



**Estudo das Estruturas Fe:GaAs e Fe:Cs:GaAs por
Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X**

Lauro Chieza de Carvalho



LAURO CHIEZA DE CARVALHO

Estudo das Estruturas Fe:GaAs e Fe:Cs:GaAs por Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X

Dissertação de Mestrado

Belo Horizonte – MG – BRASIL
Junho de 2005



Estudo das Estruturas Fe:GaAs e Fe:Cs:GaAs por Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X

Autor: Lauro Chieza de Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Wagner Nunes Rodrigues

Dissertação apresentada ao Departamento
de Física da Universidade Federal de
Minas Gerais como parte dos requisitos
para a obtenção do grau Mestre em Física.

**Belo Horizonte – MG – BRASIL
2005**



*Dedico este trabalho à minha família, em especial
ao meu pai, Lúcio Fernando de Carvalho, por tudo que fez
por mim, e aos meus irmãos, Leandro, Ludgero e Laís.*



Agradecimentos

Agradeço do fundo do coração:

ao Criador, por nos permitir deslumbrar, participar, e aprender com a Sua mais bela obra,
à minha família, pelo incentivo e apoio nas horas mais difíceis...

ao Miquita, pelas aulas e apoio com o equipamento de XPS...

ao pessoal do laboratório,

e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial ao meu orientador, Wagner Nunes, pelo valioso apoio e contribuição nas horas mais árduas de trabalho.

Lauro Chieza de Carvalho



**Mais mistérios existem entre os Céus e a Terra do que
possa sonhar a nossa vã filosofia.**

Shakespeare



Resumo

Este trabalho apresenta os procedimentos e os resultados de investigações, realizadas através de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS), do crescimento de filmes finos de Ferro (Fe) sobre a superfície (100) de Arseneto de Gálio (GaAs), mediados ou não pela presença de Césio (Cs) na interface entre o GaAs e o Fe. Três sistemas foram investigados, todos tendo como ponto de partida filmes epitaxiais de Arseneto de Gálio orientados na direção (100), com suas superfícies ricas em Arsênio, dopados com silício em concentração de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, e crescidos através de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) sobre substratos GaAs(100) - p ou n - comercialmente adquiridos. As deposições de Ferro foram feitas através de um evaporador por feixe de elétrons (Electron-Beam), e as deposições de Césio através de emissores SAES Getters comercialmente adquiridos. Os sistemas diferem entre si pela quantidade de Césio depositada na superfície do semicondutor antes da deposição de Ferro. No primeiro, Fe:n-GaAs, não há Césio depositado. No segundo, Fe:Cs:n-GaAs, há uma subcamada atômica de Césio depositada sobre o substrato e no terceiro, Fe:Cs:pn-GaAs, cerca de meia (~0,4) camada atômica de Césio foi depositada sobre o substrato antes que se iniciasse a deposição de Ferro. Todas as investigações neste trabalho foram realizadas à temperatura ambiente.

Os nossos resultados para o sistema sem Césio estão completamente em acordo com o reportado na literatura, com a formação de uma camada reagida contendo aproximadamente oito angströms (8 Å) de Ferro, e com Arsênio segregado para a superfície do filme formado.

Para o caso das amostras com Césio, o que se observa é a inibição, pelo Césio, da reação de inversão que ocorre nos primeiros estágios da formação da interface Fe:GaAs. Césio inibe a segregação de Arsênio para a superfície do filme formado, mas não impede a formação de uma região reagida na interface. Uma quantidade de Césio menor que uma camada atômica (~0,04 monocamada) leva à formação de uma região reagida contendo ~16 Å de Ferro, e a nenhuma segregação de Arsênio, Gálio ou Césio para a superfície do filme de Ferro que cresce sobre a camada reagida. Uma quantidade maior de Césio, em nosso caso ~0,4 monocamada de Césio, leva a uma região reagida contendo cerca de 32 Å de Ferro, e à segregação de quase todo o Césio para a superfície do filme de Ferro puro crescido sobre a citada camada reagida.



Abstract

We used X-ray Photoelectron Spectroscopy to study the growth of iron on GaAs(100) mediated by Cesium. All GaAs substrates were Si $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ n-doped layers prepared by Molecular Beam Epitaxy. Iron was deposited by e-beam evaporation, and the Cesium source was a SAES Getters commercial dispenser. Three samples were prepared distinguished by the Cesium coverages: zero, sub-monolayer (10 seconds Cs evaporation) and approximately 0,4 monolayer (120 seconds Cs evaporation). All depositions were done at room temperature.

Our results for the sample without Cesium agree completely with the previous behavior already reported in the literature. An 8 Å Fe thick reacted layer is formed by deposition of iron on GaAs, and As segregates to the surface of the iron film.

For the case of Cs containing samples the inversion reaction, which happens in the first stages of the formation of the iron film on GaAs case, is inhibited, and As no more segregates to the surface of film. However Cs does not avoid the formation of a reacted layer. The 10 seconds Cs sample presents a 16 Å Fe thick reacted layer, but none As, Ga or Cs segregated to the iron film surface. The 120 seconds Cs sample brings to a 32 Å Fe thick reacted layer, but almost all the Cs segregates to the iron growth front.



INDICE ANALÍTICO:

I - INTRODUÇÃO	12
I - 1 MOTIVAÇÃO	12
I - 2 O SISTEMA CS:GAAS	14
I - 3 O SISTEMA FE:GAAS	17
II - ASPECTOS EXPERIMENTAIS.....	19
II - 1 RECURSOS FÍSICOS	19
II - 1 - a O Sistema de Epitaxia.....	19
II - 2 A FONTE DE CÉSIO	23
II - 2 - a O Emissor de Césio	23
II - 2 - b Estimando a taxa de crescimento de Césio na amostra:	25
II - 2 - c Construção da fonte de Césio:.....	26
II - 3 AS AMOSTRAS.	29
II - 3 - a Crescimento epitaxial dos substratos.	29
II - 3 - b Deposições Metálicas na amostra Fe:Cs:np-GaAs (BH0409).....	31
II - 3 - c Deposições Metálicas na amostra Fe:Cs:n-GaAs (BH0418)	34
II - 3 - d Deposições Metálicas na amostra Fe:n-GaAs (BH0419).....	35
III - A ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS	36
III - 1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	36
III - 2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS.	39
III - 2 - a O que é espectroscopia de Fotoelétrons de raios X?	39
III - 2 - b Considerações básicas sobre fotoabsorção por elétrons e o papel da rede no processo.....	39
III - 2 - c Definições de algumas grandezas e termos importantes em espectroscopia de elétrons:....	42
III-2-c-1 Energia de nível de Vácuo (E_v):	43
III-2-c-2 Energia de Fermi(E_F):.....	44
III-2-c-3 Função trabalho (Φ):	45
III-2-c-4 Eletroafinidade(χ):	45
III-2-c-5 Energia de ligação (E_B):	45
III-2-c-6 Diferença de Potencial de Contato (θ):.....	46
III-2-c-7 Equação fundamental em processos de Fotoemissão:	47
III-2-c-8 Limiar de fotoemissão:	49
III - 2 - d A natureza dos espectros de fotoemissão	50
III-2-d-1 O modelo dos três passos:	50
III - 2 - e As estruturas em um espectro de fotoelétrons	55
III - 3 MÉTODO DE ANÁLISE DOS DADOS.....	60
IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
IV - 1 AMOSTRA FE:N-GAAS (BH0419)	67
IV - 2 AMOSTRA FE:CS:N-GAAS (BH0418)	86
IV - 3 AMOSTRA FE:CS:NP-GAAS (BH0409).....	100
IV - 3 - a Estimando as quantidades de Cs depositadas nas amostras.	115
V - CONCLUSÕES	118
V - 1 CONCLUSÕES GERAIS.....	118
V - 2 CONCLUSÕES ESPECÍFICAS.....	119
V - 3 COMENTÁRIOS FINAIS	122
REFERÊNCIAS:.....	123



ÍNDICE DAS FIGURAS:

FIGURA 1: CÉLULA UNITÁRIA PARA O ARSENETO DE GÁLIO.....	15
FIGURA 2: OPERAÇÕES DE SIMETRIA PARA A CÉLULA DO ARSENETO DE GÁLIO.	15
FIGURA 3: VISÃO GERAL DO SISTEMA DE EPITAXIA.	19
FIGURA 4: CÂMARA DE INTRODUÇÃO.	20
FIGURA 5: CÂMARA DE ARMAZENAMENTO.....	20
FIGURA 6: CÂMARA DE EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR.....	21
FIGURA 7: CÂMARA “METAL”.	22
FIGURA 8: O EMISSOR DE CÉSIO SAES GETTERS.....	23
FIGURA 9: TEMPERATURA X CORRENTE PARA EMISSORES SAES GETTERS.....	24
FIGURA 10: EMISSÃO X TEMPO PARA EMISSORES DE CÉSIO SAES GETTERS.....	25
FIGURA 11: FLANGE CF63 COM OS PASSANTES CF19, ELÉTRICO E DE ROTAÇÃO, INSTALADOS.....	26
FIGURA 12: FONTE DE CÉSIO ANTES DE SUA INSTALAÇÃO.....	27
FIGURA 13: SUPORTE COM EMISSOR DE CÉSIO E TUBO GUIA INSTALADOS.	28
FIGURA 14: ESTRUTURA DE CRESCIMENTO DAS AMOSTRAS Fe:Cs:NP-GAAS, Fe:Cs:N-GAAS, Fe:N-GAAS.....	36
FIGURA 15: REPRESENTAÇÃO PICTÓRICA DOS MÉTODOS DE ANÁLISE, EM ESPECÍFICO DE SUPERFÍCIES.	37
FIGURA 16: ALGUMAS TÉCNICAS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIE.	38
FIGURA 17: EXEMPLO DE ESPECTRO OBTIDO PELA TÉCNICA DE XPS.	40
FIGURA 18: EFEITO COMPTON.....	40
FIGURA 19: RELAÇÃO DE DISPERSÃO PARA O ARSENETO DE GÁLIO – VISTA TRIDIMENSIONAL.....	41
FIGURA 20: FOTOABSORÇÃO (UPS) POR ELÉTRONS EM SÓLIDOS NO MODELO DE ELÉTRON QUASE LIVRE. [33,PAG. 256]	41
FIGURA 21: RELAÇÃO DE DISPERSÃO PARA GAAS.....	42
FIGURA 22: DEFINIÇÕES DE ALGUMAS GRANDEZAS IMPORTANTE EM ESPECTROSCOPIA.	43
FIGURA 23: MODELO DE ELÉTRON LIVRE PARA O ESTADO EXCITADO [33,PAG.248]	51
FIGURA 24: CURVA “UNIVERSAL” DE CAMINHO LIVRE MÉDIO X ENERGIA CINÉTICA PARA ELÉTRONS.....	52
FIGURA 25: CONSERVAÇÃO DO MOMENTO PARALELO À SUPERFÍCIE PARA ELÉTRON AO ESCAPAR [33, PAG. 249]	54
FIGURA 26: CONE DE ESCAPE PARA ELÉTRONS INCIDENTES NA SUPERFÍCIE [33, PAG. 248]	54
FIGURA 27: O ESPECTRO DE FOTOELÉTRONS E O MODELO DOS TRÊS PASSOS ¹ ,	56
FIGURA 28: REMOÇÃO DOS ELÉTRONS DE FUNDO E AJUSTE ANALÍTICO PARA PICOS DE CAROÇO EM ESPECTROS XPS.....	61
FIGURA 29: TÉCNICA DE SUBTRAÇÃO DE ESPECTROS	62
FIGURA 30: ESPECTRO PARA CONTROLE DE CONTAMINAÇÃO - ENERGIA CINÉTICA ($E_{CIN.}$) ENTRE 485eV e 580eV.....	64
FIGURA 31: ESPECTRO PARA CONTROLE DE CONTAMINAÇÃO - ENERGIA CINÉTICA ($E_{CIN.}$) ENTRE 950 eV e 1048 eV.	64
FIGURA 32: PRINCIPAIS ESTRUTURAS NOS ESPECTROS XPS - ENERGIA CINÉTICA ($E_{CIN.}$) ENTRE 485eV e 580eV.....	65
FIGURA 33: PRINCIPAIS ESTRUTURAS NOS ESPECTROS XPS - ENERGIA CINÉTICA ($E_{CIN.}$) ENTRE 1140eV e 1280eV.....	65
FIGURA 34. PRINCIPAIS ESTRUTURAS NOS ESPECTROS XPS - ENERGIA CINÉTICA ($E_{CIN.}$) ENTRE 890eV e 1140eV.....	66
FIGURA 35: ESPECTROS PARA A AMOSTRA Fe:N-GAAs (BH0419) – ENERGIA CINÉTICA ($E_{CIN.}$) ENTRE 1140eV e 1280eV...70	70
FIGURA 36: ESPECTROS PARA A AMOSTRA Fe:N-GAAs (BH0419): ENERGIA CINÉTICA ($E_{CIN.}$) ENTRE 890eV e 1140eV.....	71
FIGURA 37: ESPECTROS PARA A AMOSTRA Fe:N-GAAs (BH0419):ENERGIA CINÉTICA ($E_{CIN.}$) ENTRE 485eV e 580eV.....	72
FIGURA 38: AMOSTRA Fe:GAAs (BH0419) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURA Fe PARA Ga3D.....	73
FIGURA 39: AMOSTRA Fe:N-GAAs (BH0419) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURAS INICIAIS DE Fe PARA Ga3D.....	74
FIGURA 40: POSSIBILIDADES PARA A ESTRUTURA DA REGIÃO FRONTEIRIÇA Fe: GaAs	75
FIGURA 41: MODELO ESTRUTURAL PARA A FORMAÇÃO DAS PRIMEIRAS MONOCAMADAS NO SISTEMA Fe:GAAs ^[24]	77
FIGURA 42: AMOSTRA Fe:GAAs (BH0419) - ÁREA NORMALIZADA X COBERTURA DE Fe PARA As3D.	78
FIGURA 43: AMOSTRA Fe:GAAs (BH0419) – ESPECTROS COM PICOS As2p1/2 - As2p3/2 PARA AS MAIORES COBERTURAS DE Fe.80	80
FIGURA 44: AMOSTRA Fe:GAAs (BH0419) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURAS INICIAIS DE Fe PARA As3D.....	81
FIGURA 45: AMOSTRA Fe:GAAs (BH0419) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURA DE Fe PARA Fe3P.	82
FIGURA 46: AMOSTRA Fe:GAAs (BH0419) - ÁREA NORMALIZADA X COBERTURAS INICIAIS DE Fe PARA Fe3P.....	83
FIGURA 47: AMOSTRA Fe:GAAs (BH0419) – ESPECTROS DOS PICOS Fe3P PARA COBERTURAS DE 1Å,2Å e 4Å.....	84
FIGURA 48: AMOSTRA Fe:GAAs (BH0419) – CORRENTE DE SUBSTRATO X COBERTURA DE FERRO.....	84
FIGURA 49: ESPECTROS PARA A AMOSTRA Fe:Cs:N-GAAs (BH0418) – ENERGIA CINÉTICA ($E_{CIN.}$) ENTRE 1140eV e 1280eV.89	89
FIGURA 50: ESPECTROS PARA A AMOSTRA Fe:Cs:N-GAAs (BH0418) – ENERGIA CINÉTICA ($E_{CIN.}$) ENTRE 890eV e 1140eV. 90	90
FIGURA 51 ESPECTROS PARA A AMOSTRA Fe:Cs:N-GAAs (BH0418) – ENERGIA CINÉTICA ($E_{CIN.}$) ENTRE 485eV e 580eV.	91
FIGURA 52: AMOSTRA Fe:Cs:N-GAAs (BH0418) – CORRENTE DE SUBSTRATO X COBERTURA DE FERRO (E CÉSIO).	92
FIGURA 53: AMOSTRA Fe:Cs:N-GAAs (BH0418) - ÁREA NORMALIZADA X COBERTURA DE FERRO PARA Ga3D.....	94
FIGURA 54: AMOSTRA Fe:Cs:GAAs (BH0418) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURAS INICIAIS DE Fe PARA Ga3D.....	95
FIGURA 55: AMOSTRA Fe:Cs:N-GAAs (BH0418) - ÁREA NORMALIZADA X COBERTURA DE FERRO PARA As3D.....	96
FIGURA 56: AMOSTRA Fe:Cs:N-GAAs (BH0418) - ÁREA NORMALIZADA X COBERTURAS INICIAIS DE Fe PARA As3D.....	97
FIGURA 57: AMOSTRA Fe:Cs:GAAs (BH0418) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURA DE Fe PARA Fe3P.....	97
FIGURA 58: AMOSTRA Fe:Cs:GAAs (BH0418) - ÁREA NORMALIZADA X COBERTURAS INICIAIS DE Fe PARA Fe3P.....	98
FIGURA 59: AMOSTRA Fe:Cs:GAAs (BH0418) – COMPARAÇÃO: ÁREAXCOBERTURA PARA Fe3P, Ga3D e As3D.....	99



FIGURA 60: ESPECTROS PARA A AMOSTRA FE:CS:NP-GAAs (BH0409) – ENERGIA CINÉTICA ($E_{CIN.}$) ENTRE 1140eV E 1280eV.	101
FIGURA 61: ESPECTROS PARA A AMOSTRA FE:CS:NP-GAAs (BH0409) – ENERGIA CINÉTICA ($E_{CIN.}$) ENTRE 485eV E 580eV	102
FIGURA 62: AMOSTRA FE:CS:NP-GAAs (BH0409) – CORRENTE DE SUBSTRATO X COBERTURA (CÉSIO E FERRO).	104
FIGURA 63: AMOSTRA FE:CS:NP-GAAs (BH0409) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURA DE CS PARA GA3D, AS3D E CS4D. ...	105
FIGURA 64: AMOSTRA FE:CS:NP-GAAs (BH0409) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURA DE FE PARA GA3D.	107
FIGURA 65: AMOSTRA FE:CS:NP-GAAs (BH0409) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURAS INICIAIS DE FE PARA GA3D.	107
FIGURA 66: AMOSTRA FE:CS:NP-GAAs (BH0409) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURA DE FE PARA AS3D.	108
FIGURA 67: FE:CS:NP-GAAs (BH0409) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURAS INICIAIS DE FE PARA AS3D.	108
FIGURA 68: AMOSTRA FE:CS:NP-GAAs (BH0409) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURA DE FE PARA FE3P.	109
FIGURA 69: AMOSTRA FE:CS:NP-GAAs (BH0409) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURAS INICIAIS DE FE PARA FE3P.	109
FIGURA 70: AMOSTRA FE:CS:GAAs (BH0409) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURA DE FE PARA CS4D.	110
FIGURA 71: AMOSTRA FE:CS:GAAs (BH0409) – COMPARAÇÃO. ÁREAS NORMALIZADAS X COBERTURA DE FE.	111
FIGURA 72 : AMOSTRA FE:CS:GAAs (BH0409) – COMPARAÇÃO. ÁREAS NORMALIZADAS X COBERTURAS INICIAIS DE FE.	111
FIGURA 73: AMOSTRA FE:CS:GAAs (BH0409) – COMPARAÇÃO. ÁREAS NORMALIZADAS X COBERTURAS INICIAIS DE FERRO.	113
FIGURA 74: AMOSTRA FE:CS:GAAs (BH0409) – COMPARAÇÃO. ESPECTROS PARA CONTROLE DE OXIGÊNIO.	114
FIGURA 75: ESTRUTURAS DE CRESCIMENTO E FINAL PARA AS AMOSTRAS.	120

ÍNDICE DAS TABELAS:

TABELA 1 : CARACTERÍSTICAS DE CRESCIMENTO EPITAXIAL DA AMOSTRA BH0409.	30
TABELA 2 : CARACTERÍSTICAS DE CRESCIMENTO EPITAXIAL DA AMOSTRA BH0418	30
TABELA 3 : CARACTERÍSTICAS DE CRESCIMENTO EPITAXIAL DA AMOSTRA BH0419	31
TABELA 4: ACOPLAMENTO RUSSELL SAUNDERS (J-J) – NOMENCLATURA.	58
TABELA 5: FE:N-GAAs (BH0419) - ÁREA NORMALIZADA X COBERTURA PARA GA3D, AS3D E FE3P.	68
TABELA 6: RESULTADOS: FE:GAAs (BH0419) - POSIÇÃO X COBERTURA PARA GA3D, AS3D E FE3P.	69
TABELA 7: RESULTADOS: FE:GAAs (BH0419) - LARGURA X COBERTURA PARA GA3D, AS3D E FE3P	69
TABELA 8: RESULTADOS. FE:CS:N-GAAs (BH0418) - ÁREA NORMALIZADA X COBERTURA PARA PRINCIPAIS PICOS.	87
TABELA 9: RESULTADOS. FE:CS:N-GAAs (BH0418) - POSIÇÃO X COBERTURA PARA OS PRINCIPAIS PICOS.	87
TABELA 10: RESULTADOS. FE:CS:N-GAAs (BH0418) - LARGURA X COBERTURA PARA PRINCIPAIS PICOS.	88
TABELA 11 RESULTADOS. FE:CS:N-GAAs (BH0418) – CORRENTE DE SUBSTRATO X COBERTURA METÁLICA.	92
TABELA 12: RESULTADOS. FE:CS:NP-GAAs (BH0409) – ÁREA NORMALIZADA X COBERTURA PARA PRINCIPAIS PICOS.	103
TABELA 13: RESULTADOS. FE:CS:NP-GAAs (BH0409) – POSIÇÃO X COBERTURA PARA PRINCIPAIS PICOS.	103
TABELA 14: RESULTADOS. FE:CS:NP-GAAs (BH0409) – LARGURA X COBERTURA PARA PRINCIPAIS PICOS.	104
TABELA 15: SEÇÃO DE CHOQUE DE FOTOIONIZAÇÃO PARA $h\nu = 1254\text{eV}$	115
TABELA 16: SEÇÕES DE CHOQUE DE INTERESSE E FATORES DE NORMALIZAÇÃO.	116



I - INTRODUÇÃO

I - 1 Motivação

“... Em qualquer caso parecia um absurdo. Goudsmit e eu sentimos que seria melhor não publicar nada no momento. Mas quando dissemos isto a Ehrenfest, ele respondeu: ‘ Já mandei o artigo de vocês há muito tempo. Vocês são suficientemente jovens para se permitirem algumas imprudências!’ ” (Uhlenbeck)¹

Quando Goudsmit e Uhlenbeck propuseram a existência do spin eletrônico em 1925, era notório que não tinham a mínima noção das conseqüências que a descoberta desta singela característica intrínseca, hoje sabida ser uma característica não só eletrônica mas também das demais partículas físicas, acarretaria. Oitenta anos após a ingênua imprudência, uma simples busca na literatura retorna inumeráveis artigos experimentais e teóricos onde o spin assume o papel de alicerce fundamental. Tantas foram as conseqüências que uma nova área científica específica é hoje uma realidade: a Spintrônica².

O spin eletrônico adicionou ao mecanismo eletrodinâmico até então conhecido um grau de liberdade a mais que pode eventualmente ser explorado tanto no transporte como no processamento ou armazenamento de informações, sendo este o objetivo da Spintrônica. O desenvolvimento de dispositivos capazes de produzir, transportar e sustentar correntes eletrônicas spin-polarizadas é vital quando se fala de Spintrônica, e pesquisas na área estão a pleno vapor. Os primeiros candidatos estudados foram, e ainda o são, dispositivos incluindo um contato de um material ferromagnético, tal como o Ferro. Outras possibilidades exploram o uso de semicondutores magnéticos, tais como o GaMnAs².

Uma possibilidade para a produção e manuseio de correntes spin-polarizadas decorre de considerações sobre existência da interação spin-órbita e de seus efeitos nas estruturas eletrônicas dos sólidos cristalinos. A interação spin-órbita reflete o fato dos elétrons, quando em átomos ou em sólidos, sentirem a presença de campos gerados pelos demais constituintes do átomo ou do sólido, campos estes que dependem, entre outros, das órbitas* dos próprios elétrons. Níveis energéticos antes não degenerados podem revelar-se em realidade degenerados em energia quando se considera o spin e a interação spin-órbita, e têm quase sempre essas degenerescências levantadas pelo mesmo motivo. As regras de seleção para transições entre estados eletrônicos diferentes também se modificam e passam a depender dos estados quânticos de spin das partículas envolvidas. Utilizando o processo de excitação e níveis de energia adequadamente escolhidos, podemos colocar estas novas regras de seleção a nosso favor e promover as transições de elétrons com determinada polarização em spin de um estado inicial para um estado final antes desocupado, ficando as transições de elétrons com estados complementares† em spin inibidas graças às regras de seleção. Assim procedendo, teremos o estado final ocupado por elétrons igualmente spin orientados. Se este estado final corresponder à banda energética de condução de um semicondutor, por exemplo, correntes spin-polarizadas podem em princípio ser produzidas e extraídas deste material. Teremos uma fonte de elétrons spin-polarizados, como desejado.

* O termo “órbita(s)” decorre de uma abordagem semiclássica. Os termos “orbital” e “estado quântico” são certamente mais adequados em uma abordagem quântica.

† Lembre que o elétron tem número quântico principal de spin $S = 1/2$, e tem portanto os seguintes números quânticos secundários: $m_s = +1/2$ ou $m_s = -1/2$.



Representantes do grupo dos semicondutores III-V[‡], como o Arseneto de Gálio (GaAs)³, semicondutor mais usado na optoeletrônica atualmente, têm estruturas eletrônicas que satisfazem as condições impostas no parágrafo anterior. Através de excitação com luz circularmente polarizada⁴ podemos popular a banda de condução do semicondutor GaAs[§] com elétrons spin-polarizados, e produzir uma fonte de elétrons spin-polarizados de considerável eficiência⁵. Processos de ativação da superfície com elementos alcalinos, por exemplo, com Césio e/ou seus óxidos, podem melhorar consideravelmente, se o destino final for o vácuo, a extração de elétrons deste cristal, graças a um fenômeno conhecido na literatura como Eletroafinidade Negativa, que será apresentado em detalhe mais a frente. As superfícies dos filamentos ou dos cátodos das antigas válvulas eletrônicas já recebiam tratamento superficial para melhorar a eficiência na emissão de elétrons do elemento catódico aquecido para o vácuo.

A extração de elétrons spin-polarizados do material para o vácuo não satisfaz as exigências da Spintrônica. Componentes de estado sólido não operam em vácuo e as válvulas eletrônicas há muito estão superadas por estes. Decorre que injetar elétrons spin-polarizados, oriundos de uma fonte como o semicondutor GaAs, por exemplo, em um material condutor, caracterizando um contato elétrico, assume um papel importante na área.

As tentativas até agora realizadas nessa direção não foram bem sucedidas. Ao depositarmos Fe sobre GaAs, uma corrente com grau de polarização em spin^{**} superior a 40% produzida no semicondutor, ao ser injetada no filme de Fe, perde praticamente toda a sua polarização, ficando reduzida a cerca de 2%⁶. Na região entre os dois materiais supostamente^{††} e^{7,8,9} forma-se uma região magneticamente morta atribuída a um composto não magnético formado por Ferro e Arsênio que destrói a polarização em spin dos elétrons que a atravessam.

Surgiu então a idéia de explorarmos a capacidade do Cs em baixar a função trabalho do GaAs, colocando-o na interface do semicondutor com o metal do contato. Escolhemos no caso o Fe, que atuaria no dispositivo como filtro polarizador de spin. Assim o conhecimento do que ocorre metalurgicamente na interface é essencial para a determinação da existência ou não de camadas intermediárias que perturbem o fluxo spin-polarizado. Com isso em mente, preparamos filmes de Fe:Cs:GaAs e os estudamos in-situ por Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X.

[‡] Os semicondutores do grupo III-V são os semicondutores formados pela ligação de um elemento da coluna III-A da tabela periódica com um elemento da coluna V-A, a exemplo: GaAs, InAs, InSb.

[§] Um bom artigo que enfoca o Arseneto de Gálio como fonte de elétrons spin-polarizados, comparando-o com outras fontes similares disponíveis e abordando, entre outros, a natureza das regras de seleção e da estrutura de bandas deste cristal, bem como a ativação de sua superfície por Césio, pode ser encontrado na referência 5.

^{**} O grau de polarização eletrônico é definido como a razão entre a diferença e a soma do número de elétrons com polarização $m_s = +1/2$ e do número de elétrons com polarização $m_s = -1/2$, respectivamente.

^{††} Conforme discutido por Zhang et al. (7), há controvérsias quanto à existência de uma camada magneticamente morta (8), mas a existência de reações entre o Ferro e o Arseneto de Gálio bem como a existência de um ou mais planos magneticamente mortos já está bem aceita (9).



I - 2 O sistema Cs:GaAs

No século passado a consolidação dos componentes de estado sólido como o coração dos equipamentos eletrônicos levou às prateleiras dos museus a tecnologia precedente dos componentes a vácuo. Os enormes esforços empregados no desenvolvimento e aperfeiçoamento desta superada tecnologia rapidamente foram, em virtude de sua inviabilidade econômica e do desuso desta tecnologia em nossa atual sociedade, “esquecidos”. Mesmo os bons e velhos cinescópios, empregados largamente ainda hoje em aparelhos de televisão, monitores de vídeo, e outros, têm agora os seus dias contados, graças à invenção e aprimoramento das telas de cristal líquido, já disponíveis no mercado a preços cada vez mais acessíveis.

A deposição de Césio e outros metais alcalinos sobre superfícies, com o intuito de ativá-las, possibilitando uma melhora considerável na emissão de elétrons por essas superfícies quando aquecidas, herança dos esforços empregados ainda na era das válvulas, ganhou renovada importância com o advento recente da Spintrônica.

Despontando como eficiente sistema de produção de elétrons spin polarizados, a deposição de Césio sobre cristais semicondutores da família III-V, com destaque para o Arseneto de Gálio, é conhecida já há algumas dezenas de anos. A verificação experimental de que finas camadas de Césio praticamente não afetam o grau de polarização em spin de correntes oriundas do cristal semicondutor, associada à verificação experimental de que o Césio, e seus óxidos, têm a capacidade de reduzir drasticamente a função trabalho^{‡‡,10,11} do sistema bem como de produzir uma eletroafinidade negativa (NEA)^{12, 5}, e em consequência aumentar a intensidade da corrente emitida por este cristal sob condições adequadas de excitação, estimularam muito os estudos desse sistema. A possibilidade de produção de uma fonte de elétrons spin polarizados barata e de alta eficiência foi claramente demonstrada, e esse dispositivo é usado como fonte de corrente spin polarizada em experimentos de espalhamento eletrônico com resolução de spin¹².

O Arseneto de Gálio é um material semicondutor composto por átomos de Gálio e Arsênio, em uma estrutura cristalina pertencente ao grupo cristalográfico das redes cúbicas. Os átomos de Arsênio encontram-se dispostos formando uma rede cúbica de face centrada, o mesmo ocorrendo para os átomos de Gálio. As duas redes se interpõem, com a origem de uma delas deslocada de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ do parâmetro de rede da origem da outra, compondo uma estrutura com célula unitária similar à mostrada na Figura 1.

^{‡‡} Os conceitos de função trabalho, de eletroafinidade, e de outros termos comuns em espectroscopia podem ser encontrados no capítulo III - pág. 42.

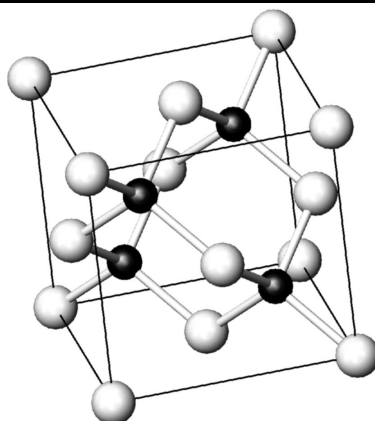


Figura 1: Célula unitária para o Arseneto de Gálio. As esferas não representam os raios atômicos. Elas representam apenas as posições dos dois diferentes tipos de átomos na rede, intercambiáveis na figura. [13]

O sistema de coordenadas adequado para descrever tal rede é o sistema cúbico, com a direção dos eixos principais ao longo de suas arestas. Assim sendo, a direção [100] corresponde a uma direção paralela ao longo do convencional eixo X, [010] ao longo de Y e [001] ao longo de Z. Os planos (100) são planos que têm por normal a direção [100], e os planos (110) correspondem aos planos que têm por normal a direção [110]. Repare que planos da família {100}, podem determinar sobre a estrutura cristalina, assumida uma estrutura ideal e não relaxada, planos contendo apenas átomos de Gálio, ou deslocando-se para o plano imediatamente anterior ou posterior na direção normal, planos contendo apenas átomos de Arsênio. É comum o uso dos termos “terminado em Arsênio” ou “rico em Arsênio” e “terminado em Gálio” ou “rico em Gálio” para enfatizar a preponderância, mesmo para superfícies reconstruídas, de um dos átomos sobre o outro, na superfície. Repare que o mesmo não ocorre para os planos da família {110}. Para esta família de planos, temos a presença simultânea de átomos de Gálio e de átomos de Arsênio no plano considerado.

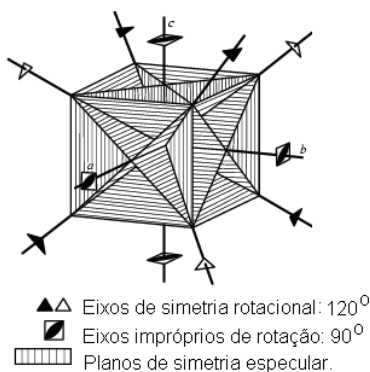


Figura 2: Operações de simetria para a célula do Arseneto de Gálio. Os dois diferentes triângulos indicam a não equivalência destes e dos respectivos eixos. [13]

As propriedades de simetria dessa rede, com destaque para a ausência de centro de inversão, a existência de três eixos de rotação de 120 graus, quatro eixos de rotação impróprios^{§§}

^{§§} Uma rotação imprópria consiste em uma operação de rotação imediatamente seguida de uma operação de inversão.



de 90 graus e planos de simetria especular permitem classificá-la como uma rede pertencente ao grupo de espaço F -43m.

A maioria dos possíveis enfoques sobre o sistema Cs:GaAs foram direcionados ao estudo das propriedades spin emissivas deste, em particular sobre faces (110) do cristal citado, dada a facilidade de obtenção desta superfície mediante clivagem. A clivagem de cristais em pontos favorecidos pela estrutura é uma excelente maneira de se obter superfícies limpas e com baixa densidade de defeitos. Estudos considerando deposições em substratos com outras orientações de superfície são menos freqüentes, mesmo para superfícies de grande interesse tecnológico e de fácil crescimento epitaxial, como, por exemplo, a superfície (100). Para esta superfície, dos poucos trabalhos publicados, a maioria refere-se a superfícies terminadas por átomos de Gálio (superfícies ricas em Gálio).

As características físicas e químicas da interface adsorbato/substrato dependem fortemente das condições de crescimento e das condições da superfície dos substratos. Superfícies rugosas, com impurezas ou contaminantes, podem alterar consideravelmente os resultados. As superfícies facilmente obtidas mediante clivagem são as mais estudadas, seguidas das que permitem crescimento epitaxial. O crescimento epitaxial possibilita a obtenção, in situ, de superfícies praticamente planas e sem defeitos, similares às clivadas. Superfícies limpas e passivadas quimicamente são também empregadas, mas a qualidade destas é seguramente inferior à das anteriores.

A metalurgia da região fronteira entre o Césio e o cristal de Arseneto de Gálio foi estudada de maneira direta, utilizando-se para tal técnicas de produção de imagens em escala atômica como a Microscopia por Tunelamento, apenas para a superfície (110)¹⁴ do cristal semicondutor em consideração. É sabido, entretanto, através de resultados obtidos por outras técnicas, que o Césio não reage individualmente com os átomos dos elementos da superfície do Arseneto de Gálio (100). A adesão do Césio à superfície se faz mediante estados eletrônicos com densidades eletrônicas dispersas sobre a superfície, e cálculos de primeiros princípios predizem, em concordância com dados experimentais, que a própria morfologia inicial da superfície do substrato, em particular para a face 100, sofre mínimas alterações quando da deposição de Césio¹⁵. Mesmo não sendo por reação átomo a átomo, as propriedades do sistema, em particular as ligadas à emissão de elétrons, refletem o comportamento químico dos componentes envolvidos. A existência de compostos entre Gálio e Césio é conhecida, mas a existência de compostos entre Arsênio e Césio não¹⁶. Este fato, mantidas as devidas restrições, fornece um indício da preferência dos átomos de Césio por sítios contendo Gálio, verificável em praticamente todos os trabalhos encontrados na literatura.

Para a face (100) terminada em Arsênio, a deposição de Césio faz-se mediante o estabelecimento de estados eletrônicos de superfície, onde a densidade eletrônica ou mostra-se consideravelmente alta sobre os átomos de Gálio da superfície envolvidos na ligação, neste caso havendo uma considerável transferência de carga do átomo de Césio para a superfície, ou sobre os dímeros de Arsênio existentes na superfície em função de sua reconstrução, havendo neste caso uma transferência bem menor de carga entre os átomos de Césio e a superfície. A considerável transferência de carga, estimada em $-0,75e$, sendo e a carga fundamental, do átomo de Césio para a superfície, faz com que surja na superfície um dipolo elétrico orientado para fora da superfície¹⁵. Os dipolos elétricos estabelecidos na superfície são os responsáveis pelo estabelecimento de uma eletroafinidade^{‡‡} negativa (NEA), pela redução da função trabalho e pelas propriedades eletroemissivas deste sistema.

Fatores importantes na morfologia do sistema são também a terminação atômica e a reconstrução inicial do substrato semicondutor. Para as faces (100), sabe-se que a deposição de



Césio sobre superfícies terminadas em Gálio satura após a deposição de uma quantidade de Césio, estimada em cerca de uma monocamada atômica, suficiente para cobrir a superfície¹⁷. Nos estágios iniciais da deposição o coeficiente de adesão dos átomos de Césio à superfície é igual a um, indicando a adesão inicial de todos os átomos que atingem a superfície. Com a evolução da cobertura, após metade dos sítios disponíveis estarem cobertos por Césio, as conseqüências de uma redução brusca no fator de adesão por um fator 1/2 ou até menor podem ser observadas nos dados experimentalmente obtidos¹⁷. O coeficiente de adesão mostra-se nulo com a cobertura completa de todos os sítios e não mais do que se convencionou ser uma camada atômica pode ser crescida sobre o substrato. Os poucos trabalhos disponíveis para superfícies terminadas em Arsênio^{15,18} não fazem menção ao coeficiente de adesão ou à possibilidade do crescimento de um filme espesso de Césio sobre a superfície, restringindo-se normalmente aos estágios iniciais da deposição.

I - 3 O sistema Fe:GaAs

O cenário para a deposição de ferro sobre GaAs é um pouco diferente do encontrado para césio sobre GaAs. Estudos com variados enfoques, como as características spin eletrônicas do sistema, a morfologia e as propriedades de crescimento deste metal sobre o substrato são disponíveis. A primeira diferença reside no potencial que o Fe possui em romper as ligações Ga-As e estabelecer forte ligação com o último elemento. Compostos de Fe e Ga, bem como de Fe e As são conhecidos, sendo os compostos entre Fe e As energeticamente mais favoráveis do que compostos de Fe e Ga. A deposição de Fe sobre o cristal GaAs, diferentemente do Cs portanto, implica em reações químicas e no estabelecimento de uma camada reagida na região de fronteira entre o cristal e o material em deposição.

Ao contrário do que indicaria um raciocínio não cauteloso, o cristal de GaAs não é completamente dissolvido pela deposição, na superfície, de uma quantidade de Fe suficiente para fazê-lo. Graças à natureza da ligação entre o Ferro e o Arsênio, a mobilidade do Fe neste sistema é muito reduzida, o que impede que o cristal seja inteiramente dissolvido por deposições cada vez maiores de Ferro. Sabe-se, ao contrário, que o Ferro cresce epitaxialmente sobre as faces principais (110) e (100) do Arseneto de Gálio, em particular pelo fato do Ferro, em sua estrutura mais estável (cúbica de corpo centrado), possuir um parâmetro de rede praticamente idêntico à metade do valor do parâmetro de rede do GaAs¹⁹. As características das redes e a relação dos parâmetros de rede permitem que a estrutura do Ferro ajuste-se perfeitamente sobre a superfície do substrato cristalino²². Sabe-se que, para deposições à temperatura ambiente, a camada reagida é estreita. A substituição do Gálio pelo Ferro na estrutura é acompanhada pela permanência, intersticial, do Gálio na rede do semicondutor.

Sabe-se também que a segregação de uma capa de Arsênio, ou com menor vantagem energética, de uma capa de Gálio, à superfície do filme de Ferro em crescimento, permite a formação de um sistema mais estável do que o sistema onde não há uma capa de um destes elementos na superfície^{20,9}.

Os átomos de Ferro, pelo menos à temperatura ambiente, preferem ligar-se, conforme visto, com átomos de Arsênio. Estudos do crescimento deste metal sobre substratos de GaAs (100) com superfícies terminadas em Gálio e com superfícies terminadas em Arsênio revelam que, na temperatura ambiente, a região de fronteira é morfologicamente abrupta. Em ambos os sistemas a primeira camada de átomos de Ferro encontrada sobre o substrato estará sobre uma camada de Arsênio. Sobreposta a esta camada de Ferro existirá uma segunda camada de Arsênio



e, na superfície da camada reagida, camadas contínuas de átomos de Ferro. Gálio intersticial será encontrado na estrutura Fe-As estabelecendo uma “ligação extra” entre os átomos de As de camadas adjacentes^{21,22,23}.

A existência de uma camada magneticamente inativa na região de fronteira entre o Ferro e o Arseneto de Gálio pode agora ser considerada. Ligados quimicamente a átomos de Arsênio, os átomos de Ferro possuirão momentos magnéticos que dependerão do número de coordenação, ou seja, do número de vizinhos As. O momento magnético do átomo de Ferro ligado em Arsênios diminui consideravelmente quando comparado ao momento magnético do átomo de Ferro em uma estrutura Ferro puro. Para números de coordenação maiores ou iguais a dois os átomos possuem momentos magnéticos desprezíveis²⁴. O estabelecimento e a evolução das propriedades magnéticas do filme de Ferro em crescimento foram o enfoque de vários trabalhos, principalmente em superfícies terminadas em Gálio. Nestes casos, para as primeiras monocamadas de Ferro, o filme mostra-se magneticamente inativo. Com o aumento da espessura de Ferro depositada, o filme evolui para uma fase superparamagnética à medida que ilhas de Ferro crescem e, por fim, para a fase ferromagnética propriamente dita, após o coalescimento total das ilhas de Ferro²⁵. Anisotropias magnéticas também são relatadas.

A baixa injeção de elétrons spin polarizados, verificada experimentalmente para o caso aqui considerado, é atribuída por muitos autores, apesar de ainda não muito bem compreendida, à camada reagida que se forma na região de fronteira dos dois sólidos. Em realidade a experiência mostra que esta camada não apenas é magneticamente inativa, no sentido de não ser magnética, como, em verdade, também magneticamente morta, no sentido de que, ao passarem por esta região, os elétrons têm a sua polarização em spin destruída. Esta intrigante camada reagida motivou, mesmo que o enfoque não fosse diretamente a spintrônica, a tentativa de se depositar, entre o Ferro e o Arseneto de Gálio, uma camada de material diferente, a fim de reduzir a extensão da camada reagida considerada, sendo usado com relativo sucesso o Érbio²⁶.

Com exceção do caso de elemento de terra rara citado, nenhuma outra tentativa quanto à introdução de uma camada reativo-isolante no sistema Fe:GaAs pôde ser encontrada, mesmo ignorando-se o particular enfoque da transferência de corrente spin polarizada e o eventual uso de elementos alcalinos na camada reativo-isolante. A presença de um fino filme de Césio mediando a transferência de elétrons entre o cristal semiconductor e o metal magnético sem a destruição do grau de polarização em spin dos mesmos, juntamente com a eventual possibilidade desta camada vir a impedir o contato direto do Ferro com o cristal semiconductor, impedindo a formação da camada magneticamente morta e das já citadas conseqüências da existência desta, levou-nos a pesquisar tal sistema na literatura. Nada foi publicado sobre o sistema Fe:Cs:GaAs até o momento, sendo encontrada apenas uma citação quanto ao interesse pelo sistema²⁷. Antes de focar qualquer propriedade eletrônica ou magnética do referido sistema, faz-se necessário o estudo da metalurgia do sistema proposto, o qual nos propusemos a fazer neste trabalho.

II - ASPECTOS EXPERIMENTAIS

II - 1 Recursos Físicos

As amostras, em número de três, foram crescidas e analisadas no Laboratório de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE^{***}) do Departamento Física do Instituto de Ciências Exatas desta Universidade. Para produzi-las, lançamos mão dos recursos físicos ali instalados, como as câmaras de ultra alto vácuo indispensáveis ao desenvolvimento deste trabalho. Entretanto, apesar da satisfatória infra-estrutura já instalada, houve a necessidade de elaborar e implantar recursos extras especialmente destinados ao projeto, como uma fonte emissora de Césio, antes inexistente no Laboratório.

II - 1 - a O Sistema de Epitaxia.

No Laboratório de Epitaxia por Feixe Molecular encontram-se instaladas quatro câmaras^{28,29} de ultra alto vácuo configurando o sistema de epitaxia, acopladas de tal forma que se pode transferir, *in situ*, uma determinada amostra de uma câmara para a outra: câmara de introdução, câmara de armazenamento ou *buffer*, câmara de epitaxia e câmara de metalização. Cada câmara tem recursos e funções específicos.

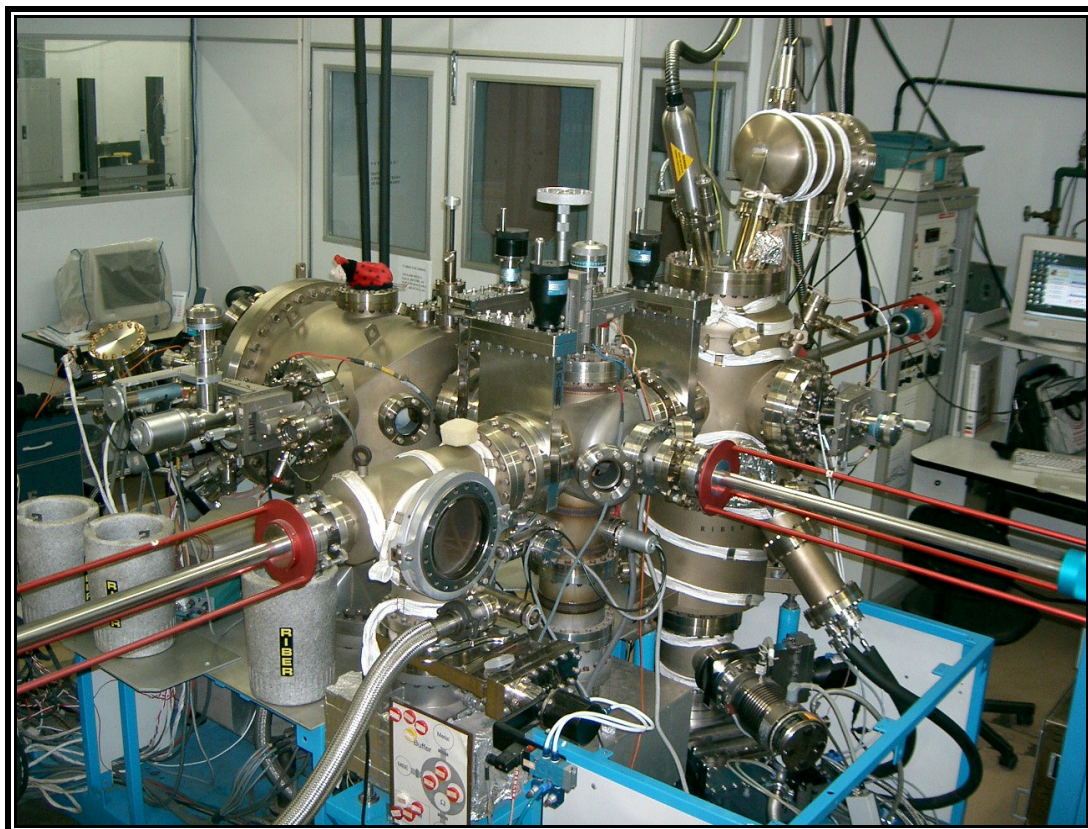


Figura 3: Visão geral do sistema de epitaxia.

^{***} Do correspondente em inglês: Molecular Beam Epitaxy (MBE).

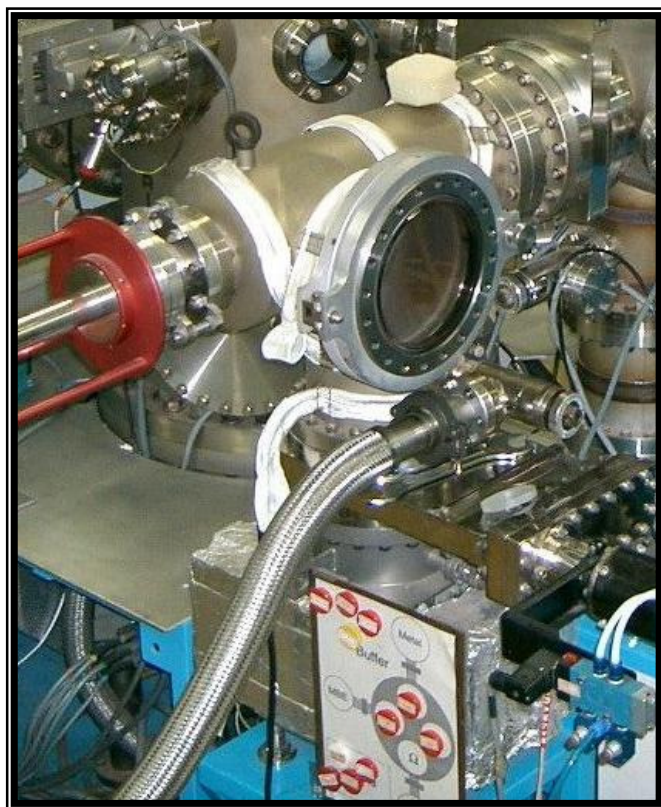


Figura 4: Câmara de Introdução.

Sua função, como o nome diz, é armazenar e permitir o intercâmbio de amostras entre as outras três câmaras, e também isolar uma dada câmara das outras. Possui seu próprio^{†††} sistema de produção de vácuo, e a pressão de base é da ordem de 10^{-10} torr.

A câmara MBE^{†††}, mostrada na Figura 6, é composta de seu sistema de bombeamento (iônica e sublimação de Ti), um criopainel interno, um flange com as células de efusão e obturadores, o manipulador de amostras (com estágio de aquecimento e medidor integrado de fluxo), sistema de difração de elétrons e analisador quadripolar de massas. São presentes células de efusão de Ga, Al, In e Si, uma célula “cracker” de As e uma célula de sublimação de carbono.

Figura 5: Câmara de Armazenamento.



A Figura 3 mostra uma visão geral do sistema de epitaxia, composto das quatro câmaras. A Figura 4 mostra a câmara de introdução em detalhe. Essa câmara é inicialmente bombeada da atmosfera até cerca de 10^{-4} torr por um sistema combinado de bomba de membrana e criossorção, e posteriormente por uma bomba iônica até 10^{-7} torr, quando é então possível abrir a válvula de gaveta que a separa da câmara *buffer*, e fazer a transferência da amostra.

A Figura 5 mostra a câmara de armazenamento ou *buffer*, que comunica-se com a Câmara de Introdução, com a Câmara de Epitaxia por Feixe Molecular (câmara MBE) e a câmara de metalização (Câmara “Metal”). Nesta câmara de armazenamento temos um suporte giratório que suporta simultaneamente quatro porta-amostras.

^{†††} Bomba iônica e bomba de sublimação de Titânio.

^{†††} Câmara ISA RIBER modelo MBE 2300 P DELTA.

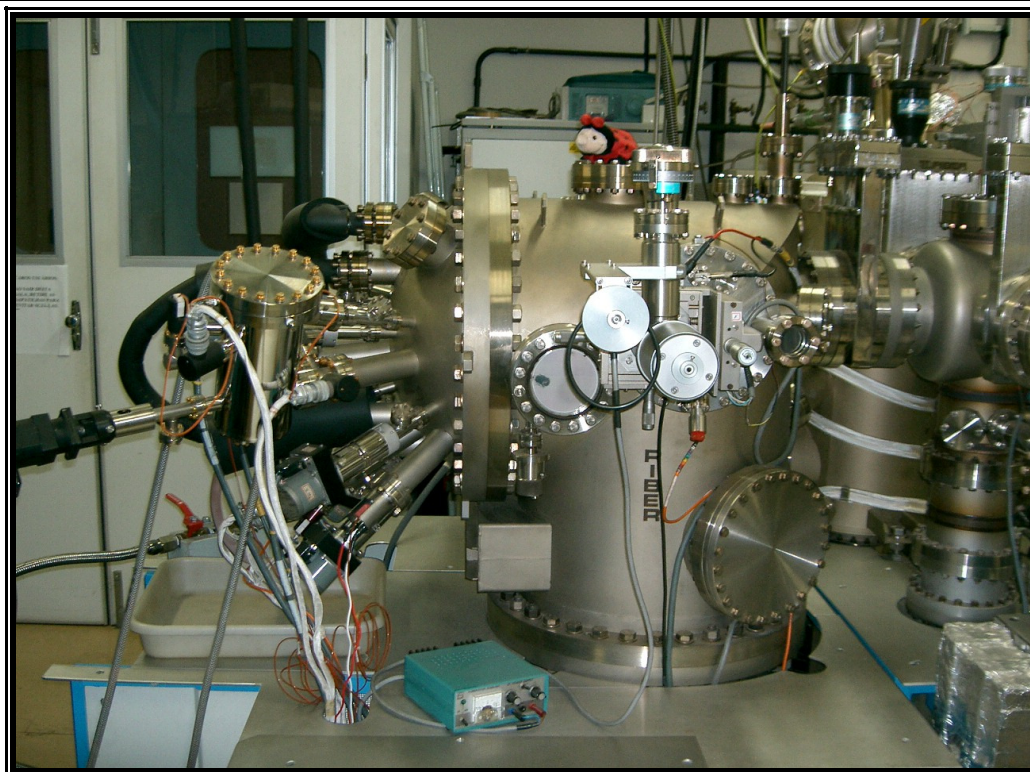


Figura 6: Câmara de Epitaxia por Feixe Molecular.

A Figura 7 mostra a câmara de metalização, ou câmara “Metal”. Esta é a câmara onde ocorreram as deposições de Cs e Fe, e onde foram feitas as experiências de fotoemissão. Trata-se de um cilindro verticalmente disposto contendo na parte inferior seu sistema de bombeamento, na parte intermediária as facilidades de deposição de filmes, o manipulador, a vara de transferência, um canhão de elétrons e uma tela fluorescente utilizados em experimentos de difração de elétrons refletidos de alta energia (RHEED), e na parte superior o sistema de espectroscopia de fotoelétrons.

