Microscopia.

ABSTRACT

FERRI, F. A. **Synthesis and characterization of Si and Ge based films doped with magnetic species.** 2010. 138 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Along the last few years, the doping of semiconductors (either II-VI, IV-VI, III-V, and group-IV compounds) with magnetic species have been extensively studied due to their potential applications in *spintronics*. Among them, Si- and Ge-based magnetic semiconductors are very attractive because of their total compatibility with the well-established current semiconductor technology. In the crystalline form, however, these materials exhibit a low solubility limit to magnetic species and, consequently, limited magnetic activity. This is not the case for amorphous (a-)Si and a-Ge, which can contain magnetic elements beyond the solubility limit of their crystalline counterparts, and present improved magnetic properties. Motivated by these facts, this work contains a comprehensive investigation of Si and Ge thin films containing different amounts of Mn and Co, providing useful information concerning the properties of this class of materials. The samples were prepared by *co-sputtering*, rendering Mn concentrations in the ~ 0.1 –24 at.% range, and Co contents in the ~ 1 –10 at.% range. After deposition, the films were submitted to isochronal thermal annealing treatments up to 900 °C and investigated by: energy dispersive x-ray spectrometry (EDS); *Raman* scattering spectroscopy; x-ray diffraction; optical transmission measurements; scanning electron (SEM), atomic force (AFM) and magnetic force (MFM) microscopy techniques; SQUID magnetometry; *van der Pauw* technique; etc. For comparison purposes, pure samples were also prepared, annealed and characterized in a similar way. The present experimental results indicate that the Mn and Co atoms were effectively and homogeneously incorporated into the amorphous hosts. Moreover, the *as-deposited* films (either pure or doped) are essentially amorphous. On the contrary, thermal annealing at increasing temperatures induces the crystallization of the samples, and changes in their further characteristics, that are dependent of the doping. In this way: their structural, optical, morphological, electrical, and magnetic properties, etc., are notably affected by the insertion of Mn and Co, and by the temperature of thermal annealing. These experimental observations were systematically studied and will be presented and discussed in detail.

Keywords: Science and technology of thin films. Amorphous semiconductors. Magnetic semiconductors. Spectroscopic techniques. Raman scattering. Microscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Comportamento macroscópico observado em materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. Em um material diamagnético, a magnetização interna alinha-se anti-paralelamente “rejeitando”, de certa forma, o campo magnético aplicado. Em um material paramagnético, a magnetização interna alinha-se fracamente com o campo aplicado, mas é anulada se o campo magnético aplicado é removido. Em um material ferromagnético, a magnetização alinha-se fortemente com o campo magnético externo e mantém seu alinhamento após a remoção do mesmo.....	31
Figura 2.2	Comparação entre o alinhamento de <i>spins</i> em um material ferromagnético (esquerda) e paramagnético (direita).....	33
Figura 2.3	Ilustração da configuração de <i>spins</i> em um material anti-ferromagnético.	33
Figura 2.4	Curvas ilustrativas de magnetização versus campo magnético aplicado para materiais ferro- e anti-ferromagnéticos, paramagnéticos e diamagnéticos. A figura da direita é uma ampliação da região para pequenos valores de magnetização e campo.....	35
Figura 2.5	Curvas de magnetização em função da temperatura mostrando o comportamento para diferentes tipos de sistemas magnéticos. A temperatura de <i>Curie</i> (T_C), típica de materiais ferromagnéticos, está indicada na figura.....	36
Figura 2.6	Exemplo de curvas de magnetização em função da temperatura sob os regimes <i>zero-field cooled</i> (ZFC) e <i>field cooled</i> (FC), para sistemas super-paramagnéticos e vidros de <i>spin</i> (<i>spin glasses</i>), onde uma temperatura de “bloqueio” (T_B) é observada.....	37
Figura 2.7	Valores determinados teoricamente para as temperaturas de <i>Curie</i> de diversos semicondutores cristalinos contendo Mn (41).....	40
Figura 2.8	Em (a) temos uma rede cristalina ilustrando a presença de ordem de curto (SRO) e de longo (LRO) alcance. Em (b) temos uma estrutura amorfa, na qual apenas a ordem de curto alcance (SRO) é verificada. Tanto em (a) quanto em (b) estão representados defeitos tipicamente encontrados nestes tipos de estruturas: vacâncias e interstícios (semicondutor cristalino), e defeitos de coordenação ou <i>dangling bonds</i> (semicondutor amorfo).....	43

Figura 2.9	Esquema da distribuição da densidade de estados (DOS) de semicondutores cristalino (linhas pontilhadas) e amorfo (linhas cheias). Observa-se que a diferença principal entre estes semicondutores é a presença de estados localizados no semicondutor amorfo (caudas das bandas e estados profundos), sendo que as bordas de mobilidade de valência e condução E_V e E_C , respectivamente, separam os estados estendidos dos estados localizados.....	44
Figura 2.10	Ilustração das mudanças na energia livre em sólidos amorfos decorrentes de tratamentos térmicos, onde a transição (a) \rightarrow (c) representa o processo de cristalização (fenômeno macroscópico).....	45
Figura 3.1	(a) Diagrama esquemático e simplificado de um sistema de PVD, do tipo rf <i>sputtering</i> (a denominação rf resulta da utilização de uma fonte de rádio frequência para fornecer energia durante o processo de deposição). À direita, temos uma visão artística do processo de <i>sputtering</i> : (b) chegada do íon, e (c) remoção de partículas da superfície do alvo, como consequência da transferência de momento íons de Ar^+ –partículas do alvo.....	49
Figura 3.2	Equipamento de <i>sputtering</i> de rádio frequência (Cooke C 71-3) existente no LFF-IFSC, onde todos os filmes de a-Si e a-Ge foram preparados. Em destaque na foto estão os principais componentes do sistema.....	51
Figura 3.3	(a) Foto do microscópio eletrônico de varredura existente no IFSC. Em destaque estão alguns componentes deste sistema. (b) Ilustração do processo associado às medidas de EDS: (1) um elétron da camada K é removido mediante energia fornecida pelo feixe de elétrons de análise; (2) um elétron da camada L decai para a camada K com a emissão de um fóton com energia correspondente à diferença de energia entre as camadas K e L (raio-x).....	55
Figura 3.4	(a) Foto ilustrativa do sistema para medidas com feixe de íons existente no Laboratório <i>van de Graaff</i> (PUC-RJ). A foto foi extraída do site http://www.vdg.fis.puc-rio.br/ace-vdg/index.html – acesso em maio de 2010 – e indica as câmaras de análise com técnicas nucleares (RBS, ERD, NRA, etc.) e de PIXE (emissão de raios-x induzida por partículas). (b) Montagem experimental para medidas de RBS. As siglas empregadas são as seguintes: S = amostra e D = detector de partículas (81).....	56

Figura 3.5	(a) Foto ilustrativa de um equipamento típico de XPS (da marca VG, análogo ao utilizado neste trabalho). Na figura estão representados os seus principais componentes. (b) Representação esquemática do processo XPS. As três linhas mais abaixo, E_1 , E_1' e E_1'' , representam as energias dos elétrons das camadas mais internas (K e L) de um átomo. As três linhas de cima, E_v , E_v' e E_v'' , representam alguns dos níveis de energia de elétrons de camadas mais energéticas (M e N), ou de valência (79).....	58
Figura 3.6	(a) Equipamento de micro-Raman pertencente ao LFF-IFSC. Na foto estão indicados os principais componentes do sistema. (b) Representação esquemática dos processos de espalhamento <i>Rayleigh</i> e <i>Raman</i> para uma molécula. No espalhamento <i>Rayleigh</i> , os fótons incidente e espalhado possuem exatamente as mesmas energias, ou frequências. No espalhamento <i>Raman Stokes</i> , a frequência do fóton espalhado é menor, sendo no espalhamento <i>Raman anti-Stokes</i> maior, que a do fóton incidente, respectivamente (75).....	61
Figura 3.7	(a) Foto ilustrativa de um difratômetro de raios-x da marca Rigaku, similar ao utilizado no presente trabalho. Na figura estão destacados: a fonte de raios-x; o compartimento para a colocação de amostras; e o detector de raios difratados. (b) Diagrama da difração de feixes de raios-x em planos cristalinos. (c) Representação esquemática para difração de raios-x rasante em filmes finos.....	62
Figura 3.8	(a) Montagem experimental para as medidas de transmissão óptica na região do VIS-NIR (~ 500–1700 nm). Os componentes mais relevantes estão representados. (b) Diagrama esquemático ilustrando os principais mecanismos de absorção óptica em um semiconductor amorfo. No detalhe é mostrado um espectro de absorção típico, com as três regiões de absorção óptica. O <i>bandgap</i> óptico E_{04} está indicado na figura.....	64
Figura 3.9	Função f para diferentes valores da razão $R_{AB,CD}/R_{BC,AD}$	65
Figura 3.10	(a) Montagem experimental baseada no método de <i>van der Pauw</i> para as medidas de resistividade elétrica dos filmes de Si e de Ge. Na imagem estão representados os principais componentes do sistema. (b) e (c) Geometrias típicas utilizadas para a realização das medidas. Na figura, d é a espessura da amostra, i é a corrente que a atravessa, e ΔV é a diferença de potencial entre os contatos.....	66
Figura 3.11	Modelo unidimensional para a obtenção do sinal de MFM (97).....	68

Figura 3.12	(a) Ilustração do equipamento de AFM da Digital Instruments utilizado no presente trabalho. (b) Diagrama simplificado de um AFM. As forças que atuam na ponta causam deflexões no <i>cantilever</i> , que são monitoradas por um detector. A saída do detector é conectada a um sistema de re-alimentação que regula a força entre a ponta de prova e a amostra.....	69
Figura 3.13	Imagem de (a) AFM e (b) MFM a uma separação ponta-amostra de 500 nm, de uma amostra de a-Ge. Em (c) temos o perfil magnético da amostra quando percorrido ao longo da linha pontilhada em (b). A diferença no sinal de MFM (expresso em voltagem) entre o filme e o substrato (ΔV) está indicada em (c).....	69
Figura 3.14	(a) Foto de um magnetômetro MPMS com sensor SQUID, fabricado pela Quantum Design, mostrando os seus principais componentes. (b) Esquema simplificado do sistema de detecção do magnetômetro.....	70
Figura 4.1	Espectros de EDS de amostras de Si e Ge, sem tratamento térmico, com diferentes concentrações de Mn: (a) filmes de a-Si depositados sobre c-Ge, e (b) filmes a-Ge depositados sobre c-Si. As principais linhas de emissão de raios-x e as concentrações de Mn estão indicadas nas figuras.....	73
Figura 4.2	Concentração atômica de Mn medida por EDS, XPS e RBS como função da área do alvo de Mn utilizado durante a deposição, para filmes de (a) Si e (b) Ge, sem tratamento térmico. Os gráficos internos mostram em detalhe a [Mn] para menores áreas de Mn. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos. Para as amostras de a-Ge, os valores medidos por RBS não estão mostrados devido a limitações experimentais da técnica.....	74
Figura 4.3	Espectros <i>Raman</i> de filmes de Si, depositados em quartzo, contendo diferentes concentrações de Mn: sem tratamento e após diversos tratamentos térmicos. As contribuições em ~ 475 e 525 cm^{-1} correspondem à presença de Si amorfo e cristalino, respectivamente. Os sinais em ~ 275 , 300 e 320 cm^{-1} denotam a presença do siliceto $\text{MnSi}_{1.7}$. As temperaturas de tratamento e as concentrações de Mn estão indicadas na figura. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para fins comparativos.....	76

Figura 4.4	Espectros <i>Raman</i> de filmes de Ge, depositados em quartzo, contendo diferentes concentrações de Mn, sem tratamento e após diversos tratamentos térmicos. As contribuições em ~ 270 e 300 cm^{-1} correspondem à presença de Ge amorfo e cristalino, respectivamente. As temperaturas de tratamento e as concentrações de Mn estão indicadas na figura. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para fins comparativos.....	76
Figura 4.5	Fração cristalina em função da temperatura de tratamento para alguns dos filmes de GeMn, depositados sobre quartzo. As linhas são apenas guias para os olhos. AD refere-se a amostras sem tratamento (<i>as-deposited</i>). O gráfico interno mostra o espectro <i>Raman</i> da amostra de Ge contendo ~ 24 at.% de Mn, tratada termicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, e respectivos ajustes teóricos por meio de curvas <i>Gaussianas</i> . A curva identificada por "soma" ilustra o resultado final do ajuste.....	78
Figura 4.6	Difratogramas de raios-x de amostras de Ge: (a) pura e contendo ~ 24 at.% Mn, sem tratamento térmico, e (b) contendo ~ 24 at.% de Mn, tratada termicamente a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, depositadas em c-Si. Os picos de difração devido ao c-Ge e à fase Mn_5Ge_3 (assim como suas orientações cristalográficas) estão indicadas em (b) . O pico em $2\theta \sim 32^\circ$ em (b) é devido ao substrato de c-Si.....	79
Figura 4.7	Espectros de transmissão óptica de filmes de (a) Si e (b) Ge, conforme depositados (sobre quartzo), contendo diferentes concentrações de Mn. O gráfico interno mostra a transmissão óptica em (a) 1600 nm para os filmes de Si e (b) 2100 nm para os filmes de Ge, em função da [Mn]. AD refere-se a <i>as-deposited</i> (sem tratamento). As linhas são apenas guias para os olhos.....	80
Figura 4.8	<i>Bandgap</i> óptico E_{04} em função da concentração de Mn para filmes de (a) Si e (b) Ge, conforme depositados e tratados a diferentes temperaturas. Para filmes com $[\text{Mn}] \geq 4$ at.% não foi possível obter o valor de E_{04} . As linhas são apenas guias para os olhos.....	81
Figura 4.9	(a) Espectros de XPS e (b) sua ampliação mostrando alguns níveis de caroço de filmes de SiMn. Os espectros foram obtidos a partir de filmes (puro e contendo ~ 21 at.% de Mn) depositados sobre c-Si, sem tratamento e tratados termicamente a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. As principais linhas de foto-emissão estão indicadas nas figuras, e os espectros foram normalizados para fins comparativos. AD se refere a <i>as-deposited</i> (sem tratamento).....	82

Figura 4.10	(a) Espectros de XPS e (b) sua ampliação mostrando alguns níveis de caroço de filmes de GeMn: depositados sobre c-Si, puro e contendo ~ 24 at.% de Mn, sem tratamento e tratados termicamente a 300 °C. As principais linhas de foto-emissão estão indicadas nas figuras, e os espectros foram normalizados para fins comparativos. AD se refere a <i>as-deposited</i> (sem tratamento).....	82
Figura 4.11	Imagens correspondentes a um filme de Si com [Mn] ~ 21 at.%, depositado sobre c-Si, e tratado a 600 °C: (a) microscopia eletrônica de varredura (SEM), (b) imagem de AFM tridimensional, e (c) perfil da superfície conforme obtido a partir da imagem de AFM. O conjunto de imagens indica dimensões da ordem de ~ 750 nm em extensão, e ~ 350 nm de altura.....	84
Figura 4.12	Imagens correspondentes a um filme de Ge com [Mn] ~ 24 at.%, depositado sobre c-Si, e tratado a 500 °C: (a) microscopia eletrônica de varredura (SEM), (b) imagem de AFM tridimensional, e (c) perfil da superfície conforme obtido a partir da imagem de AFM. Neste caso, as estruturas presentes na superfície da amostra apresentam dimensões típicas de ~ 250 nm em extensão e ~ 50 nm de altura.....	84
Figura 4.13	(a) Imagem de microscopia óptica, (b) respectiva imagem <i>Raman</i> , e (c) espectros <i>Raman</i> dentro e fora das estruturas da amostra de Si com [Mn] ~ 21 at.%, tratada termicamente a 600 °C, depositada sobre c-Si. As regiões brilhantes em (b) indicam a presença de cristalitos de Si, que espalharam a luz do laser em ~ 525 cm ⁻¹ , onde pode-se notar que suas dimensões laterais são de ~ 1000 nm. Em (c), os espectros <i>Raman</i> foram normalizados para fins comparativos.....	85
Figura 4.14	Imagens de SEM [(a), (d) e (g)], AFM [(b), (e) e (h)] e <i>Raman</i> [(c), (f) e (i)], de um filme de Si com [Mn] ~ 21 at.%, tratado termicamente a 600 °C [(a)–(c)], 750 °C [(d)–(f)] e 900 °C [(g)–(i)] 900 °C, depositado em c-Si. Todas as imagens correspondem a regiões de 10 µm × 10 µm.....	87
Figura 4.15	Distribuições de tamanhos das estruturas assim como obtido pelas imagens de SEM (área analisada de 10 µm × 10 µm) para o filme de Si com [Mn] ~ 21 at.%, tratado termicamente a (a) 600 °C, (b) 750 °C, e (c) 900 °C, depositado sobre c-Si.....	88
Figura 4.16	(a) Imagem de AFM e (b) respectiva imagem de MFM da amostra de Si com [Mn] ~ 21 at.%, depositada em c-Si e tratada a 600 °C. Note em (b) a presença de um perfil de magnetização não-uniforme na superfície da amostra sendo que, nas proximidades das estruturas, podemos observar um padrão do tipo concêntrico.....	90

Figura 4.17	Representação esquemática da configuração dos momentos magnéticos para uma estrutura tridimensional ferromagnética com dimensões sub-micrométricas. Nestas dimensões reduzidas, a magnetização adota um padrão girante, ou vórtice, onde as direções dos <i>spins</i> mudam gradualmente no plano da estrutura para minimizar a energia de troca e cancelar a energia dipolar total (126).....	91
Figura 4.18	(a) Imagem de MFM de uma estrutura isolada presente na superfície da amostra Si com [Mn] ~ 21 at.%, tratada a 600 °C. Seu perfil de AFM, e respectivo sinal de MFM quando percorrida pelas linhas pontilhadas horizontal, vertical e diagonal estão representadas em (b), (c) e (d), respectivamente.....	92
Figura 4.19	Diferença na intensidade do sinal de MFM (ΔV) na região de degrau filme-substrato, em função da distância <i>tip</i> -amostra, para filmes de (a) Si e (b) Ge, contendo diferentes concentrações de Mn. Os dados referem-se a amostras, depositadas sobre quartzo, sem tratamento (AD) e tratadas a diferentes temperaturas. As concentrações de Mn e as temperaturas de tratamento estão indicadas na figura. As linhas são apenas guias para os olhos.....	94
Figura 4.20	Magnetização em função da temperatura para o filme de Ge com [Mn] ~ 3.7 at.%: (a) conforme depositado, e (b) tratado até 500 °C. O mesmo para o filme de Ge com [Mn] ~ 24 at.%: (c) conforme depositado, e (d) tratado até 400 °C. Todos os filmes foram depositados sobre quartzo, e algumas das condições de medida estão indicadas em cada figura. Os gráficos internos mostram a magnetização em função do campo, medida a 5 K, para os respectivos filmes.....	95
Figura 4.21	Magnetização em função da temperatura sob os regimes <i>zero-field cooled</i> (ZFC) e <i>field cooled</i> (FC), para o filme de Ge com [Mn] ~ 24 at.%, conforme depositado. Note a diferença entre as curvas ZFC e FC, o que permite estabelecer uma temperatura de bloqueio T_B , sendo de ~ 50 K.....	97
Figura 4.22	Resistividade elétrica no escuro e à temperatura ambiente, em função da [Mn] para filmes de (a) Si e (b) Ge. Os dados referem-se a amostras depositados sobre vidro: sem tratamento (AD) e tratados a diferentes temperaturas. O gráfico interno em (b) mostra o comportamento para pequenas quantidades de Mn. As linhas são apenas guias para os olhos. É importante notar que a máxima temperatura de tratamento na qual foi possível medir as amostras de SiMn foi de 600 °C, devido à utilização de substratos de vidro.....	98

Figura 4.23	Espectros de EDS de: (a) filmes de Si depositados sobre c-Ge e (b) filmes de Ge depositados sobre c-Si, conforme depositados e contendo diferentes concentrações de Co. As principais linhas de emissão de raios-x e as concentrações de Co estão indicadas nas figuras. Os gráficos internos mostram as concentrações atômicas de Co medidas por EDS como função da área do alvo de Co utilizado durante a deposição. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.....	100
Figura 4.24	Espectros <i>Raman</i> de filmes de Si puro e contendo ~ 6.1 e 10.3 at.% de Co. Os espectros referem-se a filmes, sem tratamento e após tratamentos a 600, 750, e 900 °C, depositados sobre quartzo. A contribuição em ~ 475 (525 cm ⁻¹) indica a presença de Si amorfo (cristalino). Os espectros foram normalizados e verticalmente deslocados para fins comparativos.....	101
Figura 4.25	Espectros <i>Raman</i> de filmes de Ge puro e contendo ~ 4.2 e 7.6 at.% de Co. Os espectros correspondem a filmes depositados sobre quartzo, sem tratamento e após tratamentos a 300, 400, e 500 °C. A contribuição em ~ 270 (300 cm ⁻¹) corresponde ao a-Ge (c-Ge). Os espectros foram normalizados e verticalmente deslocados para fins comparativos.....	102
Figura 4.26	Difratogramas de raios-x para amostras de (a) Si e (b) Ge puras e contendo diferentes quantidades de Co. As amostras foram depositadas sobre quartzo e tratadas a diferentes temperaturas. As concentrações de Co e as temperaturas de tratamento estão indicadas na figura. Os principais picos de difração (assim como suas orientações cristalográficas) estão indicados. As linhas pontilhadas indicam a posição de picos de difração devido a fases secundárias nos filmes.....	103
Figura 4.27	Espectros de transmissão óptica de filmes de (a) Si e (b) Ge puros e contendo diferentes concentrações de Co. Os espectros correspondem a filmes conforme depositados (AD) sobre quartzo. As concentrações de Co estão indicadas. Os gráficos internos mostram a transmissão óptica em 1600 nm para os filmes de (a) Si e (b) Ge, em função da [Co] tratados a diferentes temperaturas. As linhas nos gráficos internos são apenas guias para os olhos.....	104
Figura 4.28	<i>Bandgap</i> óptico E ₀₄ em função da concentração de Co para filmes de (a) Si e (b) Ge, depositados em quartzo: sem tratamento e tratados a diferentes temperaturas. Para filmes de Si tratados a 900 °C e contendo altas [Co], o valor de E ₀₄ não está mostrado devido à transmissão extremamente baixa na região de medida. As linhas são apenas guias para os olhos.....	105

Figura 4.29 Diferença na intensidade do sinal de MFM (ΔV) na região do degrau filme-substrato, em função da separação *tip*-amostra, para filmes de **(a)** Si e **(b)** Ge contendo diversas concentrações de Co, sob as condições indicadas nas figuras. As linhas são apenas guias para os olhos..... 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Semicondutores cristalinos contendo Mn que apresentaram temperaturas de <i>Curie</i> (T_C) \geq 300 K, e respectivas referências. (Todas as referências citadas na tabela tratam-se de trabalhos experimentais).....	41
Tabela 3.1	Parâmetros típicos de deposição dos filmes de a-Si e a-Ge.....	52
Tabela 3.2	Identificação e principais características das amostras de a-Si e a-Ge estudadas no presente trabalho.....	52
Tabela 4.1	Número (N) e área média individual (Área) de micro-estruturas de Si contendo Mn assim como obtido pelas imagens de SEM, AFM e <i>Raman</i> mostradas na Figura 4.14 (área analisada de 10 μm \times 10 μm). Os dados correspondem às estruturas presentes no filme de Si com [Mn] \sim 21 at.%, depositado em c-Si, após tratamento a 600, 750 e 900 $^{\circ}\text{C}$	89

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução.....	25
Capítulo 2 – Semicondutores Magnéticos	27
2.1 – Interesse no Estudo dos Semicondutores Magnéticos.....	27
2.2 – Tipos de Magnetismo	28
2.2.1 – Origens Atomísticas do Magnetismo	29
2.2.2 – Diamagnetismo	30
2.2.3 – Ferromagnetismo.....	31
2.2.4 – Paramagnetismo	32
2.2.5 – Anti-ferromagnetismo	33
2.2.6 – Super-paramagnetismo	34
2.2.7 – Curvas de Magnetização <i>versus</i> Campo Magnético Aplicado	34
2.2.8 – Curvas de Magnetização <i>versus</i> Temperatura	36
2.3 – Visão Geral acerca dos Semicondutores Magnéticos Cristalinos.....	37
2.4 – Semicondutores Amorfos	41
2.4.1 – Propriedades Fundamentais	42
2.4.1.1 – Estrutura Atômica.....	42
2.4.1.2 – Estrutura Eletrônica	43
2.4.1.3 – Estabilidade Térmica e Estrutural	44
2.4.2 – Semicondutores Magnéticos Amorfos Baseados no Grupo IV	45
Capítulo 3 – Técnicas Experimentais	49
3.1 – Deposição de Filmes Finos por <i>Sputtering</i> de Rádio Frequência	49
3.2 – Tratamentos Térmicos	53
3.3 – Técnica de Micro-análise e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
3.4 – Espectrometria por Retro-espalhamento de <i>Rutherford</i>	55
3.5 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-x	57
3.6 – Espectroscopia <i>Raman</i>	59
3.7 – Difractometria de Raios-x	61
3.8 – Transmissão Óptica	63
3.9 – Medidas de Resistividade Elétrica – Método de <i>van der Pauw</i>	64
3.10 – Microscopias de Força Atômica e Magnética.....	66
3.11 – Magnetometria SQUID.....	70

Capítulo 4 – Resultados e Discussão	73
4.1 – Amostras de SiMn e GeMn	73
4.1.1 – Caracterização Composicional.....	73
4.1.2 – Análise Estrutural.....	75
4.1.3 – Análise Óptica	79
4.1.4 – Caracterização por Elétrons Foto-excitados	81
4.1.5 – Análise Morfológica.....	83
4.1.6 – Caracterização Magnética.....	89
4.1.7 – Caracterização Elétrica	98
4.2 – Amostras de SiCo e GeCo	99
4.2.1 – Caracterização Composicional.....	100
4.2.2 – Análise Estrutural.....	101
4.2.3 – Análise Óptica	104
4.2.4 – Caracterização Magnética.....	106
Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas	109
REFERÊNCIAS.....	113
APÊNDICE A.....	127
APÊNDICE B.....	137

Capítulo 1

Introdução

Os chamados semicondutores ferromagnéticos, que apresentam propriedades semicondutoras-magnéticas, têm sido objeto de grande interesse (tanto acadêmico quanto tecnológico) em função do seu potencial em *spintrônica*. Aplicações nesta área requerem a manipulação dos graus de liberdade tanto da carga quanto do *spin* do elétron, e permitirão a confecção de dispositivos de baixo consumo e mais rápidos, por exemplo (1).

De fato, a dopagem dos semicondutores tradicionais (envolvendo compostos II-VI, IV-VI e III-V) com metais de transição tem sido sistematicamente investigada com esta finalidade (2-4). Com o propósito de desenvolver semicondutores ferromagnéticos compatíveis com a atual indústria (micro-)eletrônica, mais recentemente, semicondutores do grupo IV dopados com Mn também foram estudados em detalhe (5-8). Entretanto, a inserção de Mn no silício cristalino (c-Si) e no germânio cristalino (c-Ge) tem sido muito limitada (5,7,9,10): usualmente, a concentração de Mn nestes sistemas é muito pequena, sua distribuição é inhomogênea e, conseqüentemente, a origem do ferromagnetismo não é clara.

Segundo alguns critérios termodinâmicos, se a meta-estabilidade de um sistema é aumentada, sua solubilidade também aumenta (11). Desta forma, alguns grupos de pesquisa têm adotado um processo de deposição a baixas temperaturas para aumentar a meta-estabilidade e, conseqüentemente, a solubilidade de Mn (5,9). Adotando um raciocínio similar, a meta-estabilidade de fases amorfas favorece a solubilidade de espécies magnéticas, sendo a motivação de muitas investigações envolvendo semicondutores magnéticos amorfos. Devido à sua natureza amorfa (ou desordenada), uma grande quantidade de Mn pode ser incorporada no silício amorfo (a-Si) e no germânio amorfo (a-Ge), apresentando uma distribuição de Mn mais homogênea (11-16), assim como atividade magnética (11,13,14,16).

Com estas idéias em mente, insere-se a presente Tese de Doutorado, que tem por objetivo a síntese de filmes de a-Si e a-Ge contendo diferentes espécies magnéticas (Mn e Co, por exemplo), e sua posterior caracterização magnética, estrutural, óptico-eletrônica, composicional, e morfológica. A partir de uma abordagem original e sistemática, procuramos explorar em detalhe os principais mecanismos responsáveis pela atividade magnética destes materiais, em função da inserção de espécies magnéticas distintas, a concentrações diferentes,

e da existência de diferentes graus de ordenamento atômico decorrentes da realização de tratamentos térmicos pós-deposição.

Todos os filmes foram preparados pelo método de *sputtering* de rádio frequência e, dentre as principais técnicas de caracterização experimental utilizadas durante este trabalho, destacamos as seguintes: espalhamento *Raman*; transmissão óptica; microscopia eletrônica de varredura (SEM), de força atômica (AFM) e de força magnética (MFM); espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS); difração de raios-X (XRD); e magnetometria SQUID – a serem discutidas em detalhe nos capítulos seguintes.

No Capítulo 2 faremos uma breve Revisão Bibliográfica referente aos Semicondutores Magnéticos. Dado o enfoque desta Tese, dedicaremos algumas páginas deste capítulo para uma discussão acerca dos semicondutores magnéticos baseados no a-Si e no a-Ge, onde uma sucinta descrição das principais propriedades dos semicondutores amorfos é apresentada.

No Capítulo 3 apresentaremos as Técnicas Experimentais utilizadas no preparo, processamento, e caracterização dos filmes aqui investigados. Em paralelo a conceitos gerais, alguns detalhes específicos destas técnicas são apresentados.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os principais Resultados Experimentais obtidos sobre os filmes de a-Si e a-Ge, sob diferentes condições.

O Capítulo 5 contém as principais Conclusões obtidas e apresenta algumas sugestões para a continuidade deste trabalho.

Por fim, o Apêndice (Filmes de a-SiRE) apresenta resultados relativos a filmes de Si amorfos dopados com diferentes terras-raras (RE), quando investigados pelas técnicas de espalhamento *Raman* e de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Capítulo 2

Semicondutores Magnéticos

2.1 Interesse no Estudo dos Semicondutores Magnéticos

É interessante observar, ao longo das últimas décadas, a evolução tecnológica imposta a muitos dos atuais dispositivos eletrônicos – com drásticas reduções em suas dimensões, proporcionando menor consumo energético e maiores velocidades de processamento. A fim de atingir tais características, no entanto, muitos dos materiais de uso corrente têm sido levados aos seus limites físicos (17). Recentemente, novos conceitos estão sendo considerados visando reduzir, ainda mais, o tamanho e o consumo de dispositivos, além de explorar novas propriedades-funcionalidades de algumas classes de materiais. Um dos tópicos mais explorados da atualidade considera a utilização simultânea do *spin* e da carga do elétron. Este emergente campo de pesquisa é chamado de *spin*-eletrônica ou, mais comumente, de *spintrônica* (18,19). Em dispositivos eletrônicos convencionais, por exemplo, o transporte-processamento de informações é feito por intermédio de portadores de cargas elétricas (elétrons). O armazenamento destas informações dá-se pelo registro destas em um material ferromagnético, por intermédio do *spin* de elétrons (18,20). Portanto, explorando ambos os graus de liberdade de carga e *spin* dos elétrons, poderíamos ser capazes de transportar, processar e armazenar informações em um único dispositivo. O *spin* eletrônico pode ser facilmente manipulado pela aplicação de campos magnéticos externos, propriedade já utilizada na tecnologia de armazenamento magnético (21). Outra propriedade importante do *spin* é sua longa coerência (tempo de relaxação da ordem de nano-segundos), ao contrário dos estados de carga eletrônica (tempo de relaxação de cerca de dezenas de femto-segundos) que são facilmente destruídos por espalhamento ou colisão com defeitos, impurezas ou recombinação (19). Além disso, a energia necessária para alterar um *spin* é relativamente pequena (19). Estas características, aliadas com a (micro-)eletrônica baseada nos semicondutores atuais, abrem perspectivas para o desenvolvimento dos dispositivos *spintrônicos*, que poderão ser mais eficientes, mais estáveis, possuir dimensões ainda menores, consumir menos energia, e apresentar novas funcionalidades. Alguns exemplos

destes notáveis dispositivos seriam: válvulas, transistores e diodos emissores de luz (LEDs) de *spin*; sensores magnéticos; memórias não-voláteis com alta densidade; etc. (17,19,21-28).

Existem, contudo, alguns impedimentos para a realização efetiva dos dispositivos *spintrônicos*. Um deles é o fato de que muitos dos semicondutores atualmente utilizados em circuitos integrados, transistores e *lasers* são não-magnéticos. Além disso, para se obter uma diferença na energia entre as duas possíveis orientações de *spin* eletrônico (para cima e para baixo) utilizável, os campos magnéticos necessários são altos para o uso cotidiano (29). Existem, ainda, semicondutores ferromagnéticos (já há muito tempo conhecidos como, por exemplo, os calcogenetos de európio e os que possuem uma estrutura do tipo espinélio), mas suas estruturas cristalinas são totalmente diferentes daquela do Si e do GaAs.

Deste modo, na busca por materiais que apresentem características semicondutoras e ferromagnetismo, a abordagem que tem se adotado é a introdução de íons magnéticos de metais de transição (tais como o Mn, o Cr, o Co e o Fe) em semicondutores não-magnéticos. Muitos trabalhos consideram o estudo de compostos II-VI, IV-VI e III-V da tabela periódica (2,4,30). Ainda que em menor número, semicondutores do grupo IV também foram investigados, dada a sua compatibilidade com a atual indústria eletrônica baseada no Si (5-10). Nestes semicondutores ferromagnéticos, geralmente, uma parte da rede é caracterizada por átomos magnéticos substitucionais. Por esta razão, eles são frequentemente chamados de semicondutores magnéticos diluídos (DMS) (2). Na maior parte destes estudos, a temperatura para a qual a atividade ferromagnética é observada está longe da temperatura ambiente (ideal para aplicações práticas), e os mecanismos de ordenamento não são ainda bem definidos. Portanto, mais pesquisas são necessárias visando uma melhor compreensão do magnetismo destes materiais, e a obtenção de propriedades ferromagnéticas à temperatura ambiente, com o intuito de se construir dispositivos *spintrônicos* viáveis.

2.2 Tipos de Magnetismo

Com o intuito de compreender porque os semicondutores são tradicionalmente não-magnéticos e como seria possível introduzir atividade magnética nestes materiais, primeiramente é necessário olhar para as origens fundamentais do magnetismo, para então

poder analisar como o comportamento magnético pode ser explorado no desenvolvimento dos semicondutores magnéticos (31).

2.2.1 Origens Atomísticas do Magnetismo

O magnetismo nos materiais surge da propriedade fundamental do elétron, o *spin*, que é o seu momento angular intrínseco, e representa um dos quatro números quânticos fundamentais, onde o alinhamento dos *spins* se manifesta na forma de um momento de dipolo magnético para o átomo.

De acordo com o princípio da exclusão de *Pauli*, dois elétrons em um átomo não podem ter um conjunto idêntico de números quânticos. Estes elétrons irão primeiramente completar as camadas de menor energia (assim como indicado pelo número quântico principal). Devem, então, completar as sub-camadas individuais (*s,p,d,f*) e os orbitais dentro destas de acordo com a configuração de menor energia. Pelo fato de que cada orbital pode conter apenas elétrons com *spin* para cima ou para baixo, existem dois elétrons disponíveis em cada orbital. Os *spins* de uma camada completa irão se cancelar aos pares, tal que não haja momento magnético para um átomo contendo sub-camadas totalmente preenchidas de elétrons. Uma vez que ligações covalentes e iônicas nos sólidos obedecem à regra do octeto, isto geralmente resulta em camadas completamente preenchidas de elétrons. Em semicondutores do tipo IV, as sub-camadas mais externas *s* e *p* estão preenchidas com 2 ou 6 elétrons, com *spins* emparelhados. Portanto, não há uma tendência natural para a existência de momento magnético em um sólido resultando dos elétrons mais externos. Entretanto, é possível a existência de um momento magnético resultante das sub-camadas mais internas, não-ligantes, *d* e *f*. Elas devem estar parcialmente preenchidas, assim como ocorre nos metais de transição e nos lantanídeos.

O momento magnético vindo das camadas internas é resultado das regras de preenchimentos de orbitais associadas com o princípio da exclusão de *Pauli*, com uma contribuição adicional das regras de *Hund*, que diz como elétrons irão se distribuir dentro de uma sub-camada. Assim que elétrons são adicionados às sub-camadas individuais de um átomo, eles irão para o orbital com a menor energia. No caso de uma sub-camada parcialmente preenchida, elétrons irão para os orbitais vazios com o mesmo *spin* ou para qualquer orbital previamente ocupado, em vez de ir para um orbital parcialmente ocupado e

adotar o sinal oposto assim como requerido pelo princípio da exclusão. Esta previsão com relação aos orbitais parcialmente ocupados resulta de considerações de repulsão eletrostática: duas partículas carregadas semelhantemente ocupando o mesmo orbital possuem uma energia eletrostática muito maior que duas partículas separadas espacialmente em diferentes orbitais. Ainda, a tendência de se alinhar com os mesmos *spins* em diferentes orbitais vem de considerações de energia de troca: dois elétrons dentro de uma sub-camada diminuem sua energia de troca pela ocupação com o mesmo *spin*, tal que a regra de *Hund* diz que os elétrons irão preencher todos os orbitais em uma sub-camada com o mesmo *spin* eletrônico antes destes orbitais serem preenchidos com elétrons de *spin* oposto para completar a camada.

Macroscopicamente, o comportamento magnético de um sistema não é determinado por átomos individuais isolados. A atividade magnética resulta do comportamento coletivo de todos os átomos do sistema. Dependendo do alinhamento das interações magnéticas entre os átomos, o comportamento macroscópico observado do sistema pode ser muito diferente. Os tipos fundamentais de magnetismo nos materiais são descritos a seguir.

2.2.2 Diamagnetismo

Muitos materiais exibem um comportamento magnético global conhecido como diamagnetismo. Na presença de um campo magnético, o material desenvolve uma magnetização interna na direção oposta à direção do campo aplicado. Este tipo de comportamento prevalece em materiais sem elétrons desemparelhados e, portanto, sem nenhum momento magnético interno. A aplicação de um campo magnético adicional não pode alinhar os *spins* eletrônicos, uma vez que eles já estão emparelhados. O sinal diamagnético é, grosso modo, independente da temperatura. Um esquema mostrando a resposta diamagnética, além das respostas paramagnéticas e ferromagnéticas (a serem discutidas) é ilustrado na Figura 2.1.

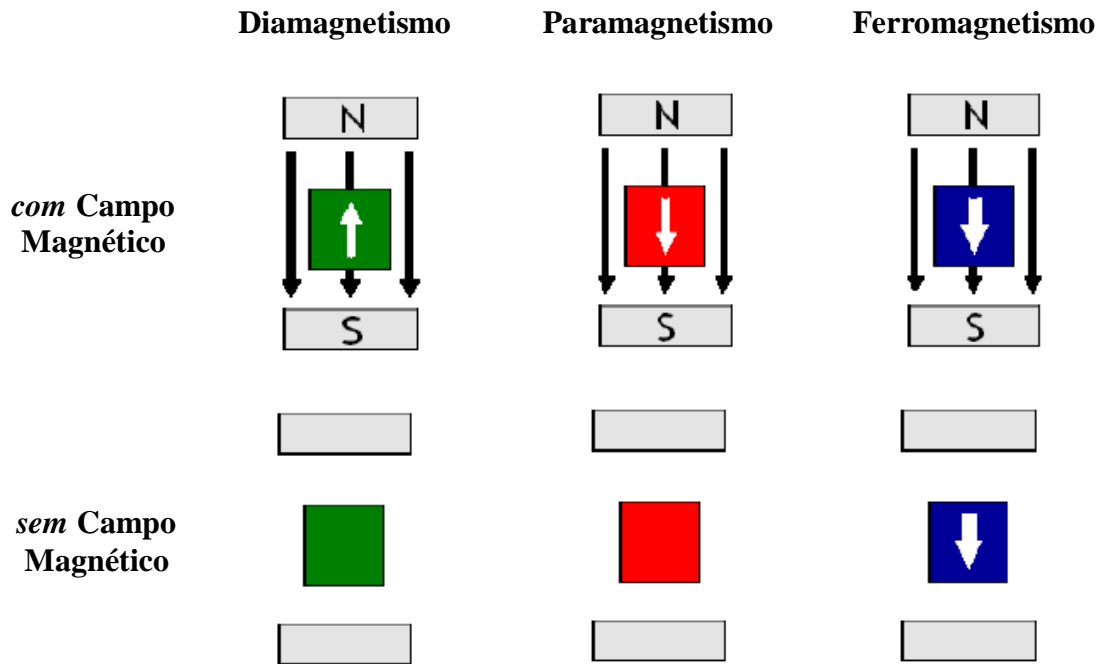


Figura 2.1 – Comportamento macroscópico observado em materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. Em um material diamagnético, a magnetização interna alinha-se anti-paralelamente “rejeitando”, de certa forma, o campo magnético aplicado. Em um material paramagnético, a magnetização interna alinha-se fracamente com o campo aplicado, mas é anulada se o campo magnético aplicado é removido. Em um material ferromagnético, a magnetização alinha-se fortemente com o campo magnético externo e mantém seu alinhamento após a remoção do mesmo

2.2.3 Ferromagnetismo

O diamagnetismo está presente em muitos materiais. Devido à sua natureza magnética fraca e transiente, os materiais diamagnéticos não são interessantes para a maioria das aplicações. Com o intuito de possuir um forte sinal magnético macroscópico que seja aplicável, um material deve possuir a propriedade na qual os *spins* alinhem-se coletivamente na mesma direção. Este fenômeno, mostrado no diagrama da Figura 2.2, ocorre em materiais conhecidos como ferromagnéticos. O ferro é um material deste tipo, daí, portanto, a origem do nome do fenômeno.

Nos materiais ferromagnéticos, um campo magnético externo alinha os *spins* dos átomos numa mesma direção. Após a remoção deste campo, a maioria dos *spins* do material permanece alinhada devido a uma interação de troca energeticamente favorável. Nos metais, o ferromagnetismo é estabelecido pela interação com os portadores de elétrons livres. Este mecanismo é conhecido como interação RKKY (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida*),

conhecida desde o final dos anos 1950 (31). Com o intuito de alinhar os *spins* na direção oposta, um campo magnético deve ser aplicado na direção oposta. Em geral, a intensidade do sinal ferromagnético pode ser ordens de grandeza maior do que o sinal de um material diamagnético. Também, pelo fato do sinal permanecer mesmo após a remoção do campo externo, os materiais ferromagnéticos podem ser utilizados em aplicações onde a não-volatilidade é requerida, ou seja, a “informação” não é perdida quando o sistema é “desligado”. Tais aplicações são as memórias não-voláteis, por exemplo.