O sistema de bombeamento é composto de uma bomba criogênica de ciclo fechado de He CTI CT8F e de uma bomba turbomolecular Balzers TPU180H. Cada bomba tem sua válvula de gaveta com acionamento eletropneumático. Na câmara estão montados um evaporador a feixe de elétrons, uma balança de quartzo e a célula de Cs. A carga para evaporação de Fe, colocada no cadinho resfriado a água do evaporador a feixe de elétrons, era de Fe 5N (99,999%). Com o canhão operando com uma corrente de filamento de 17A, obtivemos uma corrente de termoemissão em torno de 30mA e, considerando-se a diferença de potencial de 10KV existente entre o filamento e o ânodo acelerador, obteve-se uma taxa de transferência de energia para o Ferro no cadinho em torno de 300 W. O evaporador a feixe de elétrons dispunha também de um obturador acionado eletropneumáticamente. A balança de quartzo pode atuar em *loop* com o evaporador a feixe de elétrons. Em experimentos anteriores³⁸ o fator de calibração geométrico foi determinado. Para nossos experimentos o “*loop*” foi desativado, e a atuação foi manual. Isso por estarmos interessados em deposições da ordem de fração de monocamada. O manipulador é o dispositivo que recebe o suporte de molibdênio onde são fixados os substratos, também conhecido como Molybloc. O manipulador permite que a amostra seja posicionada em X-Y-Z, e girada em torno de seu eixo X de tal forma a apontar a face da amostra para baixo (ângulo de elevação de 180^0 , medido em relação à vertical) em direção ao cadinho de Ferro, para a lateral

inferior (em um ângulo de elevação de 132°) na posição adequada para a deposição de Césio, ou a 90° , ficando a amostra apontada para a vara de transferência. Para um ângulo de elevação de 0° a amostra está voltada para cima, posição na qual a superfície da amostra tangencia uma abertura circular feita na chapa metálica que funciona como a tampa superior interna desta câmara. Essa abertura permite a exposição da amostra aos acessórios de análise montados na tampa superior da câmara. Esses acessórios são um analisador de energia de elétrons VG CLAM-2/1SU e uma fonte de raios-X VG XR3E2, de ânodo duplo (Mg e Al). Esses componentes configuram um Espectrômetro de Fotoelétrons de Raios X. Um obturador permite o fechamento da abertura circular, quando a amostra está voltada para baixo, a fim de evitar deposição indesejada de materiais no analisador e na fonte de raios-X, durante a evaporação no interior da câmara.

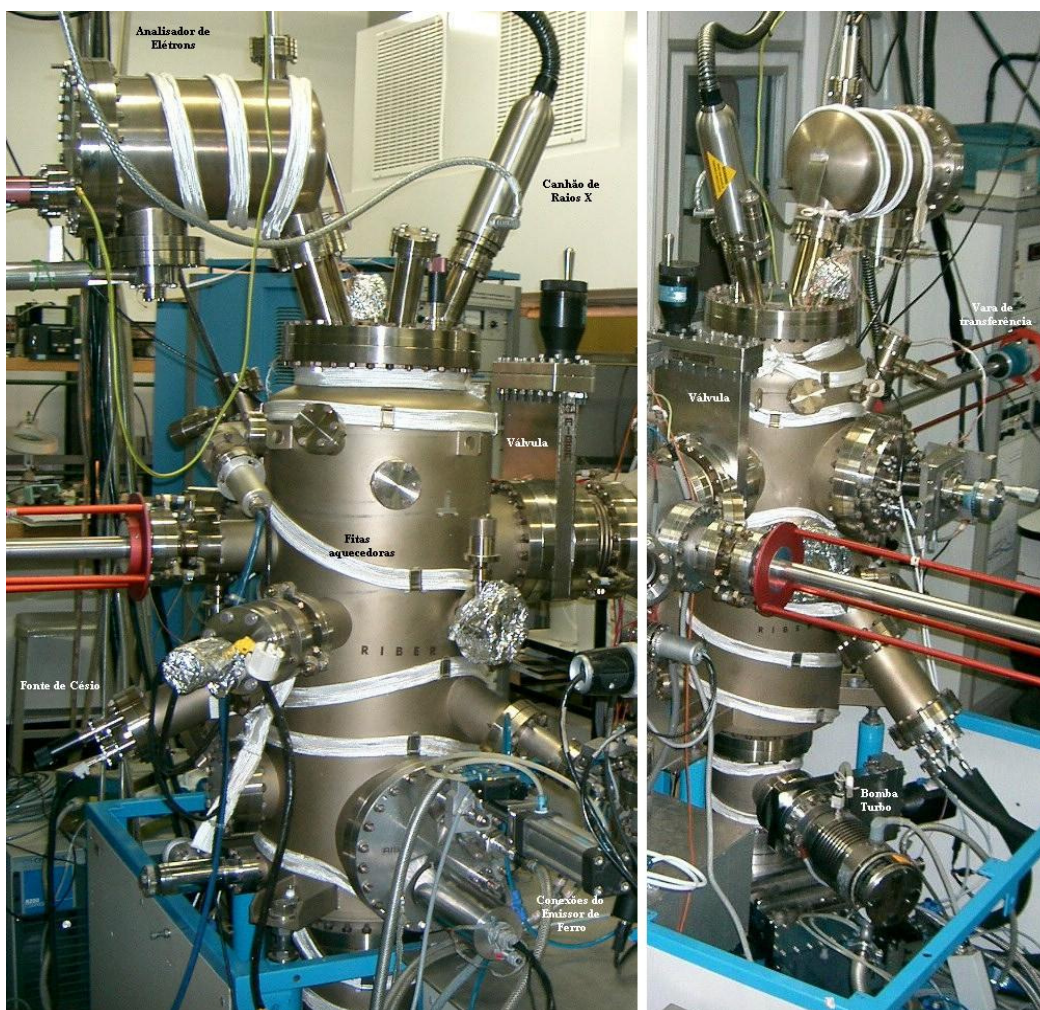


Figura 7: Câmara "Metal".

A pressão na câmara é medida por um medidor tipo Bayard-Alpert.

A fonte de Césio, consistindo de um emissor, seu obturador e uma estrutura suporte, todos montados em um flange CF63, foi instalada em uma das portas laterais disponíveis da câmara.

II - 2 A fonte de Césio

II - 2 - a O Emissor de Césio

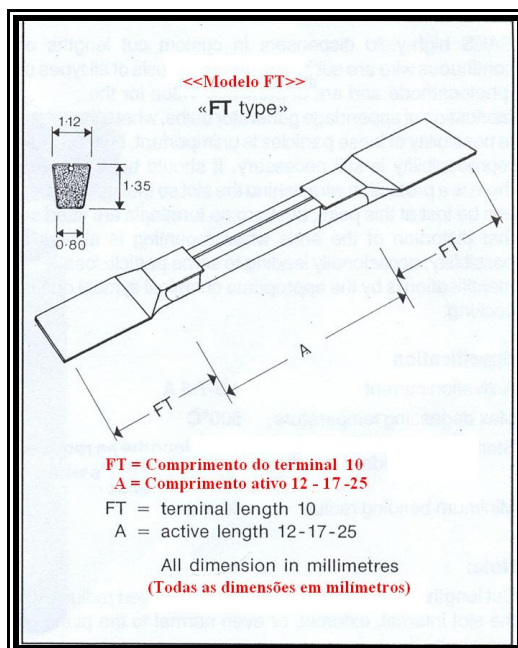


Figura 8: O Emissor de Césio SAES Getters. Figura extraída do manual do fabricante. As observações em vermelho são as traduções, para o português, dos termos originais, mantidos conforme encontrados no manual. [30]

Como fonte de Césio foi utilizado um emissor de Cs da firma SAES Getters S.p.A^{§§§}.

Os emissores de metais alcalinos produzidos por esta empresa – Césio (Cs), Potássio (K), Sódio (Na), Rubídio (Rb) e Lítio (Li) – segundo o manual³⁰, contêm em seu interior um cromato do referido metal com estrutura geral X_2CrO_4 , onde X representa o metal alcalino em questão. Contêm também uma liga redutora de Zircônio (Zr) e Alumínio (Al) na proporção de 84% de Zircônio e 16% de Alumínio. Tal liga recebe o nome St101 e tem, segundo o fabricante, considerando a sua função de agente redutor e o excesso desta na célula emissora, a capacidade de absorver irreversivelmente os gases quimicamente ativos produzidos durante a reação química de redução geradora do fluxo de Cs, prevenindo assim a contaminação do vapor alcalino desejado.

Os emissores são fornecidos em invólucros curvos ou lineares em diversos tamanhos. A Figura 8 esboça as características físicas do emissor linear utilizado. Observe a existência de um fino fio sobre a abertura emissora, útil para inibir a ejeção de partículas contaminantes durante o uso e impedir, antes do primeiro uso, a contaminação interna da célula por gases atmosféricos.

A firma fornecedora adota a seguinte codificação para identificar seus emissores lineares: metal alcalino / tipo / rendimento nominal / comprimento ativo / tipo de terminal.

Os emissores adquiridos são identificados como: Cs/NF/5.5/17/FT 10 + 10. Para estes emissores, o manual informa que a carga interna de Césio total corresponde a 7,3 mg do metal, e o emissor possui um limiar de emissão quando percorrido por uma corrente elétrica de $(4,7 \pm 0,2)A$.

^{§§§} SAES Getters S.p.A. Via Gallarate, 215 – 20151 - Milão, Itália.

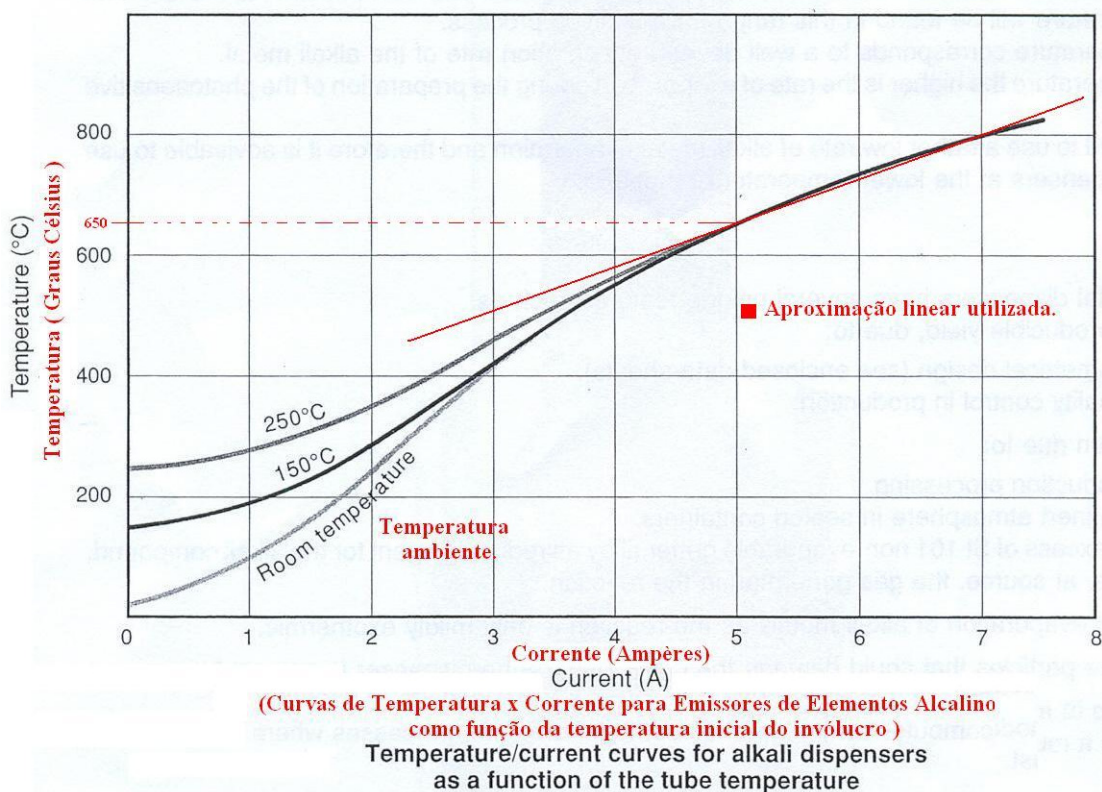


Figura 9: Temperatura X Corrente para Emissores SAES Getters. Figura extraída do manual do fabricante. As observações em vermelho são as traduções, para o português, dos termos originais, mantidos conforme encontrados no manual. Em vermelho vê-se também a aproximação linear citada no texto.^[30]

A Figura 9: Temperatura X Corrente para Emissores SAES Getters, e a Figura 10: Emissão x Tempo para Emissores de Césio SAES Getters, mostram dois gráficos, também extraídos do manual, como sendo curvas típicas para todos os emissores SAES.

Para deposição de Césio nas amostras produzidas utilizamos sempre uma corrente nominal de 6,5A, como será visto. Com esta informação podemos de antemão extrair algumas informações possivelmente úteis dos gráficos. Considerando-se os pontos (7A, 800°C) e (5A, 650°C), na região de trabalho, compreendida entre o limiar de emissão (4,7 A no nosso caso, o que, segundo a Figura 9, implica em uma temperatura T de aproximadamente de 630°C para o emissor) e o fim de escala do referido gráfico, vale a seguinte aproximação linear:

$$T = (75^{\circ}\text{C/A}) \cdot I + 275^{\circ}\text{C} \quad \text{Equação 1}$$

Na corrente de trabalho utilizada, a temperatura do emissor é portanto estimada em 762°C.

Outra informação relevante pode ser extraída do gráfico da Figura 10. Ele fornece a massa emitida por unidade de comprimento ativo no caso das células de Césio, em mg/cm, como função do tempo de funcionamento da mesma, considerando que a corrente através dela foi gradualmente aumentada, a uma taxa de 0,1 A/s, de zero até a corrente final de operação considerada (6,5 A ou 7,5 A) e então mantida constante nesse valor.

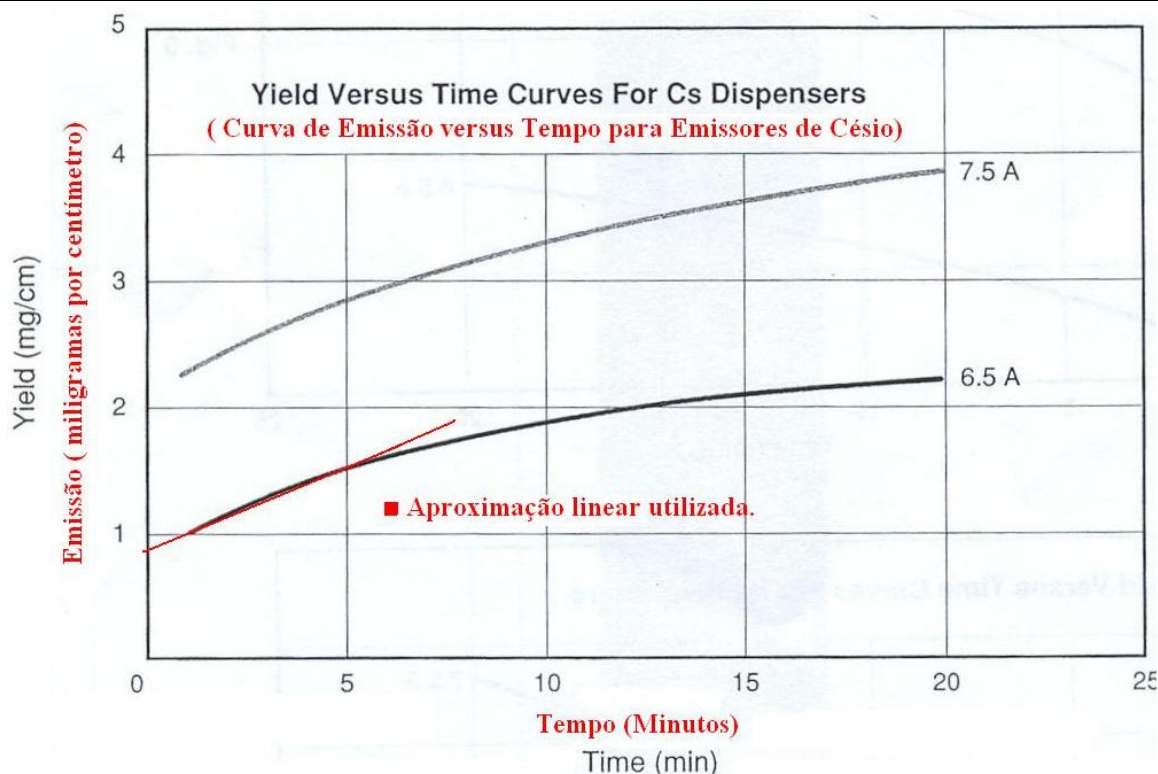


Figura 10: Emissão x Tempo para Emissores de Césio SAES Getters. Figura extraída do manual do fabricante. As observações em vermelho são as traduções, para o português, dos termos originais, mantidos conforme encontrados no manual. Em vermelho vê-se também a aproximação linear citada no texto. [30]

Considerando que na produção das amostras utilizou-se um emissor novo para cada amostra, e que o tempo acumulado de efetivo funcionamento do emissor, em realidade, nunca excedeu a seis minutos, podemos fazer a seguinte aproximação linear, considerando agora os pontos (1 min; 1 mg/cm) e (5 min; 1,5 mg/cm):

$$\tau/l = 0,125 \text{ mg}/(\text{cm}\cdot\text{min}) \quad \text{Equação 2}$$

sendo que

- τ é a taxa de emissão de massa do emissor,
- l é o comprimento efetivo do emissor.

Logo,

$$\tau/l = 0,208 \mu\text{g}/(\text{mm}\cdot\text{s}) \quad \text{Equação 3}$$

O nosso emissor tem um comprimento efetivo de emissão igual a 17 mm, e portanto $\tau = 3,542 \mu\text{g/s}$ para as condições de emissão utilizadas (6,5 A). Com esse valor de taxa de emissão estimamos o tempo necessário para a obtenção de uma camada atômica de Cs sobre a superfície alvo.

II - 2 - b Estimando a taxa de crescimento de Césio na amostra:

Dadas as dimensões e a geometria do sistema, consideramos o emissor de Césio como uma fonte pontual, emitindo em um ângulo sólido de 2π esferoradianos (um hemisfério). Assim sendo, a velocidade de crescimento da camada de césio sobre a amostra, para efeito dos cálculos

suposta cristalina, pode ser calculada determinando-se inicialmente a densidade superficial de átomos de céσιο determinada pelo emissor sobre a superfície da amostra e posteriormente comparando este valor com a densidade superficial típica da estrutura cristalina do Césio, levando-se em conta também a distância entre camadas monoatômicas para a referida estrutura.

A estrutura do Césio cristalino é uma estrutura cúbica de corpo centrado com parâmetro de rede $a = 6,05 \text{ \AA}$. Assim sendo, temos, na superfície $\{100\}$ da estrutura, uma densidade superficial igual a $1 \text{ sítio}/a^2$, ou seja, um átomo para cada $(6,05)^2 \text{ \AA}^2$. A distância entre planos nesta estrutura é $a/2$, ou seja, $3,025 \text{ \AA}$. A densidade citada é praticamente análoga à densidade de sítios disponíveis ao considerarmos os sete principais sítios $(T_3, d, T_2)^{20}$ para Cs existentes na superfície reconstruída GaAs(100) $\beta(2 \times 4)$.

A velocidade v_{Cs} de crescimento da camada de Césio é dada por:

$$v_{Cs} = \frac{\tau \cdot N \cdot a^2 \cdot (a/2)}{\Omega \cdot d^2 \cdot M} \quad \text{Equação 4}$$

onde τ é a taxa de emissão de massa do emissor, N é o Número de Avogrado ($N = 6,02 \cdot 10^{23}$ átomos/Mol), a é o parâmetro de rede da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado do Césio ($a = 6,05 \text{ \AA}$), M é a massa molar do Césio ($M = 132,9 \text{ g/Mol}$), Ω é o ângulo sólido subentendido na emissão do Césio (em nosso caso $\Omega = 2\pi \text{ sr}$), d é a distância entre o emissor e a superfície da amostra, no nosso caso $d = 16,5 \text{ cm}$.

Efetuada o cálculo teremos $v_{Cs} = 0,10 \text{ \AA/s}$, para as condições do nosso experimento. O tempo para se formar uma camada atômica é portanto estimado em 30 segundos, para um coeficiente de adesão igual a um.

II - 2 - c Construção da fonte de Césio:

A fonte de Cs consistiu de um passante elétrico de dois terminais CF19 (onde foi montado o emissor e um tubo de proteção) e de um passante de rotação CF19 onde foi montado um obturador. Ambos, o passante elétrico e o passante de rotação, foram montados em um flange CF63, conforme mostrado na Figura 11.

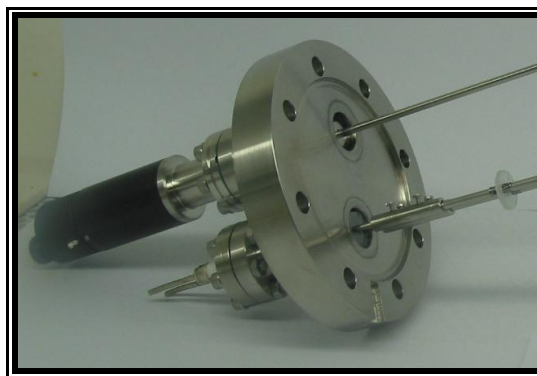


Figura 11: Flange CF63 com os passantes CF19, elétrico e de rotação, instalados.

Os terminais do passante elétrico foram estendidos de maneira a posicionar o emissor a 165 mm da amostra. Isso exigiu que isoladores fossem colocados nos terminais de forma a aumentar a sua rigidez mecânica. Fabricamos então isoladores de vidro, na forma de discos de 15 mm de diâmetro. Os discos possuem dois orifícios com o diâmetro dos terminais (2,5 mm ou 3,3 mm), e os distribuímos ao longo dos terminais, conforme mostrado na Figura 12.

Alguns comentários quanto à construção dos isoladores merecem ser feitos. Inicialmente tentamos produzi-los por estampagem com uma ferramenta aquecida até uma temperatura maior que o ponto de fusão do vidro. Essa ferramenta foi fabricada na forma de um vazador com dois pinos, que forneceriam um disco com os dois orifícios. Usamos para isso lâminas de microscópio de 1mm de espessura.

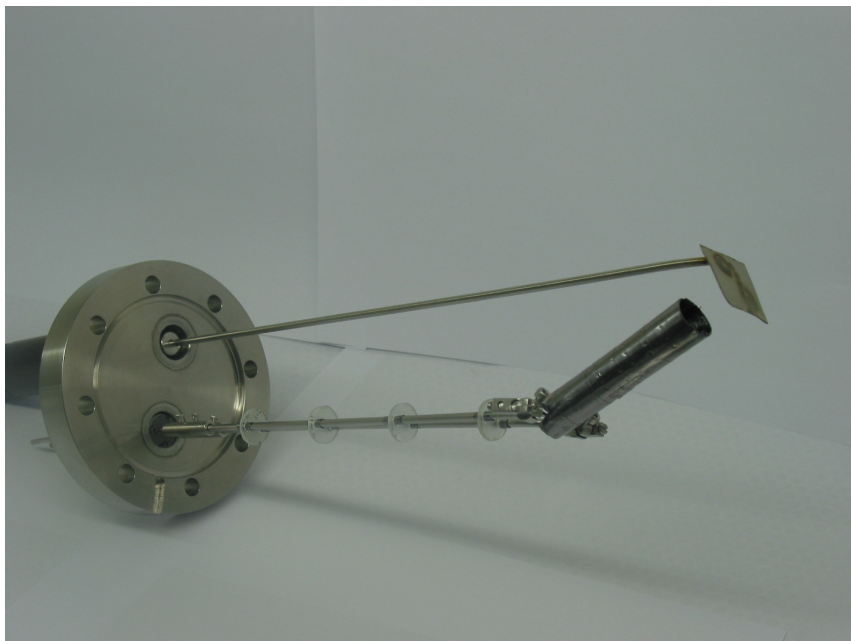


Figura 12: Fonte de Césio antes de sua instalação

Um copo com paredes finas (0,8 mm) e com as dimensões internas adequadas (14,5 mm de diâmetro) foi torneado, deixando-se em sua base um pequeno pino com 5 mm de diâmetro para que fosse possível prendê-lo ou segurá-lo com um alicate. Dois furos foram feitos na base deste molde em posições onde deveriam existir os furos nos isoladores, e dois pinos metálicos, ocos e com finíssimas paredes após o torneamento, foram fixados nestes furos de forma a terem suas bocas niveladas com a boca do molde. Com o maçarico e um bloco de cobre sobre material refratário, aquecemos a lâmina de vidro até esta assumir um estado pastoso. Com o molde preaquecido (vermelho incandescente), carimbamos a lâmina, que ao término do processo ficou com um furo redondo. Um disco de vidro, já com os dois furos para a passagem dos condutores, ficou interno ao molde.

Fizemos o disco separador, mas esta técnica entretanto não resolveu o problema, dado o fato de que não conseguimos remover o isolador intacto do molde. Com o disco em estado pastoso, não conseguíamos forçá-lo a sair do molde sem deformá-lo destrutivamente. Deixando-se o molde esfriar, devido à diferença entre os coeficientes de dilatação dos dois materiais, o disco acabava rigidamente preso ao molde, quebrando quando tentávamos removê-lo.

Resolvemos então fabricar os isoladores por erosão. Aproveitamos o molde já mencionado retirando os pinos internos. Esse copo metálico foi fixado em uma furadeira de pedestal. Usando uma rotação baixa (~45 rpm), pó esmeril 200, e o vidro fixado em um substrato de madeira com cianoacrilato, cortamos os discos de vidro. No entanto passamos a trabalhar com lâminas de 2 mm de espessura, pois os discos de 1mm são demasiadamente frágeis. Cada disco consumiu entre quarenta e quarenta e cinco minutos para ser feito. Os furos nos discos de vidro, para a passagem dos condutores, foram feitos com o auxílio de uma broca diamantada de 2,5 mm

de diâmetro própria para este fim e de uma furadeira de maior rotação. Os discos foram removidos do suporte de madeira com acetona.

O passo seguinte foi providenciar o mecanismo de suporte do Emissor de Césio. Este mecanismo deveria facultar um grau de liberdade rotacional polar para a direção de emissão de césio em relação ao eixo vertical da câmara quando a fonte estivesse instalada. Este grau de rotação fez-se necessário para permitir o prévio ajuste do adequado alinhamento entre a direção principal de emissão do Emissor de Césio e a direção perpendicular à superfície da amostra quando esta estivesse corretamente posicionada para receber as deposições de Césio. O mecanismo deveria suportar não só o Emissor mas também um tubo guia de emissão cujas funções seriam a de restringir o ângulo sólido de evaporação do Emissor ao necessário para o bombardeamento apenas da amostra e não de demais áreas ou equipamentos instalados no interior da câmara, e também a de permitir a obturação de emissão através de uma tampa móvel controlada pelo passante mecânico antes citado, conforme mostrado na Figura 13.

A fixação deste tubo ao mecanismo deveria ser feita junto ao fixador do Emissor, de forma a garantir a imobilidade relativa entre estes dois elementos, dada a necessidade de que o eixo do tubo seja sempre coincidente à direção principal de emissão de Césio. Depois de projetado, o mecanismo foi construído na oficina mecânica, mas o suporte do tubo e o próprio tubo tiveram que ser manufaturados, como veremos.

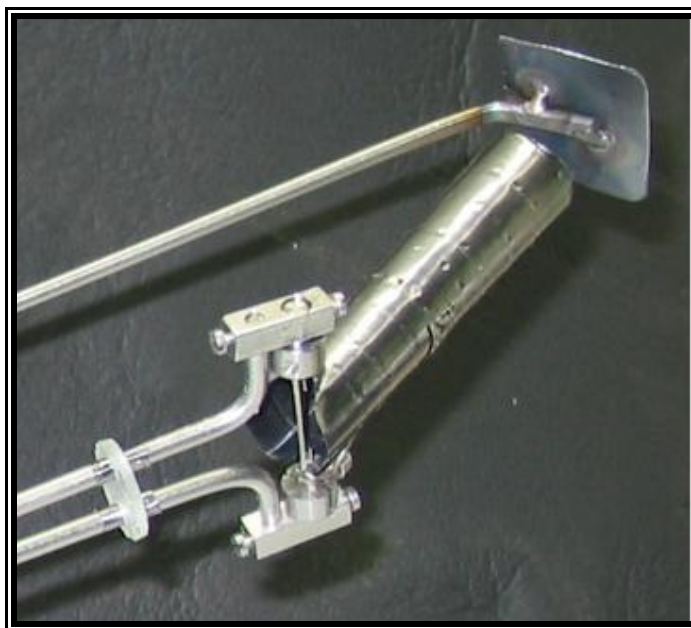


Figura 13: Suporte com Emissor de Césio e Tubo Guia instalados.

O mecanismo de suporte do Emissor é simples. Trata-se de um pequeno paralelepípedo retangular onde em uma das faces laterais abriram-se dois furos, um superior e um inferior. Nas faces superior e inferior, dois furos com diâmetros adequados para suportar a abertura de roscas para parafusos M1 foram feitos com a profundidade necessária para atingir cada qual o centro do correspondente furo na face lateral do paralelepípedo. Em um tarugo circular, com diâmetro ligeiramente maior que o comprimento das arestas da face lateral furada congruente com a face superior ou inferior, fez-se um rebaixo em metade do seu comprimento axial, de forma que o diâmetro da parte rebaixada fosse compatível com um dos dois furos nas faces laterais do paralelepípedo, e que o comprimento rebaixado fosse compatível com o comprimento do referido furo. Com uma lâmina de serra, um rasgo foi aberto na face maior do tarugo,



perpendicular ao seu eixo, ficando o mesmo semelhante a um parafuso de fenda sem rosca. Perpendicularmente ao rasgo, na face abaulada do tarugo, fez-se um furo com diâmetro compatível ao dos parafusos M3 e com profundidade suficiente para alcançar o rasgo. Este rasgo tem a função de receber o contato do Emissor, e o parafuso do tarugo a de fixar e garantir o contato elétrico entre o tarugo e o Emissor.

Para construir o tubo guia da emissão, utilizamos fitas de Tântalo de 15mm de largura ponteadas lado a lado. Para fixar o tubo guia no suporte, um pedaço do arame de aço de 3 mm similar ao usado na estrutura teve suas pontas achatadas e anguladas adequadamente, uma das quais foi ponteada à lateral do cilindro guia e outra foi ponteada na metade superior da face com o rasgo do tarugo que receberia o contato do Emissor. Devido ao isolamento necessário, nada foi soldado ao tarugo destinado ao outro contato do Emissor, ficando o cilindro guia eletricamente conectado apenas a um dos terminais elétricos da estrutura. Uma pequena passagem em forma retangular feita com a tesoura na base do cilindro permitia a passagem do terminal isolado do Emissor sem que este tocasse o cilindro. Um rasgo igual e radialmente oposto no cilindro permitiu que, após montado, o Emissor ficasse completamente dentro do cilindro, evitando assim emissões laterais espúrias. A possibilidade de giro axial dos tarugos dentro dos paralelepípedos conferiu ao sistema o grau de mobilidade polar anteriormente citado, que após ajustado, mantém-se fixo graças aos parafusos das faces superiores dos paralelepípedos.

Rebaixos nas duas pontas não conectadas às luvas dos condutores de aço da estrutura permitiram o encaixe destes, após serem lateralmente entortados em 90° , nos furos livres dos dois paralelepípedos, logo abaixo aos tarugos. Estes encaixes, juntamente com o aperto dos parafusos inferiores nos paralelepípedos, garantiram o contato elétrico dos condutores com os paralelepípedos e deram à fonte de Césio sua forma final.

A troca do Emissor pode ser feita facilmente desapertando-se os parafusos do paralelepípedo não conectado ao cilindro guia, o que permite a sua remoção, e os parafusos nos tarugos, o que libera o Emissor.

Para que os separadores não se movimentassem axialmente sobre os condutores, após serem corretamente posicionados, tiras finas de Tântalo foram ponteadas sobre os condutores rente às faces dos separadores, formando assim pequenos calços de retenção mais elevados que o diâmetro dos furos nos separadores. Isto impediu o deslocamento dos discos de vidro sobre a estrutura metálica.

Antes de ser montada na câmara, todas as peças da estrutura foram previamente lavadas com sucessivos banhos em tricloroetileno – TCE, acetona, álcool etílico e água deionizada.

II - 3 As amostras.

Para este trabalho, três amostras foram produzidas: Ferro sobre n-GaAs (BH0418), que é a amostra controle, Ferro sobre Cs sobre n-GaAs (BH0419), e Ferro sobre Cs sobre np-GaAs (BH0409). Esta última, uma junção p-n, servirá também para estudo futuro do grau de polarização em spin da corrente injetada, através da investigação da polarização circular da eletroluminescência.

II - 3 - a Crescimento epitaxial dos substratos.

Todos os substratos para as deposições de Césio e Ferro foram produzidos por Epitaxia de Feixe Molecular (MBE), utilizando os procedimentos padrão do Laboratório.

Os substratos de todas as amostras são lâminas de Arseneto de Gálio (100) dopados. A amostra BH0409 teve como substrato inicial um cristal p-GaAs (100) ao passo que as outras duas, a BH0418 e BH0419, tiveram como substratos iniciais cristais n-GaAs (100).



Abaixo vemos as tabelas com as informações sobre as condições de crescimento para cada uma das três amostras consideradas.

Tabela 1 : Características de Crescimento epitaxial da Amostra BH0409.

Amostra: Fe:Cs:np-GaAs (BH0409)						
Substrato: p:GaAs (100) dopado com Zn em concentração igual a $(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$						
Tratamento térmico				Observações		
Temperatura do substrato		Taxa	tempo	Pressão de Arsênio	Data: 13/07/2004	
Inicial (°C)	Final (°C)	(°C / min.)	(min.)	(torr)		
250	450	10	20	8,60E-05		
450	550	10	10	4,40E-05		
550	625	3	25	4,40E-05		Primeiros padrões no RHEED.
625	635	3	3	4,40E-05		Padrão RHEED bem visível
635	635	&	38	5,80E-05	Período de tratamento térmico.	
Crescimento						
Temperaturas das células (°C)				Taxa de crescimento	Obturador do Arsênio a 200 mil (milésimos de polegadas)	
Arsênio	Gálio	Silício	Substrato	(Camadas por s)		
372 / 600	945	1010	635	1,035		
Dopagem Esperada à Taxa de 1 camada / s (1/cm ³)			Pressão (torr)	Tempo (segundos)		
5,00E+17			3,80E-07	714		

Tabela 2 : Características de Crescimento epitaxial da Amostra BH0418

Amostra: Fe:Cs:n-GaAs (BH0418)						
Substrato n:GaAs (100) dopado por Si. com concentração $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$						
Tratamento térmico				Observações		
Temperatura do substrato		Taxa	tempo	Pressão de Arsênio	Data: 17/09/2004	
Inicial (°C)	Final (°C)	(°C / min.)	(min.)	(torr)		
40	300	10	26	4,20E-08		
300	580	10	28	3,70E-05		
580	630	5	10	5,60E-05		Primeiros padrões no RHEED.
630	630	&	20	5,60E-05		com substrato a 610 °C
Crescimento						
Temperaturas das células (°C)				Taxa de crescimento	Obturador do Arsênio a 250 mil (milésimos de polegadas)	
Arsênio	Gálio	Silício	Substrato	(Camadas por s)		
372 / 600	945	1000	620	1,035		
Dopagem Esperada à Taxa de 1 camada / s (1/cm ³)			Pressão (torr)	Tempo (segundos)		
3,00E+17			3,50E-07	3900		



Tabela 3 : Características de Crescimento epitaxial da Amostra BH0419

Amostra: Fe:n-GaAs (BH0419)					
Substrato n:GaAs dopado por Si com concentração $\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$					
Tratamento térmico					Observações
Temperatura do substrato		Taxa ($^{\circ}\text{C} / \text{min.}$)	tempo (min.)	Pressão de Arsênio (torr)	Data: 17/09/2004 Primeiros padrões no RHEED. com substrato a 618°C
Inicial ($^{\circ}\text{C}$)	Final ($^{\circ}\text{C}$)				
80	580	10	50	3,50E-05	
580	620	5	8	3,50E-05	
620	640	5	4	3,50E-05	
640	640	&	20	3,50E-05	
Crescimento					
Temperaturas das células ($^{\circ}\text{C}$)				Taxa de crescimento (Camadas por s)	Obturador do Arsênio a 200 mil (milésimos de polegadas)
Arsênio	Gálio	Silício	Substrato		
372 / 600	945	1000	620	1,035	
Dopagem Esperada à Taxa de 1 camada / s ($1/\text{cm}^3$)			Pressão (torr)	Tempo (segundos)	
3,00E+17			4,70E-05	3900	

Em razão das condições de crescimento, podemos afirmar que os substratos são terminados em As.

Com a transferência in situ da Câmara MBE para a Câmara Metal, a integridade e limpeza das superfícies crescidas foram garantidas.

O processo de deposição de Ferro e Césio nas amostras foi gradual, sendo realizado passo a passo para permitir o monitoramento, através de espectroscopia de fotoelétrons, da camada em crescimento. A técnica de análise e os resultados estão descritos mais à frente. Segue-se o processo de deposição dos metais.

II - 3 - b Deposições Metálicas na amostra Fe:Cs:np-GaAs (BH0409)

A primeira amostra a receber deposição metálica foi a amostra BH0409, recebendo inicialmente deposições de Césio e posteriormente deposições de Ferro, todas realizadas com a amostra em temperatura ambiente.

Quatro deposições de Césio foram realizadas, ficando a amostra exposta ao Emissor, em cada sessão, por trinta segundos, em um total acumulado de cento e vinte segundos. O processo de deposição foi simples. Aumentava-se inicialmente a corrente da fonte de Césio, de forma gradual e lenta, de zero até 3,5 A, mantendo-se então a corrente neste valor quiescente durante um intervalo de tempo superior a cinco minutos. Decorrido este intervalo de preaquecimento, aumentava-se novamente a corrente, agora para 6,5 A, valor este acima do valor de limiar de emissão do Emissor (4,7 A). **O valor de 6,5 A foi utilizado em todas as deposições de Césio realizadas.** Após a corrente da fonte atingir o valor 6,5 A, um novo intervalo de tempo, agora de sessenta segundos, permitia ao Emissor atingir a sua temperatura final de trabalho. Transcorridos estes sessenta segundos, abria-se o obturador da fonte de Césio, expondo-se assim a amostra ao Emissor e ao fluxo de Césio emitido durante um intervalo de trinta segundos. A pressão na câmara aumentou em cerca de uma ordem de grandeza (10^{-9} torr \rightarrow 10^{-8} torr) durante essas deposições. Ao término dos trinta segundos, o obturador era imediatamente fechado e a



corrente da fonte reduzida para 3,5A, a situação quiescente. Após reposicionar a amostra para a análise por XPS, removendo-a da posição adequada à deposição de Césio, a corrente do emissor era reduzida a zero e a fonte de energia, então, desligada.

Entre uma deposição de Césio e outra transcorreram, em média, duas horas, período este necessário à obtenção dos espectros de XPS.

O tempo entre deposições, o mesmo no caso do Ferro e do Césio, não foi crítico quanto a uma possível contaminação da superfície em estudo por Oxigênio, Carbono, ou outros contaminantes, conforme verificado nos espectros XPS obtidos em faixas especificamente destinadas ao monitoramento da contaminação na amostra BH0409. Intervalos de duas horas não foram importantes, mas dadas a natureza do experimento e a inconveniência de esperar-se tempos muito mais longos, evitou-se interromper o processo de crescimento de um dia para o outro, o que implicou em mais de 24 horas seguidas de trabalho até o término do crescimento da amostra BH0409.

Após as quatro deposições de Césio, seguiram-se as deposições de Ferro. Enquanto no caso do Césio inferimos a espessura depositada pelo tempo de deposição, no caso do Ferro pôde-se medir diretamente a espessura de Ferro depositada graças à balança de quartzo.

As deposições iniciais, conforme programado, deveriam ser feitas angström a angström, e o uso do *loop* de controle “monitor de espessura - evaporador a feixe eletrônico” mostrou-se inadequado para as baixíssimas coberturas almejadas. Em realidade, o próprio uso do obturador do cadinho do Ferro também se mostrou inadequado devido à elevada taxa de deposição característica do equipamento quando usado de forma corriqueira – em torno de 2 Å/s - e ao curtíssimo intervalo de tempo então requerido para se depositar apenas 1 Å na amostra, impossível de ser obtido com a inércia característica do sistema de obturação. Para a obtenção da espessura desejada, o obturador foi ignorado, e o controle de exposição foi feito manualmente usando-se a liberdade de movimento de elevação do suporte do porta-amostras.

O processo de deposição de Fe começava por ligar-se o Evaporador com o controle de intensidade de corrente de filamento completamente fechado. Depois de decorrido o tempo característico de 5 minutos durante o qual o sistema de controle testa e faz um preaquecimento de todo o sistema, os controles de chaveamento da alta tensão e da intensidade da corrente de filamento, então liberados pela eletrônica do sistema para atuar, eram acionados. Com a alta tensão ligada, a corrente do filamento era rapidamente aumentada até o seu valor final, em nosso caso 17 A, e um ponto azul luminoso tornava-se visível, através de uma janela estrategicamente posicionada na câmara, sobre a carga de Ferro no cadinho. Trata-se do ponto de incidência do feixe de elétrons emitido pelo filamento aquecido, acelerado pela alta tensão presente no ânodo acelerador e então defletido pelo mecanismo magnético em direção ao Ferro no cadinho. O ponto de incidência não era mantido estático e sim em movimento sobre a superfície da carga de Ferro no cadinho graças aos ajustes prévios dos controles do mecanismo de deflexão magnética do Evaporador, a fim de evitar-se o consumo localizado da carga do cadinho, entre outros problemas. Conforme percebido, o obturador do cadinho já se encontrava, há muito, aberto, bem como o medidor de espessura ligado. Com o passar do tempo a carga de Ferro, sendo aquecida pela energia proveniente do feixe de elétrons, gradualmente tornava-se vermelha e, após cerca de dois minutos do acionamento do mecanismo, esta se tornava amarelada. Com a amostra virada para cima, em posição correspondente à de análise por XPS e portanto não exposta ao cadinho, aguardava-se os primeiros sinais de evaporação, observando-se o medidor de espessura. Transcorridos entre dois minutos e meio e três minutos do acionamento do mecanismo, o marcador indicava os primeiros sinais de deposição, indicando inicialmente uma taxa de deposição não nula mas sim de décimos de angström por segundo, e posteriormente a deposição



do primeiro angström na balança. Como se pode ver, no início do processo, as taxas de deposição são bem compatíveis com a deposição de espessuras da ordem das programadas e desejadas. O procedimento utilizado consistia em esperar a indicação pela balança de 3 Å em alguns casos, em outros 4 Å ou às vezes 5 Å – isto até que a taxa de 0,2 Å/s se estabilizasse, e então expor a amostra ao cadinho virando-a imediatamente para baixo. Após a espessura desejada ser depositada sobre a amostra, esta era imediatamente virada para cima, voltando-a para a posição inicial e interrompendo-se imediatamente a deposição de Ferro na mesma. Seguiu-se o fechamento do obturador do cadinho e o desligamento do equipamento. A impossibilidade do uso do obturador para o controle se deve, entre outros, ao volume da câmara, pois mesmo após o obturador ser fechado, deposições de no mínimo 2 Å ainda eram percebidas pela balança após o fechamento deste no processo anterior, processo que, conforme descrito, ocorre em realidade logo no início de um período de transição que antecede um eventual regime estacionário de deposição, regime este certamente alcançado para tempos de funcionamento maiores do evaporador. Para deposições um pouco maiores, como 6 ou 8 Å indicados na balança, taxas de deposição entre 0,5 a 0,8 Å/s foram detectadas, e se o processo continuasse, a taxa de vários angströms por segundo do regime estacionário seria rapidamente alcançada. Em situações como esta, valores maiores de deposição seriam esperados após o fechamento do obturador.

As últimas deposições de Ferro não transcorreram normalmente como as anteriores. Após a deposição de 76 Å deste metal, o medidor da balança de quartzo parou de funcionar, entrando apenas no modo de teste ao ser ligado. Após longo período de se tentar inutilmente solucionar o problema, eletrônico conforme posteriormente detectado, uma modificação foi feita no equipamento de forma a possibilitar o acionamento do Evaporador de Ferro sem o controlador, e as deposições seguintes foram realizadas fazendo-se agora o controle de deposição através do tempo de exposição. Como o controle de deposição de Ferro não era baseado na medida de tempo, não se conhecia precisamente o tempo necessário para o aquecimento do evaporador. Três deposições seguintes foram realizadas, sendo controladas pelo tempo de deposição. O procedimento consistiu em estimar o tempo de aquecimento do evaporador, suposto um minuto e meio, e depois de transcorrido este tempo de aquecimento, expor a amostra ao evaporador por um intervalo de tempo determinado, medido com um cronômetro. Esta estimativa do tempo de aquecimento do evaporador mostrou-se em realidade inferior ao tempo real de aquecimento, e isto levou a pequenas deposições nas três primeiras deposições realizadas por este processo, respectivamente 0 Å, 1 Å e 6 Å. Estes valores de espessura foram obtidos mediante uma curva de conversão cobertura x tempo levantada para o evaporador após solução do problema com o medidor. O levantamento desta curva e medidas do tempo de aquecimento levaram, considerando-se como tempo de aquecimento o intervalo entre o acionamento da alta tensão e o registro do primeiro angström no medidor de espessura, a um tempo real de aquecimento para o evaporador de $(18 \pm 3) \times 10^1$ segundos. A última deposição, com cinco minutos de exposição após o preaquecimento de um minuto e meio, levou a amostra à sua configuração final, com uma deposição total de 150 Å de Ferro.

Entre uma deposição e outra transcorreram em média duas horas, conforme antes citado, tempo este destinado à obtenção dos espectros XPS.



II - 3 - c Deposições Metálicas na amostra Fe:Cs:n-GaAs (BH0418)

A amostra BH0418 também foi submetida, com o substrato à temperatura ambiente, a deposições de Césio, seguidas de sucessivas deposições de Ferro. Foi a última amostra processada e nela duas deposições de Césio, cada uma durando 5 segundos, antecederam posteriores deposições de Ferro, em número de 10 ao todo. A seqüência de deposições implicou, para a amostra BH0418, após o término do processo, em uma cobertura total de 10 segundos de Césio, sobre a qual depositaram-se, ao todo, 150 Å de Ferro. Os processos de deposição seguiram os mesmos princípios já descritos anteriormente para a amostra BH0409, e, ao contrário daquela, não ocorreram problemas ao longo deste processo. O medidor de espessura que apresentara defeito foi previamente substituído por outro, adequadamente configurado.

Considerando-se que a obtenção dos espectros dos fotoelétrons foi realizada em faixas de energia cinética análogas às usadas na amostra BH0409, transcorreu, também para esta amostra, um intervalo médio de duas horas entre cada deposição. As deposições de ferro foram feitas de forma a ter-se, em proximidade, uma progressão geométrica de espessuras de Ferro sobre a amostra, em valores, a maioria, equivalentes aos obtidos para as outras duas amostras. A comparação dos espectros das três amostras seria, assim, direta.

A confirmação da deposição de Césio, dada a pequena quantidade deste metal depositada nesta amostra, não se tornou evidente mediante análise dos espectros coletados na faixa em energia cinética mais elevada (Figura 49), onde, nem com muito cuidado, pode-se ver a presença do pico 4d do Césio em meio ao ruído característico e ao lado de um plásmon do pico de caroço As3d. A presença do metal alcalino foi notoriamente confirmada apenas através do pico Cs3d3/2 e Cs3d5/2, presentes em faixa em energias cinéticas menores, também varrida. As deposições de Ferro nesta amostra não foram ininterruptas, e deposições acima de 16 Å continuaram em dia seguinte, até a espessura de 76 Å ser atingida. Por fim, em dia subsequente, a amostra foi coberta com mais 74 Å de Ferro, perfazendo o total de 150 Å deste metal sobre a amostra. Os intervalos mais longos entre as deposições citadas certamente abriram margem, conforme já sabido, a contaminação da superfície por Oxigênio ou Carbono, entre outras possibilidades. Uma análise cautelosa da faixa de energia cinética destinada ao monitoramento dos principais contaminantes fez-se posteriormente necessária para elucidar esta questão, bem como a questão ligada ao aparecimento de um pico lateral ao pico de caroço Ga3d em faixa em energias cinéticas maiores e para coberturas mais elevadas de Ferro, verificado nesta mas não nas outras duas amostras aqui consideradas. A presença deste pico sugeriu em princípio a presença de Oxigênio na amostra sem descartar entretanto outras possibilidades, como a presença de Gálio segregado à região superficial da amostra. A solução deste impasse, que se deu a favor da não contaminação da amostra e revelou em verdade um processo inusitado e inesperado, encontra-se relatada no capítulo referente aos resultados e conclusões.



II - 3 - d Deposições Metálicas na amostra Fe:n-GaAs (BH0419).

A amostra BH0419, a penúltima amostra processada, não recebeu nenhuma deposição de Césio. As deposições de Ferro, diretas sobre a face (100) do cristal GaAs, seguiram o mesmo procedimento operacional adotado para as outras duas amostras, sendo realizadas também com o substrato à temperatura ambiente.

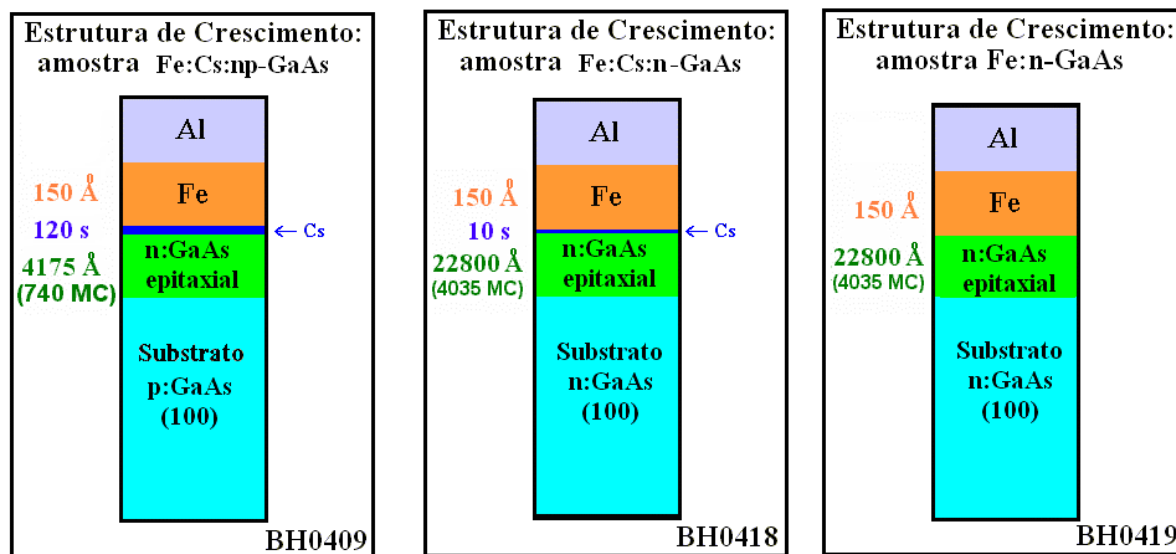
A idéia central por trás do crescimento desta amostra residiu na construção de uma amostra de referência. Os dados obtidos através dela fornecer-nos-iam em princípio um padrão para comparação, não só com os dados reportados na literatura sobre o sistema Fe:GaAs, como também com os dados provenientes das análises das outras amostras em questão.

Considerando a não contaminação observada na amostra anteriormente crescida para intervalos de duas horas entre as deposições, os espectros de controle foram tomados de forma mais dispersa e em menor número nesta amostra. Ao contrário do realizado nas outras duas, onde estes foram coletados entre todas as deposições, o tempo liberado pela ausência da coleta destes espectros nesta amostra pôde ser utilizado para aquisição de espectros contendo outros picos associados aos elementos aqui envolvidos, antes não considerados. Estes espectros poderiam, eventualmente, fornecer informações extras às inicialmente esperadas com a obtenção dos espectros padrões considerados em todas as amostras, isto sem comprometer, agora, em virtude do aumento do tempo entre as deposições, o processo de crescimento desta amostra. Uma segunda fonte de informação, não só para esta mas também para as outras amostras, foi obtida sem maiores prejuízos para o processo mediante anotação do valor da corrente de substrato responsável por repor à amostra os elétrons por esta fotoemitidos.

Após a cobertura de 76 Å ser atingida, um acréscimo de 74 Å levou a amostra à sua configuração final, com 150 Å de Ferro depositados. Neste processo, mais longo, a pressão e a temperatura do substrato foram anotadas. A pressão, inicialmente em $5,3 \times 10^{-9}$ torr, elevou-se a $1,0 \times 10^{-7}$ torr no período inicial da deposição, e reduziu-se então gradualmente até $2,0 \times 10^{-8}$ torr, após 7 minutos e 38 segundos de funcionamento do evaporador. A temperatura do substrato elevou-se em dois graus centígrados durante o processo. A amostra foi exposta ao evaporador após os 3 minutos e 36 segundos iniciais de funcionamento deste, instante no qual a balança de medida de espessura já indicava uma deposição de 6 Å, e retirada após 7 minutos e 38 segundos de funcionamento do evaporador, instante no qual a balança indicava 80 Å de espessura depositados.

Após os estudos de XPS, todas as amostras receberam uma camada de 150 Å de alumínio, utilizando-se para isto a fonte de alumínio instalada na Câmara MBE. Esta camada de alumínio visou simplesmente proteger as amostras contra oxidação nos experimentos ex-situ. A fina camada de Óxido de Alumínio, formada na superfície deste metal, protege-o da continuação da oxidação, ao contrário do Óxido de Ferro, que não impede que a oxidação atinja toda a espessura do filme de Ferro.

A Figura 14 mostra os esquemas das três amostras consideradas.



n:GaAs epitaxial: GaAs dopado com Si ($3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) crescido por Epitaxia de Feixe Molecular (MBE) à taxa de 1,035 monocamadas / segundo. A espessura varia com a amostra.

Cs: Césio depositado com emissor SAES GETTERS percorrido por corrente de 6,5A . A amostra BH0409 foi exposta ao emissor por 120 segundos, ao passo que na amostra BH0419 foi exposta por apenas 10 segundos, ao todo.

Fe: Ferro depositado através de um Evaporador por Aquecimento por Feixe de Elétrons (Electron Beam). Há 150 Angstroms de Ferro depositados, ao todo, sobre cada amostra. Em cada uma das várias deposições que levaram à cobertura final, o Ferro foi depositado a uma taxa de 0,2 Angstroms / segundo. Cerca de duas horas transcorreram entre cada uma destas deposições.

Al: 150 Angstroms de Alumínio crescidos por MBE para proteção das amostras contra oxidação.

Figura 14: Estrutura das amostras Fe:Cs:np-GaAs, Fe:Cs:n-GaAs, Fe:n-GaAs.

III - A Espectroscopia de Fotoelétrons

III - 1 Considerações gerais.

Praticamente, todos os processos experimentais de obtenção de informações a respeito da estrutura físico-química da matéria, esteja ela em qualquer um dos seus três estados físicos, têm por fundamento a análise das características de um ou mais entes físicos provenientes da amostra em estudo graças a excitações provocadas pela incidência de um, ou eventualmente mais de um, ente físico excitante, de natureza não necessariamente igual à do primeiro, na referida amostra. Os entes físicos emitidos pela amostra e suas propriedades dependem substancialmente não só da estrutura e propriedades internas da amostra em análise como também da natureza e propriedades do ente excitante em questão. Em geral as características da fonte excitadora em um processo experimental de análise são previamente bem conhecidas e informações muito seguras a respeito da estrutura da amostra podem, então, ser obtidas.

Diversos são os entes excitantes disponíveis, bem como diversos são os entes emitidos, simultaneamente, por uma amostra sob excitação de um único ente. Assim sendo, cada combinação diferente do ente excitante com o ente escolhido para análise produz uma técnica experimental diferente que pode mostrar-se mais sensível a determinadas propriedades da amostra e insensível a outras, e a escolha da técnica a se empregar depende muito da informação

a se obter. A escolha da técnica a se empregar também deve levar em conta outros fatores como, por exemplo, a região física de interesse na amostra em análise, tendo em vista que algumas técnicas são sensíveis, no caso dos sólidos, apenas às propriedades superficiais, ao passo que outras são sensíveis apenas a propriedades internas à amostra. Também se deve considerar o fato de algumas técnicas, em função da forma e do nível de excitação, serem destrutivas, e outras não. A escolha da técnica depende, portanto, do tipo de informação procurada, da região de interesse – superfície ou volume - na amostra, e da viabilidade ou não de se destruir a amostra na análise.

Os entes mais comuns utilizados tanto no processo de excitação como no processo de análise são os fótons (ondas eletromagnéticas), os elétrons e partículas, ionizadas ou não, provenientes da própria estrutura da amostra ou de fontes excitantes.

Campos elétricos e magnéticos estáticos, fontes térmicas, e outros também podem tomar parte no processo. Uma representação pictórica, voltada à análise de superfícies mas válida de modo geral, e um resumo^{**** 31} das principais técnicas decorrentes da escolha do elemento excitante e analisado, com ênfase na análise de elétrons, podem ser vistos na Figura 15 e na Figura 16, respectivamente.

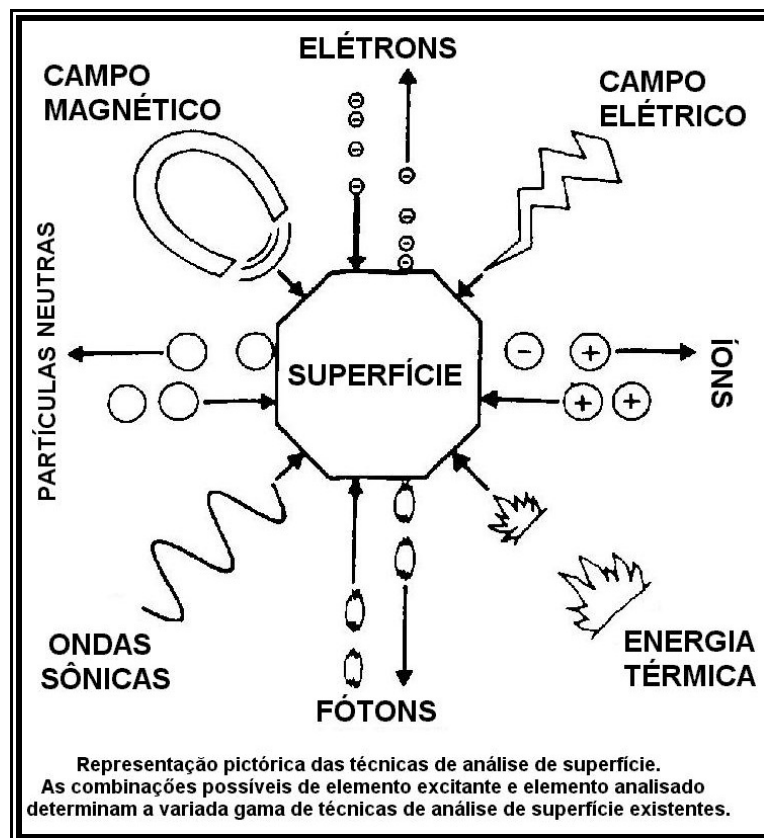


Figura 15: Representação pictórica dos métodos de análise, em específico de superfícies.^[31, pág. 40]

**** Para saber mais sobre estas e outras técnicas de superfície decorrentes das diversas combinações possíveis de entes excitantes e analisados, veja S. P. Wolsky - Methods of Surface Analysis - referência 31.

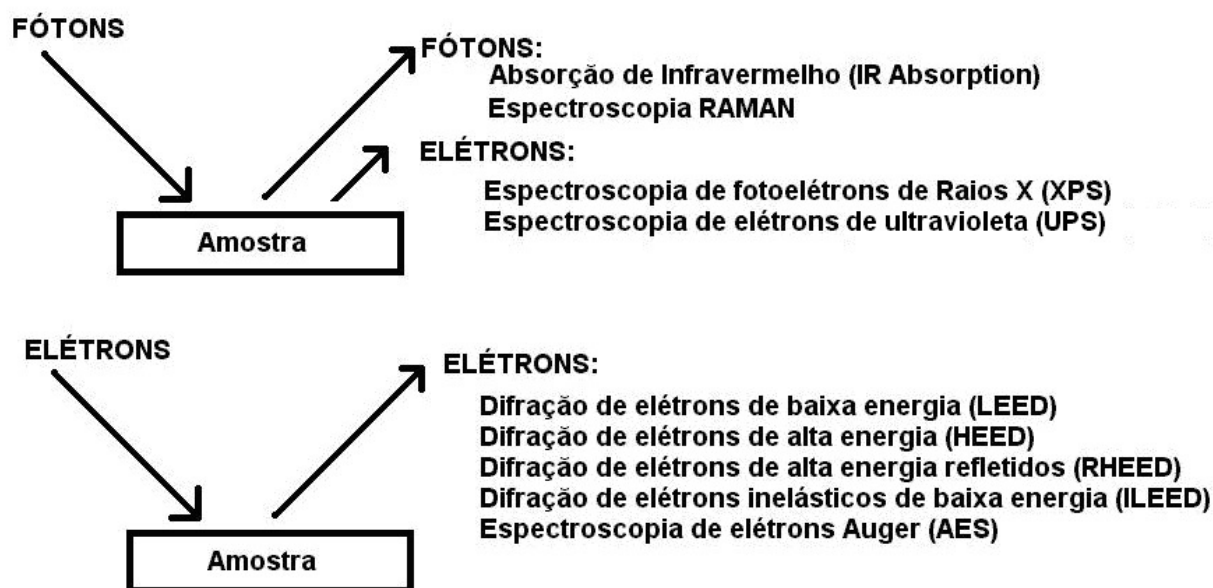


Figura 16: Algumas técnicas de análise de superfície.

Do exposto, vale ressaltar que, ao ser excitada, a amostra não responde emitindo apenas o ente físico considerado na análise. Todos os processos de resposta à excitação ocorrem, em maior ou menor intensidade, dependendo das características do material e da excitação, simultaneamente. Um modelo teórico preciso deveria levar em conta todos estes eventuais processos de resposta e as interdependências entre eles. Uma vez que tais processos não são independentes entre si, não é difícil de imaginar que um modelo como este seria complexo.

Soluciona-se o problema considerando-se que bons e simples modelos para uma dada técnica podem em geral ser obtidos levando-se em conta apenas a forma da excitação e o ente considerado na análise, sendo suas previsões e aplicabilidade muito realistas ao se considerar dados experimentalmente obtidos. Ao aceitar-se o modelo mais simples, assume-se uma independência entre as diversas formas de resposta da amostra à excitação, ou quando facilmente implementável ou necessário, minimiza-se as conseqüências de se assumir esta eventual independência entre os processos através de “variável global” dentro do modelo. Como exemplo veja-se o caso dos elétrons secundários, que se manifestam claramente em espectros de fotoemissão, conforme será visto mais adiante para o caso dos espectros de fotoemissão eletrônica estimulada por raios X. Esses elétrons de fundo englobam as mais variadas formas de interação nas quais um elétron, em seu movimento dentro do sólido, possa vir a perder parte de sua energia cinética de translação, antes que o mesmo atinja o exterior do material considerado e seja, então, analisado. Isto inclui interação deste elétron com fônons, outros elétrons, imperfeições da rede, etc.



III - 2 Espectroscopia de Fotoelétrons.

III - 2 - a O que é espectroscopia de Fotoelétrons de raios X?

Na Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X, fótons de raios X, ao incidirem na amostra, interagem com os elétrons do material, transferindo-lhes energia. Dos elétrons participantes do processo, uma parcela ganhará energia suficiente e mover-se-á em direção adequada de forma que, ao atingirem a superfície da amostra, estes serão capazes de abandoná-la, ejetando-se para o ambiente externo. Os elétrons ejetados da amostra podem ser coletados por um analisador de elétrons capaz de contar o número de elétrons com determinada energia (velocidade) que saem da amostra como função desta velocidade. Os espectros obtidos através deste processo são portanto curvas de Contagem x Energia como a mostrada na Figura 17, onde vemos a identificação de algumas estruturas – alguns picos - deste espectro.

Nos espectros há flutuações de naturezas diversas superpostas à resposta ideal. Há uma dispersão considerável dos pontos experimentais em torno dos valores ideais esperados, devido às interferências aleatórias, inerentes à própria natureza do sistema, que ocorrem durante o processo de medida. Um tratamento estatístico torna-se, portanto, indispensável, e para obter-se um espectro como o da Figura 17, a faixa de energia considerada deve ser varrida várias vezes, obtendo-se, assim, vários valores experimentais associados a uma mesma energia. Uma média desses valores é realizada, e o valor médio é o valor assumido no espectro final, como o visto. Quanto maior o número de vezes a se varrer uma dada região, maior o número de pontos a participar da média, e menor a dispersão dos pontos médios experimentais ao redor dos valores ideais que seriam obtidos para um número de varreduras “infinito”^{††††},³².

III - 2 - b Considerações básicas sobre fotoabsorção por elétrons e o papel da rede no processo.

A interação de fótons com elétrons livres é descrita pelo efeito Compton¹. Devido à relação de dispersão dos elétrons livres ser uma função quadrática do momento, ao absorver o fóton, o qual tem relação de dispersão linear com o momento, para conservação de momento outro fóton é produzido no processo, conforme mostrado na Figura 18.

Nas técnicas de espectroscopia como XPS e UPS, há interação de fótons e elétrons, e a conservação da energia e momento é satisfeita. Entretanto, os elétrons envolvidos não são elétrons completamente livres. Em sólidos cristalinos, como os envolvidos neste trabalho, a estrutura eletrônica apresenta estados eletrônicos vazios que permitem um acoplamento entre o estado inicial ocupado e o estado final, inicialmente vazio. No processo de excitação a rede cristalina participa da interação, podendo absorver ou fornecer um fônon¹, caso a conservação de momento assim o exigir. Na Figura 19 é mostrada a dispersão eletrônica para as bandas de valência e a primeira banda de condução do GaAs. Na Figura 20 o processo de fotoabsorção é apresentado, para fótons com baixa energia e com momento desprezível (UPS), no esquema de zona reduzida e zona estendida. Repare na transição “vertical” ou “direta” entre o estado inicial e o final, ambos com mesmo vetor de onda k_i . A conservação de momento é compensada por um vetor da rede recíproca \vec{G} . Em XPS, a energia dos fótons é bem maior e o momento dos fótons

^{††††} A dispersão dos valores médios experimentais ao redor dos respectivos valores médios ideais, mais especificamente falando, o desvio relativo dos valores em torno da média idealizada, decresce, para incertezas aleatórias como as consideradas, com a raiz quadrada do número de pontos a participar da média. Assim, quanto maior o número de varreduras considerado, mais “lisa” será a curva final obtida. Em troca, um maior tempo de medida será demandado e, portanto, uma relação de custo benefício deve ser, aí, considerada.

não é mais desprezível. A conservação de energia e a conservação de momento são satisfeitas de forma semelhante, mas a transição não se mostra mais “vertical”, como no caso anterior, ficando a reta que representa a transição no esquema de zona reduzida entre os estados inicial e final, agora energeticamente bem mais afastados, um pouco inclinada, em virtude do momento do fóton. Na Figura 21 a estrutura eletrônica, a densidade de estados e espectros de XPS do GaAs são mostrados.

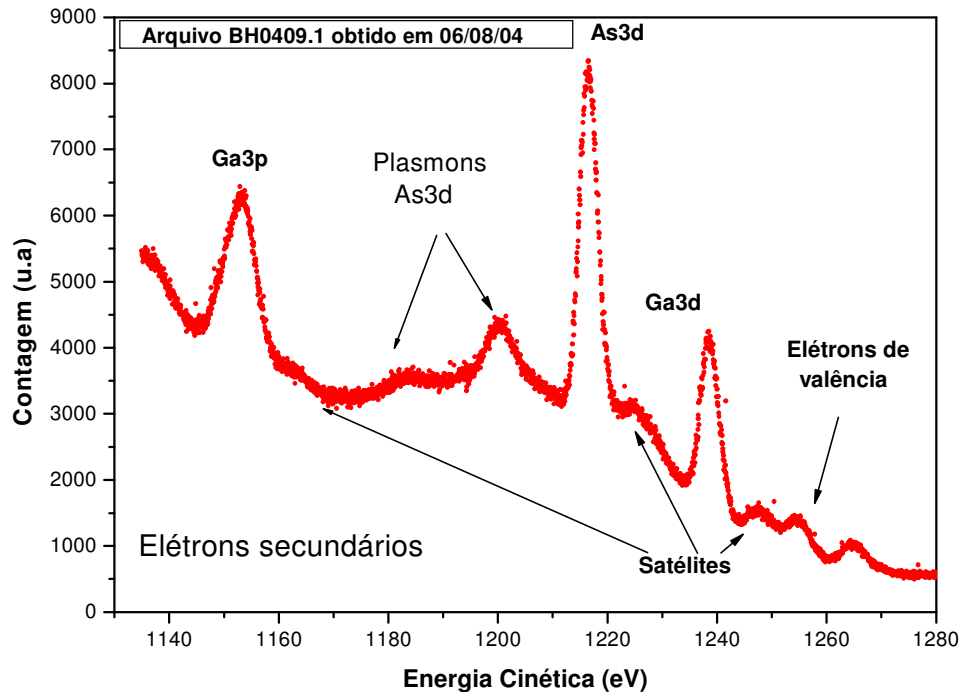


Figura 17: Exemplo de espectro obtido pela técnica de XPS.

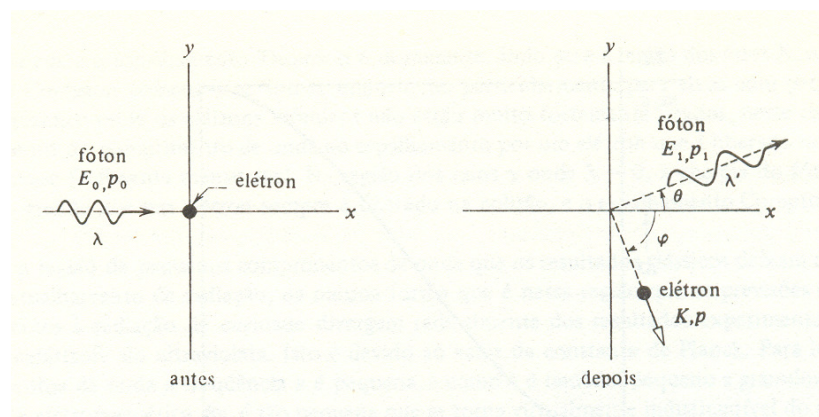


Figura 18: Efeito Compton. Um fóton de comprimento de onda λ incide sobre um elétron livre em repouso. Após a colisão, o fóton é espalhado em um ângulo θ , tendo seu comprimento de onda aumentado para λ' , e o elétron se afasta segundo um ângulo φ .

Relação de dispersão eletrônica para GaAs

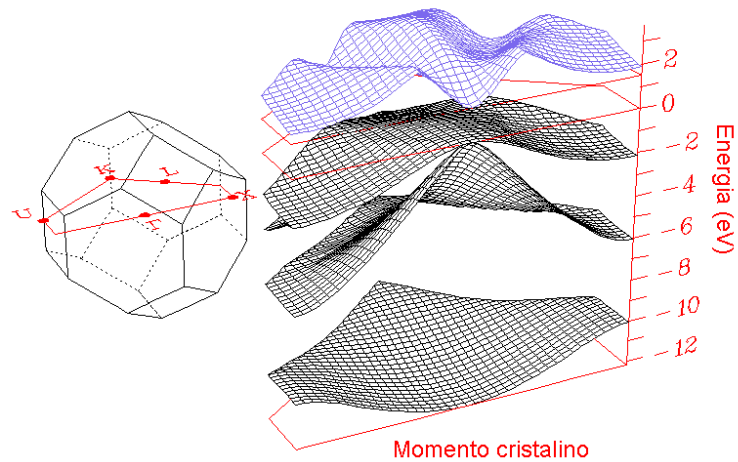
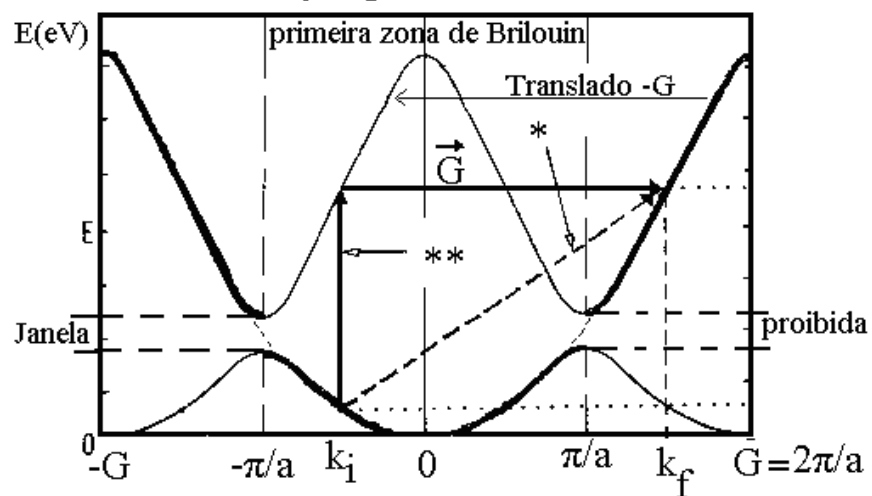


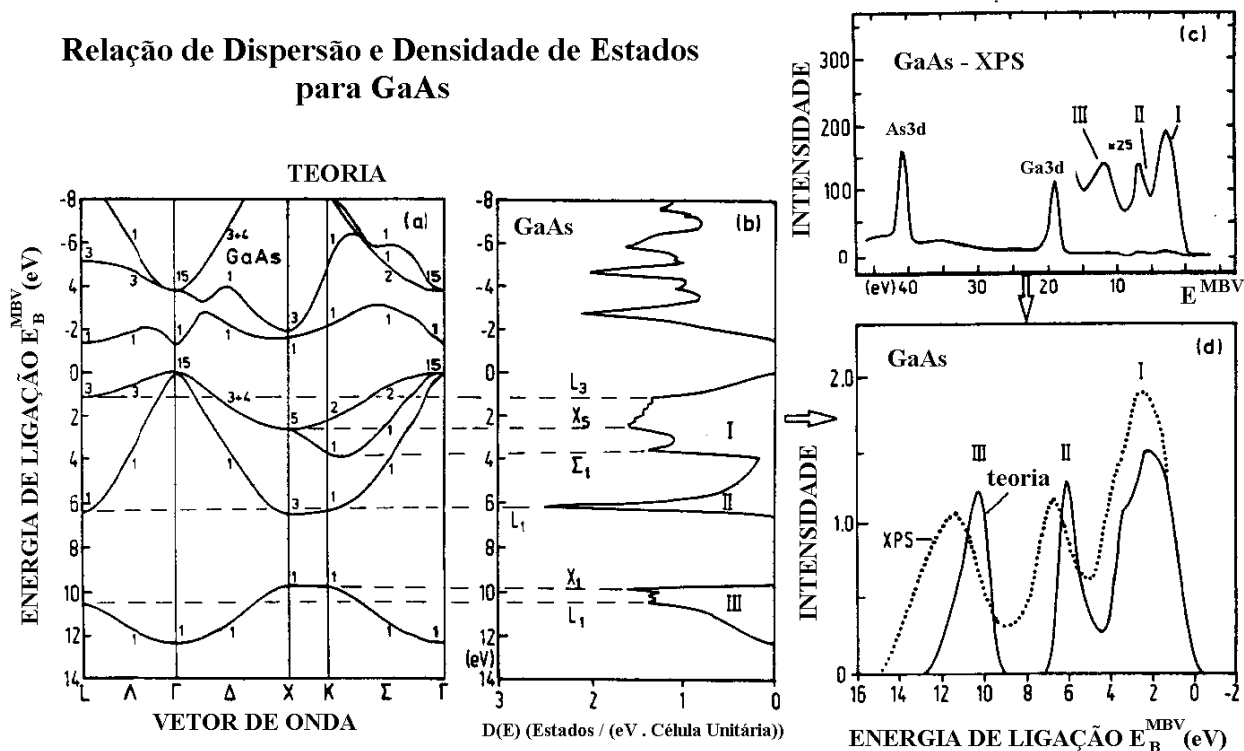
Figura 19: Relação de dispersão para o Arseneto de Gálio – vista tridimensional. Os estados ocupados estão com a grade negra, e os estados vazios com a grade azul.

Fotoabsorção por elétron em cristais.



- * Transição no esquema de zona estendida
- ** Transição no esquema de zona reduzida (na primeira zona de Brillouin)

Figura 20: Fotoabsorção (UPS) por elétrons em sólidos no modelo de elétron quase livre.^[33, pág. 256] A curva em negrito indica a relação de dispersão no esquema de zona estendida. Através de um translado por um vetor \vec{G} da rede recíproca, toda a relação de dispersão e também a transição eletrônica podem ser mapeadas na Primeira Zona de Brillouin, compreendida de $-\pi/a$ até $+\pi/a$ na figura. O esquema de zona periódica também é apresentado.^[33, pág. 256]

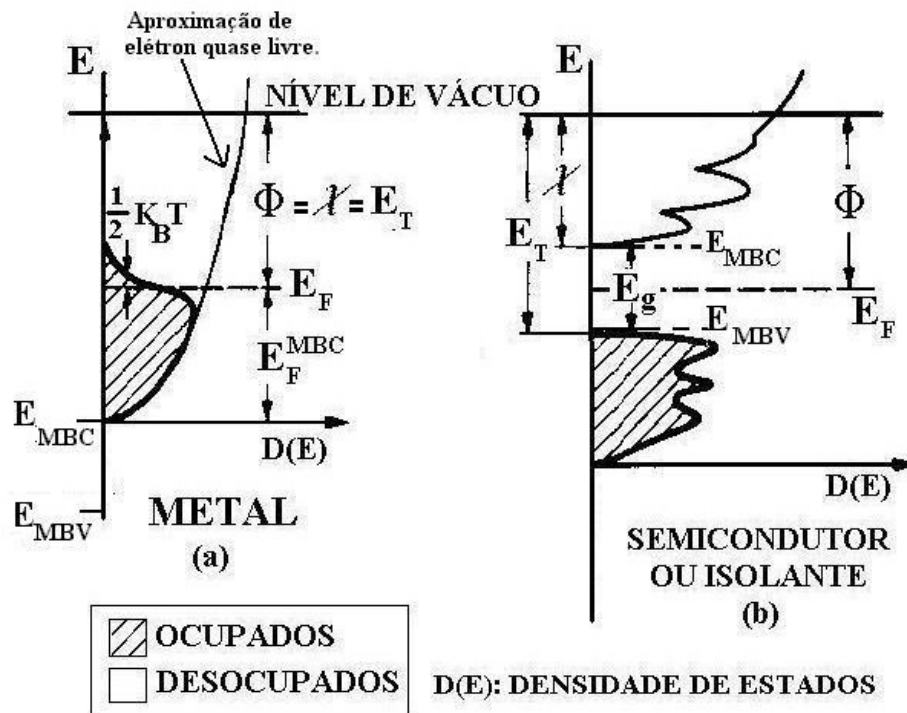


(a) Estrutura de bandas para GaAs (teórico). (c) e (d) Espectros XPS para o Arseneto de Gálio
 (b) Densidade de estados calculada.
 (d) Comparação, na região de valência, do espectro XPS após remoção dos elétrons de fundo, com o espectro esperado a partir da densidade de estados calculada.

Figura 21: Relação de dispersão para GaAs. A figura exibe a relação de dispersão eletrônica e a densidade de estados associada para o cristal GaAs. A relação entre a densidade de estados e os espectros XPS, teórico e experimental, pode ser visto na figura inferior, à direita. [33- pág. 365]

III - 2 - c Definições de algumas grandezas e termos importantes em espectroscopia de elétrons:

Para compreendermos claramente o processo de fotoemissão nos sólidos, deve-se conhecer previamente as definições de algumas grandezas importantes no estudo deste fenômeno. A Figura 22 apresenta as principais grandezas necessárias para tal e algumas relações importantes entre as mesmas. A seguir apresentamos com mais detalhe essas grandezas.



Definições de algumas grandezas importantes em espectroscopia de elétrons.

Figura 22: Definições de algumas grandezas importantes em espectroscopia. A simbologia utilizada e as definições de cada uma das grandezas encontram-se descritas no texto.

III-2-c-1 Energia de nível de Vácuo (E_v):

É o termo usado para referir-se à energia total que um elétron possui quando este se encontra estático em relação à amostra, e a uma distância tal desta, que mais nenhum efeito elétrico proveniente da ausência do mesmo na amostra, suposta inicialmente neutra, possa vir a ser sentido. Ou seja, a energia do nível de vácuo é a energia total de um elétron, no vácuo. Um elétron com energia total igual à energia de nível de vácuo é um elétron que possui a exata energia cinética necessária para libertar-se do potencial confinante da amostra, tendo condições de abandoná-la e tornar-se, assim, um elétron livre, estático em uma região imediatamente ao redor da amostra mas na qual a amostra não possa mais atraí-lo de volta. Elétrons com energia total acima da energia de nível de vácuo seriam percebidos na região antes citada não como elétrons estáticos, mas sim como elétrons em movimento. Sua energia cinética seria então a diferença entre sua energia total e a energia de nível de vácuo. Elétrons com energia total menor que a energia de nível de vácuo estão confinados à amostra e não conseguem abandoná-la, permanecendo sempre no interior da mesma.

A energia de nível de vácuo seria, e normalmente é, o nível de referência quando se fala de átomos ou amostras gasosas, sendo nestes casos definida como zero, portanto. Em sólidos, entretanto, veremos que a energia mais apropriada para a referência é, na maioria dos casos, a energia de Fermi e não a energia de vácuo, apesar de outras energias também serem usadas como energia de referência.



III-2-c-2 Energia de Fermi (E_F):

Elétrons são férmions, ou seja, são partículas regidas pela estatística de Fermi¹. Nesta estatística, um dado estado quântico pode ser ocupado por no máximo um e não mais que um férmion, e portanto a máxima probabilidade de ocupação de um dado estado quântico é um. Os elétrons situados dentro da amostra estão confinados por um potencial atrativo exercido pelos íons positivos da rede. Conforme mostrado pela mecânica quântica, potenciais confinantes apresentam níveis de energias discretos. No caso dos átomos isto se reflete nos tão conhecidos níveis atômicos de energia e no caso dos sólidos cristalinos, a aproximação entre os átomos leva a um agrupamento dos estados em bandas de energia. Estas bandas são vistas nas relações de dispersão antes mostradas como sendo as regiões de energia permitidas para os elétrons, separadas umas das outras por janelas de energias proibidas (ou “gaps”).

Rigorosamente falando, a energia do nível de Fermi é definida em sistemas à temperatura de zero absoluto. Nesse caso, a energia do nível de Fermi é a energia do nível mais energético ocupado, visto que nessa temperatura todos os níveis com energia menor que a energia do nível de Fermi estariam ocupados (probabilidade igual a 1) e todos os níveis com energia acima, desocupados (probabilidade de ocupação nula). Para sistemas em temperaturas não nulas, não temos mais uma transição abrupta da probabilidade de ocupação, e sim uma probabilidade dada pela distribuição de Fermi-Dirac¹. Considera-se então como a energia do nível de Fermi a energia obtida pela média aritmética ponderada das energias de cada estado energético afetado pela excitação térmica (estados com probabilidades de ocupação diferentes de 1 ou 0) pesadas cada qual pela respectiva probabilidade de ocupação do estado associado. O denominador desta média será obviamente o número de estados envolvidos no processo. Repare que dentre os referidos estados, aqueles menos energéticos têm probabilidade de ocupação maior do que estados mais energéticos. Para aproximação de elétrons livres como a mostrada na Figura 22(a), a densidade de estados cresce com a raiz quadrada da energia, resultando na parábola ressaltada na figura. Em semicondutores e isolantes esta dependência pode ser bem mais complicada, conforme visto em (b) de forma geral e na Figura 21 para o Arseneto de Gálio.

Outra definição equivalente implica em dizer que a energia de Fermi corresponde ao potencial eletroquímico do sistema na temperatura de zero absoluto. Uma extensão a temperaturas maiores é evidente, e a energia de Fermi corresponde assim ao potencial eletroquímico do sistema na temperatura considerada. A energia de Fermi expressa, portanto, qual seria a variação da energia interna total do sólido, considerado sempre como sistema isolado e em equilíbrio termodinâmico³⁴, caso um elétron fosse dele removido. Sendo E_{total}^N a energia total do sistema no estado neutro, em seu equilíbrio termodinâmico, e E_{total}^{N-1} a energia total do sistema, também em seu novo equilíbrio termodinâmico após a remoção do elétron, temos que:

$$E_{Fermi} = E_{total}^N - E_{total}^{N-1} \quad \text{Equação 5}$$

Nas definições acima, o nível de referência é o nível de menor energia disponível aos N elétrons, e a remoção de um elétron provoca, então, a redução da energia do sistema. Neste referencial a energia de Fermi é, portanto, positiva, bem como o potencial eletroquímico.

Quando dois materiais diferentes são colocados em contato, a condição de equilíbrio termodinâmico exige que as suas energias de Fermi sejam iguais. Se as energias de Fermi fossem diferentes, a passagem de um elétron do sólido com maior energia de Fermi para o sólido com menor energia de Fermi resultaria em uma diminuição da energia total do sistema e o sistema composto não estaria, então, em sua configuração de equilíbrio, a de mínima energia, conforme exigido pelas leis da termodinâmica.



III-2-c-3 Função trabalho (Φ):

A função trabalho Φ é definida como a diferença entre as energias de vácuo e de nível de Fermi para um sistema. Em outras palavras, a função trabalho localiza o nível de energia de vácuo em relação ao nível de Fermi do sistema. Corresponde à energia necessária para se remover um elétron do sólido, colocando-o ao nível de vácuo. É uma medida da barreira de potencial que os elétrons devem vencer para abandonarem o sólido e tem, por isto, participação importante no processo de fotoemissão.

$$\Phi = E_V - E_F \quad \text{Equação 6}$$

III-2-c-4 Eletroafinidade (χ):

Corresponde à energia que seria liberada caso um elétron com energia de vácuo fosse introduzido na amostra, inicialmente neutra, ficando o mesmo por esta confinado. Sendo E_{total}^N a energia total do sistema com $N+1$ elétrons, N na amostra, neutra e em seu equilíbrio termodinâmico, e E_{total}^{N+1} a energia total do sistema em seu novo equilíbrio termodinâmico após a admissão do elétron, antes estático ao nível de vácuo, e após a liberação da energia envolvida no processo de admissão, teremos:

$$\chi = E_{total}^N - E_{total}^{N+1} \quad \text{Equação 7}$$

Um elétron, ao ser introduzido no sólido, deve ocupar, assumindo o equilíbrio termodinâmico, o primeiro estado disponível em energia, ou seja, o estado desocupado com menor energia na banda de condução. A eletroafinidade corresponde portanto à diferença de energias entre o nível de vácuo e a energia do primeiro estado livre, o menos energético dentro da banda de condução do sólido. No caso de metais, equipara-se à energia de Fermi. Em semicondutores, corresponde à diferença de energias entre o nível de vácuo e a energia mínima da banda de condução.

III-2-c-5 Energia de ligação (E_B):

Rigorosamente falando, a energia de ligação de um dado estado quântico eletrônico identificado por s é a diferença das energias totais do sistema quando este estado encontra-se desocupado e ocupado, respectivamente. Assume-se que o sistema, mantida a ausência no primeiro caso, já tenha relaxado energeticamente, de forma a acomodar-se à ausência do elétron no referido estado, assumindo a configuração que lhe permita então a menor energia total com o referido estado vazio. Sendo $E_{sistema}^{N-1}$ a energia total do sistema com a ausência do elétron no referido estado^{††††} e E_{total}^N a energia total do sistema com o referido estado preenchido, ou seja, com N elétrons e em seu estado de equilíbrio termodinâmico, temos que:

$$E_B = E_{sistema}^{N-1} - E_{total}^N \quad \text{Equação 8}$$

Em sólidos geralmente utiliza-se como referência para a medida da energia de ligação a energia de Fermi. Entretanto não é incomum encontrar-se dados sobre energias de ligação referidas à energia de vácuo, ou, às vezes, à energia do topo da banda de valência, e certo cuidado deve ser tomado ao se utilizar valores obtidos da literatura.

Devido às dificuldades inerentes na determinação da energia total do sistema, costuma-se assumir aproximações práticas para a energia de ligação. A mais simples consiste em

†††† Repare que a energia total do sistema neste caso não corresponde à sua energia no equilíbrio termodinâmico. Daí o uso da nomenclatura $E_{sistema}^{N-1}$ e não E_{total}^{N-1} , utilizada para referir-se à energia no caso de equilíbrio termodinâmico.



negligenciar a energia envolvida no processo de relaxação do sistema e assumir a energia de ligação como sendo o negativo da energia do estado a partir do qual o elétron é retirado. Esta aproximação, apesar de negligenciar mudanças nos orbitais do átomo do qual o elétron é removido bem como mudanças na distribuição eletrônica do cristal devido à presença de um íon positivo na rede e à ausência de um elétron, mostra-se muitas vezes útil, e é conhecida como aproximação de Koopman³³.

Tabelas com as energias de ligações para os elementos e vários compostos destes podem ser encontradas nas referências 33, 35, 37, e 40.

III-2-c-6 *Diferença de Potencial de Contato (Θ):*

Considere a existência de apenas dois corpos diferentes – assumidos condutores por simplicidade mas sem perda de generalidade - bem afastados um do outro. Nesta situação, a condição de equilíbrio impõe que as energias de vácuo para ambos seja a mesma. Sendo diferentes, as energias de Fermi dos dois corpos não estão no mesmo nível uma vez que os corpos possuem funções trabalho Φ assumidamente diferentes. Ao serem colocados em contato, entretanto, as energias de Fermi dos dois corpos devem igualar-se, pois como vimos esta é uma condição de equilíbrio termodinâmico necessária para o sistema composto, e para que isto aconteça, cargas elétricas do corpo com maior energia de Fermi fluirão para o corpo que possui menor energia. Este fluxo de cargas fará surgir na região da junção dos dois materiais um campo elétrico e a existência deste campo elétrico implicará, de acordo com as leis do eletromagnetismo, na existência de uma diferença de potencial entre os dois corpos. Esta diferença de potencial, conhecida como Diferença de Potencial de Contato, em função do processo que a originou, tem seu valor determinado pela diferença nas energias de Fermi dos dois materiais envolvidos, uma vez que sua função é possibilitar o justo nivelamento delas.

$$e\Theta = \Phi_1 - \Phi_2 \quad \text{Equação 9}$$

onde Φ_1 e Φ_2 são as funções trabalho dos dois materiais em consideração, “ e ” a carga elementar e “ Θ ” a diferença de potencial de contato entre os corpos.

Repare que, ao igualarem-se as energias de Fermi dos dois corpos, o nível de energia de vácuo nos extremos das amostras, assumidas longas, não serão mais os mesmos. Há portanto um campo elétrico no espaço externo aos corpos.

Diferenças de potencial de contato manifestam-se em vários fenômenos físicos, como na eletrização por atrito, por exemplo. Ao contrário do senso comum, o atrito, neste caso, serve apenas para melhorar o contato entre as superfícies dos corpos, microscopicamente rugosas na prática. A transferência de cargas deve-se apenas à diferença entre suas energias de Fermi, e não ao atrito em si. Os “metais de sacrifício” presos aos cascos de navios são outro exemplo prático.

Repare que nos extremos dos corpos, assumidos a título de ilustração em forma de barra e longos, a situação original não será alterada, sendo que a posição das bandas de energia e do nível de vácuo em relação ao nível de Fermi do sistema será, para cada um dos corpos, similar à original. Na região da junção, entretanto, o nível de vácuo deve passar de um valor menor, de um lado da junção, a um valor maior, do outro, ambos medidos em relação ao nível de Fermi, agora comum ao sistema. O mesmo deve ocorrer com as bandas de energia. Em outras palavras, as bandas de energia bem como o nível de vácuo devem curvar-se na região de junção de forma a permitir a transição entre os diferentes níveis de energia encontrados nos extremos de cada corpo. Tal fenômeno é conhecido como curvatura de bandas ou “*band bending*”.



O potencial de contato deve ser considerado em experiências práticas de fotoemissão, uma vez que há um contato elétrico, necessário, entre a amostra em estudos e o analisador de elétrons do espectrômetro, e o fenômeno se manifesta nos espectros medidos.

III-2-c-7 Equação fundamental em processos de Fotoemissão:

Conhecendo as grandezas anteriormente definidas, estamos agora aptos a compreender a equação fundamental que descreve o processo de fotoemissão. Tal equação fundamenta-se no princípio da conservação da energia e considera que a energia total do sistema inicial em equilíbrio somada à energia do fóton incidente deve igualar-se à energia total do sistema em equilíbrio após o elétron ser ejetado, somada à energia necessária para se remover o elétron, colocando-o com certa energia cinética no vácuo:

$$E_{total}^N + \hbar\omega = E_{total}^{N-1} + E_{cin.} + \Phi$$

Equação 10

Reagrupando os termos acima teremos:

$$E_{total}^N - E_{total}^{N-1} = +E_{cin.} + \Phi - \hbar\omega$$

Equação 11

ou seja:

$$E_B^v = \hbar\omega - (E_{cin.} + \Phi)$$

Equação 12

A expressão acima corresponde à equação geral que governa o processo de fotoemissão. Repare que a referência de energia nesta equação é necessariamente a energia de vácuo, uma vez que a energia cinética é definida no referencial da amostra, e medida em relação ao nível de vácuo desta, conforme inicialmente assumido.

Alguns problemas práticos surgem ao se considerar um experimento real, entretanto. O primeiro refere-se ao fato que a energia de vácuo acima citada corresponde à energia de vácuo da amostra e não à energia de vácuo do dispositivo realmente responsável por medir a energia cinética dos elétrons, o analisador de elétrons. Isto se deve ao fato de que as funções trabalho do analisador e da amostra não são necessariamente iguais, e, considerando-se que ambos encontram-se eletricamente conectados, uma diferença de potencial de contato existe entre o analisador e a amostra. A existência deste potencial de contato traz algumas implicações quanto à medida da energia cinética no analisador, uma vez que a mesma implica na existência de um campo elétrico na região em vácuo compreendida entre a superfície da amostra e do analisador. Um elétron que, em relação ao nível de vácuo da amostra, possua uma energia cinética $E_{cin.}$, seria percebido pelo analisador (em relação ao seu próprio nível de vácuo, portanto), como possuindo uma energia cinética dada por $E_{cin.medida} = E_{cin.} - e\theta$, onde $-e$ é a carga do elétron e θ a diferença de potencial de contato entre a amostra e o analisador ($e\theta = \Phi_{amostra} - \Phi_{analisador}$). O termo $-e\theta$ refere-se à energia ganha pelo elétron ao se mover da amostra até o analisador, estando a amostra em um potencial θ abaixo do potencial do analisador. A existência da diferença de potencial de contato não seria problema caso esta fosse constante, mas quando se considera que amostras diferentes em análise possuem, cada qual, uma função trabalho diferente, na maioria das vezes previamente desconhecida, um problema real existe.

O problema atrelado ao potencial de contato reside na escolha do referencial de energia, conforme visto. Para solucioná-lo, basta redefinir a energia de referência, escolhendo como nível



de referência um nível de energia comum tanto à amostra como ao analisador^{§§§§}. Este nível de referência é evidente: a Energia de Fermi.

Considerando que a diferença entre o nível de vácuo da amostra e a Energia de Fermi da mesma é a sua função trabalho, a energia cinética E_{CIN} medida agora em relação ao nível de Fermi pode ser escrita como:

$$E_{CIN.} = E_{cin.} + \Phi$$

Equação 13

A Equação 13 torna-se então:

$$E_B = E_B^F = \hbar\omega - E_{CIN.}$$

Equação 14

ou caso queira-se explicitar a energia cinética:

$$E_{CIN.} = \hbar\omega - E_B$$

Equação 15

Nestas equações, tanto a energia de ligação E_B quanto a energia cinética E_{CIN} referem-se agora à energia de Fermi. O termo energia cinética neste caso foge, é claro, do rigor da definição de energia cinética. A energia de ligação E_B , referida ao nível de Fermi, é a energia de ligação usualmente encontrada na literatura e tabulada para os mais diversos elementos e compostos.

Com a redefinição do nível de referência, as dificuldades com a medida da energia cinética são suprimidas, dado que a função trabalho do analisador é uma constante. Considerado que a diferença entre a energia do nível de vácuo e a energia de Fermi corresponde à função trabalho, para se obter a energia cinética E_{CIN} , medida em relação ao nível de Fermi, basta pegar a energia cinética medida pelo analisador (em relação ao seu nível de vácuo) e acrescer a esta o valor constante da função trabalho do analisador. Esta operação de soma é executada automaticamente pelo programa responsável por coletar e processar as informações fornecidas pelo analisador, possuindo o mesmo, dentre os seus parâmetros configuráveis, um campo que permite a entrada, por parte do usuário, da função trabalho do analisador.

O valor da função trabalho do analisador pode ser facilmente determinado através do uso de um padrão de calibração, universalmente aceito como sendo a linha 4f 7/2 do ouro, cuja energia de ligação é conhecida como $E_B = 84,0$ eV. Uma medida desta linha em nosso equipamento, realizada com o parâmetro de entrada da função trabalho do analisador no programa ajustado em zero, fornece um valor de $E_B = 79,4$ eV para a citada linha. Nosso analisador possui, portanto, uma função trabalho de 4,6 eV.

Todos os espectros citados neste trabalho foram adquiridos com o parâmetro de ajuste da função trabalho do analisador em 4,6 eV. Assim sendo, o termo energia cinética nestes espectros refere-se sempre à energia cinética E_{CIN} dos elétrons medida em relação ao nível de Fermi do sistema.

^{§§§§} Rigorosamente falando o sistema não se encontra em equilíbrio termodinâmico uma vez que uma corrente elétrica flui do analisador para a amostra. Esta corrente flui a fim de repor, na amostra, a carga dos elétrons fotoemitidos e absorvidos no analisador. As energias de Fermi da amostra e do analisador não podem ser rigorosamente iguais, dada a existência de uma resistência elétrica no circuito de conexão da amostra com o analisador. Entretanto, dada a baixíssima corrente - dezenas de μA - e baixíssima resistência elétrica entre o analisador e a amostra – no caso de contato ôhmico entre a amostra e a massa – esta diferença mostra-se, em realidade, desprezível, não se incorrendo em erro ao assumir que a energia de Fermi seja constante ao longo de todo o sistema, portanto.



III-2-c-8 Limiar de fotoemissão:

Há um limite máximo de energia cinética E_{CIN} na qual elétrons fotoemitidos podem ser detectados em espectroscopia eletrônica. Os elétrons mais energéticos emitidos pela amostra provêm, em acordo com a Equação 15, dos níveis com menores energias de ligação ocupados dentro da amostra, e mantêm relação direta com a densidade de estados associada a estes níveis. A energia de limiar de emissão E_T refere-se à energia dos elétrons mais energéticos detectáveis em espectros de fotoemissão quando ainda não excitados e dentro do sólido, e usando-se como referência o nível de vácuo.

Outra forma de se definir energia de limiar de fotoemissão é dizer que esta corresponde à mínima energia que um fóton deve ter para conseguir arrancar elétrons da amostra, produzindo então uma corrente de fotoemissão.

Em semicondutores, onde o número de elétrons na banda de condução é mínimo à temperatura ambiente, não sendo estes detectáveis em espectros de fotoemissão, os elétrons mais energéticos detectáveis correspondem aos elétrons no topo da banda de valência. Em metais, os elétrons mais energéticos têm energias que excedem a energia de Fermi em um valor igual à energia térmica por eles ganha, geralmente aceito, em média, como sendo a metade do valor $K_B T$. Para $T = 300K$, $K_B T = 0,025eV$, muito aquém da resolução mínima do nosso espectrômetro de fotoelétrons.

Do exposto, define-se o limiar de fotoemissão E_T como sendo a soma da eletroafinidade χ e a largura da janela de energias proibidas E_g (*gap*).

$$E_T = \chi + E_g$$

Equação 16

Como em semicondutores a eletroafinidade χ localiza a energia E_{MBC} do mínimo da banda de condução em relação à energia de vácuo E_v (Figura 22), e a energia E_g corresponde à distância em energia entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência, o limiar de fotoemissão localiza a posição do topo da banda de valência em relação ao nível de vácuo. Em metais, não há faixa proibida acima dos níveis mais energéticos ocupados na banda de valência, pois esta banda encontra-se semipreenchida. Assim sendo, o limiar de fotoemissão corresponde à energia de Fermi do referido metal, dado que $\chi = \Phi$ nos metais. Logo:

$$E_T = \chi + E_g = -E_{MBV}^v$$

Equação 17,

para isolantes e semicondutores e

$$E_T = \chi = \Phi$$

Equação 18,

para metais.



III - 2 - d A natureza dos espectros de fotoemissão

III-2-d-1 O modelo dos três passos:

Um dos modelos^{****} mais utilizados para se explicar a natureza das estruturas encontradas em um espectro de fotoelétrons e que tem apresentado bons resultados quanto à explicação dos dados experimentais é o modelo fenomenológico dos três passos para a produção de um fotoelétron. Este modelo consiste basicamente em dividir o processo de produção do fotoelétron em três etapas, sendo elas: (1) Excitação, (2) Transporte e (3) Escape através da superfície. Uma descrição dos principais fenômenos envolvidos em cada uma das etapas consideradas nos dará uma boa idéia dos fundamentos deste modelo.

(1) O processo de excitação

Os estados eletrônicos dentro de um cristal são descritos, como se vê nas relações de dispersão para cristais, por bandas de energia. O processo de excitação consiste basicamente em excitar um elétron de um estado inicial associado a esta estrutura de bandas a um estado final, com energia total associada maior. As regras de excitação são as regras de conservação de energia e momento antes descritas, e ao processo pode estar associada a criação de um fônon caso a conservação de momento assim o exigir.

O uso adequado das regras envolvidas no processo de excitação pressupõe, ao se estruturar o processo de excitação, que se conheça a natureza do estado final ao qual o elétron está sendo excitado. Como o fotoelétron será, ao fim do processo, um “elétron livre”, com energia total maior que a energia de nível de vácuo, é esperado que o estado final deva ser um entre os possíveis estados de um “elétron livre”. Contudo, este “elétron livre” ainda deve ser considerado como estando “dentro” do cristal, uma vez que não se considerou ainda os outros dois passos do modelo. Caso se conheça a estrutura de bandas do cristal na região de energia associada à energia do estado final, esta deve preferencialmente ser utilizada na análise. Caso não se conheça previamente esta estrutura, a melhor descrição para estes estados finais, dadas as circunstâncias, também já foi citada e certamente é a descrição fornecida pelo modelo do elétron quase livre. Com esta aproximação espera-se uma relação de dispersão parabólica para os estados finais ocupados pelos elétrons fotoexcitados, com seu mínimo, experimentalmente ajustável, abaixo da energia de vácuo. Após considerações sobre o processo de transmissão e escape através da superfície, o mínimo da relação parabólica para o elétron, agora realmente um elétron livre, poderá realmente ser considerado como sendo a energia do nível de vácuo.

**** Modelos mais “exatos”, como o modelo de um passo³³ - que pressupõe que um elétron oriundo de um dos estados quânticos inicialmente ocupados dentro do cristal, estados estes então descritos pelas respectivas funções de Bloch e correspondentes números quânticos associados, seja diretamente excitado a um estado final então descrito por uma função com densidade de probabilidade que atenua-se dentro do sólido com o aumento da distância à superfície ao mesmo tempo que mostra-se constante no ambiente externo ao sólido - são alternativas plausíveis quando se deseja um maior rigor teórico. É sabido, por exemplo, que o processo de excitação não é um fenômeno essencialmente localizado no espaço, como pressupõe o primeiro passo do modelo dos três passos, o que não invalida, entretanto, este modelo.

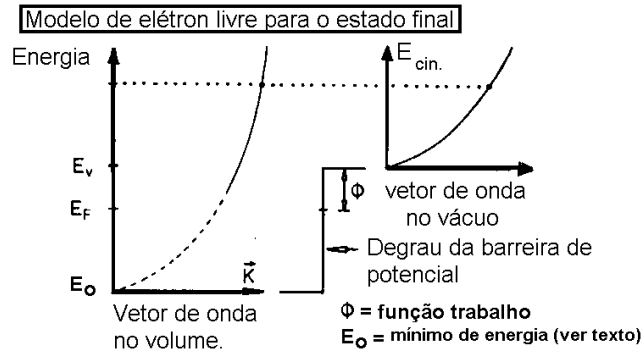


Figura 23: Modelo de elétron livre para o estado excitado [33.pág.248].

Em outras palavras, no processo de excitação do modelo de três passos assume-se que um elétron em um estado inicial relativamente bem localizado (descrito portanto por um pacote de ondas), ou seja, localizado em uma região consideravelmente maior que a constante de rede da estrutura cristalina e consideravelmente menor que a profundidade de penetração das ondas eletromagnéticas excitantes no mesmo sólido, depois de excitado, permaneça ainda relativamente localizado. A probabilidade de transição entre estes dois estados é tida como sendo praticamente idêntica à probabilidade de transição entre os dois estados eletrônicos cristalinos da estrutura de bandas que estariam envolvidos na transição em questão.

(2) Transporte do elétron à superfície.

O principal processo físico que afeta o movimento dos elétrons desde o ponto onde estes foram excitados até a superfície onde serão eventualmente ejetados refere-se certamente à considerável probabilidade de que estes venham a sofrer, no trajeto^{†††††} até a superfície, choques inelásticos, ou seja, choques que acarretem perda de parte de suas respectivas energias cinéticas. Os choques ou espalhamentos inelásticos dos fotoelétrons dependem de sua energia cinética e ocorrem predominantemente com outros elétrons, quando estes têm energias cinéticas elevadas (centenas de elétrons-volt), e predominantemente com fônons, quando estes têm energias cinéticas muito baixas (alguns elétrons-volt). A probabilidade de que um elétron venha a sofrer um espalhamento inelástico aumenta com a distância percorrida, e isto leva à definição de caminho livre médio λ dos elétrons. A uma distância do ponto de excitação correspondente a um caminho livre médio a probabilidade de que este elétron já tenha participado de alguma colisão inelástica é de $1/e \approx 63\%$. Em outras palavras, se vários elétrons fossem excitados em uma dada região do sólido, seguindo cada qual uma direção diferente qualquer, a uma distância λ desta região de excitação uma fração $1/e \approx 63\%$ destes elétrons já teria, em média, sofrido pelo menos uma colisão inelástica. Na Figura 24 é mostrada a “curva universal” para o caminho livre médio de elétrons obtida para GaAs e Ge. Essa curva é dita universal por ser praticamente independente do material [33.pág. 8].

^{†††††} Não é correto pensar em trajetória quando se considera a mecânica quântica. Esta idéia evidencia o caráter semiclássico da teoria dos três passos.

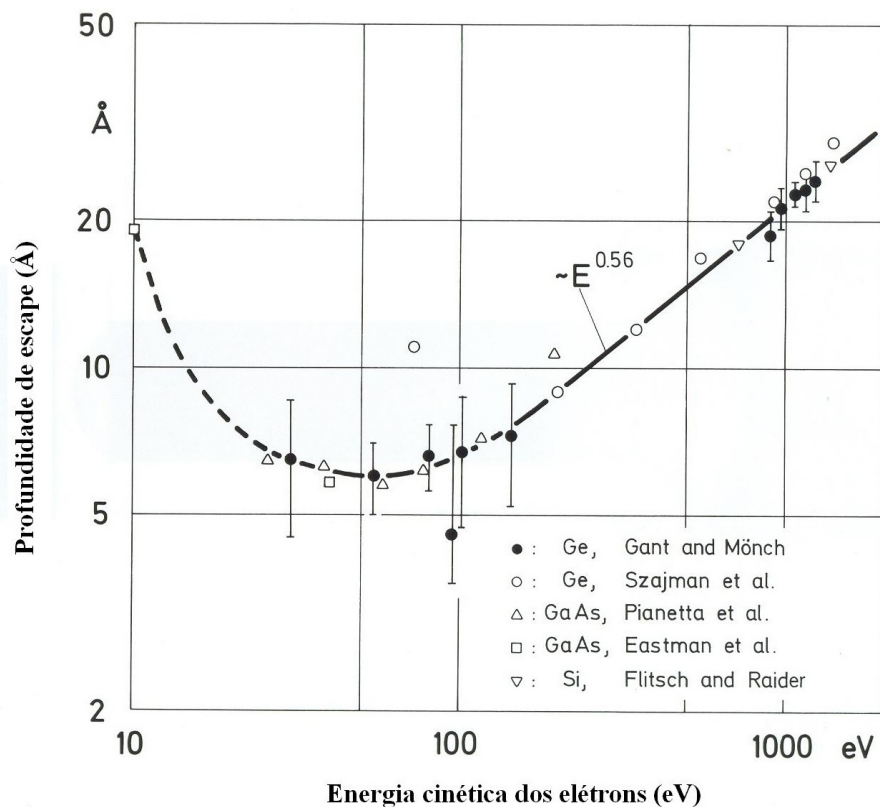


Figura 24: Curva “universal” de caminho livre médio x energia cinética para elétrons.³⁹

O pequeno livre caminho médio característico aos elétrons nos sólidos, da ordem de alguns poucos angströms para elétrons com energia cinética entre 50 eV e 100 eV, até algumas poucas dezenas de angströms para elétrons com energia cinética na faixa de 1000 eV, implica que as técnicas de espectroscopia de fotoelétrons são essencialmente técnicas de análise de superfície. Os elétrons que atingem a superfície do material em condições de abandoná-lo e serem portanto detectados, provêm, em sua quase totalidade ($\approx 95\%$), de uma camada abaixo da superfície com espessura correspondendo a não mais que 3 livres caminhos médios. Por exemplo, o caminho livre médio para elétrons com energias cinéticas de 1253 eV, correspondente aos elétrons mais energéticos passíveis de serem detectados como fotoelétrons externos ao sólido em estudo mediante excitação pela linha Mg $K\alpha$, a linha mais intensa do espectro de raios X do Magnésio, é estimado, em acordo com a Figura 24, em 20 Å. Isto significa que praticamente todos os elétrons detectados para a obtenção dos espectros de XPS mostrados neste trabalho, obtidos com a radiação excitante Mg $K\alpha$, provieram de regiões não mais profundas^{****} que 60 Å abaixo da superfície da amostra considerada.

O espalhamento inelástico dos elétrons é muito visível em espectroscopia de fotoelétrons. Os elétrons que sofrem colisões inelásticas perdem energia e aparecem nos espectros em posições de menor energia cinética, formando um fundo sobre o qual encontramos os picos de

**** A profundidade da região analisada em um espectrômetro depende seguramente do ângulo θ entre a normal à superfície da amostra e a direção da reta que une o ponto em questão na superfície da amostra ao analisador. Quanto maior este ângulo, mais sensível à superfície será o equipamento, e menor será a profundidade analisada. Isto leva ao que se chama de profundidade de escape L , sendo $L = \lambda \cdot \cos \theta$.



elétrons que não sofreram perdas de energia. Este fundo tende a crescer consideravelmente à medida que consideramos energias menores, pois se há maior número de elétrons com uma dada energia, há também um maior número deles que vão sofrer colisões inelásticas, perdendo uma parcela de sua energia e indo com isto aumentar o grupo de elétrons que possui energias cinéticas menores. É esperado também que, no lado de menor energia cinética de cada pico de elétrons não espalhados nos espectros, haja uma considerável elevação do patamar dos elétrons de fundo, pelo mesmo motivo. Nas regiões de mais baixa energia cinética (algumas dezenas de elétrons-volt), este processo leva à existência de um “pico” de elétrons espalhados inelasticamente.

Os elétrons de fundo trazem muitas informações sobre a estrutura em análise, e não devem ser ignorados na análise³⁶.