2.2.4 Paramagnetismo

Outra configuração alternativa dos *spins* em materiais cujos átomos contêm *spins* desemparelhados é conhecida como paramagnetismo. Neste caso, em vez do material apresentar um alinhamento coletivo de *spins* nos átomos, eles estão alinhados em direções aleatórias (Figura 2.2). Portanto, o material não apresenta momento magnético global, uma vez que (na média) os *spins* se cancelam. Isto ocorre em materiais ferromagnéticos acima da temperatura de ordenamento, conhecida como temperatura de *Curie* (T_C) – onde a energia térmica do sistema supera a energia de troca e o material perde seu ordenamento magnético (31). O comportamento global na presença de um campo magnético é muito similar ao de um material diamagnético, com a exceção de que a magnetização é positiva ao invés de negativa. Portanto, assim que o campo é aplicado, há uma tendência dos *spins* desemparelhados se alinharem com o campo magnético. Quando o campo é removido, os átomos retomam seus alinhamentos aleatórios e não há momento magnético líquido. Já que este comportamento, assim como o diamagnetismo, é um comportamento magnético transiente ele não é, em geral, considerado para aplicações práticas.

Existem duas variedades de paramagnetismo que são pertinentes no estudo dos semicondutores magnéticos. A primeira delas é caracterizada pela *dependência com a temperatura*, e se trata do paramagnetismo observado nos metais de transição, chamado de paramagnetismo de *Curie*. Neste caso, a intensidade das interações magnéticas é inversamente proporcional à temperatura, tal que intensidades significativas de magnetização são conseguidas em temperaturas muito baixas. A segunda variedade de paramagnetismo é *independente da temperatura*, e não obedece à lei de *Curie*. Tal caso é conhecido como paramagnetismo de *Van Vleck*. Este comportamento é significativo somente em metais de

transição possuindo um número par de elétrons desemparelhados, tais como o Cr^{2+} , o Mn^{3+} e o Fe^{2+} .

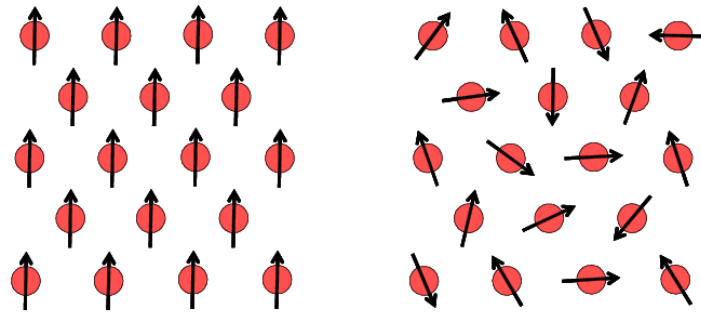


Figura 2.2 – Comparação entre o alinhamento de *spins* em um material ferromagnético (esquerda) e paramagnético (direita)

2.2.5 Anti-ferromagnetismo

O ferromagnetismo requer a existência de uma forte interação de troca positiva que induza os *spins* eletrônicos a se alinhar na mesma direção. No entanto, o alinhamento magnético de *spins* mais favorável energeticamente nem sempre é o de direções paralelas. Muitas vezes, via interação RKKY, o alinhamento mais favorável é o de *spins* adjacentes alinhados em direções anti-paralelas. Assim como no ferromagnetismo, isto irá ocorrer abaixo de uma temperatura específica de ordenamento. Acima desta temperatura, o alinhamento paramagnético aleatório irá prevalecer. Neste caso, esta temperatura é chamada de temperatura de *Néel*. Ao contrário do ferromagnetismo, não há momento magnético líquido. Devido ao alinhamento anti-paralelo dos *spins* eles irão se cancelar mutuamente já que o número de átomos com *spins* opostos é igual. Um esquema mostrando um arranjo anti-ferromagnético é mostrado na Figura 2.3.

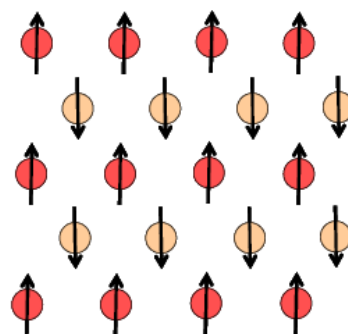


Figura 2.3 – Ilustração da configuração de *spins* em um material anti-ferromagnético

2.2.6 Super-paramagnetismo

Outra forma de magnetismo, que pode ocorrer em sistemas possuindo pequenos aglomerados magnéticos, é conhecida como super-paramagnetismo. Neste caso, o material apresenta um arranjo magnético descontínuo. Particularmente, as regiões magnéticas estão isoladas em pequenas áreas individuais consistindo de aglomerados ferromagnéticos. Baseado no tamanho, separação e forma destes aglomerados, pode não ser possível para todo o seu conjunto mudar sua orientação simultaneamente. Como resultado, em vez de possuir uma estrutura ordenada consistindo de uma fase ferromagnética homogênea, o sistema pode se comportar magneticamente como um conjunto de aglomerados individuais, e apresentar um comportamento similar ao paramagnetismo. Pelo fato dos aglomerados serem uma coleção de átomos, e não átomos individuais agindo como estruturas magnéticas, esta forma de magnetismo é conhecida como super-paramagnetismo. Como resultado deste comportamento coletivo, é possível observar uma temperatura de bloqueio (T_B), indicando ser possível “congelar” este conjunto em um arranjo meta-estável de alinhamento de *spins*.

2.2.7 Curvas de Magnetização *versus* Campo Magnético Aplicado

Com o intuito de identificar o tipo de comportamento magnético (ou combinação de comportamentos magnéticos), medidas magnéticas podem ser realizadas utilizando-se um magnetômetro do tipo SQUID, por exemplo. Esta técnica mede a magnetização de uma amostra, cuja representação pode ser feita em função do campo magnético aplicado. Curvas de magnetização para vários tipos de materiais são mostradas na Figura 2.4. Para materiais diamagnéticos e paramagnéticos, a magnetização observada, pelo menos a baixos campos, é linear e retorna a zero quando o campo é removido. Comparando-se estes dois comportamentos, observa-se que a inclinação da curva para um material diamagnético é pequena e negativa, enquanto que para um material paramagnético é maior e positiva. Materiais ferromagnéticos são facilmente identificados pela *histerese* presente no gráfico de magnetização versus campo magnético. Quando um campo magnético é aplicado, a amostra atinge sua *saturação* assim que domínios individuais alinham-se com o campo magnético. Assim que o campo magnético é removido, a magnetização não retorna a zero. Alguma

magnetização remanente sobrevive advinda dos domínios que permaneceram alinhados com a direção do campo aplicado. É necessário um campo adicional na direção oposta, conhecido como *campo coercivo*, para “superar” as interações de troca ferromagnéticas entre os átomos. Um campo similar é necessário para saturar os *spins* na direção oposta. Se o campo magnético for girado para a outra direção, então a curva adquire o formato de um *loop* simétrico, assim como mostrado na Figura 2.4. Pelo fato de que um campo adicional precisa ser aplicado para inverter os domínios, trabalho adicional é necessário para superar as interações magnéticas internas. A área da curva de histerese é proporcional à energia gasta. *Loops* de histerese com grandes áreas são característicos de *materiais duros*, enquanto *materiais moles* produzem *loops* com áreas bem menores. Materiais exibindo super-paramagnetismo também podem exibir curvas de histerese. Em baixas temperaturas, pela possibilidade dos aglomerados ferromagnéticos individuais não responderem ao campo, eles podem ser “bloqueados”. Neste caso, o material apresentará um *loop* de histerese similar ao comportamento ferromagnético, possuindo uma determinada área. Se o material estiver acima da temperatura de bloqueio, significando que energia térmica suficiente foi fornecida para evitar o “congelamento” dos *spins*, então a curva de histerese não possuirá área, e apresentará um comportamento mais parecido com o paramagnetismo.

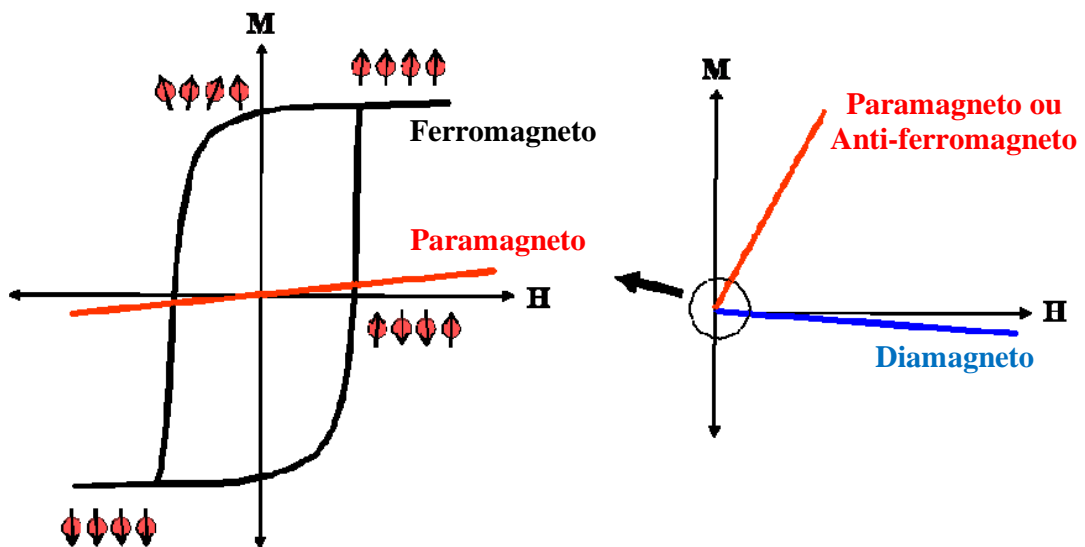


Figura 2.4 – Curvas ilustrativas de magnetização versus campo magnético aplicado para materiais ferro- e anti-ferromagnéticos, paramagnéticos e diamagnéticos. A figura da direita é uma ampliação da região para pequenos valores de magnetização e campo

2.2.8 Curvas de Magnetização *versus* Temperatura

A fim de determinar as temperaturas de ordenamento magnético características de um material, ou verificar o tipo de comportamento magnético que eles exibem, é útil olhar a magnetização em função da temperatura. Um esquema de várias curvas de magnetização em função da temperatura é mostrado na Figura 2.5. Materiais exibindo diamagnetismo apresentam uma magnetização que é constante com a temperatura, sendo negativa devido à repulsão interna do campo magnético. Paramagnetos de *Van Vleck* apresentam comportamento independente da temperatura de certa forma similar, mas sua magnetização é positiva. Para materiais exibindo paramagnetismo de *Curie*, a intensidade da magnetização é inversamente proporcional à temperatura, tal que o sinal pode ser considerável a baixas temperaturas, porém cai rapidamente com o seu aumento. As curvas dos materiais ferromagnéticos apresentam uma forma distinta. Assim que o material aproxima-se da temperatura de ordenamento (T_C), a magnetização cai à zero na transição de fase, ou seja, no ponto aonde o material vai do estado ordenado para o não-ordenado.

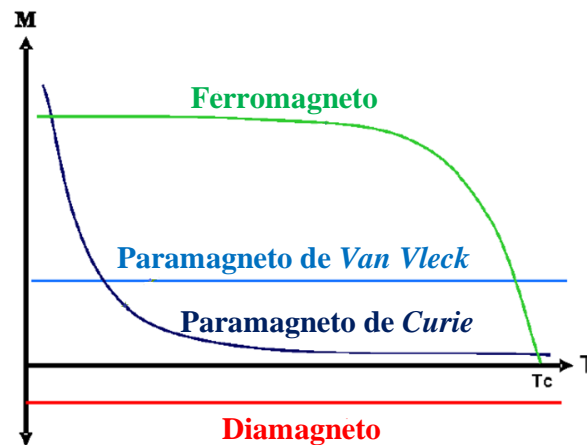


Figura 2.5 – Curvas de magnetização em função da temperatura mostrando o comportamento para diferentes tipos de sistemas magnéticos. A temperatura de *Curie* (T_C), típica de materiais ferromagnéticos, está indicada na figura

O comportamento magnético em função da temperatura para materiais com aglomerados é um pouco mais complicado e depende não somente da magnitude do campo aplicado, mas também da história do material. Para estes sistemas, o tipo de medida que é realizado envolve a comparação das curvas de magnetização sob os regimes *field cooled* (FC) e *zero-field cooled* (ZFC). Sob o regime ZFC, a amostra é levada a temperaturas criogênicas sem a presença do campo magnético. O campo magnético é então aplicado, e a magnetização

é medida com a amostra sendo aquecida. Uma vez que o campo magnético não é aplicado até a amostra ser resfriada, alguns aglomerados individuais já estão “congelados” em um determinado estado de alinhamento magnético. Não há energia térmica suficiente a baixas temperaturas para que possam superar a barreira de energia meta-estável. Somente quando a temperatura é aumentada este conjunto de aglomerados começa a se alinhar com o campo magnético e a magnetização aumenta, até um valor onde todos os aglomerados magnéticos estejam alinhados. A magnetização da amostra é então medida sob resfriamento (regime FC). Pelo fato dos aglomerados possuírem energia térmica suficiente para se re-alinhar, eles permanecem nesta alta magnetização e a curva não segue a curva de magnetização inicial sob aquecimento. A diferença observada entre as curvas medidas sob os regimes FC e ZFC representa a irreversibilidade, que é característica do “congelamento” de *spin* em materiais super-paramagnéticos, e em sistemas conhecidos como vidros de *spin* (*spin glasses*) (32). O ponto onde estas duas curvas convergem é conhecido como temperatura de “bloqueio” (T_B) – Figura 2.6.

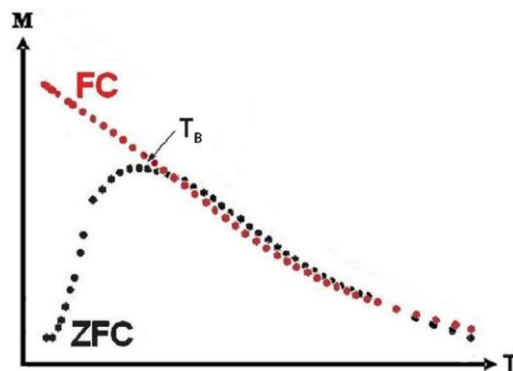


Figura 2.6 – Exemplo de curvas de magnetização em função da temperatura sob os regimes *zero-field cooled* (ZFC) e *field cooled* (FC), para sistemas super-paramagnéticos e vidros de *spin* (*spin glasses*), onde uma temperatura de “bloqueio” (T_B) é observada

2.3 Visão Geral acerca dos Semicondutores Magnéticos Cristalinos

Os primeiros estudos envolvendo semicondutores magnéticos datam do final dos anos 1960 (33,34). Entre os materiais mais estudados, destacam-se os calcogenetos de Eu (EuSe, EuS e EuO, por exemplo) e calcogenetos de Cr com estrutura do tipo espinélio (CdCr_2Se_4 e CdCr_2S_4). Nestes materiais, as interações de troca entre os elétrons do semicondutor e os elétrons dos íons magnéticos levaram a propriedades interessantes, tal como um *redshift* do *bandgap* quando da observação de ferromagnetismo. Apesar de numerosos estudos acerca

destes materiais, nenhuma aplicação prática foi realizada. Aliada a uma baixa temperatura de *Curie*, a dificuldade de crescimento destes materiais limitaram estudos adicionais (34).

A geração seguinte de semicondutores magnéticos teve início na década de 1980, com os compostos II-VI e IV-VI (33). Materiais do grupo II-VI contendo Mn (CdMnTe, CdMnSe e HgMnTe, por exemplo) despertaram grande interesse por distintas razões. Sua natureza ternária possibilitou a manipulação das constantes de rede e dos parâmetros de banda através da variação da composição do material, sendo possível o controle de seu *bandgap* (2). Os átomos de Mn substitucionais na rede também foram caracterizados por uma eletroluminescência muito eficiente, o que tornou as ligas II-VI contendo Mn importantes no contexto das aplicações em dispositivos eletro-ópticos, tais como os mostradores de tela plana (FPDs – *flat panel displays*). Além disso, as fortes interações de troca entre os elétrons da banda *sp* e os elétrons da banda *d* associados com o Mn^{2+} resultaram em interessantes propriedades ópticas e elétricas tais como rotação *Faraday* gigante e transição metal-isolante induzida por campos magnéticos (2). Em função da relativa facilidade no crescimento epitaxial destes materiais na forma *bulk* ou de filme fino, muitos estudos fundamentais foram realizados nestes sistemas, mas nenhuma aplicação foi realizada, exceto por isoladores ópticos (33). As interações magnéticas nestes sistemas são dominadas por acoplamento anti-ferromagnético dos *spins* do Mn, resultando em paramagnetismo, anti-ferromagnetismo ou comportamento tipo *spin glass* (33). Nenhum semicondutor magnético baseado no grupo II-VI possuindo ferromagnetismo havia sido reportado, até o trabalho de Hauri et al. ($T_C \sim 2$ K) (35). Além disso, estes materiais são difíceis de dopar, o que dificultou estudos de transporte, fazendo com que eles fossem menos atrativos para aplicações (34).

Os materiais IV-VI (tais como PbMnTe, SnMnTe e GeMnTe) também atraíram atenção por causa do magnetismo induzido por portadores livres. Ao contrário dos semicondutores magnéticos baseados no grupo II-VI, estes materiais podem ser produzidos com altas concentrações de portadores livres. Suas propriedades magnéticas podem, ainda, ser controladas modificando-se a concentração de portadores pelo controle de defeitos. Story et al. demonstrou pela primeira vez, efeitos devidos à concentração de portadores sobre as propriedades magnéticas do PbSbMnTe (3). Eles reportaram ordenamento ferromagnético neste material até 4 K e que a T_C poderia ser aumentada pelo aumento da concentração de portadores. Entretanto, grandes momentos magnéticos frequentemente observados em determinadas ligas metálicas de metais de transição não foram conseguidos nas ligas IV-VI devido ao diamagnetismo do cristal hospedeiro. Recentemente, uma temperatura de transição ferromagnética tal alta quanto 100 K foi reportada em filmes de GeTe dopados com Fe (36).

Outra classe de semicondutores considerada, e talvez a mais estudada, é a do grupo III-V, tais como o GaAs e o InAs, que tiveram grande impacto em aplicações tais como diodos emissores de luz (LEDs) e *lasers* de infravermelho, e em sensores magnéticos, respectivamente (20). No entanto, magnetismo (especialmente ferromagnetismo) não foi parte das atividades de pesquisa nestes materiais durante muito tempo dada a falta de tecnologias que permitissem a introdução de fenômenos magnéticos. A solubilidade de equilíbrio dos átomos de metais de transição nestes semicondutores é muito baixa ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ou menor) (37). Após certo nível de dopagem, há segregação na superfície e, em casos extremos, a separação de fase pode ocorrer e impedir a incorporação adicional de altas concentrações de íons magnéticos nestes materiais em forma cristalina. Portanto, a preparação de ligas ternárias para formar semicondutores magnéticos baseados nos compostos III-V é uma tarefa muito difícil. Nenhum destes materiais foi sintetizado até que Ohno et al. reportou ferromagnetismo em filmes de InMnAs (em 1992, $T_C \sim 7.5 \text{ K}$) e GaMnAs (em 1996, $T_C \sim 60 \text{ K}$), crescidos por epitaxia por feixe molecular (MBE) (38,39). A baixa temperatura usada para crescer um cristal por MBE evita a formação de uma fase secundária. Desde então estes dois sistemas foram investigados extensivamente com o intuito de aumentar a temperatura de transição ferromagnética. Até o momento, a maior temperatura de *Curie* reportada para o GaMnAs é de $\sim 172 \text{ K}$ (40). Teoricamente, no modelo proposto por Dietl et al. (41), o ferromagnetismo em um semicondutor magnético conta com uma interação de troca indireta do tipo RKKY baseada numa interação de troca *sp-d* entre os estados dos metais de transição e dos portadores livres. Este modelo do tipo RKKY mediado por portadores têm explicado satisfatoriamente a origem do ferromagnetismo no GaMnAs, onde o acoplamento ferromagnético de longo alcance mediado por buracos dos momentos magnéticos das impurezas de Mn diluídas é superior à interação de troca anti-ferromagnética de curto alcance que ocorre no Mn em forma *bulk*.

Além dos semicondutores magnéticos baseados nos compostos II-VI, IV-VI e III-V, ferromagnetismo à temperatura ambiente foi reportado no semicondutor do grupo II-IV-V₂, do tipo calcopirita, o CdGeP₂ dopado com Mn (33). A dopagem em semicondutores ternários do tipo calcopirita é relativamente fácil. Também, os semicondutores II-VI-V₂ possuem uma alta mobilidade de portadores, de vital importância para aplicações em dispositivos (33).

Devido à grande importância tecnológica do Si, grupos de pesquisa consideraram a fabricação de semicondutores magnéticos baseados em materiais do grupo IV. Os estudos na tentativa de obtenção de um semicondutor ferromagnético tiveram início após a previsão teórica de Dietl et al. sobre a possibilidade de ordenamento ferromagnético neste grupo (41).

Um diagrama mostrando as temperaturas de *Curie* previstas, para sistemas contendo 5 at.% de Mn, é apresentado na Figura 2.7. Além do Si e do Ge, podemos observar uma alta T_C calculada para outros semicondutores contendo Mn. Destaca-se no diagrama o GaN e o ZnO dopados com Mn, com T_C 's acima da temperatura ambiente. Além destes, valores de T_C iguais a ~ 80 e 130 K foram previstos para o GeMn e o SiMn, respectivamente.

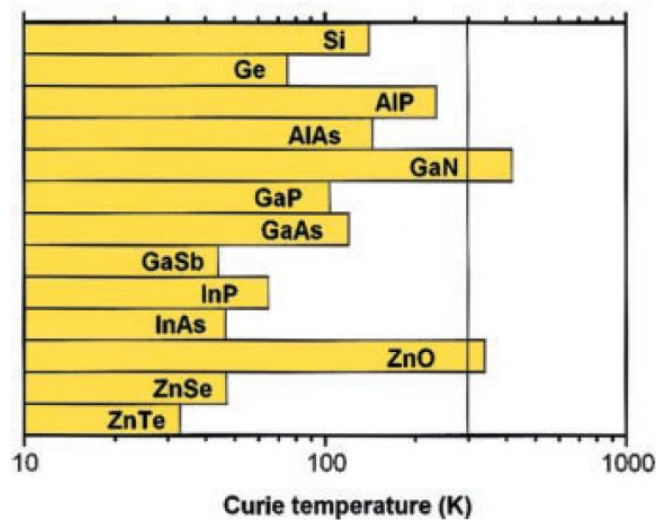


Figura 2.7 – Valores determinados teoricamente para as temperaturas de *Curie* de diversos semicondutores cristalinos contendo Mn (41)

Estudos teóricos adicionais sobre o GeMn foram realizados mais recentemente (42) e indicaram que o valor da T_C depende da concentração de Mn, chegando a 175 K para $[Mn] = 3.5$ at.%. Experimentalmente, foi demonstrado que em filmes de GeMn epitaxiais, T_C aumenta linearmente de ~ 25 a 116 K, com a concentração de Mn (5). Também foi demonstrado que a co-dopagem do GeMn com um metal de transição adicional como Fe ou Co, por exemplo, causa um aumento significativo tanto no momento magnético quanto na T_C (43,44). De fato, a mais alta temperatura de *Curie* reportada para filmes de GeMnFe epitaxiais (43) foi de 350 K. Já para o sistema SiMn, a literatura indica uma $T_C > 400$ K, em amostras de Si implantadas com aproximadamente 0.8 at.% de Mn (45). Como podemos notar, uma atenção especial tem sido dada aos semicondutores do grupo IV devido à sua compatibilidade com a existente tecnologia do silício. Compostos à base de Ge, em particular, apresentam pequena diferença no parâmetro de rede quando comparados à família do GaAlAs, e possuem maior mobilidade intrínseca de buracos que o GaAs e o Si. Além disso, uma matriz hospedeira do grupo IV pode ser também um sistema mais simples para a investigação das origens dos fenômenos observados em semicondutores magnéticos (46).

Muito embora exista um progresso no preparo e investigação de propriedades magnéticas, as temperaturas de *Curie* reportadas para semicondutores magnéticos são, em sua

grande maioria, baixas para qualquer aplicação prática. Existem, ainda, grandes divergências em relação aos valores previstos teoricamente e determinados experimentalmente. Frente aos benefícios tecnológicos que estes tipos de materiais podem proporcionar, não há dúvidas quanto à necessidade de seu estudo-desenvolvimento. A Tabela 2.1 lista alguns semicondutores contendo Mn que apresentaram temperaturas de *Curie* ≥ 300 K, e suas respectivas referências, em ordem cronológica.

Tabela 2.1 – Semicondutores cristalinos contendo Mn que apresentaram temperaturas de *Curie* (T_C) ≥ 300 K, e respectivas referências. (Todas as referências tratam de trabalhos experimentais)

Material	T_C (K)	Referência	Ano
GaMnN	940	47	2002
GaMnP	330	48	2002
GaMnSb	> 400	49	2002
InMnAs	400	50	2002
ZnMnO	> 425	51	2003
SiMn	> 400	45	2005
GeMn	300	46	2005
SiGeMn	310	52	2006

Por fim, estritamente relacionado aos semicondutores do grupo IV, que são o tema do presente trabalho, é importante salientar que a inserção de Mn no silício (c-Si) e no germânio cristalino (c-Ge) é muito limitada (5,7,9,10). Geralmente, pouca quantidade de Mn é incorporada e sua distribuição tende a ser inhomogênea, impedindo que haja um discernimento acerca dos mecanismos responsáveis pelo ordenamento ferromagnético. Tendo isto em vista, faz-se oportuno o estudo das propriedades magnéticas de semicondutores do grupo IV possuindo estrutura amorfa, pois são materiais que não apresentam tais limitações e podem ser aplicáveis na área de *spintrônica*.

2.4 Semicondutores Amorfos

Já que o objetivo da presente Tese reside no estudo de semicondutores com estrutura amorfa (especificamente a-Si e a-Ge) contendo diferentes espécies magnéticas, discutiremos brevemente sobre as suas principais características. Em seguida, apresentaremos uma breve revisão bibliográfica acerca dos trabalhos existentes na literatura sobre estudos magnéticos nestes sistemas.

2.4.1 Propriedades Fundamentais

Como o próprio nome sugere, materiais amorfos são aqueles que apresentam um alto grau de desordem. Assim como os sólidos cristalinos, sólidos amorfos podem ser classificados em várias categorias dependendo de suas propriedades. Os semicondutores amorfos, por exemplo, podem ser definidos como “sólidos amorfos possuindo propriedades de um semicondutor” (53).

2.4.1.1 Estrutura Atômica

A diferença fundamental entre um semicondutor cristalino e um semicondutor amorfo é a ausência da chamada ordem de longo alcance (LRO – *long range order*) (54,55). Um cristal idealizado é caracterizado pela disposição regular dos átomos ao longo da rede, apresentando ordens de curto e longo alcance (56). A ordem de curto alcance (SRO – *short range order*) refere-se ao ordenamento regular de átomos na vizinhança imediata de um átomo considerado, ou seja, cada átomo tem o mesmo número de ligações e estas apresentam os mesmos comprimentos e ângulos de ligação. A ordem de longo alcance é associada à periodicidade ao longo da estrutura do material, ou seja, existe invariância translacional. Sob o ponto de vista teórico, o teorema de *Bloch* é uma consequência direta da periodicidade para o caso cristalino (56-58). No caso dos semicondutores amorfos, a ausência de uma estrutura atômica ordenada leva à perda da invariância translacional (ou LRO), fazendo-se necessário um outro tipo de tratamento (59). A desordem estrutural é devida as variações nos comprimentos e ângulos de ligação, que influenciam as propriedades do material. Não obstante, os semicondutores amorfos (assim como os cristalinos) apresentam ordem de curto alcance. Outro aspecto importante de um semicondutor amorfo é a existência de defeitos de coordenação denominados ligações pendentes (*dangling bonds*) (54,55). A Figura 2.8 apresenta representações artísticas dos arranjos atômicos tipicamente encontrados em semicondutores cristalinos e amorfos.

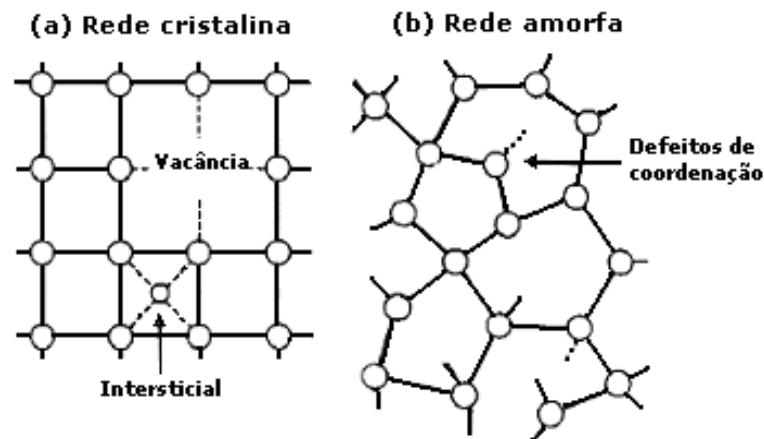


Figura 2.8 – Em (a) temos uma rede cristalina ilustrando a presença de ordem de curto (SRO) e de longo (LRO) alcance. Em (b) temos uma estrutura amorfa, na qual apenas a ordem de curto alcance (SRO) é verificada. Tanto em (a) quanto em (b) estão representados defeitos tipicamente encontrados nestes tipos de estruturas: vacâncias e interstícios (semicondutor cristalino), e defeitos de coordenação ou *dangling bonds* (semicondutor amorfo)

Todos estes fatores contribuem para que a rede amorfa incorpore facilmente átomos de diferente coordenação (54), resultando numa relativa facilidade de dopagem ou preparação sob a forma de ligas. Esta particularidade marcante pode ocasionar em notáveis implicações em suas propriedades estruturais, óptico-eletrônicas e até magnéticas finais e, principalmente, na sua eventual utilização em dispositivos.

2.4.1.2 Estrutura Eletrônica

Nos semicondutores amorfos, a falta de ordem de longo alcance não permite que a sua estrutura eletrônica seja descrita pelas relações de dispersão $E-k$, mas sim através da distribuição de estados eletrônicos DOS(E) (54,55). A Figura 2.9 representa uma comparação entre a densidade de estados eletrônicos de semicondutores intrínsecos cristalinos e amorfos. A preservação da ordem de curto alcance resulta em uma estrutura eletrônica do material amorfo similar à do cristalino. Observa-se que as bordas abruptas nas bandas de energia do cristal são substituídas, no semicondutor amorfo, por caudas de estados localizados dentro do *gap*, as quais têm origem nas variações de comprimento e ângulo das ligações. Estados eletrônicos profundos dentro do *gap* surgem devido aos defeitos de coordenação: as ligações pendentes (54,55).

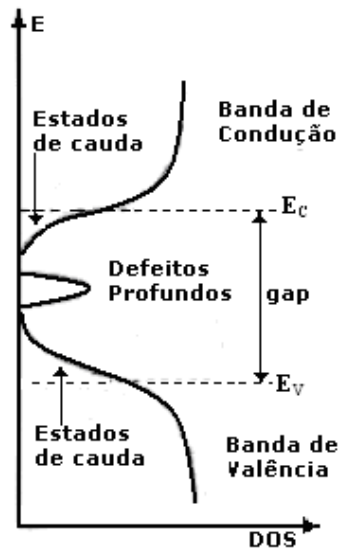


Figura 2.9 – Esquema da distribuição da densidade de estados (DOS) de semicondutores cristalino (linhas pontilhadas) e amorfo (linhas cheias). Observa-se que a diferença principal entre estes semicondutores é a presença de estados localizados no semicondutor amorfo (caudas das bandas e estados profundos), sendo que as bordas de mobilidade de valência e condução E_V e E_C , respectivamente, separam os estados estendidos dos estados localizados

Os semicondutores (e isolantes) cristalinos possuem um *gap* que separa os estados de valência ocupados dos estados de condução vazios ($T = 0$ K). No entanto, nos semicondutores amorfos, devido à presença de estados localizados, a idéia de *gap* teve de ser revista (54,60) (usualmente se fala de *gap* óptico definindo-o a partir da probabilidade de transições de natureza óptica). Por isso é comum dizer que os semicondutores amorfos possuem um *pseudo-gap*.

2.4.1.3 Estabilidade Térmica e Estrutural

Termodinamicamente, um sólido amorfo é uma substância em não-equilíbrio que toma diferentes estados macroscópicos, dependendo do tipo de processo de preparação que foi utilizado (53). A energia livre do sistema não se encontra em um valor de mínimo absoluto. Por esta razão, uma perturbação externa, tal como a realização de tratamentos térmicos, por exemplo, irá induzir mudanças estruturais nos níveis macro- ou microscópicos para aumentar ou diminuir a energia livre do sistema, reversivelmente ou irreversivelmente. Por exemplo, conforme mostra a Figura 2.10, podemos notar que a transição do estado amorfo (**a**) para o estado cristalino (**c**) ao longo da curva de energia livre é uma transição que envolve uma

mudança estrutural. Esta é uma característica fundamental dos semicondutores amorfos, levando-se em conta sua natureza de sólido em não-equilíbrio, e está diretamente relacionada à estabilidade estrutural do ponto de vista de aplicações.

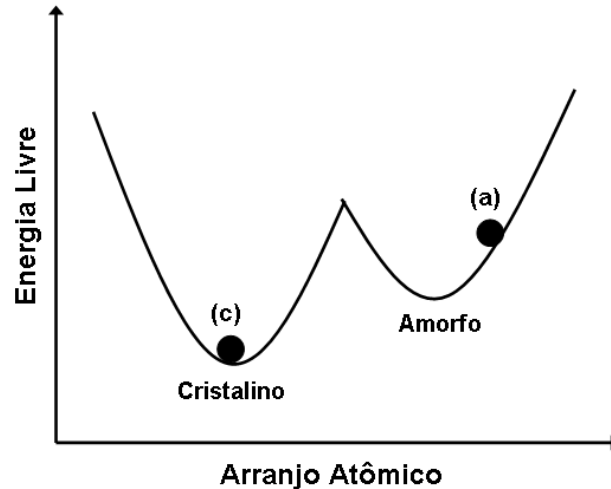


Figura 2.10 – Ilustração das mudanças na energia livre em sólidos amorfos decorrentes de tratamentos térmicos, onde a transição (a) → (c) representa o processo de cristalização (fenômeno macroscópico)

Vale notar que para um semicondutor amorfo depositado sob a forma de filme fino, quando a temperatura de tratamento excede um determinado valor, ele começa a se cristalizar. A temperatura de cristalização é consideravelmente afetada pela natureza do material do substrato, pela presença de impurezas, pelo grau de aderência filme-substrato, pela temperatura do substrato no momento da preparação, pela espessura do filme, e por outros vários fatores (61-64). Ainda, o processo de cristalização é afetado de forma significativa não somente pela energia livre do *bulk* (volume), mas também pelas energias livres da superfície e/ou interfaciais (53).

2.4.2 Semicondutores Magnéticos Amorfos Baseados no Grupo IV

Dado o interesse no estudo dos semicondutores do grupo IV dopados com espécies magnéticas vale lembrar que, as limitações encontradas na inserção de espécies magnéticas nestes materiais com estrutura cristalina, vêm do fato de que a solubilidade dos metais de transição no silício e no germânio cristalino é extremamente baixa (em torno de 10^{-7} para o

Mn) (12). Portanto, é de certa forma esperado que estes sistemas não incorporem grandes quantidades de espécies magnéticas, e apresentem inhomogeneidades em sua distribuição.

Para os semicondutores com estrutura amorfa, estas limitações são diminuídas. Como anteriormente discutido, estes materiais estão em um estado termodinâmico de não-equilíbrio, ou seja, apresentam uma meta-estabilidade aumentada (53). De acordo com certos critérios termodinâmicos (11), a meta-estabilidade de um sistema determina a sua solubilidade. Portanto, devido à sua natureza amorfa, uma grande quantidade de Mn, por exemplo, pode ser incorporada no a-Si e no a-Ge, apresentando uma distribuição de Mn mais homogênea (11-16). Considerando-se que os semicondutores amorfos possuem um ambiente químico local análogo ao cristalino, e o fato dos estados de carga e *spin* serem mais sensíveis à ordem de curto alcance (12), os momentos magnéticos do Mn existentes no c-Si e no c-Ge podem ser observados no a-Si (13,16) e no a-Ge (11,14).

Ainda existem poucos estudos acerca de semicondutores magnéticos amorfos, sendo os principais mencionados a seguir.

Para os sistemas baseados no a-Si, Liu et al. (65) investigaram filmes finos de SiMn:B ([Mn] ~ 3.6–5.5 at.%) depositados por rf *magnetron sputtering* e concluíram que os filmes sem tratamento, possuindo estrutura amorfa, não são ferromagnéticos. Yu et al. (13) reportaram que filmes finos de a-SiMn ([Mn] < 9.0 at.%) crescidos por evaporação térmica são paramagnéticos. Outros trabalhos sobre a-SiMn (12,66) mostraram que o Mn possui uma pequena magnetização para uma grande faixa de concentrações ([Mn] = 0.5–18.0 at.%), em filmes preparados por evaporação por feixe de elétrons. Até mesmo na amostra mais diluída ([Mn] = 0.5 at.%), a maioria dos átomos de Mn (~ 65 %) é magneticamente inativa. No entanto, concentrações maiores resultaram na inativação quase que completa do Mn. Eles apontaram que esta pequena magnetização do Mn no a-Si pode resultar da existência de “baixos” estados de *spin* do Mn, de *clusters* anti-ferromagnéticos ou até mesmo da sobreposição de orbitais atômicos, resultando em uma banda não-magnética. Mais recentemente, Yao et al. investigaram filmes de a-SiCr (67) e a-SiMn (68) preparados por rf *magnetron sputtering*, e observaram ferromagnetismo à temperatura ambiente nestes materiais em concentrações de ~ 11.0–14.0 at.%. Concluíram, ainda, que a introdução de hidrogênio nestes materiais aumenta significativamente a magnetização de saturação, provavelmente pela passivação de *dangling bonds*, sendo uma possível razão para a não observação de ferromagnetismo em trabalhos anteriores sobre o a-Si.

Para o Ge amorfo, trabalhos sobre filmes de a-GeMn foram reportados por Yu et al. (69) ([Mn] = 3.6–51.2 at.%) e Verna et al. (70). Os filmes foram preparados por evaporação térmica e implantação iônica, respectivamente. Medidas de magnetização para os filmes evaporados indicaram que a transição ferromagnética/paramagnética ocorre em 150 K. Por outro lado, as propriedades magnéticas dos filmes implantados foram muito limitadas, onde a temperatura de *Curie* reportada foi de aproximadamente 20 K. Yada et al. (71), em um estudo de filmes de a-GeMn depositados por epitaxia de feixe molecular (MBE) a baixas temperaturas, reportaram ferromagnetismo a 150 K para filmes com [Mn] = 20.0 at.%, causado pelo *spin splitting* da estrutura eletrônica do material. Observaram, também, que a temperatura de *Curie* aumenta com a concentração de Mn. Song et al. (11) observaram um comportamento de *spin glass* a baixas temperaturas em filmes de a-GeMn preparados por evaporação térmica e com [Mn] = 19.7–45.3 at.%, devido à competição entre duas interações magnéticas entre os íons de Mn (acoplamentos anti-ferromagnético direto e ferromagnético indireto entre elétrons e buracos). Adicionalmente ao Mn, estudo nos sistemas a-GeCr ([Cr] = 9.0–39.0 at.%) (72) e a-GeFe ([Fe] = 36.6 e 51.8 at.%) (73) depositados por evaporação térmica também foram realizados. No primeiro destes estudos, observou-se ferromagnetismo à temperatura ambiente. Também, a magnetização de saturação atingiu um máximo para [Cr] = 29.0 at.%, diminuindo para concentrações maiores, após a formação do composto Ge₁₉Cr₁₁, ferromagnético a menores temperaturas (91 K). No segundo trabalho, observou-se ferromagnetismo à temperatura ambiente para o filme com [Fe] = 36.6 at.%, e uma transição para *spin glass* a 20 K. Para [Fe] = 51.8 at.%, um comportamento magnético complexo foi observado, devido à presença de precipitados de Fe na matriz amorfa. Observou-se também neste sistema, comparado ao a-GeMn sob condições similares, valores menores de magnetização.

Por fim, apesar do progresso no estudo dos semicondutores magnéticos amorfos, podemos notar grande dispersão entre os resultados obtidos pelos diferentes grupos de pesquisa. Aparentemente, ainda não há um consenso a respeito da atividade magnética dos semicondutores amorfos. Assim como citado, existem apenas algumas poucas especulações acerca do magnetismo observado no a-Si e no a-Ge contendo espécies magnéticas, que são muito dependentes de detalhes de preparação e das características das amostras estudadas (similarmente ao observado no caso cristalino). Portanto, mais investigações são necessárias na tentativa de se obter ferromagnetismo a altas temperaturas, e de se estabelecer quais os reais mecanismos que levam ao ordenamento ferromagnético.

Dada a possibilidade de cristalização dos semicondutores amorfos, um dos tópicos ainda inexplorados na literatura é o nosso principal objetivo: explorar em detalhe a atividade magnética do a-Si e do a-Ge contendo diferentes espécies magnéticas em função de diferentes graus de ordenamento atômico. Uma vez que podem contribuir com informações muito importantes ao entendimento das propriedades magnéticas dos filmes, a influência dos aspectos estruturais, óptico-eletrônicos, composicionais, e morfológicos também serão considerados em detalhe. Uma breve descrição das principais técnicas de preparação, processamento e caracterização utilizadas serão apresentadas no Capítulo seguinte.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

3.1 Deposição de Filmes Finos por *Sputtering* de Rádio Frequência

Várias são as técnicas pelas quais filmes finos (espessura $\approx \mu\text{m}$) podem ser obtidos. Vários e de grande complexidade são, também, os fenômenos físico-químicos envolvidos durante a sua deposição. Dentre as técnicas de maior importância, estão aquelas assistidas por plasma, incluindo a técnica de *sputtering* (74,75). Ainda, dentro deste contexto, destacam-se os chamados métodos de deposição por vaporização física (ou PVD, de *physical vapor deposition*)*. Na Figura 3.1(a) tem-se uma representação esquemática e simplificada de um sistema de PVD (rf *sputtering*).