Um raciocínio semelhante leva à definição de um caminho livre médio também para os fótons, ressaltando de antemão que os processos de “colisão” são agora outros. O caminho livre médio dos fótons afetaria em muito o espectro de fotoelétrons caso este fosse comparável aos caminhos livres médios dos elétrons. Por sorte, os caminhos livres médios para fótons se movendo no interior da matéria, apesar de também dependerem claramente da energia destes entes, são duas ou mais ordens de grandeza superiores aos dos elétrons nas regiões de energias utilizadas para espectroscopia. Assim, ao se iluminar a amostra com a fonte de raios X, na região de onde provêm os elétrons em análise obtém-se uma densidade de fótons praticamente uniforme, e a dependência desta com a profundidade não se manifesta nos espectros de fotoelétrons.

Outros fenômenos de transporte também podem influir no espectro de elétrons emitidos pelo sólido. Espalhamentos elásticos e difração dos elétrons pela rede cristalina, provocando uma dependência espectral com o ângulo na qual estes elétrons são coletados para análise, são alguns exemplos, e são de considerável importância em espectroscopia de fotoelétrons com resolução angular (ARPS) §§§§§, na qual a dependência espectral angular é levantada varrendo-se o ângulo polar e azimutal do analisador em relação ao sistema de coordenadas centrado na amostra.

(3) Escape através da superfície:

O principal fator envolvido no escape dos elétrons através da superfície nada mais é do que a refração dos elétrons quando estes cruzam a região de separação entre o sólido e o vácuo. O elétron estará realmente abandonando o sólido ao cruzar esta região, e deverá vencer a barreira de potencial imposta pelo sólido à sua saída, barreira esta medida, conforme visto, pela função trabalho ***** do material.

Ao sair do sólido, não se espera que a componente da velocidade, ou seja, do momento, do elétron paralela à superfície do sólido sofra alteração^{37,33}. Toda mudança em sua energia neste instante está atrelada à mudança na componente do momento perpendicular à superfície do sólido em questão. Em outras palavras, é geralmente aceito que a componente horizontal do momento do elétron se conserva durante o processo de escape (Figura 25).

§§§§§ Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy - ARPS

***** Repare que a necessidade da definição de uma função trabalho reside basicamente na quebra de isotropia existente na região de separação. Em outras palavras, a função trabalho existe basicamente em função da existência da superfície de separação sólido vácuo.

A diminuição da componente vertical do momento e a conservação da componente paralela deste levam o elétron a abandonar o sólido em uma direção que forma, em relação à reta normal à superfície, um ângulo maior do que o ângulo com que este, provindo do interior do sólido, atingiu a superfície. O elétron simplesmente obedece à lei de Snell.

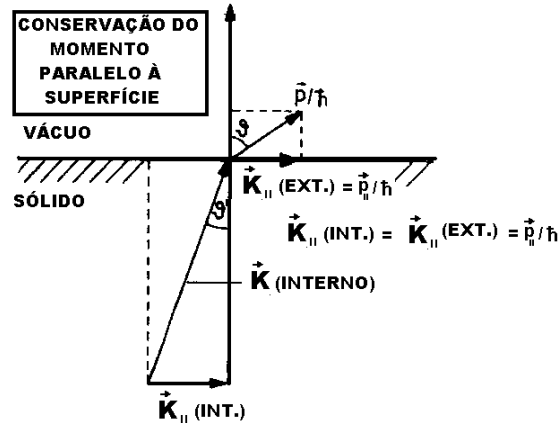


Figura 25: Conservação do momento paralelo à superfície para elétron ao escapar [33, pág. 249].

Dada a geometria, espera-se também que exista um ângulo crítico de incidência acima do qual o elétron, mesmo possuindo energia total acima da energia de nível de vácuo, não consiga abandonar o sólido, sendo neste caso refletido ao interior do sólido pela superfície.

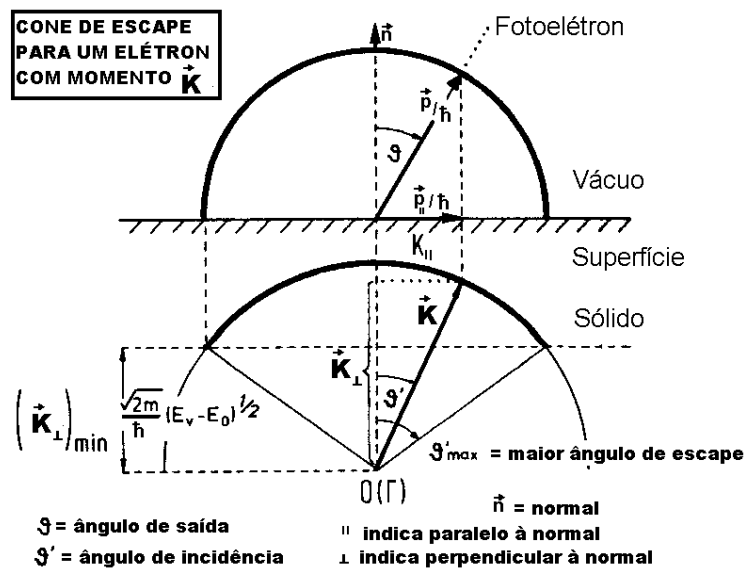


Figura 26: Cone de escape para elétrons incidentes na superfície [33, pág. 248].

Assim considerando, é evidente que um elétron com a exata energia de nível de vácuo só conseguirá abandonar o sólido caso incida perpendicularmente à superfície deste. À medida que a energia total deste elétron aumenta, o ângulo limite que permite o escape do elétron afasta-se da normal à superfície, e temos a formação de um “cone de escape” no interior do sólido (Figura 26).



O processo de espectroscopia de fotoelétrons, visto sob os moldes do modelo de três passos, já inclusos as influências das funções trabalho da amostra e do analisador, encontra-se sinteticamente resumido na Figura 27.

III - 2 - e As estruturas em um espectro de fotoelétrons

Conhecendo as definições das principais grandezas envolvidas no processo de fotoemissão, bem como os aspectos fenomenológicos envolvidos, muito bem descritos através do modelo dos três passos, pode-se agora entender as diversas estruturas que são geralmente encontradas em um espectro de fotoelétrons, bem como as informações físicas que podem ser obtidas a partir de cada uma destas estruturas.

As estruturas mais comuns nos espectros de fotoelétrons já foram apresentadas, entre elas os chamados picos de níveis de caroço, e os elétrons secundários, refletidos nos espectros através da base contínua sobre a qual se situam os picos de níveis de caroço e outras estruturas como os conhecidos picos Auger. Os elétrons secundários são os elétrons que sofreram pelo menos um choque inelástico antes de se ejetarem da amostra. Uma descrição da natureza de cada estrutura bem como da nomenclatura utilizada na identificação dos picos de caroço e demais estruturas relevantes pode ser encontrada na referência 38. Serão apresentadas agora as estruturas mais comuns nos espectros de fotoemissão presentes no nosso estudo.

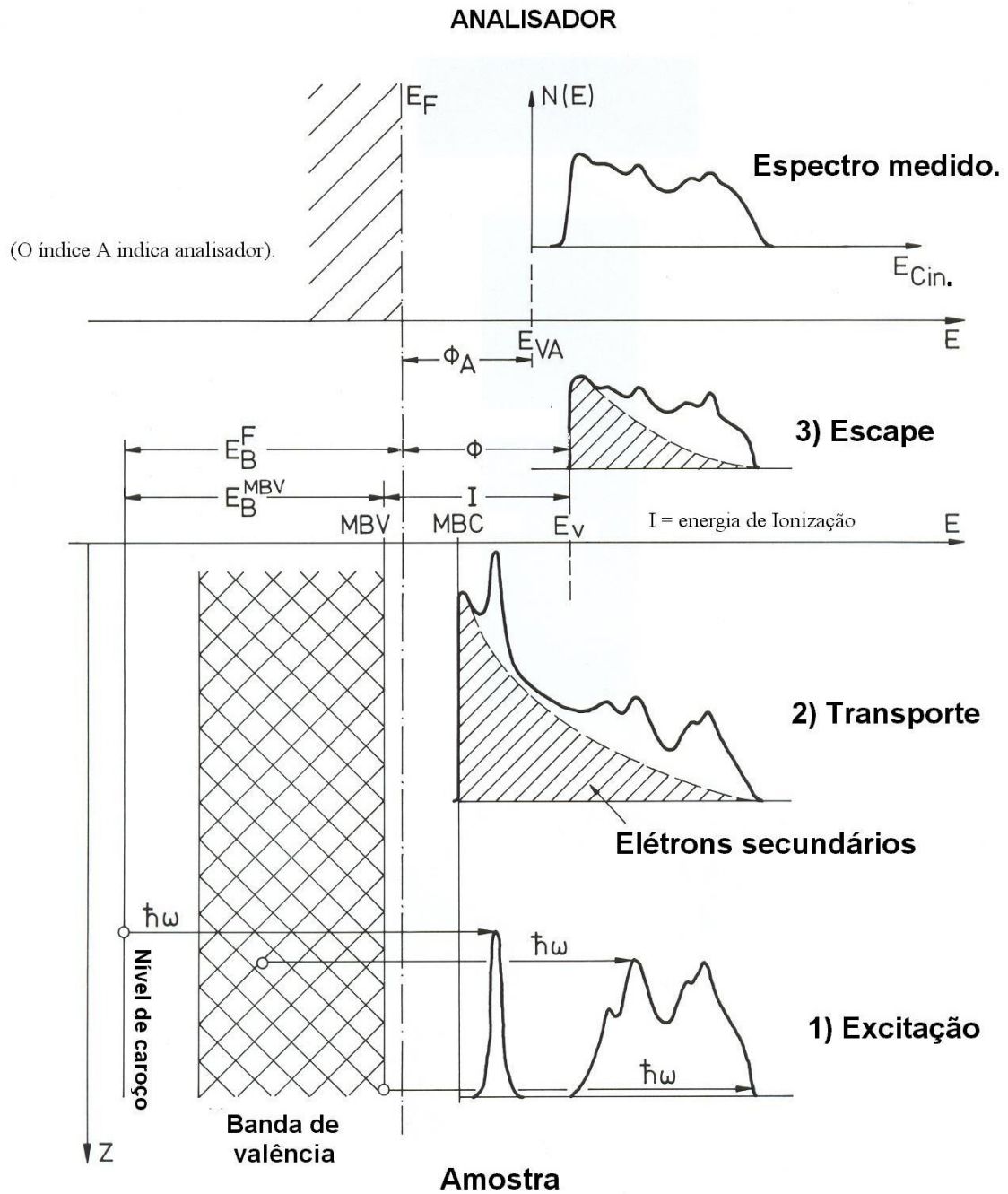


Figura 27: O espectro de fotoelétrons e o modelo dos três passos ^[39],



(1) Os picos de níveis de caroço

Os elétrons que compõem os chamados picos de caroço em espectros XPS são os elétrons excitados a partir dos níveis quasi-atômicos dos elétrons que não participam das ligações químicas do material e que abandonaram o material em análise sem sofrerem espalhamento inelástico. Tais picos identificam os elementos químicos compondo a amostra.

A relação entre as amplitudes dos picos de nível de caroço nos espectros de fotoemissão depende basicamente das seções de choque para fótons imposta pelos elétrons nos respectivos níveis considerados. Uma tabela com seções de choque para os principais picos dos elementos da tabela periódica pode ser encontrada na referência 37, página 82, ou na referência 49. As características do analisador em uso também podem interferir nas amplitudes dos picos em análise⁴⁰.

Considerada a estrutura dos níveis de caroço, a largura dos picos nos espectros, referida normalmente através da largura a meia altura, ou seja, a largura do pico medida em uma posição correspondente à metade de sua altura total, depende basicamente da largura em energia da radiação excitante, da resolução em energia do analisador, e da largura mínima do pico, que liga-se ao tempo de vida médio do correspondente estado excitado através do princípio da incerteza de Heisenberg. A largura de linha da radiação excitante Mg K α não monocromatizada é 0,7 eV.

As formas dos picos dependem da estrutura do material em análise. Para materiais metálicos, a interação dos elétrons emitidos com os demais elétrons de condução tende a fazer com que os picos nos espectros sejam assimétricos, apresentando uma cauda na região de menores energias cinéticas (picos de Ferro em nossos espectros). Para materiais isolantes e semicondutores, os picos são em geral bem simétricos.

As degenerescências em energia devido à interação spin-órbita nos níveis de caroço são também perceptíveis nos espectros. Obedecendo-se às regras de soma de momento angular orbital, associado ao número quântico l , e momento de spin dos elétrons, associado ao número quântico s , o momento angular total deve ser calculado em acordo com a regra de Hund⁴¹, ou através do acoplamento $j-j$, ou através do acoplamento $L-S$. No primeiro caso, somam-se o momento angular intrínseco do elétron e seu momento angular orbital, e posteriormente somam-se os momentos assim obtidos para todos os elétrons a fim de obter-se o momento angular total do átomo. No segundo caso, somam-se primeiro todos os momentos angulares orbitais, todos os momentos de spin, e posteriormente, para obter-se o momento total, somam-se os dois resultados então obtidos.

No acoplamento $j-j$, para um dado nível com um número quântico principal n designando o nível, e com um dado número quântico $l > 0$ designando o momento angular orbital, dois estados de momento angular total são possíveis: o estado onde o momento angular orbital e de spin se somam, $j = l + 1/2$, e um estado onde este se subtraem, $j = l - 1/2$. Imersos nos campos magnéticos existentes dentro da própria estrutura do sólido ou do átomo, estes dois estados apresentam energias diferentes. Existe portanto um par de picos associado a cada estado designado pelos números quânticos n e l , sendo estes picos conhecidos como dubletos. Em espectros por nós obtidos, evidentes são os dubletos 3p 1/2 e 3p 3/2 do Gálio, o dubleto Fe2p 1/2 e Fe2p 3/2, e o dubleto Cs3d 3/2 e Cs3d 5/2 do Césio. A nomenclatura utilizada nestes casos pode ser entendida estudando-se as regras de formação ou simplesmente consultando-se a tabela abaixo. As intensidades dos picos de um dado dubletos mantêm teoricamente uma relação entre si: entre os picos 1/2 e 3/2 de um dado dubleto, a razão é 1/2, e entre os picos 3/2 e 5/2, a razão é teoricamente 2/3.



Tabela 4: Acoplamento Russell Saunders (j-j) – Nomenclatura.

Números Quânticos					
n	l	j	Sulfixo: Raios X	Nível: Raios X	Nível Espectroscópico
1	0	$\frac{1}{2}$	1	K	$1s_{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2}$	1	L_1	$2s_{1/2}$
2	1	$\frac{1}{2}$	2	L_2	$2p_{1/2}$
2	1	$\frac{3}{2}$	3	L_3	$2p_{3/2}$
3	0	$\frac{1}{2}$	1	M_1	$3s_{1/2}$
3	1	$\frac{1}{2}$	2	M_2	$3p_{1/2}$
3	1	$\frac{3}{2}$	3	M_3	$3p_{3/2}$
3	2	$\frac{3}{2}$	4	M_4	$3d_{3/2}$
3	2	$\frac{5}{2}$	5	M_5	$3d_{5/2}$
	etc.		etc.	etc.	etc.

(2) Plásmons

Plásmons são estruturas que surgem nos espectros de fotoelétrons em regiões de energias cinéticas menores do que a energia cinética da estrutura principal com a qual se associa. Devido à interação elétrica dos elétrons fotoemitidos com os elétrons do nível de valência do material, uma parcela dos elétrons emitidos excita modos de vibração coletivos dos elétrons que integram a banda de valência, e perdem assim parte da sua energia. Como os modos de vibração coletivos são quantizados em energia, réplicas podem ocorrer, com variações em energia múltiplas da variação de ordem zero. Os picos de plásmons podem ter sua origem na interação com elétrons associados a estados eletrônicos de superfície, sendo então identificados como plásmons de superfície, ou com estados eletrônicos associados à estrutura interna do sólido, sendo estes rotulados plásmons de volume. Plásmons de superfície podem informar a respeito da qualidade da superfície dos sólidos em análise.

(3) Satélites:

Em um espectro de raios X para uma fonte não monocromática, onde se tem a distribuição do número de fótons emitidos pela fonte em função da energia deste fóton, observam-se, além de um pico muito intenso correspondendo a uma grande quantidade de fótons emitidos com uma dada energia, estruturas secundárias que correspondem à emissão de fótons com energias diferentes da considerada. Para uma fonte de Magnésio, por exemplo, além de fótons com energia de 1253 eV correspondentes à principal linha $MgK\alpha$, uma quantidade considerável de fótons com energia 8,4 eV e 10,1 eV acima do valor citado ^[35, pág.18] são produzidos e atingem a amostra em análise. Estes fótons produzem, em acordo com a equação fundamental do processo de fotoemissão, cada qual um espectro de fotoelétrons próprio, que se mistura ao espectro de fotoelétrons principal, o mais intenso, produzido pelos fótons da linha principal. As estruturas destes “espectros secundários” presentes no espectro de fotoelétrons obtido para uma amostra sobre excitação pela fonte considerada são identificadas pelo nome genérico de satélites.



(4) Picos Auger.

Após um elétron ser fotoemitido a partir de um nível de caroço, deixando a amostra em um estado excitado, um elétron, provindo de um estado com energia de ligação menor, decairá para o nível de onde o elétron foi removido, e energia será liberada no processo de decaimento. A energia liberada no processo de decaimento pode implicar na emissão de um fóton que carregue consigo esta energia, em um processo conhecido como fotoluminescência, ou ainda na emissão de um segundo elétron, ficando o átomo, então, duplamente ionizado, com as vacâncias de elétrons localizadas em níveis com energias de ligação menores do que a do nível que continha a vacância original. A energia cinética deste segundo elétron, detectável em espectros de fotoelétrons nas denominadas estruturas Auger, depende apenas da diferença em energia do estado excitado inicial e do estado final duplamente ionizado do átomo, não dependendo portanto da energia do fóton excitante proveniente na fonte. Uma mudança na energia dos fótons excitantes resultante de uma alteração no ânodo da fonte de raios X, por exemplo, de $MgK\alpha$ (1253,6 eV) para $AlK\alpha$ (1486,4 eV), faz, em acordo com a equação fundamental de fotoemissão, com que todos os picos de caroço e plásmons desloquem-se para energias cinéticas maiores. As estruturas Auger, entretanto, serão detectadas nas mesmas posições para espectros em escala de energia cinética. Caso os espectros sejam coletados diretamente em escala de energia de ligação, uma alternativa possível na maioria dos equipamentos, o inverso ocorre.

A alternância entre ânodos na fonte pode ajudar a resolver espectros onde as estruturas Auger se superponham a demais estruturas relevantes na análise.

(5) Picos fantasmas:

Elementos contaminantes na fonte de raios X podem levar à existência, no espectro de fótons por ela emitidos, de fótons associados a outro material que não os do ânodo selecionado. Por exemplo, a camada de Magnésio que emite os raios X na fonte localiza-se geralmente sobre um bloco de cobre resfriado por água que, se eventualmente excitado, acaba por emitir fótons correspondentes à radiação de raios X característica do cobre. Os ânodos de Magnésio e Alumínio no caso de fontes que permitem a seleção destes localizam-se próximos um do outro uma vez que os fótons produzidos por ambos têm que utilizar a mesma janela de saída da fonte, o que “permite” que um deles acabe secundariamente excitado, mesmo mediante a seleção apenas do outro no painel de controle do equipamento. Os fótons provenientes destes elementos secundários produzem estruturas conhecidas como picos fantasmas nos espectros de fotoelétrons.

(E) Elétrons de fundo

São essencialmente os elétrons que perderam energia através de colisões inelásticas antes de abandonarem o sólido. Conforme já discutido, formam um patamar sobre o qual se localizam as estruturas principais nos espectros de fotoelétrons. Durante a análise dos picos nos espectros, os elétrons de fundo são suprimidos das estruturas principais, sendo utilizado um dos três métodos, a saber: o método Shirley, o Tougaard, e a base linear⁴⁰. Não existe, entretanto, um método rigorosamente correto para tal, todos acrescentando alguma incerteza aos resultados da análise³⁶.

Isto conclui a explanação da técnica de análise. Passemos agora à descrição dos métodos de análise dos dados usados neste trabalho.



III - 3 Método de Análise dos dados

Espectros XPS são caracterizados por flutuações características, o que implica, como já citado, em uma dispersão dos pontos experimentais ao redor dos valores ideais. A extração de informações dos espectros XPS exige, mediante uso de programa de processamento adequado a tal fim, o tratamento e o ajuste estatístico de uma função analítica sobre os dados de cada um dos picos de interesse do espectro, para, assim, obterem-se informações confiáveis e relevantes sobre os valores das áreas, posições e larguras dos picos de interesse. O primeiro procedimento na análise de um pico consiste na remoção dos “elétrons de fundo”, da base na qual este se assenta.

O processo mais simples para a remoção dos elétrons de fundo consiste na extração de uma base linear sob o pico no espectro original, sendo aplicável sempre que a correta identificação das posições de pontos base do pico é possível. Por sorte, para os picos de caroço nos espectros aqui em questão, este é o caso.

Uma vez que ajustes executados após a utilização dos três métodos antes citados forneceram resultados semelhantes para área, posição e largura de cada pico considerado, diferindo os mesmos por valores menores do que as incertezas obtidas nos ajustes, os picos considerados neste trabalho foram analisados mediante remoção de bases lineares. Para o pico Fe3p, um tratamento diferenciado fez-se necessário.

Basicamente as estruturas são simétricas para materiais isolantes e semicondutores, mas não para metais. Nesse último caso uma função do tipo Doniach-Sunijic⁴² ou uma aproximação desta é necessária. Além da forma básica ditada pela natureza física do material, há uma contribuição associada ao espectrômetro (fonte e analisador) que se manifesta como uma convolução com uma gaussiana. A temperatura também contribui com um alargamento gaussiano.

A Figura 28 mostra todo o processo para o caso particular de um pico Ga3d. Ao se analisar dados de espectros XPS, as funções analíticas geralmente utilizadas são as funções conhecidas pelo nome de Lorenziana, Gaussiana, ou uma combinação mista, uma convolução, ou uma soma ou produto, das duas.

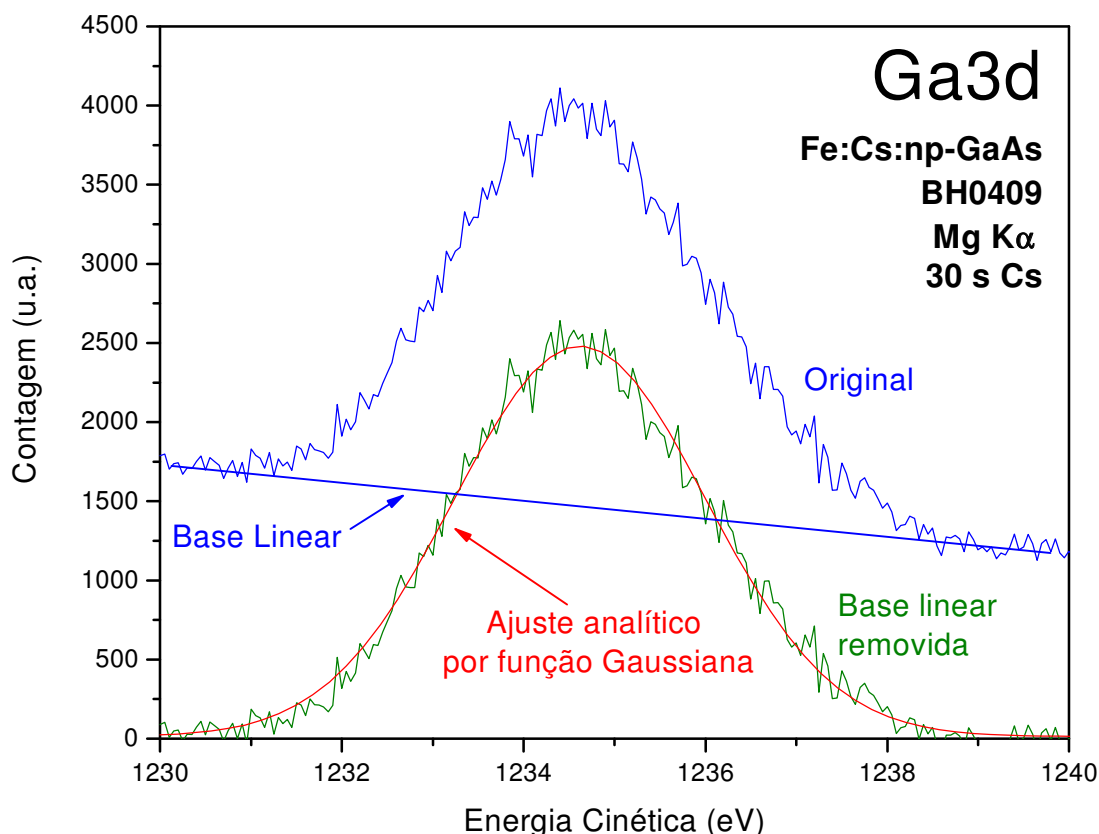


Figura 28: Remoção dos elétrons de fundo e ajuste analítico para pico de caroço em espectro XPS.

A linha azul quase horizontal indica o patamar utilizado na remoção da base associada aos elétrons inelásticos para o pico Ga3d considerado. Após a remoção desta base linear, obtém-se o pico Ga3d propriamente dito (em verde). A curva em vermelho representa o melhor ajuste analítico, através de uma função Gaussiana, obtido para os dados associados ao pico Ga3d então citado.

Ajustes das funções analíticas diferentes levaram a conclusões similares às obtidas na escolha do método de subtração da base associada aos elétrons inelásticos, favorecendo, em alguns casos, a escolha de uma função Gaussiana. Os picos foram ajustados mediante funções Gaussianas com expressão: $A = A_0 + (A_1/w\sqrt{\pi/2})\exp(-2((x-x_c)/w)^2)$, sendo w a largura à meia altura da função, e x_c a posição do pico.

Trabalho extra quanto à análise de dados foi necessário devido ao fato de estruturas importantes aparecerem parcialmente superpostas a estruturas menos importantes neste trabalho, comprometendo uma eventual análise direta das mesmas. Em particular, os picos Fe3p e Cs4d aparecem parcialmente superpostos, cada qual, a um dos dois evidentes plásmons associados ao Arsênio, nos espectros obtidos. A necessidade da correta análise destes dois picos de caroço, com ênfase para o pico Cs4d, cuja amplitude comparável ou pouco maior à do plásmon sobre o qual se sobrepõe poderia levar a incertezas inaceitáveis, forçou a aplicação de uma técnica que permitisse a separação das duas estruturas: a técnica de subtração de espectros.

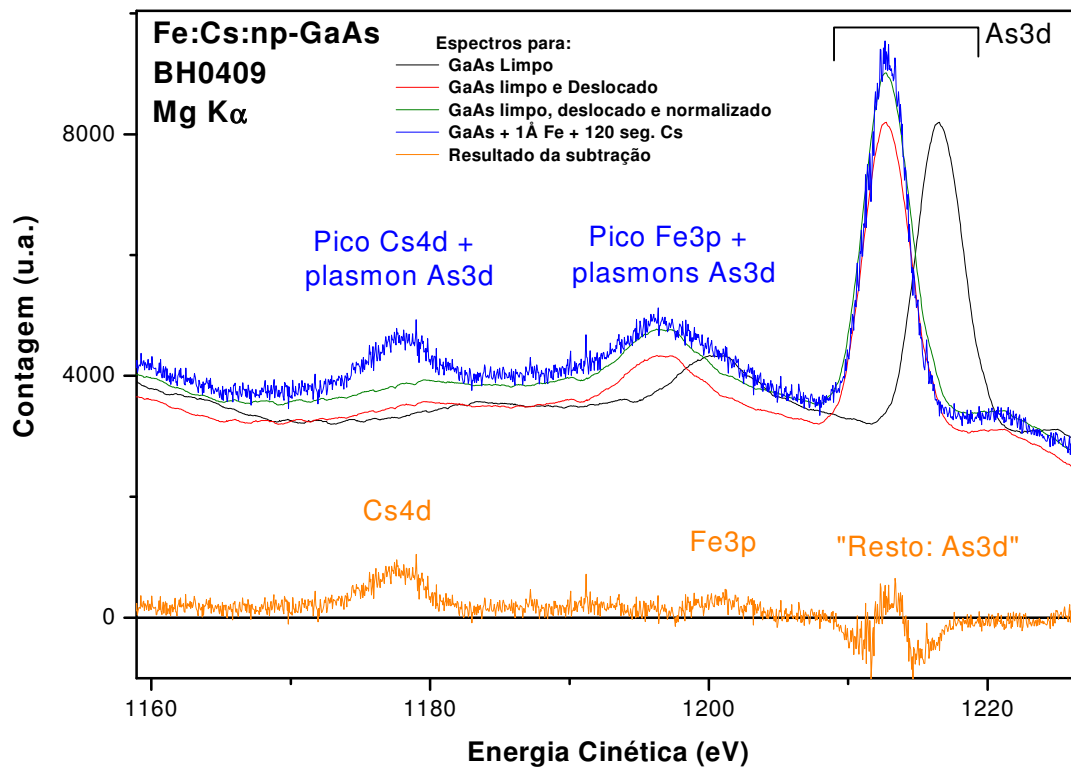


Figura 29: Técnica de subtração de espectros. Na técnica de subtração de espectros, ao subtrair-se do espectro composto (Azul) o espectro original do Arseneto de Gálio limpo (preto), devidamente deslocado (vermelho) e normalizado (verde), ficamos com um “espectro” de Ferro e Césio (laranja), apenas.

A técnica de subtração de espectros consistiu em subtrair, dos espectros obtidos para o Arseneto de Gálio + deposições metálicas, o espectro obtido para o Arseneto de Gálio limpo, devidamente normalizado e deslocado. Fundamenta-se no fato, empírico, de que os espectros obtidos para a “mistura” de dois materiais são em muito similares à soma dos espectros individuais dos elementos que compõem a mistura. Essa aproximação é mais precisa no caso deste trabalho, uma vez que as estruturas a serem subtraídas, os plásmons do pico As3d, mantêm relação direta com o pico As3d em si, sendo este último facilmente analisável. O fator de escala foi obtido mediante o cálculo da razão das amplitudes dos picos As3d nos dois espectros primários, previamente analisados sem maiores problemas, e o deslocamento em energia a ser imposto no espectro limpo antes da subtração foi obtido mediante o cálculo da diferença nas posições em energia dos picos As3d. Como resultado da subtração, obteve-se a contribuição nos espectros devida apenas aos elementos metálicos depositados. Nestes espectros resultantes, não há problemas quanto à análise, uma vez que o espectro de Ferro exibe extensos patamares praticamente planos, sobre um dos quais situa-se o pico Cs4d.

A Figura 29 exibe o processo em todos os seus passos, e o espectro resultante da subtração. Repare no “resto” da subtração associado ao pico As3d. Os picos dos dois espectros envolvidos na operação de subtração têm, conforme visto, larguras ligeiramente diferentes. O espectro resultante reproduz, em sua forma, o espectro esperado para o Ferro mais Césio, como será visto para o caso Fe:Cs:np-GaAs (BH0409), mais adiante. O espectro de Ferro, na faixa de energias considerada, exibe dois patamares horizontais, um mais elevado, entre os picos Fe3s e Fe3p, e outro mais baixo, entre o pico Fe3p e o pico de elétrons de valência. O pico Cs4d assenta-se sobre o primeiro dos patamares citados.



IV - RESULTADOS e DISCUSSÕES

Para cada cobertura, foram medidos espectros em várias faixas de energia. As duas regiões de maior interesse, considerando-se os elementos envolvidos e a excitação pela linha Mg $K\alpha$, foram as regiões de energias cinéticas E_{CIN} compreendidas entre 485 eV e 580 eV (Cs3d e Fe2p), e entre 1140 eV e 1280 eV (As3d, Cs4d, Fe3p, Ga3d, Ga3p e banda de valência). A região entre 885 eV e 1140 eV foi importante para monitorar, além dos picos do substrato (As3p, As3s, Ga3s e GaLMM), a presença ou não de Carbono (C1s). Além dessas faixas, medimos também a região entre 680 eV e 780 eV, para monitoramento da contaminação por Oxigênio. A energia de passagem utilizada na obtenção de quase todos os espectros foi 20 meV.

A Figura 30 exibe o espectro na faixa de controle de Oxigênio para a amostra Fe:Cs:n-GaAs, após a deposição de 90 segundos de Césio. A localização esperada para o pico de Oxigênio O1s, o mais intenso pico em um espectro de XPS para este elemento, está indicada em vermelho, e a ausência de qualquer estrutura neste espectro demonstra a ausência de contaminação na amostra, mesmo havendo em sua superfície um elemento extremamente reativo como o Césio. O monitoramento do Oxigênio nas amostras após as deposições de Ferro mostra-se um pouco mais complicado devido ao surgimento de picos Auger de Ferro, conflitantes com o pico do Oxigênio, nas posições indicadas pelas linhas verdes, na figura. Contudo, a ausência de Oxigênio mediante a presença de Césio nas amostras já fornece condição suficiente para inferirmos a não contaminação por este elemento durante o processo de produção dos sistemas aqui considerados.

A presença do Carbono como elemento contaminante é verificada mediante monitoramento do pico C1s, conforme mostrado na Figura 31. Este pico surgiria nos espectros em 968 eV, ao lado de um dos picos associados às estruturas Auger Ga LMM. Através destes espectros, confirma-se que os substratos das amostras, bem como os sistemas que se formaram após as deposições metálicas, encontravam-se não contaminados por Carbono.

Na primeira região de maior interesse citada (485 eV – 580 eV) encontramos os picos correspondentes ao duplete 2p 1/2 e 2p 3/2 do Ferro, bem como, nas amostras contendo Césio (BH0418 e BH0409), os picos 3d 3/2 e 3d 5/2 do Césio. Esta região mostrou-se de suma importância no caso das amostras com Césio e em especial para a amostra BH0418, onde a deposição de diminuta quantidade de Césio sobre a amostra foi evidenciada através destes espectros. A forma geral dos espectros nesta região é bem representada pelo espectro mostrado na Figura 32, onde as estruturas antes citadas são facilmente identificáveis.

A segunda região (1140 eV – 1280 eV) foi dimensionada de forma a conter picos de caroço de todos os elementos envolvidos no crescimento das amostras consideradas. Como exemplo, a Figura 33 exibe um espectro obtido para a amostra Fe:n-GaAs (BH0419) após a deposição de 4Å de Ferro sobre o substrato de n-GaAs. Os principais níveis de caroço encontrados nesta região são o duplete não resolvido Ga 3d 3/2 – Ga 3d 5/2, nomeado simplesmente por Ga 3d, e de forma análoga os dubletos não resolvidos As 3d (As 3d 3/2 – As 3d 5/2) e Fe 3p (Fe 3p 1/2 – Fe 3p 3/2). Há também o pico Fe 3s, ainda com pequena amplitude neste espectro, e a estrutura Ga 3p correspondente ao duplete Ga 3p 1/2 e Ga 3p 3/2, parcialmente resolvidos.

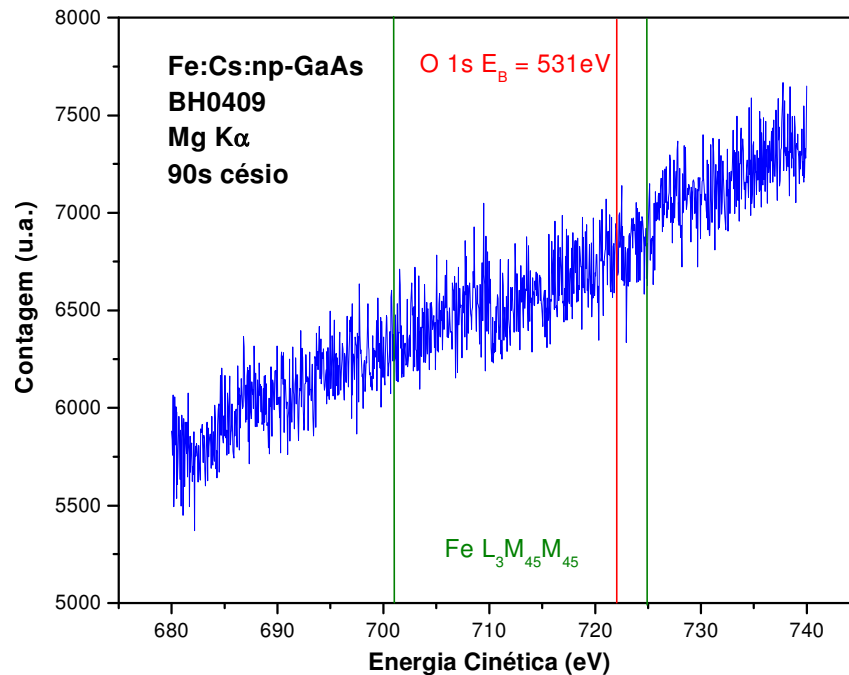


Figura 30: Espectro para controle de contaminação - Energia Cinética (E_{CIN}) entre 485eV e 580eV. A ausência de estruturas nesta faixa espectral onde encontrar-se-ia o pico 1s do Oxigênio garante a ausência de contaminação, por Oxigênio, nos substratos das três amostras consideradas neste trabalho. Mesmo após deposição de Césio na superfície, nenhum traço deste elemento contaminante é detectado.

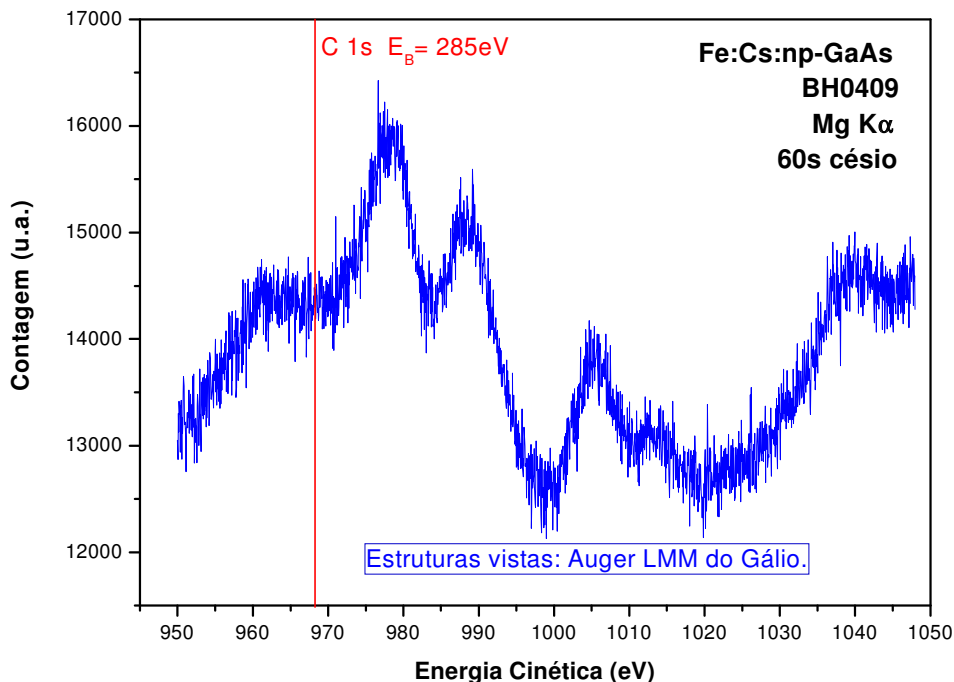


Figura 31: Espectro para controle de contaminação - Energia Cinética (E_{CIN}) entre 950 eV e 1048 eV. A ausência do pico C1s nos espectros obtidos para os substratos das amostras aqui consideradas demonstrou a limpeza dos substratos e do sistema que se formou após as deposições metálicas realizadas no que se refere a este elemento contaminante.

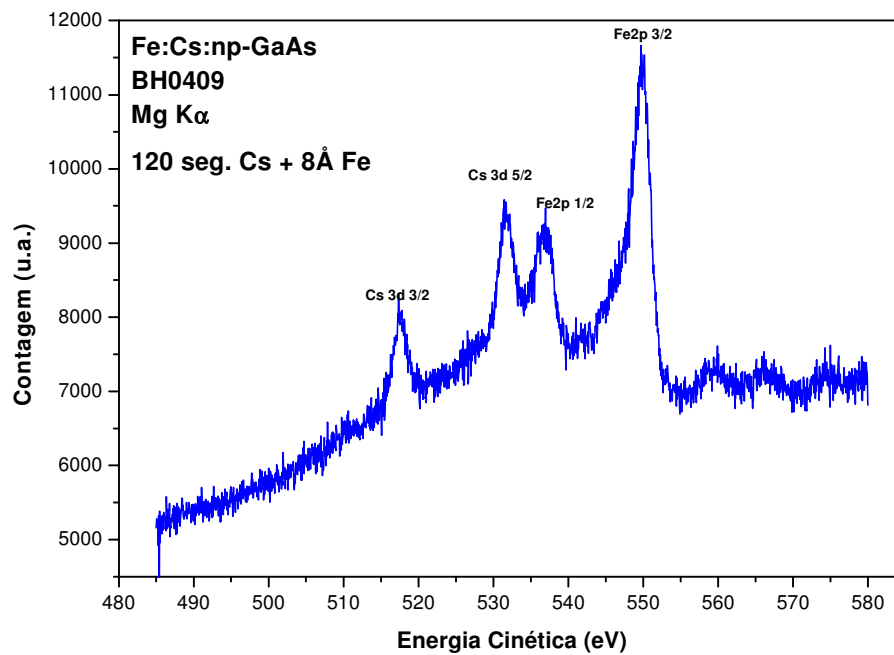


Figura 32: Principais estruturas nos espectros XPS - Energia Cinética (ECIN.) entre 485eV e 580eV. Espectros obtidos na faixa de energia considerada evidenciam a presença de Ferro e Césio nas amostras. O duplete Fe2p e o duplete Cs3d são identificados na figura.

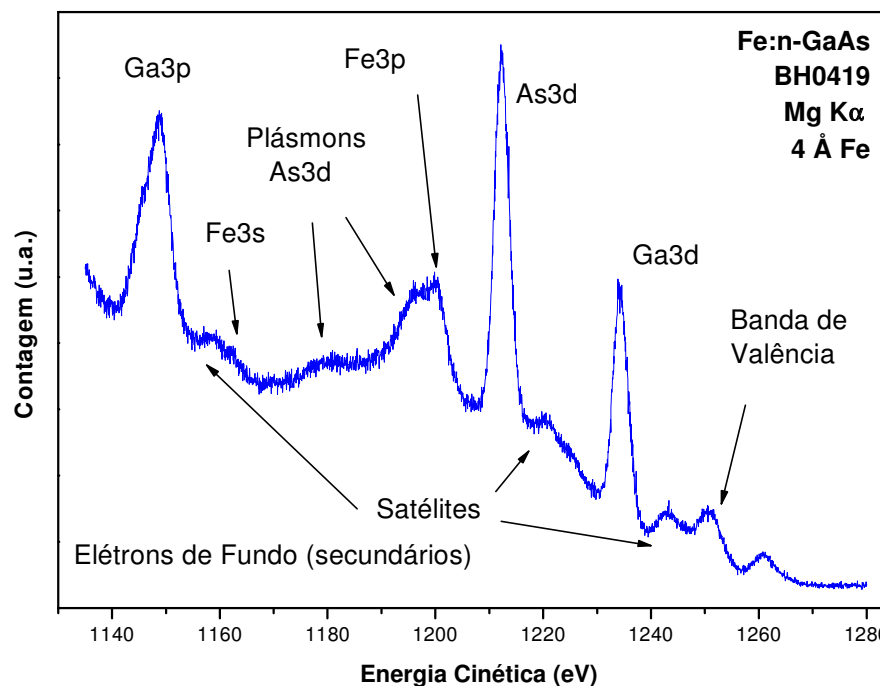


Figura 33: Principais estruturas nos espectros XPS - Energia Cinética (ECIN.) entre 1140eV e 1280eV. Nesta figura aparecem identificadas as principais estruturas presentes nos espectros XPS obtidos na faixa de energia entre 1140eV e 1280eV para a amostra Fe:n-GaAs. Para amostras contendo Césio, o pico Cs4d localiza-se no vale entre o pico Fe3s e os plásmons de Arsênio, sobrepondo-se parcialmente ao plásmon mais a esquerda na figura.

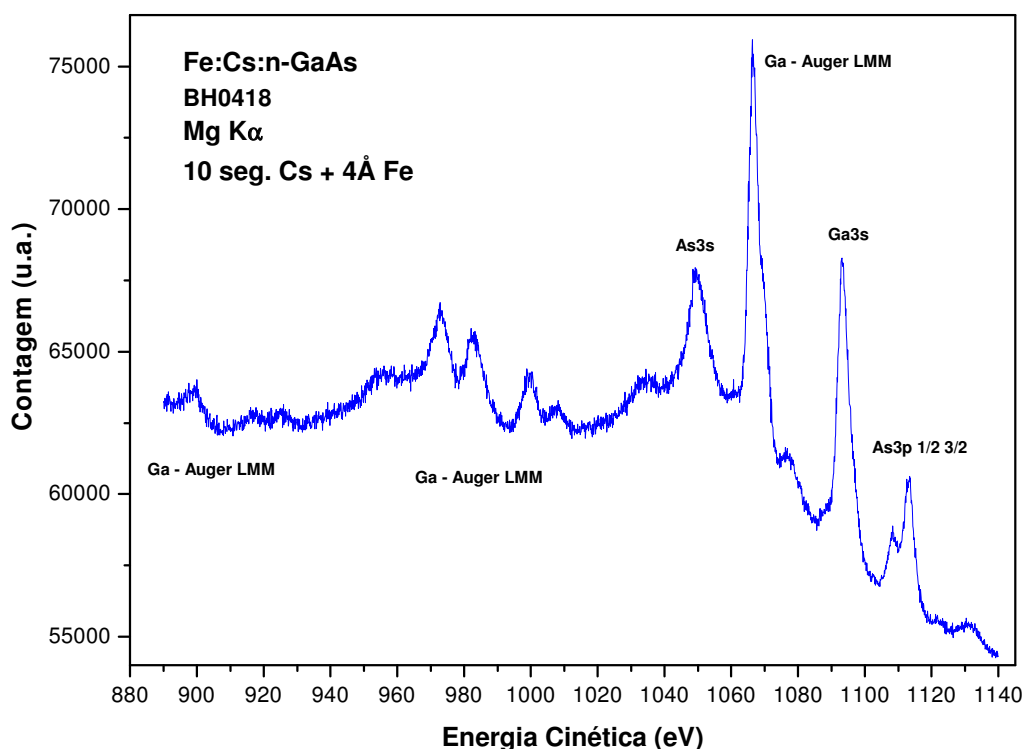


Figura 34. Principais estruturas nos espectros XPS - Energia Cinética (ECIN.) entre 890eV e 1140eV. Neste espectro, obtido na região de energias cinéticas entre 890 eV e 1140 eV, estão identificadas as principais estruturas associadas ao elemento Gálio e ao Arsênio. Não há, nesta região, a presença de estruturas associadas ao Ferro. O pico 4s do Césio apareceria, se “visível”, bem ao lado do duplete As3p, à direita (próximo a 1122eV).

As condições experimentais utilizadas para a obtenção destes espectros – radiação MgK α não monocromatizada e fenda de entrada do analisador em abertura máxima de forma a possibilitar maior definição em amplitude e área dos picos – são as responsáveis pela incapacidade de se resolver, neste trabalho, os dubletos com menor separação em energia.

Espectros em uma terceira região complementar à anterior, na faixa de energias cinéticas entre 890 eV e 1180 eV, foram obtidos para a amostra Fe:n-GaAs (BH0419), e para a amostra com menor quantidade de Césio entre as duas que receberam deposições deste elemento (BH0418). As principais estruturas nesta região, associadas ao Arsênio ou ao Gálio, podem ser identificadas na Figura 34. Repare na presença das estruturas Auger do Gálio, não existentes na faixa de energias entre 1180 eV e 1280 eV. Para a amostra Fe:Cs:np-GaAs com maior quantidade de Césio, espectros de faixa larga (0 eV até 1280 eV), não mostrados aqui, foram obtidos em lugar dos espectros entre 890 eV e 1180 eV.



IV - 1 Amostra Fe:n-GaAs (BH0419)

A Figura 35, a Figura 36 e Figura 37 exibem os espectros obtidos para a amostra BH0419 em função da cobertura de Ferro, nas principais faixas de energia já mencionadas. Na Figura 35, correspondente aos espectros para a faixa entre 1140 eV e 1280 eV, o pico Fe 3p surge e evolui ao lado do pico As 3d, sobrepondo-se ao mais intenso dos dois plásmons associados ao elemento da coluna V considerado. Para coberturas mais elevadas de Ferro, o sinal do substrato mostra-se atenuado em comparação ao sinal proveniente da cobertura de Ferro, e o pico As 3d se sobrepõe à borda de descida de um pequeno pico satélite associado à estrutura Fe 3p. O pico Fe 3s encontra-se bem resolvido se comparado ao pico vizinho, Ga3p. As evoluções destes dois picos, juntamente com a evolução do pico Ga 3d, não impuseram maiores problemas à análise, visto que os mesmos situam-se em posições correspondentes a platôs horizontais no espectro final de Ferro (ver o espectro da cobertura mais alta – 150Å). A extração do pico Fe 3p para coberturas baixas se fez mediante a subtração de espectros, como antes descrito.

Dos ajustes das funções analíticas aos picos obtém-se como resultado uma série de tabelas, contendo cada qual, como função da cobertura metálica, as larguras, as áreas e as posições dos picos considerados. A Tabela 5 exhibe os resultados da análise para as áreas normalizadas dos picos Ga3d, As3d e Fe3p para a amostra Fe:n-GaAs (BH0419). A Tabela 6 contém os resultados para a posição dos mesmos picos, e a Tabela 7 os resultados para a largura de cada uma das estruturas consideradas.

A definição de área normalizada, vistas na tabelas deste trabalho, corresponde à razão entre a área A do pico em questão e a área A_0 de um pico de referência, vinculado à mesma estrutura e adequadamente escolhido. Para o pico de referência a área normalizada assume, logicamente, o valor 1. O pico de referência é, sempre que possível, o pico do elemento no espectro para o substrato limpo, ainda sem deposição, ou então o pico no espectro para o substrato com a maior cobertura metálica atingida. Na literatura, esta área é também conhecida como área reduzida, e é muito utilizada uma vez que o seu uso permite a comparação direta do comportamento de dois picos associados a estruturas diferentes e que em geral possuem, conforme facilmente verificável em qualquer espectro deste trabalho, valores em área absoluta bem diferentes.

As incertezas citadas nas tabelas consideram em primeira ordem de grandeza apenas as incertezas dos ajustes das funções analíticas sobre os dados pré-processados. Entretanto, estas estão diretamente relacionadas às incertezas ao longo de todo o processo, uma vez que uma operação que leve a um desvio considerável no início do processo resultará em uma situação onde os ajustes das funções analíticas pioram consideravelmente. Estas fontes adicionais de incertezas nos valores não estão explicitamente consideradas, entretanto.



Tabela 5: Fe:n-GaAs (BH0419) - Área Normalizada X Cobertura para Ga3d, As3d e Fe3p.

Amostra Fe:n-GaAs (BH0419): Resultados. Área Normalizada X Cobertura para principais picos.						
Cobertura Fe (Å)	Ga3d		As3d		Fe3p	
	Área (u.a.)	Incerteza (u.a.)	Área (u.a.)	Incerteza (u.a.)	Área (u.a.)	Incerteza (u.a.)
0	1,00	0,01	1,00	0,01	0	0
1	0,96	0,01	0,945	0,007	0,14	0,03
2	0,87	0,01	0,956	0,007	0,13	0,04
4	0,84	0,01	0,913	0,007	0,18	0,03
8	0,72	0,01	0,78	0,01	0,29	0,04
16	0,490	0,004	0,56	0,01	0,53	0,05
32	0,191	0,003	0,25	0,09	0,78	0,05
48	0,087	0,003	0,15	0,03	0,95	0,06
56	0,062	0,003	0,16	0,02	0,98	0,08
76	0,017	0,002	0,12	0,01	1,03	0,08
150	----	----			1,00	0,07

A Figura 38 exibe as informações contidas na Tabela 5 para o caso do pico Ga3d. Repare a escala logarítmica no eixo das áreas e o comportamento linear^{††††††} para os pontos experimentais.

Com uma escala logarítmica na intensidade, o comportamento linear observado para a área do pico Ga3d na Figura 38, caracterizado por um comprimento de escape $L = 19\text{Å}$, é característico de sistemas de deposição onde o filme em crescimento sobrepõe-se aos átomos do elemento considerado do substrato de maneira uniforme, em um crescimento “camada a camada”, não havendo segregação deste elemento à superfície ou tampouco incorporação deste no filme. Decorre diretamente do comportamento exponencial da área como função da cobertura, esperado em tal situação. O aumento da espessura do filme sobre o substrato implica, conforme já descrito, em um aumento exponencial da probabilidade de que os elétrons emitidos pelo elemento sendo coberto venham a sofrer colisões inelásticas antes de abandonarem a amostra, e portanto implica em uma diminuição exponencial no número de elétrons que não sofrem colisões inelásticas antes de abandonarem a amostra. Em conseqüência, a amplitude e as áreas dos picos deste elemento, que decrescem de forma diretamente relacionada à diminuição do número de elétrons que não sofrem colisão, devem obedecer a um comportamento em essência exponencial, fato este experimentalmente observado, de forma global, para o Gálio neste sistema.

^{††††††} Se $Y = C.e^{-B.X}$ então $\ln(Y) = \ln(C) - B.X$. Sendo $A = \ln(C)$, B e C constantes, tem-se que $\ln(Y) = A - B.X$. Esta expressão nada mais é que a equação de uma reta, o que demonstra que $\ln(Y)$ varia linearmente com X. O valor da constante B, no caso espectroscópico aqui considerado, relaciona-se ao inverso do comprimento de escape (e ao caminho livre médio inelástico) responsável pelo comportamento exponencial da área em função da cobertura, quando este é verificado. Para escala logarítmica decimal, vale lembrar que $\log(a) = \ln(a) / \ln(10)$, ou seja, o cálculo dos coeficientes A e B utilizando-se uma escala logarítmica decimal difere por uma constante multiplicativa ($1/\ln(10)$) do cálculo em escala logarítmica natural. As regressões lineares apresentadas junto aos gráficos consideram a escala natural, ao passo que os gráficos estão representados em escala logarítmica decimal. O valor $-1/B$ fornece diretamente o valor do comprimento de escape característico.



Tabela 6: Resultados: Fe:GaAs (BH0419) - Posição X Cobertura para Ga3d, As3d e Fe3p.