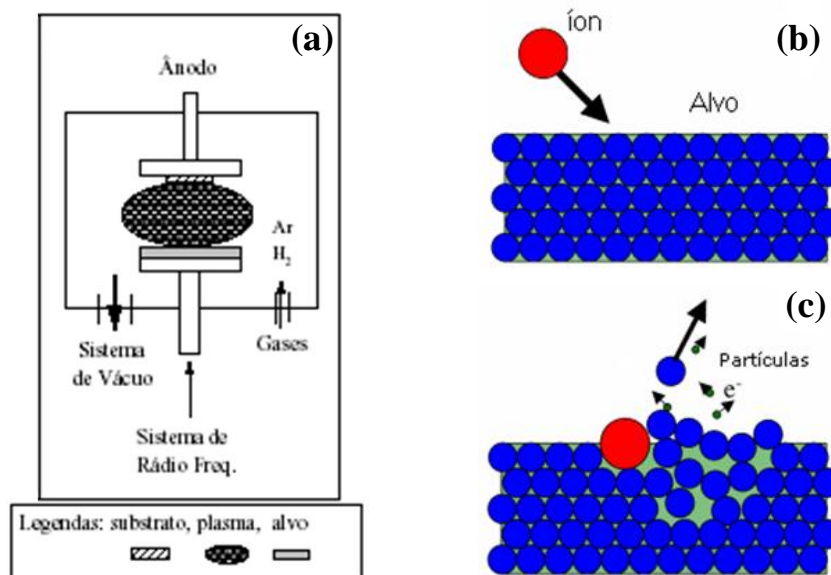


Figura 3.1 – (a) Diagrama esquemático e simplificado de um sistema de PVD, do tipo rf *sputtering* (a denominação rf resulta da utilização de uma fonte de rádio frequência para fornecer energia durante o processo de deposição). À direita, temos uma visão artística do processo de *sputtering*: (b) chegada do íon, e (c) remoção de partículas da superfície do alvo, como consequência da transferência de momento íons de Ar^+ –partículas do alvo

* Tal denominação diz respeito à forma pela qual as espécies precursoras (em sua maioria) reagem para a formação do filme fino: envolvendo processos energéticos ou físicos.

A deposição de filmes finos utilizando-se um sistema de PVD é realizada sob vácuo e com um fluxo dinâmico de gases (geralmente as espécies precursoras do filme a ser formado), e o processo de deposição é sustentado, energeticamente, através da aplicação de campos elétricos externos [na Figura 3.1(a), pela aplicação de um potencial AC podendo, no entanto, serem utilizadas fontes do tipo DC]. No processo de *sputtering*, as espécies precursoras do filme são, em sua grande maioria, advindas de um alvo sólido (alvos cristalinos das espécies desejadas). O gás Ar é largamente empregado nos processos de *sputtering*, tendo como função principal arrancar partículas do alvo sólido, onde os íons (Ar^+ em sua grande maioria) são acelerados em direção ao alvo por uma diferença de potencial e, por transferência de momento, as partículas da superfície do alvo são extraídas e “pulverizadas” sob a forma de vapor [Figuras 3.1(b) e 3.1(c)] (74,76). Uma vez removidas, as partículas do alvo são projetadas em todas as direções no interior da câmara de vácuo. Uma porção destas partículas chega ao substrato e dá origem ao filme.

A obtenção de materiais compostos (dopados e/ou sob a forma de ligas) faz-se por meio de alvos combinados (técnica denominada *co-sputtering*), onde a superfície do alvo é parcialmente recoberta com pequenos pedaços do elemento desejado, enquanto todos os demais parâmetros de deposição permanecem constantes. A concentração de dopantes é estimada a partir da razão entre as áreas relativas do alvo: da espécie dopante (A_{dopante}) e da matriz (A_{Si} ou A_{Ge}). Deve-se levar em conta, ainda, as suas respectivas “eficiências de pulverização”, ou *sputtering yields* Y ($Y_{\text{Si}} = 0.53$, $Y_{\text{Ge}} = 1.75$, $Y_{\text{Mn}} = 3.00$ e $Y_{\text{Co}} = 1.75$ átomos/íon (74), para íons de Ar^+ incidindo com energia de 1 keV):

$$\frac{[\text{dopante}]}{[\text{alvo}]} \cong \frac{A_{\text{dopante}} Y_{\text{dopante}}}{A_{\text{alvo}} Y_{\text{alvo}}} \quad (3.1)$$

Todos os filmes de a-Si e a-Ge estudados neste trabalho foram preparados por *rf sputtering* (13.56 MHz), utilizando-se um equipamento Cooke C 71-3 (Figura 3.2), pertencente ao Laboratório de Filmes Finos (LFF-IFSC-USP). Este sistema possui as seguintes características: uma câmara de alto-vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr); bombas difusora e mecânica; medidores de alto- e baixo-vácuo; controladores e medidores de fluxo de gases (Ar , H_2 , N_2 , O_2); gerador de radio frequência (13.56 MHz, 500 W); casador de impedância; porta-amostras com aquecimento controlado até 500 °C; medidor de espessura (micro-balança de quartzo); alvos de 5” (Si, Al, Ge, Ti); etc.

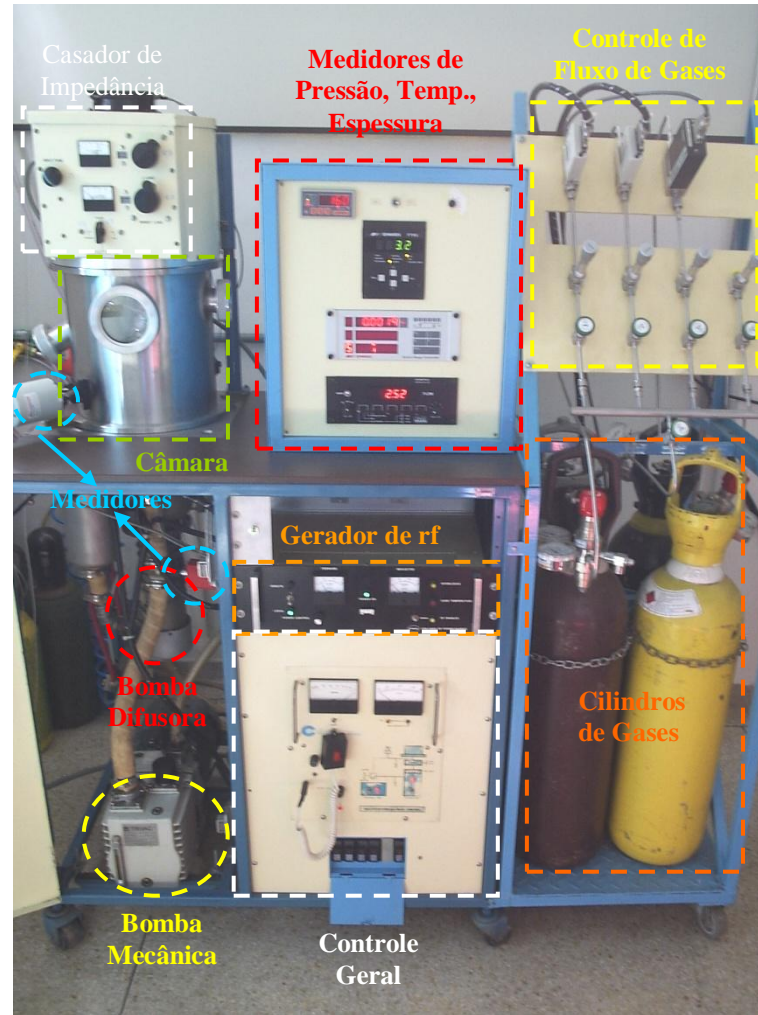


Figura 3.2 – Equipamento de *sputtering* de rádio frequência (Cooke C 71-3) existente no LFF-IFSC, onde todos os filmes de a-Si e a-Ge foram preparados. Em destaque na foto estão os principais componentes do sistema

Com os substratos devidamente limpos e posicionados na câmara de deposição, esta foi bombeada por um conjunto de bombas mecânica + difusora até pressões da ordem de $\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr. Isto leva cerca de 3–4 h, tempo em que temos a garantia de que toda a eletrônica de controle e a temperatura dos substratos já encontram-se estabilizados. Uma vez atingida a pressão de base, a câmara é preenchida de maneira controlada com Ar. O gás Ar participa ativamente do processo de formação do plasma (íons Ar^+_n) e na remoção de partículas do alvo. Por ser um gás nobre, em princípio, não toma parte na composição dos filmes. Com os substratos protegidos, iniciamos o plasma mediante o acionamento do gerador de rádio frequência e procedemos à limpeza da superfície do alvo por cerca de 30–45 min (processo denominado *pré-sputtering*) – ver Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros típicos de deposição dos filmes de a-Si e a-Ge

Condições	
Pressão de base	$\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr
Pressão de deposição	$2-5 \times 10^{-2}$ Torr
Fluxo de Ar	3 sccm*
rf bias	1.2–1.4 kV
rf power	100 W
Tempo de pré-sputtering	30–45 min
Tempo de deposição	100–240 min
Temperatura do substrato	~ 150 °C

* sccm = standard cubic centimeter per minute – unidade de fluxo de gases

Tabela 3.2 – Identificação e principais características das amostras de a-Si e a-Ge estudadas no presente trabalho

Identificação	A _{Mn} (mm ²)	A _{Co} (mm ²)	[Mn] _{estimada} (at.%)	[Co] _{estimada} (at.%)	tempo (min)	d (nm)
Si#244	0	-	0	-	240	1670
Si#245	7	-	0.3	-	240	1670
Si#246	22	-	1.0	-	240	1670
Si#247	68	-	3	-	240	1670
Si#248	241	-	10	-	240	1770
Si#249	877	-	30	-	240	1815
Si#250	1872	-	50	-	240	2070
Si#282	0	-	0	-	240	1540
Si#283	68	-	3	-	240	1600
Si#284	1872	-	50	-	240	1835
Si#299	-	0	-	0	180	920
Si#300	-	189	-	5	180	973
Si#301	-	379	-	10	180	948
Si#302	-	599	-	14	180	1003
Si#303	-	811	-	19	180	913
Ge#001	0	-	0	-	135	1710
Ge#002	21	-	0.3	-	135	1750
Ge#003	71	-	1.0	-	135	1690
Ge#004	210	-	3	-	135	1695
Ge#005	742	-	10	-	135	1665
Ge#006	2450	-	30	-	135	1675
Ge#007	4505	-	50	-	135	1530
Ge#008	0	-	0	-	135	1700
Ge#009	210	-	3	-	135	1790
Ge#010	4505	-	50	-	135	1605
Ge#011	-	0	-	0	100	953
Ge#012	-	212	-	2	100	828
Ge#013	-	432	-	4	100	967
Ge#014	-	643	-	5	100	962
Ge#015	-	853	-	7	100	961

Os valores das áreas recobertas por Mn (A_{Mn}) e Co (A_{Co}), suas concentrações atômicas estimadas ($[Mn]_{estimada}$ e $[Co]_{estimada}$), assim como os tempos de deposição (tempo) e as espessuras estimadas (d) para todas as amostras estudadas, estão mostradas na Tabela 3.2. Vale notar que as espessuras estimadas (determinadas por uma micro-balança de quartzo) foram confirmadas por medidas de perfilometria (77) e de transmissão óptica (78), apresentando uma razoável concordância. A concentração real de dopantes, determinada por outras técnicas experimentais, será apresentada no Capítulo 4.

3.2 Tratamentos Térmicos

Conforme mencionado no Capítulo 2, a realização de tratamentos térmicos altera a estrutura atômica dos semicondutores amorfos, podendo resultar em notáveis variações em suas propriedades óptico-eletrônicas (53). A fim de investigar em detalhe tais aspectos, foram realizados tratamentos térmicos obedecendo à seguinte metodologia:

- (1) Para fins comparativos, sempre mantivemos uma amostra sem qualquer tratamento (amostra AD – *as-deposited*);
- (2) Os tratamentos foram realizados em um forno: **(a)** na faixa de temperatura de 300 a 900 °C, em intervalos cumulativos de 150 °C, para os filmes de a-Si; e **(b)** na faixa de 200 a 500 °C, em intervalos cumulativos de 100 °C, para os filmes de a-Ge. Cada intervalo teve duração de 15 minutos;
- (3) Com o propósito de realizar tratamentos térmicos reproduzíveis, e minimizar os efeitos de contaminação externa, os tratamentos foram realizados sob um fluxo contínuo de Ar (~ 1 L/min).

Após cada tratamento, todos os filmes foram analisados segundo diferentes técnicas experimentais. Vale notar que, dependendo do filme e das características do tratamento térmico, pode haver cristalização total ou parcial da amostra (53,61-64).

A composição química das amostras foi investigada pelas técnicas de EDS (*energy dispersive x-ray spectrometry*), RBS (*Rutherford backscattering spectrometry*) e XPS (*x-ray photoelectron spectroscopy*). A técnica de XPS também foi empregada na verificação do estado químico das amostras. As técnicas de espectroscopia *Raman* e de difração de raios-x

foram empregadas para verificar a estrutura atômica dos filmes, assim como uma possível formação de fases secundárias. As propriedades ópticas foram verificadas mediante medidas de transmissão óptica. Aspectos morfológicos foram obtidos através da utilização de técnicas de microscopia: óptica, SEM (*scanning electron microscopy*) e AFM (*atomic force microscopy*). Medidas de resistividade elétrica foram realizadas utilizando-se o método de *Van der Pauw*. Por fim, as propriedades magnéticas dos filmes foram obtidas pela técnica de MFM (*magnetic force microscopy*) e magnetometria SQUID (*superconducting quantum interference device*). Ainda, em alguns casos, a técnica de EPR (*electron paramagnetic resonance*) foi utilizada (ver Apêndice). Os principais resultados obtidos com estas técnicas serão apresentados e discutidos em detalhe no Capítulo seguinte. Antes, contudo, façamos uma breve descrição de cada uma delas.

3.3 Técnica de Micro-análise e Microscopia Eletrônica de Varredura

Enquanto a microscopia eletrônica de varredura (SEM) fornece detalhes a respeito do relevo ou morfologia de uma amostra, a técnica de EDS – ou micro-análise – permite obter a sua composição. O princípio de funcionamento é o mesmo para ambas as técnicas, onde a amostra é irradiada por um feixe eletrônico de alta energia (5 a 30 keV) finamente focalizado. A interação do feixe de elétrons com a amostra causa a liberação de elétrons secundários, raios-x característicos dos elementos químicos presentes na amostra, e vários outros tipos de radiação (79,80).

No caso do SEM, o objeto de análise são os elétrons secundários, sendo que a magnificação da imagem é obtida simplesmente pela relação entre a área da tela do osciloscópio e a área varrida sobre a amostra. Na técnica de EDS, o espectro de raios-x emitidos pela amostra é analisado (80). Quando a amostra é submetida ao feixe eletrônico do SEM, elétrons são ejetados dos átomos que compõem a amostra, criando-se vacâncias que são ocupadas por elétrons inicialmente em níveis mais energéticos. Em consequência, raios-x são emitidos para balancear a diferença de energia entre os dois elétrons [Figura 3.3(b)].

O detector de raios-x em um equipamento de EDS mede o número de raios-x emitidos pela correspondente energia, sendo esta característica de cada elemento químico. Um espectro da energia versus contagens relativas dos raios-x detectados é obtido e pode ser utilizado para estudos qualitativos e quantitativos dos elementos presentes na amostra estudada.

As medidas de EDS e SEM foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFSC. O sistema consiste de um microscópio eletrônico DSM 960 da Zeiss com possibilidade de fazer imagens com magnificações de até $\sim 10\,000$ vezes e acessório para realização de medidas de EDS. No presente trabalho, as medidas de EDS empregaram um feixe de elétrons de 20 keV, de modo a analisar uma área de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

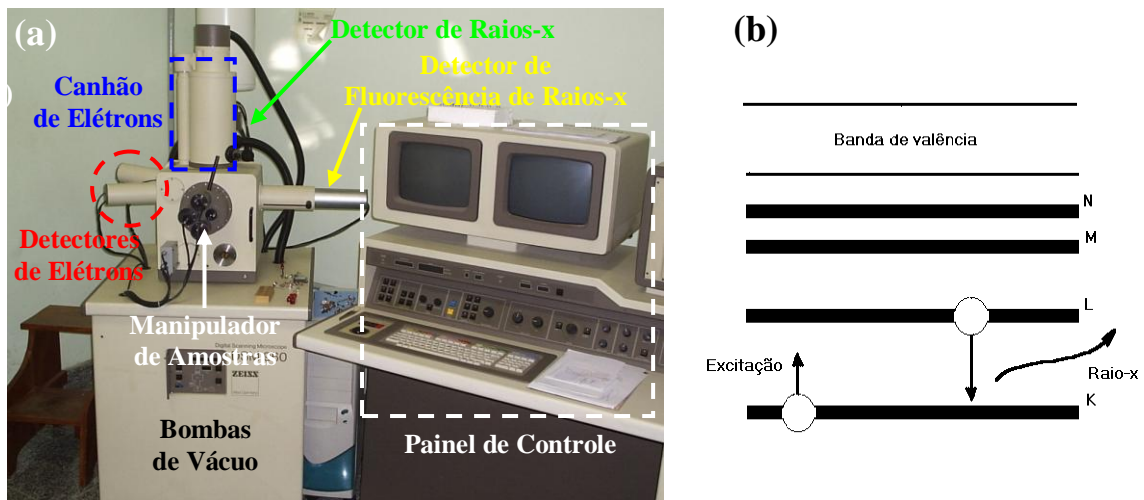


Figura 3.3 – (a) Foto do microscópio eletrônico de varredura existente no IFSC. Em destaque estão alguns componentes deste sistema. (b) Ilustração do processo associado às medidas de EDS: (1) um elétron da camada K é removido mediante energia fornecida pelo feixe de elétrons de análise; (2) um elétron da camada L decai para a camada K com a emissão de um fóton com energia correspondente à diferença de energia entre as camadas K e L (raio-x)

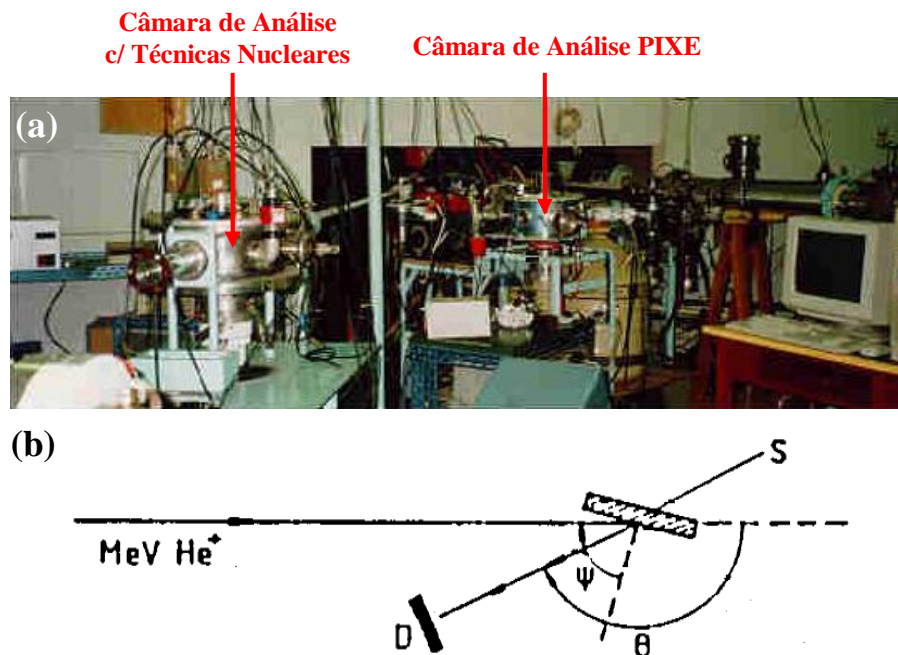
3.4 Espectrometria por Retro-espalhamento de *Rutherford*

A técnica de espectrometria por retro-espalhamento de *Rutherford* (RBS) faz parte do conjunto de técnicas nucleares/espectroscópicas denominadas de análise por feixe de íons (79,81). Ela é muito empregada para a determinação da composição química, especialmente quando os elementos a serem detectados possuem grande massa. Para o estudo de átomos leves (hidrogênio, por exemplo), a técnica empregada é a detecção elástica por recuo (ERD), similar à de RBS.

A base da técnica de RBS é dada a seguir [Figura 3.4(b)]. Um feixe monocromático de, por exemplo, He^+ (energia de MeV) atinge uma amostra em um ângulo ψ com relação à normal de sua superfície. De uma análise das colisões elásticas, nota-se que átomos de He^+ serão espalhados em diferentes ângulos (relativos à direção de incidência). No caso do centro espalhador ser um átomo pesado, o ângulo de espalhamento será com maior probabilidade

“grande”. Este é o caso da técnica de RBS, onde o ângulo entre o feixe incidente e espalhado é θ , exatamente onde o detector de partículas é colocado. Caso o centro espalhador seja um átomo leve, o feixe será espalhado em ângulos “pequenos” ($\ll \theta$), sendo este o caso nas medidas de ERD. A energia do He^+ espalhado será uma função, entre outros fatores, do átomo a ser analisado, além da profundidade em que ele se encontra em relação à superfície da amostra. Vale dizer que uma análise minuciosa dos espectros de RBS pode ser bastante complexa (81). No entanto, este não foi o objetivo do presente trabalho.

Basicamente, um sistema para medidas de RBS consiste de: um acelerador de partículas com energias da ordem de MeV (gerador *van de Graaff*); uma câmara onde se encontram o porta-amostras e um detector do tipo multi-canal; analisador; eletrônica para contagem de pulsos; micro-computador; etc. As medidas de RBS aqui consideradas foram realizadas no Laboratório *van de Graaff* (Departamento de Física, da PUC-RJ). Durante as medidas foi utilizado um feixe de He^+ com energia de 3.0 MeV que colidiu perpendicularmente com a superfície da amostra, sendo as partículas retro-espalhadas detectadas num ângulo de 165° com a direção do feixe incidente.



Figuras 3.4 – (a) Foto ilustrativa do sistema para medidas com feixe de íons existente no Laboratório *van de Graaff* (PUC-RJ). A foto foi extraída do site <<http://www.vdg.fis.puc-rio.br/ace-vgd/index.html>> – acesso em maio de 2010 – e indica as câmaras de análise com técnicas nucleares (RBS, ERD, NRA, etc.) e de PIXE (emissão de raios-x induzida por partículas). (b) Diagrama da montagem experimental para medidas de RBS. As siglas empregadas são as seguintes: S = amostra e D = detector de partículas (81)

3.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-x

Dentre as técnicas espectroscópicas utilizadas para a caracterização da superfície de sólidos, a de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS) é uma das mais usadas. Esta técnica fornece informações sobre a composição atômica da superfície (ou identificação elementar), e o número de coordenação das espécies químicas presentes (79,82).

O princípio básico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico, que pode ser explicado através do diagrama de níveis de energia mostrado na Figura 3.5(b). A energia transportada por um fóton de raios-x ($h\nu$) é absorvida pelo átomo alvo, dando origem a um estado excitado, que é relaxado pela emissão de um fotoelétron (ionização) proveniente das camadas eletrônicas mais internas (caroço) do átomo. A energia cinética E_C do fotoelétron que deixa o átomo alvo depende da energia do fóton incidente, e é expressa pela equação de *Einstein*,

$$E_C = h\nu - E_1 - \phi \quad (3.2)$$

onde E_1 é a energia de ligação do fotoelétron (com relação ao nível de *Fermi*) e ϕ é a função trabalho do espectrômetro – que é um fator que corrige o meio eletrostático em que o elétron é formado e medido (79,82). Em XPS mede-se o número de fotoelétrons $N(E)$ como função de suas energias cinéticas (E_C). Porém, os espectros de XPS são usualmente apresentados na forma de gráficos, no qual $N(E)$ é uma função da energia de ligação E_1 . Na técnica de XPS, os fotoelétrons possuem energias cinéticas numa faixa onde seus livres caminhos médios são da ordem de poucos nanômetros, ou seja, eles “viajam” apenas algumas camadas atômicas pela amostra. Portanto, os fotoelétrons detectados são originados próximos à superfície. Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Informações sobre a composição superficial da amostra são obtidas através da área integrada do pico, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado. Ainda, os picos dos fotoelétrons são rotulados segundo os números quânticos do nível do qual o elétron se origina. É importante notar também que as energias de ligação não são somente específicas para cada elemento como também contém informações químicas, onde em muitos casos deslocamentos químicos são observados, devido à presença de elétrons adicionais (79,82,83). Portanto, a análise das energias de ligação do material deve ser acompanhada da análise de um padrão para que sejam avaliados os deslocamentos químicos existentes.

Os picos fotoelétricos são superpostos por um fundo (*background*). Este *background* resulta de fotoelétrons que estiveram sujeitos a um ou mais processos de espalhamento inelástico antes de serem emitidos da superfície (83). Outro fato é o de que elétrons *Auger* também podem ser observados, resultantes do preenchimento de estados vazios (ou buracos) por elétrons de níveis de caroço (ou de valência) de maior energia, deixados após a ionização dos átomos da amostra. Devido à conservação de energia, há uma transferência de energia suficiente para que um elétron de outro nível (caroço ou valência) seja ejetado (82,83). Dessa forma, é preciso ter muito cuidado na análise de espectros de XPS.

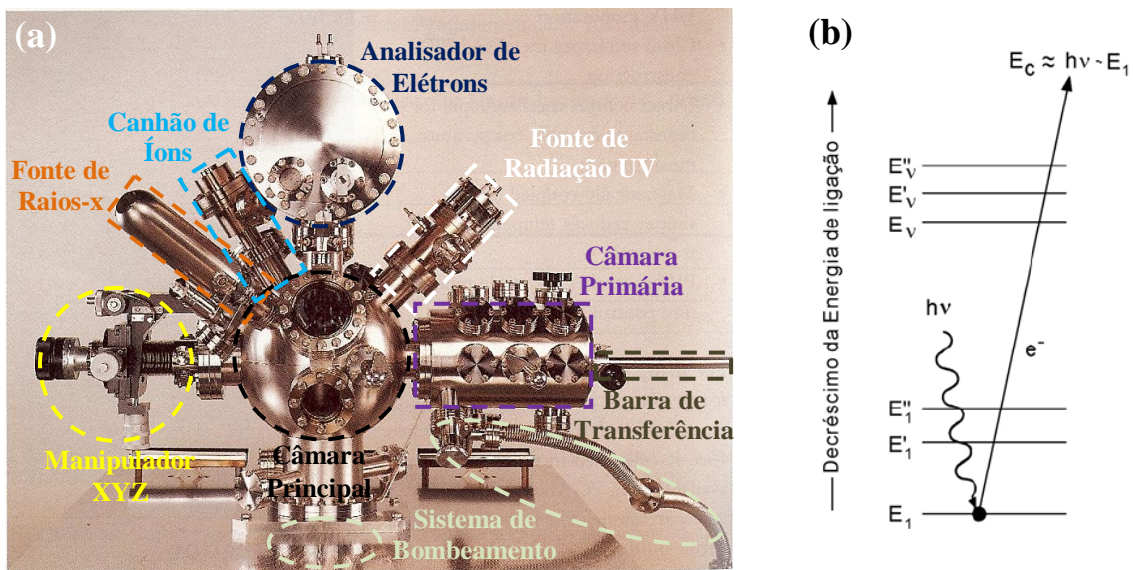


Figura 3.5 – (a) Foto ilustrativa de um equipamento típico de XPS (da marca VG, análogo ao utilizado neste trabalho). Na figura estão representados os seus principais componentes. (b) Representação esquemática do processo XPS. As três linhas mais abaixo, E_1 , E_1' e E_1'' , representam as energias dos elétrons das camadas mais internas (K e L) de um átomo. As três linhas de cima, E_v , E_v' e E_v'' , representam alguns dos níveis de energia de elétrons de camadas mais energéticas (M e N), ou de valência (79)

No presente trabalho, as análises de XPS foram realizadas no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (Instituto de Física Gleb Wataghin-UNICAMP). As medidas foram feitas em ultra-alto-vácuo ($\sim 10^{-9}$ Torr), utilizando fótons da linha $K\alpha$ do Al (1486.6 eV), num equipamento da marca VG. Com o intuito de remover contaminantes adsorvidos na superfície das amostras (como oxigênio, por exemplo), os filmes foram submetidos a uma limpeza em alto-vácuo utilizando íons de argônio (Ar^+) com energia de 500 eV, por 1 minuto. Basicamente, um equipamento de XPS consiste de: uma câmara de ultra-alto-vácuo (câmara principal); uma fonte de raios-x; um canhão de íons; um manipulador de amostras; um detector de elétrons; e um computador para aquisição e tratamento de dados. Obviamente que, dependendo do equipamento utilizado, a sua configuração pode mudar de acordo com os diferentes acessórios que podem compô-lo. A Figura 3.5(a) ilustra um equipamento típico de

medidas de XPS. Particularmente, este aparato conta com: um sistema de bombeamento (composto por um conjunto de bombas mecânica + turbo-molecular para uma câmara primária, e bombas mecânica + turbo-molecular + iônica para a câmara principal); um analisador de elétrons (equipado com um detector de elétrons); uma fonte de radiação UV (para medidas de UPS – fotoelétrons excitados por ultravioleta); e os demais componentes mostrados na figura.

3.6 Espectroscopia *Raman*

Tradicionalmente, as técnicas de difração de raios-x (XRD – *x-ray diffraction*) (84) e de microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *transmission electron microscopy*) (85) são as mais utilizadas para a investigação de cristalitos (estruturas cristalinas com dimensões na faixa de μm ou sub- μm). Em muitos casos, no entanto, a técnica de espectroscopia *Raman* pode ser considerada para este propósito- além de fornecer informações químicas-estruturais de grande importância na investigação de materiais. Grosso modo, o sinal do espalhamento *Raman* em sólidos indica a simetria de um cristal perfeito (86). Quando efeitos de desordem estão presentes, não podemos aplicar as regras de seleção de fônons e as linhas *Raman* são alargadas, pouco intensas e suas frequências costumam ser ligeiramente menores do que no caso cristalino (87). Portanto, através da análise detalhada de um espectro *Raman*, pode-se obter o grau de ordenamento (ou de desordem), assim como apontar indícios de cristalização, além de uma boa estimativa do tamanho típico dos cristalitos (61-64). Em função de sua grande sensibilidade, a técnica de espectroscopia *Raman* também tem se mostrado muito eficiente na investigação de *stress* existente em estruturas cristalinas (63,88,89).

Espectros *Raman* são adquiridos iluminando-se uma amostra com radiação monocromática (ultravioleta, visível ou infravermelha) potente, usualmente obtida a partir de *lasers*. Tanto o comprimento de onda da radiação empregada, quanto a geometria da montagem experimental (*laser*-amostra-espectrômetro), determinam as características da medida. Na maioria das vezes, as intensidades de espalhamento *Raman* são ordens de grandeza (10^5 – 10^7) menos intensas que a radiação incidente, fazendo com que sua detecção seja extremamente sensível, especialmente se comparada a outras técnicas espectroscópicas, tais como a espectroscopia de infravermelho, por exemplo (79,82). A radiação espalhada

possui três componentes principais: *Stokes*, *anti-Stokes*, e *Rayleigh*. Este último, cuja frequência coincide exatamente com a da fonte de excitação *laser*, é significativamente mais intenso que os outros dois tipos e corresponde ao espalhamento elástico da radiação incidente. As contribuições *Stokes* e *anti-Stokes* correspondem ao espalhamento inelástico da radiação, ou espalhamento *Raman*, e são encontradas em frequências simétricas em relação ao espalhamento *Rayleigh*. Justamente por envolverem um ganho de energia, as contribuições *anti-Stokes* são menos intensas que as *Stokes* sendo, na maioria das vezes, desconsideradas (79,82).

O diagrama da Figura 3.6(b) apresenta esquematicamente os processos de espalhamento *Rayleigh* e *Raman* para uma molécula. As duas setas mais a esquerda na figura mostram o aumento na energia de elétrons, inicialmente, no nível vibracional fundamental (nível 0) ou no primeiro nível vibracional mais energético (nível 1), decorrente da excitação com fótons de energia $h\nu$. O aumento em energia é igual à energia do fóton. Dessa forma, estes elétrons excitados assumem níveis vibracionais significativamente mais energéticos que os de origem, chamados de “estados virtuais”, mostrados na parte superior da Figura 3.6(b). No entanto, estes estados são instáveis, fazendo com que os elétrons excitados recombinem rapidamente para níveis vibracionais menos energéticos. Se a recombinação dos elétrons advindos dos níveis 0 ou 1, for para estes níveis, assim como indicam as duas setas intermediárias da figura, os fótons emitidos terão a mesma energia, ou frequência, dos fótons incidentes. Neste caso, não existem fônons associados, e temos o espalhamento chamado perfeitamente elástico, ou *Rayleigh*. As recombinações que produzem o espalhamento inelástico ou *Raman*, do tipo *Stokes* e *anti-Stokes*, são representadas pelas duas setas mais à direita da Figura 3.6(b). Quando a radiação incidente excita o modo vibracional fundamental (nível 0) da molécula, um possível caminho de recombinação pode ser para o nível 1. Neste caso, a energia do fóton espalhado é diminuída de ΔE , e sua frequência é ligeiramente menor que a do fóton incidente. Esta energia “perdida” está associada à geração de fônons, e é uma característica particular do espalhamento inelástico, denominado de *Stokes*, já que houve “perda” de energia. A terceira e última possibilidade prevê a excitação de um elétron do nível 1. Quando da recombinação deste elétron para o estado fundamental (nível 0), a energia do fóton correspondente será aumentada de ΔE , sendo, portanto, maior que a energia de entrada. Neste caso, os fótons espalhados adquirem energia dos fônons da rede, e possuem frequências ligeiramente maiores que a dos fótons incidentes, sendo o fenômeno de espalhamento denominado de *anti-Stokes* (79).

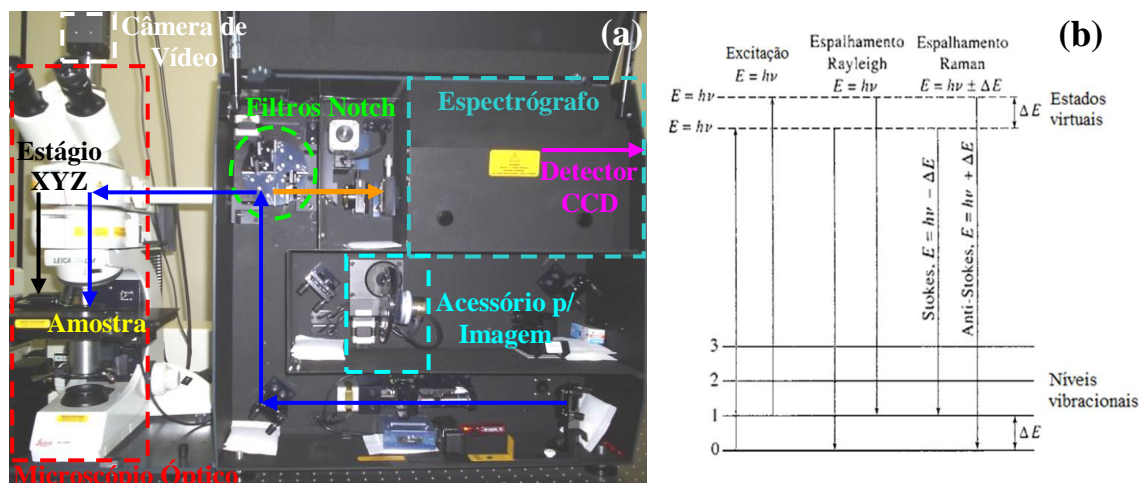


Figura 3.6 – (a) Equipamento de micro-*Raman* pertencente ao LFF-IFSC. Na foto estão indicados os principais componentes do sistema. (b) Representação esquemática dos processos de espalhamento *Rayleigh* e *Raman* para uma molécula. No espalhamento *Rayleigh*, os fótons incidente e espalhado possuem exatamente as mesmas energias, ou frequências. No espalhamento *Raman Stokes*, a frequência do fóton espalhado é menor, sendo no espalhamento *Raman anti-Stokes* maior, que a do fóton incidente, respectivamente (75)

As medidas *Raman* foram realizadas em um equipamento Renishaw RM2000, sob as seguintes condições: utilizando-se o comprimento de onda 632.8 nm de um *laser* de HeNe; diâmetro típico do *spot* de $\sim 1 \mu\text{m}^2$; densidade de potência média de $\sim 200 \mu\text{W}\cdot\mu\text{m}^{-2}$; à temperatura ambiente; e sob a geometria de retro-espalhamento. Os detalhes do equipamento utilizado podem ser encontrados na Figura 3.6(a).

3.7 Difractometria de Raios-x

A difração de raios-x (XRD) é uma técnica muito empregada para a identificação e determinação da estrutura cristalina de materiais na forma *bulk* ou de filmes finos (79,82).

Nessa técnica, um feixe de raios-x (com comprimento de onda conhecido) incide sobre a superfície da amostra, formando um ângulo θ com o primeiro plano cristalino [Figura 3.7(b)]. O feixe incidente é difratado pelos planos cristalinos do material sob investigação e detectado em diferentes ângulos. Quando os raios refletidos estão em fase, e a diferença de caminho entre ambos ($2d\text{sen}\theta$) é um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ da radiação incidente (raios-x), verifica-se um máximo de intensidade. A distância entre os planos cristalinos (d), ou parâmetro de rede, que identifica o material e sua estrutura cristalina é determinada então pela lei de *Bragg* (79):

$$2d\sin\theta = m\lambda \quad (3.3)$$

onde, m é um número inteiro correspondente à ordem do máximo de intensidade da reflexão dos raios-x, e θ é o ângulo para o qual ocorrem os máximos. A fim de explorar alguns aspectos da técnica, a geometria de medidas de difração de raios-x pode ser modificada. Para a análise de filmes finos, por exemplo, costuma-se fazer medidas de difração de raios-x sob incidência rasante de modo a minimizar (ou eliminar) a contribuição devida ao substrato. Segundo esta geometria [Figura 3.7(c)], o feixe incidente forma um ângulo θ de uns poucos graus com a superfície do filme. Esse ângulo permanece constante enquanto o detector movimenta em uma trajetória semi-circular para detectar a radiação difratada. O resultado é um difratograma de intensidade em função de 2θ , revelando todos os ângulos obtidos que satisfizeram a lei de *Bragg*, sendo possível a identificação da estrutura do material.

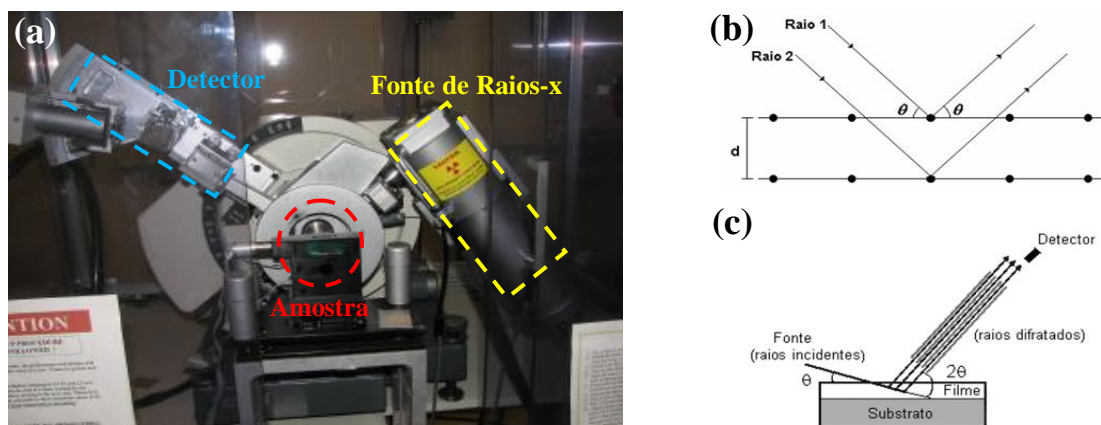


Figura 3.7 – (a) Foto ilustrativa de um difratômetro de raios-x da marca Rigaku, similar ao utilizado no presente trabalho. Na figura estão destacados: a fonte de raios-x; o compartimento para a colocação de amostras; e o detector de raios difratados. (b) Diagrama da difração de feixes de raios-x em planos cristalinos. (c) Representação esquemática para difração de raios-x rasante em filmes finos

Por fim, vale notar que, ao contrário dos difratogramas de raios-x exibidos pelos materiais cristalinos, apresentando picos bem definidos indicando os índices de *Miller* dos planos cristalinos existentes, os difratogramas de materiais amorfos, devido à sua desordem estrutural (ou falta de ordenamento de longo alcance), apresentam sinais de difração largos e sem traços característicos. A análise de dados de XRD para estes materiais é mais complexa, mas pode trazer informações a respeito da sua estrutura atômica local (53,82).

Para os materiais aqui estudados, os experimentos de XRD foram realizados no Instituto de Física de São Carlos, em um equipamento da marca Rigaku Rotaflex, modelo RU200B. As condições típicas de aquisição foram: linha de emissão $K\alpha$ do Cu (8048 eV); incidência rasante de 2° ; 2θ entre 20° – 90° ; e varredura contínua de $1^\circ/\text{min}$. A Figura 3.7(a) ilustra um equipamento da Rigaku análogo ao utilizado.

3.8 Transmissão Óptica

A técnica de transmissão óptica é largamente utilizada na caracterização de filmes finos. Além de simples, esta técnica permite a obtenção de parâmetros tais como: espessura do filme; índice de refração (n); coeficiente de absorção (α); e *bandgap* óptico (90,91).

Em primeira aproximação, a transmissão óptica através de um filme fino é dada pela razão entre as intensidades luminosas transmitidas e incidentes. No caso de filmes suportados por um substrato transparente na região de interesse, o espectro de transmissão óptica apresenta franjas devidas a fenômenos de interferência. Uma análise detalhada dos máximos e mínimos e da amplitude destas franjas de interferência nos fornece a espessura e o índice de refração do filme considerado (91,92).