Amostra Fe:GaAs (BH0419): Resultados. Posição X Cobertura para principais picos.						
Cobertura Fe (Å)	Ga3d		As3d		Fe3p	
	Posição (eV)	Incerteza (eV)	Posição (eV)	Incerteza (eV)	Posição (eV)	Incerteza (eV)
0	1234,49	0,01	1212,45	0,01	---	---
1	1234,352	0,009	1212,293	0,007	1200,4	0,2
2	1234,106	0,008	1212,093	0,007	1200,24	0,05
4	1234,37	0,01	1212,312	0,008	1200,52	0,05
8	1234,54	0,01	1212,40	0,02	1200,74	0,04
16	1234,12	0,01	1212,02	0,01	1200,36	0,01
32	1234,11	0,01	1212,1	0,4	1200,33	0,01
48	1234,12	0,03	1212,0	0,3	1200,36	0,01
56	1234,21	0,04	1211,9	0,5	1200,34	0,01
76	1234,4	0,1	1212,1	0,5	1200,60	0,01
150	----	----			1200,61	0,01

Tabela 7: Resultados: Fe:GaAs (BH0419) - Largura X Cobertura para Ga3d, As3d e Fe3p

Amostra Fe:GaAs (BH0419): Resultados. Largura X Cobertura para principais picos.						
Cobertura Fe (Å)	Ga3d		As3d		Fe3p	
	Largura (eV)	Incerteza (eV)	Largura (eV)	Incerteza (eV)	Largura (eV)	Incerteza (eV)
0	2,92	0,03	2,86	0,03	---	---
1	2,72	0,02	2,66	0,02	3,3	0,3
2	2,51	0,02	2,68	0,02	2,9	0,3
4	2,76	0,03	2,82	0,02	3,1	0,2
8	2,91	0,03	2,85	0,03	3,2	0,1
16	2,46	0,02	2,46	0,04	2,87	0,08
32	2,46	0,04	2,3	0,4	2,96	0,06
48	2,37	0,06	2,4	0,5	2,92	0,06
56	2,5	0,1	2,6	0,3	2,91	0,07
76	2,2	0,3	2,8	0,4	3,01	0,08
150	----	----			2,98	0,07

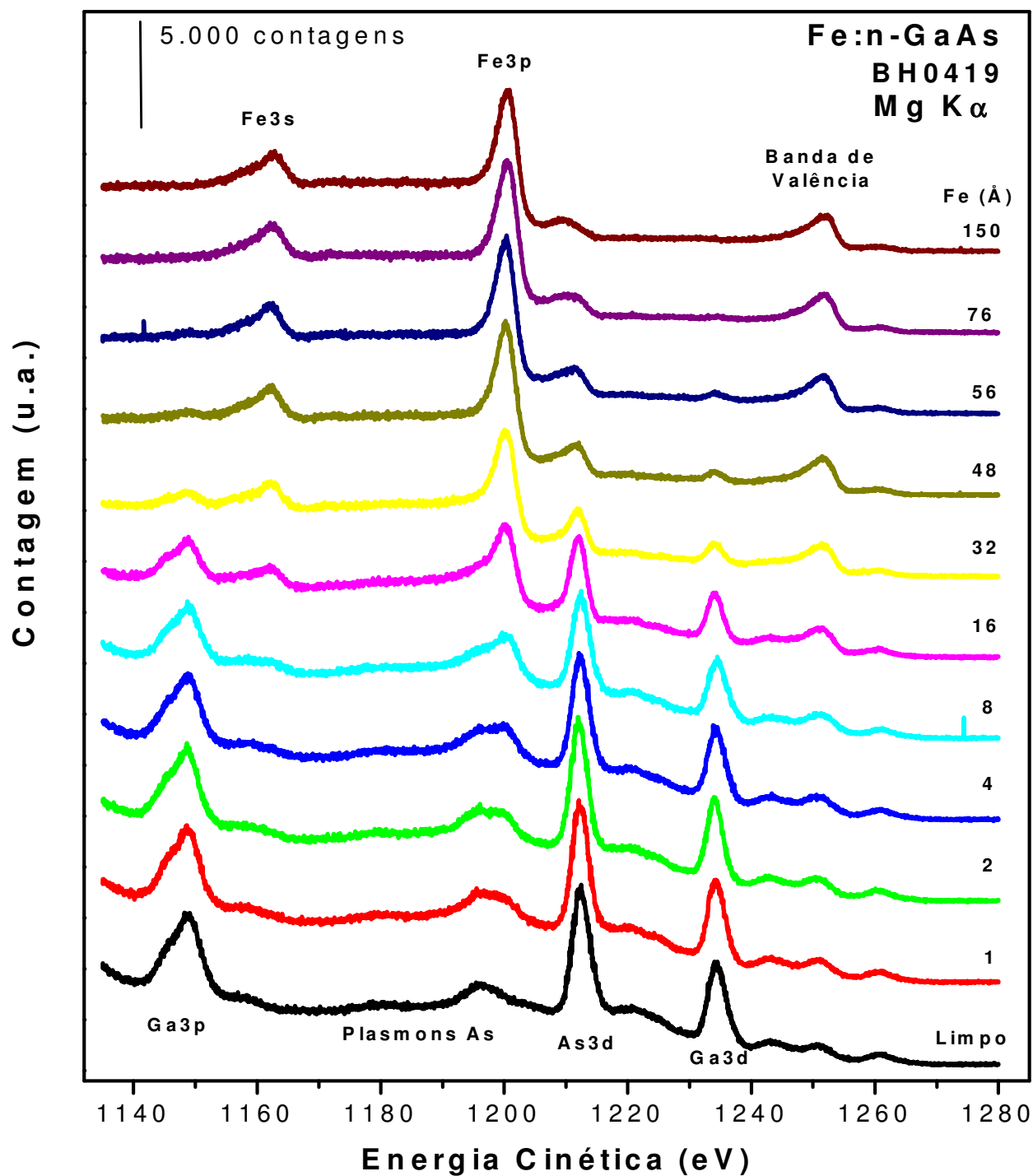


Figura 35: Espectros para a amostra Fe:n-GaAs (BH0419) – Energia Cinética (ECIN.) entre 1140eV e 1280eV.

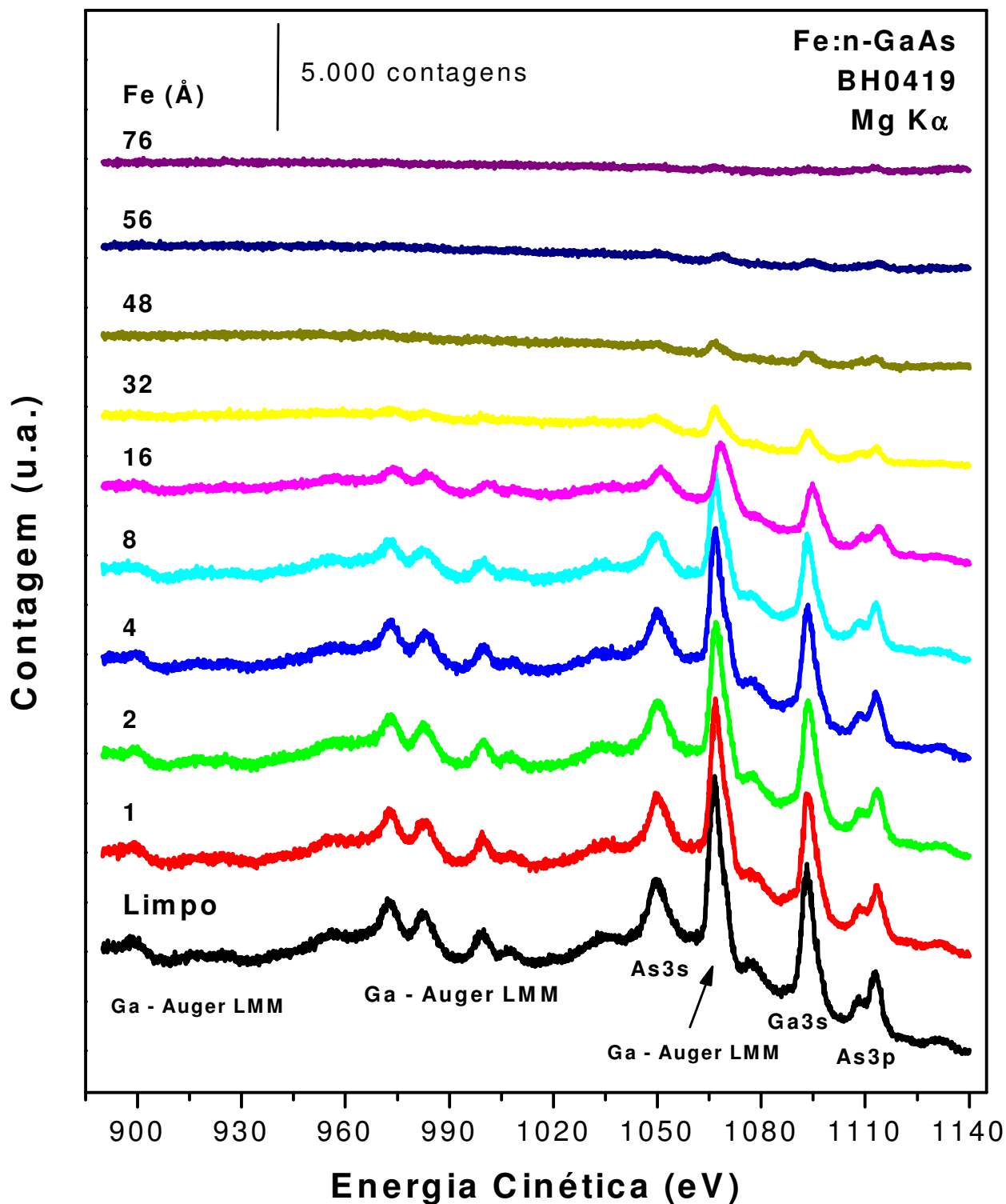


Figura 36: Espectros para a amostra Fe:n-GaAs (BH0419): Energia Cinética ($E_{CIN.}$) entre 890eV e 1140eV.

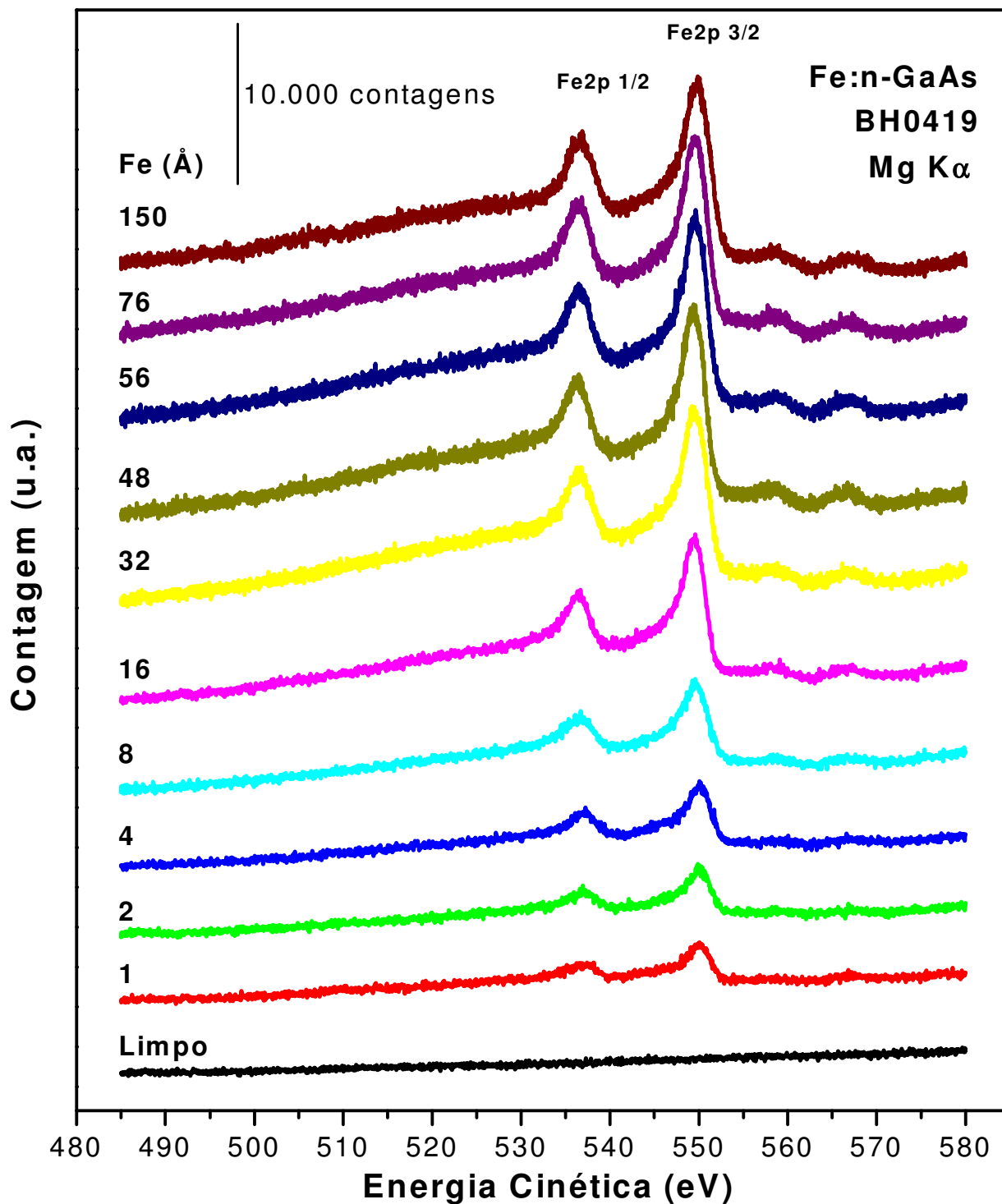


Figura 37: Espectros para a amostra Fe:n-GaAs (BH0419):Energia Cinética (E_{CIN}) entre 485eV e 580eV.

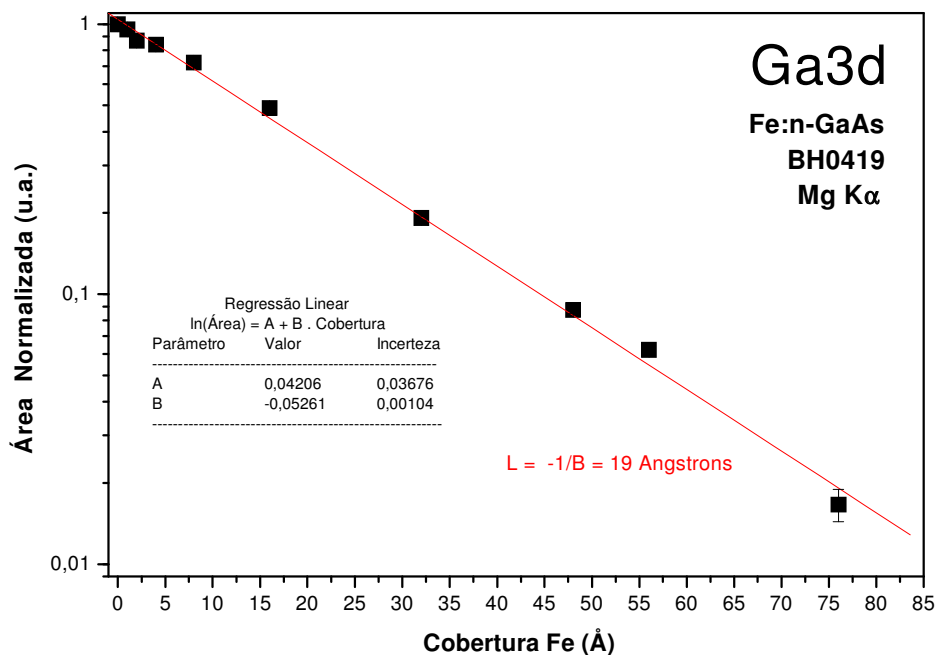


Figura 38: Amostra Fe:GaAs (BH0419) - Área Normalizada X cobertura Fe para Ga3d. O comportamento linear caracterizado por uma profundidade de escape $L = 19 \text{ \AA}$ no gráfico evidencia o processo de cobertura simples do elemento Gálio para o sistema Fe:GaAs aqui considerado (BH0419), ou seja, na escala considerada na figura não há evidência de segregação ou incorporação de Gálio no filme em crescimento.

O comportamento linear observado para a área do pico Ga3d em função da cobertura de Ferro evidencia portanto o crescimento epitaxial da camada de Ferro sobre as camadas de Gálio inicialmente existentes na estrutura do cristal Arseneto de Gálio, isto sem segregação ou incorporação deste elemento (Ga), em escala mensurável no gráfico em questão, no filme de Ferro em crescimento. O comprimento de escape para elétrons com a energia cinética associada a este pico pode ser calculado com o inverso negativo da inclinação da reta que melhor se ajusta aos dados experimentais (Figura 38), e vale, para o caso $L = (19 \pm 1) \text{ \AA}$.

Rigorosamente falando, o comprimento de escape $L = 19 \text{ \AA}$ vale para elétrons com energias cinéticas próximas a 1234 eV, energia associada ao pico Ga3d. Entretanto, de acordo com as considerações prévias sobre a dependência do caminho livre médio inelástico dos elétrons com a energia cinética destes, não se espera valores muito diferentes do comprimento de escape supracitado para elétrons com energias cinéticas no intervalo de uma centena de elétrons-volt centrado em 1234 eV. Como ver-se-á adiante, isto será confirmado em análises posteriores e este valor será assumido como referência para os elétrons que originam as estruturas nos espectros na faixa de energia considerada (1140 eV até 1280 eV). Assim, $L = 19 \text{ \AA}$ é o indicador para um processo de simples cobertura, sem segregação ou incorporação.

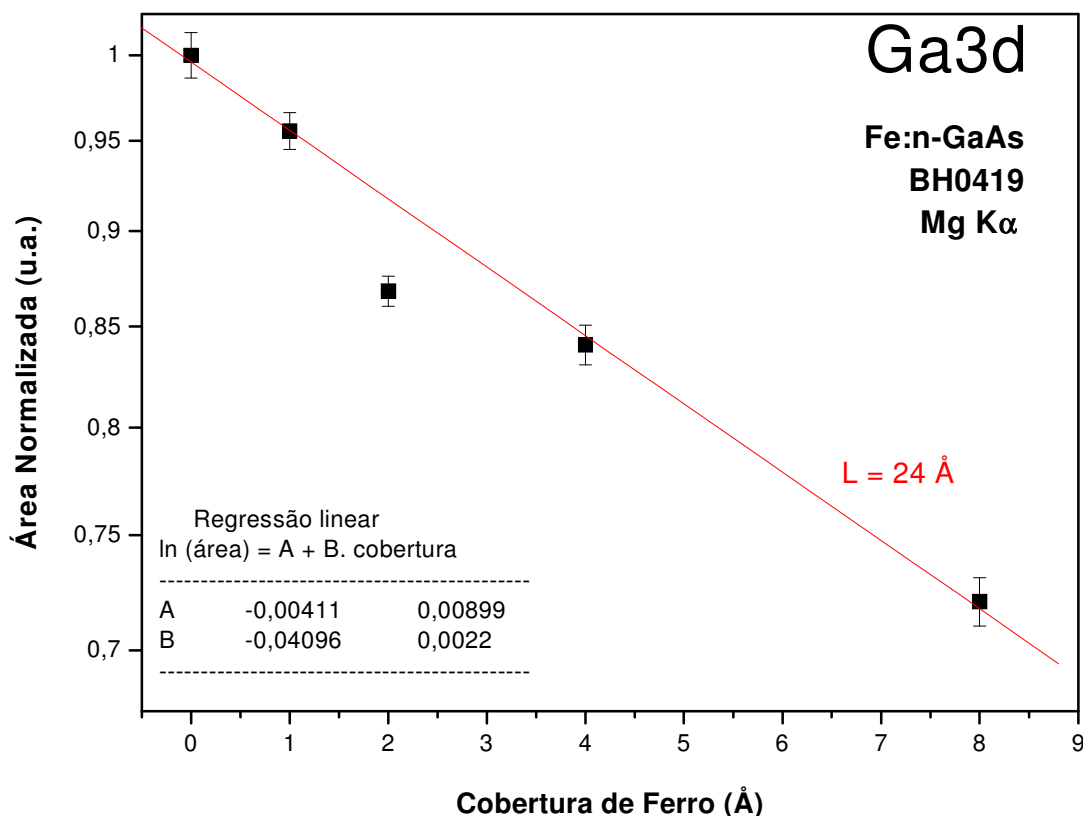


Figura 39: Amostra Fe:n-GaAs (BH0419) – Área Normalizada X coberturas iniciais de Fe para Ga3d. Vista em escala ampliada, na região para pequenas coberturas de Ferro, dos resultados obtidos para o sistema Fe:n-GaAs. Um comportamento anômalo pode ser observado para o ponto de cobertura 2Å. As incertezas associadas podem ser vistas no gráfico, e não comprometem esta conclusão. O comprimento característico $L = 24 \text{ \AA}$, contrastando com $L = 19 \text{ \AA}$, sugere leve incorporação do Gálio no processo inicial de cobertura.

A Figura 39 exibe uma ampliação para a área do pico Ga3d como função da cobertura para as primeiras deposições de ferro consideradas. O enfoque na região de pequenas coberturas é útil para evidenciar alguma característica peculiar no processo inicial de formação da camada de material sendo depositado. Particularmente, para o caso do Arsênio e do Gálio, e também em função das condições experimentais, as incertezas para pequenas coberturas de Ferro são pequenas, e permitem identificar a presença ou não de alguma anomalia.

A primeira diferença em relação ao comportamento global já reportado surge da regressão linear para os quatro pontos colineares vistos na figura em questão, cujo comprimento característico da reta então obtida vale $L = 24 \text{ \AA}$. Este valor, apesar de não ser consideravelmente maior do que o obtido para o comportamento global, indica incorporação do Gálio no filme em formação durante os estágios iniciais de deposição de Fe.

Um comportamento atípico para a amplitude do pico Ga3d é evidente ao considerar-se o ponto com abscissa 2 \AA . O valor da área para a área do pico Ga3d nesta cobertura exibe um decréscimo em seu valor similar ao que seria esperado caso uma camada extra de aproximadamente 1 \AA de material fosse depositada sobre o substrato do semiconductor, ou seja, sobre as camadas preexistentes de Gálio. Para deposições subsequentes, o comportamento da

área retoma o comportamento linear observado no gráfico, evidenciando a supressão, com o aumento subsequente da cobertura, do efeito produzido por esta possível “camada extra” então considerada. A solução do mistério quanto à natureza desta camada extra, mais à frente esclarecido, reside em informações adicionais contidas na Figura 44 e na Figura 46, e em informações oriundas da literatura.

Anomalias para coberturas muito baixas não são uma surpresa inesperada, e estas são certamente evidentes nos espectros que coletamos. Apesar das informações obtidas apenas a partir destes espectros não permitirem conclusões diretas sobre o mecanismo de dinâmica atômica que estaria levando a tais anomalias, considerações sobre informações disponíveis na literatura possibilitam que explicações sejam cogitadas.

Adaptado de Erwin, Lee et al. PHYSICAL REVIEW B 65 205422

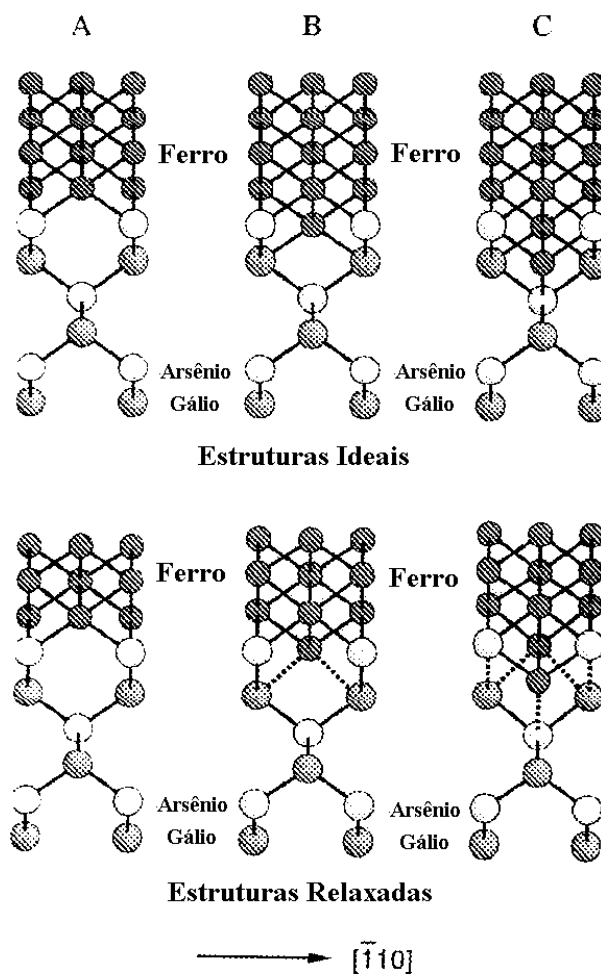


Figura 40: Possibilidades para a Estrutura da Região fronteira Fe:GaAs. Esta figura, extraída do trabalho de Stevin C. Erwin^[21], exibe três possibilidades para a formação, durante as deposições das primeiras monocamadas de ferro, do sistema Fe:GaAs. Em função da cobertura de ferro já depositada, uma ou outra estrutura mostra-se mais favorável, e uma transição estrutural é relatada durante as coberturas iniciais de ferro.

Erwin et al²¹. analisam, baseados em cálculos de primeiros princípios e em dados experimentais de outros autores, algumas possíveis estruturas para a região fronteira Fe:GaAs



para um sistema com as características do aqui considerado. A Figura 40 exibe as três estruturas estudadas por este autor para as primeiras deposições de Ferro. A parte superior exibe estruturas ideais e a parte de baixo exibe estruturas que resultariam ao se considerar possíveis relaxações nestas estruturas ideais. As estruturas “A” correspondem a uma região fronteira atômica abrupta, onde se observa a existência de uma região inocuada ao centro de cada estrutura. As estruturas “B” e “C” são estruturas nas quais estas regiões antes desocupadas encontram-se agora parcialmente (“B”) ou completamente (“C”) ocupadas por átomos de Ferro. Nas estruturas “C” vê-se a presença do Gálio intersticial na estrutura, entre ligações estabelecidas pelos átomos de Ferro que preenchem as regiões antes desocupadas em “A” e os átomos de Arsênio nas duas camadas mais externas. Em seu trabalho Erwin et al. relatam que para coberturas até 0,5 camadas atômicas de Ferro a estrutura C mostra-se mais favorável do que as outras duas estruturas (uma diferença de aproximadamente 1 eV por célula unitária). Deposições posteriores de Ferro levam a uma mudança estrutural quando tem-se uma cobertura entre uma e duas camadas atômicas de Ferro. Para coberturas superiores a duas camadas atômicas a estrutura “A” mostra-se mais favorável que a estrutura C (uma diferença de aproximadamente 0,8 eV por célula unitária). Os mesmos autores reportam comportamento semelhante para o caso das estruturas terminadas em Gálio. Para coberturas em torno de uma camada atômica, o modelo C é novamente mais provável, mas para coberturas superiores a duas camadas, o modelo B mostra-se mais favorável.

Baseado nesse modelo é possível compreender o comportamento anômalo da área do pico Ga3d em função das pequenas coberturas de Ferro. Na estrutura C têm-se átomos de Ferro “paralelos” aos átomos de Gálio mais próximos à superfície da estrutura. Com a transição para a estrutura “A”, estes átomos devem deslocar-se “para cima”, constituindo literalmente uma “nova” cobertura extra de Ferro sobre os átomos de Gálio. Esta camada extra seria, portanto, responsável pelo desvio do comportamento linear antes verificado.

Esses mesmos autores, e vários outros, conforme descrito na introdução deste trabalho, demonstram que a existência de uma camada atômica de Gálio ou Arsênio, com larga vantagem para o caso do Arsênio, na superfície do filme de Ferro em crescimento pode levar a uma estabilidade bem maior do sistema formado. A transição da estrutura “C” para a estrutura “A” seria ligeiramente mais complicada, e se faria, conforme reportado por S. Mirbit et al.²⁴ (Figura 41), havendo segregação à superfície da camada mais superficial de Arsênio. O Ferro estabeleceria ligações com as camadas imediatamente inferiores de Arsênio. Os átomos de Gálio antes ligados às duas camadas de Arsênio aqui referidas seriam então liberados de suas ligações químicas prévias, ficando estes em regiões intersticiais favoráveis, ao nível da região fronteira. O provável local para a permanência do Gálio é na região desocupada da estrutura “A”, onde este manteria uma ligação mais fraca com os seus átomos vizinhos.

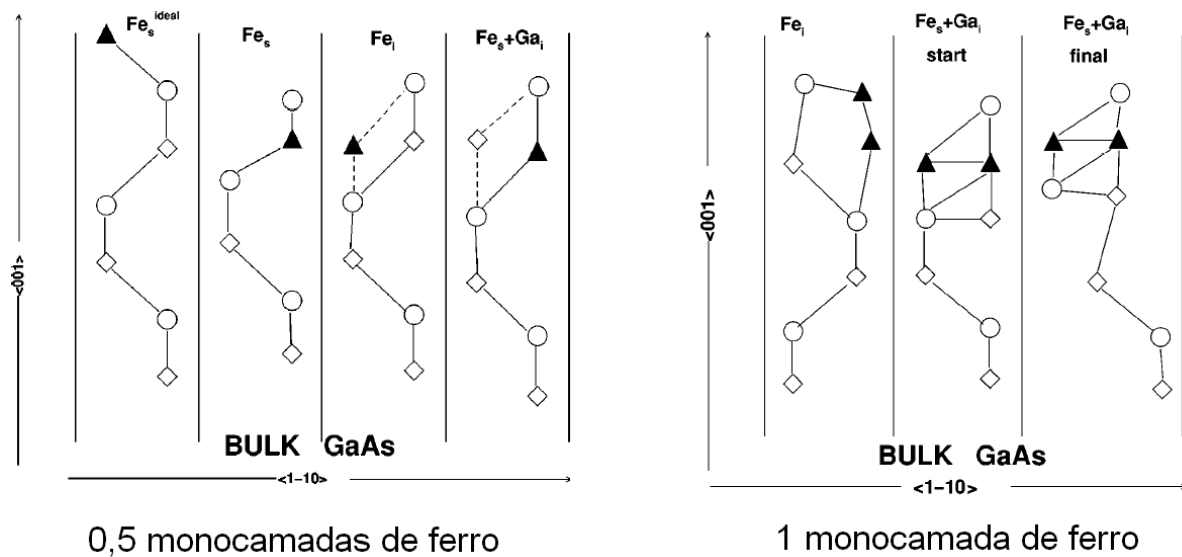


Figura 41: Modelo estrutural para a formação das primeiras monocamadas no sistema Fe:GaAs [24]. As duas imagens nesta figura exibem os sistemas estudados por S. Mirbit et al. para os estágios iniciais de deposição de Ferro sobre substrato GaAs(100) terminado em Arsênio. Tanto para cobertura correspondente a 0,5 monocamadas como para cobertura correspondente a 1 monocamada, os modelos mais à direita, com Ferro substitucional junto a Gálio intersticial ($Fe_s + Ga_i$) são energeticamente mais estáveis, conforme reportado pelo autor.

A diminuição na intensidade do pico Ga3d pode então ser compreendida observando-se que o processo acima levaria a uma “troca” de posições entre a camada inicial mais externa de Gálio e a camada de Arsênio imediatamente abaixo desta. Os átomos da camada de Arsênio abaixo da citada camada de Gálio romperiam suas ligações com os átomos da camada em questão e estabeleceriam novas ligações, agora com átomos da camada de Ferro em formação. Os átomos de Gálio liberados “mergulhariam” na estrutura, assumindo uma posição intersticial em um nível pouco abaixo da camada de Arsênio antes superior a estes.

Inferir a configuração da superfície a partir somente de informações de espectros de fotoelétrons é discutível [36]. Entretanto estes modelos simples, bem fundamentados na literatura são corroborados por outros pontos neste trabalho. A “troca” de posições das camadas de Gálio e Arsênio antes referida, bem como a segregação da primeira camada de Arsênio à superfície, levariam não só a uma redução das intensidades dos picos de fotoelétrons associados ao Gálio, como também a um aumento na intensidade dos picos associados ao Arsênio. Alterações nas intensidades dos picos de Ferro, dada a segregação à superfície da camada de Arsênio e ao posicionamento “lado a lado” dos átomos de Ferro no filme em formação, também seriam esperadas. Não é intuito neste trabalho elaborar um modelo preciso para este processo e certamente não há dados para fazê-lo, mas é certo que considerações sobre reconstruções da superfície e sobre o ataque preferencial dos átomos de Ferro aos dímeros de Arsênio, como mencionado na introdução desta dissertação, dariam a estes modelos considerados um tom bem mais realístico. No ato da segregação dos átomos de Arsênio, não só os átomos de Gálio mergulhariam na estrutura como o mesmo ocorreria com os átomos de Ferro, localizando-se estes sob os átomos de Arsênio que formavam os dímeros inicialmente existentes, e sobre ou possivelmente ao lado dos átomos de Gálio no substrato. Os dados obtidos na análise dos espectros obtidos para os picos Fe3p e Arsênio 3d exibem comportamentos bem condizentes

com o esperado, fato facilmente verificável através de uma inspeção rápida na Figura 44 e na Figura 46.

Os modelos aqui considerados certamente são idealizados, e com o aumento da espessura da camada de Ferro depositada, mais do que as três camadas mais externas do substrato envolver-se-ão no processo citado. Os dados aqui presentes, conforme adiante comentado, evidenciam que o processo reativo na região de fronteira entre o filme e o substrato ocorre até uma cobertura de $(8 \pm 2) \text{ \AA}$ de Ferro.

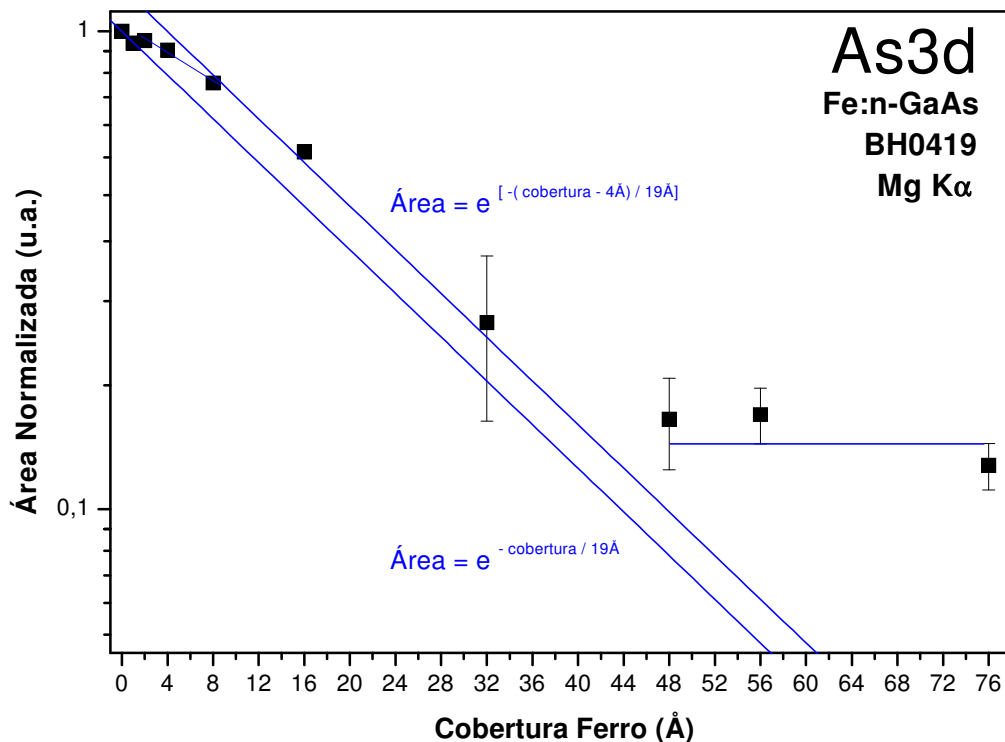


Figura 42: Amostra Fe:GaAs (BH0419) - Área Normalizada X cobertura de Fe para As3d. Bem diferente do comportamento linear obtido para o caso do elemento Gálio (linha azul à esquerda), as características do gráfico acima evidenciam outro comportamento para o elemento Arsênio à medida que se deposita Ferro sobre o substrato. O platô à esquerda (linha azul horizontal) evidencia a presença de Arsênio segregado à superfície da camada de Ferro em crescimento. A transição entre as duas linhas paralelas inclinadas se faz de forma quase linear (com $L \gg 19 \text{ \AA}$) durante as pequenas coberturas, e indica a incorporação de Arsênio no filme de Ferro, durante a formação da região reagida.

A Figura 42 exibe o gráfico para a área do pico As3d em função da cobertura de Ferro. Durante a deposição dos primeiros 8 Å de Fe sobre a amostra a atenuação na área do pico As3d se mostra bem menos intensa do que a atenuação imposta pela deposição das camadas subsequentes. Para coberturas entre 8 Å e 32 Å de Ferro, a atenuação na intensidade do pico mostra-se comparável à obtida para o caso de um crescimento com cobertura simples, com a profundidade de escape esperada para elétrons com energia cinética na faixa considerada ($L = 19 \text{ \AA}$, conforme obtido para o Gálio). As incertezas neste intervalo permitem o ajuste de uma reta com maior comprimento característico ($L \gg 19 \text{ \AA}$), mas outros dados, como os obtidos para o elemento Ferro, fundamentam a escolha com $L = 19 \text{ \AA}$ neste intervalo, e entre 8 Å e 32 Å não há, portanto, incorporação de Arsênio no filme em crescimento. O comportamento para a



cobertura simples está representado no gráfico através das duas linhas azuis paralelas, a linha à esquerda correspondendo ao comportamento similar ao verificado para o Gálio e a linha à direita correspondendo ao mesmo comportamento, deslocado 4 Å à direita. Para coberturas acima de 48Å, o valor da área estabiliza-se em ($\sim 14 \pm 2$) % do valor inicial obtido com o substrato GaAs limpo. A presença deste patamar horizontal no gráfico indica a presença do Arsênio na superfície do filme de Ferro sendo crescido.

Para o comportamento do Arsênio mediante a deposição de Ferro sobre o substrato aqui em questão (GaAs(100) terminado em Arsênio) podemos destacar, portanto, três fases distintas. Na primeira, entre 0Å e (8 ± 2)Å de Ferro depositados, Arsênio incorpora-se no filme em crescimento, resultando em uma atenuação na amplitude do pico As3d menor do que a que seria encontrada para o caso de um crescimento epitaxial sem incorporação ou segregação, de acordo com os dois modelos considerados. Em uma segunda etapa, para coberturas entre (8 ± 2)Å e (42 ± 6)Å, o Ferro em deposição cresce epitaxialmente sobre a camada formada na primeira fase, levando a uma atenuação para a área do pico As3d (e ao mesmo tempo para a área do pico Ga3d) característica de processos de crescimento sem incorporação ou segregação ($L = 19$ Å, linha guia inclinada, à direita, na figura em questão). O crescimento epitaxial de uma camada de Ferro, em sua estrutura mais estável (bcc), sobre a camada reativa que acabou de se formar, encontra-se reportada por diversos autores como X. F. Jin et al.²², Hans-Peter Schönherr et al.⁴³ e C. Lallaizon et al.⁴⁴, e se deve, em grande parte, ao “perfeito” ajuste estrutural da camada reativa sobre o substrato e da camada de Ferro sobre a camada reativa, conforme reportado por X. F. Jin et al.

Sobre o filme de Ferro em crescimento existe, entretanto, uma capa de Arsênio continuamente segregada à superfície. Esta capa segregada é identificada em uma fase onde a camada de Ferro encontra-se espessa o suficiente para atenuar consideravelmente qualquer informação proveniente de fotoelétrons produzidos no substrato e na interface substrato - filme de Fe. Essa segregação é identificada através da amplitude praticamente constante do pico As3d para as mais altas coberturas de Fe que realizamos. Uma quarta fase poderia ainda ser identificada se considerarmos a cobertura de 150 Å de Ferro. Durante a deposição contínua dos últimos 74 Å de Ferro seguinte à cobertura de 76 Å até então acumulada (para completar 150 Å), foi utilizada uma taxa de deposição bem mais alta ($\gg 2$ Å/s) que a utilizada nas deposições anteriores (0,2 Å/s). Essa mudança certamente foi a responsável pela incorporação de Arsênio no filme de Fe, como pôde ser inferido pela forte atenuação do sinal do As3d. A elevada taxa de deposição atingida neste processo certamente comprometeu a dinâmica de segregação do Arsênio para a superfície, implicando em uma gradual incorporação do Arsênio superficial no filme em crescimento, e, em consequência, acarretando a diminuição da amplitude do pico As3d a ponto deste não ser mais confiavelmente analisável no espectro entre 1140 eV e 1180 eV obtido para a cobertura de 150 Å de Ferro, o que justifica a ausência deste ponto na Tabela 5. Entretanto, a presença de Arsênio mesmo para esta elevada cobertura de Ferro ainda é evidente, se não através do pico As3d em função do satélite associado ao pico Fe3p sobre o qual este se sobrepõe, certamente em função de outras estruturas ligadas ao Arsênio, como o dubleto As 2p 1/2 – As 2p 3/2, vistos na Figura 43, que exhibe os espectros desta estrutura para as três maiores coberturas de Ferro. A existência de uma camada de Arsênio na superfície do sistema para esta mais alta cobertura de Ferro não é em nada surpreendente, sendo reportada para coberturas bem mais elevadas do que o valor aqui considerado. Como exemplo, J. R. Waldrop et al.⁹, também através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios X, comunica a presença de Arsênio para espessura de 200 Å, obtendo então para o pico As3d uma área com valor igual a 5% do valor obtido com substrato limpo.

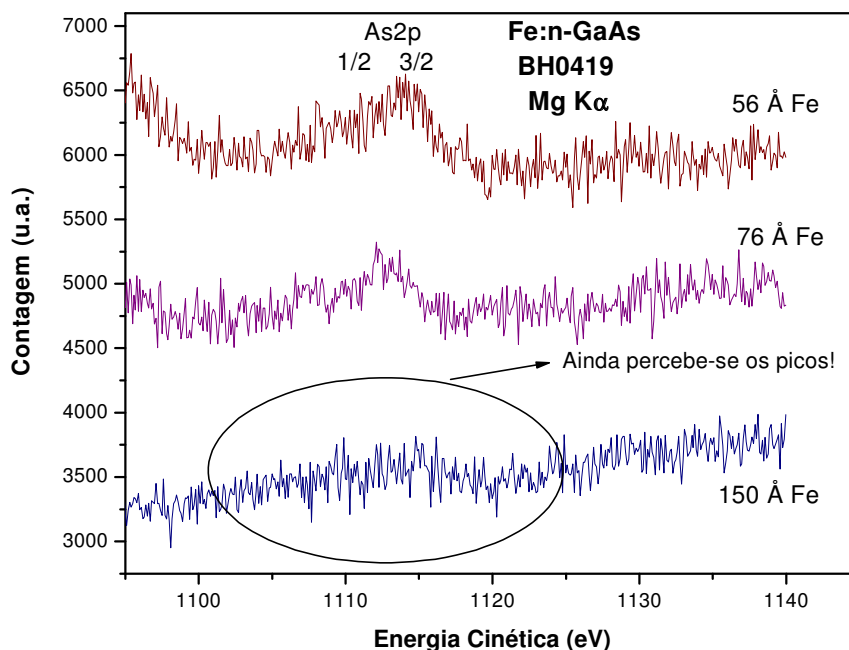


Figura 43: Amostra Fe:GaAs (BH0419) – Espectros com picos As_{2p}1/2 - As_{2p}3/2 para as maiores coberturas de Fe. Através do dupletto As 2p constata-se que, mesmo para a mais elevada cobertura de ferro (150Å), parte do Arsênio segregado para a superfície durante a deposição dos primeiros angströms de ferro encontra-se presente na superfície, mesmo após a deposição contínua de 74 Å de ferro em uma elevada taxa de deposição (> 3 Å/s).

A Figura 44 fornece, de maneira similar à realizada para o caso do Ga3d, uma visão ampliada do gráfico *área × cobertura* para o As3d na região correspondente às primeiras deposições de Ferro. O comportamento dos pontos mostrados, característicos da primeira fase antes citada, é uma atenuação linear da amplitude do pico a uma taxa menor que a esperada para o caso de simples deposição sobre o substrato ($L = 29\text{Å}$). Duas anomalias podem ser observadas, a primeira quanto ao ponto correspondente à deposição de apenas 1 Å de Ferro, para o qual a diminuição na amplitude do pico As3d obedece ao comportamento com $L = 19\text{Å}$ representado pela linha em azul no gráfico, e o segundo correspondendo a um aumento, e não a uma diminuição, da amplitude do pico As3d, mediante a deposição de mais um angström de Ferro sobre a amostra, perfazendo um total de 2 Å depositados. O decréscimo observado na amplitude do pico As3d no ato da deposição do primeiro angström de Ferro é condizente com o ataque aos dímeros de arsênio existentes na superfície pelos átomos de Ferro depositados, ao passo que o aumento na área do pico As3d observado mediante a deposição do segundo angström condiz com uma considerável segregação de Arsênio à superfície tão logo esta cobertura seja atingida, (no ato da “inversão de camadas”). Os dois fatos concordam, portanto, com os modelos considerados explicitamente neste trabalho, conforme já comentado. Para os pontos seguintes, o comportamento linear com $L = 29\text{Å}$ é evidente, considerando-se coberturas até $(8\pm 2)\text{Å}$, e condiz com a formação da camada reativa contendo Arsênio até a cobertura reportada.

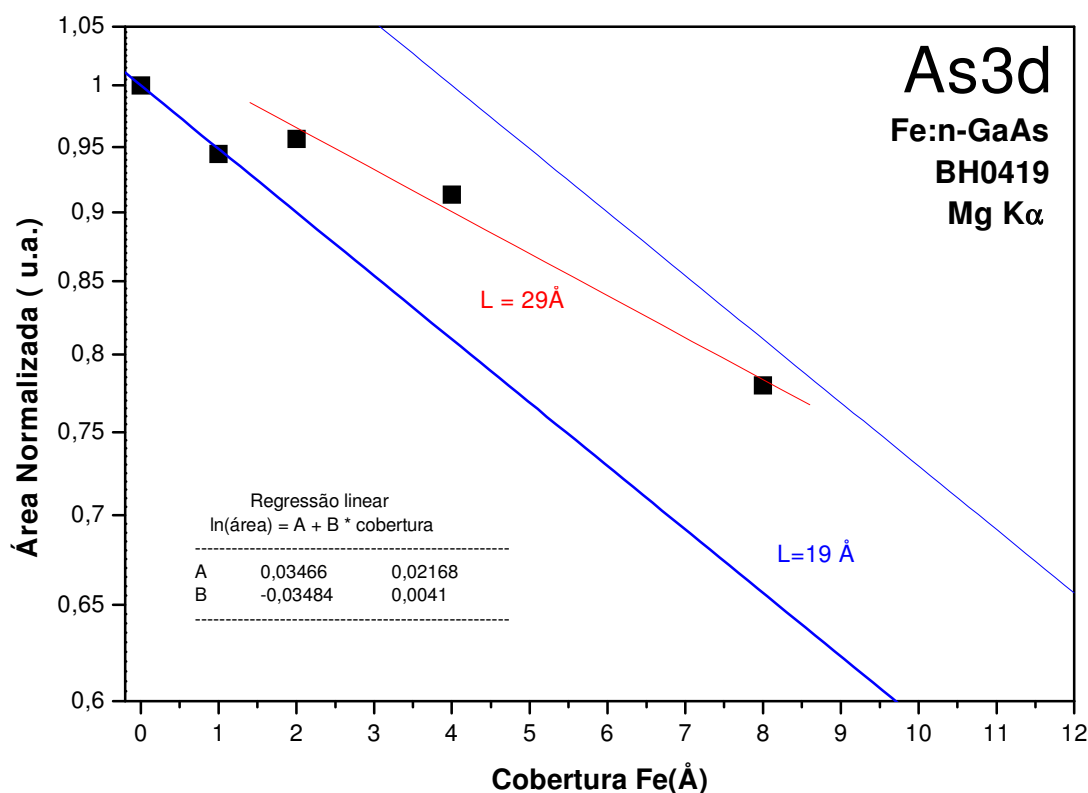


Figura 44: Amostra Fe:GaAs (BH0419) - Área Normalizada X coberturas iniciais de Fe para As3d. A segregação de Arsênio para a superfície durante a fase inicial de deposição de Ferro é evidente neste gráfico, que mostra a área em função da cobertura para pequenos valores de cobertura de Ferro. Repare que, assim como observado para o Gálio, comportamentos anômalos podem ser identificados. Para a cobertura de 1Å, a amplitude decresce obedecendo à linha com $L = 19 \text{ \AA}$, indicando que o Ferro deposita-se, até esta cobertura, sobre o Arsênio no substrato. Em um passo seguinte, a deposição de mais 1Å de Ferro faz com que a amplitude do pico As3d aumente ao invés de diminuir. Este aumento é condizente com a segregação de Arsênio à superfície da camada de Ferro em formação tão logo a espessura de 2Å seja atingida. O comportamento observado ($L=28,7 \text{ \AA}$) para os dois últimos pontos condizem com a incorporação e segregação contínua de Arsênio na camada em crescimento.

Conforme visto, o comportamento das áreas da estrutura ligada ao Arsênio é bem mais complicado do que o comportamento das áreas da estrutura ligada ao Gálio, mediante deposições graduais de Ferro.

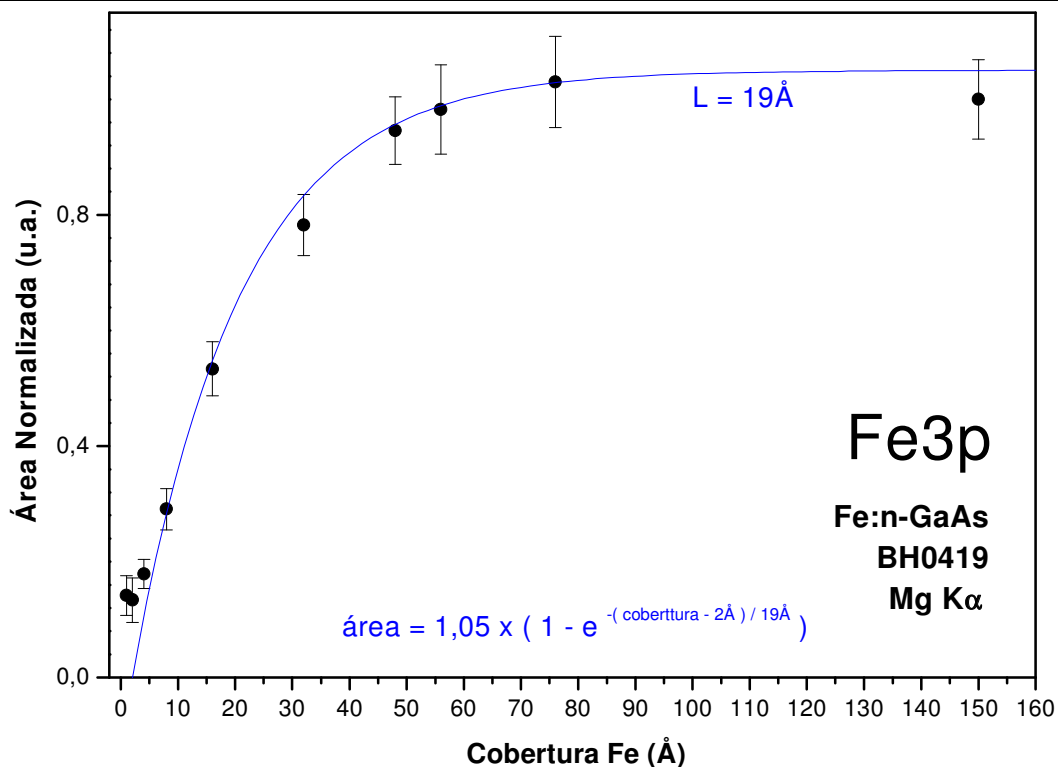


Figura 45: Amostra Fe:GaAs (BH0419) – Área normalizada X cobertura de Fe para Fe3p. O crescimento exponencial da área do pico Fe3p caracterizado por um comprimento de escape $L = 19\text{Å}$ para as coberturas acima de $(8\pm 2)\text{Å}$ reflete o crescimento regular das camadas deste elemento sobre a camada reativa inicialmente formada sobre o substrato para deposições superiores a 8Å . Para as deposições iniciais, durante a qual a camada reativa se forma, os pontos escapam do comportamento considerado, conforme facilmente visto à esquerda.

A Figura 45 apresenta um gráfico para a amplitude do pico Fe3p como função da cobertura de Ferro para o sistema Fe:GaAs aqui considerado. As incertezas para os valores são maiores para valores maiores de cobertura de Ferro e de amplitudes do pico, contradizendo o esperado, em função do considerável patamar presente do lado esquerdo do pico Fe3p associado a elétrons inelásticos e à assimetria intrínseca da forma do pico (Figura 35). A remoção destes elétrons de fundo antes da análise mostra-se particularmente crítica para esta estrutura, o que resultou em incertezas consideravelmente maiores às obtidas para os valores iniciais de cobertura de Ferro, onde este patamar não se mostrava ainda tão pronunciado.

Para sistemas onde ocorre uma simples deposição do elemento em admissão, espera-se que a áreas das estruturas associadas ao elemento sendo admitido aumente gradualmente com o aumento da espessura do filme depositado. Este aumento, conforme considerações prévias sobre o caminho livre médio, segue um comportamento exponencial. A condição de contorno final impõe que processo de aumento da amplitude do pico persista até que o filme atinja uma espessura limite, aceita normalmente como sendo da ordem de 3 comprimentos de escape característicos (60Å em nosso caso). Para aumentos posteriores na espessura, as novas camadas que se formam não modificam, de um ponto de vista estequiométrico e morfológico, a camada responsável por produzir os fotoelétrons detectados no analisador, e a amplitude dos picos associados a este elemento nos espectros satura, permanecendo essencialmente independente da cobertura a partir daí. Um comportamento exponencial satisfazendo a condição de contorno em questão obedece a uma equação do tipo $\text{área} = \text{constante} \times (1 - e^{-\text{cobertura} / \text{comprimento de escape}})$, e

uma curva caracterizada por um comprimento de escape $L = 19\text{Å}$ pode ser vista na Figura 45. Repare a escala vertical linear e a concordância dos pontos experimentais obtidos com a curva citada para valores de cobertura acima de 8Å . Este fato concorda plenamente com os modelos antes considerados. Para valores superiores a 8Å , um filme de ferro cresce epitaxial sobre as camadas preexistentes. Para coberturas abaixo $(8\pm 2)\text{Å}$ a formação da interface se manifesta na intensidade do pico de Ferro.

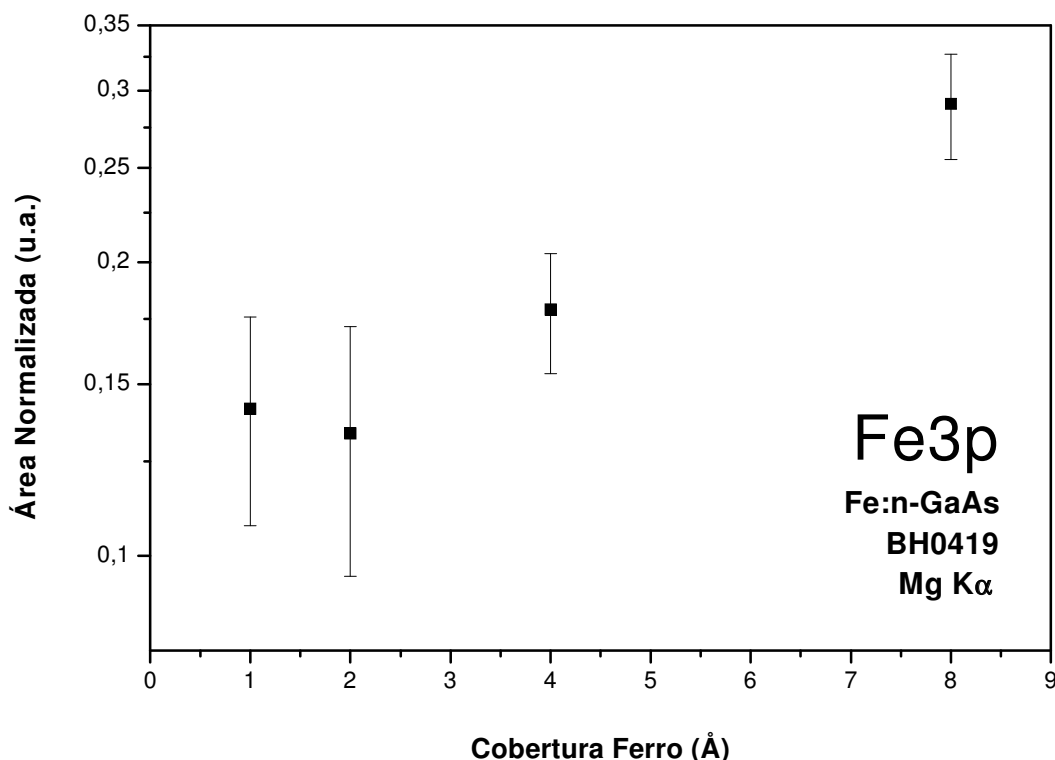


Figura 46: Amostra Fe:GaAs (BH0419) - Área Normalizada X coberturas iniciais de Fe para Fe3p. Um comportamento anômalo do sistema Fe:GaAs para cobertura de 2Å de ferro é sugerido pelo gráfico na figura, mesmo que mascarado pelas incertezas atreladas à pequena amplitude dos picos para baixas coberturas. A amplitude do pico de Ferro diminui, ou quando muito permanece a mesma, com a deposição do segundo angström de Ferro, contrariando o aumento esperado devido à maior quantidade de Ferro na amostra. Este comportamento anômalo é mais um indício que corrobora com a segregação de Arsênio para a superfície do filme para este valor de cobertura (2Å).