A partir do espectro de transmissão e, levando-se em conta a espessura e o índice de refração do filme, podemos obter o coeficiente de absorção em função da energia dos fótons incidentes (78,93). No caso dos semicondutores amorfos, os espectros de absorção óptica caracterizam-se por apresentar três regiões distintas [Figura 3.8(b)] correspondendo a: **(1)** transições banda-a-banda (região de altas energias), que fornece informações sobre o *bandgap* óptico do material; **(2)** transições entre estados de cauda (energias intermediárias), susceptível à presença de desordem; e **(3)** transições envolvendo defeitos profundos- ou *dangling bonds* (região de sub-*gap*), associada à densidade de defeitos presentes no material. Uma curva de absorção neste formato permite, ainda, determinar o *bandgap* óptico E_{04} – definido como a energia para a qual o coeficiente de absorção α é igual a 10^4 cm^{-1} . O conjunto de informações (coeficiente de absorção óptica, *bandgap* óptico, etc.) permite avaliar, em detalhe, eventuais modificações eletrônicas experimentadas pelo material, decorrentes de tratamentos térmicos, da presença de dopantes, etc. (54).

Parte das medidas de transmissão consideradas neste trabalho foram realizadas na região $\sim 700\text{--}2200 \text{ nm}$ em um espectrofotômetro Perkin Elmer (Lambda 9), disponível no Laboratório de Ensino de Óptica (IFGW-UNICAMP). Sua grande maioria, no entanto, foi realizada na região de $\sim 500\text{--}1700 \text{ nm}$, utilizando-se uma montagem caseira [Figura 3.8(a)] baseada em um mini-espectrômetro da *Ocean Optics*, incluindo: fibras ópticas; grade de difração; detector CCD de Si para a região de $\sim 200\text{--}1000 \text{ nm}$; *diode array* de InGaAs para a região de $\sim 800\text{--}1700 \text{ nm}$; placa de aquisição; e *software* de controle. Inclui, ainda: uma

lâmpada de deutério e halogênio DH-2000-BAL da Mikropack como fonte de excitação luminosa; um atenuador; e porta-amostras.

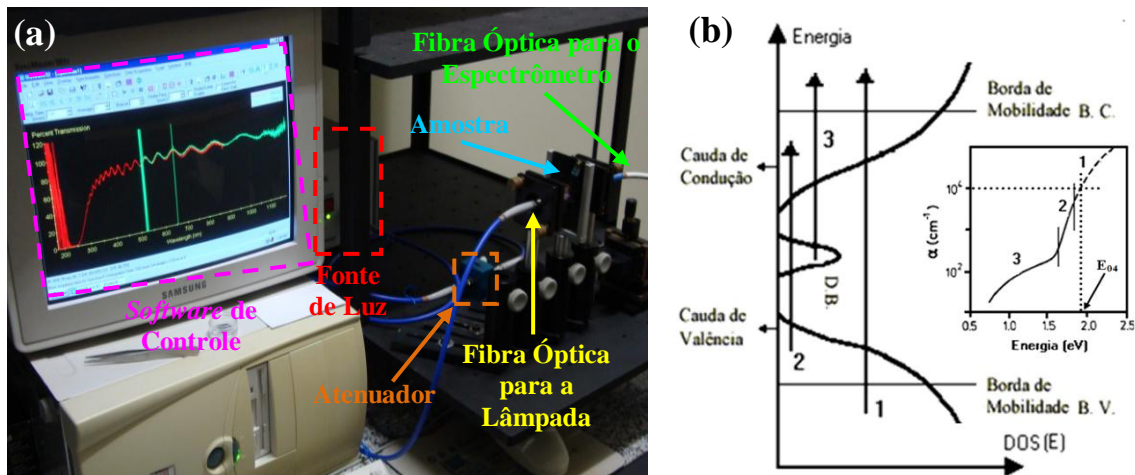


Figura 3.8 – (a) Montagem experimental para as medidas de transmissão óptica na região do VIS-NIR ($\sim 500\text{--}1700\text{ nm}$). Os componentes mais relevantes estão representados. (b) Diagrama esquemático ilustrando os principais mecanismos de absorção óptica em um semicondutor amorfo. No detalhe é mostrado um espectro de absorção típico, com as três regiões de absorção óptica. O *bandgap* óptico E_{04} está indicado na figura

3.9 Medidas de Resistividade Elétrica – Método de *van der Pauw*

A fim de explorar as propriedades elétricas (essencialmente, o caráter semicondutor) de alguns dos materiais aqui investigados, foram realizadas medidas de resistividade elétrica. Aliadas a outras características (estruturais-ópticas), informações a respeito da resistividade elétrica podem ajudar no entendimento das transformações induzidas nos filmes de Si ou de Ge, quer seja pela introdução de impurezas e/ou pela realização de tratamentos térmicos.

Estritamente, o estudo das propriedades elétricas de materiais semicondutores faz-se mediante medidas de resistividade em função da temperatura (94), a partir das quais podemos inferir a respeito dos mecanismos de transporte e da energia de ativação, por exemplo. Com o intuito de confirmar o caráter semicondutor de nossos filmes, no entanto, optamos por uma abordagem mais simples, ou seja: realizamos apenas medidas de resistividade no escuro e à temperatura ambiente. Para isto, nos utilizamos do método chamado de *van der Pauw*.

No ano de 1958, *van der Pauw* (95) desenvolveu uma técnica experimental capaz de medir a resistividade elétrica de amostras planas e de forma arbitrária, de grande interesse e aplicação no desenvolvimento de materiais eletrônicos (94). A sua utilização, no entanto requer as seguintes condições:

- (1) Os contatos elétricos devem estar nas bordas da superfície da amostra;
- (2) As dimensões dos contatos devem ser pequenas comparadas com as dimensões da amostra;
- (3) A amostra deve ter espessura homogênea; e
- (4) A superfície da amostra deve ser simplesmente conexa (sem buracos).

As Figuras 3.10b) e 3.10(c) ilustram as geometrias típicas de medidas elétricas envolvendo o método de *van der Pauw*. Definimos a resistência $R_{AB,CD}$ como a diferença de potencial $V_D - V_C$ entre os contatos D e C por unidade de corrente que flui entre os contatos A e B, ou seja [Figura 3.10(b)]:

$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}} \quad (3.4)$$

Similarmente, definimos a resistência $R_{BC,AD}$ como a diferença de potencial $V_A - V_D$ entre os contatos A e D por unidade de corrente que flui entre os contatos B e C, como é mostrado na Figura 3.10(c):

$$R_{BC,AD} = \frac{V_A - V_D}{i_{BC}} \quad (3.5)$$

Para medir a resistividade pelo método de *van der Pauw*, é necessário encontrar os valores de $R_{AB,CD}$ e $R_{BC,AD}$. Para isto usamos as duas configurações mostradas na Figura 3.10, e assim calculamos a resistividade ρ da amostra usando a equação encontrada por *van der Pauw* (95),

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,AD}}{2} f \quad (3.6)$$

onde f é uma função da razão $R_{AB,CD}/R_{BC,AD}$ que encontra-se representada na Figura 3.9.

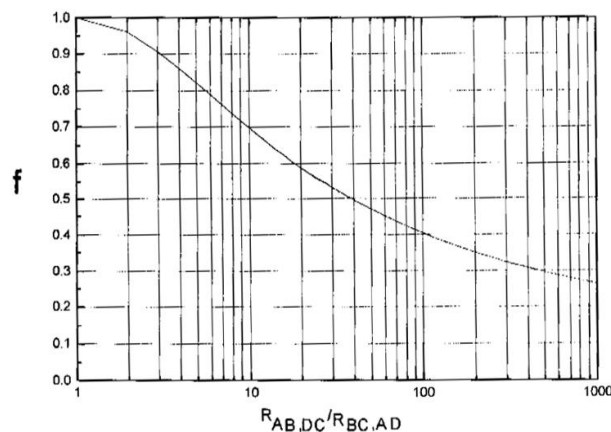


Figura 3.9 – Função f para diferentes valores da razão $R_{AB,CD}/R_{BC,AD}$

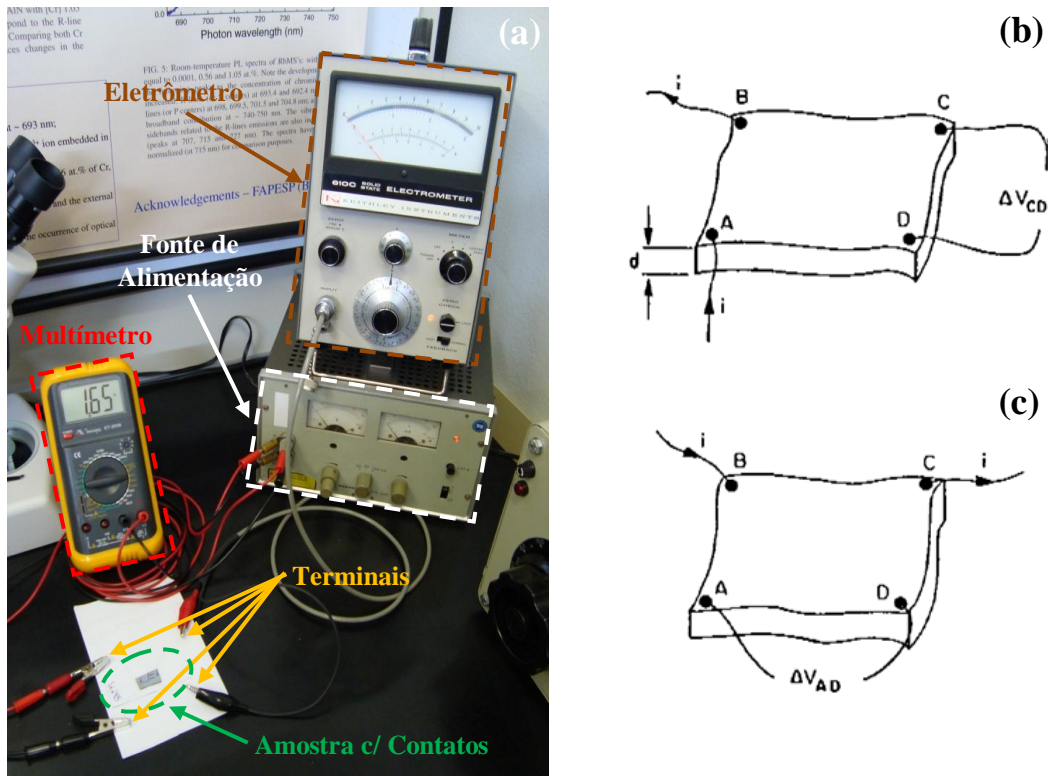


Figura 3.10 – (a) Montagem experimental baseada no método de *van der Pauw* para as medidas de resistividade elétrica dos filmes de Si e de Ge. Na imagem estão representados os principais componentes do sistema. (b) e (c) Geometrias típicas utilizadas para a realização das medidas. Na figura, d é a espessura da amostra, i é a corrente que a atravessa, e ΔV é a diferença de potencial entre os contatos

Conforme mencionado, todas as medidas de ρ foram realizadas à temperatura ambiente utilizando-se: uma fonte de tensão contínua (0–30 V, 0–200 mA); um eletrômetro (para medir a corrente); um multímetro (para verificar a tensão aplicada); cabos de conexão; e amostra contendo contatos elétricos (cola prata + fios de cobre) [Figura 3.10(a)].

3.10 Microscopias de Força Atômica e Magnética

Muitos dos aspectos morfológicos das amostras em consideração foram estudados através de medidas de microscopia de força atômica (AFM). No entanto, concentramos grandes esforços na utilização da técnica de microscopia de força magnética (MFM), com o propósito de investigar as suas propriedades magnéticas.

O AFM consiste de uma “mola” (ou *cantilever*) possuindo uma ponta de prova com dimensões da ordem de nanômetros em seu extremo, tipicamente composta de silício ou

nitreto de silício (79,82). Todas as imagens de AFM foram obtidas no modo *tapping* (79) onde a ponta de prova é posta a vibrar na direção vertical por um piezoelétrico, com frequência e amplitude características de suas propriedades mecânicas. Ao aproximar a ponta de prova da superfície da amostra, a amplitude de vibração é alterada. Essa mudança deve-se à interação de *van der Waals* entre a ponta e os átomos superficiais da amostra, dando origem a uma deflexão no *cantilever*. Uma amplitude de trabalho é então imposta, e a amostra é varrida sob a ponta, que varia sua altura de modo que, devido a um sistema de re-alimentação, a amplitude não seja alterada. Essa variação de altura é quem dá o perfil de AFM. Um dispositivo com três piezoelétricos é responsável pela varredura nas direções x e y, e pela variação na altura z. As deflexões causadas no *cantilever* são captadas por um sistema de detecção que consiste de um *laser*, que incide sobre o *cantilever*, e um fotodiodo [Figura 3.12(b)].

Para as medidas de MFM, foi utilizada uma ponta de prova recoberta com uma camada de cobalto/cromo. Antes de iniciar as medidas, a ponta foi magnetizada (ao longo do *cantilever*) com o auxílio de um ímã permanente. Inicialmente, mediu-se a topografia da amostra com o procedimento normal de uma varredura de AFM (modo *tapping*). Em seguida, a ponta de prova magnetizada realiza exatamente a mesma varredura adotada em AFM, porém a uma distância fixa em relação ao relevo da superfície da amostra (modo *lift*) (96,97). Nesta situação, e pelo fato de a ponta estar mais distante da superfície da amostra, interações do tipo força de *van der Waals* são praticamente nulas. Portanto, apenas interações magnéticas (entre a ponta de prova e a superfície da amostra) são registradas (97). Nem sempre a interpretação de uma imagem de MFM não é óbvia. De qualquer forma, a medida de MFM é uma excelente ferramenta (rápida e sensível) para provar a configuração magnética de um sistema (98).

O contraste de MFM é geralmente obtido a partir de alterações na força de interação magnética entre a ponta de prova e a amostra. Mais especificamente, o contraste é proporcional à derivada primeira da força em relação à separação ponta-amostra causada na frequência (ou na amplitude) de vibração do *cantilever*. Por conseguinte, esta derivada da força de interação depende da derivada segunda da componente vertical do campo magnético originário da amostra (98). Podemos obter explicitamente a derivada da força em função da altura, de acordo com um modelo unidimensional simplificado para a interação ponta-amostra (97), assim como mostra o esquema da Figura 3.11.

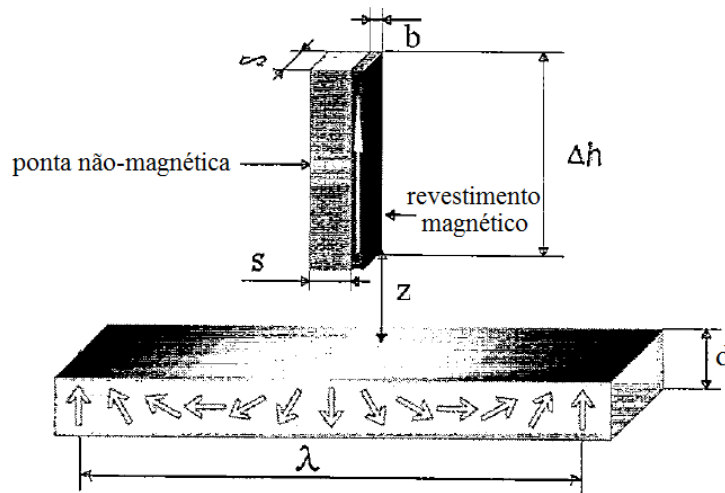


Figura 3.11 – Modelo unidimensional para a obtenção do sinal de MFM (97)

Neste modelo, a ponta de prova é considerada uma barra não-magnética quadrada com um revestimento magnético de espessura b , comprimento Δh e largura s . A ponta é colocada a uma distância z da superfície da amostra, que possui espessura d . Para o cálculo do campo magnético que sai da amostra e a força agindo na ponta, assume-se que a magnetização da amostra é dividida em harmônicos, com números de onda dados por $k = 2\pi/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda. Pode ser mostrado que o sinal de MFM é dado por (97):

$$\frac{\partial F}{\partial z}(k, z) = -\mu_0 M_s M_t s e^{-kz} (1 - e^{-kd}) \operatorname{sen}\left(k \frac{b}{2}\right) (1 - e^{-k\Delta h}) \quad (3.7)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, M_s e M_t são as magnetizações de saturação da amostra e da ponta, respectivamente. Portanto, podemos notar da Equação (3.7) que o sinal de MFM depende da separação ponta-amostra, decaindo exponencialmente com a distância (fator e^{-kz}). Ainda, o sinal também depende da espessura da amostra ($1 - e^{-kd}$), e da geometria da ponta [$\operatorname{sen}(kb/2)(1 - e^{-k\Delta h})$].

Experimentalmente, as medidas foram realizadas em um microscópio AFM (Digital Instruments, Nanoscope 3A Multimode) existente no IFSC-USP. A Figura 3.12(a) ilustra os principais componentes do sistema: cabeça (contendo o *laser*, o fotodetector, etc.); porta-ponteira (que inclui o *cantilever* com a ponta, e um piezoelétrico); *scanner* (ou piezoelétrico de varredura); e suporte com interface eletrônica. Em nossas medidas usamos o modo de amplitude, onde as variações foram detectadas em voltagem (mV). As alturas adotadas no modo *lift* variaram entre 100–2500 nm.

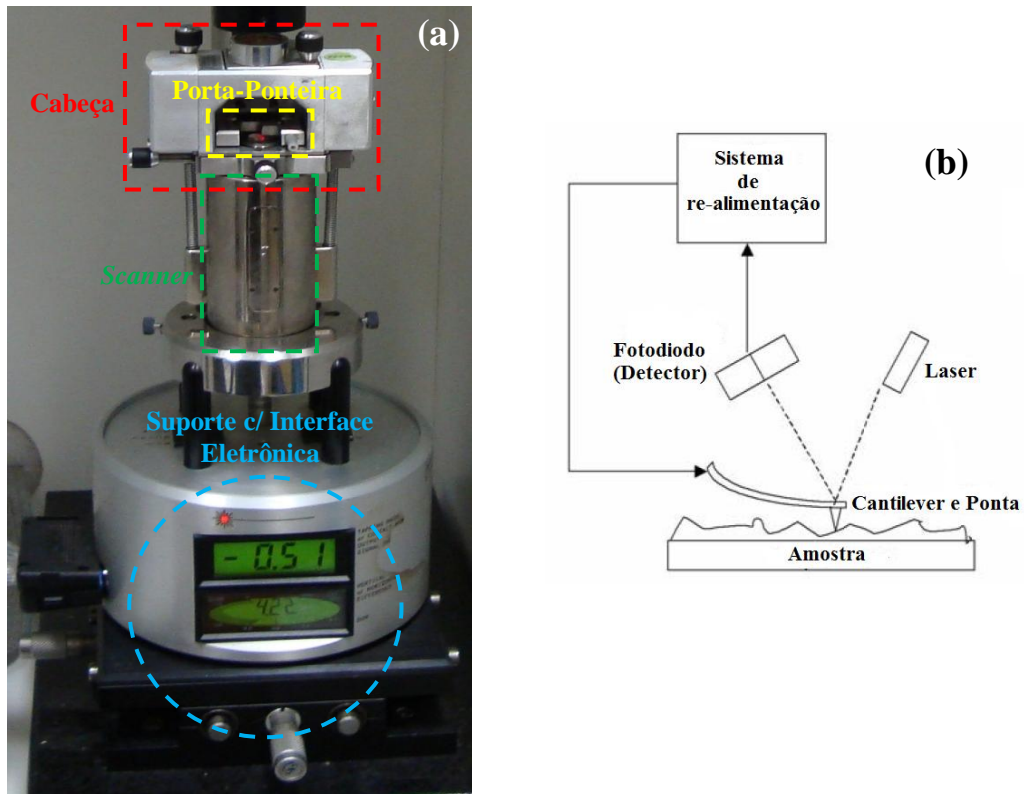


Figura 3.12 – (a) Ilustração do equipamento de AFM da Digital Instruments utilizado no presente trabalho. (b) Diagrama simplificado de um AFM. As forças que atuam na ponta causam deflexões no *cantilever*, que são monitoradas por um detector. A saída do detector é conectada a um sistema de re-alimentação que regula a força entre a ponta de prova e a amostra

Muitas das medidas de MFM foram realizadas na configuração de "degrau" filme-substrato (Figura 3.13). Para isso, utilizamos degraus (ou falhas) existentes nos filmes de Si e Ge, de forma a investigar o contraste magnético em função da separação ponta-amostra, dentro da faixa de alturas estudadas. Com isto pudemos observar, dentre outros fatores, se a intensidade do sinal de MFM decai com a distância ponta-amostra [Equação (3.7)]. Os principais resultados deste procedimento serão apresentados no Capítulo 4.

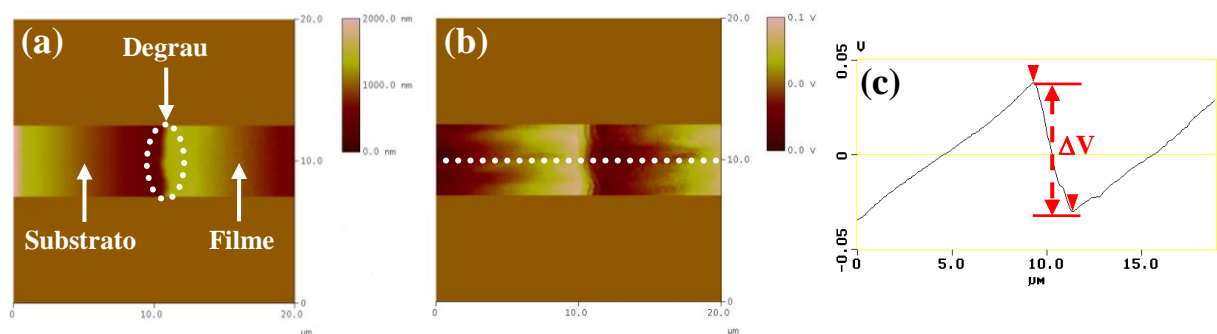


Figura 3.13 – Imagem de (a) AFM e (b) MFM a uma separação ponta-amostra de 500 nm, de uma amostra de a-Ge. Em (c) temos o perfil magnético da amostra quando percorrido ao longo da linha pontilhada em (b). A diferença no sinal de MFM (expresso em voltagem) entre o filme e o substrato (ΔV) está indicada em (c)

3.11 Magnetometria SQUID

Além do uso da técnica de MFM na análise magnética dos filmes, também utilizamos um sistema de medidas de propriedades magnéticas (MPMS). Este equipamento é um magnetômetro comercial produzido pela Quantum Design, que conta com um sensor baseado em um dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID).

A magnetometria SQUID é largamente utilizada devido à sua alta sensibilidade ($> 10^{-6}$ emu). Dessa forma, esta técnica é bastante interessante no estudo de filmes finos, que apresentam momento magnético muito pequeno devido à sua pequena massa (31,99). O magneto supercondutor de um MPMS é capaz de produzir campos no intervalo de - 55 kOe a 55 kOe. Além disso, um sistema de controle de temperatura de alto desempenho permite medidas rápidas e precisas sobre um intervalo de temperatura de ~ 2 a 400 K.

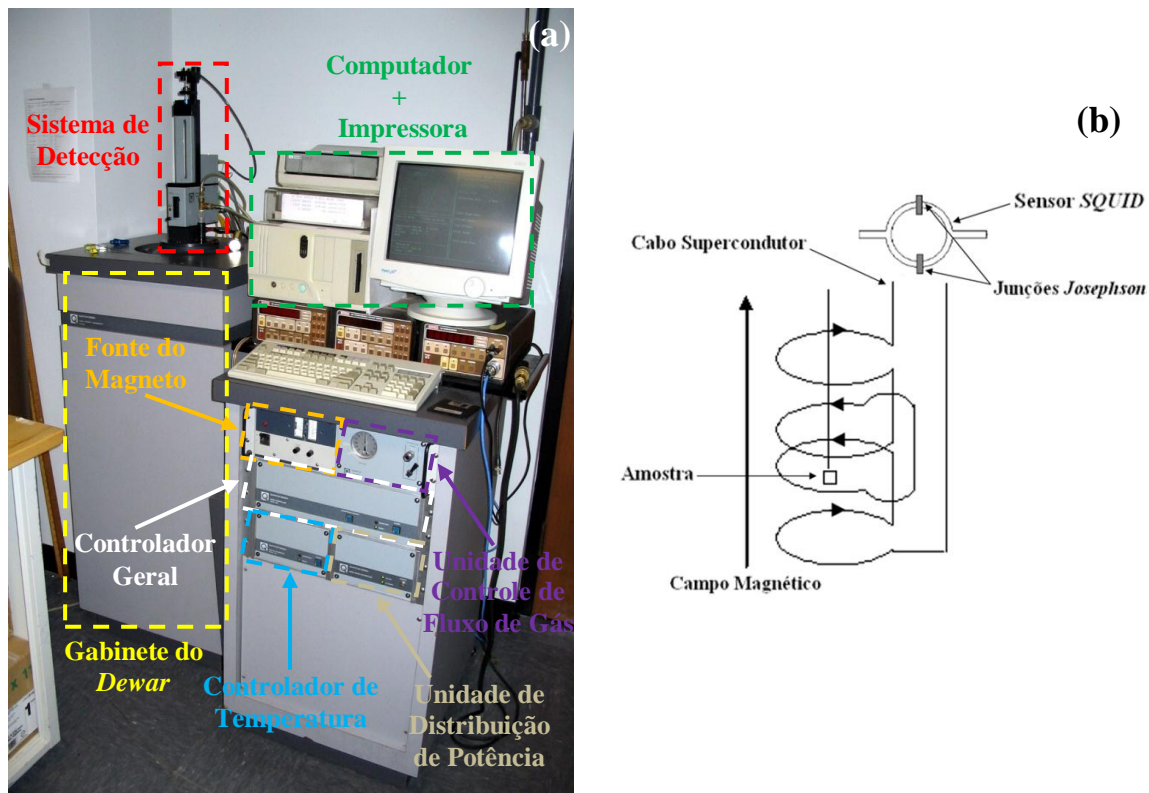


Figura 3.14 – (a) Foto de um magnetômetro MPMS com sensor SQUID, fabricado pela Quantum Design, mostrando os seus principais componentes. (b) Esquema simplificado do sistema de detecção do magnetômetro

O sensor SQUID consta basicamente de uma espira supercondutora fechada que inclui uma ou duas junções *Josephson* (100). A amostra é centralizada num conjunto de três espiras supercondutoras [Figura 3.14(b)]. Um motor realiza então um movimento vertical na amostra

que por sua vez causa variação de fluxo magnético nas espiras, gerando uma (super)corrente (100), que é proporcional ao momento magnético da amostra. Ela é então conduzida por fios supercondutores ao sensor SQUID. Este age basicamente como um conversor de corrente-tensão extremamente sensível e pela comparação com um sinal de uma amostra com momento conhecido (geralmente paládio), o equipamento é capaz de fornecer o valor para a magnetização do material (99). O campo magnético é aplicado por um magneto supercondutor constituído por vários fios supercondutores de modo a produzir um campo bastante estável na posição da amostra.

As medidas de magnetização nos filmes de Si e Ge foram realizadas no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (DF-UFSCAR), que possui um magnetômetro MPMS-5S com sensor SQUID, fabricado pela Quantum Design. A imagem mostrada na Figura 3.14(a) apresenta os principais componentes deste equipamento.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Amostras de SiMn e GeMn

Esta Seção trata das séries de amostras de Si e Ge contendo Mn. É importante salientar que ambas as séries foram caracterizadas por, praticamente, todas as técnicas experimentais apresentadas no Capítulo 3. Em alguns casos, não foi possível a realização de caracterizações sistemáticas, uma vez que estas se deram sob a forma de cooperação científica.

4.1.1 Caracterização Composicional

Enquanto a Equação (3.1) apresenta uma estimativa da concentração de impurezas nos filmes de a-Si e a-Ge, a sua composição final foi determinada a partir de medidas de EDS, RBS e XPS. A Figura 4.1 apresenta os espectros de EDS de filmes de a-Si e a-Ge puros e contendo diferentes concentrações de Mn. As principais linhas de emissão de raios-x estão identificadas na figura (79).

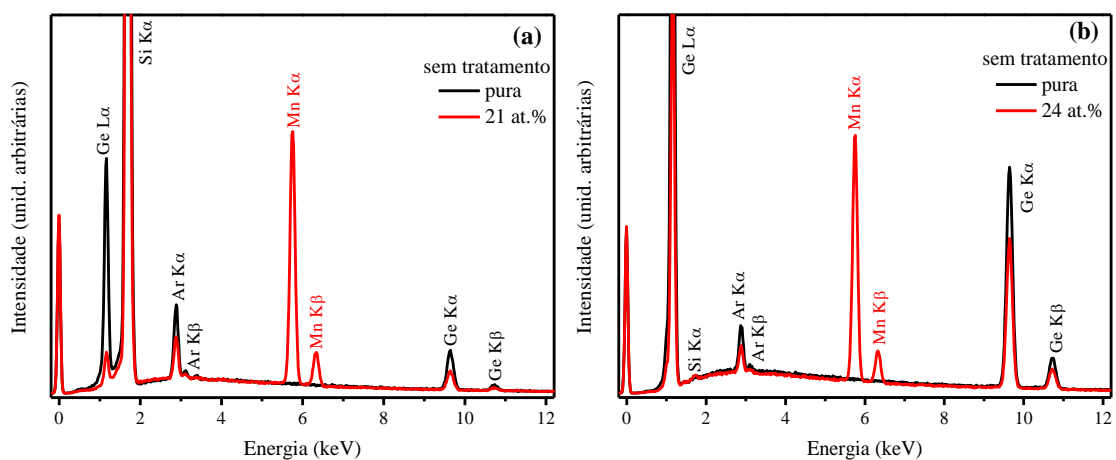


Figura 4.1 – Espectros de EDS de amostras de Si e Ge, sem tratamento térmico, com diferentes concentrações de Mn: **(a)** filmes de a-Si depositados sobre c-Ge, e **(b)** filmes a-Ge depositados sobre c-Si. As principais linhas de emissão de raios-x e as concentrações de Mn estão indicadas nas figuras

A Figura 4.2 ilustra a correlação entre a concentração atômica de Mn ($[Mn]$) determinada por EDS, RBS e XPS em função da área do alvo recoberta por Mn durante a deposição dos filmes.

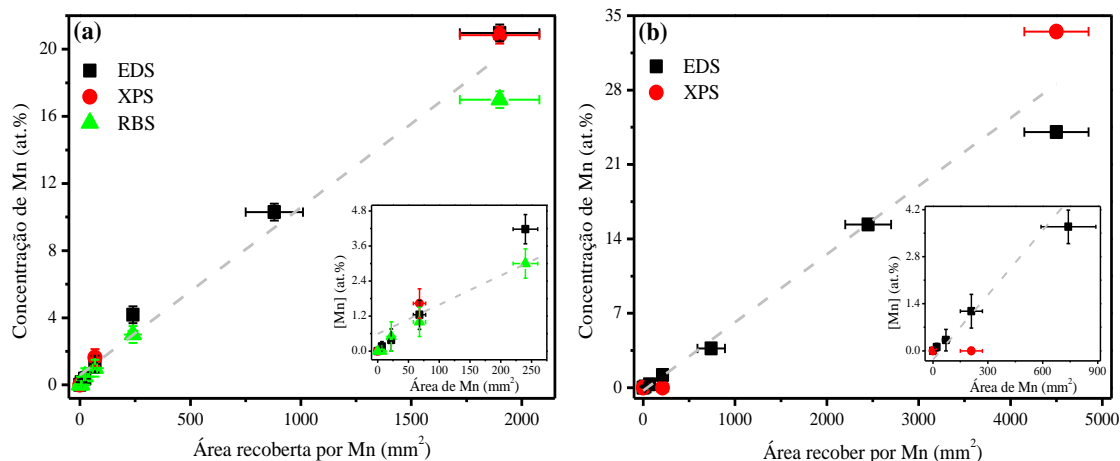


Figura 4.2 – Concentração atômica de Mn medida por EDS, XPS e RBS como função da área do alvo de Mn utilizado durante a deposição, para filmes de (a) Si e (b) Ge, sem tratamento térmico. Os gráficos internos mostram em detalhe a $[Mn]$ para menores áreas de Mn. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos. Para as amostras de a-Ge, os valores medidos por RBS não estão mostrados devido a limitações experimentais da técnica

Conforme podemos notar a partir das Figuras 4.1 e 4.2, os átomos de Mn foram efetivamente incorporados nas matrizes do Si e Ge amorfo. Da Figura 4.2 é possível observar que os resultados obtidos pelas diferentes técnicas estão em acordo, e as concentrações de Mn medidas são diretamente proporcionais às áreas de Mn utilizadas durante a deposição dos filmes. Também é interessante notar da Figura 4.1 a presença de argônio (~ 2 at.%) devido ao processo de deposição, e o aparecimento de picos de emissão de raios-x referentes ao Ge, nas amostras de a-Si, e referentes ao Si, nas amostras de a-Ge (devido ao tipo de substrato adotado em cada tipo de amostra). Os valores medidos por RBS não estão mostrados para as amostras de a-Ge devido ao fato de a intensidade do sinal de RBS variar com o quadrado do número atômico e, portanto, aumentar com a massa do elemento (82). Desta forma, átomos de impurezas com massas menores (Mn) que a do hospedeiro (Ge) não podem ser detectados por RBS. Por fim, medidas de EDS realizadas em diferentes regiões das amostras indicaram que os átomos de Mn estavam homogeneamente distribuídos nos filmes sem tratamento térmico. Embora não apresentado, vale ressaltar que medidas composicionais dos filmes após a realização de tratamentos térmicos não indicaram mudanças significativas nas concentrações de Mn.

4.1.2 Análise Estrutural

No Capítulo 3 ilustramos como as técnicas de espectroscopia *Raman* e difração de raios-x podem ser úteis na investigação estrutural de filmes de a-Si e a-Ge. A partir destas técnicas observamos que a estrutura atômica dos filmes sofrem modificações consideráveis com a inserção de Mn e após a realização de tratamentos térmicos, além da formação de fases secundárias.

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram espectros de espalhamento *Raman* de algumas amostras de Si e Ge, respectivamente, depositadas sobre quartzo: sem tratamento e após diferentes tratamentos térmicos, e com diferentes concentrações de Mn. Nestas figuras, as bandas vibracionais transversais ópticas (TO) para os dois tipos de amostras podem ser claramente vistas.

Como poder ser visto pela Figura 4.3, os filmes de Si conforme depositados e tratados até 600 °C apresentam uma contribuição alargada em $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$, apontando seu caráter amorfo (101). Tratamentos térmicos a temperaturas maiores ($\geq 750 \text{ °C}$), ao contrário, induzem a cristalização dos filmes, independente da concentração de Mn. Neste caso, os espectros apresentaram um sinal estreito e bem definido em aproximadamente 525 cm^{-1} , típica da presença de cristalitos de Si (102,103). Nesta faixa de temperaturas, os filmes contendo Mn também exibem sinais *Raman* em $\sim 275, 300$ e 320 cm^{-1} , indicando a presença da fase de siliceto $\text{MnSi}_{1.7}$ (104). Estes sinais são claramente vistos para os filmes contendo ~ 4.2 [Figura 4.3(b)] e ~ 21 at.% de Mn [Figura 4.3(c)], após tratamento à temperaturas $\geq 750 \text{ °C}$ e $\geq 600 \text{ °C}$, respectivamente. Outro aspecto marcante é o comportamento metálico exibido pelas amostras com altas concentrações de Mn, sem tratamento e tratadas a temperaturas relativamente baixas [Figura 4.3(c)] (105). Finalmente, é importante mencionar que medidas *Raman* também foram realizadas em filmes de SiMn depositados em c-Si. O comportamento observado foi similar, no entanto, estes filmes cristalizaram em temperaturas ligeiramente menores, refletindo a influência do substrato no processo de cristalização de filmes de a-Si (62). Vale dizer ainda que, de acordo com a literatura (106), o $\text{MnSi}_{1.7}$ é representativo de um grupo de vários silicetos de Mn da forma Mn_xSi_y , com y/x aproximadamente igual a 1.7: Mn_4Si_7 , $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$, $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$, etc. Portanto, no presente trabalho, os silicetos de Mn serão sempre identificados por $\text{MnSi}_{1.7}$.

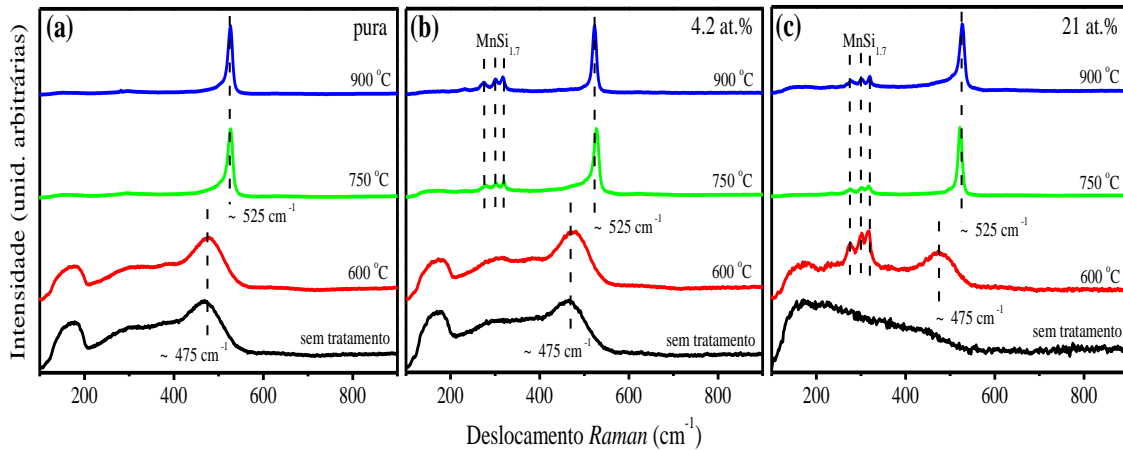


Figura 4.3 – Espectros *Raman* de filmes de Si, depositados em quartzo, contendo diferentes concentrações de Mn: sem tratamento e após diversos tratamentos térmicos. As contribuições em ~ 475 e 525 cm^{-1} correspondem à presença de Si amorfo e cristalino, respectivamente. Os sinais em ~ 275 , 300 e 320 cm^{-1} denotam a presença do siliceto $\text{MnSi}_{1.7}$. As temperaturas de tratamento e as concentrações de Mn estão indicadas na figura. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para fins comparativos

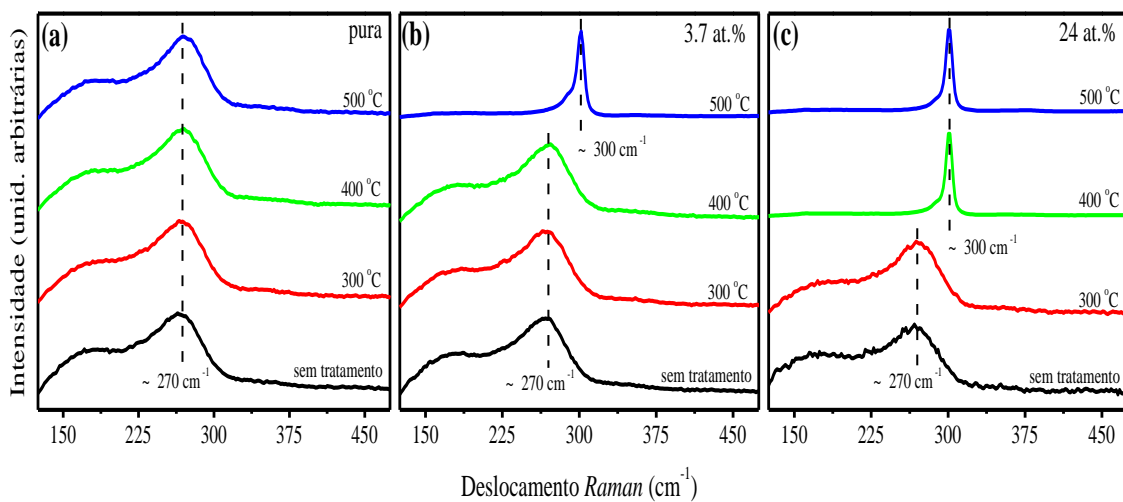


Figura 4.4 – Espectros *Raman* de filmes de Ge, depositados em quartzo, contendo diferentes concentrações de Mn, sem tratamento e após diversos tratamentos térmicos. As contribuições em ~ 270 e 300 cm^{-1} correspondem à presença de Ge amorfo e cristalino, respectivamente. As temperaturas de tratamento e as concentrações de Mn estão indicadas na figura. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para fins comparativos

A partir da Figura 4.4, podemos notar que todos os filmes de Ge que não passaram por tratamento térmico, independente da concentração de Mn, exibiram sinais *Raman* sem traços característicos e relativamente alargados em $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$, apontando seu caráter amorfo. Após tratamento térmico a 500 °C , o filme puro ainda exibe uma estrutura amorfa [Figura 4.4(a)], já o filme contendo $\sim 3.7 \text{ at.}\%$ de Mn apresenta um sinal bem definido em aproximadamente 300 cm^{-1} [Figura 4.4(b)], indicando a presença de cristalitos de Ge (15,61,107). Ainda, o filme com $\sim 24 \text{ at.}\%$ de Mn tratado termicamente a temperaturas $\geq 400 \text{ °C}$ também exibiu um caráter cristalino [Figura 4.4(c)]. Também foi evidente dos espectros *Raman*, para as amostras

de GeMn tratadas, um sinal em aproximadamente 660 cm^{-1} , devido à formação do óxido de manganês Mn_3O_4 (108), indicando a oxidação da superfície destas amostras com a realização de tratamento térmico (não-mostrado).

Baseado na Figura 4.3, assim como nos resultados *Raman* de toda a série de filmes de a-SiMn (depositados em quartzo), observou-se que os mesmos se cristalizaram em temperaturas $\geq 750\text{ }^\circ\text{C}$, independente da concentração de Mn.

Ao contrário do observado em filmes de a-Si contendo Ni (62-64), por exemplo, estes resultados indicam que o Mn não exerce influência no processo de cristalização dos presentes filmes de a-Si. De certa forma, esta observação não está em desacordo com a literatura, tendo em vista que o Mn não apresenta uma grande eficiência em diminuir a temperatura de cristalização do a-Si (109). Ainda, para os presentes filmes, este resultado pode ser parcialmente explicado pelo fato de que o $\text{MnSi}_{1.7}$ é formado antes da cristalização das amostras, como pode ser observado pela Figura 4.3(c), onde o sinal correspondente ao siliceto pode ser observado na amostra contendo $\sim 21\text{ at.}\%$ de Mn, tratada a $600\text{ }^\circ\text{C}$, a qual ainda apresenta características amorfas. Com isso, acreditamos que a energia necessária para a formação do Si cristalino é parcialmente “perdida” na formação do siliceto. Portanto, somente tratando termicamente o filme em questão a uma temperatura maior (que no caso foi $750\text{ }^\circ\text{C}$) é que conseguimos cristalizá-lo.