A Figura 46 apresenta a área do pico Fe3p como função das primeiras coberturas de Ferro. Novamente destaca-se o ponto com abscissa 2Å . Mesmo considerando-se as mensuráveis incertezas presentes neste caso, a amplitude do pico Fe3p, contradizendo o esperado para um comportamento simples, decresce ligeiramente, ou quando muito permanece a mesma (Figura 47), com a deposição do segundo angström de Ferro sobre a amostra. O Ferro admitido pelo sistema não se localiza na superfície e sim sobre alguma camada responsável por atenuar a intensidade do pico de Ferro, mesmo havendo uma maior quantidade de Ferro depositada. Todas as evidências concordam, portanto, que ocorra uma segregação de Arsênio à superfície quando

uma cobertura de 2 Å de Ferro é depositada sobre o substrato, durante o início do processo que desencadeia a formação de uma camada mista contendo os três elementos em consideração.

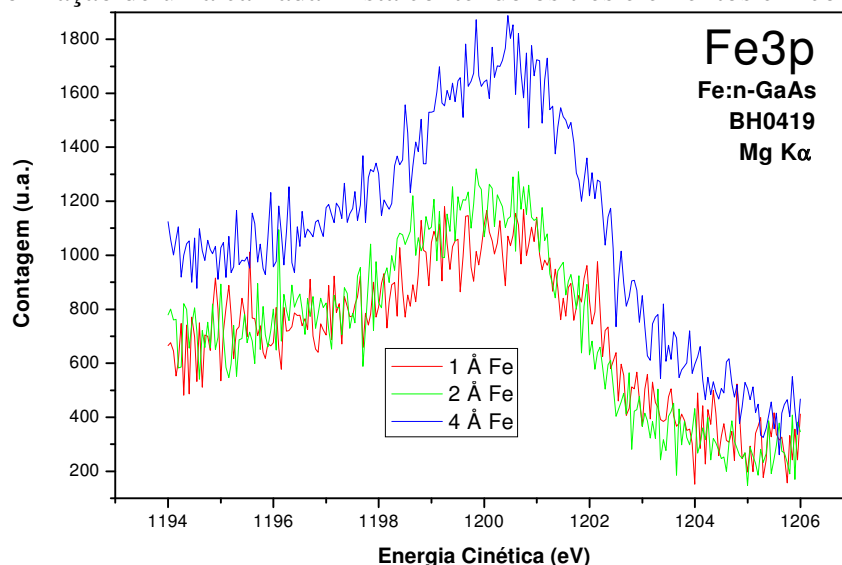


Figura 47: Amostra Fe:GaAs (BH0419) – Espectros dos picos Fe3p para coberturas de 1Å, 2Å e 4Å. Os espectros nesta figura mostram os picos Fe3p obtidos a partir da técnica de subtração de espectros para as três primeiras coberturas de ferro – 1Å, 2Å e 4Å – ainda sem a subtração dos elétrons de fundo remanescentes. Os picos para coberturas de 1Å e 2Å são praticamente iguais. A esquerda do máximo, o pico de 2Å predomina por pouco sobre o de 1Å, já à direita, o espectro para 1Å sobrepõe-se ligeiramente ao de 2Å. Os picos possuem, conforme visto, praticamente a mesma área.

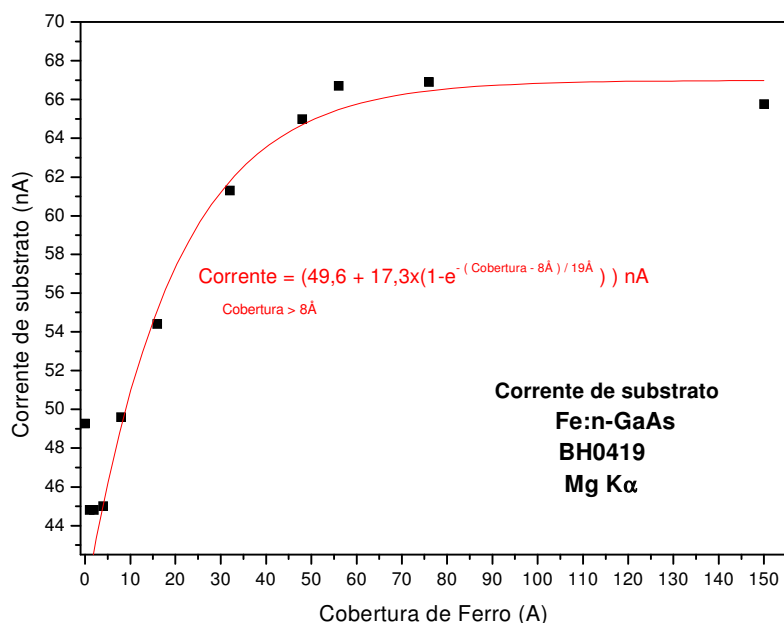


Figura 48: Amostra Fe:GaAs (BH0419) – Corrente de substrato X cobertura de Ferro. Nesta figura vemos a corrente de fotoemissão total produzida pelos fótons de raios x incidentes na amostra. Para as coberturas de 1 Å e 2 Å de Ferro, a corrente sofre uma queda considerável. A partir dos 4 Å de Ferro depositados, a mesma aumenta seguindo uma curva exponencial com comprimento característico de 19 Å.



A Figura 48 fornece informações sobre a corrente de substrato em função da cobertura de Ferro para a amostra em questão. Esta corrente foi medida mediante um nano-amperímetro conectado em série com a amostra. O porta-amostra é flutuante em relação à massa. Trata-se da corrente de fotoemissão total produzida pelos fótons de raios X. Notável é a redução imediata na corrente de fotoemissão no ato da deposição do primeiro angström de Ferro. Até 4 Å de Ferro, a corrente permanece praticamente a mesma, e posteriormente passa a aumentar exponencialmente com a cobertura de Ferro, obedecendo a uma curva com comprimento característico também igual a 19Å. A corrente estabiliza-se para valores de coberturas superiores a 48Å. O comportamento exponencial evidenciado neste gráfico liga-se intimamente ao crescimento do filme de Ferro sobre a camada reativa que se forma, conforme aqui também evidenciado, acima dos (8 ± 2) Å de ferro. P.M. Thibado et al.⁴⁵ reportam que, apesar do seu caráter fortemente bidimensional, quase monocamada por monocamada, o crescimento do filme de Ferro sobre o substrato em questão se faz mediante ilhas, e que o filme em formação esboça anisotropias morfológicas (e magnéticas) herdadas da morfologia da reconstrução do substrato mesmo que para espessuras consideravelmente elevadas de Ferro. Estas anisotropias no filme em crescimento diminuem gradualmente e são consideravelmente baixas somente após o filme atingir espessuras superiores a 35 monocamadas, o que corresponde a 50 Å, conforme o próprio autor. Uma inspeção no gráfico mostra-nos que justamente a partir dos 50 Å a corrente de substrato estabiliza-se. O comportamento analítico exibido pelos pontos experimentais obtidos para a corrente de substrato reflete portanto o modo de crescimento ordenado e regular do filme de ferro em questão, em acordo com o proposto pelo citado autor. O valor $L = 19\text{Å}$ obtido nesta curva concorda com o que foi encontrado nos ajustes para a atenuação do pico Ga3d e sugere um modo de crescimento “bidimensional” e regular do filme formado, portanto.

Em suma, baseado em nossos resultados, e corroborado pelos já reportados na literatura, podemos agora esboçar o processo de formação do filme formado sobre o GaAs. Os dados experimentais revelam que os comportamentos dos átomos dos elementos Arsênio, Gálio e Ferro dependem da cobertura de Ferro. Até que a espessura de 1 Å de Ferro seja atingida, os átomos de Ferro depositam-se sobre os átomos de Arsênio do substrato, muito provavelmente sobre os dímeros de Arsênio, conforme reportado na literatura e sugerido pelo decréscimo na amplitude dos picos As3d em acordo com a linha assintótica com $L = 19\text{Å}$. Ao se atingir a espessura de 2Å depositados, átomos de Arsênio superficiais são segregados à superfície da camada em formação, levando a um acréscimo na amplitude dos picos ligados a este elemento, uma vez que sobre estes átomos de Arsênio, agora na superfície, não há Ferro ou qualquer outro elemento depositado. Durante este processo de segregação, os átomos de Ferro mergulham na estrutura e perturbam as ligações químicas dos átomos de Gálio e Arsênio em camadas mais internas do substrato. Parte dos átomos de Arsênio mais internos sobem, seguindo a tendência de segregação, e deixam para trás átomos de Gálio os quais estavam fortemente ligados inicialmente. Uma camada reativa de Arsênio, Ferro e Gálio situada sob os átomos de Arsênio segregados começa a se formar, ficando os átomos de Gálio preferencialmente em regiões intersticiais mais próximas à base desta camada reativa em formação. Durante a deposição dos 4Å seguintes, Ferro, Arsênio e Gálio do substrato incorporam-se, produzindo uma camada contendo os elementos considerados e nos moldes citados, camada esta situada abaixo da capa de Arsênio continuamente segregada à superfície. Tal comportamento evidencia-se mediante o decréscimo nas áreas dos picos As3d e Ga3d a taxas menores do que o esperado para simples cobertura, e também na taxa de crescimento da área do pico Fe3p menor do que a esperada em tal caso. Os átomos de Gálio permanecem mais profundos na estrutura em formação produzindo



uma estequiometria desfavorável a este elemento na superfície à medida que a espessura do filme aumenta, pois a taxa com que o pico As3d decresce é menor do que a taxa com que a área do pico Ga3d decresce, em acordo com o proposto. Experimentalmente o decréscimo linear obedecendo a uma linha caracterizada por $L = 29\text{Å}$ para a amplitude do pico As3d mostra-se menor do que o decréscimo associado ao pico Ga3d, que obedece a uma linha com $L = 24\text{Å}$, e ambos mostram taxas de decréscimo menores do que o esperado para um regime de simples cobertura ($L = 19\text{Å}$). Experimentalmente vê-se também que camada reativa atinge uma espessura máxima com a cobertura de cerca de 8Å de Ferro ($(8\pm 2)\text{Å}$ nas figuras), a partir da qual novas deposições de Ferro levam a um crescimento de uma camada epitaxial de Ferro sobre a camada mista de Ferro, Arsênio e Gálio que se formou, e sob a capa de Arsênio segregada para a superfície. O aumento na espessura desta camada de Ferro leva a uma atenuação do sinal de Arsênio proveniente do substrato, sinal este responsável, até então, pela maior parte da informação contida na área do pico do As3d, mediante um comportamento linear com $L = 19\text{Å}$. A amplitude do pico de Gálio decresce obedecendo quase que rigorosamente a reta com $L = 19\text{Å}$. Com o a atenuação mais intensa do sinal do substrato devido ao aumento da espessura do filme de Ferro, o sinal produzido pelo Arsênio constantemente segregado à superfície passa a dominar. A partir dos 48Å de Ferro depositados, o pico do As3d agora observado deve-se apenas ao Arsênio presente na superfície, e mostra-se quase que independente da cobertura de Ferro. Uma capa de Arsênio é a responsável, portanto, por cobrir a superfície do filme de Ferro em formação. Como nenhum átomo de Gálio envolve-se há muito no processo em questão, o pico deste elemento vai à extinção com o aumento da cobertura.

IV - 2 Amostra Fe:Cs:n-GaAs (BH0418)

A Figura 49, a Figura 50, e a Figura 51 exibem os espectros obtidos para a amostra n-GaAs (BH0418) limpa e após as deposições de Cs e Fe. As estruturas nesses espectros mostram-se, nestas figuras, visualmente análogas às estruturas antes encontradas nos espectros da amostra Fe:GaAs, uma vez que uma quantidade mínima de Césio foi depositada antes de se prosseguir com as deposições de Fe. Após os dez segundos de exposição do GaAs à fonte de Césio, estimamos inicialmente, baseados na taxa de deposição anteriormente determinada para a nossa fonte de Cs, que cerca de 1Å de Cs tivesse sido depositado nesta amostra, mas cálculos a partir das amplitudes dos picos de Césio nos espectros XPS, mais à frente apresentados, indicam que a quantidade de Césio realmente aderida à amostra é, em verdade, muito menor, sendo estimada para esta amostra uma cobertura de $0,05\text{Å}$ ($0,04$ monocamadas). Esta pequena quantidade de Cs levou a picos de Cs nos espectros com amplitudes e áreas muito reduzidas. Nos espectros obtidos na faixa de energia cinética entre 1140 eV e 1280 eV (Figura 49), tais estruturas são praticamente indistinguíveis do ruído. Nesta faixa, além da baixa amplitude em virtude da pequena quantidade de metal depositado, outros fatores também comprometem a identificação de tais estruturas, como por exemplo o fato do pico Cs4d, o mais intenso nessa região de energia, aparecer parcialmente sobreposto a uma réplica de plásmon do Arsênio (conforme facilmente observado para a amostra com mais Césio, BH0409, Figura 60), e o fato dos picos Cs5s e Cs5p terem amplitudes relativas tão reduzidas a ponto de não serem sequer citados em referências específicas^{46,35}. O pico Cs5s apareceria à esquerda do pico Ga3d, entre este pico e o satélite do pico As3d. A inexistência de estruturas associadas ao Césio em espectros obtidos neste faixa de energia pode ser melhor compreendida ao se olhar para os espectros para a atual amostra na faixa de energia cinética entre 485 eV e 980 eV (Figura 51). A existência de Césio pôde ai ser confirmada somente após a segunda deposição deste elemento, através da distinção mais precisa dos picos associados ao dubleto Cs3d3/2 e Cs3d5/2 (Figura 51 à esquerda), antes imersos no



ruído. Para o caso do Césio puro, os picos do dubleto Cs3d são os mais intensos picos observados em um espectro de fotoelétrons obtido com radiação $MgK\alpha^{35}$, sendo a intensidade do pico Cs 4d apenas uma fração da intensidade deste (estimado, visualmente, em não mais do que 25%). Os picos de Cs na faixa de maiores energias cinéticas, dado à dificuldade em serem detectados, não foram considerados neste estudo. Cs só é detectado até uma cobertura de 4 Å de Fe, conforme indicado pela análise do pico Cs3d.

A Tabela 8, a Tabela 9 e a Tabela 10 fornecem os resultados da análise dos picos Ga3d, As3d e Fe3p obtidos para esta amostra.

Tabela 8: Resultados. Fe:Cs:n-GaAs (BH0418) - Área Normalizada X Cobertura para principais picos.

Amostra BH0418: Resultados. Área Normalizada X Cobertura para principais picos.							
Cobertura		Ga3d		As3d		Fe3p	
Cs (s)	Fe (Å)	Área (u.a.)	Incerteza (u.a.)	Área (u.a.)	Incerteza (u.a.)	Área (u.a.)	Incerteza (u.a.)
0	0	1,00	0,01	1,00	0,00	0	0
5	0	0,46	0,01	0,555	0,003	(ver texto)	
10	0	0,96	0,01	1,057	0,005	0	0
10	1	0,95	0,01	0,940	0,006		
10	2	0,88	0,01	0,92	0,00	0,07	0,01
10	4	0,843	0,008	0,87	0,01	0,14	0,00
10	8	0,723	0,008	0,71	0,01	0,29	0,01
10	16	0,503	0,005	0,58	0,01	0,48	0,01
10	32	0,250	0,006	0,26	0,02	0,79	0,01
10	48	0,094	0,08	0,10	0,02	0,99	0,01
10	58	0,09	0,03	0,05	0,03	0,99	0,02
10	76	----	----	----	----	1,00	0,01

Tabela 9: Resultados. Fe:Cs:n-GaAs (BH0418) - Posição X Cobertura para os principais picos.

Amostra BH0418: Resultados. Posição X Cobertura para principais picos.							
Cobertura		Ga3d		As3d		Fe3p	
Cs (s)	Fe (Å)	Posição (eV)	Incerteza (eV)	Posição (eV)	Incerteza (eV)	Posição (eV)	Incerteza (eV)
0	0	1234,11	0,01	1211,945	0,004	---	---
5	0	1233,54	0,01	1211,433	0,005	(ver texto)	
10	0	1234,01	0,01	1211,933	0,005	---	---
10	1	1234,29	0,01	1212,19	0,01		
10	2	1234,07	0,01	1212,05	0,01	1199,85	0,08
10	4	1233,99	0,01	1211,79	0,01	1199,80	0,04
10	8	1234,24	0,01	1211,81	0,01	1199,84	0,02
10	16	1234,07	0,01	1211,75	0,02	1199,95	0,02
10	32	1234,62	0,02	1212,1	0,1	1200,21	0,01
10	48	1234,7	0,1	1212,3	0,1	1200,39	0,01
10	58	1234,7	0,4	1212,1	0,1	1200,28	0,02
10	76	----	----	----	----	1199,98	0,01



Tabela 10: Resultados. Fe:Cs:n-GaAs (BH0418) - Largura X Cobertura para principais picos.

Amostra BH0418: Resultados. Largura X Cobertura para principais picos.							
Cobertura		Ga3d		As3d		Fe3p	
Cs (s)	Fe (Å)	Largura (eV)	Incerteza (eV)	Largura (eV)	Incerteza (eV)	Largura (eV)	Incerteza (eV)
0	0	2,67	0,02	2,43	0,01	---	---
5	0	2,22	0,02	2,27	0,01	(ver texto)	
10	0	2,38	0,01	2,41	0,01	---	---
10	1	2,66	0,02	2,40	0,01		
10	2	2,48	0,02	2,37	0,01	3,2	0,2
10	4	2,65	0,02	2,45	0,02	3,0	0,1
10	8	2,83	0,03	2,47	0,02	3,2	0,1
10	16	2,54	0,02	2,53	0,04	3,20	0,05
10	32	2,95	0,06	2,40	0,07	3,23	0,04
10	48	2,5	0,2	2,2	0,1	3,21	0,03
10	58	2,7	0,4	2,0	0,3	3,23	0,04
10	76	----	----	----	----	3,15	0,03

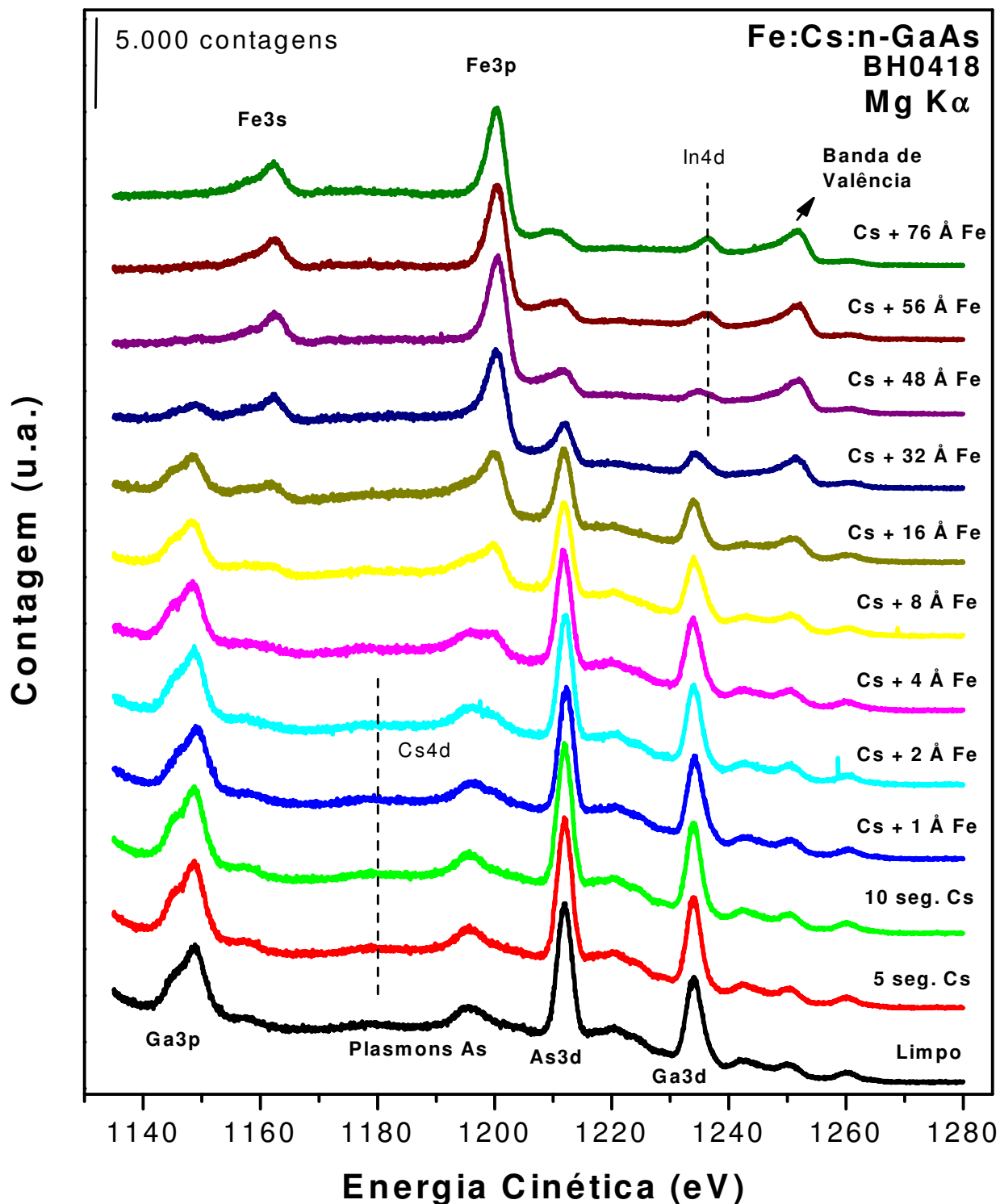


Figura 49: Espectros para a amostra Fe:Cs:n-GaAs (BH0418) – Energia Cinética ($E_{CIN.}$) entre 1140eV e 1280eV.

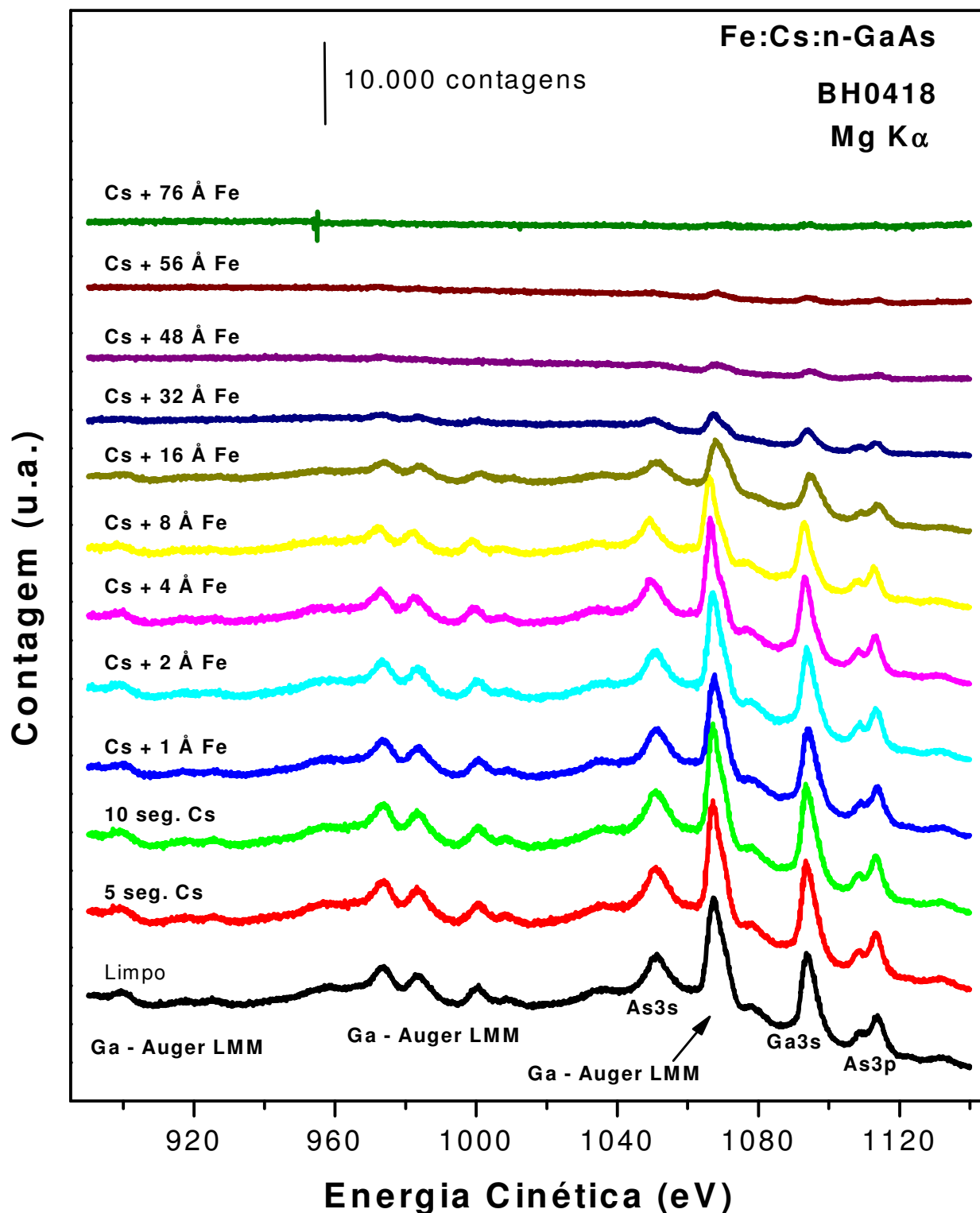


Figura 50: Espectros para a amostra Fe:Cs:n-GaAs (BH0418) – Energia Cinética ($E_{CIN.}$) entre 890eV e 1140eV.

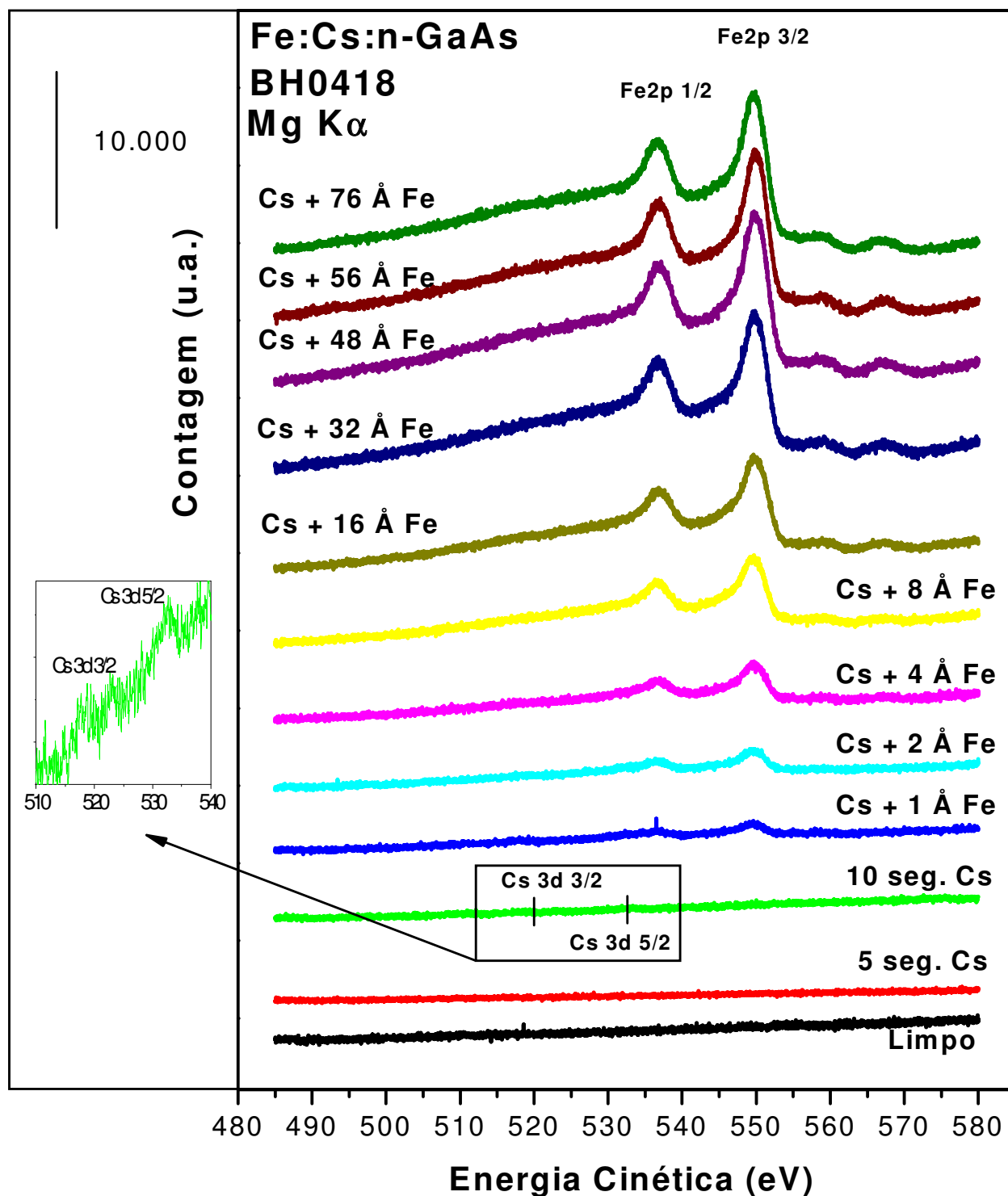


Figura 51 Espectros para a amostra Fe:Cs:n-GaAs (BH0418) – Energia Cinética ($E_{CIN.}$) entre 485eV e 580eV.

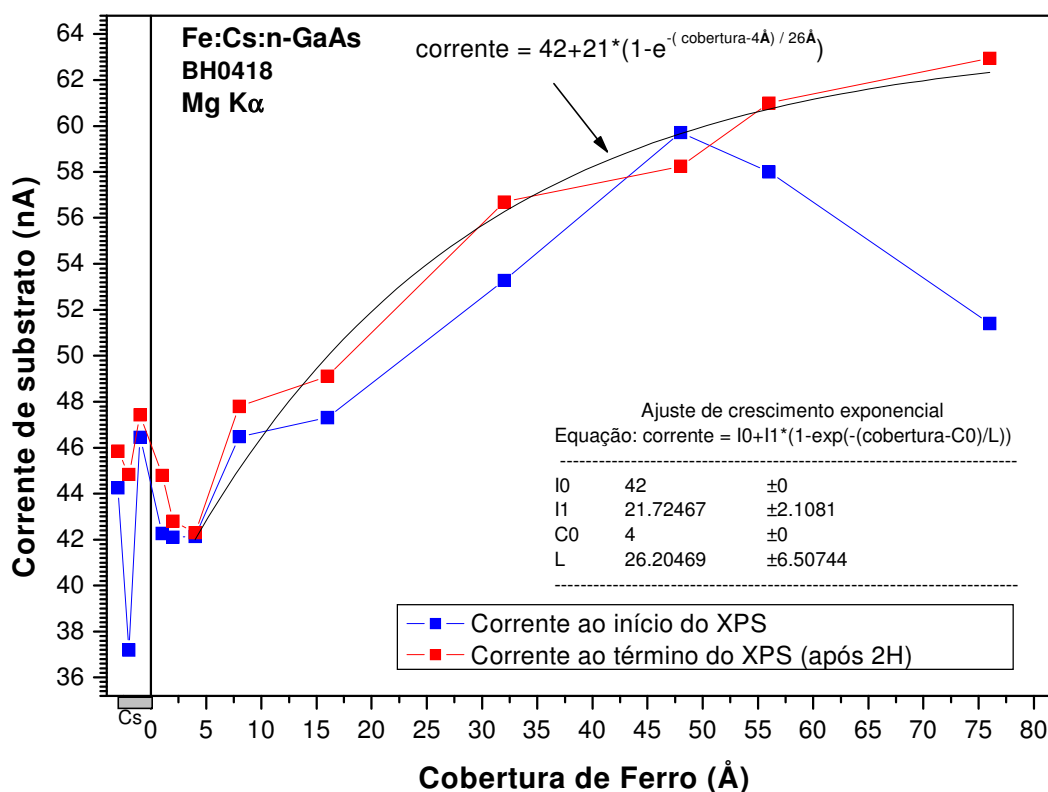


Figura 52: Amostra Fe:Cs:n-GaAs (BH0418) – Corrente de substrato X cobertura de Ferro (e Césio). Nesta figura tem-se a corrente de substrato em função da cobertura de Césio e Ferro para a amostra BH0418. Os pontos situados em abscissas negativas correspondem à corrente para o substrato limpo, e após o processo de deposição de 5s e 10s de Césio, respectivamente. Dois valores são apresentados para cada abscissa. A corrente medida logo ao início do XPS e a corrente medida durante a varredura do último espectro adquirido, depois de transcorridas cerca de 2 horas.

Tabela 11 Resultados. Fe:Cs:n-GaAs (BH0418) – Corrente de substrato X Cobertura metálica.

Amostra Fe:Cs:GaAs (BH0418)			
Corrente de fotoemissão X Cobertura metálica			
Cobertura		Corrente substrato (nA)	
Cs (s)	Fe (Å)	Início XPS	Fim XPS
0	0	44,25	45,85
5	0	37,20	44,84
10	0	46,45	47,42
10	1	42,27	44,80
10	2	42,11	42,80
10	4	42,13	42,30
10	8	46,48	47,80
10	16	47,31	49,11
10	32	53,28	56,70
10	48	59,72	58,25
10	58	58,00	6,10
10	76	51,41	62,95



Seria interessante começar a apresentação dos resultados obtidos para a amostra Fe:Cs:n-GaAs (BH0418) discutindo o comportamento da corrente total de fotoemissão em função da deposição de Cs e Fe. Conforme visto na Figura 52, a evolução da corrente de substrato com o aumento da cobertura depositada na amostra não sugere mais um comportamento acompanhando uma função analítica exponencial com $L = 19\text{Å}$, conforme obtido para as outras duas amostras (Figura 48 e Figura 51). O comprimento característico agora obtido, $L = 26\text{Å}$, fornece-nos forte indício de o Césio depositado nesta amostra durante os 10 segundos de exposição à fonte deste elemento provocou uma considerável alteração no modo de crescimento do filme de Fe, sendo o processo agora bem diferente do obtido para a situação onde uma quantidade bem maior de Césio foi depositada (amostra BH0409) e para a situação onde há ausência de Césio (amostra BH0419). O comprimento característico $L = 19\text{Å}$ obtido caracterizaria, em acordo com os relatos literários para o sistema sem Césio, um crescimento camada a camada, em contraste com o caso da BH0418, onde o comprimento característico maior $L = 26\text{Å}$ fornece forte indício de um crescimento por ilhas, ou pelo menos rugoso, do filme de Fe. No entanto, essas interpretações exigem outras formas de determinação da morfologia, mais diretas, para sua comprovação, e em decorrência, o que apresentamos aqui são meras sugestões, talvez correndo o risco de uma supervalorização dos dados de corrente. No entanto, nosso estudo mostrou que este sistema Fe:Cs:GaAs é rico em transformações e que um modelo para a formação desse sistema ainda é muito simplificado, visto ser este o primeiro estudo que o contempla.

Antes de comentar os espectros de fotoemissão obtidos para o sistema Fe:Cs:n-GaAs, devemos apontar dois fenômenos associados a estas medidas. O primeiro diz respeito ao surgimento de Índio na superfície da amostra para as coberturas maiores de Fe (Figura 49). O Índio foi detectado através do seu pico In4d, inicialmente confundido com o Ga3d. Esses dois níveis surgem muito próximos, o Ga3d com $E_b = 18,4\text{ eV}$ e o In4d com $E_b = 17,2\text{ eV}$. A fonte de In é certamente o material usado para colar o cristal de GaAs ao porta-amostras de Molibdênio (Molybloc), que fica na borda da lâmina de GaAs. Cogitou-se algum acidente, que tenha levado o In a ser transportado da borda para o meio da face em crescimento, mas o pico cresceu nas três últimas deposições de Fe. Uma possível explicação para o surgimento de In na superfície do filme de Fe será dada oportunamente, e parece estar associado ao modo de crescimento e à constituição do filme em crescimento. O segundo fenômeno diz respeito à oscilação da corrente total e da intensidade das estruturas nos espectros para as deposições de Cs. Com 5s de deposição a corrente caiu à cerca de 80% da situação de partida, e a intensidade dos picos As3d e Ga3d, a cerca de 50%. Com a deposição de mais 5s de Cs, tanto a corrente quanto a intensidade dos picos retorna aos patamares anteriores, da situação inicial. Há a possibilidade de problemas instrumentais, mas um levantamento de todos os procedimentos nos guia a eliminar esta causa. O motivo dessa oscilação não é compreendido ainda.

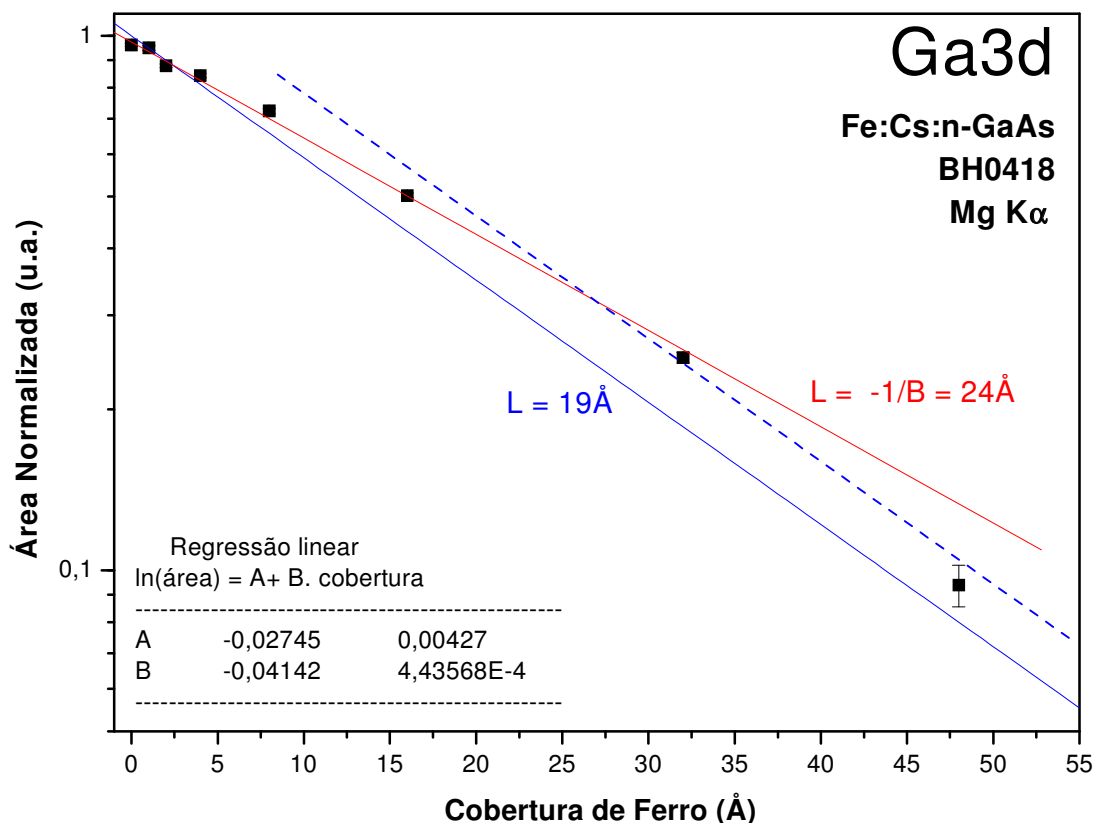


Figura 53: Amostra Fe:Cs:n-GaAs (BH0418) - Área Normalizada X cobertura de Ferro para Ga3d.

Levantados os principais pontos a merecerem atenção, podemos passar à apresentação dos resultados obtidos. A Figura 53 exibe o comportamento da área do pico Ga3d em função das coberturas de Ferro que se seguiram às duas coberturas iniciais de Césio. O ponto para cobertura nula de Ferro neste gráfico corresponde ao ponto para uma cobertura de 10 segundos de Césio, o mesmo valendo, doravante, para os demais gráficos com o eixo das abscissas contendo coberturas de Ferro. Em busca de um comportamento característico, uma regressão linear sobre os pontos experimentais para a área do pico Ga3d mostra-se condizente com os pontos experimentais disponíveis, conforme visto na Figura 53. Este comportamento linear observado não implica entretanto em um comportamento análogo do Gálio neste sistema quando comparado ao comportamento observado no sistema Fe:GaAs. A regressão linear sobre os pontos experimentais nos revela que a atenuação na área do pico de Gálio à medida que se deposita Ferro se faz mediante uma reta caracterizada por um comprimento de escape $L = 24\text{Å}$, valor maior do que o esperado para uma simples cobertura deste elemento ($L = 19\text{Å}$). O comportamento linear observado é característico não de um processo de cobertura simples, mas sim de um processo onde o Gálio se incorpora na camada em crescimento ou no caso de formação de ilhas. Na situação em que há átomos incorporados no filme em formação sobre o corpo da amostra, estes átomos incorporados encontram-se razoavelmente mais próximos à superfície do que estariam em um processo de simples cobertura. A contribuição desses átomos no sinal de fotoemissão é portanto grande e responsável pela atenuação mais lenta do sinal em função da cobertura. A pequena quantidade de Césio depositada resulta, portanto, em uma

mudança no comportamento do Gálio durante a deposição de Ferro. Mediante a deposição da fina camada de Césio, a “incorporação” de Gálio ao filme em formação se prolongou, ocorrendo para coberturas de Ferro bem maiores do que a obtida para o sistema Fe:GaAs.

A Figura 54 mostra o pico Ga3d para as coberturas iniciais de Ferro. Uma reta com $L = 19\text{Å}$ e a reta obtida pela regressão linear na figura original encontram-se também representadas. As disposições dos pontos não nos permitem tirar conclusões precisas sobre os fenômenos que tomam parte durante as deposições das camadas iniciais de Ferro. Desperta atenção no gráfico a transição entre o ponto correspondente a 1Å e o correspondente a 2Å de Ferro depositados. Neste intervalo, a atenuação se faz em acordo com uma reta para atenuação em cobertura simples (linha com $L=19\text{Å}$). Fato interessante também a se observar é que, durante a deposição do primeiro angström de Ferro, a amplitude do pico Ga3d praticamente não se modifica. Acima dos 2Å os pontos convergem para o comportamento global observado.

Repare que, desprezado o ponto para cobertura nula de Ferro, o gráfico obtido para a amplitude do pico Ga3d mostra-se praticamente “análogo” ao obtido para o sistema Fe:GaAs, uma vez que os pontos de 1Å , 4Å , 8Å e 16Å de Fe mostram-se alinhados mediante uma reta paralela à reta com $L=24\text{Å}$.

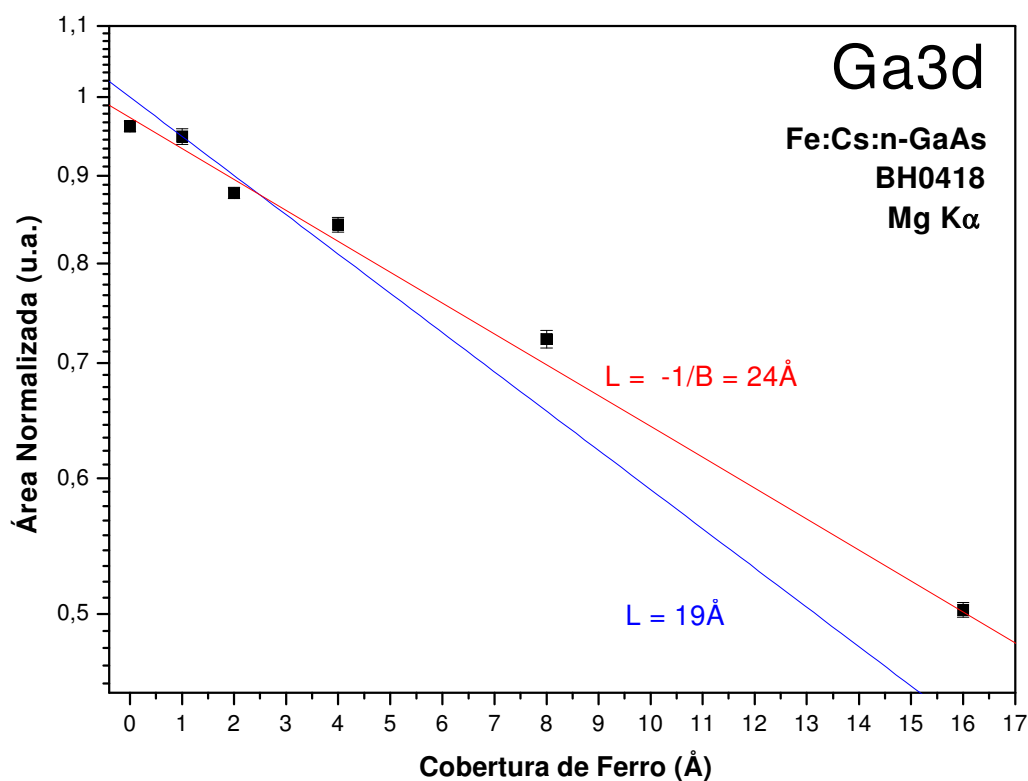


Figura 54: Amostra Fe:Cs:GaAs (BH0418) – Área Normalizada X coberturas iniciais de Fe para Ga3d.

A Figura 55 exibe o comportamento da área do pico As3d como função da espessura da camada de Ferro depositada. Duas regiões são imediatamente ***** identificadas. A primeira para coberturas entre zero e 16Å , e a segunda de 16Å em diante. Para o intervalo de coberturas entre

***** A dispersão dos pontos, em particular a posição do ponto correspondente a 8Å , abre margem a outra interpretação para o comportamento nesta faixa de coberturas: a de que o sistema tende a obedecer à assíntota com $L=19\text{Å}$, ocorrendo então uma segregação brusca de Arsênio para coberturas próximas a 16Å (Figura 56). Esta interpretação não é plausível, entretanto, pelo contexto.

zero e 16 Å, o comportamento dos picos As3d obedecem a uma atenuação condizente com uma reta com $L=29\text{Å}$, sugerindo que Arsênio esteja a incorpora-se na camada reagida durante a deposição de Ferro. A partir dos 16 Å, o comportamento do pico As3d, paralelo à reta com $L=19\text{Å}$, é condizente com um processo de simples deposição sobre a camada que contém os átomos deste elemento. Como exceção a esta regra de comportamento encontramos, na primeira região, o ponto correspondente à primeira deposição de Ferro. Durante a deposição do primeiro angström de Ferro a amplitude associada ao pico As3d decresce consideravelmente, um pouco mais até do que seria esperado para uma simples cobertura deste elemento pelo material sendo depositado ($L=19\text{Å}$). Nas deposições seguintes, os pontos se ajustam “perfeitamente” a um comportamento linear (relevando-se o ponto em 8 Å). Para 2 Å a amplitude do pico As3d não se mostra muito diferente da amplitude do mesmo pico quando da cobertura anterior.

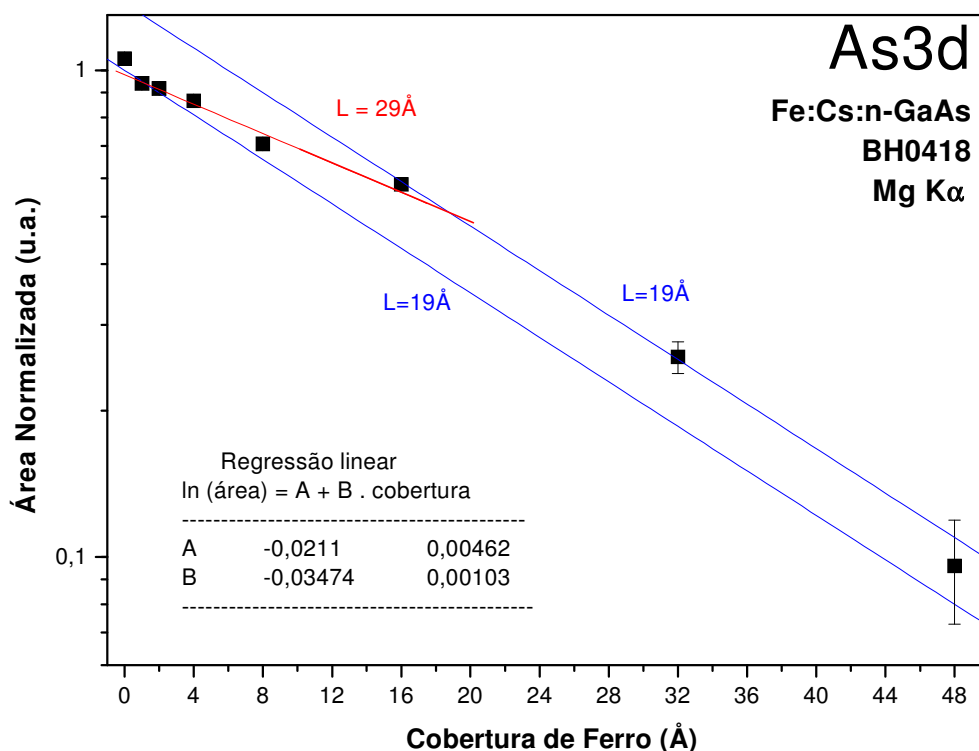


Figura 55: Amostra Fe:Cs:n-GaAs (BH0418) - Área Normalizada X cobertura de Ferro para As3d.

A Figura 57 exibe o comportamento da área do pico Fe3p como função da cobertura de Ferro para a amostra Fe:Cs:n-GaAs. Duas curvas exponenciais, ambas com $L=19\text{Å}$, são também exibidas. Durante as deposições iniciais de Ferro, o comportamento da área do pico claramente escapa do comportamento esperado para simples cobertura, caracterizado pela curva à esquerda, passando a obedecer tal comportamento somente após o ponto correspondente a 16 Å de cobertura de Ferro ser atingido (curva à direita).

Como exceção à regra temos novamente o ponto correspondente à cobertura de 1 Å de Ferro sobre a amostra. A amplitude do pico Fe3p praticamente não se modifica com a deposição deste primeiro angström. Com a deposição do segundo angström, a área volta a comportar-se de acordo com a exponencial de transição entre as duas curvas de referência.

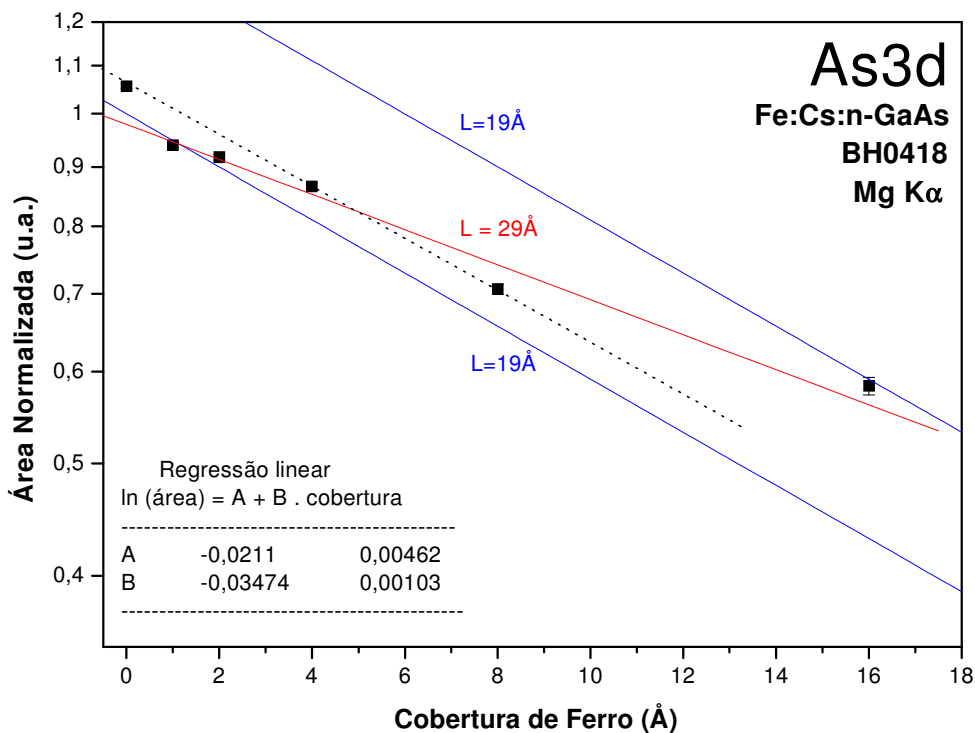


Figura 56: Amostra Fe:Cs:n-GaAs (BH0418) - Área Normalizada X coberturas iniciais de Fe para As3d.

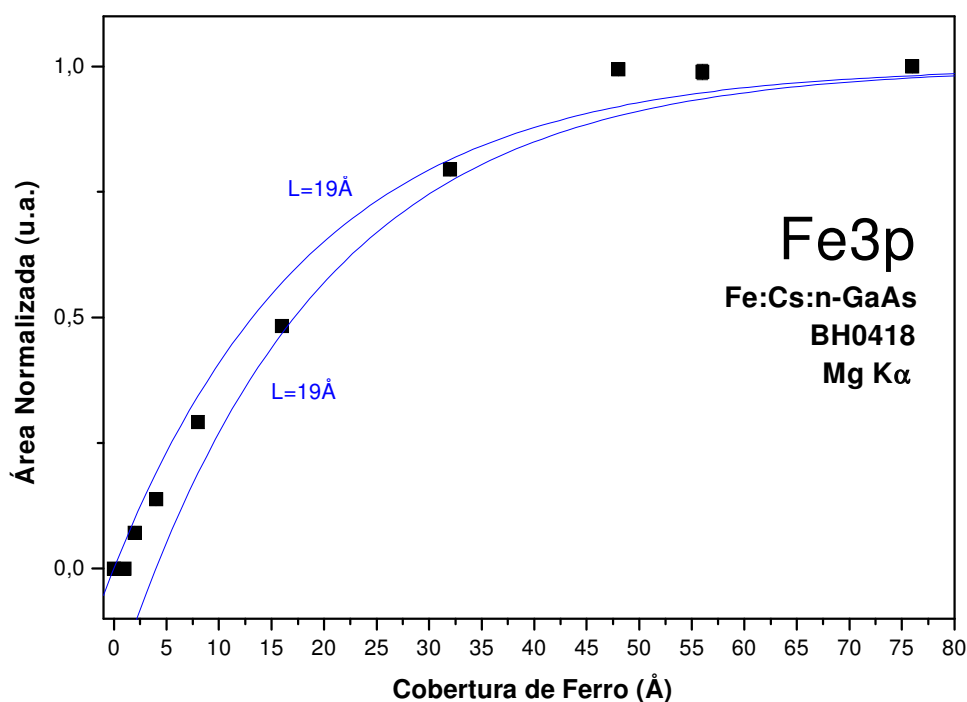


Figura 57: Amostra Fe:Cs:n-GaAs (BH0418) - Área Normalizada X cobertura de Fe para Fe3p.

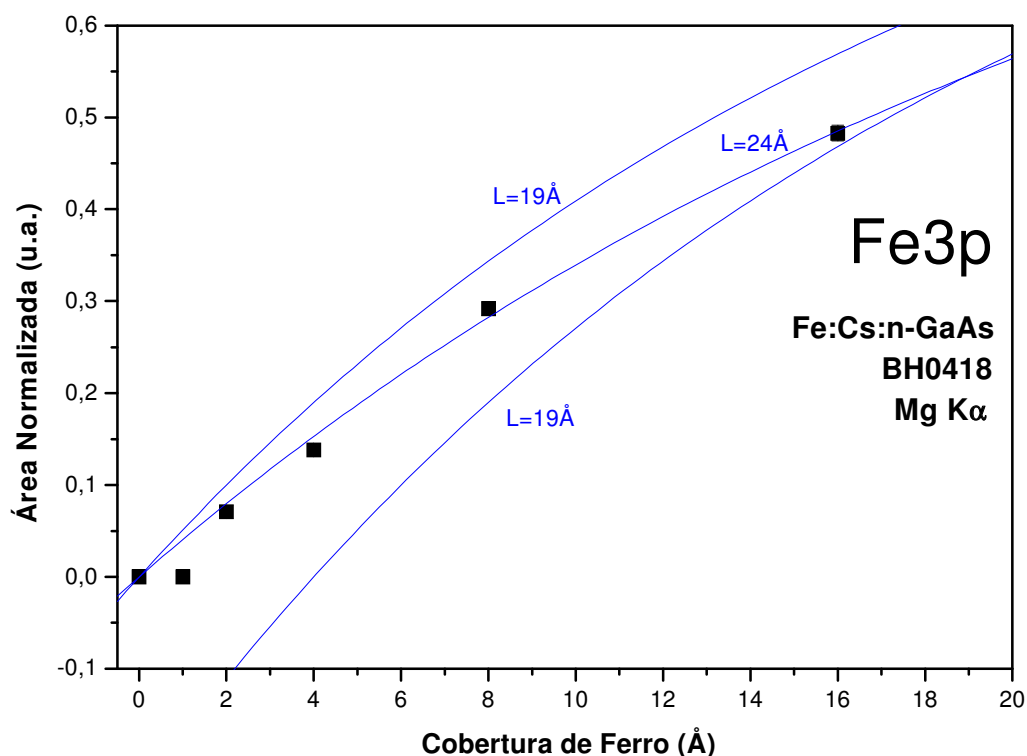


Figura 58: Amostra Fe:Cs:GaAs (BH0418) - Área Normalizada X coberturas iniciais de Fe para Fe3p.

Tendo apresentado e discutido os dados de fotoemissão relativos a todos os elementos envolvidos, podemos agora compreender a influência da fina “camada” de Césio sobre o comportamento do sistema. Uma comparação entre os gráficos das amplitudes dos picos dos elementos em questão para baixas deposições de Ferro nos revela que, durante o ato de deposição do primeiro angström de Ferro, a amplitude do pico As3d diminui consideravelmente, a amplitude do pico Fe3p sofre quase nenhuma modificação e a amplitude do pico Ga3d diminui muito levemente. Correndo o risco de supervalorizar os dados, o cenário para tal situação fica claro quando se considera as amplitudes dos picos As3d e Ga3d ao término da deposição de Césio e a conseqüente conclusão de que o Césio preexistente na superfície da amostra ocupava preferencialmente sítios de Gálio na superfície. Os átomos de Ferro, durante a deposição do primeiro angström, dirigem-se imediatamente e quase exclusivamente aos sítios contendo Arsênio. Durante a deposição do segundo angström de Ferro, as amplitudes dos picos Fe3p e As3d assumem agora valores condizentes com as retas para um comportamento de incorporação dos dois elementos no filme em formação, ao passo que a amplitude do pico Ga3d sofre considerável atenuação. Ao que tudo indica, a camada em formação, rica em Arsênio e Ferro até então, estende-se sobre os sítios contendo Gálio. Deposições subseqüentes de Ferro levam à formação da camada reativa contendo os três elementos, Ferro, Gálio e Arsênio. Os átomos de Césio provavelmente ficam presos na interface, sendo identificáveis nos espectros somente até uma cobertura de 4 Å de Fe. Uma difusão de Gálio em direção à camada que acaba de se formar, justificaria o decréscimo na amplitude do pico As3d observado para cobertura de 8 Å, ficando este ponto abaixo da assíntota então acompanhada pelo pico em questão, e justificaria também a amplitude do pico de Gálio pouco acima do valor esperado para a reta de referência comportamental deste elemento (Figura 54).

Uma mudança muito significativa no comportamento do atual sistema, se comparado ao sistema Fe:GaAs antes comentado, não foi ainda citada, entretanto, e esta mudança pode ser melhor visualizada no gráfico da Figura 59, que exibe uma comparação entre as curvas para os picos As3d, Fe3p e Ga3d para esta amostra. Não há mais Arsênio, nem Gálio, segregados à superfície do filme de Ferro. Isto se confirma na tendência crescente de acompanhamento a uma reta com $L = 19\text{Å}$ acima de coberturas com 32Å , observada tanto para o Arsênio como para o Gálio, sem a presença, nos gráficos destes elementos (Figura 53 e Figura 55), de um patamar a indicar a segregação de algum destes elementos para a superfície. Em suma, pode-se pensar que os sítios contendo Gálio na superfície da amostra são as “portas de entrada” para os átomos de Ferro que irão desencadear a segregação de Arsênio durante a deposição ainda do segundo angström de Ferro, conforme ocorrido e descrito para a amostra Fe:GaAs. A presença do Césio sobre parte destes sítios na atual amostra, mesmo em muito baixa quantidade, simplesmente inibiu tal processo, e também a segregação de Arsênio à superfície e o processo de inversão de camadas. Outros fatores reforçam esta conclusão. Os átomos de Arsênio, agora não segregados, devem incorporar-se ao filme, o que justifica uma maior extensão da camada reativa e um maior consumo de Ferro na formação desta. Na amostra Fe:n-GaAs, os comportamentos com $L = 19\text{Å}$ para os elementos Gálio e Arsênio passam a dominar assim que a espessura de 8Å de Ferro tenha sido depositada na amostra. Em nossa atual situação, este comportamento começa a manifestar-se somente acima dos 16Å de cobertura de Ferro. Do exposto, certamente deve-se cogitar uma considerável mobilidade dos átomos de Cs sobre os sítios na superfície da amostra.

Um último comentário recai sobre a existência de Índio na amostra para coberturas mais elevadas de Ferro. Conforme já amplamente reportado na literatura^{24,21} e neste próprio trabalho, a existência de uma capa de Gálio ou preferencialmente de Arsênio na superfície do filme de Ferro mostra-se energeticamente muito favorável ao sistema. O Césio, no entanto, inibiu a segregação desta capa de Arsênio à superfície do filme de Fe. O Índio, presente na lateral da amostra e estando também coberto por Ferro, ao que parece, migrou para a superfície da amostra, em um processo que estabeleceu uma capa deste elemento na superfície, favorecendo energeticamente o sistema.

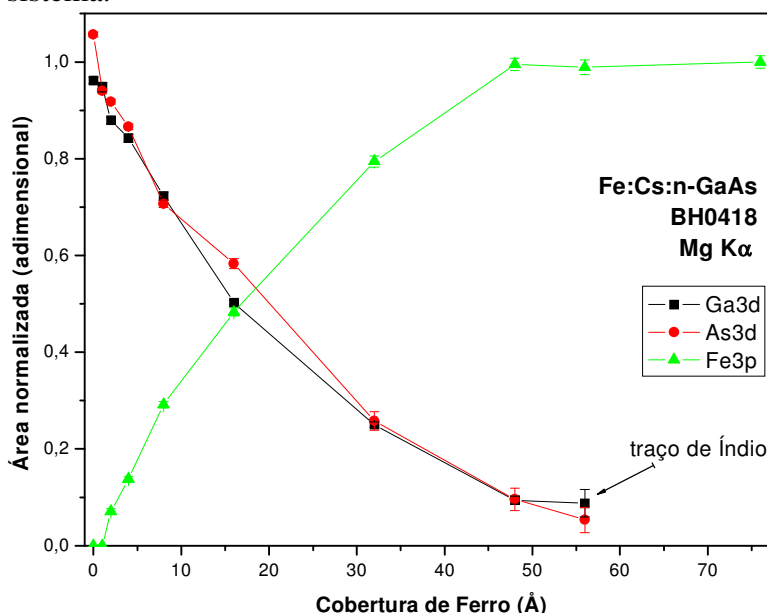


Figura 59: Amostra Fe:Cs:GaAs (BH0418) – Comparação: Área x Cobertura para Fe3p, Ga3d e As3d.



IV - 3 Amostra Fe:Cs:np-GaAs (BH0409)

O substrato para este experimento foi fabricado como uma junção np, tendo em vista experimentos posteriores de injeção de corrente no diodo, para o estudo do estado de polarização em spin da corrente injetada, através da análise do estado de polarização da eletroluminescência emitida pela junção. No entanto, do ponto de vista de formação da interface Fe/semicondutor, essa amostra é semelhante à anterior, uma vez que os filmes de Ferro e Césio foram depositados sobre n-GaAs. A grande diferença em relação ao experimento anterior é a quantidade total de Cs depositada, neste caso igual a 120 segundos, o que estimamos corresponder, conforme cálculos mais a frente mostrados, a 0,42 monocamadas de Cs (cobertura = 0,59 Å) efetivamente presentes na superfície da amostra.

A Figura 60 e a Figura 61 exibem os espectros obtidos para a amostra Fe:Cs:np-GaAs em função das deposições de Ferro e Césio sobre o substrato np-GaAs. Um número considerável de espectros foi obtido para esta amostra, tanto em virtude do maior número de deposições de Césio realizadas, quanto em virtude do uso de passos menores durante as deposições de Ferro. Isto justifica a densidade de curvas presentes nessas e em outras figuras, o que, conforme visto, não interfere na legibilidade das mesmas. Em verdade a maior densidade de curvas melhora a legibilidade das informações obtidas a partir destes espectros, em virtude do maior número de pontos então disponíveis.

Consideráveis diferenças podem agora ser percebidas no que tange à presença das estruturas ligadas ao elemento Césio. O pico Cs4d é a estrutura em destaque nos espectros na faixa de energia entre 1140 eV e 1280 eV. Esse pico encontra-se presente em todas as curvas mostradas nessa faixa de energia excetuando-se a curva correspondente ao substrato limpo. Uma simples inspeção, juntamente com considerações sobre o comprimento de escape para os fotoelétrons dessa faixa de energia, determinado em nosso sistema, como sendo $L = 19\text{Å}$, é o suficiente para permitir-nos concluir que uma parcela considerável do Césio inicialmente depositado é segregada para a superfície do filme de Fe em crescimento. Há ausência das estruturas correspondentes ao Arsênio e ao Gálio para os espectros nas mais elevadas coberturas de Ferro, o que sugere a ausência destes elementos na camada mais externa da amostra crescida.

Outra inspeção, agora nas posições das estruturas, mostra-nos que os desvios em energia nos espectros são consideravelmente maiores agora, se comparadas aos desvios observados nos espectros anteriores. O maior deslocamento ocorre no ato da deposição do primeiro angström de Ferro, e leva a um desvio imediato de todas as estruturas preexistentes em cerca de 2,5 eV em direção às menores energias cinéticas. O deslocamento total das estruturas preexistentes, considerando-se a diferença entre a posição em maior energia e a posição em menor energia, atinge a ordem dos 4,5 eV para o pico Ga3d, valor consideravelmente alto, vale ressaltar. Os deslocamentos para as outras estruturas estão todos na ordem de 4 eV. A natureza desses deslocamentos ainda não é compreendida.

A Figura 61 exhibe os espectros na faixa de energia cinética entre 485 eV e 580 eV obtidos para esta amostra, e neles surgem como destaque os picos do dubleto Cs3d, fazendo companhia aos já previamente conhecidos picos do dubleto Fe2p. A presença dos picos de Césio mesmo para as mais altas coberturas de Ferro é evidente nesta figura.

Após a análise utilizando-se os procedimentos antes descritos obtemos três tabelas: a Tabela 12, contendo os valores das áreas normalizadas para os picos Ga3d, As3d, Fe3p e Cs4d, a Tabela 13, contendo os valores das posições em energia para as estruturas, e a Tabela 14 contendo as larguras a meia altura para as mesmas estruturas.

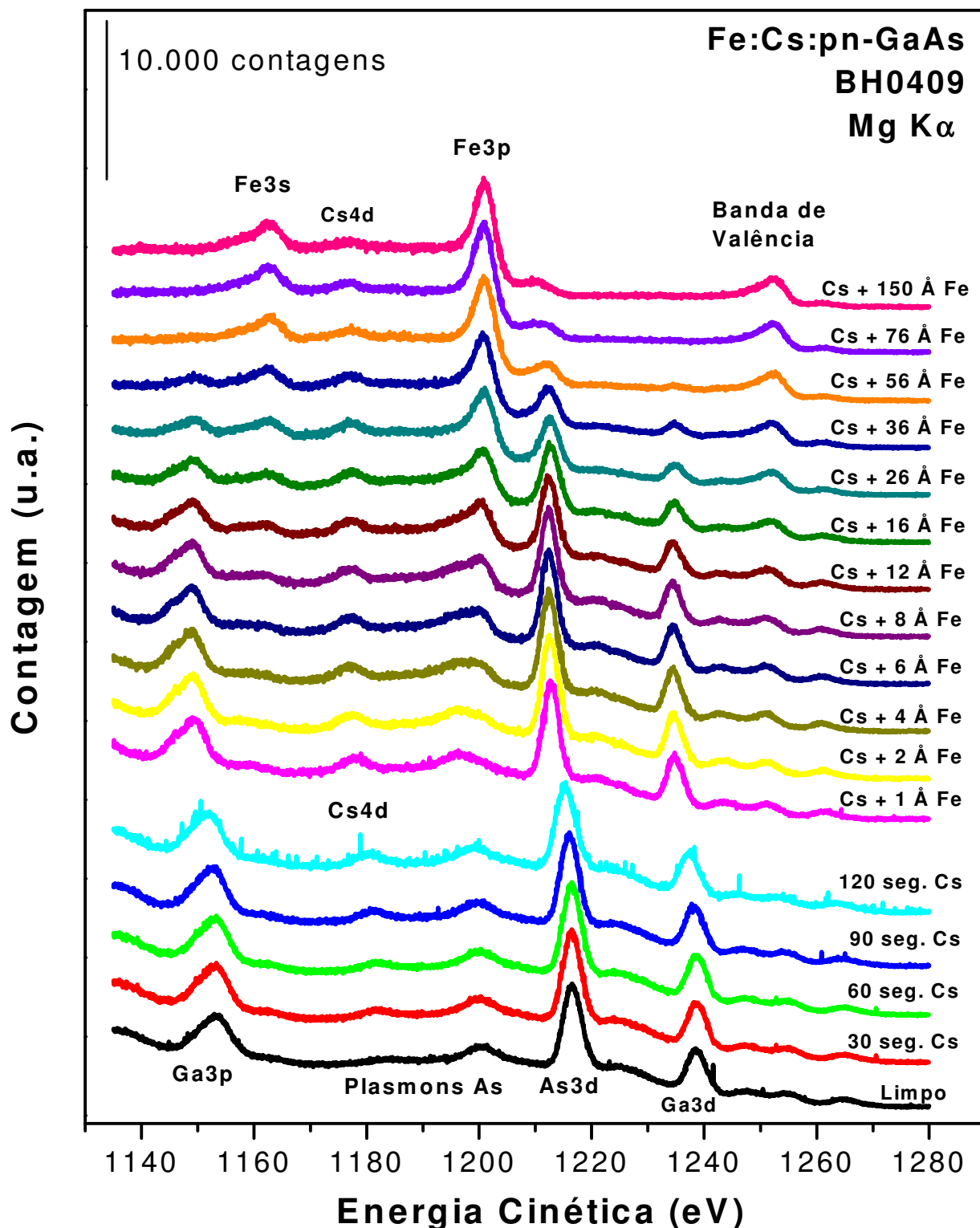


Figura 60: Espectros para a amostra Fe:Cs:np-GaAs (BH0409) – Energia Cinética (E_{CIN}) entre 1140eV e 1280eV.

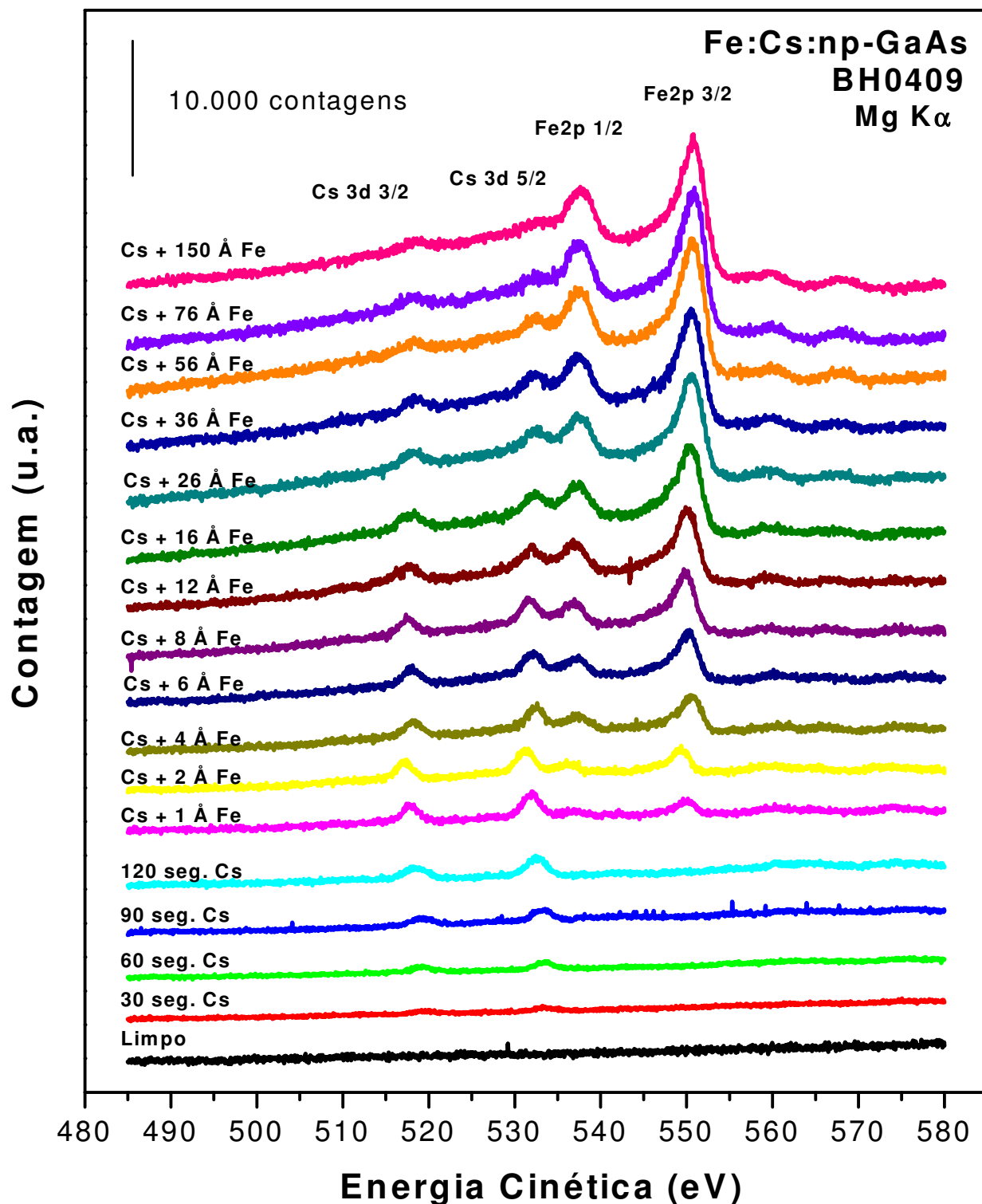


Figura 61: Espectros para a amostra Fe:Cs:np-GaAs (BH0409) – Energia Cinética (E_{CIN}) entre 485eV e 580eV.



Tabela 12: Resultados. Fe:Cs:np-GaAs (BH0409) – Área Normalizada x Cobertura para principais picos.

Amostra BH0409: Resultados. Área Normalizada X Cobertura para principais picos.									
Cobertura		Ga3d		As3d		Fe3p		Cs4d	
Cs (s)	Fe (Å)	Área (u.a.)	Incerteza (u.a.)	Área (u.a.)	Incerteza (u.a.)	Área (u.a.)	Incerteza (u.a.)	Área (u.a.)	Incerteza (u.a.)
0	0	1,00	0,02	1,00	0,01	0,00	--	0,00	--
30	0	1,04	0,01	1,031	0,005	0,00	--	0,20	0,02
60	0	1,03	0,01	1,078	0,009	0,00	--	0,39	0,03
90	0	1,06	0,01	1,081	0,008	0,00	--	0,63	0,03
120	0	1,00	0,02	1,04	0,01	0,00	--	0,92	0,04
120	1	0,991	0,014	0,99	0,01	0,08	0,03	0,96	0,04
120	2	0,982	0,014	1,07	0,01	0,06	0,00	0,97	0,04
120	4	0,913	0,012	1,03	0,01	0,15	0,01	1,00	0,04
120	6	0,853	0,010	0,93	0,01	0,20	0,01	0,92	0,04
120	8	0,758	0,010	0,89	0,01	0,28	0,01	0,95	0,03
120	12	0,640	0,010	0,79	0,01	0,38	0,01	0,93	0,03
120	16	0,494	0,009	0,67	0,01	0,48	0,01	0,94	0,04
120	26	0,330	0,007	0,522	0,007	0,69	0,01	0,95	0,04
120	36	0,20	0,01	0,35	0,02	0,84	0,01	0,94	0,04
120	56	0,063	0,005	0,136	0,004	0,96	0,02	0,78	0,04
120	76	--	--	0,08	0,05	1,13	0,01	0,68	0,03
120	150	--	--	--	--	1,00	0,02	0,62	0,05

Tabela 13: Resultados. Fe:Cs:np-GaAs (BH0409) – Posição x Cobertura para principais picos.

Amostra BH0409: Resultados. Posição X Cobertura para principais picos.									
Cobertura		Ga3d		As3d		Fe3p		Cs4d	
Cs (s)	Fe (Å)	Posição (eV)	Incerteza (eV)	Posição (eV)	Incerteza (eV)	Posição (eV)	Incerteza (eV)	Posição (eV)	Incerteza (eV)
0	0	1238,73	0,02	1216,59	0,01	----	----	0,00	0,00
30	0	1237,94	0,01	1215,932	0,005	----	----	1181,09	0,17
60	0	1238,73	0,01	1216,509	0,008	----	----	1180,92	0,09
90	0	1238,30	0,01	1216,077	0,008	----	----	1180,58	0,07
120	0	1237,45	0,01	1215,39	0,01	----	----	1179,84	0,06
120	1	1234,897	0,013	1212,79	0,01	1200,86	0,12	1177,47	0,06
120	2	1234,754	0,013	1212,62	0,01	1200,52	0,07	1176,99	0,05
120	4	1234,571	0,012	1212,44	0,01	1200,34	0,04	1176,70	0,05
120	6	1234,620	0,010	1212,44	0,01	1200,25	0,03	1176,70	0,05
120	8	1234,484	0,012	1212,41	0,01	1200,30	0,02	1176,70	0,05
120	12	1234,608	0,014	1212,52	0,01	1200,39	0,02	1176,85	0,05
120	16	1234,856	0,017	1212,74	0,01	1200,70	0,02	1177,13	0,06
120	26	1234,954	0,020	1212,650	0,012	1200,87	0,01	1176,98	0,06
120	36	1234,86	0,03	1212,50	0,02	1200,80	0,01	1176,79	0,06
120	56	1234,876	0,072	1212,294	0,025	1200,83	0,02	1176,95	0,08
120	76	----	----	1212,4	0,1	1200,85	0,01	1176,69	0,08
120	150	----	----	----	----	1200,85	0,02	1176,65	0,14

Tabela 14: Resultados. Fe:Cs:np-GaAs (BH0409) – Largura x Cobertura para principais picos.

Amostra BH0409: Resultados. Largura X Cobertura para principais picos.									
Cobertura		Ga3d		As3d		Fe3p		Cs4d	
Cs (s)	Fe (Å)	Largura (eV)	Incerteza (eV)	Largura (eV)	Incerteza (eV)	Largura (eV)	Incerteza (eV)	Largura (eV)	Incerteza (eV)
0	0	3,31	0,05	3,28	0,02	----	----	0,00	0,00
30	0	3,01	0,02	3,109	0,014	----	----	4,08	0,40
60	0	3,17	0,03	3,251	0,023	----	----	3,86	0,24
90	0	3,26	0,03	3,225	0,021	----	----	3,97	0,17
120	0	3,31	0,04	3,47	0,03	----	----	4,26	0,16
120	1	2,843	0,033	2,82	0,02	4,36	0,82	3,94	0,14
120	2	2,867	0,034	2,93	0,02	2,73	0,17	3,80	0,12
120	4	2,724	0,030	2,88	0,02	3,32	0,11	3,83	0,13
120	6	2,777	0,027	2,73	0,02	3,23	0,08	3,67	0,12
120	8	2,654	0,030	2,78	0,03	3,37	0,07	3,78	0,12
120	12	2,798	0,037	2,90	0,04	3,42	0,06	3,77	0,13
120	16	2,815	0,043	2,98	0,03	3,55	0,05	3,85	0,14
120	26	2,791	0,052	3,141	0,033	3,64	0,04	4,03	0,15
120	36	2,72	0,07	3,00	0,08	3,69	0,04	4,18	0,15
120	56	2,642	0,180	2,848	0,070	3,59	0,05	4,54	0,21
120	76	----	----	3,2	0,5	3,72	0,04	4,05	0,19
120	150	----	----	----	----	3,45	0,06	4,78	0,35

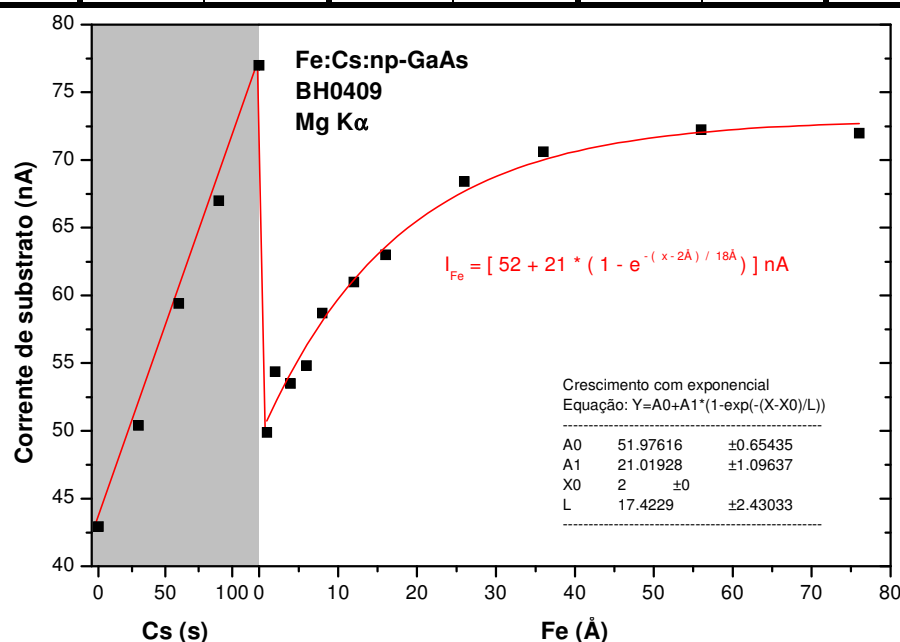


Figura 62: Amostra Fe:Cs:np-GaAs (BH0409) – Corrente de substrato x cobertura (Césio e Ferro). O comportamento analítico da corrente como função da cobertura de Fe com $L = 19\text{\AA}$ indica que a morfologia de crescimento do filme que se forma durante as deposições de Ferro é similar à do sistema sem Cs. O rápido aumento da corrente de substrato mediante as deposições de Cs evidencia as propriedades de ativação eletroemissiva da superfície por este elemento.

Vejam os resultados. A Figura 62 fornece o gráfico da corrente de substrato como função da cobertura de Cs e Fe. A corrente cresce linearmente com a deposição de Cs, não indicando saturação. O aumento da corrente se deve, entre outros, à diminuição da função-trabalho, levando à conhecida situação de afinidade eletrônica negativa. Excetuando-se as oscilações iniciais na corrente com as deposições do primeiro e segundo angströms de Fe, a corrente segue um comportamento regular, acompanhando uma função com comprimento característico $L = 19\text{Å}$, em contraste com o caso anterior para amostra com apenas 10 s de Cs, que apresentou um comprimento característico de 26Å . Assim como ocorreu para o sistema Fe:n-GaAs (100) terminado em Arsênio já descrito, o comprimento característico $L = 19\text{Å}$ novamente obtido sugere que o filme a se formar cresça obedecendo à regra de formação “camada por camada”, ou se assim não for, que ao menos a morfologia de crescimento siga um padrão bem regular. Ilhas, se encontradas neste filme, devem-se à distribuição regular de sítios favorecendo ora um ora outro elemento, e não devem possuir alturas significativas em virtude do baixo comprimento característico encontrado. Espera-se que o crescimento seja bem descrito através de considerações bidimensionais em detrimento de considerações tridimensionais.

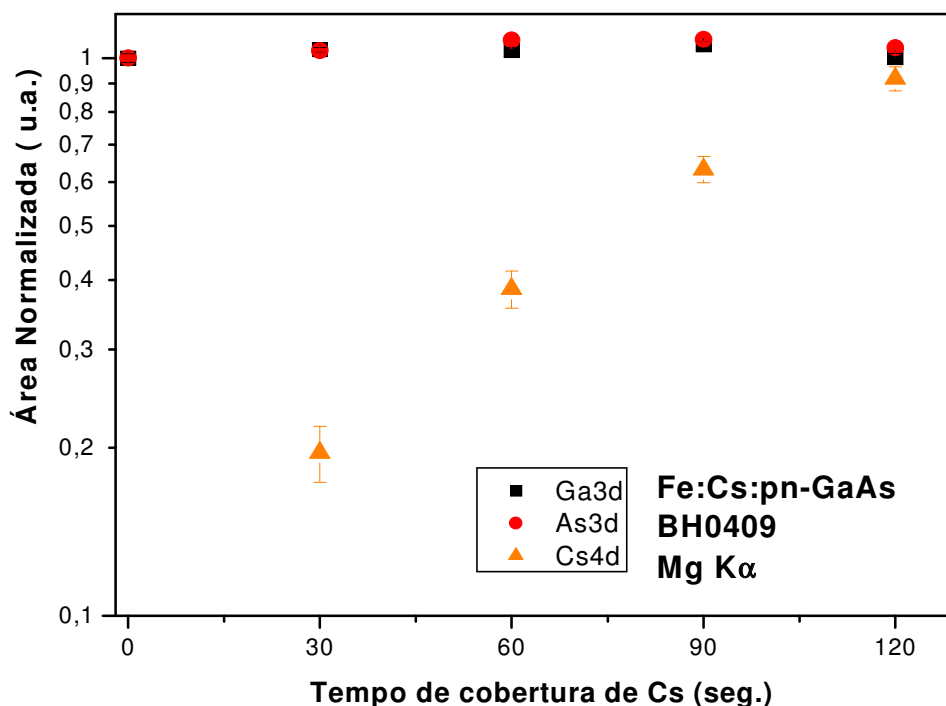


Figura 63: Amostra Fe:Cs:np-GaAs (BH0409) - Área Normalizada X cobertura de Cs para Ga3d, As3d e Cs4d. O aumento quase linear percebido na amplitude do pico Cs4d e o comportamento das amplitudes para os picos As3d e Ga3d evidenciam que uma quantidade de Cs bem menor do que a calculada pela taxa de deposição da fonte de Cs (12Å) tenha realmente sido incorporada à superfície da amostra ($0,59\text{Å}$). Nenhuma saturação pôde ser observada.

A Figura 63 apresenta as áreas dos picos Ga3d, As3d e Cs4d para as coberturas de Césio realizadas sobre o substrato. O crescimento linear do pico Cs4d, cuja área foi normalizada, neste caso, pelo maior valor obtido nas análises desta estrutura, mostra que a deposição desse elemento ocorre de forma que se façam necessárias maiores considerações a respeito da existência de um coeficiente de adesão menor do que a unidade para esse elemento sobre o substrato aqui considerado, em acordo, portanto, com expectativas prévias oriundas da literatura. Considerando-se a taxa de emissão de Césio previamente calculada para a nossa fonte, esperava-



se uma deposição de ~ 8 monocamadas de Césio (12 \AA) sobre o substrato. Este valor de cobertura é, entretanto, incondizente com as amplitudes dos picos Ga3d e As3d uma vez que tal cobertura implicaria em diminuições muito significativas nas amplitudes dos picos, impossíveis de não serem notadas, mesmo considerando-se uma eventual incorporação do Cs no substrato. A não saturação da corrente de fotoemissão, juntamente com os fatores citados e com o auxílio de cálculos que realizamos a partir das amplitudes dos picos Cs4d, Ga3d e As3d dos espectros, mais à frente mostrados, nos levam a uma cobertura de cerca de 0,42 monocamadas.

É fácil observar na Figura 63 que as amplitudes dos picos de Gálio e Arsênio aumentam ligeiramente quando da deposição do Cs na superfície, ao invés de diminuírem, conforme esperado. Não se espera, a princípio, mudanças significativa nas amplitudes e áreas dos picos de fotoelétrons situados nas mais altas energias cinéticas em virtude de uma alteração da função trabalho da amostra fotoexcitada. Mesmo considerando a pequena quantidade de Césio depositada, percebe-se que, de alguma forma ainda desconhecida, a deposição de Césio sobre GaAs provoca uma alteração no processo de espalhamento inelástico dos elétrons fotoexcitados, ou se não o faz pelo menos altera o processo de espalhamento elástico dos elétrons fotoexcitados. Estas alterações podem ser induzidas pelos próprios dipolos produzidos na superfície em virtude da transferência de carga dos átomos de Césio para o substrato e em virtude da redistribuição eletrônica que ocorre na superfície. Ademais, certa preferência do ataque dos átomos de Césio aos sítios contendo Gálio é sugerida no gráfico, uma vez que os pontos associados aos picos Ga3d afastam-se dos pontos obtidos para o As3d com o aumento da cobertura de Césio, ficando os pontos Ga3d abaixo dos pontos As3d.

A Figura 64 apresenta o gráfico da área do pico Ga3d em função das deposições de Ferro. Mais uma vez, o ponto para cobertura nula de Ferro corresponde ao ponto para a maior cobertura de Césio. A partir do ponto de abscissa 4 \AA , o decréscimo na área do pico Ga3d se faz mediante uma reta com comprimento característico $L = 21 \text{ \AA}$. Este valor, experimentalmente comparável à $L = 19 \text{ \AA}$, evidencia o processo de cobertura do Gálio para deposições de Ferro na faixa considerada. Para deposições de Ferro não maiores que 4 \AA (Figura 65), a amplitude do pico de Gálio se mostra praticamente inalterada, decrescendo suavemente mediante uma reta com $L = 92 \text{ \AA}$, valor este quase 5 vezes maior do que comprimento de escape $L = 19 \text{ \AA}$. Isto caracteriza uma segregação de Gálio durante o intervalo correspondente a estas baixas deposições de Ferro.

A Figura 66 exhibe o comportamento do pico As3d em função da cobertura de Ferro. Três intervalos com comportamentos distintos são identificados. A partir de uma cobertura de $(3 \pm 1) \text{ \AA}$ até o ponto de 36 \AA , o decréscimo linear característico à incorporação ($L = 29 \text{ \AA}$) é notório. Acima de uma cobertura de 36 \AA , os átomos desse elemento são cobertos pelo metal em deposição, até que para a mais alta cobertura de Ferro (150 \AA), nenhum traço desse elemento é mais detectado nos espectros de fotoemissão. O decréscimo da amplitude nesta fase se faz, conforme esperado, mediante uma reta com $L = 19 \text{ \AA}$. Na fase inicial da deposição de Ferro (Figura 67), a deposição do primeiro angström se faz obedecendo à reta $L = 19 \text{ \AA}$, mas ao depositar-se o segundo angström, ocorre um aumento considerável na área do pico As3d, deixando claro que, para esta cobertura,

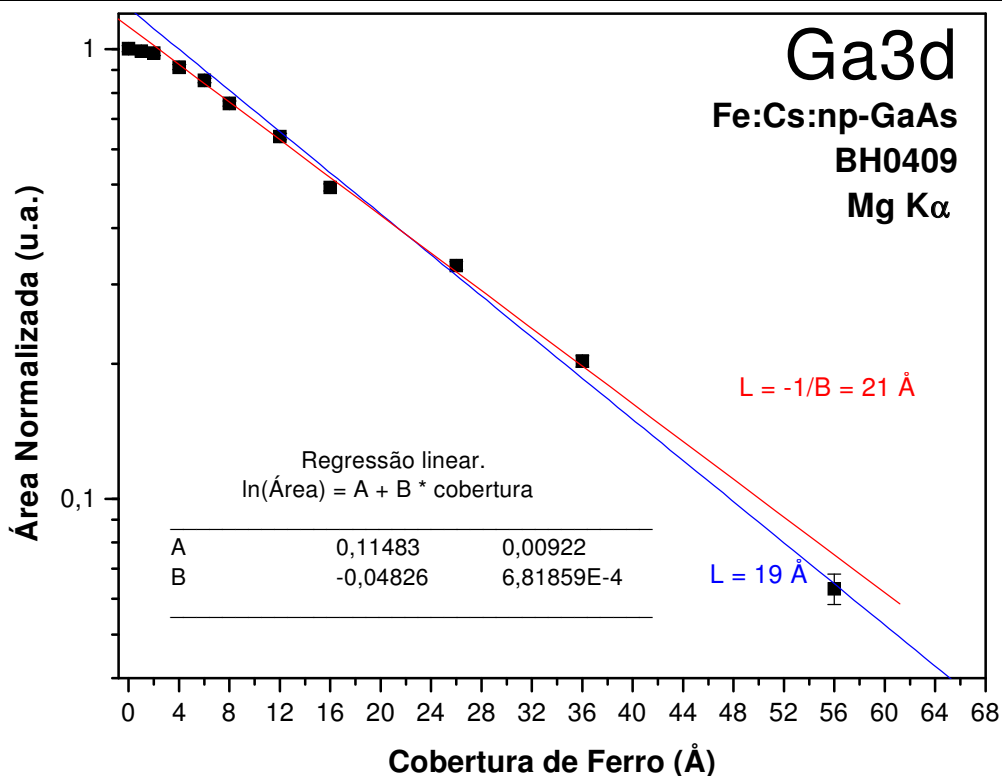


Figura 64: Amostra Fe:Cs:np-GaAs (BH0409) - Área Normalizada X cobertura de Fe para Ga3d. Diferente do observado nos casos anteriores, o comportamento da área do Ga3d sugere uma segregação deste elemento na fase inicial do processo de deposição de Ferro.

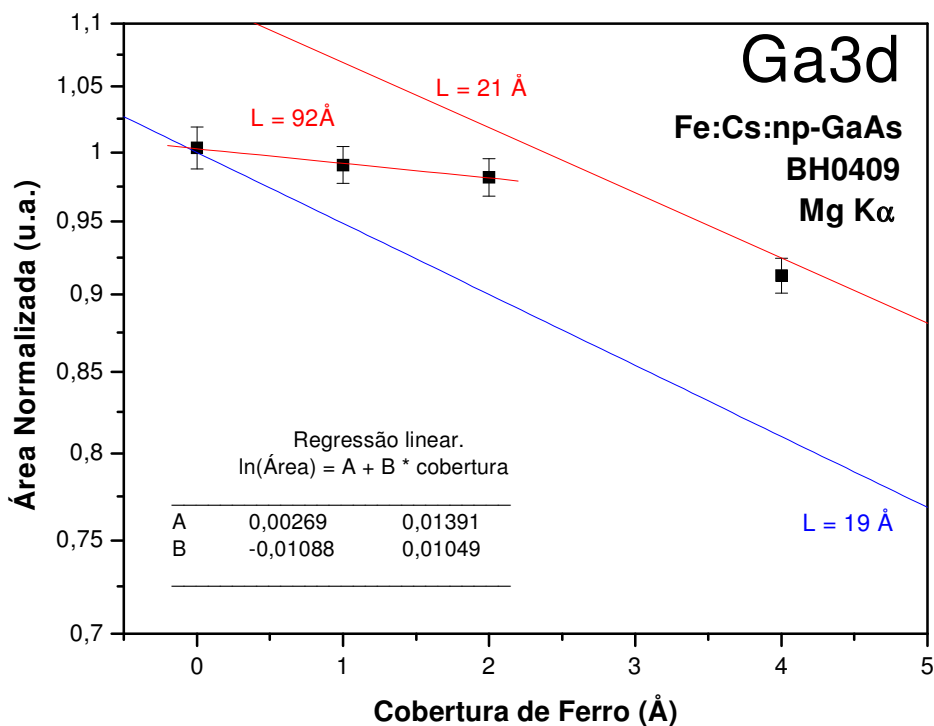


Figura 65: Amostra Fe:Cs:np-GaAs (BH0409) - Área Normalizada X coberturas iniciais de Fe para Ga3d.

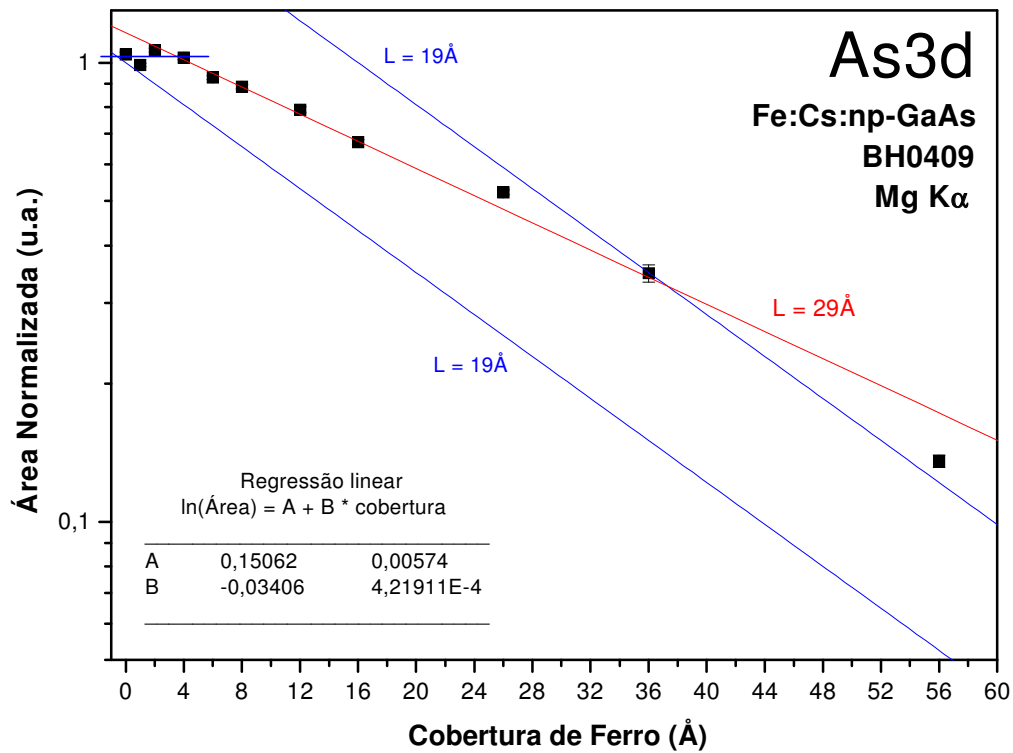


Figura 66: Amostra Fe:Cs:np-GaAs (BH0409) - Área Normalizada X cobertura de Fe para As3d.

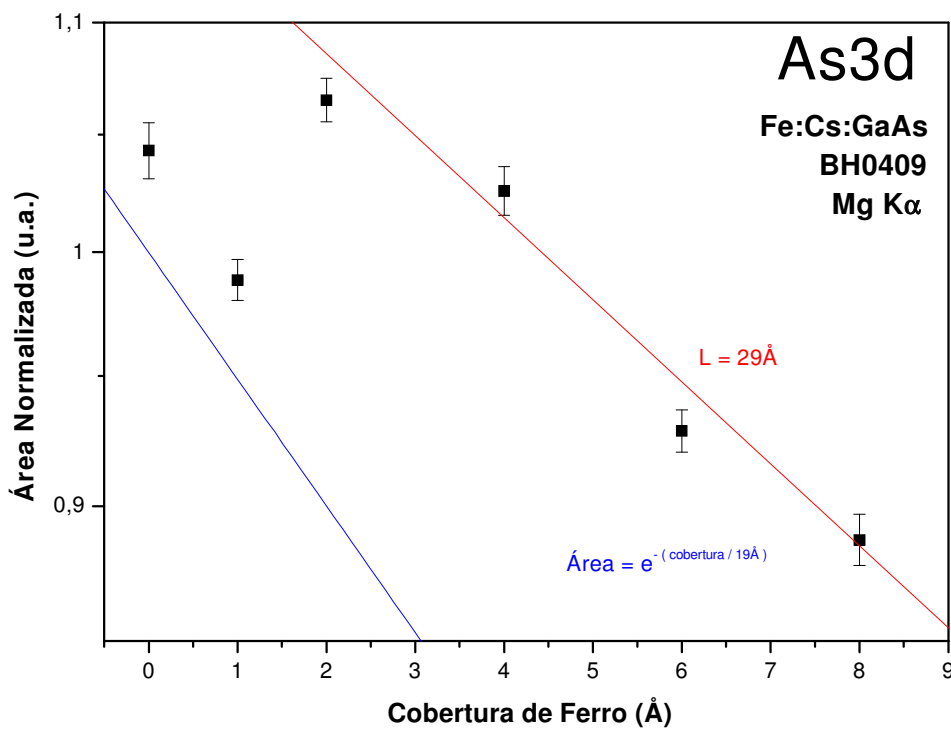


Figura 67: Fe:Cs:np-GaAs (BH0409) - Área Normalizada X coberturas iniciais de Fe para As3d.

arsênio é segregado a partir do substrato. Para deposições de Ferro subsequentes, esse Arsênio segregado passa a ser incorporado em um filme de Ferro e Arsênio, segundo a assíntota $L = 29\text{Å}$.

Na Figura 68 e na Figura 69 temos o comportamento da área do pico Fe3p em função da cobertura de Ferro na amostra. Duas curvas com caráter exponencial, ambas com comprimento característico $L = 19\text{Å}$, permitem-nos ver que para coberturas acima de 26Å , o sistema aproxima-se de um comportamento com este comprimento característico. Entre zero e 22Å de espessura, a amplitude dos picos crescem obedecendo a um comportamento exponencial com comprimento característico $L = 24\text{Å}$. As implicações desses valores já são conhecidas de discussões anteriores.

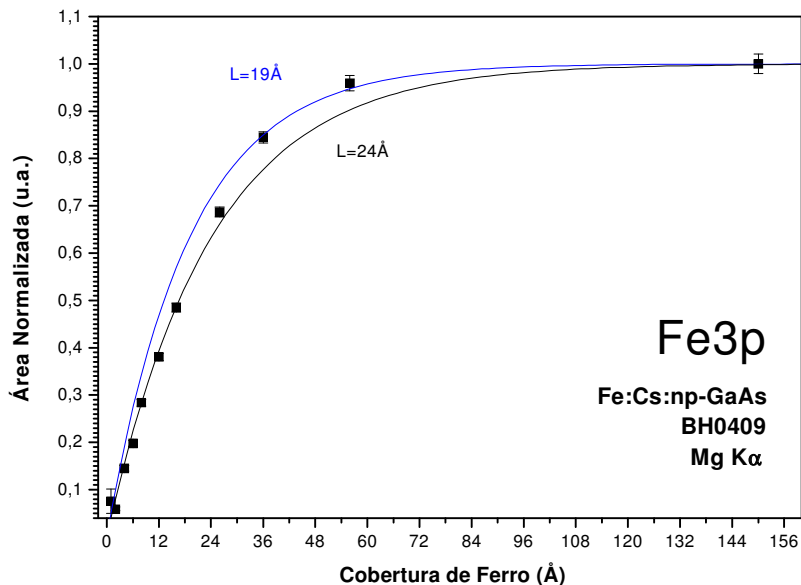


Figura 68: Amostra Fe:Cs:np-GaAs (BH0409) - Área Normalizada X cobertura de Fe para Fe3p.

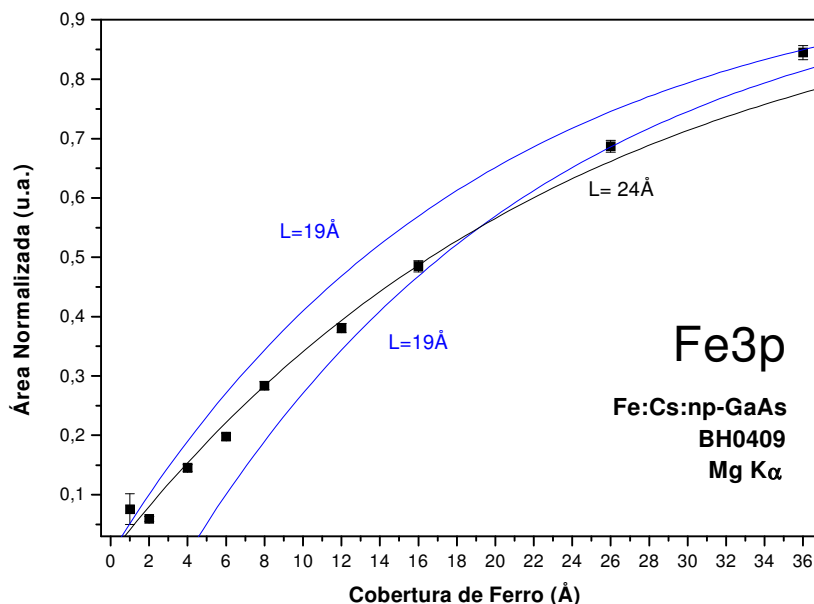


Figura 69: Amostra Fe:Cs:np-GaAs (BH0409) - Área Normalizada X coberturas iniciais de Fe para Fe3p.

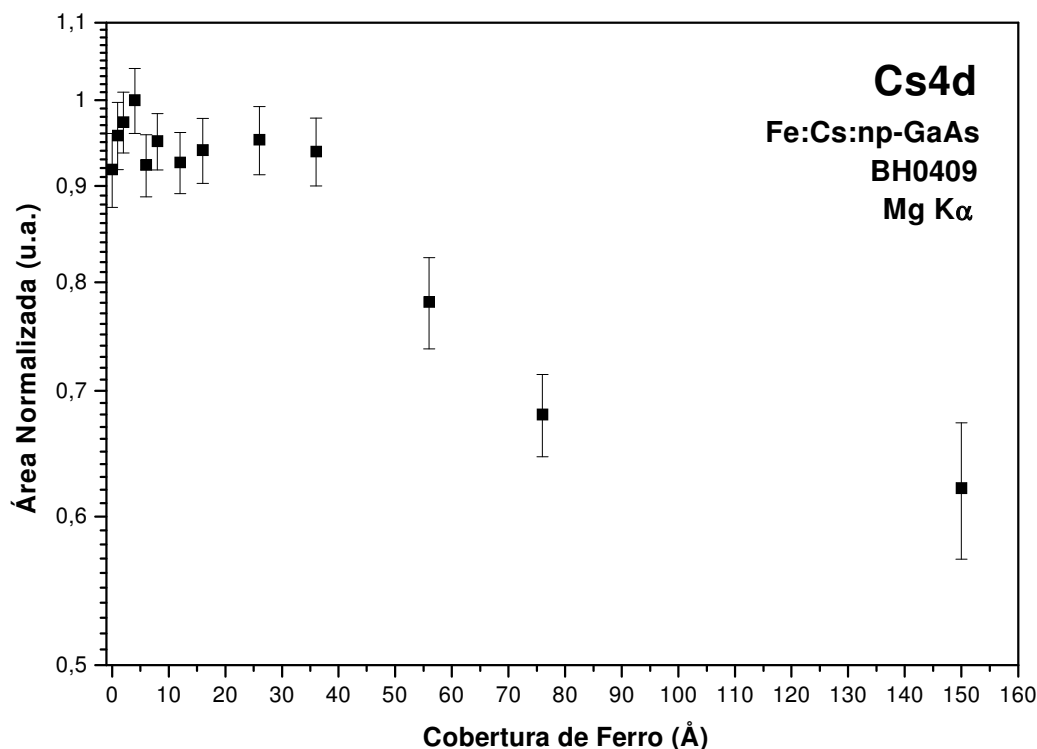


Figura 70: Amostra Fe:Cs:GaAs (BH0409) - Área Normalizada X cobertura de Fe para Cs4d.

A Figura 70 exibe o comportamento da amplitude do pico Cs4d como função da cobertura de Ferro. Quatro fases são evidentes no gráfico acima. Mesmo que parcialmente mascarado pelas incertezas vê-se, em uma primeira fase, um aumento gradual na área do pico Cs4d em aproximadamente 8% do valor mensurado quando da ausência de Ferro depositado na amostra, isto até que a cobertura de 4 Å seja alcançada. Em uma segunda fase, no ato da deposição que leva a uma cobertura total de 6 Å de Ferro, essa amplitude reduz-se ao valor existente antes do início do processo de cobertura de Ferro. A amplitude do pico Cs4d permanece praticamente constante até que uma deposição próxima a 36 Å seja atingida. Em uma terceira fase, a amplitude do pico Cs4d é reduzida em aproximadamente 30% do seu valor inicial para um intervalo de coberturas entre 36 Å e 76 Å de Ferro. O cálculo da inclinação da reta nessa região é comprometido pela ausência de um maior número de pontos nesse intervalo, e uma assíntota linear fornece um elevado valor comparado aos valores até então obtidos ($L > 108\text{Å}$). O comportamento geral do gráfico sugere que a amplitude do pico Cs4d se estabilize, para coberturas acima de 76 Å de ferro, em cerca de 60% do máximo valor atingido para a estrutura considerada, caracterizando uma quarta fase no processo. A conclusão evidente, portanto, é que uma parcela considerável do Césio inicialmente depositado sobre o substrato encontra-se, ao término do processo de deposição de Césio e Ferro (120 s Cs + 150 Å Fe), na superfície do sistema, caracterizando uma clara segregação desse elemento à superfície durante todo o processo.

Após a apresentação dos resultados, o cenário para a compreensão do comportamento do sistema mediante as deposições metálicas está montado, e um auxílio extra para esta tarefa pode ser obtido através de uma comparação entre as curvas apresentadas, o que está feito na Figura 71 e na Figura 72 abaixo. Estas curvas irão auxiliar-nos a inferir, mantida a devida ressalva de

eventual supervalorização dos dados, os comportamentos estruturais que poderiam estar levando aos resultados obtidos.