O mesmo raciocínio não se aplica para as amostras de a-GeMn, onde a temperatura de cristalização foi dependente da [Mn]. Com isso, uma análise mais detalhada dos espectros *Raman* das amostras de Ge foi realizada, com o intuito de se obter o grau de cristalização destes filmes, e será descrita a seguir. O sinal *Raman* presente nos filmes de Ge podem ser deconvoluídos com três funções *Gaussianas* (veja o gráfico interno da Figura 4.5: **(1)** devido à contribuição amorfa (em $\sim 270\text{ cm}^{-1}$); **(2)** devido à presença de cristalitos de tamanho reduzido e/ou modos de interface amorfo-cristal (em $\sim 290\text{ cm}^{-1}$); e **(3)** devido à presença de cristalitos (em $\sim 300\text{ cm}^{-1}$). A razão entre as áreas integradas dessas três curvas *Gaussianas* nos fornece a fração cristalina dos filmes (15,61). A Figura 4.5 ilustra o comportamento da fração cristalina em função da temperatura de tratamento térmico, para amostras de Ge contendo diferentes concentrações de Mn, mostrando a influência do Mn na fração cristalina e na temperatura mínima necessária para a cristalização destas amostras.

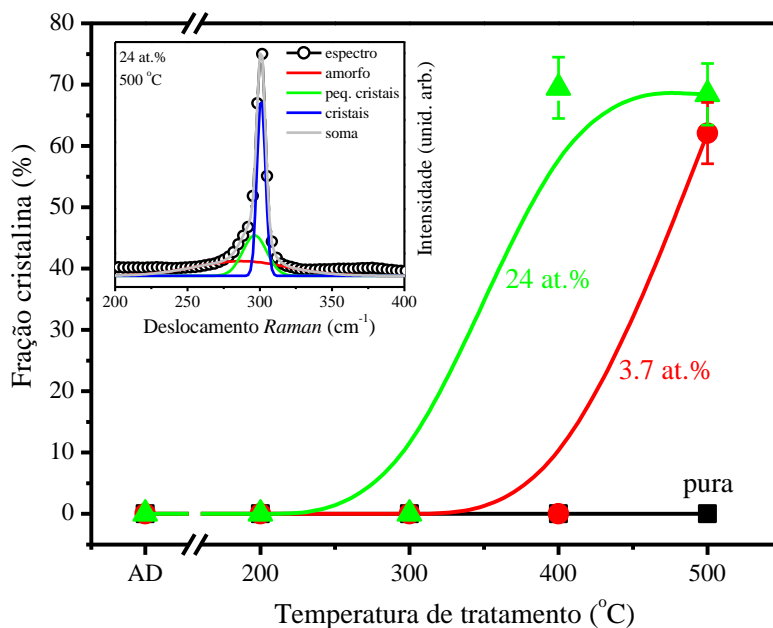


Figura 4.5 – Fração cristalina em função da temperatura de tratamento para alguns dos filmes de GeMn, depositados sobre quartzo. As linhas são apenas guias para os olhos. AD refere-se a amostras sem tratamento (*as-deposited*). O gráfico interno mostra o espectro *Raman* da amostra de Ge contendo ~ 24 at.% de Mn, tratada termicamente a 500 °C, e respectivos ajustes teóricos por meio de curvas *Gaussianas*. A curva identificada por "soma" ilustra o resultado final do ajuste

Através da observação da Figura 4.5, e levando-se em conta todos os resultados *Raman* das amostras de GeMn, é evidente um decréscimo sistemático na temperatura de cristalização com o aumento da concentração de Mn nos filmes. Estritamente, a amostra pura, e aquelas com $[Mn] < 1$ at.% cristalizaram somente após tratamento a 600 °C (não-mostrado), filmes com $1 \text{ at.}\% < [Mn] < 4 \text{ at.}\%$ cristalizaram a ~ 500 °C, e filmes com altas $[Mn] (> 15 \text{ at.}\%)$ cristalizaram a ~ 400 °C. Tal comportamento é conhecido como cristalização induzida por MIC (*metal-induced crystallization*), e tem sido extensivamente estudado em filmes de a-Si e a-Ge (61-64). Os mecanismos por trás do fenômeno de MIC podem ser devidos a características químicas e/ou mecânicas, embora um rearranjo estrutural e alguma difusão atômica devido ao tratamento térmico (especialmente a altas temperaturas) possam contribuir para o processo de cristalização.

Diferentemente das amostras de SiMn, mediante os espectros *Raman* não foi possível identificar qualquer fase secundária nas amostras de GeMn. Isto ocorreu, provavelmente, devido à baixa atividade *Raman* dos germanetos em geral, e também à dificuldade em medir os sinais característicos destes compostos (tipicamente em frequências $< 200 \text{ cm}^{-1}$) no equipamento de micro-*Raman* utilizado (110,111). No entanto, por medidas de difração de raios-x, conseguimos observar a formação de uma fase secundária nas amostras de GeMn. Na Figura 4.6 são apresentados os difratogramas de raios-x de alguns dos filmes de Ge estudados.

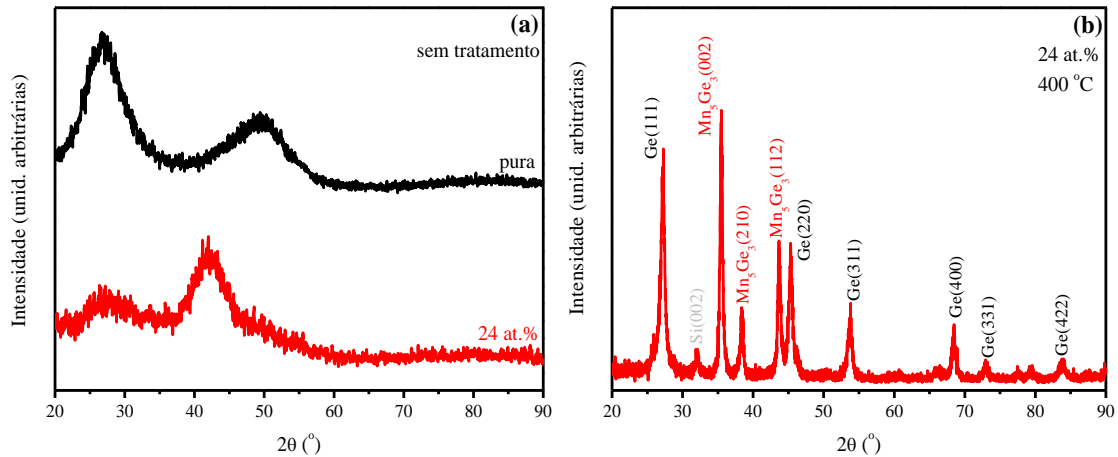


Figura 4.6 – Difratogramas de raios-x de amostras de Ge: **(a)** pura e contendo ~ 24 at.% Mn, sem tratamento térmico, e **(b)** contendo ~ 24 at.% de Mn, tratada termicamente a 400 °C, depositadas em c-Si. Os picos de difração devido ao c-Ge e à fase Mn_5Ge_3 (assim como suas orientações cristalográficas) estão indicadas em **(b)**. O pico em $2\theta \sim 32^\circ$ em **(b)** é devido ao substrato de c-Si

A partir dos difratogramas da Figura 4.6(a), e em perfeito acordo com os resultados de espalhamento *Raman*, vemos que os filmes de Ge, sem qualquer tratamento térmico, apresentam estrutura amorfa. Após tratamento a 400 °C [Figura 4.6(b)], a amostra com [Mn] ~ 24 at.% passa a apresentar picos de difração estreitos e bem definidos, associados à presença de cristais de Ge e do germaneto Mn_5Ge_3 em diferentes orientações cristalográficas. Já que pretendemos obter atividade magnética de nossos filmes, é de grande valia enfatizar que a fase Mn_5Ge_3 é ferromagnética, com uma temperatura de *Curie* $T_C = 296$ K (112), sugerindo que nossos filmes de Ge contendo Mn são candidatos promissores a exibir um comportamento magnético.

4.1.3 Análise Óptica

As amostras de SiMn e GeMn também foram submetidas a medidas de transmissão óptica, que nos mostraram que a temperatura de tratamento e a inserção de Mn têm efeito direto sobre as propriedades ópticas destes filmes.

Espectros típicos de transmissão óptica em filmes de SiMn e GeMn são apresentados na Figura 4.7. Estes espectros correspondem a alguns filmes conforme depositados, contendo diferentes concentrações de Mn. Os espectros foram obtidos a partir de filmes depositados sobre substratos de quartzo cristalino, na região de ~ 700–1700 nm para os filmes de Si, e na faixa de ~ 1200–2200 nm para as amostras de Ge. O efeito do tratamento térmico sobre as

propriedades ópticas dos filmes contendo diferentes concentrações de Mn é mostrado nos gráficos internos da Figura 4.7. Neste caso, a transmissão óptica nos comprimentos de onda (arbitrariamente escolhidos) de 1600 nm para os filmes de Si e de 2100 nm para os filmes de Ge é mostrada.

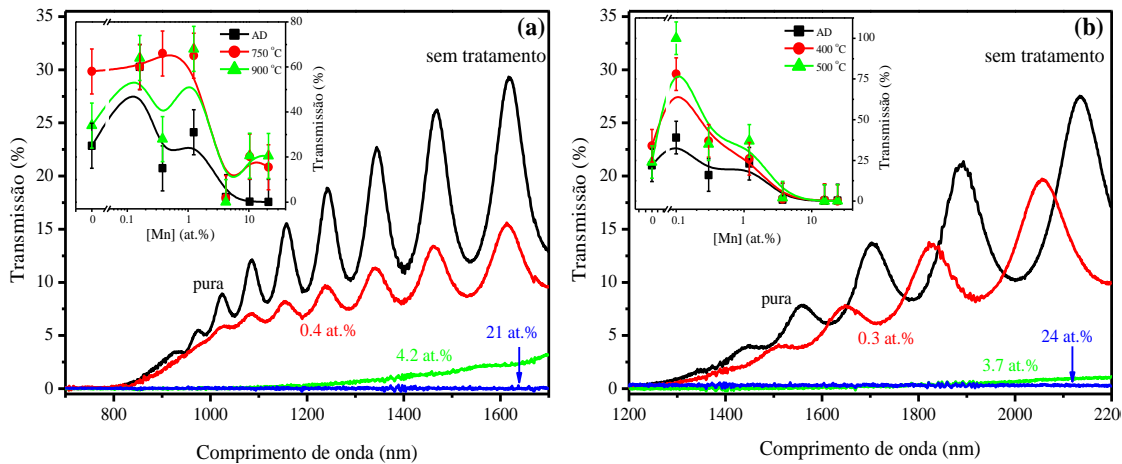


Figura 4.7 – Espectros de transmissão óptica de filmes de (a) Si e (b) Ge, conforme depositados (sobre quartzo), contendo diferentes concentrações de Mn. O gráfico interno mostra a transmissão óptica em (a) 1600 nm para os filmes de Si e (b) 2100 nm para os filmes de Ge, em função da [Mn]. AD refere-se a *as-deposited* (sem tratamento). As linhas são apenas guias para os olhos

Conforme podemos notar, há o aparecimento de franjas de interferência devido à interface filme-substrato (91). Com o aumento da concentração de Mn nas amostras de Si e Ge, há um considerável decréscimo na transmissão. Este é um comportamento típico de semicondutores altamente dopados e ocorre devido a processos de absorção extrínsecos e/ou devido a portadores livres associados à presença de Mn (113,114). Outro fato que pode ser observado é o de que, em geral, há um aumento da transmissão óptica com o aumento da temperatura de tratamento, sugerindo que o tratamento térmico aumenta a transparência destes filmes. Esta observação está associada a pequenas mudanças na estrutura atômica dos filmes amorfos, com a consequente supressão de estados de cauda (ou defeitos), que são responsáveis pelos processos de absorção óptica (54,115).

Através do processamento dos espectros de transmissão óptica, podemos obter o *bandgap* óptico E_{04} (valor da energia correspondente ao coeficiente de absorção igual a 10^4 cm^{-1}) (54,78). A Figura 4.8 ilustra o seu comportamento para os filmes de Si e Ge em função da concentração de Mn, para filmes sem tratamento e tratados a diferentes temperaturas.

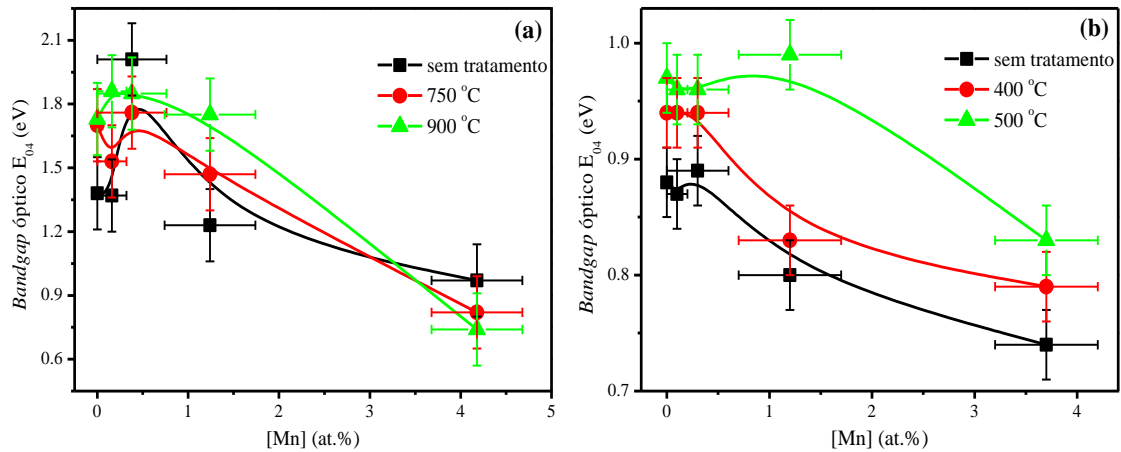


Figura 4.8 – *Bandgap* óptico E_{04} em função da concentração de Mn para filmes de (a) Si e (b) Ge, conforme depositados e tratados a diferentes temperaturas. Para filmes com [Mn] \geq 4 at.% não foi possível obter o valor de E_{04} . As linhas são apenas guias para os olhos

Através da Figura 4.8 fica clara a influência da incorporação de Mn e do tratamento térmico sobre o *bandgap* óptico E_{04} : tanto para os filmes de Si quanto para os filmes de Ge. O comportamento geral observado é o de que, até uma concentração de Mn de \sim 0.3 at.% (nível de dopagem), a absorção óptica é comparável a do material puro. No regime de ligas ([Mn] \geq 1 at.%), o valor de E_{04} decresce com o aumento da concentração de Mn, até que não possa mais ser determinado (transmissão praticamente nula dentro da região medida) para amostras com concentrações muito grandes de Mn. Além disso, o valor de E_{04} tende a aumentar com a temperatura de tratamento térmico. Finalmente, seu valor para as amostras estudadas, em geral, é menor do que no caso do c-Si e do c-Ge, já que estes materiais não apresentam dopagem e/ou defeitos estruturais (não-mostrado).

4.1.4 Caracterização por Elétrons Foto-excitados

Tendo em vista que a técnica de XPS é uma ferramenta útil para o estudo das concentrações químicas relativas dos elementos presentes nas amostras, assim como para avaliar alguma mudança no estado químico das amostras, e ainda verificar algum eventual contaminante (79,82), esta técnica foi utilizada na caracterização dos filmes de SiMn e GeMn estudados no presente trabalho.

As composições químicas relativas obtidas pela técnica de XPS para algumas das amostras de SiMn e GeMn já foram apresentadas na Figura 4.2, e podemos notar uma boa concordância com os valores obtidos pelas técnicas de EDS e RBS.

Os espectros de XPS de alguns filmes de Si, puro e contendo ~ 21 at.% de Mn, sem tratamento e tratados termicamente a 600 °C estão mostrados na Figura 4.9. As características mais evidentes da Figura 4.9 correspondem às transições dos níveis de caroço devido aos átomos de silício (Si 2p e 2s), manganês (Mn 3p, 3s, 2p e 2s), argônio (Ar 2p) e oxigênio (O 1s). As transições *Auger* (79,82) correspondentes aos átomos de manganês (*Mn Auger*) e oxigênio (*O Auger*) também são evidentes da Figura 4.9(a).

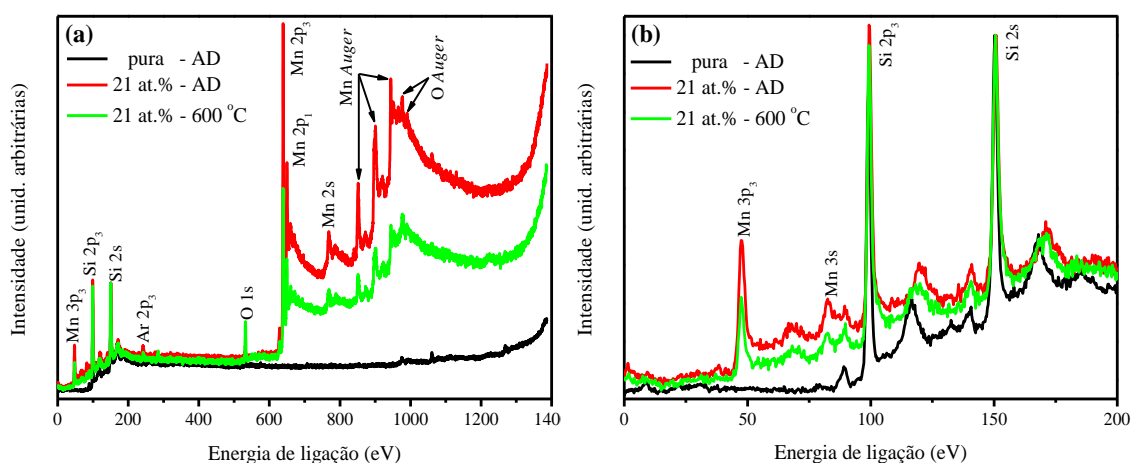


Figura 4.9 – (a) Espectros de XPS e (b) sua ampliação mostrando alguns níveis de caroço de filmes de SiMn. Os espectros foram obtidos a partir de filmes (puro e contendo ~ 21 at.% de Mn) depositados sobre c-Si, sem tratamento e tratados termicamente a 600 °C. As principais linhas de foto-emissão estão indicadas nas figuras, e os espectros foram normalizados para fins comparativos. AD se refere a *as-deposited* (sem tratamento)

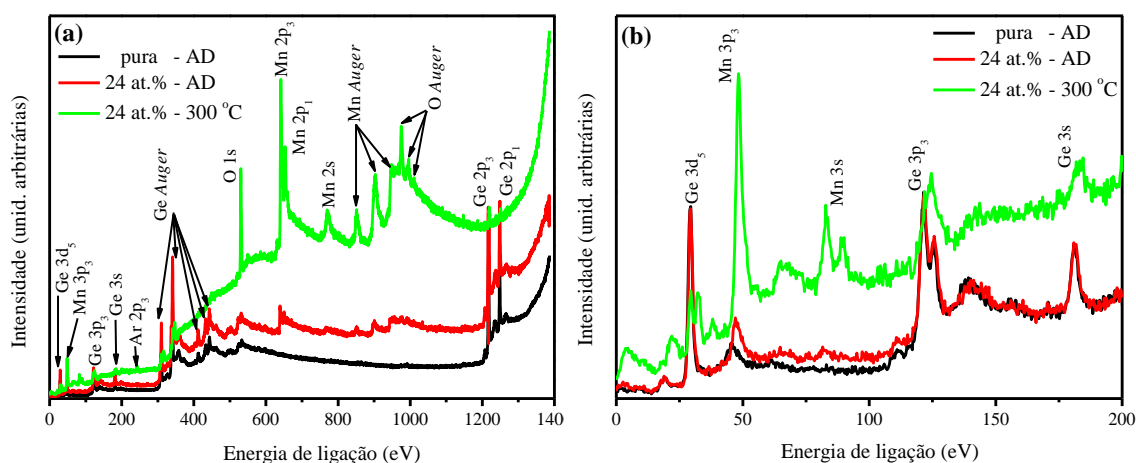


Figura 4.10 – (a) Espectros de XPS e (b) sua ampliação mostrando alguns níveis de caroço de filmes de GeMn: depositados sobre c-Si, puro e contendo ~ 24 at.% de Mn, sem tratamento e tratados termicamente a 300 °C. As principais linhas de foto-emissão estão indicadas nas figuras, e os espectros foram normalizados para fins comparativos. AD se refere a *as-deposited* (sem tratamento)

Assim como no caso dos filmes de SiMn, os espectros de XPS de alguns filmes de Ge, puro e contendo ~ 24 at.% de Mn, sem tratamento e tratados termicamente a 300 °C estão mostrados na Figura 4.10. As ocorrências mais marcantes da Figura 4.10 correspondem às transições dos níveis de caroço devido aos átomos de germânio (Ge 3d, 3p, 3s e 2p), manganês (Mn 3p, 3s, 2p e 2s), argônio (Ar 2p) e oxigênio (O 1s). As transições *Auger* devidas ao germânio (*Ge Auger*), manganês (*Mn Auger*) e oxigênio (*O Auger*) também estão presentes na Figura 4.10(a).

Conforme podemos notar pelos espectros de XPS, tanto para as amostras de SiMn quanto para as de GeMn, a linha de emissão de foto-elétrons correspondente ao oxigênio (O 1s) aparece mais evidentemente somente após a realização de tratamento térmico, sugerindo a oxidação da superfície das amostras após o tratamento. Além disto, no caso das amostras de GeMn, as linhas de emissão correspondentes ao manganês ficam mais intensas após a realização de tratamento térmico, sugerindo a difusão dos átomos de Mn para a superfície. Tanto a difusão de átomos de Mn quanto a presença de oxigênio na superfície dos filmes de GeMn estão em acordo com os resultados de espalhamento *Raman* que indicam a presença do óxido de manganês Mn_3O_4 nas amostras tratadas termicamente.

Por fim vale dizermos que, com a inserção de Mn nas amostras de Si e Ge, certamente a vizinhança química dos átomos dessas matrizes será alterada. Dada a sensibilidade da técnica de XPS em investigar tal característica, espera-se que haja um deslocamento químico (*chemical shift*) das linhas de emissão correspondentes aos níveis de caroço do Si ou Ge para as amostras contendo Mn (79,82). De fato, um ligeiro deslocamento (não-mostrado) para maiores energias de ligação foi observado nas amostras com maior [Mn], que foi consistente com resultados da literatura (70,116).

4.1.5 Análise Morfológica

Com o intuito de analisar a morfologia das amostras, utilizamos medidas de SEM e AFM. Tendo em vista os recursos disponíveis no equipamento de micro-*Raman* utilizado, medidas de microscopia óptica em conjunto com a técnica de imageamento *Raman* também foram feitas. Medidas de MFM em conjunto com AFM também foram extensivamente realizadas, mas esta análise será apresentada somente na próxima sub-seção. Em função destas investigações experimentais, notamos a presença de estruturas com dimensões sub-

micrométricas homogeneamente distribuídas na superfície das amostras depositadas sobre c-Si – notadamente naquelas com grande [Mn] e tratadas a altas temperaturas (117,118). Observamos, ainda, que a densidade e as dimensões típicas destas estruturas variaram com a temperatura de tratamento. Para as demais amostras não foi observada a formação de qualquer estrutura.

Com o conjunto de imagens de microscopia, cujos resultados mais representativos serão apresentados a seguir, determinamos as dimensões típicas das estruturas presentes na superfície das amostras: (1) altura da ordem de $\sim 300\text{--}400$ nm, e dimensões laterais $\sim 750\text{--}1200$ nm para as amostras de SiMn; e (2) altura de $\sim 40\text{--}65$ nm, e dimensão de $\sim 150\text{--}400$ nm para as amostras de GeMn.

As Figuras 4.11 e 4.12 ilustram alguns dos resultados de microscopia (SEM e AFM) obtidos. Na Figura 4.11 temos as imagens de uma amostra de Si com [Mn] ~ 21 at.%, tratada termicamente a 600°C . Na Figura 4.12 apresentamos as imagens de uma amostra de Ge com [Mn] ~ 24 at.%, tratada termicamente a 500°C .

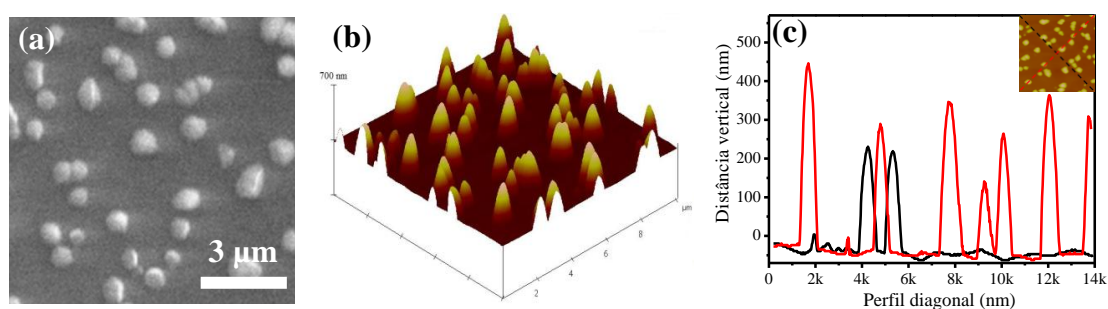


Figura 4.11 – Imagens correspondentes a um filme de Si com [Mn] ~ 21 at.%, depositado sobre c-Si, e tratado a 600°C : (a) microscopia eletrônica de varredura (SEM), (b) imagem de AFM tridimensional, e (c) perfil da superfície conforme obtido a partir da imagem de AFM. O conjunto de imagens indica dimensões da ordem de ~ 750 nm em extensão, e ~ 350 nm de altura

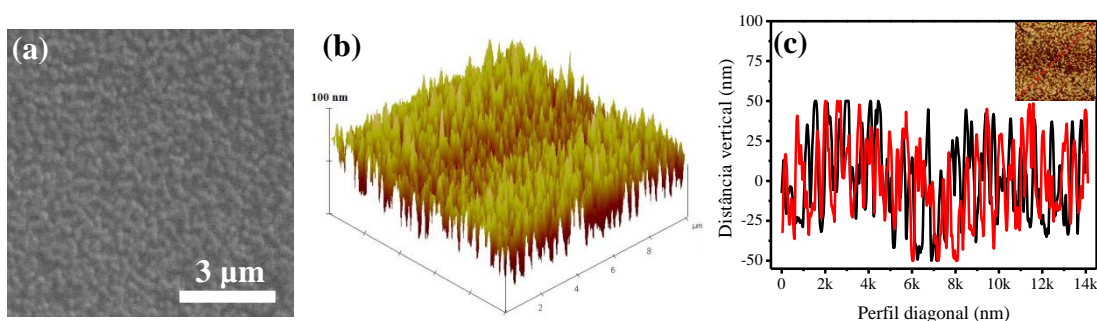


Figura 4.12 – Imagens correspondentes a um filme de Ge com [Mn] ~ 24 at.%, depositado sobre c-Si, e tratado a 500°C : (a) microscopia eletrônica de varredura (SEM), (b) imagem de AFM tridimensional, e (c) perfil da superfície conforme obtido a partir da imagem de AFM. Neste caso, as estruturas presentes na superfície da amostra apresentam dimensões típicas de ~ 250 nm em extensão e ~ 50 nm de altura

Com o intuito de obter a composição química dessas estruturas, medidas de EDS foram realizadas dentro e fora das estruturas observadas nas Figuras 4.11 e 4.12. Para as amostras de GeMn, isto foi praticamente impossível, devido ao tamanho muito reduzido das estruturas. Para as amostras de SiMn, no entanto, as análises indicaram que a concentração de Mn fora das estruturas é ~ 3 % maior que a presente no interior das mesmas. No caso específico da amostra considerada na Figura 4.11, a concentração de Mn dentro das estruturas foi de ~ 17–18 at.%, em contraste com uma concentração de ~ 20–21 at.% medida fora das estruturas (e na amostra conforme depositada). A fim de confirmar esta diferença na concentração de Mn, a superfície de alguns dos filmes de SiMn também foi investigada por microscopia óptica em conjunto com a técnica de imageamento *Raman*. Para isto, o *spot* do *laser* é expandido com o propósito de iluminar uma área maior (~ 15 μm de diâmetro). O sinal *Raman* em ~ 525 cm^{-1} , correspondente apenas aos cristais de Si advindo da região iluminada, passa então por um conjunto de filtros e incide sobre o detector CCD do equipamento de micro-*Raman* (62,119). A Figura 4.13(a) mostra uma imagem de microscopia óptica da superfície do filme de Si com [Mn] ~ 21 at.%, depositado sobre c-Si, e tratado termicamente a 600 °C. A sua imagem *Raman* correspondente está mostrada na Figura 4.13(b). Os espectros *Raman* (medidos com um *spot* de 1 μm de diâmetro), fora e dentro das estruturas, estão mostrados na Figura 4.13(c).

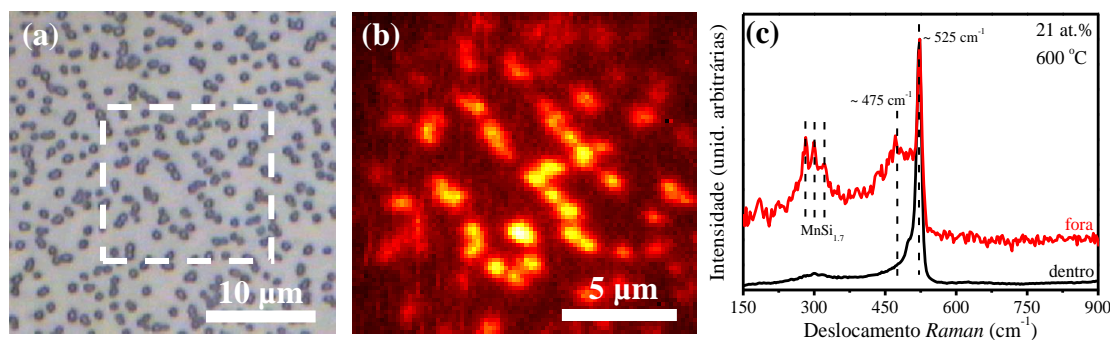


Figura 4.13 – (a) Imagem de microscopia óptica, (b) respectiva imagem *Raman*, e (c) espectros *Raman* dentro e fora das estruturas da amostra de Si com [Mn] ~ 21 at.%, tratada termicamente a 600 °C, depositada sobre c-Si. As regiões brilhantes em (b) indicam a presença de cristaltos de Si, que espalharam a luz do laser em ~ 525 cm^{-1} , onde pode-se notar que suas dimensões laterais são de ~ 1000 nm. Em (c), os espectros *Raman* foram normalizados para fins comparativos

Portanto, pelas imagens *Raman*, e levando-se em conta as medidas de EDS realizadas dentro e fora das estruturas, está claro que as estruturas observadas nas amostras de SiMn são essencialmente cristais de Si contendo Mn (com uma [Mn] de ~ 17–18 at.%). Vale notar que a concentração de Mn nas estruturas é super estimada, uma vez que o feixe de elétrons empregado nas medidas de EDS – com energia de 20 keV – possui um comprimento de

penetração da ordem de micrometros (79,82). Outro fato observado é a existência de um sinal *Raman* distinto, dentro e fora das estruturas [Figura 4.13(c)]. Dentro, o sinal *Raman* aponta basicamente a presença de cristalitos de Si, com uma pequena contribuição amorfa. Fora das estruturas, além do espectro ser menos definido, devido à maior [Mn] e/ou à presença de silício amorfo, houve o aparecimento da fase de siliceto $\text{MnSi}_{1.7}$. As imagens *Raman* mostram também a existência de cristais de Si fora das estruturas maiores, a princípio, sem forma definida (dentro da nossa resolução experimental). Podemos, portanto, considerar que as estruturas maiores são cristais de Si contendo Mn, e estão circundadas por uma região consistindo de cristalitos de Si, silício amorfo e, principalmente, $\text{MnSi}_{1.7}$.

Em função da presença das estruturas observadas, voltemos a discutir sobre a sua formação – inicialmente para o caso das amostras de SiMn. Primeiro, deve ser dito que a solubilidade do Mn no Si é extremamente baixa (em torno de 10^{-7}) (12), e que os átomos de Mn difundem rapidamente no Si – informações válidas também para o Ge. Por exemplo, a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, o coeficiente de difusão do Mn no Si é da ordem de $\sim 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (7). Segundo, e devido à pequena diferença no parâmetro de rede entre o c-Si e o $\text{MnSi}_{1.7}$ ($\sim 1.8\%$) (106), o $\text{MnSi}_{1.7}$ pode crescer epitaxialmente na superfície do c-Si, cujo crescimento é finalizado em torno de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo termicamente estável em temperaturas maiores (117,120). Estas considerações estão de acordo com a temperatura de tratamento na qual o $\text{MnSi}_{1.7}$ foi encontrado no filme de Si contendo $\sim 21\text{ at.}\%$ de Mn [Figura 4.3(c)]. Também dão suporte ao aparecimento dos cristais de Si contendo Mn, no sentido de que: **(1)** durante os estágios iniciais da cristalização, o Mn difunde e auxilia a formação do $\text{MnSi}_{1.7}$; **(2)** devido à solubilidade extremamente baixa e rápida difusividade do Mn, um aumento na temperatura de tratamento térmico induz o aparecimento de cristais contendo Mn na superfície do filme; e **(3)** o processo como um todo é possível (ou intensificado) pela interface com o substrato de c-Si, levando-se em conta a pequena diferença no parâmetro de rede entre o c-Si e o $\text{MnSi}_{1.7}$.

Enquanto a explicação acima ajuda a entender o aparecimento dos cristais de Si contendo Mn na superfície dos filmes de SiMn, é importante enfatizarmos que para as amostras de GeMn, embora não tenhamos comprovação direta, as estruturas observadas também devem ser cristais de Ge, e/ou aglomerados cristalinos de compostos do tipo MnGe (como o Mn_5Ge_3 , por exemplo) (118). Tal dificuldade em determinar a composição, e/ou estabelecer mecanismos de formação das estruturas encontradas nas amostras de GeMn, vêm do fato de que as dimensões apresentadas pelas estruturas nestas amostras são muito reduzidas, dificultando a caracterização por todas as técnicas e/ou metodologias apresentadas

nesta sub-seção. Dificuldades semelhantes também foram encontradas na caracterização das amostras de GeMn, contendo as estruturas na superfície, pela técnica de MFM, pelo mesmo motivo. Contudo, notamos que as dimensões típicas e a distribuição das estruturas observadas na superfície das amostras de SiMn e GeMn variaram com a temperatura de tratamento.

Apresentamos a seguir um estudo da evolução da densidade e das dimensões típicas com a temperatura de tratamento térmico, das estruturas observadas nas amostras de SiMn. A Figura 4.14 ilustra imagens de SEM, AFM e imagem *Raman* para o filme de Si com [Mn] ~ 21 at.% depositado sobre c-Si, tratado termicamente a 600, 750 e 900 °C, onde vemos claramente o efeito da temperatura de tratamento sobre as estruturas.

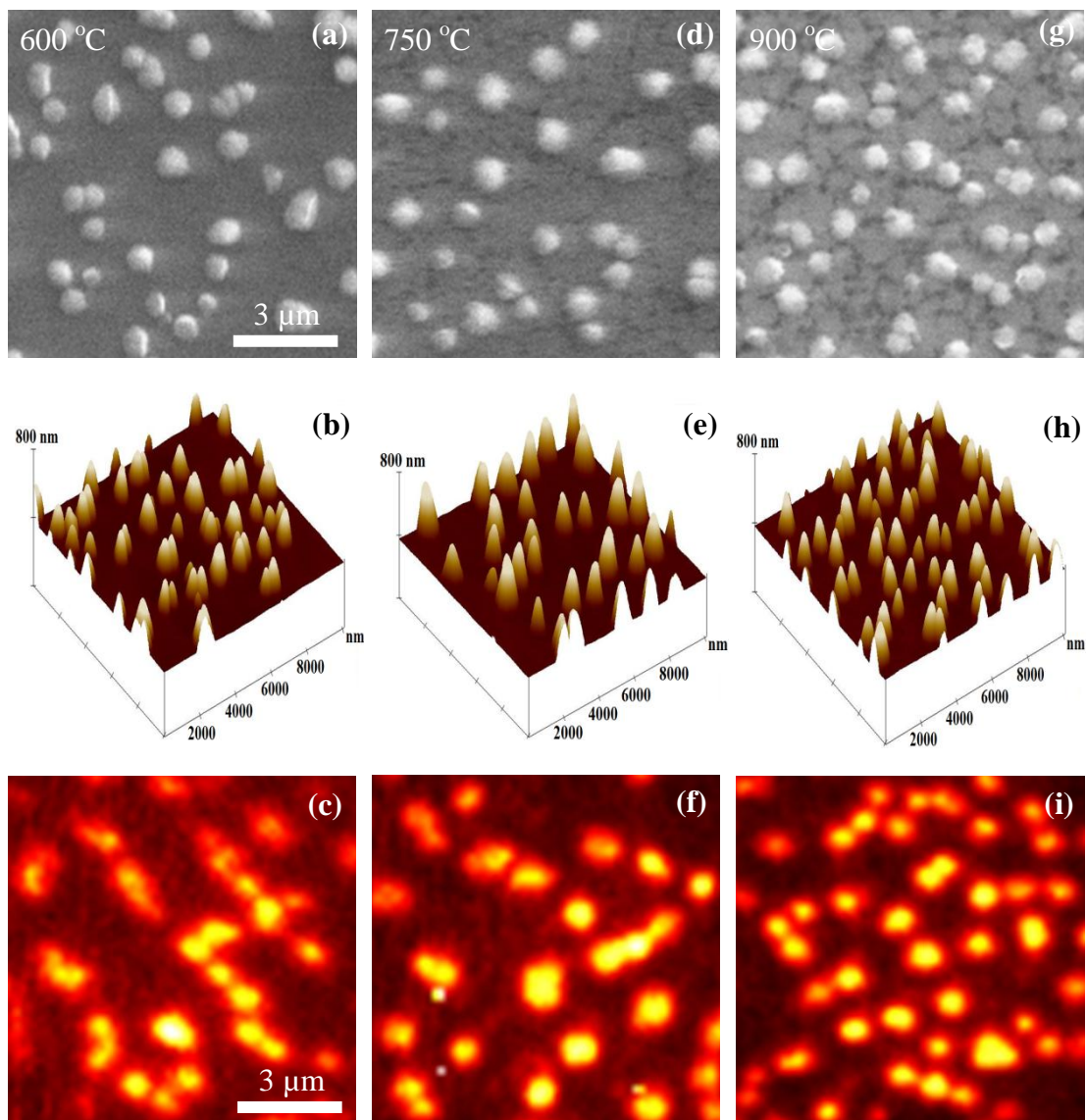


Figura 4.14 – Imagens de SEM [(a), (d) e (g)], AFM [(b), (e) e (h)] e *Raman* [(c), (f) e (i)], de um filme de Si com [Mn] ~ 21 at.%, tratado termicamente a 600 °C [(a)–(c)], 750 °C [(d)–(f)] e 900 °C [(g)–(i)] depositado em c-Si. Todas as imagens correspondem a regiões de 10 μm × 10 μm

O desenvolvimento de pequenas estruturas cristalinas ao invés de um filme cristalino contínuo (que é mais estável termodinamicamente) depende de vários detalhes experimentais, dentre eles, das condições de tratamento pós-deposição. Portanto, todas as mudanças morfológicas (e estruturais) verificadas nas presentes amostras de SiMn são exclusivamente devidas aos tratamentos térmicos, levando-se em conta as características destes filmes assim como depositados (ver Figura 4.3). Se lembrarmos da teoria clássica de nucleação, a cristalização de matrizes amorfas ocorre devido à presença de pequenas unidades cristalinas chamadas de núcleos ou embriões que, quando excedem um tamanho crítico, a energia livre do sistema é minimizada, e a cristalização ocorre (121,122). Para as presentes amostras de SiMn, com o avanço do tratamento térmico, aglomerados de Si e SiMn são produzidos em função de diferenças na solubilidade e mobilidade das espécies em questão. Provavelmente devido às diferentes energias necessárias para formar os cristais de Si e o $\text{MnSi}_{1.7}$ (e seus respectivos tamanhos de núcleo crítico), os cristais de Si adotam a forma de uma estrutura sub-micrométrica, enquanto o $\text{MnSi}_{1.7}$ prefere formar um filme contínuo. Por fim, é importante mencionar alguns fatores que podem ter determinado o tamanho típico, a forma e a distribuição dos cristais de Si. Dentre eles destacamos: a espessura das amostras, a concentração de Mn, a temperatura e a duração do tratamento térmico, a presença de defeitos tais como (micro-) buracos, efeitos interfaciais filme-substrato, etc. (62,64).

Os histogramas relativos à distribuição de tamanhos das estruturas observadas por SEM na Figura 4.14 estão mostrados na Figura 4.15. Resultados similares foram encontrados em filmes de Si com concentrações menores de Mn, onde o número total de estruturas tende a diminuir com a [Mn]. Todas as imagens foram processadas pelo *software ImageTool*[®].

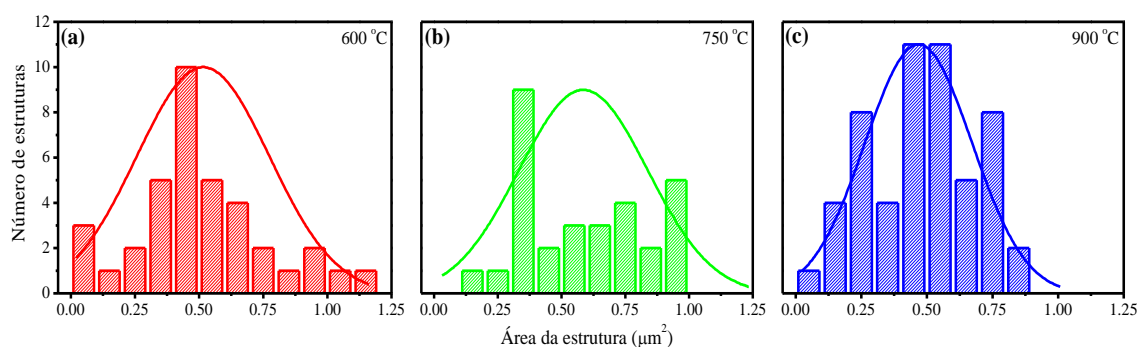


Figura 4.15 – Distribuições de tamanhos das estruturas assim como obtido pelas imagens de SEM (área analisada de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) para o filme de Si com [Mn] ~ 21 at.%, tratado termicamente a (a) $600 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $750 \text{ }^\circ\text{C}$, e (c) $900 \text{ }^\circ\text{C}$, depositado sobre c-Si

O número típico (analisado em uma área de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) e o tamanho médio das estruturas, assim como obtidos pelas imagens de SEM, AFM e *Raman* da Figura 4.14 estão mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Número (N) e área média individual (Área) de micro-estruturas de Si contendo Mn assim como obtido pelas imagens de SEM, AFM e *Raman* mostradas na Figura 4.14 (área analisada de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$). Os dados correspondem às estruturas presentes no filme de Si com [Mn] ~ 21 at.%, depositado em c-Si, após tratamento a 600, 750 e 900 °C

Temperatura de tratamento (°C)	SEM		AFM		Imageamento <i>Raman</i>	
	N	Área (μm^2)	N	Área (μm^2)	N	Área (μm^2)
600	37 ± 5	0.51 ± 0.03	37 ± 5	0.48 ± 0.01	30 ± 5	0.78 ± 0.05
750	30 ± 5	0.58 ± 0.03	32 ± 5	0.49 ± 0.01	26 ± 5	1.05 ± 0.05
900	54 ± 5	0.47 ± 0.03	58 ± 5	0.34 ± 0.01	46 ± 5	0.71 ± 0.05

OBS.: Os erros estimados levam em conta incertezas tanto na análise de dados quanto na resolução experimental de cada técnica.

Considerando a resolução espacial tipicamente conseguida por SEM, AFM e imageamento *Raman*, os resultados da Tabela 4.1 apresentam boa concordância. Além disto, os dados experimentais sugerem que o número de estruturas aumenta com o aumento da temperatura de tratamento: de ~ 0.35 estruturas/ μm^2 a 600 °C, para ~ 0.55 estruturas/ μm^2 a 900 °C. Consistentemente, a área média (e, conseqüentemente, o tamanho) dos cristais de Si contendo Mn decrescem com a temperatura: de ~ $0.6\ \mu\text{m}^2$ a 600 °C para ~ $0.5\ \mu\text{m}^2$ a 900 °C. Tal comportamento é consistente com a idéia de que um aumento na temperatura de tratamento induz a difusão de Mn e, conseqüentemente, a probabilidade de formar o $\text{MnSi}_{1.7}$ em detrimento aos cristais de Si contendo Mn. Se este raciocínio estiver correto, é razoável de se esperar que a temperaturas de tratamento maiores (e/ou maiores tempos de tratamento) a amostra em questão será transformada em $\text{MnSi}_{1.7}$ com somente algum excesso de silício cristalino na sua superfície.

4.1.6 Caracterização Magnética

Para a caracterização magnética dos filmes de SiMn e GeMn, foram utilizadas as técnicas de MFM e de magnetometria SQUID. Dada às facilidades existentes no IFSC-USP no que diz respeito à utilização da técnica de MFM (em conjunto AFM), e a sua grande sensibilidade em detectar variações na componente perpendicular do campo magnético de

uma dada amostra (96), ela foi extensivamente utilizada no presente trabalho. Vale notar que a magnetometria SQUID não foi empregada de forma tão sistemática quanto às medidas de MFM.

As medidas de MFM indicam que as amostras de SiMn exibindo as estruturas sub-micrométricas em sua superfície apresentam contraste magnético (16). Como exemplo, a Figura 4.16(a) mostra uma imagem de AFM da superfície da amostra de Si com [Mn] ~ 21 at.%, tratada termicamente a 600 °C. A correspondente imagem de MFM, obtida a uma distância de 200 nm da superfície, está representada na Figura 4.16(b).

O mesmo tipo de investigação não foi possível com as amostras de GeMn, em razão das diminutas dimensões das estruturas apresentadas.

Através da observação da Figura 4.16(b) podemos notar o aparecimento de contraste magnético tanto dentro quanto fora das estruturas. Dada a sensibilidade da técnica de MFM em detectar variações de amplitude de vibração do *cantilever*, que são linearmente proporcionais ao gradiente de campo magnético na direção normal à superfície da amostra, uma magnetização para cima ou para baixo pode gerar um contraste claro ou escuro nas imagens de MFM (96). Portanto, fora das estruturas, os contrastes observados mostram uma distribuição magnética inhomogênea na superfície. Dentro das estruturas, os contrastes indicam um perfil de magnetização não-uniforme que, considerando sua configuração, e o fato das dimensões das estruturas estarem na escala sub-micrométrica, podemos associar com a formação de vórtices magnéticos.

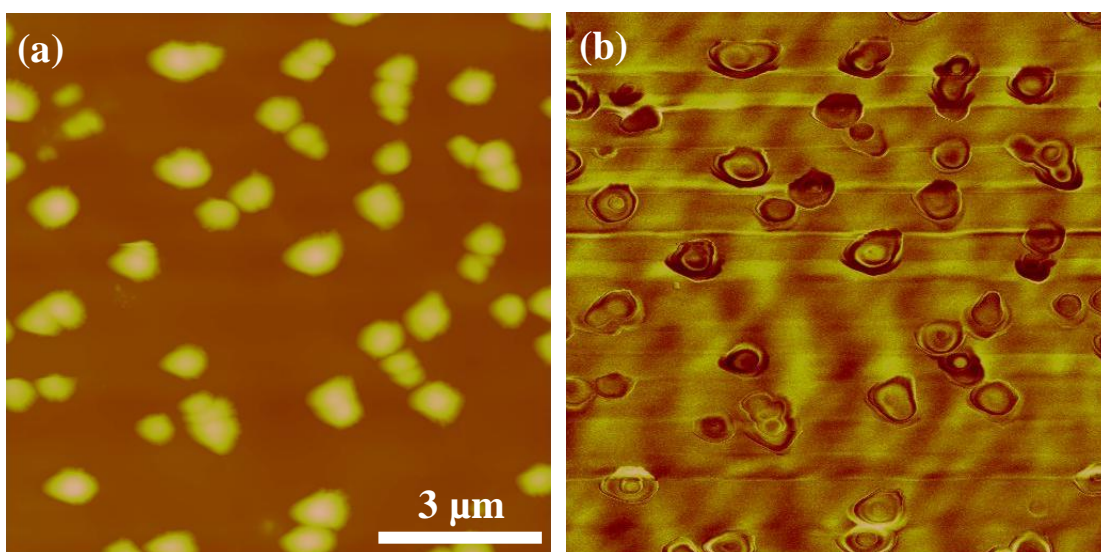


Figura 4.16 – (a) Imagem de AFM e (b) respectiva imagem de MFM da amostra de Si com [Mn] ~ 21 at.%, depositada em c-Si e tratada a 600 °C. Note em (b) a presença de um perfil de magnetização não-uniforme na superfície da amostra sendo que, nas proximidades das estruturas, podemos observar um padrão do tipo concêntrico

O desenvolvimento de vórtices magnéticos está bem documentado na literatura, e representações físicas do fenômeno podem ser encontradas em vários trabalhos (123-126). Entretanto, considerando a semelhança dos padrões magnéticos observados com os encontrados por Shinjo et al. (124) e, principalmente, por Soares et al. (126), apresentaremos uma explicação baseada nestes estudos para os contrastes de MFM observados nos filmes de SiMn. Uma vez que magnetizações para cima ou para baixo geram contrastes claros ou escuros nas imagens de MFM (96), podemos dizer que a magnetização no topo e na base das estruturas está orientada na direção normal. Na base, isto ocorre porque as estruturas são tridimensionais. Assim sendo, há uma variação na direção da anisotropia magnética entre o topo e a base das estruturas. Nas suas proximidades, isto favorece uma magnetização normal (126) e, portanto, as linhas claras ou escuras correspondem a magnetizações apontando para cima ou para baixo. Entre a base e o topo das estruturas, podemos observar curvas adicionais com contrastes intermediários de MFM, que são devidas à magnetização girando em torno das estruturas (126) que, eventualmente, podem conter componentes perpendiculares ao plano definido por elas. Finalmente, no topo, esta magnetização girante tem um caroço apontando para fora ou para dentro, normal à superfície das estruturas, que é formado para minimizar a interação magnética de troca entre os momentos adjacentes no caroço do vórtice (124). Conseqüentemente, observamos contrastes na imagem de MFM em torno do centro das estruturas. É importante esclarecer que a direção da magnetização perpendicular nos vórtices magnéticos parece alternar para cima ou para baixo aleatoriamente e, desde que estes dois tipos de magnetização são energeticamente equivalentes (124), isto é válido. A Figura 4.17 ilustra a configuração dos momentos magnéticos para uma estrutura ferromagnética sub-micrométrica tridimensional (126).

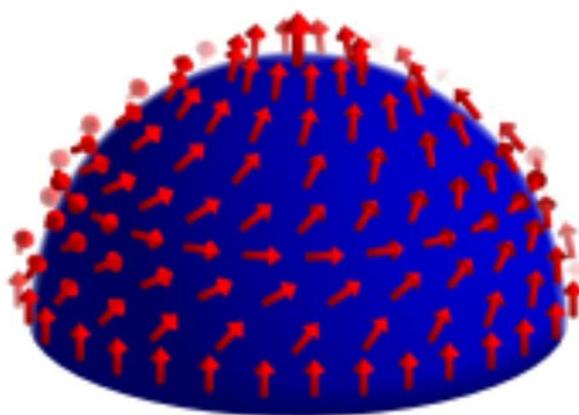


Figura 4.17 – Representação esquemática da configuração dos momentos magnéticos para uma estrutura tridimensional ferromagnética com dimensões sub-micrométricas. Nestas dimensões reduzidas, a magnetização adota um padrão girante, ou vórtice, onde as direções dos *spins* mudam gradualmente no plano da estrutura para minimizar a energia de troca e cancelar a energia dipolar total (126)

A Figura 4.18 ilustra a topografia medida por AFM e o contraste magnético (em mV) de uma das estruturas observadas na amostra de Si com [Mn] ~ 21 at.%, tratada a 600 °C. A figura também apresenta o perfil de altura e o sinal de MFM ao longo de linhas horizontal [Figura 4.18(b)], vertical [Figura 4.18(c)] e diagonal [Figura 4.18(d)] ao longo da estrutura. É interessante observar a diferença entre o perfil de AFM e o sinal de MFM devido à existência de atividade magnética.

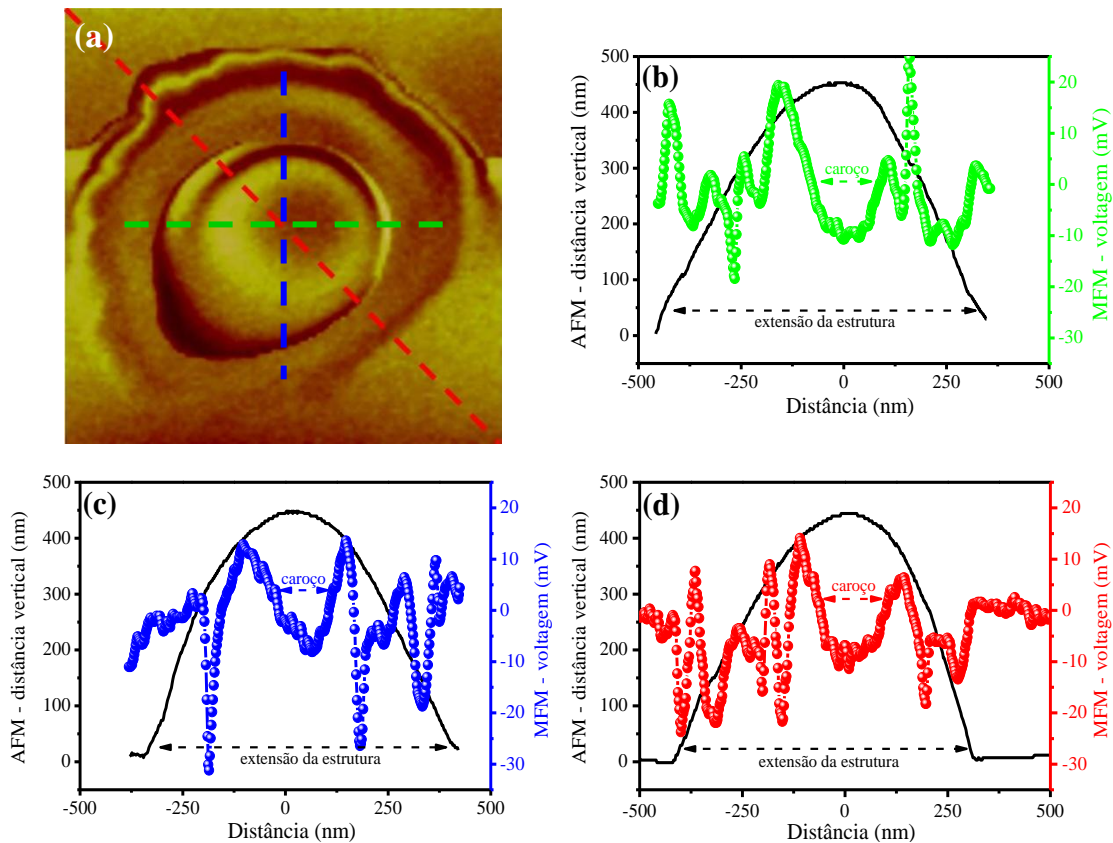


Figura 4.18 – (a) Imagem de MFM de uma estrutura isolada presente na superfície da amostra Si com [Mn] ~ 21 at.%, tratada a 600 °C. Seu perfil de AFM, e respectivo sinal de MFM quando percorrida pelas linhas pontilhadas horizontal, vertical e diagonal estão representadas em (b), (c) e (d), respectivamente

A existência de atividade magnética nas amostras de SiMn merece uma discussão. De acordo com a literatura, o Si puro é diamagnético e o Mn metálico é anti-ferromagnético com uma temperatura de *Néel* de 100 K (45,127). Além disso, o $\text{MnSi}_{1.7}$ e o MnSi são paramagnéticos com temperaturas de *Curie* iguais a 47 e 30 K, respectivamente. Todas as outras fases de siliceto de Mn são não-magnéticas ou anti-ferromagnéticas. Ainda, enquanto que o comportamento ferromagnético observado no GaMnAs pode ser satisfatoriamente explicado pelo modelo proposto por Dietl et al. (128), mediante um mecanismo de troca indireta do tipo RKKY, a origem da atividade ferromagnética nos sistemas SiMn e GeMn é ainda controversa. Aparentemente, o ferromagnetismo nestes sistemas é altamente

influenciado por características das amostras, tais como o método de preparação e/ou estrutura atômica, concentração de Mn, tratamento térmicos, e tipo de portadores (10,45,129-130). Também, a inserção de Mn no Si pode promover a formação de agregados de Mn ferromagnéticos que, muito provavelmente, é a origem da atividade magnética aqui observada. De fato, esta suposição é sustentada pelas seguintes observações: **(1)** a presença de *dimers* de Mn, cuja energia de formação é prevista a ser menor do que aquela correspondente à soma de seus constituintes separados, favorece o acoplamento ferromagnético (131); e **(2)** acredita-se que precipitados de $\text{MnSi}_{1.7}$ intensificam a magnetização mediando-se o acoplamento de troca entre os *clusters* ferromagnéticos de Mn (7). Portanto, para as amostras de SiMn aqui consideradas, basicamente, a presença dos *dimers* de Mn em conjunto com a fase de siliceto $\text{MnSi}_{1.7}$ levou ao aparecimento de atividade magnética. As principais características do contraste de MFM observado para as estruturas presentes na superfície destas amostras são altamente influenciadas pelo tamanho e forma característicos, aparecendo na forma de vórtices magnéticos. Ainda, o efeito do Mn na atividade magnética, assim como no aparecimento dos vórtices magnéticos é notável, e sugere que a distribuição de Mn é não-uniforme (e/ou influenciada pela presença do $\text{MnSi}_{1.7}$), acarretando na observação de uma magnetização inomogênea tanto dentro quanto fora das estruturas.

É importante dizer que, para as demais amostras de SiMn, ou seja, aquelas possuindo uma superfície lisa, a técnica de MFM não apresentou o tipo de contraste descrito acima. Na tentativa de obter dados “quantitativos” a partir da técnica de MFM, medidas em configuração de degrau filme-substrato (cujo procedimento de medidas foi descrito no Capítulo 3) foram empregadas para as amostras de SiMn, assim como de GeMn. A Figura 4.19 ilustra alguns resultados obtidos em algumas amostras, depositadas sobre quartzo, onde temos a diferença no sinal de MFM em função da distância ao longo da superfície da amostra. Os resultados foram obtidos em amostras sem tratamento e após tratamento térmico até a sua temperatura de cristalização (ver a sub-seção sobre a análise estrutural das amostras).

Primeiramente, é importante salientar que a intensidade do sinal de MFM observado nas medidas de MFM em configuração de degrau diminui consideravelmente com o aumento da separação *tip*-amostra. Tal comportamento está em perfeito acordo com a previsão da Equação (3.7), e valida o procedimento adotado. Segundo, e conforme o esperado (45,132), as medidas dos filmes de Si e Ge puros, tanto sem tratamento quanto tratados até sua temperatura de cristalização, não apresentaram qualquer contraste magnético e, portanto, não estão mostradas na Figura 4.19.

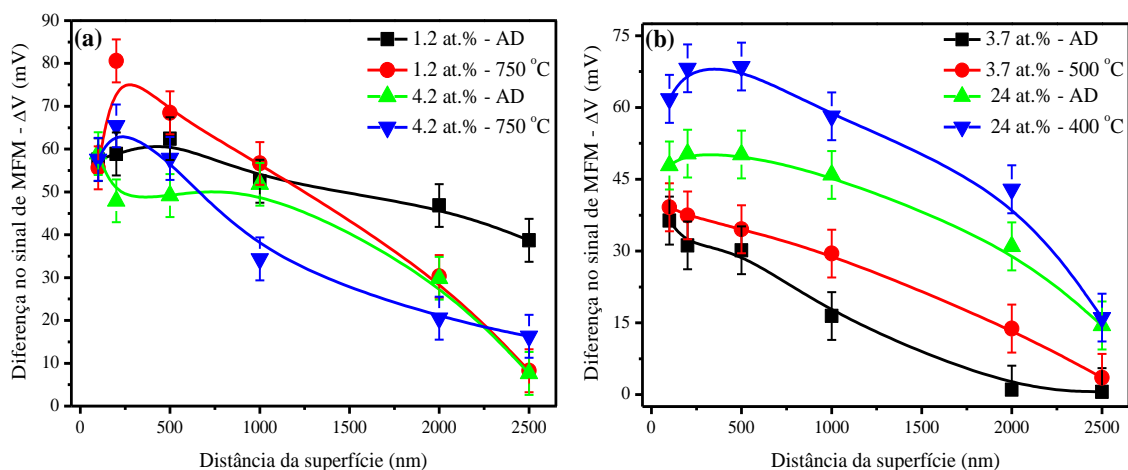


Figura 4.19 – Diferença na intensidade do sinal de MFM (ΔV) na região de degrau filme-substrato, em função da distância *tip*-amostra, para filmes de (a) Si e (b) Ge, contendo diferentes concentrações de Mn. Os dados referem-se a amostras, depositadas sobre quartzo, sem tratamento (AD) e tratadas a diferentes temperaturas. As concentrações de Mn e as temperaturas de tratamento estão indicadas na figura. As linhas são apenas guias para os olhos

Para as amostras de GeMn, a intensidade do sinal de MFM, para uma dada [Mn], foi sempre maior para amostras com estrutura cristalina, e aumentou sistematicamente com o aumento da concentração de Mn nas mesmas. Como exemplo, a uma altura de 500 nm, observamos que a amostra com ~ 3.7 at.% de Mn apresentou um valor de $\Delta V \sim 35$ mV, e o filme com ~ 24 at.% de Mn exibiu um valor de $\Delta V \sim 69$ mV, ambos tratados até a sua temperatura de cristalização. A mesma situação não ocorreu para os filmes de SiMn. A princípio, amostras com altas concentrações de Mn não apresentaram qualquer sinal de MFM. Apenas as amostras contendo pequenas concentrações de Mn (< 5 at.%) apresentaram sinal, onde provavelmente a presença dos *dimers* de Mn, isolada- ou juntamente com a fase de siliceto $\text{MnSi}_{1.7}$, levou ao aparecimento de atividade magnética. Para as amostras de SiMn, aparentemente, o comportamento é o inverso do observado nos filmes de GeMn, ou seja, o sinal de MFM aumenta com a diminuição da [Mn] nestes filmes. Como exemplo, na altura de 200 nm, observamos que a amostra com ~ 1.2 at.% de Mn apresentou um valor de $\Delta V \sim 81$ mV, e o filme com ~ 4.2 at.% de Mn exibiu um valor de $\Delta V \sim 65$ mV, para ambos os filmes tratados até a sua cristalização.

Adicionalmente, os filmes de SiMn e GeMn foram caracterizados por magnetometria SQUID, e os principais resultados serão apresentados a seguir.

Para a série de filmes de Si, observou-se que o filme puro, tanto sem tratamento quanto tratado termicamente até a sua cristalização, apresenta caráter diamagnético (45). No entanto, as demais medidas indicaram que os filmes contendo Mn, inclusive aquele com [Mn] ~ 21 at.%, também são diamagnéticos, independente de sua estrutura ser amorfa ou cristalina.

É importante salientar que filmes de SiMn contendo pequenas concentrações de Mn, principalmente aqueles contendo concentrações menores ou da ordem de 1 at.%, não foram caracterizados por magnetometria SQUID. Portanto, os resultados obtidos por SQUID não invalidam os MFM sob a configuração de degrau. Pelo contrário, ajudam a estabelecer a relação de que a atividade magnética das amostras de SiMn é aumentada conforme se diminui a [Mn], indicando que somente pequenas concentrações de Mn favorecem seu magnetismo (45,66). Os resultados de magnetometria SQUID, assim como os resultados de MFM também não invalidam a observação de atividade magnética nos filmes de SiMn contendo as estruturas sub-micrométricas. Estas duas técnicas em conjunto dão fortes indícios de que estas amostras não apresentam uma magnetização total líquida, embora apresentem um perfil de magnetização não-homogêneo em sua superfície. É importante lembrar, ainda, que as medidas de MFM foram realizadas sempre à temperatura ambiente.

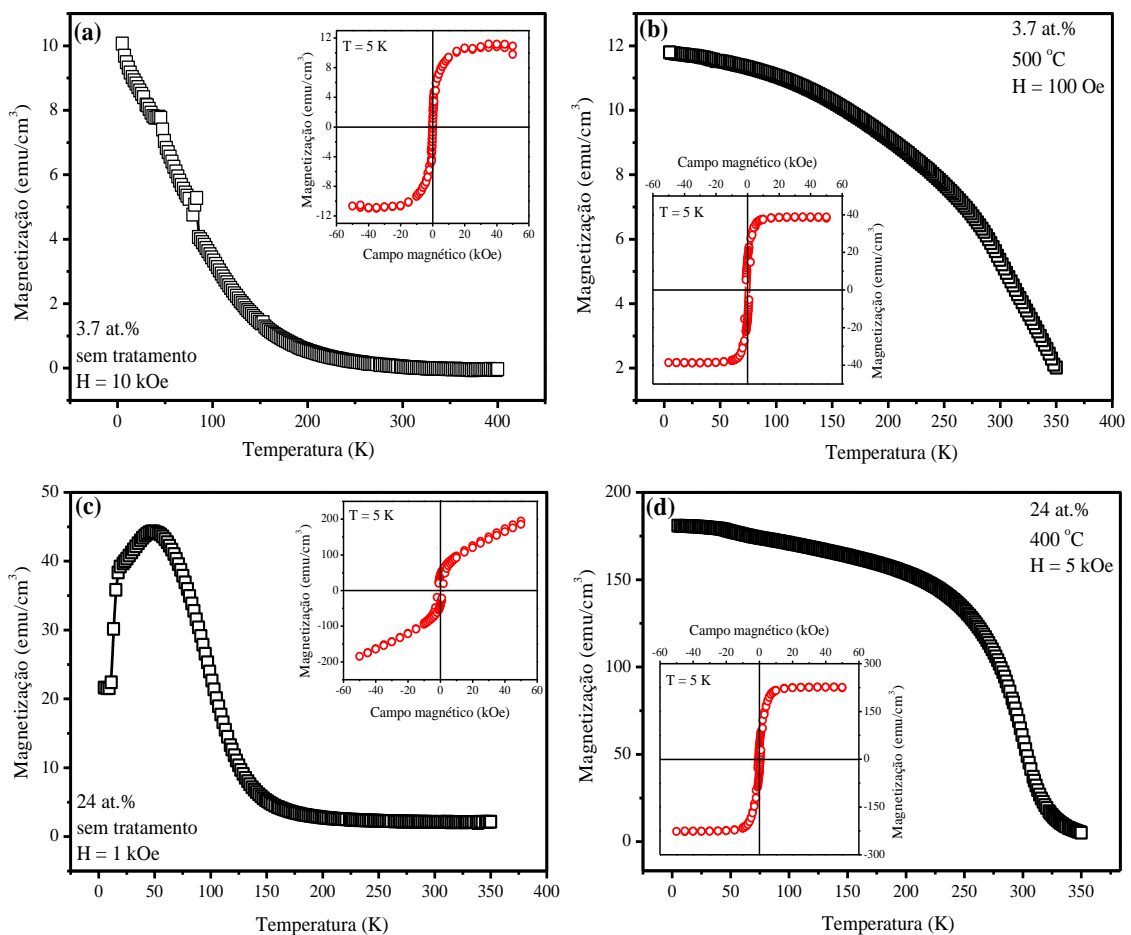


Figura 4.20 – Magnetização em função da temperatura para o filme de Ge com [Mn] ~ 3.7 at.%, (a) conforme depositado, e (b) tratado até 500 °C. O mesmo para o filme de Ge com [Mn] ~ 24 at.%, (c) conforme depositado, e (d) tratado até 400 °C. Todos os filmes foram depositados sobre quartzo, e algumas das condições de medida estão indicadas em cada figura. Os gráficos internos mostram a magnetização em função do campo, medida a 5 K, para os respectivos filmes

A Figura 4.20 ilustra alguns resultados de magnetometria SQUID obtidos em amostras de Ge com concentrações de Mn aproximadamente iguais a 3.7 e 24 at.%. Os resultados foram obtidos em amostras conforme depositadas e após tratamento até a sua temperatura de cristalização – assim como as medidas de MFM em configuração de degrau.

Antes de mais nada, é importante mencionar que as medidas de magnetização no filme de Ge puro, sem tratamento e após cristalização, indicaram um comportamento diamagnético. Este já era um resultado esperado (132) e está em acordo com as medidas de MFM na configuração de degrau.

Enquanto o filme de Ge puro apresenta comportamento diamagnético (não-mostrado), as curvas da Figura 4.20(a) indicam que a adição de uma quantidade de Mn relativamente pequena já altera as suas propriedades magnéticas. Mesmo na fase amorfa, vemos que o filme de Ge com [Mn] ~ 3.7 at.% apresenta ferromagnetismo à temperatura de 5 K, e paramagnetismo a altas temperaturas (ver curva de magnetização *versus* temperatura).

Pela Figura 4.20(b), vemos que o filme de Ge com [Mn] ~ 3.7 at.%, após a realização de tratamento térmico até 500 °C (temperatura de cristalização), também apresenta comportamento ferromagnético a 5 K. Este tipo de comportamento também foi observado a altas temperaturas (não-mostrado). Portanto, o tratamento até a temperatura de cristalização da amostra em questão induz o aparecimento de atividade ferromagnética a altas temperaturas. Através da derivada da curva de magnetização *versus* temperatura (31), mostrada na Figura 4.20(b), obtivemos uma temperatura de *Curie* de aproximadamente 300 K. Assim sendo, vemos a presença de ferromagnetismo à temperatura ambiente para o filme considerado.

Já a Figura 4.20(c) apresenta um comportamento não-usual da curva de magnetização *versus* temperatura, com o aparecimento de uma singularidade. Em outras palavras, a magnetização aumenta com a diminuição da temperatura, atinge um máximo, e então decresce. Outro fato que podemos observar, mas agora através do gráfico interno da Figura 4.20(c), é que a curva de magnetização *versus* campo aplicado nunca atinge uma saturação, mesmo sob a aplicação de altos campos magnéticos. Estes comportamentos são típicos de sistemas super-paramagnéticos e daqueles que apresentam o fenômeno de *spin glass* (11,32). No entanto, pelo fato da amostra em questão possuir uma estrutura amorfa, e conter uma quantidade relativamente grande de Mn, provavelmente deu origem a estados magnéticos competindo entre si, ou seja, “frustrados”, acarretando no comportamento de *spin glass* (11).

A Figura 4.21 ilustra curvas de magnetização em função da temperatura para a amostra de Ge com [Mn] ~ 24 at.%, conforme depositada, sob os regimes *field cooled* (FC) e

zero-field cooled (ZFC). Na figura vemos o comportamento típico do “congelamento” de *spins* (32), onde uma temperatura de bloqueio $T_B \sim 50$ K pode ser atribuída.

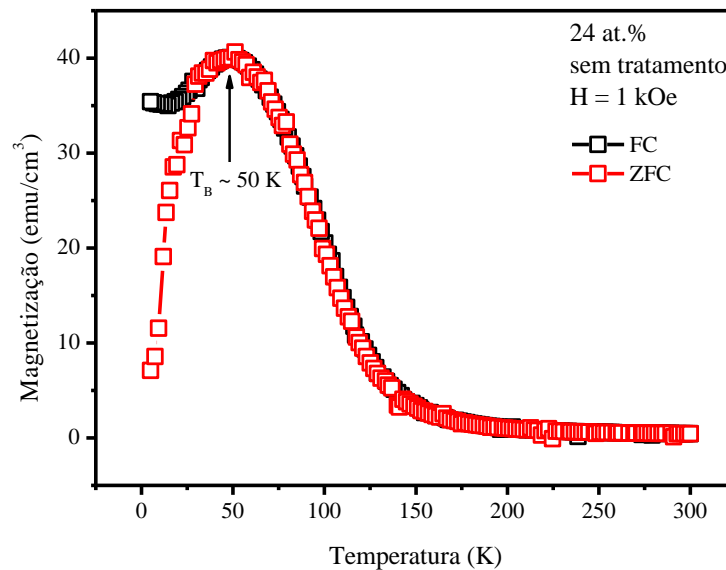


Figura 4.21 – Magnetização em função da temperatura sob os regimes *zero-field cooled* (ZFC) e *field cooled* (FC), para o filme de Ge com [Mn] ~ 24 at.%, conforme depositado. Note a diferença entre as curvas ZFC e FC, o que permite estabelecer uma temperatura de bloqueio T_B , sendo de ~ 50 K

Por fim, através da observação da Figura 4.20(d), vemos que a cristalização da amostra de Ge com [Mn] ~ 24 at.% leva ao aparecimento de atividade ferromagnética. Embora a curva de magnetização *versus* campo aplicado mostrada seja medida a 5 K, vimos este tipo de comportamento em curva similar medida a altas temperaturas (não-mostrado). Também, uma temperatura de *Curie* de aproximadamente 300 K foi obtida da curva de magnetização *versus* temperatura para a amostra em questão. Podemos notar, ainda, que a magnetização de saturação a baixas temperaturas aumenta com a concentração de Mn dos filmes de Ge, sendo ~ 39 emu/cm³ para o filme com [Mn] ~ 3.7 at.% e ~ 226 emu/cm³ para o filme com [Mn] ~ 24 at.% – ambos cristalizados. Estas observações estão de acordo com as medidas de MFM em configuração de degrau, onde se observou um aumento da intensidade do sinal com o aumento da concentração de Mn nos filmes, embora as medidas de MFM tenham sido realizadas à temperatura ambiente.

Em função dos resultados de magnetometria SQUID, e de MFM em configuração de degrau, acreditamos que a presença de atividade magnética (à temperatura ambiente) nas amostras de GeMn seja devida, principalmente, à presença da fase ferromagnética Mn_5Ge_3 . Esta fase possui uma temperatura de *Curie* próxima à observada em nossos filmes (112), e os resultados de XRD indicam claramente a sua presença nos filmes cristalizados. O fato de a atividade magnética em amostras de Ge aumentar com o aumento da concentração de Mn

também é consistente com os resultados obtidos por outros autores (5,42). Além disto, uma maior atividade magnética verificada nos filmes de GeMn com estrutura cristalina, indica que uma quantidade maior de Mn_5Ge_3 encontra-se presente a partir da realização de tratamento térmico, em concordância com a difusão de Mn no Ge (118).

4.1.7 Caracterização Elétrica

A resistividade elétrica, no escuro e à temperatura ambiente, dos filmes de SiMn e GeMn foi determinada por intermédio da técnica de *van der Pauw*. Visto que as propriedades elétricas de um semicondutor são altamente influenciadas pela presença de impurezas (94), e em acordo com as medidas de transmissão óptica, pudemos verificar o caráter semicondutor em muitos dos filmes investigados.

Na Figura 4.22 temos representada a resistividade elétrica em função da [Mn] para filmes de SiMn e GeMn: sem tratamento e tratados a diferentes temperaturas. Como pode ser visto, o efeito da inserção de Mn, assim como do tratamento térmico na resistividade das amostras é, de certa forma, similar (e associado) ao comportamento observado do *bandgap* óptico E_{04} (Figura 4.8).

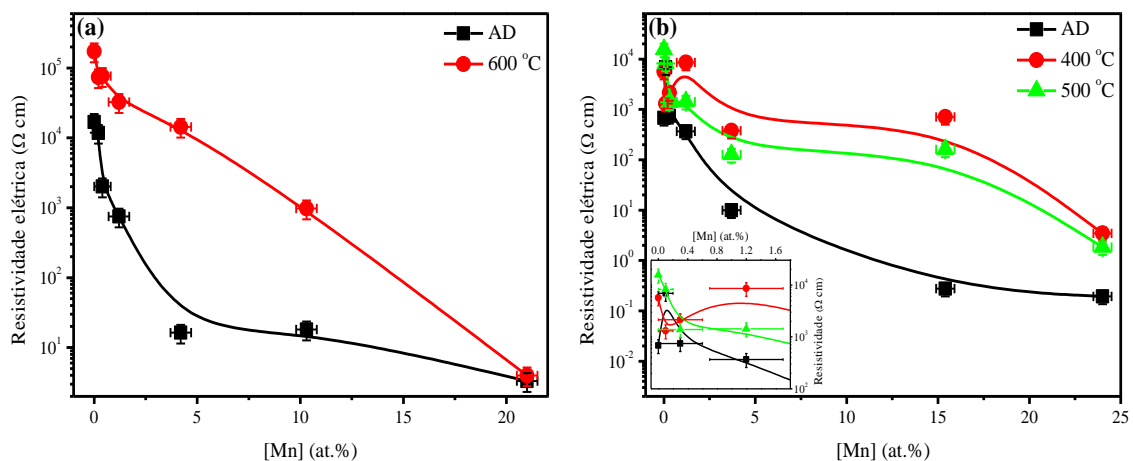


Figura 4.22 – Resistividade elétrica no escuro e à temperatura ambiente, em função da [Mn] para filmes de (a) Si e (b) Ge. Os dados referem-se a amostras depositadas sobre vidro: sem tratamento (AD) e tratados a diferentes temperaturas. O gráfico interno em (b) mostra o comportamento para pequenas quantidades de Mn. As linhas são apenas guias para os olhos. É importante notar que a máxima temperatura de tratamento na qual foi possível medir as amostras de SiMn foi de 600 °C, devido à utilização de substratos de vidro

Para ambas as séries de filmes, os resultados experimentais indicam que: (1) a resistividade elétrica decresce com o aumento da concentração de Mn, e (2) seus valores tendem a aumentar nas amostras tratadas a altas temperaturas.

A primeira observação é esperada, uma vez que a inserção de impurezas pode aumentar a concentração de portadores livres e/ou introduzir estados eletrônicos na matriz hospedeira (ver Figura 4.8) – levando à diminuição da resistividade dos filmes. O efeito dos tratamentos térmicos deve estar associado à supressão de estados de defeito (*dangling bonds* e/ou aqueles associados à presença do Mn) ou devido a mudanças na estrutura atômica dos filmes, com consequente aumento da resistividade. De maneira análoga, a presença de estruturas cristalinas pode causar um decréscimo na mobilidade dos portadores devido ao espalhamento de portadores [essencialmente associado a efeitos de tamanho de grão ou de contorno de grão (133)], aumentando a resistividade das amostras.

A partir da Figura 4.22(b) vemos que as amostras de GeMn com $[Mn] \geq 1$ at.%, após tratamento a 500 °C, tiveram sua resistividade diminuída em comparação com os mesmos filmes tratados a 400 °C. Uma possível explicação para este comportamento, pode ser o aumento da mobilidade dos portadores com a qualidade cristalina dos filmes. A conformação dos cristalitos de Ge pode ter favorecido a mobilidade dos portadores, em comparação aos mesmos filmes tratados a 400 °C cuja cristalinidade é menor (ver Figuras 4.4 e 4.5). Além disto, a formação do germaneto Mn_5Ge_3 – bastante eficiente nos filmes tratados a altas temperaturas – cuja resistividade é extremamente pequena (112), pode ter contribuído para diminuir a resistividade. Tendo-se em conta a baixa resistividade do $MnSi_{1.7}$ (133), o mesmo argumento pode ser aplicado no caso da amostra de Si com $[Mn] \sim 21$ at.%, após tratamento a 600 °C, cuja resistividade é comparável à do filme de Si puro.

4.2 Amostras de SiCo e GeCo

Esta Seção trata da série de amostras de Si e Ge contendo Co. Neste caso, os filmes foram caracterizados por um número menor de técnicas experimentais. Independente disto, vale ressaltar que muitos dos comportamentos observados para as amostras contendo Co foram similares aos das amostras com Mn.

4.2.1 Caracterização Composicional

Após depositada, a composição das amostras contendo Co foi determinada a partir de medidas de EDS. A Figura 4.23 compara os espectros de EDS de filmes de a-Si e a-Ge puros e contendo diferentes concentrações de Co. As principais linhas de emissão de raios-x estão identificadas na figura (79). Os gráficos internos da Figura 4.23 ilustram a correlação entre a [Co] determinada por EDS em função da área do alvo recoberta por Co durante a deposição dos filmes.

Analogamente aos resultados das medidas composicionais realizadas nas amostras de Si e Ge contendo Mn, pudemos observar que: **(1)** os átomos de Co foram incorporados de forma efetiva e homogênea nos filmes sem tratamento; **(2)** as concentrações de Co medidas são diretamente proporcionais às áreas de Co utilizadas durante a deposição dos filmes; **(3)** existe uma de certa quantidade de argônio (~2 at.%) nas amostras, em consequência do processo de deposição; **(4)** devido ao tipo de substrato adotado em cada espécie de filme, houve o aparecimento de picos de emissão de raios-x referentes ao Ge, nas amostras de a-Si, e referentes ao Si, nas amostras de a-Ge; e **(5)** medidas realizadas após o tratamento térmico de algumas amostras indicaram que a concentração de Co permanece constante (dentro do erro experimental).

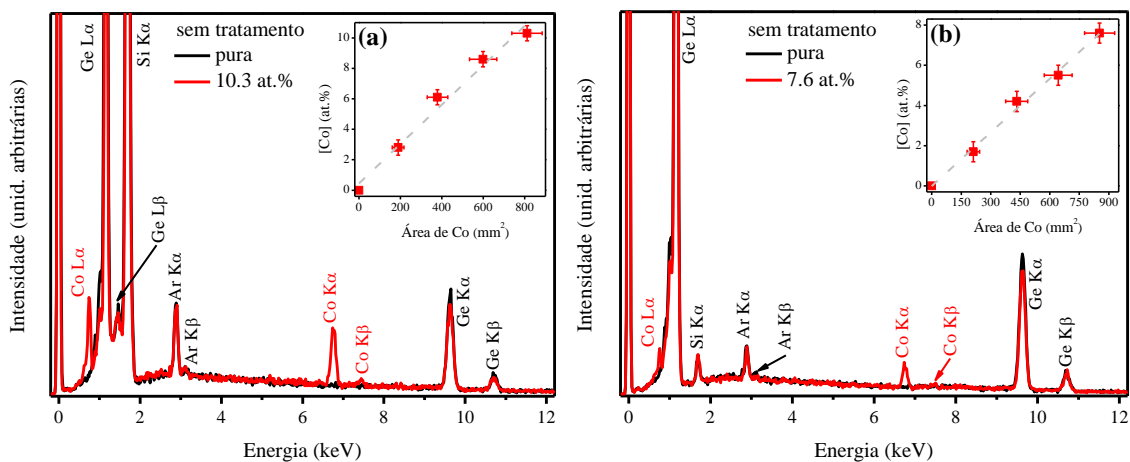


Figura 4.23 – Espectros de EDS de: **(a)** filmes de Si depositados sobre c-Ge e **(b)** filmes de Ge depositados sobre c-Si, conforme depositados e contendo diferentes concentrações de Co. As principais linhas de emissão de raios-x e as concentrações de Co estão indicadas nas figuras. Os gráficos internos mostram as concentrações atômicas de Co medidas por EDS como função da área do alvo de Co utilizado durante a deposição. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos

4.2.2 Análise Estrutural

Os filmes de SiCo e GeCo também foram caracterizados pelas técnicas de espalhamento *Raman* e difração de raios-x. Assim como nas amostras de SiMn e GeMn, observamos que a estrutura atômica dos filmes sofre modificações consideráveis com a inserção de Co e após a realização de tratamentos térmicos, além da formação de fases secundárias.

As Figuras 4.24 e 4.25 mostram espectros de espalhamento *Raman* de algumas amostras de SiCo e GeCo, respectivamente, depositadas sobre quartzo. As medidas dizem respeito a amostras conforme depositadas, e após diferentes tratamentos térmicos, contendo diferentes concentrações de Co. Nestas figuras os modos vibracionais transversais ópticos (TO) associados ao Si e ao Ge estão presentes. Como poder ser visto pela Figura 4.24, os filmes de Si não submetidos a tratamentos térmicos, e aqueles tratados até 750 °C exibiram sinais *Raman* sem traços característicos e relativamente alargados em $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$, apontando seu caráter amorfo (101). Tratamentos térmicos a altas temperaturas ($\geq 900 \text{ °C}$), ao contrário, induziram a cristalização do filmes, independente da concentração de Co. Neste caso, os espectros apresentaram um sinal bem definido em aproximadamente 525 cm^{-1} , indicando a presença de cristalitas de Si (102,103). O comportamento metálico exibido pelas amostras de Si contendo altas concentrações de Mn (105), sem tratamento e tratadas a temperaturas relativamente baixas, não foi tão evidente para filmes similares contendo Co, visto que estas amostras contêm uma menor quantidade de dopantes.