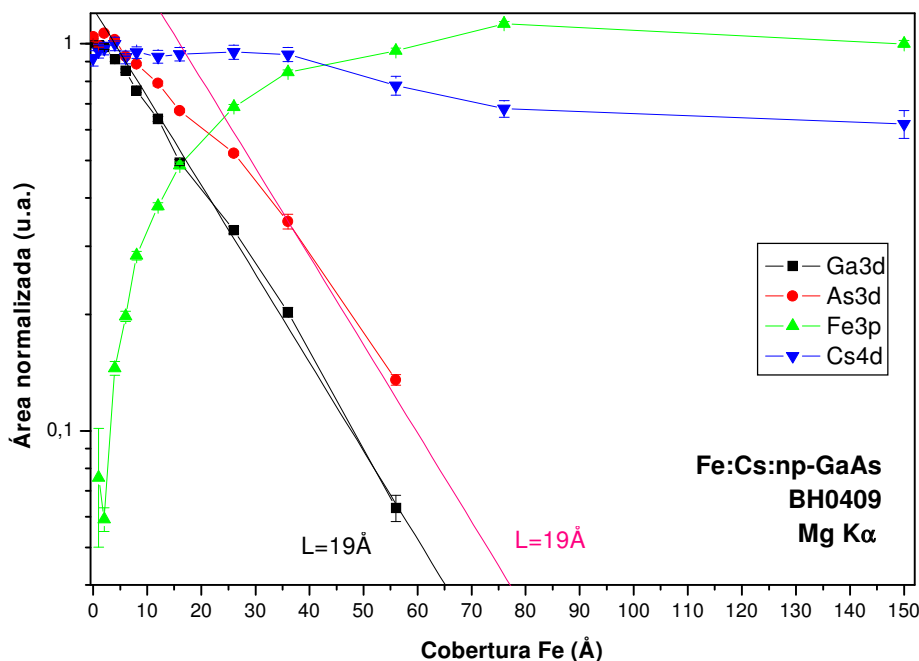


Figura 71: Amostra Fe:Cs:GaAs (BH0409) – Comparação. Áreas Normalizadas X cobertura de Fe.

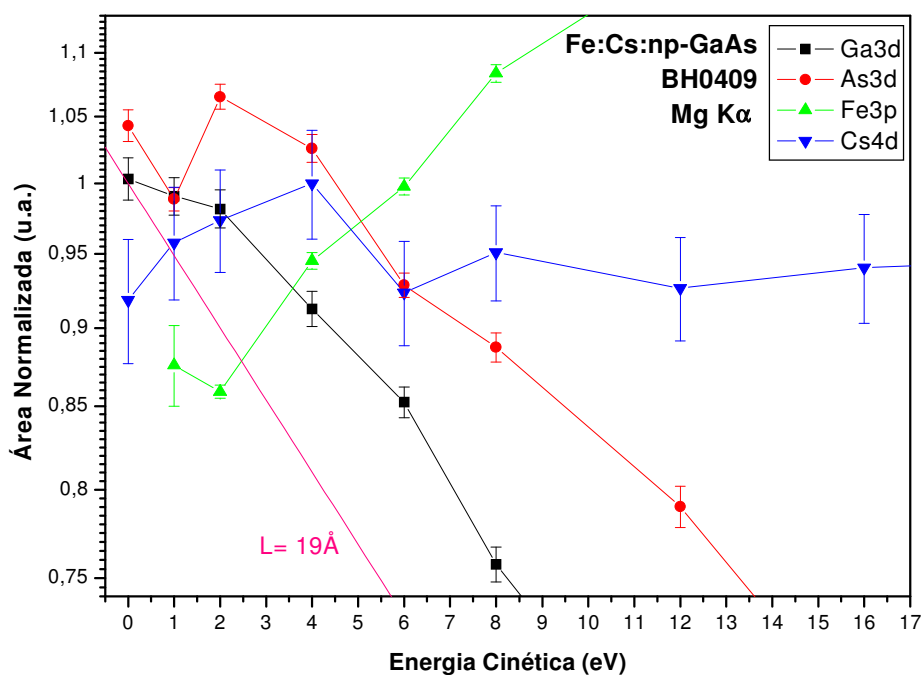


Figura 72 : Amostra Fe:Cs:GaAs (BH0409) – Comparação. Áreas Normalizadas X coberturas iniciais de Fe.



Começamos pela primeira deposição de Ferro. Indiferente à presença de Césio na superfície do sistema, os átomos de Ferro da primeira camada adicionada ao sistema depositam-se quase que exclusivamente sobre os sítios de Arsênio, provocando uma diminuição na área do pico As3d condizente com $L = 19\text{Å}$. Átomos de Césio possivelmente localizados nestes sítios de Arsênio são expulsos à superfície, levando a um aumento na amplitude do pico Cs4d. A amplitude do pico Ga3d sofre um efeito menor mediante a deposição, uma vez que os átomos mais expostos deste elemento em função da reconstrução da superfície não são, então, cobertos pelo Ferro. A existência desses sítios de Gálio expostos decorre da reconstrução da superfície^{47,48} e espera-se a manutenção dos mesmos, talvez com morfologias pouco diferentes, mediante a deposição do Césio. Ao depositar-se o segundo angström de Ferro, a área do pico As3d sofre inegável aumento. O pico Cs4d também aumenta um pouco, ao passo que a área do pico Ga3d apresenta leve decréscimo em seu valor, acompanhando a tendência já apresentada no ato da deposição do primeiro angström de Ferro. Tudo indica que os átomos de Ferro agora depositados, juntamente com os átomos de Ferro já existentes sobre os sítios de Arsênio, passem a atacar a(s) camada(s) de Arsênio imediatamente abaixo da camada superficial desse elemento. Suportado pelos dados literários para o sistema sem Cs, espera-se que esses átomos rompam as ligações do Gálio com o Arsênio e assumam a posição do Gálio na estrutura, ficando esse último intersticial na posição que melhor lhe convier, em um processo parecido ao que ocorre no sistema Fe:GaAs. Um reforço à imersão dos átomos de Ferro na estrutura se obtém mediante o fato de que a amplitude do pico Fe3p praticamente não se modifica durante a deposição do segundo angström de Fe. O processo não é, entretanto, completamente análogo ao caso sem Césio uma vez que uma rápida inspeção na amplitude do pico Ga3d mostra, ao contrário do verificado para o sistema Fe:GaAs, que a “troca de posições” entre a camada de Gálio mais externa e a camada de Arsênio abaixo desta não mais ocorre no caso da amostra com Césio aqui considerado, isto certamente em virtude da existência do Césio previamente depositado, Césio este que age como uma capa envoltória na superfície do filme que inicia sua formação. Os átomos de Césio, supostos situados preferencialmente sobre os sítios de Gálio e ligados aos átomos deste elemento, funcionariam como uma “bóia” a inibir o mergulho dos átomos de Gálio na estrutura. Estes e os átomos de Gálio deslocados durante o processo que não se arranjassem na estrutura mista de Fe, Ga e As que começa a se formar se dirigiriam, pelo proposto, em direção aos sítios de Gálio preexistentes, o que justificaria, juntamente com o ataque preferencial aos sítios contendo Arsênio, a pouca variação na área do pico Ga3d. Neste processo, Césio novamente é segregado à superfície, e um pequeno aumento na amplitude deste elemento é novamente observado. Ao fim da deposição do segundo angström Arsênio segregado existe na superfície, juntamente com Césio. Ao depositar-se mais dois angströms de Ferro, o processo de formação de um filme contendo os três elementos, Ferro, Arsênio e Gálio, ganha reforço. A estequiometria é inicialmente favorável à formação de um filme rico em Ferro e Arsênio, que, partindo dos sítios contendo Arsênio, se difunde pela superfície e começa a coalescer sobre os sítios contendo Gálio. As amplitudes dos picos Fe3p e As3d assumem valores condizentes com o comportamento incorporativo e decrescem com assíntotas maiores do que $L = 19\text{Å}$. A amplitude do pico Ga3d aproxima-se fortemente a uma assíntota com $L = 19\text{Å}$, não a obedecendo completamente em virtude da incorporação, em menor intensidade, deste elemento no filme em formação (Figura 72).

A compreensão da evolução do sistema mediante a deposição dos próximos 2 Å de ferro, levando a uma cobertura total de 6 Å, seria imediata, não fosse o decréscimo acentuado observado na intensidade do pico Cs4d. Uma interpretação física de tal fenômeno exige que se saiba, de antemão, que 12 horas se passaram entre a deposição dos 4 Å de Ferro e a deposição

que levou o sistema a uma cobertura total de 6 Å de Fe. Dois valores diferentes para cada ponto com abscissa 4 Å encontram-se disponíveis, um correspondendo à área da estrutura em questão no espectro tomado imediatamente após a deposição dos 4 Å de Ferro, outro correspondendo à área da mesma estrutura considerando-se agora o espectro tomado após o transcurso das 12 horas e antes da deposição dos 6 Å de Ferro. O comportamento das curvas considerando-se agora os pontos tomados após o intervalo de 12 horas encontra-se na Figura 73. Em destaque mediante uma seta percebe-se, em comparação com o gráfico inicialmente apresentado, que todos os pontos com abscissa 4 Å deslocam-se para baixo ao considerar-se os espectros tomados depois de transcorridas as 12 horas. O ponto menos afetado é o ponto Fe3p, que permanece quase que imóvel, ao passo que o mais afetado, exibindo significativo decréscimo na escala considerada, é o ponto Ga3d.

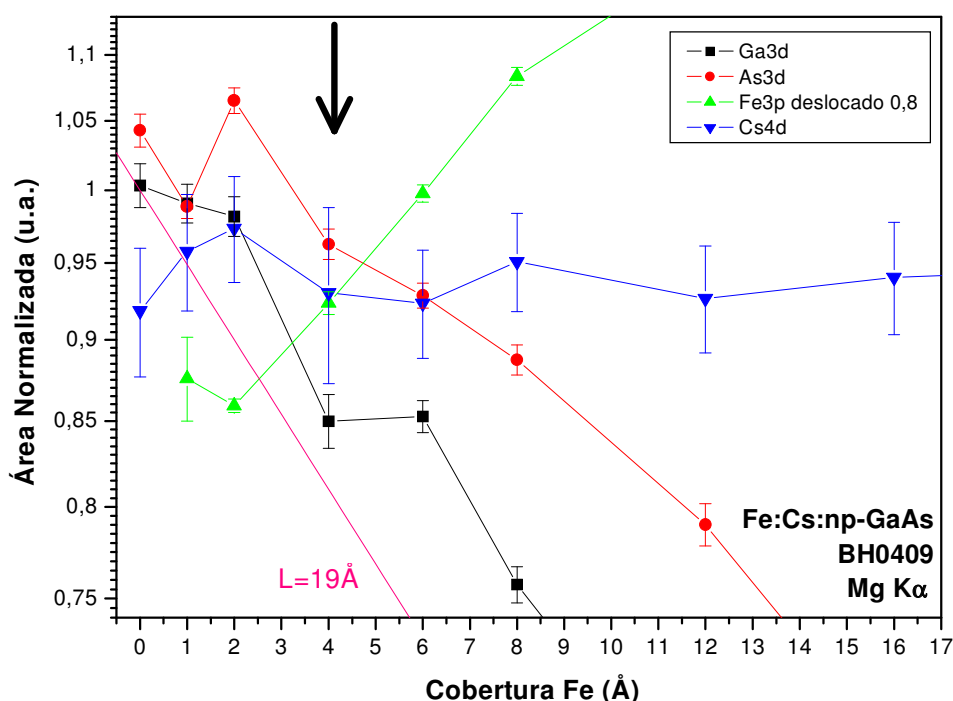


Figura 73: Amostra Fe:Cs:GaAs (BH0409) – Comparação. Áreas Normalizadas X coberturas iniciais de ferro.

A primeira interpretação para este fato fundamentar-se-ia certamente na consideração de possíveis contaminações da superfície em virtude do tempo de espera, dando-se ênfase, em virtude da reatividade do Césio presente na superfície, ao Oxigênio, também muito reativo. Este não é, entretanto, o caso, conforme facilmente verificável mediante os espectros para controle de oxigênio apresentados na Figura 74. Vê-se nestas estruturas apenas dois picos Auger LMM do Ferro, sendo um deles localizado em posição praticamente análoga à posição esperada para o pico O1s. Por sorte, o pico conflitante possui pequena amplitude, lembrando ser o pico O1s o pico mais intenso nos espectros tomados para este elemento puro. Na figura vê-se claramente que os dois espectros são praticamente análogos, excetuando-se a pequena diferença de amplitude entre eles, o que, juntamente com o antes considerado, deixa claro a ausência do elemento contaminante nesta amostra.

Inexistindo contaminação no período considerado a explicação para o transcorrido durante estas 12 horas poderia ser a seguinte: a estrutura em formação, utilizando o tempo disponível, relaxou à sua condição energeticamente mais favorável. Átomos de Césio migraram para os sítios contendo maior concentração de Gálio e sobre estes se concentraram, ao passo que os átomos de Ferro provenientes dos sítios de Gálio migraram para regiões onde a concentração de Arsênio era maior. A maior aglutinação dos átomos de Césio sobre os sítios de Gálio seria a responsável pelo considerável decréscimo observado nas áreas dos picos destes dois elementos.

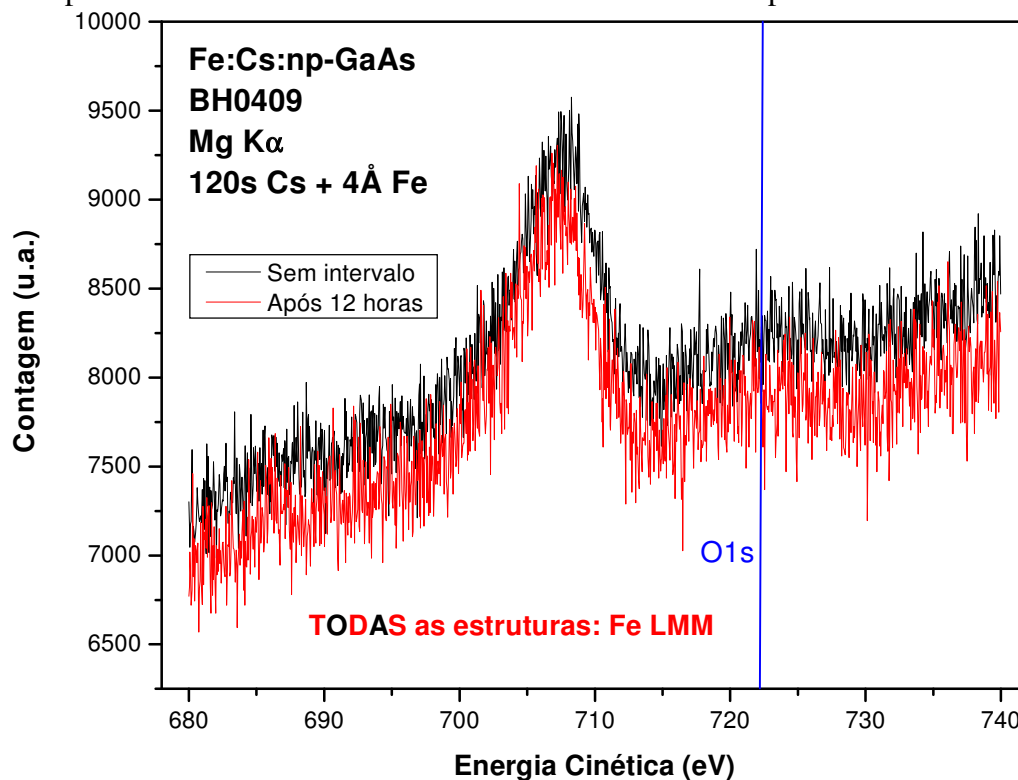


Figura 74: Amostra Fe:Cs:GaAs (BH0409) – Comparação. Espectros para controle de oxigênio.

Mediante nova deposição de Ferro, perfazendo agora um total de 6 Å, os átomos de Ferro e Arsênio, juntamente com os de Gálio, retomam a dinâmica de incorporação e coalescência apresentada até a deposição dos 4 Å de Ferro. Essa retomada é sugerida pelo retorno ao comportamento até então exibido pelas áreas como função da cobertura, conforme visto ao comparar-se a Figura 72 com a Figura 73. Neste retorno, a maioria dos átomos de Césio sobre os sítios de Gálio seriam expulsos pelos átomos do filme em formação, o que não alteraria em muito a situação do Gálio e justifica a manutenção da amplitude do pico deste elemento então observada (Figura 73). Conseqüência desta retomada seria, entretanto, o fato de parte do Césio antes continuamente segregado à superfície, em virtude da relaxação sofrida pelo sistema, ver-se de repente em situação de ser confinado em seus sítios mais favoráveis pela camada em coalescência. Isto concorda com o decréscimo na quantidade de Césio na superfície e com a atenuação observada no sinal do pico Cs4d para cobertura de 6 Å em diante, se comparado à cobertura de 4 Å de Ferro. O confinamento do Césio também contribui para uma menor incorporação, neste instante e doravante, de Gálio no filme em formação, o que condiz com a aproximação dos pontos Ga3d com abscissas acima de 6 Å ao comportamento assintótico com



$L = 19\text{Å}$. Em resumo, as 12 horas permitiram que os átomos de Césio se reorganizassem e selassem os sítios de Gálio ainda disponíveis na superfície.

Para coberturas acima dos 6 Å de Ferro, os átomos de Ferro e Arsênio incorporam-se formando um composto praticamente binário destes elementos, com contínua segregação do Césio remanescente à superfície. Como os átomos de Gálio não participam mais do processo, sendo agora enterrados pelo filme em crescimento, os pontos para o pico Ga3d passam a obedecer estritamente, até a extinção desta estrutura nos espectros, a assíntota $L = 19\text{Å}$ (Figura 71). Com o Césio continuamente segregado à superfície, a amplitude do pico Cs4d permanece inalterada, ao passo que as amplitudes dos picos Fe3p e Cs4d obedecem às respectivas retas incorporativas.

Para as deposições posteriores de Fe, observa-se o decréscimo com incorporação para a amplitude do pico As3d até uma cobertura de 36 Å de Fe, a partir da qual a intensidade passa a obedecer um comportamento linear com $L = 19\text{Å}$. Esse comportamento linear indica que as camadas contendo As são doravante cobertas por um filme de Fe, não havendo mais incorporação de As no filme. Logo ao iniciar-se a formação do filme de Fe puro há mais uma pequena atenuação no sinal do Cs4d, cuja amplitude passa para outro patamar abaixo do até então obedecido e continua neste novo patamar até as mais altas coberturas de Fe. Césio confina-se na região de transição camada reagida – filme de Fe, portanto, “selando” a camada reagida. Por fim, a atenuação dos picos de Ga e As com comprimento característico $L = 19\text{Å}$ e a manutenção da amplitude do pico Cs4d nos diz que o filme que se forma na superfície é de Ferro puro, coberto por uma capa contendo os átomos de Cs restantes.

Para terminar a discussão dos resultados desta amostra, falta, conforme mencionado anteriormente, os cálculos da quantidade de Cs realmente pré-admitida na superfície desta.

IV - 3 - a Estimando as quantidades de Cs depositadas nas amostras.

Uma estimativa da quantidade de Cs depositado no substrato da amostra Fe:Cs:np-GaAs (BH0409) pode ser feita a partir do conhecimento das áreas experimentais para os picos nos espectros XPS e a partir do conhecimento prévio da seção de choque fotoelétrica para os orbitais atômicos associados. Scofield⁴⁹ e colaboradores publicaram um trabalho específico sobre as seções de choque em questão, e de acordo com seus resultados, temos as seguintes seções de choque para o caso dos elementos simples aqui envolvidos, em unidades de C 1s.

Tabela 15: Seção de Choque de Fotoionização para $h\nu = 1254\text{ eV}$

Seção de choque de fotoionização para $h\nu = 1254\text{ eV}$, conforme J. H. Scofield et al. ^[49]														
	Total	2s1/2	2p1/2	2p3/2	3s1/2	3p1/2	3p3/2	3d3/2	3d5/2	4s1/2	4p1/2	4p3/2	4d3/2	4d5/2
Fe	22,11	3,7	5,43	10,54	0,634	0,535	1,04	0,0788	0,1156	0,0425				
Ga	36,17		10,56	20,47	0,945	0,993	1,92	0,485	0,708	0,0742	0,0056	0,0106		
As	6,92				1,1	1,24	2,4	0,802	1,17	0,1137	0,0372	0,071		
Cs	64,02				2,84	4,04	8,94	15,8	22,93	0,877	1,03	2,12	1,99	2,88

Para os cálculos que desenvolvemos, após selecionadas as informações para os orbitais considerados, e após somadas as seções de choque dos picos dubletos não resolvidos nos espectros deste trabalho de forma a se obter a seção de choque para o pico composto (Tabela 16 à esquerda), deriva-se uma tabela de seções de choque normalizadas pela seção de choque do pico Ga3d (Tabela 16 à direita), pico este que exhibe as menores incertezas decorrentes das análises realizadas para fins deste trabalho.

Duas situações podem ser consideradas. Em uma primeira, considera-se o caso para uma mistura aproximadamente homogênea de elementos, a exemplo do GaAs. A densidade relativa



de um dado elemento na matriz composta pode ser calculada, sendo D_m a densidade volumétrica relativa do elemento m e A_m a amplitude experimental nos espectros XPS do elemento m , por:

$$D_m = A_m * R_m / (\sum A_n * R_n),$$

Equação 19

onde a somatória em n se faz sobre um pico representativo de cada elemento presente na região homogênea sob análise e m indica o elemento para o qual se calcula a densidade relativa. O denominador da expressão acima garante a normalização, e idealmente este denominador, quando dividido pela amplitude do pico Ga3d que obter-se-ia para uma matriz pura de Gálio, vale um.

Tabela 16: Seções de choque de interesse e fatores de normalização.

Seções de choque para os orbitais de interesse.				Seções de choque normalizadas: fator de normalização $R = A_{Ga3d}/A_n$			
	3p	3d	4d		3p	3d	4d
Fe	1,575	0,1944		Fe	0,7575	6,1368	
Ga	2,913	1,193		Ga	0,4095	1	
As	3,64	1,972		As	0,3277	0,605	
Cs	12,98	38,73	4,87	Cs	0,0919	0,0308	0,245

Considerando inicialmente o espectro experimental de GaAs limpo para a amostra Fe:Cs:pnGaAs (BH0409) temos, para as amplitudes experimentais dos picos Ga3d e As3d:

$$A_{As3d} = 20871,28 \text{ u.a.} \quad \text{e} \quad A_{Ga3d} = 10060,095 \text{ u.a.}$$

Com estes valores, executando-se o cálculo predito pela equação acima, obtemos $D_{As} = 0,56$. Este valor obtido nos revela que a densidade relativa de As na matriz GaAs do substrato da amostra BH0409 mostra-se, conforme esperado, próximo a 1/2 com desvio de 6%. O desvio de 6% em favor do As no resultado obtido se deve, com certeza, à não consideração, na análise, da orientação e da terminação em As da superfície do substrato em questão.

Considerando agora os espectros para o caso da amostra BH0409 com 120 segundos de Césio, temos as seguintes amplitudes experimentais para os picos Cs4d, As3d e Ga3d:

$$A_{Cs4d} = 2876,07 \text{ u.a.} \quad A_{As3d} = 21771,96 \text{ u.a.} \quad \text{e} \quad A_{Ga3d} = 10094,32 \text{ u.a.}$$

Considerações sobre a distribuição dos três elementos ao longo de toda a região fotoanalísável em uma matriz homogênea seria, entretanto, uma aproximação muito grosseira para o presente caso, pois, conforme sabido a partir dos dados exibidos nesta dissertação, o Cs localiza-se na superfície do substrato formando sobre este uma capa, e não formando uma liga homogênea com os demais elementos (Ga e As). Assim, em uma aproximação mais realística, considerar-se-á para o cálculo da quantidade de Cs depositado na amostra uma evolução exponencial da área dos picos de Cs4d com a crescente cobertura deste elemento na superfície do substrato, comportamento este já discutido ao longo deste trabalho:

$$A = A_0 * (1 - \exp(-d / \lambda)). \Rightarrow d = -\ln(1 - A/A_0) * \lambda$$

Equação 20



Uma inspeção na expressão acima nos revela que, em verdade, não sabemos o valor de A_0 , a amplitude máxima do pico Cs4d que seria obtida para um filme de Cs puro em uma estrutura análoga à do GaAs. Podemos, entretanto, calculá-lo a partir das tabelas de seção de choque já apresentadas, bastando saber que, se para o substrato GaAs limpo a amplitude do pico de Ga valia 10060,095 em uma matriz com 0,44% de Ga, para uma matriz de Gálio puro teríamos:

$$\begin{aligned} A_{0 \text{ Ga}3d} &\Leftrightarrow 1 \\ 10060,095 &\Leftrightarrow 0,44 \quad \Rightarrow \quad A_{0 \text{ Ga}3d} = 22863,85 \end{aligned}$$

Usando os dados da tabela 2 ou da tabela 3 acima, temos:

$$A_{0 \text{ Cs}4d} = A_{0 \text{ Ga}3d} / R_{\text{Cs}4d}$$

Equação 21

o que, contas feitas, resulta na amplitude máxima esperada para o pico Cs4d em uma matriz pura de Cs com estrutura similar à do GaAs:

$$A_{0 \text{ Cs}4d} = 93333,57.$$

A aproximação da matriz de Cs puro com estrutura do GaAs mostra-se muito justa, uma vez que respeita a existência de sete sítios de Cs para cada célula unitária (2x4) da superfície GaAs(100), o que corresponde a praticamente 1 sítio de Cs por átomo da superfície do substrato. Sabendo-se o valor de $A_{0 \text{ Cs}4d}$ e o comprimento característico $L = 19\text{Å}$, obtém-se ao prosseguir-se com os cálculos o valor da cobertura d de Césio em angströms, sendo

$$d_{\text{Cs}} = 0,5947 \text{ Å}.$$

Considerando-se agora que a estrutura GaAs é uma estrutura cúbica de face centrada com um parâmetro de rede de 5,65 Å, é fácil perceber que esta estrutura, quando composta por átomos de apenas um único elemento, exhibe 4 monocamadas atômicas deste elemento para cada fatia de substrato com espessura 5,65 Å, fatia esta tomada perpendicular à direção (100). Logo:

$$\begin{aligned} 5,65/4 \text{ Å} &\Leftrightarrow 1 \\ 0,5947 \text{ Å} &\Leftrightarrow \text{Camada de Cs} \end{aligned}$$

Como resultado, chega-se a uma cobertura de Cs de 0,42 camadas atômicas de Césio, o que corresponde, conforme visto, a uma “espessura” de 0,5947 Å.

Um comentário final recai sobre a incerteza deste resultado, que não é, conforme relatado pelo próprio Scofield, desprezível. Contudo espera-se que o valor acima forneça uma boa estimativa, no mínimo em ordem de grandeza de décimo à unidade de camada atômica, da quantidade de Césio realmente admitida pela amostra em questão.

Para a amostra Fe:Cs:n-GaAs (BH0419), uma primeira estimativa para a quantidade de Cs depositada seria considerar-se uma fração 10/120 da quantidade de Cs depositada na amostra acima considerada, o que corresponderia, portanto, a uma cobertura de 0,035 monocamadas de Cs na amostra BH0419. Um cálculo em princípio mais “exato” pode ser obtido considerando-se 10/30 da quantidade de Cs presente após a deposição de 30s de Cs sobre a amostra BH0409, dado esperar-se um comportamento linear mais preciso no intervalo 0s-30s do que ao considerar-se todo o intervalo entre 0s e 120s (Figura 60). Considerando-se a amplitude do pico Cs4d para a cobertura de 30s de Cs ($A_{\text{Cs}4d-30s} = 614,23$) na amostra Fe:Cs:np-GaAs, e fazendo-se as contas de forma similar às que foram aqui realizadas, chega-se entretanto a uma cobertura praticamente igual à anterior, mais especificamente 0,03 monocamadas de Cs depositadas. Assim, o valor 0,04 monocamadas de Cs mostra-se um valor bem representativo para a amostra BH0418.



V - Conclusões

A motivação principal deste trabalho certamente reside na investigação das regiões reagidas que se formam entre filmes de Fe epitaxialmente depositados e substratos GaAs(100) ricos em Arsênio, e na investigação dos efeitos provocados na formação destas camadas reagidas pela deposição de finas camadas de Césio previamente colocadas entre os substratos e o Ferro em deposição. Três sistemas foram estudados, Fe : n-GaAs, Fe : 0,04ML Cs : n-GaAs e Fe: 0,42 ML Cs : np-GaAs, dos quais conclusões gerais e conclusões específicas podem ser tiradas. Os sistemas diferem, no que concerne aos interesses deste trabalho, apenas pela quantidade de Cs que foi previamente depositada.

V - 1 Conclusões Gerais

Como conclusões gerais temos:

(1) Uma camada reagida realmente se forma durante a deposição de Ferro sobre Arseneto de Gálio, independente ou não da existência de Césio previamente depositado sobre a superfície do substrato. As extensões e estequiometrias destas camadas mostraram-se dependentes, entretanto, das condições iniciais para a deposição de Ferro, e a presença de pequenas quantidades de Césio induzem, em ambas as amostras consideradas, um aumento na extensão da camada reagida. Ao passo que no sistema Fe:GaAs a camada reagida encontra-se completamente formada após 8 Å de Ferro depositados, para o sistema contendo uma subcamada atômica de Césio (0,04 monocamadas) a camada reagida forma-se até a deposição de 16 Å de Ferro, e para o sistema contendo maior quantidade de Césio (0,4 monocamadas), esta se forma até a deposição de 32 Å de Ferro. A extensão da camada reagida pode ser associada, em parte, à ausência de Arsênio segregado à superfície da camada de Ferro epitaxialmente crescida nos sistemas contendo Césio, sendo o Arsênio efetivamente consumido na camada reagida. Modificações na morfologia de crescimento dessas camadas em virtude da presença de Césio, apesar de não confirmadas diretamente pelos resultados obtidos, são por eles entretanto sugeridas.

(2) A presença de uma capa de Arsênio, Césio, ou de outros possíveis elementos como Índio e, mesmo que não evidenciado neste trabalho mas sim na literatura, também de Gálio, na superfície do filme de Ferro epitaxialmente crescido é particularmente favorável aos sistemas como um todo. Para os sistemas sem Césio (Fe:GaAs) ou contendo cerca de 0,4 monocamadas desse elemento (Fe:Cs:np-GaAs), essas capas superficiais já encontram-se presentes tão logo as camadas reagidas comecem a se formar. Para o sistema Fe:GaAs, esta capa deriva da superfície rica em As do substrato GaAs(100), ao passo que para o sistema contendo Césio (Fe:Cs:np-GaAs), esta deriva da camada de Césio inicialmente depositada. Para o sistema Fe:Cs:n-GaAs, a presença de uma quantidade de Césio bem menor que uma camada atômica inibiu o processo de formação da capa supracitada ainda no processo inicial de formação do filme reagido. A camada de Ferro epitaxial que se seguiu à região reagida formada não apresentou inicialmente uma capa em sua superfície. Na ausência desta, ocorreu, incidentalmente em nosso experimento, uma migração de Índio da borda do cristal para a superfície do Ferro, em um processo absolutamente espontâneo, criando uma capa deste elemento na superfície.

(3) As deposições iniciais de Ferro, para coberturas inferiores a 4 Å desse elemento, implicam em comportamentos transitórios, dependentes da quantidade de material depositado, em todos os três sistemas considerados. Estes comportamentos transitórios resumem-se, em acordo com a literatura, na preferência dos átomos de Ferro pelos sítios de Arsênio, em detrimento dos sítios de Gálio, certamente preferidos pelos átomos de Césio. Tão logo os sítios de Arsênio da superfície estejam ocupados (1 Å de Ferro depositado), a necessidade de ocupação dos sítios da superfície contendo Gálio (2 Å de Ferro depositados) desencadeia uma transição



estrutural que caracteriza-se basicamente pelo mergulho do Ferro na estrutura do cristal, em busca de Arsênio presente em camadas mais profundas do substrato. Detalhes dessa transição estrutural dependem das condições da superfície neste momento e da quantidade de Césio então presente. A dinâmica para o caso do Fe:GaAs, destacando o reportado processo de “inversão de camadas”, já foi estudada e modelada por outros pesquisadores, e é conhecida na literatura e condizente com os resultados que encontramos. O caso com a participação de Cs é inédito, e nossas conclusões são por enquanto iniciais visto se basearem apenas neste estudo. Os dados deste trabalho indicam a supressão do processo de “inversão de camadas” em ambas as amostras estudadas contendo Césio.

(4) A deposição de Césio na superfície do GaAs realmente induz a um considerável aumento da corrente de fotoemissão produzida por este cristal, o que confirma a capacidade deste metal em maximizar as propriedades eletroemissivas do substrato. O mesmo não ocorre, entretanto, para o Ferro. Ao depositar-se 1 Å deste metal sobre as três amostras consideradas, a corrente de fotoemissão decresce consideravelmente.

V - 2 Conclusões Específicas

Como conclusões específicas para cada sistema, cujas estruturas de crescimento e final podem ser observadas na Figura 75, temos:

(a) Sistema Fe:n-GaAs (100)

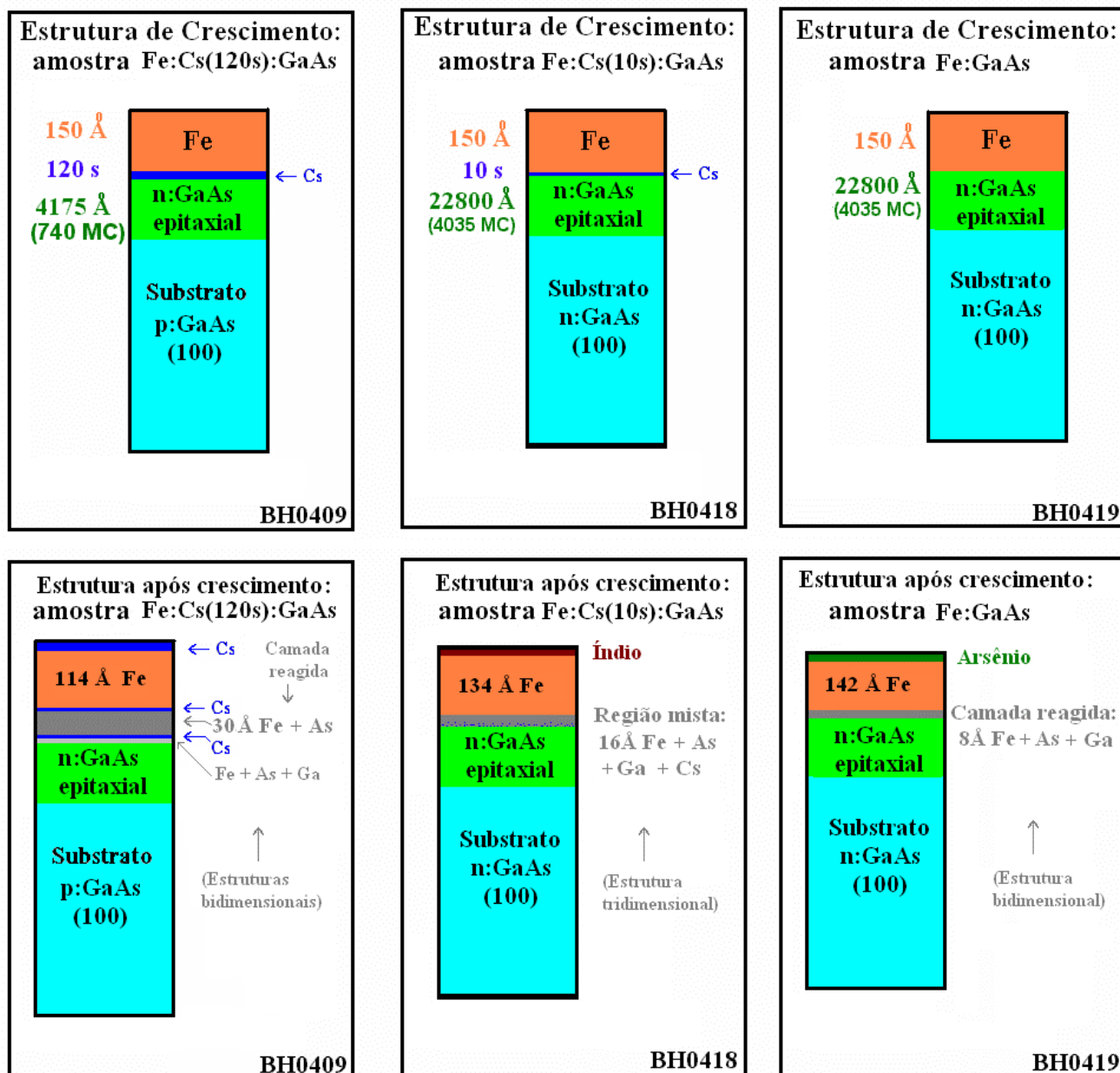
Os dados experimentais confirmam modelos de primeiros princípios e resultados experimentais disponíveis na literatura, resumidos abaixo.

Uma transição estrutural ocorre tão logo uma camada atômica de Ferro é depositada no substrato. Esta transição, descrita nos trabalhos de Mirbit et al.²⁴ entre outros (ver descrição no texto), consiste basicamente na quebra de ligações entre átomos de Gálio e Arsênio induzidas pela presença de Ferro. O Ferro assume uma posição substitucional na estrutura ao passo que o Gálio liberado pelo processo permanece em sítios intersticiais favoráveis, estando estes mais próximos às camadas do substrato ainda não afetado pela deposição de Ferro. Uma “inversão de camadas” de Gálio e Arsênio é condizente com o reportado por Mirbit et al. e pelos resultados aqui obtidos.

A deposição de Ferro sobre substratos GaAs(100) ricos em Arsênio induz à segregação de átomos da(s) camada(s) mais externa(s) do substrato à superfície do sistema em crescimento. Esta camada de Arsênio é continuamente segregada à superfície do filme em crescimento.

Para deposições de Ferro à temperatura ambiente sobre GaAs, cerca de (8 ± 2) Å de Ferro foram consumidos na formação de uma camada reagida contendo Ferro, Gálio e Arsênio. Para coberturas acima deste valor, um filme de Ferro puro se formou sobre a camada reagida.

Dados sobre a corrente total de emissão concordam com o crescimento bidimensional e muito regular da camada reagida e da camada de Ferro formadas, em acordo com a literatura⁵⁰.



As espessuras das camadas no desenho não estão em escala.

Figura 75: Estruturas de crescimento e final para as amostras.



(b) Sistema Fe:Cs:n-GaAs(100)

A presença de uma subcamada atômica de Césio na superfície do substrato não inibe a formação de uma camada reagida contendo Ferro, Arsênio e Gálio na região superficial do substrato. A formação da camada reagida se processa em moldes parecidos, mas não idênticos, ao observado no sistema sem Césio, com átomos de Ferro atacando o substrato. A presença da subcamada de Césio inibe o processo de “inversão de camadas” observado para o sistema Fe:n-GaAs. Índícios sugerem que os sítios mais favoráveis para os átomos de Gálio liberados de suas ligações pelos átomos de Ferro seriam agora os sítios contendo Gálio pré-existentes na superfície do substrato.

A presença de uma subcamada de Césio inibiu a segregação de uma capa de Arsênio, e também de Gálio, à superfície do filme sendo formado. Esta segregação ocorria no ato da “inversão de camadas” no sistema Fe:GaAs, agora inibido.

A disponibilidade incidental de Índio demonstrou que uma capa na superfície do filme de Ferro epitaxialmente crescido é energeticamente vantajosa ao sistema. Na ausência de uma capa originada pelo processo, e estando disponível, o Índio difundiu-se pela superfície do filme de Ferro puro formado.

A camada reagida formada consumiu, neste sistema, os primeiros 16 Å de Ferro depositados. É portanto maior do que no sistema Fe:n-GaAs. Para deposições acima dos 16 Å de Ferro, um filme de ferro puro se forma na superfície do filme reagido.

Em virtude do processo de formação da camada reagida descrito e do comportamento bem menos regular da corrente de fotoemissão, espera-se que esta estrutura seja a mais rugosa entre as três amostras consideradas, sendo morfologicamente tridimensional.

Os átomos de Césio inicialmente presentes no substrato “se perdem” no processo inicial de formação da camada reagida. Espera-se, entretanto, uma mobilidade considerável dos átomos de Césio depositados na superfície da amostra durante os estágios iniciais de deposição de Ferro em virtude da baixa quantidade e dos efeitos deste elemento sobre o processo.

(c) Sistema Fe:Cs:np-GaAs(100)

Assim como o ocorrido para o caso de uma subcamada de átomos de Césio, a existência de aproximadamente 0,4 camada atômica desse elemento na superfície não inibiu a formação da camada reagida mediante a deposição de Fe. Indiferente aos átomos de Césio, esta se forma em moldes parecidos aos já descritos para o caso Fe:Cs:n-GaAs anterior. Não há “inversão de camadas”, e o ataque do Ferro ao substrato (aos sítios contendo Arsênio) se mostra “intenso” nesta amostra.

O sistema em formação não se relaxa completamente no intervalo de tempo transcorrido entre uma deposição de Ferro e outra (2 horas). Havendo maior disponibilidade de tempo, os átomos da superfície se rearranjam na superfície, e os preceitos já conhecidos da literatura são corroborados pelos nossos resultados. Segundo estes preceitos, enquanto átomos de Ferro dirigiram-se preferencialmente para sítios contendo Arsênio, os átomos de Césio dirigiram-se, bem como átomos de Gálio liberados de suas ligações com Arsênio pelo Ferro, para sítios contendo Gálio.

Os átomos de Césio podem interferir na dinâmica de formação da camada reagida não somente através da inibição da “inversão de camadas” antes considerada, mas também agindo como selante (ver Figura 75). Propusemos que os sítios contendo Gálio podem ser selados em virtude da presença de Césio e da coalescência do filme reagido em formação. Os átomos de Césio, confinados juntamente com os respectivos átomos de Gálio nestes sítios, inibem a incorporação dos átomos confinados no filme em formação. Tal processo é enfaticamente



suportado pelos dados obtidos mediante a deposição de 6 Å de Ferro e subseqüentes realizadas sobre esta amostra (BH0409), deposições ocorridas 12 horas após a deposição de 4 Å. Conforme proposto por nós, este tempo foi o suficiente para a superfície se relaxar à condição mais favorável, possibilitando ao Césio selar os sítios contendo Gálio, sítios estes que antes participavam do processo reativo. Os dois conjuntos de pontos obtidos para a cobertura de 4 Å, antes e depois das 12 horas, também suportam este fato.

Não se espera uma rugosidade elevada para esta superfície, principalmente em virtude do processo considerado no parágrafo anterior. Com o selamento dos sítios de Gálio, a camada reagida em formação tem agora estequiometria favorável ao Arsênio e ao Ferro, crescendo de maneira mais uniforme que a esperada caso este eventual selamento não houvesse ocorrido.

Novo processo de confinamento de Césio pôde ser observado ao findar a disponibilidade de Arsênio à formação da camada reativa. Na transição estrutural entre a camada reagida e a camada de Ferro puro que sobre esta se formou parte do Césio antes continuamente segregado à superfície ficou ali confinado.

A maior parte do Césio inicialmente depositado no substrato foi segregada durante todo o processo à superfície do sistema, sendo responsável portanto por formar uma capa na superfície do filme de Ferro, assim como o fizeram o Arsênio e o Índio nas outras amostras.

A extensão da camada reativa é a maior entre as três amostras. Esta se formou até a deposição de (31 ± 5) Å ser atingida, a partir da qual a formação do filme de ferro puro passou a dominar o processo.

V - 3 Comentários finais

Para fechar, alguns comentários oportunos merecem menção. Certamente valiosas informações foram obtidas nos estudos realizados sobre este exótico sistema que ousamos aqui construir, conforme apresentado, mas muito mais há para ser feito ainda, tanto no que concerne à compreensão de informações já disponíveis quanto no que concerne a experimentos futuros.

Processos ainda não bem esclarecidos, como o que levaria ao considerável desvio de até 4,5 eV em direção a menores energias cinéticas verificado para o caso da amostra Fe:Cs:pn-GaAs, dos quais 2,5 eV ocorrem no ato da deposição do primeiro angström de Ferro, merecem com certeza considerável atenção.

Estudos das propriedades elétricas dos contatos formados já foram iniciados, e resultados preliminares sugerem alterações nas propriedades elétricas induzidas pela presença de Césio. A presença de Césio na interface transforma o contato Schottky característico do sistema Fe:n-GaAs em um contato quasi-ôhmico, o que caminha no sentido de favorecer o movimento de elétrons entre o cristal e o metal magnético em questão. Na seqüência desta linha de pesquisa, propriedades envolvendo correntes spin-polarizadas certamente devem ser planejadas.

Um possível alvo para estudo, a complementar este trabalho, seria o emprego da técnica RBS (Rutherford Back Scattering) para se fazer uma quantificação precisa do Césio depositado em cada uma das amostras preparadas. Determinação precisa da quantidade de Césio nas amostras também está incluso.

Dúvidas levantadas pelos resultados deste trabalho certamente voltam-se para o emprego de técnicas que permitam diretamente o estudo da morfologia do filme, preferencialmente durante o processo de crescimento do mesmo (in-situ). Técnicas como microscopia de força atômica (AFM) ou microscopia de tunelamento (STM) poderiam fornecer valiosas informações, suportadas pelo velho e bom ditado: uma imagem vale mais que mil palavras.

Não o fim, mas sim:

o início.



Referências:

- [1] ¹ Eisberg, R., Resnick, R. . Física Quântica, Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas . 13^a Edição, Editora Campus, 1979.
- [2] ² S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Doughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger. Spintronics: a Spin-Based Electronics Vision for the Future. **Magnetism and Materials**, **294** (2001), **1488**.
- [3] ³ H. j. Drouhin, C. Hermann, and G. Lampel.. Photoemission from activated gallium arsenide - Spin polarization versus kinetic energy analysis. **Phys. Rev B**, **31** (1985), **3872**
- [4] ⁴ Halliday, D., Resnick, R., Krane, K. S.. Física 4. 4^a Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA, 1996.
- [5] ⁵ Daniel T. P.; Felix M. Photoemission of Spin-polarized electrons from GaAs. **Phys. Rev B**, **13** (1976), **5484**.
- [6] ⁶ H.J. Zhu, M. Ramsteiner, K. Kostial, M. Wassermeier, H.-P.Schönherr, K.H. Ploog. Room Temperature Spin Injection From Fe into GaAs. **Phys. Rev. Letters**, **87** (2001), **016601-1**.
- [7] ⁷ T. Zhang, N. Takahashi, M. Spangenberg, T. H. Shen, E.^a Sedon, D. Greig, J.A.D. Matthew. Magnetism of Ultrathin Fe Films on GaAs (100) Investigated by Photoelectron Spectroscopy. **Appl. Surf. Sci.**, **193** (2002), **217**.
- [8] ⁸ Y. B. Xu, E. T. M. Kernohan, D. J. Freeland, A. Ercole; M. Tselepi, J. A. C. Bland. Evolution of the ferromagnetic phase of ultrathin Fe films grown on GaAs (100)-4x2. **Phys. Rev. B**, **58** (1998), **890**.
- [9] ⁹ J. R. Waldrop and R. W. Grant. Interface chemistry of metal-GaAs Schottky-barrier Contacts. **Appl. Phys. Letters**, **34** (1979) **630**.
- [10] ¹⁰ B. Kierren, D.Paget. Formation of the Cs/GaAs (001) interface: Work function, cesium sticking coefficient, and surface optical anisotropy. **J. V. Sci. Technol. A**, **15** (1997), **2074**.
- [11] ¹¹ S. Yu. Davydov; A. V. Pavlyk. Alkali Metal Adsorption on the Gallium Arsenide Surface – A change in the Work Function. **Tech. Phys.**, **49** (2004), **475**.
- [12] ¹² D. T. Pierce, F. Meier; P. Zürcher. Negative electron affinity GaAs: A new source of spin polarized electrons. **Appl. Phys. Letters**, **26** (1975).
- [13] ¹³ Diplomação em Física: Torsten B. . Morphologische und optische Studien an V-Graben Quantendrähten: Einfluß der Quantentopfgeometrie auf die



Quantenzustände im Draht. Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2001. (<http://tbookdtd.sourceforge.net/datb-very-careful/datb.html>)

- [14] ¹⁴ L. J. Whitman, Joseph A. Stroscio, R. A. Dragset, R. J. Celotta. Geometric and Eletronic Properties of Cs Structures on III-V (100) Surfaces: From 1d and 2d Insulators to 3d Metals. **Phys. Rev. Letters**, **66** (1991), **1338**.
- [15] ¹⁵ C. Hogan, D. Paget, Y. Garreau, G. Onida, L. Reining, P. Chiaradia, V. Corradini. Early stages of cesium adsorption on As-rich c(2x8) reconstructions of GaAs(001), Adsorption sites and Cs-induced chemical bonds. **Phys. Rev. B**, **68** (2003), **205313-1**.
- [16] ¹⁶ M. Kamaratos. Interaction of Cs with the GaAs (100) surface. **J. Appl. Phys.**, **70** (1991), **7564**.
- [17] ¹⁷ D. Paget, B.Kierren, R. Houdré. Photoreflectance spectroscopy investigation of two-dimensional cesium metallic clusters on GaAs (100). **J. Vac. Sci. Technol. A**, **16** (1998) **2350**.
- [18] ¹⁸ C. Hogan; D. Paget, O. E. Tereshchenko, Lucia Reining; G. Onida. Opitcal anisotropy induced by cesium adsorption on the As-rich c(2x8) reconstruction of GaAs(100). **Phys. Rev. B**, **69** (2004), **125332-1**.
- [19] ¹⁹ G. A. Prinz J. J. Kerbs. Molecular beam eptaxial growth of single-crystal Fe films on GaAs. **Appl. Phys. Lett.**, **39** (1981), **397**.
- [20] ²⁰ Soon C. Hong, Moon S. Chung, Byung G. Yoon, Jae I. Lee. Structural properties and magnetism of Fe overlayers on GaAs (001) surfaces. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, **239** (2002), **39**.
- [21] ²¹ Steven C. Erwin, Sung-Hoon Lee, Mathias Scheffer – First-principles study of nucleation, growth, and interface structure of Fe/GaAs. **Physical Rewiew B**, **65** (2002), **205422**.
- [22] ²² X. F. Jin. Interfaces between magnetic thin films and GaAs substrate. **Jornal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, **114-116** (2001),**771**
- [23] ²³ B. T. Jonker; O. J. Glembocki, R. T. Holm; R. J. Wagner. Enhanced Carrier Lifetimes and Suppression of Midgap States in GaAs at a Magnetic Metal Interface. **Phys. Rev. Letter**, **79** (1997), **4886**.
- [24] ²⁴ S. Mirbit, B. Sanyal, C. Isheden, B. Johansson. First-principles calculations of Fe on GaAs (100). **Phys. Rev. B**, **67** (2003), **155421**.
- [25] ²⁵ Y. B. Xu, E. T. M. Kernohan, D. J. Freeland et al. Evolution of the ferromagnetic phase of ultrathin Fe films grown on GaAs (100) 4x6. **Phys. Rev. B**, **58** (1998), **890**



- [26] ²⁶ B. D. Schultz; H. H. Farrell; M. M. R. Evans, K. Lüdge, C. J. Palmstrom. ErAs interlayers for limiting interfacial reactions in Fe/GaAs (100) heterostructures. **J. Vac. Sci. Technol. B**, **20** (2002), 1600.
- [27] ²⁷ Yanwei Liu
<http://www.imr.salford.ac.uk/groups/magnetic%20materials/ultra%20thin%20films.shtml>.
- [28] ²⁸ Tese de doutorado: Dias, Ivan Frederico Lupiano. Fotocondutividade em ligas de Al_xGa_{1-x}As dopadas com silício e em heteroestruturas moduladas por dopagem preparadas pela técnica de epitaxia por feixe molecular. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG (1990). (<http://www.fisica.ufmg.br/posgrad/>).
- [29] ²⁹ Tese de doutorado: Pérez, Juan Carlos González. Multicamadas de pontos quânticos auto-construídos de InAs em matriz GaAs. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG (2000). (<http://www.fisica.ufmg.br/posgrad/>).
- [30] ³⁰ SAES Getters - Alkali Metal Dispensers & SAES Getter – Alkali Metal Dispensers -/NF/-/FT 10 + 10 Series. SAES Getters, Via Gallarate, 215, 20151 Milano Italy.
- [31] ³¹ S. P. Wolsky; A. W. Czaderna. Methods of Surface Analysis, Vol. 1 (Methods and Phenomena: Their Applications in Science and Technology - Serie Editors). Elsevier Scientific Publishing Company, (1975).
- [32] ³² Salinas, Silvio R. A. – Introdução à Física Estatística – Editora da Universidade de São Paulo (1999).
- [33] ³³ Hüfner, Stefan. Photoelectron spectroscopy, Second Edition (Solid-State Sciences). Springer Verlag (1995).
- [34] ³⁴ Callen, Herbert B. Thermodynamics and a Introduction to Thermostatistics, Second edition. John Wiley & Sons (1995).
- [35] ³⁵ Mouder, John F., Stickle, William F.; Sobol, Peter E.; King, Roger C. Jr. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics, Inc. (1995).
- [36] ³⁶ S. Tougaard. Surface nanostructure determination by x-ray photoemission spectroscopy peak shape analysis. **J. Vac. Sci. Technol. A**, **14** (1996), 1415.
- [37] ³⁷ M. Cardona; L. Ley. Topics in Applied Physics, vol. 26: Photoemission in Solids I. Springer Verlag (1978).
- [38] ³⁸ Dissertação de mestrado: Miquita, Douglas Rodrigues. Crescimento e Investigação da Fase Semicondutora do Siliceto de Ferro. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG (2003). <http://www.fisica.ufmg.br/posgrad/>.



- [39] ³⁹ Tese de doutorado: Rodrigues, Wagner Nunes. Die Adsorption von Galium auf (110) Spaltflächen von III-V Verbindungen. Universität Duisburg. Duisburg, Germany, 1987
- [40] ⁴⁰ D. Briggs, M. P. Seah. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. John Wiley & Sons (1983).
- [41] ⁴¹ Rezende, Sergio M. A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos. Editora da Universidade Federal de Pernambuco (1996).
- [42] ⁴² L. Ley; M. Cardona. Topics in Applied Physics, vol. 27: Photoemission in Solids II. Springer Verlag (1979).
- [43] ⁴³ Hans-Peter S., Richard N., Wenquan Ma, Klaus H. P.. Evolution of the surface morphology of Fe on GaAs (100) (311) A, and (331) A substrates by molecular beam epitaxy. **J. Appl. Phys.** **89** (2001), **169**.
- [44] ⁴⁴ C. Lallaizon, B. Lépine, S. Ababou, A. Schussler, A. Quémerais, et al. Epitaxial growth of Fe on Fe/GaAs (001) reacted layers. **Appl. Surf. Sci.**, **123/124** (1998), **319**.
- [45] ⁴⁵ P. M. Thibado, E. Kneeder, B. T. Jonker, B. R. Bennett, B. V. Shanabrook, L. J. Whitman. Nucleation and growth of Fe on GaAs (001)-(2x4) studied by scanning tunneling microscopy. **Phys. Rev. B**, **53** (1996), **R10 481**.
- [46] ⁴⁶ John F. Moulder; William F. Stickle; Peter E. Sobol; Kenneth D. Bomben - Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy. Physical Electronics, Inc (2001/5).
- [47] ⁴⁷ D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northup, L. E. Swartz. Surface reconstruction of GaAs (100) observed by scanning tunneling microscopy. **Phys. Rev. B**, **41** (1990), **5701**.
- [48] ⁴⁸ Tomihiro Hashizume, Q.-K. Xue. Determination of the surface structures of GaAs (001)-(2x4) As-rich phase. **Phys. Rev. B.**, **51** (1995), **4200**.
- [49] ⁴⁹ J. H. Scofield. **Jorn. Electr. Spectr. Relat. Phen**, **8**(1976), **129-137**.
- [50] ⁵⁰ E. Kneeder; P. M. Thibado, B. T. Jonker; B. R. Bennett, B. V. Shanabrook. Epitaxial growth, structure, and composition of Fe films on GaAs (001)-2x4. **J. Vac. Sci. Technol. B**, **14** (1996), **3193**.