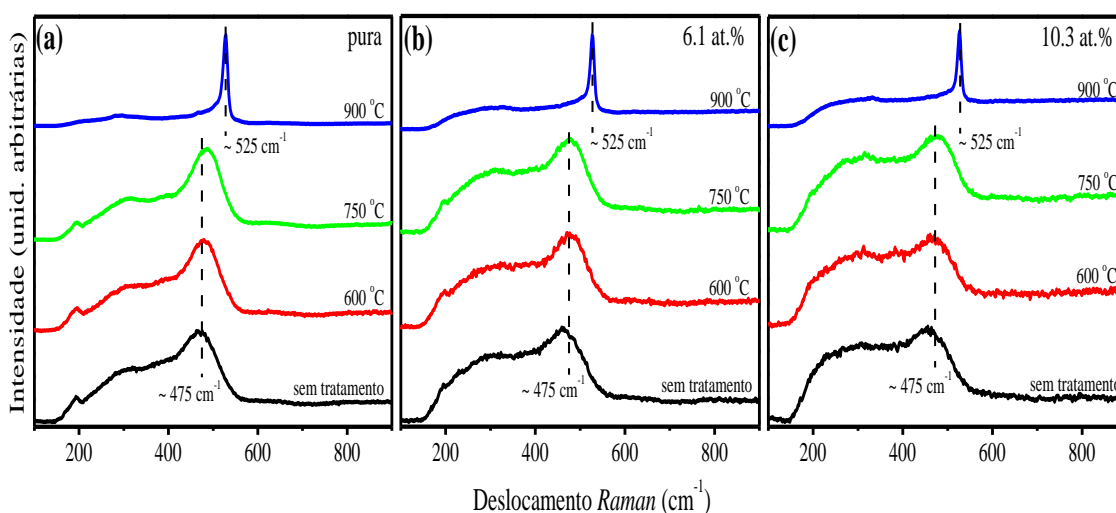


Figura 4.24 – Espectros *Raman* de filmes de Si puro e contendo ~ 6.1 e 10.3 at.% de Co. Os espectros referem-se a filmes, sem tratamento e após tratamentos a 600 , 750 , e 900 °C , depositados sobre quartzo. A contribuição em ~ 475 (525 cm^{-1}) indica a presença de Si amorfo (cristalino). Os espectros foram normalizados e verticalmente deslocados para fins comparativos

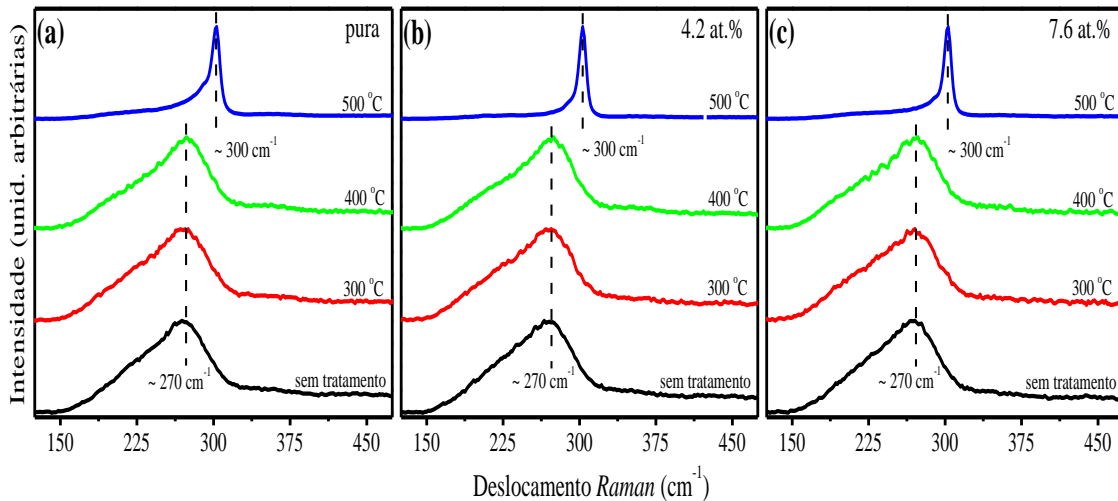


Figura 4.25 – Espectros *Raman* de filmes de Ge puro e contendo ~ 4.2 e 7.6 at.% de Co. Os espectros correspondem a filmes depositados sobre quartzo, sem tratamento e após tratamentos a 300, 400, e 500 °C. A contribuição em ~ 270 (300 cm^{-1}) corresponde ao a-Ge (c-Ge). Os espectros foram normalizados e verticalmente deslocados para fins comparativos

Assim como no caso dos filmes de SiCo, os filmes de GeCo conforme depositados e tratados a baixas temperaturas (até 400 °C) são amorfos: apresentando espectros *Raman* sem traços característicos e relativamente alargados em ~ 270 cm^{-1} (Figura 4.25). Tratamentos térmicos em temperaturas ≥ 500 °C induzirem a cristalização dos filmes, independente da concentração de Co. Portanto, os espectros apresentaram um sinal bem definido em aproximadamente 300 cm^{-1} , mostrando a presença de cristalitos de Ge (15,61,107).

Baseado nas Figuras 4.24 e 4.25, assim como nos resultados *Raman* de toda a série de filmes de SiCo e GeCo, observamos que os mesmos cristalizam a temperaturas ≥ 900 °C e ≥ 500 °C, respectivamente – independente da concentração de Co. Estes resultados dão indícios de que o Co não tem influência no processo de cristalização dos filmes de Si e Ge investigados. Neste momento é oportuno mencionar que o Co não é muito eficiente em diminuir a temperatura de cristalização destes sistemas (109,134). Em especial para o caso do a-Ge, onde se observou que o Mn induz a sua cristalização a baixas temperaturas, vale lembrar que o Co é menos eficiente que o Mn para promover a cristalização desta matriz (134). Por fim, podemos observar que os filmes de SiMn e GeMn cristalizaram a temperaturas ligeiramente menores que filmes similares de SiCo e GeCo. No entanto, devemos lembrar que as séries de filmes contendo Mn e Co apresentam espessuras distintas (ver Tabela 3.2 – Capítulo 3), e que a espessura apresenta uma influência significativa no processo de cristalização de filmes de semicondutores amorfos (53,64).

Através dos espectros *Raman* não foi possível identificar qualquer fase secundária nas amostras de SiCo e GeCo. Isto ocorreu, provavelmente, devido à baixa atividade *Raman*

destes compostos, e também à dificuldade em medir os sinais característicos destes materiais no equipamento de micro-*Raman* utilizado, principalmente para o caso do Ge (110,111,135-137). No entanto, por medidas de difração de raios-x, conseguimos observar a formação de fases secundárias nas amostras de SiCo e GeCo. Na Figura 4.26 mostramos os difratogramas de XRD de alguns destes filmes.

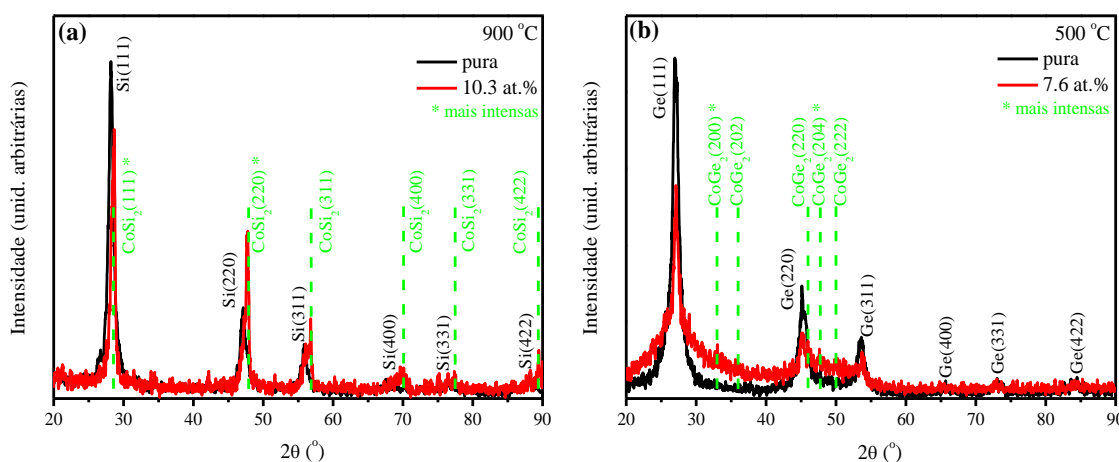


Figura 4.26 – Difratogramas de raios-x para amostras de (a) Si e (b) Ge puras e contendo diferentes quantidades de Co. As amostras foram depositadas sobre quartzo e tratadas a diferentes temperaturas. As concentrações de Co e as temperaturas de tratamento estão indicadas na figura. Os principais picos de difração (assim como suas orientações cristalográficas) estão indicados. As linhas pontilhadas indicam a posição de picos de difração devido a fases secundárias nos filmes

Assim como visto por espectroscopia *Raman*, pudemos observar por XRD a influência da inserção de Co e do tratamento térmico sobre a estrutura dos filmes de Si e Ge. Pela Figura 4.26(a), podemos notar que após tratamento a 900 °C, a amostra de Si com [Co] ~ 10.3 at.% exibiu picos de difração estreitos e bem definidos, associados à presença de cristais de Si e do siliceto CoSi_2 , em diferentes orientações cristalográficas. Analogamente, da Figura 4.26(b) é possível observar que amostra de Ge com [Co] ~ 7.6 at.%, após tratamento a 500 °C, também apresentou picos de difração estreitos e bem definidos, associados à presença de cristais de Ge, e da possível formação do germaneto CoGe_2 , em diversas orientações cristalográficas. Aqui é importante enfatizar que compostos do tipo CoSi e CoGe são não-magnéticos (138-140).

4.2.3 Análise Óptica

Medidas de transmissão óptica também foram realizadas nas amostras de SiCo e GeCo. Assim como no caso das amostras contendo Mn, estas medidas indicaram que a temperatura de tratamento e a inserção de Co têm efeito direto sobre as propriedades ópticas dos filmes de Si e Ge.

Espectros típicos de transmissão óptica obtidos para os filmes em questão são apresentados na Figura 4.27. Os espectros correspondem a alguns dos filmes estudados, puros e contendo diferentes concentrações de Co, sem tratamento. Os espectros foram obtidos a partir de filmes depositados sobre substratos de quartzo cristalino, na região de ~ 700–1700 nm para os filmes de Si, e numa faixa de ~ 1000–1700 nm para as amostras de Ge. O efeito do tratamento térmico sobre as propriedades ópticas dos filmes contendo diferentes concentrações de Co é mostrado nos gráficos internos da Figura 4.27. Neste caso, a transmissão óptica no comprimento de onda (arbitrariamente escolhido) de 1600 nm para ambos os filmes de Si e Ge é mostrada.

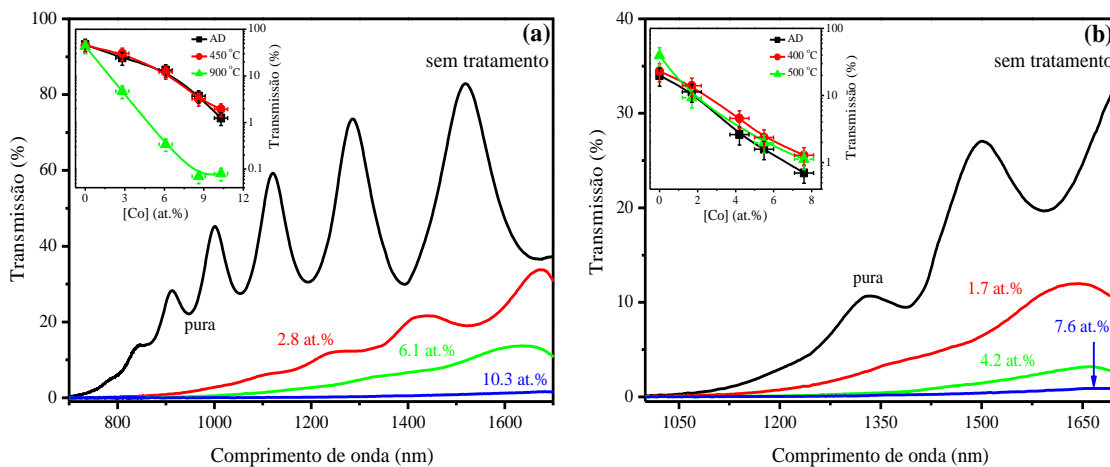


Figura 4.27 – Espectros de transmissão óptica de filmes de (a) Si e (b) Ge puros e contendo diferentes concentrações de Co. Os espectros correspondem a filmes conforme depositados (AD) sobre quartzo. As concentrações de Co estão indicadas. Os gráficos internos mostram a transmissão óptica em 1600 nm para os filmes de (a) Si e (b) Ge, em função da [Co] tratados a diferentes temperaturas.. As linhas nos gráficos internos são apenas guias para os olhos

De forma similar aos resultados das medidas de transmissão óptica realizadas nas amostras de Si e Ge contendo Mn foi possível observar, para a presente série de filmes: (1) o aparecimento de franjas de interferência; (2) um considerável decréscimo na transmissão óptica com o aumento da concentração de Co; e (3) em geral, um ligeiro aumento da transmissão com o aumento da temperatura de tratamento – menos evidente para amostras de

Si. Além disso, assim como ilustrado no gráfico interno da Figura 4.27(a) para a temperatura de 900 °C, notou-se que os filmes de Si contendo Co, tratados em altas temperaturas, apresentaram uma diminuição significativa da transmissão óptica. Tal observação pode estar relacionada à existência (e/ou interação) de estruturas presentes na superfície destas amostras, assim como observado por medidas de AFM (não-mostrado) que, dependendo de suas características, podem causar espalhamento de luz (141-143). Ainda, esta ocorrência também pode ser devida à formação do CoSi_2 .

Para as presentes amostras de SiCo e GeCo o *bandgap* óptico E_{04} também foi obtido através do processamento dos espectros de transmissão óptica. A Figura 4.28 ilustra o seu comportamento em função da concentração de Co, para filmes sem tratamento e tratados a diferentes temperaturas.

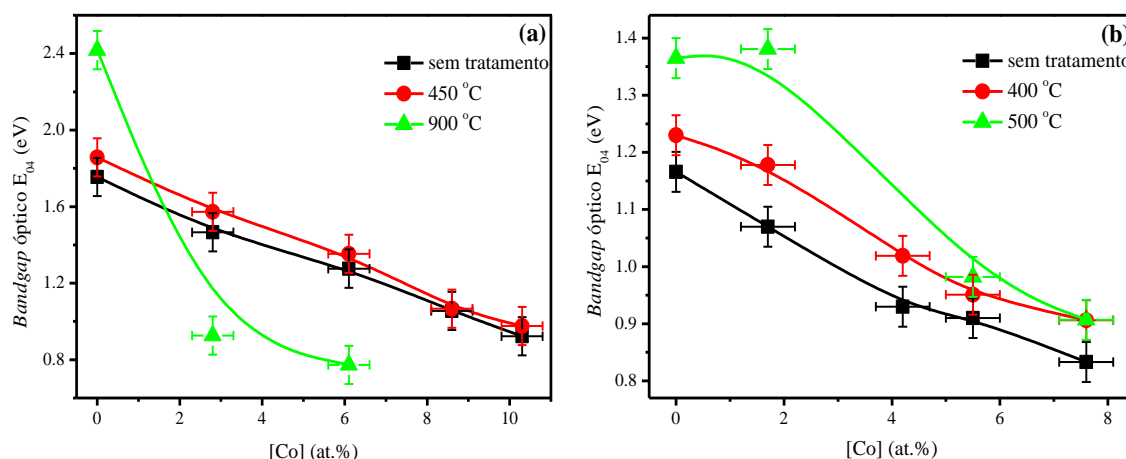


Figura 4.28 – *Bandgap* óptico E_{04} em função da concentração de Co para filmes de (a) Si e (b) Ge, depositados em quartzo: sem tratamento e tratados a diferentes temperaturas. Para filmes de Si tratados a 900 °C e contendo altas [Co], o valor de E_{04} não está mostrado devido à transmissão extremamente baixa na região de medida. As linhas são apenas guias para os olhos

Novamente, em concordância com os filmes contendo Mn, o *bandgap* óptico E_{04} das amostras em questão é altamente influenciado pela incorporação de Co e pelo tratamento térmico, onde: (1) seu valor tende decrescer com o aumento da [Co], e (2) sua magnitude tende a aumentar com a temperatura de tratamento. Como exceção, temos o *bandgap* óptico E_{04} dos filmes de SiCo, tratados em altas temperaturas, o qual apresentou valores significativamente diminuídos. Para as maiores concentrações ([Co] ~ 8.6 e 10.3 at.%), em especial, os filmes praticamente não transmitem na região considerada. Dentre as prováveis razões para este comportamento – assim como já mencionado – podemos citar o desenvolvimento do siliceto CoSi_2 , cuja temperatura de formação é da ordem de 500–600 °C e *bandgap* óptico encontra-se ao redor de valores < 0.5 eV (135-137,144,145).

4.2.4 Caracterização Magnética

Para a caracterização magnética dos filmes de SiCo e GeCo foi utilizada a técnica de MFM. Algumas amostras de Si contendo Co que apresentaram estruturas em sua superfície, quando tratadas a altas temperaturas, foram estudadas (não-mostrado). No entanto, não apresentaram qualquer contraste magnético. A maior parte das medidas foi realizada em configuração de degrau filme-substrato.

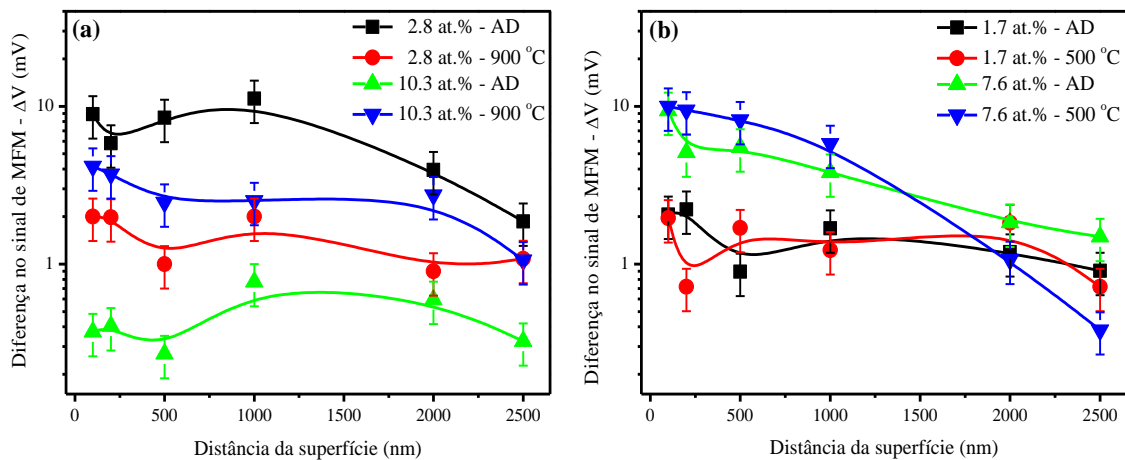


Figura 4.29 – Diferença na intensidade do sinal de MFM (ΔV) na região do degrau filme-substrato, em função da separação *tip*-amostra, para filmes de (a) Si e (b) Ge contendo diversas concentrações de Co, sob as condições indicadas nas figuras. As linhas são apenas guias para os olhos

A Figura 4.29 ilustra alguns resultados obtidos em determinadas amostras de SiCo e GeCo, conforme depositadas e após tratamento térmico até a temperatura de cristalização (ver análise estrutural das amostras).

Primeiramente, assim como observado nas amostras com Mn, as medidas para os filmes de Si e Ge puros, não tratados e tratados até a cristalização, as medidas não apresentam qualquer contraste magnético (45,132). Quando tratados a altas temperaturas, os resultados de XRD (Figura 4.26) indicam a presença de fases não-magnéticas nos filmes contendo Co. Além disto, é conhecido que o Co é menos eficiente que o Mn em promover alinhamento ferromagnético, e um alto valor de momento magnético, para o caso do Ge (140,146,147). Por conseguinte, espera-se algo semelhante para os filmes de SiCo. Por fim, e lembrando-se do fato de que os experimentos de MFM foram realizados à temperatura ambiente, é esperado que, caso estas amostras apresentem sinal magnético, este seja extremamente fraco ou, no mínimo, menos intenso que no caso do Mn. Portanto, os resultados da Figura 4.29 estão em acordo com as expectativas iniciais. Ao contrário do verificado nas amostras com Mn, é

possível identificar apenas um ligeiro decréscimo da intensidade do sinal de MFM com a separação *tip*-amostra, devido à intensidade do sinal relativamente inferior. Por fim, a única fase que pode causar ferromagnetismo à temperatura ambiente (ou maior), para as amostras em questão, é o Co metálico, que possui uma $T_C \sim 1382$ K (140).

Para as amostras de GeCo, observamos que a intensidade do sinal de MFM aumentou com o aumento da concentração de Co. A realização de tratamentos térmicos, para amostras com uma mesma [Co], a princípio, não intensificou o sinal magnético. Como exemplo do aumento da intensidade do sinal de MFM com a [Co], a uma separação *tip*-amostra de 500 nm, observamos que o filme de Ge com [Co] ~ 1.7 at.% apresentou um valor de $\Delta V \sim 2$ mV, e o filme Ge com [Co] ~ 7.6 at.% exibiu um valor de $\Delta V \sim 8$ mV, ambos tratados a 500 °C. Ainda, como podemos observar da Figura 4.29(b), mesmo as amostras de Ge sem tratamento apresentam sinal magnético, provavelmente devido à existência de átomos de Co magneticamente ativos aleatoriamente distribuídos na rede amorfa. Para as amostras tratadas, devido à difusão do Co e o rearranjo estrutural da rede, é esperado que o número de átomos de Co magneticamente ativos aumente (140). No entanto, sua atividade magnética não “supera” a dos filmes amorfos devido à formação do CoGe_2 . Por fim, o aumento do sinal magnético com o aumento da [Co] é esperado uma vez que o número de átomos de Co magneticamente ativos provavelmente também aumenta.

Para os filmes de SiCo, a situação parece ser um tanto diferente, e não-sistemática. A princípio, como pode ser observado da Figura 4.29(a), a amostra com [Co] ~ 2.8 at.% sem tratamento exibe um valor relativamente alto de sinal magnético, devido ao Co magneticamente ativo. Após tratamento a 900 °C, seu valor é diminuído, provavelmente devido à formação do CoSi_2 . Ao contrário, o filme de Si com a maior [Co] (~ 10.3 at.%), sem tratamento, apresenta um sinal extremamente baixo de MFM, provavelmente devido ao número de átomos de Co magneticamente inativos ser grande, o que pode estar associado à sua estrutura altamente desordenada [ver seu espectro *Raman* na Figura 4.24(c)]. Após tratamento a 900 °C, sua atividade magnética é significativamente aumentada, devido à difusão e consequente ativação magnética dos átomos de Co. No entanto, a atividade magnética agora é limitada pela existência do CoSi_2 , e, portanto, seu magnetismo é menos intenso que o do filme com ~ 2.8 at.% de Co, sem tratamento, que, a princípio, não possui a fase de siliceto.

A identificação precisa (e as origens) de atividade magnética nos filmes de SiCo e GeCo requer, no entanto, a realização de medidas de magnetometria SQUID a baixas temperaturas, por exemplo.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho realizamos um estudo abrangente de filmes de silício amorfo (a-Si) e germânio amorfo (a-Ge) com concentrações de Mn entre ~ 0.1 –24 at.%, ou de Co na faixa de ~ 1 –10 at.%. Todos os filmes foram depositados sobre substratos de silício cristalino (c-Si), germânio cristalino (c-Ge), quartzo cristalino e vidro, pela técnica de *sputtering* de rádio frequência mediante condições pré-definidas. As amostras contendo Mn possuíram espessuras tipicamente de 1.7 μm , enquanto que os filmes contendo Co tiveram uma espessura da ordem de 1 μm . Uma vez depositados, os filmes foram submetidos a tratamentos térmicos isocronais (15 min) e cumulativos: até 900 °C para as amostras de a-Si; e até 500 °C para os filmes de a-Ge. Após cada tratamento, os filmes tiveram suas propriedades ópticas, morfológicas, estruturais e magnéticas, dentre outras, investigadas em função da temperatura de tratamento e da concentração de Mn ou Co. Para isto, diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas: espectroscopia *Raman*, difração de raios-x, transmissão óptica, EDS, RBS, XPS, técnicas de microscopia (SEM e AFM), MFM, magnetometria SQUID, método de *Van der Pauw*, etc.

Tendo por base o conjunto de resultados experimentais obtidos foi possível observar, principalmente, que: **(a)** os átomos de Mn e Co foram efetivamente e homoganeamente incorporados nas matrizes amorfas; **(b)** os filmes sem tratamento (puros ou contendo impurezas) são essencialmente amorfos; **(c)** tratamentos térmicos em altas temperaturas induzem a cristalização dos filmes, e a formação de fases secundárias nas amostras contendo Mn ou Co; **(d)** o Mn induz a cristalização dos filmes de a-Ge em temperaturas que dependem da [Mn]; **(e)** a cristalização das amostras contendo quantidades relativamente grandes de Mn, depositadas sobre c-Si, coincide com o desenvolvimento de estruturas homoganeamente distribuídas em sua superfície, cuja densidade e dimensões variam com a temperatura; **(f)** as propriedades ópticas dos filmes são notavelmente afetadas pela inserção de Mn ou Co, e pela temperatura de tratamento térmico; **(g)** a resistividade elétrica dos filmes contendo Mn é altamente dependente da [Mn] e da temperatura de tratamento; e **(h)** os filmes contendo Mn exibiram atividade magnética, dependente da concentração, assim como do grau de ordenamento estrutural, sendo influenciada pela formação de fases secundárias.

Acerca das propriedades magnéticas das amostras investigadas, os resultados sugerem fortemente a formação de vórtices magnéticos nas estruturas (basicamente, cristais de Si contendo Mn) presentes na superfície de alguns filmes de SiMn. Isto deve-se, em parte, ao tamanho típico e composição de tais estruturas. O magnetismo à temperatura ambiente observado nestes filmes, assim como nos demais filmes de SiMn, foi atribuído à presença de pequenos aglomerados de Mn, isolada- ou juntamente com a ação da fase de siliceto $\text{MnSi}_{1.7}$. Ainda, verificamos que a atividade magnética das amostras de SiMn é aumentada conforme se diminui a [Mn], indicando que somente pequenas concentrações de Mn favorecem seu magnetismo. Para as amostras de GeMn, notamos o aparecimento de ferromagnetismo à temperatura ambiente, intensificado com o aumento da [Mn] – ao contrário do a-Si – e com o ordenamento da estrutura atômica dos filmes decorrentes dos tratamentos térmicos. Acreditamos que a atividade magnética à temperatura ambiente observada nestas amostras seja devida, principalmente, à presença da fase ferromagnética Mn_5Ge_3 . Ainda, amostras de Ge possuindo estrutura amorfa, e com grandes quantidades de Mn, exibiram o fenômeno de *spin glass*. Sua origem é atribuída à presença de estados magnéticos competindo entre si. O pequeno sinal magnético, observado à temperatura ambiente, em algumas amostras de Si e Ge contendo Co, pode estar associado à formação de fases secundárias não-magnéticas e/ou à existência de átomos de Co magneticamente inativos. Apesar destes indícios, sua comprovação dar-se-á apenas com a realização de pesquisas adicionais. Independente disto, o presente trabalho espera ter contribuído de forma significativa na síntese e caracterização de compostos semicondutores magnéticos à base de Si e Ge, e no entendimento dos mecanismos responsáveis pelo aparecimento de atividade magnética nestes sistemas.

Por fim, como sugestões para a continuidade deste trabalho, podem-se propor:

- (1) Inicialmente, a caracterização sistemática de todas as amostras estudadas, sobretudo, mediante a técnica de magnetometria SQUID;
- (2) A utilização de outros tipos de espécies magnéticas de igual interesse tecnológico, além do Mn e Co, como por exemplo Cr, Fe, Ni, Cu, etc;
- (3) A deposição de ligas de a-SiGe contendo diferentes espécies magnéticas;
- (4) A investigação da influência de impurezas como hidrogênio ou nitrogênio, por exemplo, sobre as propriedades finais dos filmes, no sentido de passivar *dangling bonds* e/ou introduzir portadores de carga com o propósito de melhorar as propriedades do material, ou realçar sua atividade magnética;

- (5) Além das técnicas utilizadas, podemos obter informações complementares a partir de outras técnicas, tais como: *microscopia eletrônica de transmissão* (TEM) – onde poderemos estudar aspectos estruturais adicionais; *luminescência* – para verificar-investigar processos de natureza óptico-eletrônica; *espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier* (FTIR) – para a identificação de fases e investigação composicional; *espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios-x* (EXAFS) – para uma investigação detalhada do ambiente químico das amostras; *ressonância paramagnética eletrônica* (EPR) – para a investigação do efeito das *dangling bonds* sobre a presença ou ausência de atividade magnética nos filmes de Si e de Ge contendo espécies magnéticas; *efeito Kerr magneto-óptico de superfície* (SMOKE) – como técnica de caracterização magnética adicional; etc.

REFERÊNCIAS

- 1 FERT, A. The present and the future of spintronics. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 1, p. 2-5, 2008.
- 2 FURDYNA, J. K. Diluted magnetic semiconductors. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 4, p. R29-R64, 1988.
- 3 STORY, T.; GALAZKA, R. R.; FRANKEL, R. B.; WOLFF, P. A. Carrier-concentration-induced ferromagnetism in PbSnMnTe. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 7, p. 777-779, 1986.
- 4 OHNO, H. Properties of ferromagnetic III-V semiconductors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1-3, p. 110-129, 1999.
- 5 PARK, Y. D.; HANBICKI, A. T.; ERWIN, S. C.; HELLBERG, C. S.; SULLIVAN, J. M.; MATTSON, J. E.; AMBROSE, T. F.; WILSON, A.; SPANOS, G.; JONKER, B. T. A Group-IV ferromagnetic semiconductor: Mn_xGe_{1-x} . **Science**, v. 295, n. 5555, p. 651-654, 2002.
- 6 STROPPA, A.; PICOZZI, S.; CONTINENZA, A.; FREEMAN, A. J. Electronic structure and ferromagnetism of Mn-doped group-IV semiconductors. **Physical Review B**, v. 68, n. 15, p. 155203-1–155203-9, 2003.
- 7 AFFOUDA, C. A.; BOLDUC, M.; HUANG, M. B.; RAMOS, F.; DUNN, K. A.; THIEL, B.; AGNELLO, G.; LABELLA, V. P. Observation of crystallite formation in ferromagnetic Mn-implanted Si. **The Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 24, n. 4, p. 1644-1647, 2006.
- 8 SILVA, A. J. R. DA; FAZZIO, A.; ANTONELLI, A. Stabilization of substitutional Mn in silicon-based semiconductors. **Physical Review B**, v. 70, n. 19, p. 193205-1–193205-4, 2004.
- 9 LI, A. P.; WENDELKEN, J. F.; SHEN, J.; FELDMAN, L. C.; THOMPSON, J. R.; WEITERING, H. H. Magnetism in Mn_xGe_{1-x} semiconductors mediated by impurity band carriers. **Physical Review B**, v. 72, n. 19, p. 195205-1–195205-9, 2005.
- 10 WU, H. W.; TSAI, C. J.; CHEN, L. J. Room temperature ferromagnetism in Mn+-implanted Si nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 4, p. 043121-1–043121-3, 2007.

11 SONG, S. H.; JUNG, M. H.; LIM, S. H. Spin glass behaviour of amorphous Ge–Mn alloy thin films. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 3, p. 036211-1–036211-10, 2007.

12 ZENG, L.; HUEGEL, A.; HELGREN, E.; HELLMAN, F.; PIAMONTEZE, C.; ARENHOLZ, E. X-ray absorption study of the electronic structure of Mn-doped amorphous Si. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 14, p. 142503-1–142503-3, 2008.

13 YU, S. S.; KIM, K. H.; IHM, Y. E.; KIM, D.; KIM, H.; HONG, S. K.; KIM, C. S.; RYU, H.; OH, S. Growth and magnetism in amorphous $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ thin films grown by thermal deposition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 304, n. 1, p. e167-e169, 2006.

14 DENG, J. X.; TIAN, Y. F.; YAN, S. S.; CAO, Q.; LIU, G. L.; CHEN, Y. X.; MEI, L. M.; JI, G.; ZHANG, Z. Magnetism of amorphous $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ magnetic semiconductor films. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 1, p. 013905-1–013905-4, 2008.

15 FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R. Structural, optical and morphological characterization of amorphous $\text{Ge}_{100-x}\text{Mn}_x$ films deposited by sputtering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 3, p. 035005-1–035005-6, 2009.

16 FERRI, F. A.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; ZANATTA, A. R. Evidence of magnetic vortices formation in Mn-based sub-micrometre structures embedded in Si–Mn films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 13, p. 132002-1–132002-5, 2009.

17 CHAMBERS, S. A. A potential role in spintronics. **Materials Today**, v. 5, n. 4, p. 34-39, 2002.

18 OHNO, H.; MATSUKURA, F.; OHNO, Y. Semiconductor spin electronics. **Japan Society of Applied Physics International**, n. 5, p. 4-13, 2002.

19 SARMA, S. D. Spintronics. **American Scientist**, v. 89, n. 6, p. 516-523, 2001.

20 PEARTON, S. J.; ABERNATHY, C. R.; NORTON, D. P.; HEBARD, A. F.; PARK, Y. D.; BOATNER, L. A.; BUDAI, J. D. Advances in wide bandgap materials for semiconductor spintronics. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 40, n. 4, p. 137-168, 2003.

21 SARMA, S. D.; FABIAN, J.; HU, X.; ZUTIC, I. Spin electronics and spin computation. **Solid State Communications**, v. 119, n. 4-5, p. 207-215, 2001.

22 BAIBICH, M. N.; BROTO, J. M.; FERT, A.; DAU, F. N. V.; PETROFF, F.; ETIENNE, P.; CREUZET, G.; FRIEDERICH, A.; CHAZELAS, J. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. **Physical Review Letters**, v. 61, n. 21, p. 2472-2475, 1988.

23 PARKIN, S. S. P. Giant magneto resistance in magnetic nanostructures. **Annual Review of Materials Science**, v. 25, p. 357-388, 1995.

24 PARKIN, S. S. P.; JIANG, X.; KAISER, C.; PANCHULA, A.; ROCHE, K.; SAMANT, M. Magnetically engineered spintronic sensors and memory. **Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers**, v. 91, n. 5, p. 661-680, 2003.

25 ROUKES, M. L. Electronics in a spin. **Nature**, v. 411, n. 6839, p. 747-748, 2001.

26 DATTA, S.; DAS, B. Electronic analog of the electro-optic modulator. **Applied Physics Letters**, v. 56, n. 7, p. 665-667, 1990.

27 PARK, Y. D.; JONKER, B. T.; BENNET, B. R.; ITSKOS, G.; FURIS, M.; KIOSEOGLOU, G.; PETROU, A. Electrical spin injection across air-exposed epitaxially regrown semiconductor interfaces. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 24, p. 3989-3991, 2000.

28 OHNO, H.; CHIBA, D.; MATSUKURA, F.; OMIYA, T.; ABE, E.; DIETL, T.; OHNO, Y.; OHTANI, K. Electric-field control of ferromagnetism. **Nature**, v. 408, n. 6815, p. 944-946, 2000.

29 OHNO, H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. **Science**, v. 281, n. 5379, p. 951-956, 1998.

30 HAMASAKI, T. Magnetic properties of $(\text{Ge,Pb})_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. **Solid State Communications**, v. 32, n. 11, p. 1069-1073, 1979.

31 BUSCHOW, K. H. J.; DE BOER, F. R. **Physics of magnetism and magnetic materials**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.

32 MYDOSH, J. A. **Spin glasses: an experimental introduction**. London: Taylor & Francis, 1993.

33 MEDVEDKIN, G. A.; ISHIBASHI, T.; NISHI, T.; HAYATA, K.; HASEGAWA, Y.; SATO, K. Room temperature ferromagnetism in novel diluted magnetic semiconductor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 10A, p. L949-L951, 2000.

34 OHNO, H.; MATSUKURA, F. A ferromagnetic III–V semiconductor: (Ga,Mn)As. **Solid State Communications**, v. 117, n. 3, p. 179-186, 2001.

35 HAURY, A.; WASIELA, A.; ARNOULT, A.; CIBERT, J.; TATARENKO, S.; DIETL, T.; D'AUBIGNE, Y. M. Observation of a ferromagnetic transition induced by two-Dimensional hole gas in modulation-doped CdMnTe quantum wells. **Physical Review Letters**, v. 79, n. 3, p. 511-514, 1997.

36 FUKUMA, Y.; ASADA, H.; MIYASHITA, J.; NISHIMURA, N.; KOYANAGI, T. Magnetic properties of IV–VI compound GeTe based diluted magnetic semiconductors. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, p. 7667-7669, 2003.

37 MUNEKATA, H.; OHNO, H.; MOLNAR, S. V.; SEGMULLER, A.; CHANG, L. L.; ESAKI, L. Diluted magnetic III-V semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 63, n. 17, p. 1849-1852, 1989.

38 OHNO, H.; MUNEKATA, H.; PENNY, T.; MOLNAR, S. V. ; CHANG, L. L. Magnetotransport properties of p-Type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 17, p. 2664-2667, 1992.

39 OHNO, H.; SHEN, A.; MATSUKURA, F.; OIWA, A.; ENDO, A.; KATSUMOTO, S.; IYE, Y. (Ga,Mn)As: a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 3, p. 363-365, 1996.

40 NAZMUL, A. M.; SUGAHARA, S.; TANAKA, M. High ferromagnetic transition temperature ($\sim 172\text{K}$) in Mn δ -doped GaAs with p-type selective doping. **Condensed Matter**, n. 0208299, 2002. Disponível em: < <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0208/0208299.pdf>>. Acesso em: maio de 2010.

41 DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F.; CIBERT, J.; FERRAND, D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, v. 287, n. 5455, p. 1019-1022, 2000.

42 KUDRNOVSKY, J.; TUREK, I.; DRCHAL, V.; MACA, F.; WEINBERGER, P.; BRUNO, P. Exchange interactions in III-V and group-IV diluted magnetic semiconductors. **Physical Review B**, v. 69, n. 11, p. 115208-1–115208-11, 2004.

43 BRAAK, H.; GAREEV, R. R.; BÜRGLER, D. E.; SCHREIBER, R.; GRÜNBERG, P.; SCHNEIDER, C. M. Magnetic characteristics of epitaxial Ge(Mn,Fe) diluted films – a new room temperature magnetic semiconductor? **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 286, p. 46-50, 2005.

44 TSUI, F.; HE, L.; MA, L.; TKACHUK, A.; CHU, Y. S.; NAKAJIMA, K.; CHIKYOW, T. Novel germanium-based magnetic semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 17, p. 177203-1–177203-4, 2003.

45 BOLDUC, M.; AFFOUDA, C. A.; STOLLENWERK, A.; HUANG, M. B.; RAMOS, F. G.; AGNELLO, G.; LABELLA, V. P. Above room temperature ferromagnetism in Mn-ion implanted Si. **Physical Review B**, v. 71, n. 3, p. 033302-1–033302-4, 2005.

46 KAZAKOVA, O.; KULKARNI, J. S.; HOLMES, J. D.; DEMOKRITOV, S. O. Room-temperature ferromagnetism in $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ nanowires. **Physical Review B**, v. 72, n. 9, p. 094415-1–094415-6, 2005.

47 HORI, H.; SONODA, S.; SASAKI, T.; YAMAMOTO, Y.; SHIMIZU, S.; SUGA, K. I.; KINDO, K. High- T_C ferromagnetism in diluted magnetic semiconducting GaN:Mn films. **Physica B: Condensed Matter**, v. 324, n. 1-4, p. 142-150, 2002.

48 THEODOPOULOU, N.; HEBARD, A. F.; OVERBERG, M. E.; ABERNATHY, C. R.; PEARTON, S. J.; CHU, S. N. G.; WILSON, R. G. Unconventional Carrier-mediated ferromagnetism above room temperature in ion-implanted (Ga, Mn)P:C. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 10, p. 107203-1–107203-4, 2002.

49 CHEN, X.; NA, M.; CHEON, M.; WANG, S.; LUO, H.; MCCOMBE, B. D.; LIU, X.; SASAKI, Y.; WOJTOWICZ, T.; FURDYNA, J. K.; POTASHNIK, S. J.; SCHIFFER, P. Above-room-temperature ferromagnetism in GaSb/Mn digital alloys. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 3, p. 511-513, 2002.

50 JEON, H. C.; JEONG, Y. S.; KANG, T. W.; KIM, T. W.; CHUNG, K. J.; CHUNG, K. J.; JHE, W.; SONG, S. A. $(\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ diluted magnetic semiconductor quantum dots with above room temperature ferromagnetic transition. **Advanced Materials**, v. 14, n. 23, p. 1725-1728, 2002.

51 SHARMA, P.; GUPTA, A.; RAO, K. V.; OWENS, F. J.; SHARMA, R.; AHUJA, R.; GUILLEN, J. M. O.; JOHANSSON, B.; GEHRING, G. A. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. **Nature Materials**, v. 2, n. 10, p. 673-677, 2003.

52 YU, S. S.; CHO, Y. M.; IHM, Y. E.; KIM, D.; KIM, H.; HONG, S. K.; OH, S.; WOO, B. C.; KIM, C. S. Magnetic and electrical properties of MBE-grown $(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_{1-y}\text{Mn}_y$ thin films. **Current Applied Physics**, v. 6, n. 3, p. 478-481, 2006.

53 TANAKA, K. A.; MARUYAMA, E.; SHIMADA, T.; OKAMOTO, H. **Amorphous silicon**. Chichester: Wiley, 1999.

54 STREET, R. A. **Hydrogenated amorphous silicon**. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.

55 ZALLEN, R. **The Physics of amorphous solids**. New York: John Wiley & Sons, 1983.

56 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. Philadelphia: Dorothy Garbose Crane, 1976.

57 MADELUNG, M. **Introduction to solid state physics**. Berlin: Springer, 1978.

58 TYAGI, M. S. **Semiconductor materials and devices**. New York: John Wiley & Sons, 1991.

59 CONNELL, G. A. N.; TEMKIN, R. J. Modeling the structure of amorphous tetrahedrally coordinated semiconductors.I. **Physical Review B**, v. 9, n. 12, p. 5323-5326, 1974.

60 WEAIRE, D. Existence of a Gap in the electronic density of states of a tetrahedrally bonded solid of arbitrary structure. **Physical Review Letters**, v. 26, n. 25, p. 1541-1543, 1971.

61 ZANATTA, A. R.; CHAMBOULEYRON, I. Low-temperature Al-induced crystallization of amorphous Ge. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 9, p. 094914-1–094914-11, 2005.

62 FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R.; CHAMBOULEYRON, I. Metal-induced nanocrystalline structures in Ni-containing amorphous silicon thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 9, p. 094311-1–094311-7, 2006.

63 ZANATTA, A. R.; FERRI, F. A. Crystallization, stress, and stress-relieve due to nickel in amorphous silicon thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 4, p. 043509-1–043509-5, 2007.

64 FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R. Influence of film thickness on the crystallization of Ni-doped amorphous silicon samples. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 1, p. 013534-1–013534-5, 2008.

65 LIU, X. C.; LU, Z. H.; LU, L. Y.; WU, X. S.; ZHANG, F. M.; DU, Y. W. Hole-mediated ferromagnetism in polycrystalline $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x\text{:B}$ films. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 7, p. 073903-1–073903-4, 2006.

66 ZENG, L.; HELGREN, E.; RAHIMI, M.; HELLMAN, F.; ISLAM, R.; WILKENS, B. J.; CULBERTSON, R. J.; SMITH, D. J. Quenched magnetic moment in Mn-doped amorphous Si films. **Physical Review B**, v. 77, n. 7, p. 073306-1–073306-4, 2008.

67 YAO, J. H.; LIN, H. H.; CHIN, T. S. Room temperature ferromagnetism in Cr-doped hydrogenated amorphous Si films. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 24, p. 242501-1–242501-3, 2008.

68 YAO, J. H.; LI, S. C.; LAN, M. D.; CHIN, T. S. Mn-doped amorphous Si:H films with anomalous Hall effect up to 150 K. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 7, p. 072507-1–072507-3, 2009.

69 YU, S. S.; ANH, T. T. L.; IHM, Y. E.; KIM, D.; KIM, H.; HONG, S. K.; OH, S.; KIM, C. S.; LEE, H. J.; WOO, B. C. Magneto-transport properties of amorphous $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ thin films. **Current Applied Physics**, v. 6, n. 3, p.545-548, 2006.

70 VERNA, A.; OTTAVIANO, L.; PASSACANTANDO, M.; SANTUCCI, S.; PICOZZI, P.; D'ORAZIO, F.; LUCARI, F.; BIASE, M. D.; GUNNELLA, R.; BERTI, M.; GASPAROTTO, A.; IMPELLIZZERI, G.; PRIOLO, A. Ferromagnetism in ion implanted amorphous and nanocrystalline $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$. **Physical Review B**, v. 74, n. 8, p. 085204-1–085204-12, 2006.

71 YADA, S.; SUGAHARA, S.; TANAKA, M. Magneto-optical and magnetotransport properties of amorphous ferromagnetic semiconductor $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 19, p. 193108-1–193108-3, 2008.

72 PAEK, W. B.; KIM, J.; LIM, S. H. Magnetic properties of amorphous Ge–Cr thin films fabricated by thermal evaporation. **Physica Status Solidi (B)**, v. 241, n. 7, p. 1521-1524, 2004.

73 SONG, S. H.; JUNG, M. H.; LIM, S. H. Magnetic phases in Ge–Fe thin films containing high Fe content. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 49, p. 11263-11274, 2006.

74 CHAPMAN, B. **Glow discharge processes, sputtering and plasma etching**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

75 KLABUNDE, K. J. **Thin films from free atoms and particles**. Orlando: Academic Press, 1985.

76 SZE, S. M. **VLSI technology**. New York: McGraw-Hill Publications Company, 1988.

77 GAULER, A. L. Comparison of two common methods of surface topography evaluation. **Optical Engineering**, v. 21, n. 6, p. 991-997, 1982.

78 MULATO, M.; CHAMBOULEYRON, I.; BIRGIN, E. G.; MARTÍNEZ, J. M. Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon films from transmittance data. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 14, p. 2133-2135, 2000.

79 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

80 RUNYAN, W. R.; SHAFFNER, T. J. **Semiconductor measurements and instrumentation**. New York: McGraw-Hill Publications Company, 1998.

81 ZENTAI, G.; PASZTI, F.; MANUALA, A. The Application of ERD and RBS techniques for determining H depth profiles and impurity contents in a-Si:H layers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 90, n. 1-3, p. 163-166, 1987.

82 BRUNDLE, C. R.; EVANS JUNIOR, C. A.; WILSON S. **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films**. Greenwich: Manning Publications Company, 1992.

83 NASCENTE, P. A. P. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 17, n. 1, p. 15-22, 1998.

84 SANTOS, D. R.; TORRIANI, I. L. Crystallite size determination in $\mu\text{c-Ge}$ films by X-ray diffraction and raman line profile analysis. **Solid State Communications**, v. 85, n. 4, p. 307-310, 1993.

85 HAYZELDEN, C.; BATSTONE, J. L. Silicide formation and silicide-mediated crystallization of nickel-implanted amorphous silicon thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 12, p. 8279-8289, 1993.

86 LASERNA, J. J. **Modern techniques in Raman spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

87 FAUCHET, P. M.; CAMPBELL, I. H. Raman spectroscopy of low-dimensional semiconductors. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 14, s. 1, S79-S71, 1988.

88 HORTON, G. K.; MARADUDIN, A. A. **Dynamical properties of solids**. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1980.

89 DE WOLF, I. Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits. **Semiconductor Science and Technology**, v. 11, n. 2, p.139-154, 1996.

90 HEAVENS, O. S. **Optical properties of thin solid films**. New York: Dover Publications, 1991.

91 SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 16, n. 12, p. 1214-1222, 1983.

92 CHAMBOULEYRON, I.; MARTÍNEZ, J. M.; MORETTI, A. C.; MULATO, M. Retrieval of optical constants and thickness of thin films from transmission spectra. **Applied Optics**, v. 36, n. 31, p. 8238-8247, 1997.

93 PROGRAMA PUMA. Disponível em: <<http://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma/>>. Acesso em: maio de 2010.

94 SCHRODER, D. K. **Semiconductor material and device characterization**. New York: John Wiley & Sons, 2006.

95 PAUW, L. J. VAN DER. A Method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. **Philips Research Reports**, v. 13, n. 1, p. 1-9, 1958.

96 HARTMANN, U. Magnetic force microscopy. **Annual Review of Materials Science**, v. 29, p. 53-87, 1999.

97 PORTHUN, S.; ABELMANN, L.; LODDER, C. Magnetic force microscopy of thin film media for high density magnetic recording. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 182, n. 1-2, p. 238-273, 1998.

98 SCHWARZ, A.; WIESENDANGER, R. Magnetic sensitive force microscopy. **Nanotoday**, v. 3, n. 1-2, p. 28-39, 2008.

99 SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F.; CERNICCHIARO, G. R. C.; TAKEUCHI, A. Y. Técnicas de magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 406-410, 2000.

100 JOSEPHSON, B. D. Possible new effects in superconductive tunnelling. **Physics Letters**, v. 1, n. 7, p. 251-253, 1962.

101 SMITH JUNIOR, J. E.; BRODSKY, M. H.; CROWDER, B. L.; NATHAN, M. I.; PINCZUK, A. Raman spectra of amorphous Si and related tetrahedrally bonded semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 26, n. 11, p. 642-646, 1971.

102 TEMPLE, P. A.; HATHAWAY, C. E. Multiphonon Raman spectrum of silicon. **Physical Review B**, v. 7, n. 8, p. 3685-3697, 1973.

103 SMIT, C.; SWAAIJ, R. A. C. M. M. VAN; DONKER, H.; PETIT, A. M. H. N.; KESSELS, W. M. M.; SANDEN, M. C. M. VAN DE. Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 5, p. 3582-3588, 2003.

104 FANCIULLI, M.; ZENKEVICH, A.; WEYER, G.; VANZINI, C.; TRESSO, E.; BARICCO, M. Structural and optical properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$ thin films ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}; 0 \leq x \leq 0.20$). **Microelectronic Engineering**, v. 55, n. 1-4, p. 233-241, 2001.

105 KOUDELKA, L.; LUSTING, N.; LANNIN, J. S. Raman scattering of Ni and Cr amorphous disilicides. **Solid State Communications**, v. 63, n. 2, p. 163-166, 1987.

106 ZOU, Z. Q.; WANG, H.; WANG, D.; WANG, Q. K.; MAO, J. J.; KONG, X. Y. Epitaxial growth of manganese silicide nanowires on Si(111)-7 \times 7 surfaces. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 13, p. 133111-1–133111-3, 2007.

107 MUNIZ, L. R.; RIBEIRO, C. T. M.; ZANATTA, A. R.; CHAMBOULEYRON, I. Aluminium-induced nanocrystalline Ge formation at low temperatures. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 7, p. 076206-1–076206-16, 2007.

108 ZUO, J.; XU, C.; LIU, Y.; QIAN, Y. Crystallite size effects on the Raman spectra of Mn_3O_4 . **Nanostructured Materials**, v. 10, n. 8, p. 1331-1335, 1998.

109 KNAEPEN, W.; DETAVERNIER, C.; MEIRHAEGHE, R. L. VAN; SWEET, J. J.; LAVOIE, C. In-situ X-ray Diffraction study of metal induced crystallization of amorphous silicon. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 15, p. 4946-4952, 2008.

110 JIN, L. J.; PEY, K. L.; CHOI, W. K.; FITZGERALD, E. A.; ANTONIADIS, D. A.; PITERA, A. J.; LEE, M. L.; CHI, D. Z.; TUNG, C. H. The interfacial reaction of Ni with (111)Ge, (100)Si_{0.75}Ge_{0.25} and (100)Si at 400 °C. **Thin Solid Films**, v. 462-463, p. 151-155, 2004.

111 AN, X.; FAN, C. H.; HUANG, R.; ZHANG, X. Schottky barrier height modulation of nickel germanide schottky diodes by the germanidation-induced dopant segregation technique. **Chinese Physics Letters**, v. 26, n. 8, p. 087304-1–087304-3, 2009.

112 ZENG, C.; ERWIN, S. C.; FELDMAN, L. C.; LI, A. P.; JIN, R.; SONG, Y.; THOMPSON, J. R.; WEITERING, H. H. Epitaxial ferromagnetic Mn₅Ge₃ on Ge(111). **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 24, p. 5002-5004, 2003.

113 PANKOVE, J. I. **Optical process in semiconductors**. New York: Dover Publications, 1971.

114 SHALÍMOVA, K. V. **Physics of semiconductors**. Moscow: Editorial MIR, 1975.

115 MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. **Electronic processes in non-crystalline materials**. Oxford: Clarendon Press, 1979.

116 OHTSU, N.; OKU, M.; NOMURA, A.; SUGAWARA, T.; SHISHIDO, T.; WAGATSUMA, K. X-ray photoelectron spectroscopic studies on initial oxidation of iron and manganese mono-silicides. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 11, p. 3288-3294, 2008.

117 KAMILOV, T. S.; KABILOV, D. K.; SAMIEV, I. S.; KHUSNUTDINOVA, K.H. ; MUMINOV, R. A.; KLECHKOVSKAYA, V. V. Formation of higher manganese silicide films on silicon. **Technical Physics**, v. 50, n. 8, p. 1102-1104, 2005.

118 WANG, Y.; ZOU, J.; ZHAO, Z.; HAN, X.; ZHOU, X.; WANG, K. L. Mn behavior in Ge_{0.96} Mn_{0.04} magnetic thin films grown on Si. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 6, p. 066104-1–066104-3, 2008.

119 ZANATTA, A. R.; RIBEIRO, C. T. M. Laser-induced generation of micrometer-sized luminescent patterns on rare-earth-doped amorphous films. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 11, p. 5977-5981, 2004.

120 EIZENBERG, M.; TU, K. N. Formation and Schottky behavior of manganese silicides on n-type silicon. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 10, p. 6885-6890, 1982.

121 TILLER, W. A. **The Science of crystallization** – microscopic interfacial phenomena. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.

122 HONMA, I.; KOMIYAMA, H.; TANAKA, K. Thermally induced structural change of a-Ge:H/a-GeN_x multilayer structures. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 3, p. 1170-1179, 1989.

123 BADER, S. D. Opportunities in nanomagnetism. **Reviews of Modern Physics**, v. 78, n. 1, p. 1-15, 2006.

124 SHINJO, T.; OKUNO, T.; HASSDORF, R.; SHIGETO, K.; ONO, T. Magnetic vortex core observation in circular dots of permalloy. **Science**, v. 289, n. 5481, p. 930-932, 2000.

125 CHIEN, C. L.; ZHU, F. Q.; ZHU, J. G. Patterned nanomagnets. **Physics Today**, v. 60, n. 6, p. 40-45, 2007.

126 SOARES, M. M.; BIASI, E. DE; COELHO, L. N.; SANTOS, M. C. DOS; MENEZES, F. S. DE; KNOBEL, M.; SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F. Magnetic vortices in tridimensional nanomagnetic caps observed using transmission electron microscopy and magnetic force microscopy. **Physical Review B**, v. 77, n. 22, p. 224405-1–224405-7, 2008.

127 NORTON, D. P.; PEARTON, S. J.; HEBARD, A. F.; THEODOROPOULOU, N.; BOATNER, L. A.; WILSON, R. G. Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO:Sn single crystals. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 2, p. 239-241, 2003.

128 DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. **Physical Review B**, v. 63, n. 19, p. 195205-1–195205-21, 2001.

129 ZHANG, F. M.; LIU, X. C.; GAO, J.; WU, X. S.; DU, Y. W.; ZHU, H.; XIAO, J. Q.; CHEN, P. Investigation on the magnetic and electrical properties of crystalline Mn_{0.05}Si_{0.95} films. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 5, p. 786-788, 2004.

130 LIU, X. C.; LIN, Y. B.; WANG, J. F.; LU, Z. H.; ZU, Z. L.; XU, J. P.; LV, L. Y.; ZHANG, F. M.; DU, Y. W. Effect of hydrogenation on the ferromagnetism in polycrystalline Si_{1-x}Mn_x:B thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 3, p. 033902-1–033902-4, 2007.

131 BERNARDINI, F.; PICOZZI, S.; CONTINENZA, A. Energetic stability and magnetic properties of Mn dimers in silicon. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 13, p. 2289-2291, 2004.

132 CHO, S.; CHOI, S.; HONG, S. C.; KIM, Y.; KETTERSON, J.; KIM, B. J.; KIM, Y. C.; HUNG, J. H. Ferromagnetism in Mn-doped Ge. **Physical Review B**, v. 66, n. 3, p. 033303-1–033303-3, 2002.

133 TEICHERT, S.; KILPER, R.; ERBEN, J.; FRANKE, D.; GEBHARD, B.; FRANKE, T.; HÄUSSLER, P.; HENRION, W.; LANGE, H. Preparation and properties of thin polycrystalline MnSi_{1.73} films. **Applied Surface Science**, v. 104-105, p. 679-684, 1996.

134 KNAEPEN, W.; GAUDET, S.; DETAVERNIER, C.; MEIRHAEGHE, R. L. VAN; SWEET, J. J.; LAVOIE, C. In situ x-ray diffraction study of metal induced crystallization of amorphous germanium. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 8, p. 083532-1–083532-7, 2009.

135 ZHAO, J.; BALLAST, L. K.; HOSSAIN, T. Z.; TROSTEL, R. E.; BRIDGMAN, W. C. Effect of rapid thermal annealing temperature on the formation of CoSi studied by x-ray photoelectron spectroscopy and micro-Raman spectroscopy. **The Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 18, n. 4, p. 1690-1693, 2000.

136 LIU, F. M.; REN, B.; JIANG, Y. X.; YE, J. H.; TIAN, Z. Q. Influence of annealing ambience on the formation of cobalt silicides. **Chemical Physics Letters**, v. 372, n. 1-2, p. 15-21, 2003.

137 WIEMER, C.; TALLARIDA, G.; BONERA, E.; RICCI, E.; FANCIULLI, M.; MASTRACCHIO, G. F.; PAVIA, G.; MARANGON, S. Effects of annealing temperature and surface preparation on the formation of cobalt silicide interconnects. **Microelectronic Engineering**, v. 70, n. 2-4, p. 233-239, 2003.

138 TSAY, J. S.; LIU, Y. C. Magnetic properties of ultrathin Si/Co/Ir(111) films. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 44, p. 445003-1–445003-4, 2008.

139 TSAY, J. S.; CHEN, Y. T.; CHENG, W. C.; YAO, Y. D. Magnetic properties of interfacial layers in Co/Ge(111) thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 282, p. 81-83, 2004.

140 KO, V.; TEO, K. L.; LIEW, T.; CHONG, T. C. Ferromagnetism and anomalous Hall effect in Co_xGe_{1-x}. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 4, p. 042504-1–042504-3, 2006.

141 GOTSCHY, W.; VONMETZ, K.; LEITNER, A.; AUSSENEGG, F. R. Optical dichroism of lithographically designed silver nanoparticle films. **Optics Letters**, v. 21, n. 15, p. 1099-1101, 1996.

142 DITLBACHER, H.; KRENN, J. R.; LAMPRECHT, B.; LEITNER, A.; AUSSENEGG, F. R. Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles. **Optics Letters**, v. 25, n. 8, p. 563-565, 2000.

143 RECHBERGER, W.; HOHENAU, A.; LEITNER, A.; KRENN, J. R.; LAMPRECHT, B.; AUSSENEGG, F. R. Optical properties of two interacting gold nanoparticles. **Optics Communications**, v. 220, n. 1-3, p. 137-141, 2003.

144 DUBOZ, J. Y.; BADOZ, P. A.; HENZ, J.; KÄNEL, H. VON. Near-infrared optical properties of CoSi_2 thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 68, n. 5, p. 2346-2350, 1990.

145 WU, Z. C.; ARAKAWA, E. T.; JIMENEZ, J. R.; SCHOWALTER, L. J. Optical properties of epitaxial CoSi_2/Si and CoSi_2 particles in Si from 0.062 to 2.76 e V. **Journal of Applied Physics**, v. 71, n. 11, p. 5601-5605, 1992.

146 ZHOU, X. H.; CHEN, X. S.; GUO, X. G.; SUN, L. Z.; SUN, Y. L.; LU, W. Ferromagnetism of 3d-impurities substituted in Ge. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 284, p. 253-259, 2004.

147 CONTINENZA, A.; PROFETA, G.; PICOZZI, S. Transition metal impurities in Ge: chemical trends and codoping studied by electronic structure calculations. **Physical Review B**, v. 73, n. 3, p. 035212-1–035212-10, 2006.

Apêndice A

Filmes de a-SiRE

Além das amostras das amostras de SiMn, SiCo, GeMn e GeCo, filmes de Si amorfo contendo diferentes terras-raras (RE) também foram estudados. Este Apêndice apresenta alguns resultados relativos ao sistema a-SiRE, quando caracterizados pelas técnicas de espalhamento *Raman* e de ressonância paramagnética eletrônica (EPR – *electron paramagnetic resonance*). Inicialmente, apresentaremos uma breve introdução sobre a técnica de EPR. Em seguida, a motivação para o estudo de filmes de a-SiRE será mostrada. Por fim, os principais resultados obtidos para esta série de amostras serão apresentados.

A.1 Essência da Técnica de EPR

A técnica de ressonância paramagnética eletrônica é uma ferramenta muito poderosa quando aplicada ao estudo de materiais. Baseia-se nas propriedades-interações magnéticas entre átomos, moléculas e sólidos, que possuem elétrons desemparelhados – mais especificamente, de substâncias paramagnéticas. A técnica de EPR emprega um campo magnético externo, e ondas eletromagnéticas de frequência na região das microondas. A amostra a ser estudada encontra-se imersa em um campo magnético, dentro de uma cavidade ressonante, onde poderá ser observada a absorção de energia eletromagnética devido ao material. Na presença do campo magnético externo, os níveis de energia degenerados se separam (efeito *Zeeman*), criando uma diferença de energia entre eles (ΔE) (1). Os experimentos de EPR consistem em observar as transições entre estes níveis de energia. Quando a diferença entre os estados eletrônicos alcança o valor de energia das ondas eletromagnéticas ($\Delta E = h\nu$), há absorção de energia pelos elétrons, que serão promovidos a um nível mais energético. Este fenômeno é conhecido como ressonância. Por esta razão, a técnica é conhecida como ressonância paramagnética eletrônica. Assim como toda técnica espectroscópica, se bem utilizada e analisada, traz muitas informações, pois revela as interações de elétrons com o campo externo, com os núcleos, com os elétrons de condução,

etc. Ou seja, com todos os fatores que possam alterar a configuração dos níveis de energia, alterando a sua resposta (1).

A.2 O Interesse no Estudo de Filmes de a-SiRE

A considerar pelos avanços da sociedade atual, o estudo de novos materiais é de fundamental importância no desenvolvimento de dispositivos óptico-eletrônicos mais rápidos e sofisticados (2). Tendo em vista algumas de suas características (3), o silício amorfo (a-Si), e suas ligas, são bons candidatos para este propósito. Dependendo da aplicação desejada, compostos à base de (a-)Si representam uma forma conveniente e relativamente fácil de produzir materiais com diversas composições atômicas e, conseqüentemente, propriedades notáveis. De fato, filmes finos de a-Si dopados com íons terras-raras (RE) têm atraído muita atenção com o intuito de se desenvolver uma tecnologia fotônica exclusivamente baseada no silício (4,5). Nestes filmes, a configuração eletrônica dos íons terra-rara tem um papel decisivo em suas propriedades. Vale notar que estes elementos são altamente eletropositivos e predominantemente trivalentes (RE^{3+}) (6). Muito do atual interesse no estudo de compostos à base de silício dopados com terras-raras vem do seu potencial em combinar algumas das características dos íons RE^{3+} com as propriedades de matrizes semicondutoras (4). Portanto, um estudo envolvendo os efeitos associados às interações entre os elementos terra-rara e as *dangling bonds* do a-Si pode ser de interesse no entendimento das propriedades do a-SiRE.

Especificamente relacionado às propriedades magnéticas desses filmes, é conhecido que *dangling bonds* são centros paramagnéticos, sendo excelentes sondas para a investigação de filmes finos à base de a-Si (3). Conseqüentemente, uma forma interessante de se estudar a resposta magnética dos filmes de a-SiRE é a de focarmos nossa atenção nas propriedades das *dangling bonds* presentes nos mesmos, para isto, utilizando-se a técnica de EPR, sensível à detecção dessas *dangling bonds* (7,8). Adicionalmente, o uso da espectroscopia *Raman* pode fornecer informações úteis acerca de modificações na estrutura atômica de filmes de a-Si decorrentes da dopagem (9,10), no presente caso, com elementos terra-rara.

Com estas idéias em mente, apresentamos neste Apêndice um estudo de filmes finos de a-Si dopados com diversos íons terras-raras (Y, Gd, Er, Lu, Dy, La e Nd) e concentrações na faixa de ~ 0.1–17 at.%. Todos os filmes foram depositados por *sputtering* de rádio

frequência, utilizando substratos de quartzo cristalino, e posteriormente caracterizados por espectroscopia *Raman* e EPR.

A.3 Principais Resultados

Os resultados mais expressivos no estudo dos filmes de a-SiRE serão apresentados em sequência: inicialmente os resultados *Raman* e, em seguida, aqueles envolvendo a técnica de EPR.

A.3.1 Espectroscopia *Raman*

As medidas *Raman* foram realizadas utilizando o mesmo equipamento e condições similares às já mencionadas no Capítulo 3 (verificar). A Figura A.1 ilustra espectros *Raman* de algumas das amostras investigadas, contendo várias concentrações de Y e Gd.

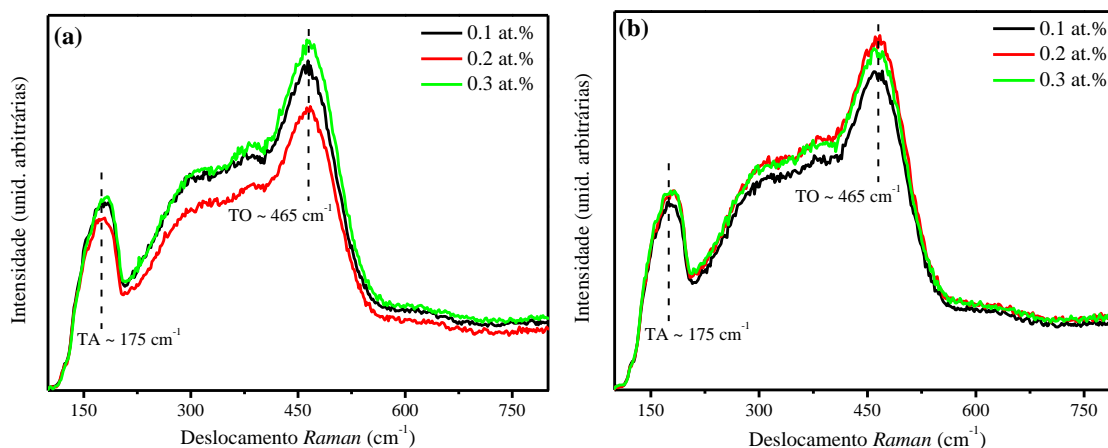


Figura A.1 – Espectros *Raman* de filmes de a-Si dopados com diferentes concentrações de (a) Y e (b) Gd. Os sinais largos e sem traços característicos em ~ 175 e 465 cm^{-1} correspondem aos modos vibracionais transversais óptico (TO) e acústico (TA) do a-Si

Através da observação da Figura A.1, vemos a estrutura altamente desordenada (amorfa) dos filmes de a-SiRE, evidenciado pelos sinais *Raman* em ~ 465 e 175 cm^{-1} , correspondentes aos modos vibracionais transversais óptico (TO) e acústico (TA) do a-Si, respectivamente (9,10).

Embora a estrutura atômica das amostras de a-SiRE seja basicamente amorfa, a espectroscopia *Raman* é uma ferramenta extremamente útil na verificação do grau de desordem estrutural presente. A razão entre a intensidade dos modos *Raman* transversais acústico (I_{TA}) e óptico (I_{TO}), assim como deslocamentos no pico referente ao modo TO (ω_{TO}), nos fornecem qualitativamente esta informação (10).

A Figura A.2 ilustra a razão I_{TA}/I_{TO} e a posição do pico relativo ao modo TO (ω_{TO}) em função da concentração de RE, para algumas das amostras de a-SiRE investigadas. Os valores de I_{TA}/I_{TO} e de ω_{TO} foram obtidos a partir do ajuste de curvas *Gaussianas* aos espectros experimentais (Capítulo 4).

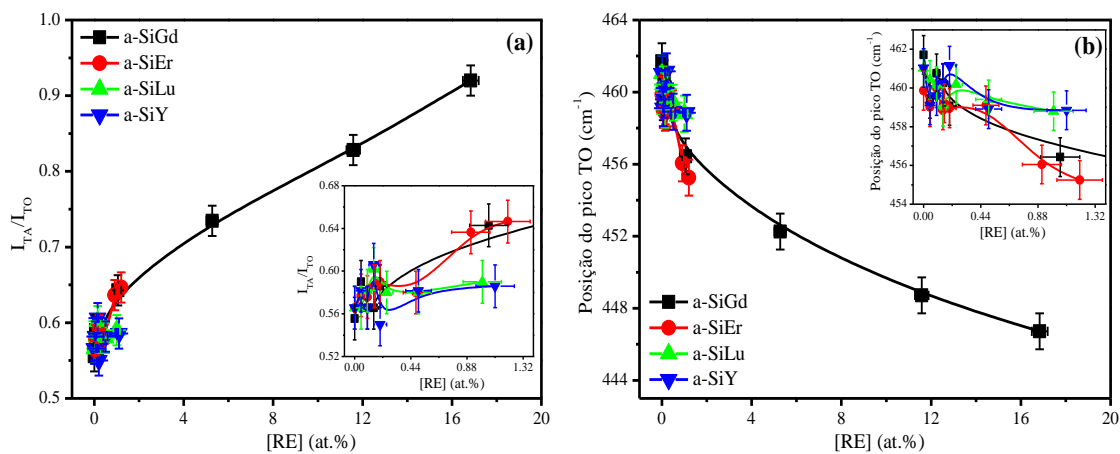


Figura A.2 – (a) Razão I_{TA}/I_{TO} e (b) posição do pico TO versus concentração de RE para alguns filmes de a-SiRE. Os gráficos internos ilustram filmes com pequenas quantidades de RE. As linhas acompanhando os pontos experimentais são apenas guias para os olhos

A partir da análise da Figura A.2, vemos um significativo aumento da razão I_{TA}/I_{TO} e uma expressiva diminuição da posição do pico referente ao modo TO, principalmente, com a inserção de grandes quantidades de RE. Portanto, temos uma clara evidência que a estrutura atômica dos filmes de a-SiRE torna-se cada vez mais desordenada conforme a concentração de RE é aumentada.

A.3.2 Análise por EPR

Os experimentos de EPR foram realizados utilizando um espectrômetro da marca *Bruker*, equipado com uma cavidade retangular (TE_{102}) para banda-x (9.5 GHz), disponível no Laboratório de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos, do Instituto de Física Gleb

Wataghin, da UNICAMP. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Espectros de EPR ilustrativos de algumas das amostras estudadas podem ser vistos na Figura A.3.

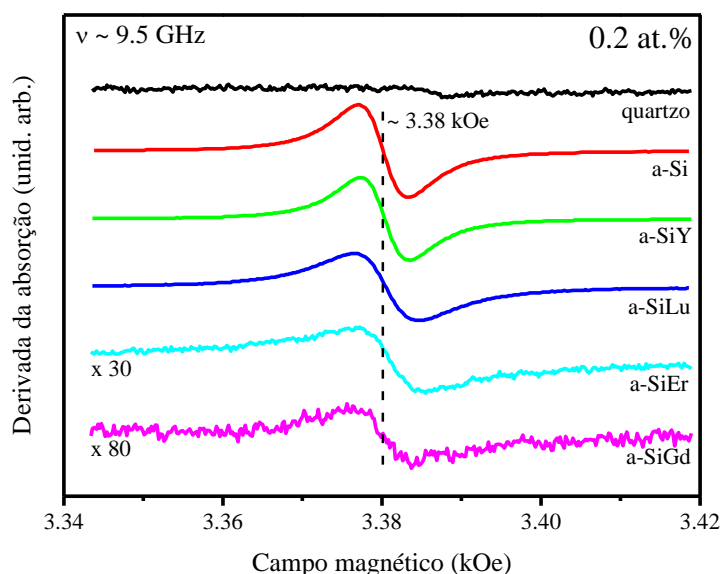


Figura A.3 – Espectros de EPR à temperatura ambiente e a ~ 9.5 GHz (banda-x) para filmes de a-Si contendo ~ 0.2 at.% de diferentes terras-raras. Os espectros do substrato de quartzo cristalino e de um filme de a-Si puro estão mostrados para fins comparativos. Alguns fatores multiplicativos estão indicados na figura. Note o sinal em ~ 3.38 kOe, característico das *dangling bonds* de silício. Os espectros foram deslocados verticalmente para fins comparativos

Através da observação da Figura A.3, podemos notar o aparecimento de uma linha de EPR em ~ 3.38 kOe, característica da presença das *dangling bonds* no a-Si (7). Aparentemente, podemos notar que a inserção dos elementos terra-rara reduz a intensidade deste sinal. Olhando com mais atenção, é possível observar, ainda, que esta redução é mais pronunciada para os RE magnéticos (Gd^{3+} e Er^{3+}) do que para os não-magnéticos (Y^{3+} e Lu^{3+}). Vale notarmos que esta observação não é esperada, uma vez que, em geral, a dopagem dos semicondutores amorfos aumenta sua densidade de defeitos, independente do *spin* da espécie dopante (3).

Com o intuito de investigar este efeito em detalhe, a redução na densidade de *dangling bonds* dos filmes de a-Si foi estudada em função da concentração dos elementos terra-rara. O número de *dangling bonds* para um dado filme foi determinado pela intensidade de EPR, calculada da integral dupla de espectros análogos ao da Figura A.3, e comparada com a intensidade de uma amostra de KCl padrão, possuindo um número conhecido de *spins*. Daí a densidade de *dangling bonds* foi obtida dividindo-se o número de *dangling bonds* pela área do filme (7). A Figura A.4 ilustra seu comportamento para os filmes de a-Si, em função da concentração de diferentes RE's.

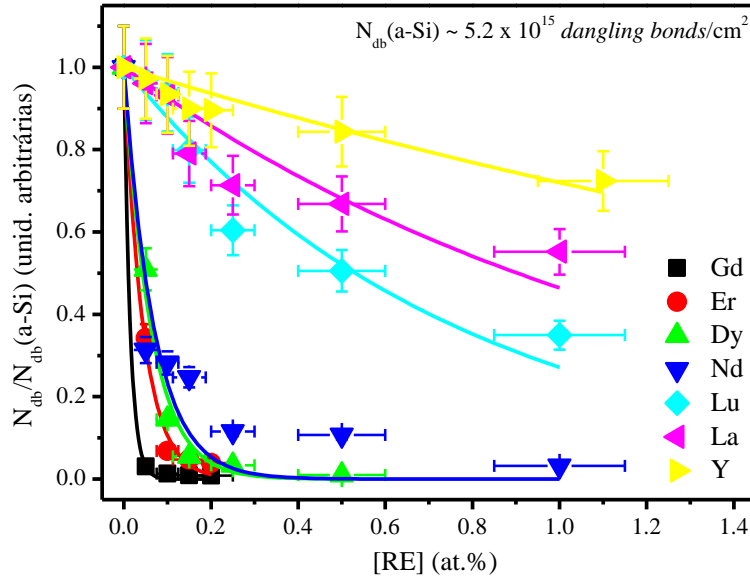


Figura A.4 – Densidade de *dangling bonds* (N_{db}), normalizada pelo valor de N_{db} do a-Si puro [$N_{db}(a-Si) \sim 5.2 \times 10^{15}$ *dangling bonds/cm*²] (3), para filmes de a-Si em função da concentração de RE. As linhas sólidas são ajustes exponenciais dos dados experimentais

A Figura A.4 mostra uma diminuição exponencial na densidade de *dangling bonds* através da inserção dos RE, e revela alguns comportamentos em função do tamanho iônico, diferenças em carga iônica, e *spin* do dopante (7). Por exemplo, comparando a redução em N_{db} para os dopantes não-magnéticos (Y^{3+} e Lu^{3+} , por exemplo), a dopagem com Lu^{3+} causa uma redução mais significativa que a dopagem com Y^{3+} . Por sua vez, o Y^{3+} tem um tamanho iônico perto do Si e, portanto, estes resultados indicam que a diminuição em N_{db} é parcialmente causada por mudanças locais induzidas pelo tamanho e/ou coordenação dos íons RE. Mais importante, e confirmando a previsão de uma análise qualitativa da Figura A.3, a redução em N_{db} é significativamente maior para os RE magnéticos (Gd^{3+} e Er^{3+} , por exemplo) do que para os não-magnéticos, o que sugere uma diminuição “extra” da densidade de *dangling bonds* relacionada com o *spin* dos RE. Portanto, o mecanismo responsável por esta eficiência em diminuir N_{db} , possivelmente, é uma interação de troca entre o *spin* dos RE magnéticos (S_{RE}) e o *spin* das *dangling bonds* (S_{db}), da forma $-J_{RE-db}S_{RE}S_{db}$, onde J_{RE-db} é o momento angular total (7).

Conforme esperado, a inserção de espécies como Gd, Er, Lu, Y (com características químicas completamente distintas daquelas do Si) aumenta a desordem estrutural da matriz de a-Si (Figura A.2). Isto pode levar a um incremento da N_{db} , mas a correlação não é direta (3,11). Enquanto as variações observadas na N_{db} do a-Si contendo RE's magnéticos (Figura A.4) podem ser devidas ao mecanismo de interação de troca entre os *spins* dos RE e das *dangling bonds*, não podemos descartar a influência do nível de *Fermi* no valor de N_{db} – já

que dopantes diferentes podem introduzir portadores distintos, alterando a condição de carga efetiva das *dangling bonds* (12,13). Investigações adicionais (medidas de transporte eletrônico) e medidas de EPR com maior detalhe (envolvendo outras faixas de campo magnético, por exemplo) são necessárias a fim de obter conclusões definitivas.

REFERÊNCIAS

- 1 BERSOHN, M.; BAIRD, J. C. **An introduction to electron paramagnetic resonance**. New York: W. A. Benjamin, 1966.
- 2 COFFA, S.; TSYBESKOV, L. Silicon-based optoelectronics. **Materials Research Society Bulletin**, v. 23, n. 4, p. 16 (1998).
- 3 STREET, R. A. **Hydrogenated amorphous silicon**. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- 4 POLMAN, A. Erbium implanted thin film photonic materials. **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 1, p. 1-39, 1997.
- 5 ZANATTA, A. R.; NUNES, L. A. O.; TESSLER, L. R. Erbium luminescence from hydrogenated amorphous silicon-erbium prepared by cosputtering. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 4, p. 511-513, 1997.
- 6 COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; GAUS, P. L. **Basic inorganic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- 7 SERCHELI, M. S.; RETTORI, C.; ZANATTA, A. R. Magnetic properties of amorphous Si films doped with rare-earth elements. **Physical Review B**, v. 68, n. 17, p. 174418-1–174418-16, 2003.
- 8 SERCHELI, M. S.; RETTORI, C.; ZANATTA, A. R. Neutral dangling bond depletion in amorphous SiN films induced by magnetic rare-earth elements. **Solid State Communications**, v. 128, n. 2-3, p. 47-50, 2003.
- 9 FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R.; CHAMBOULEYRON, I. Metal-induced nanocrystalline structures in Ni-containing amorphous silicon thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 9, p. 094311-1–094311-7, 2006.
- 10 TANAKA, K. A.; MARUYAMA, E.; SHIMADA, T.; OKAMOTO, H. **Amorphous silicon**. Chichester: Wiley, 1999.
- 11 STUTZMANN, M. The defect density in amorphous silicon. **Philosophical Magazine Part B**, v. 60, n. 4, p. 531-546, 1989.

12 STREET, R. A.; BIEGELSEN, D. K.; KNIGHTS J. C. Defect states in doped and compensated a-Si:H. **Physical Review B**, v. 24, n. 2, p. 969-984, 1981.

13 STUTZMANN, M.; BIEGELSEN, D. K.; STREET, R. A. Detailed investigation of doping in hydrogenated amorphous silicon and germanium. **Physical Review B**, v. 35, n. 11, p. 5666-5701, 1987.

APÊNDICE B

Produção Científica

Comunicações publicadas durante o programa de doutoramento:

ARTIGOS

- FERRI, F. A.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; ZANATTA, A. R. Evidence of magnetic vortices formation in Mn-based sub-micrometre structures embedded in Si-Mn films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 13, p. 132002-1–132002-5, 2009.
- FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R. Structural, optical and morphological characterization of amorphous $\text{Ge}_{100-x}\text{Mn}_x$ films deposited by sputtering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 3, p. 035005-1–035005-6, 2009.
- FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R. Influence of film thickness on the crystallization of Ni-doped amorphous silicon samples. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 1, p. 013534-1–013534-5, 2008.
- ZANATTA, A. R.; FERRI, F. A. Crystallization, stress, and stress-relieve due to nickel in amorphous silicon thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 4, p. 043509-1–043509-5, 2007.

TRABALHOS EM CONFERÊNCIAS

- FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R. On the composition, structure and optical properties of Co-doped amorphous Si and Ge films. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 33, 2010, Águas de Lindóia. **Resumos...** Águas de Lindóia: SBF, 2010. (Pôster)
- FERRI, F. A.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; ZANATTA, A. R. Evidence of magnetic vortices formation in Mn-based sub-micrometer structures embedded in SiMn films. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE SEMICONDUCTORS, 23, 2009, Utrecht. **Abstracts...** Utrecht: Utrecht University, 2009. (Pôster)
- FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R. Structure and morphology of $\text{Ge}_{100-x}\text{Mn}_x$ films prepared by sputtering. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE SEMICONDUCTORS, 23, 2009, Utrecht. **Abstracts...** Utrecht: Utrecht University, 2009. (Pôster)

- FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R. Influence of Mn onto the optical, structural, photoelectronic and morphological properties of amorphous SiMn and GeMn thin films. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 32, 2009, Águas de Lindóia. **Resumos...** Águas de Lindóia: SBF, 2009. (Oral)
- FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R. Growth, structure and morphology of Mn-containing amorphous silicon films deposited by sputtering. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 32, 2009, Águas de Lindóia. **Resumos...** Águas de Lindóia: SBF, 2009. (Pôster)
- FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R.; IWAMOTO, W. A.; PAGLIUSO, P. G.; RETTORI, C. Exponential decrease of neutral dangling bonds density in rare-earth doped amorphous Si films. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 32, 2009, Águas de Lindóia. **Resumos...** Águas de Lindóia: SBF, 2009. (Pôster)
- FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R.; ACUÑA, J. J. S.; ALVAREZ, F. Photoelectron spectroscopic investigation of Mn-containing amorphous silicon and germanium films. In: Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 7, 2008, Guarujá. **Resumos...** Graruja: SBPMat, 2008. (Pôster)
- FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R. Cristalização e Stress Devidos à Presença de Níquel em Filmes de Silício Amorfo. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 31, 2008, Águas de Lindóia. **Resumos...** Águas de Lindóia: SBF, 2008. (Oral)
- FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R.; FREIRE JÚNIOR, F. L.; IWAMOTO, W. A.; RETTORI, C.; PAGLIUSO, P. G. Síntese e Caracterização de Filmes de Silício e Germânio Amorfo Dopados com Manganês. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 31, 2008, Águas de Lindóia. **Resumos...** Águas de Lindóia: SBF, 2008. (Pôster)
- FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R.; CHAMBOULEYRON, I. Crystallization of amorphous silicon thin films: Influence of the substrate and the Ni concentration. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE FORMATION OF SEMICONDUCTOR INTERFACES, 11, 2007, Manaus. **Abstracts...** Manaus: UFPE, 2007. (Pôster)
- FERRI, F. A.; ZANATTA, A. R. Determinação numérica da espessura e das constantes ópticas de filmes de silício amorfo dopados com níquel através de espectroscopia de transmissão. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 30, 2007, São Lourenço. **Resumos...** São Lourenço: SBF, 2007. (Pôster)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)