

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

MARCOS VINICIUS GONÇALVES FARIA

**Caracterização Estrutural da Interface Grafeno/SiC Após
Intercalação de Oxigênio**

BELO HORIZONTE

2022

Marcos Vinicius Gonçalves Faria

Caracterização Estrutural da Interface Grafeno/SiC Após Intercalação de Oxigênio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Myriano Henriques de Oliveira Júnior

Coorientador: Edmar Avellar Soares

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F224c Faria, Marcos Vinicius Gonçalves.

Caracterização estrutural da interface grafeno/SiC após intercalação de oxigênio / Marcos Vinicius Gonçalves Faria. – 2022.
77f., enc. : il.

Orientador: Myriano Henriques de Oliveira Junior.

Coorientador: Edmar Avellar Soares.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.

Bibliografia: f. 69-74.

1. Grafeno epitaxial. 2. Difração de fotoelétrons. 3. Raios X - Difração.

I. Título. II. Oliveira Junior, Myriano Henriques de. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 547.12 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 675ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR MARCOS VINICIUS GONÇALVES FARIA, orientado pelo professor Myriano Henriques de Oliveira Junior e coorientado pelo professor Edmar Avellar Soares, para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 9 horas de dezoito de março de 2022, por videoconferência, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Myriano Henriques de Oliveira Junior** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Edmar Avellar Soares** (Coorientador - Departamento de Física/UFMG), **Roberto Mgalhães Paniago** (Departamento de Física/UFMG) e **Alexandre Alberto Chaves Cotta** (Departamento de Física/UFLA) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel **MARCOS VINICIUS GONÇALVES FARIA** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de "Caracterização Estrutural da Interface Grafeno/SiC após Intercalação de Oxigênio". O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 18 de março de 2022.

Prof. Myriano Henriques de Oliveira Junior

Orientador do estudante

Departamento de Física/UFMG

Prof. Edmar Avellar Soares

Coorientador do estudante

Departamento de Física/UFMG

Prof. Roberto Magalhães Paniago

Departamento de Física/UFMG

Prof. Alexandre Alberto Chaves Cotta

Departamento de Física/UFLA

Candidato: Marcos Vinicius Gonçalves Faria



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Magalhaes Paniago, Professor do Magistério Superior**, em 18/03/2022, às 15:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Myriano Henriques de Oliveira Junior, Professor do Magistério Superior**, em 18/03/2022, às 16:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Vinicius Gonçalves Faria, Usuário Externo**, em 19/03/2022, às 10:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Alberto Chaves Cotta, Usuário Externo**, em 19/03/2022, às 11:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edmar Avellar Soares, Professor do Magistério Superior**, em 24/03/2022, às 09:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1319576** e o código CRC **32D7712E**.

Agradecimentos

À minha família, pelo amor, incentivo, suporte e orientação em todos os momentos da minha vida e pelo apoio durante meus estudos.

Ao professor Myriano, pela excelente orientação, suporte e por todas as contribuições que permitiram a realização deste trabalho.

Ao professor Edmar, pela ajuda e horas de ensinamento sobre a simulação da difração de fotoelétrons.

Ao professor Ângelo, pela ajuda e paciência nas reuniões via Skype sobre difração de raios-x e CTR.

A todos os integrantes do laboratório de nanomateriais, pelos ensinamentos sobre física experimental e pelos momentos de descontração.

À Universidade Federal de Minas Gerais e as agências de fomento CAPES, FAPEMIG e CNPq por possibilitarem e financiarem este trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram em minha trajetória acadêmica.

Resumo

As propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais de baixa dimensionalidade, como o grafeno, estão altamente relacionadas às características da interface entre eles e o substrato onde se encontram. Neste trabalho estudamos a estrutura da interface formada entre bicamadas de grafeno epitaxial e o substrato de carbeto de silício (SiC) após a intercalação de oxigênio no sistema grafeno/SiC. Este processo de intercalação converte a buffer-layer em uma camada de grafeno e, com isso, gera uma bicamada de grafeno AB de alta qualidade estrutural desacoplada do substrato oxidado. No entanto, resultados já publicados indicam que a mobilidade eletrônica do sistema diminui de valores tipicamente da ordem de $3000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para apenas $700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ após o processo de intercalação. Cálculos teóricos de DFT, realizados em um trabalho anterior, mostraram que defeitos na interface oxidada geram uma densidade de estados elevada próximo ao nível de Fermi, sendo estes os responsáveis pela redução na mobilidade eletrônica. Utilizamos duas técnicas de caracterização estrutural (difração de raios X e difração de fotoelétrons) para compreender em detalhes a estrutura formada na interface. Os resultados obtidos indicam que uma alta porcentagem da interface é amorfa e apresenta defeitos como substituições locais de oxigênios por carbonos na região do óxido ou de carbonos por oxigênios na superfície do SiC. Essas substituições geram oxicarbeto de silício (SiO_xC_y) na interface, e são essas as estruturas responsáveis pela alta densidade de estados próximo ao nível de Fermi e conseqüentemente a baixa mobilidade eletrônica do sistema.

Palavras-chave: Grafeno epitaxial, intercalação, bicamadas de grafeno, interface grafeno/SiC, difração de fotoelétrons, difração de raios X.

Abstract

The electronic and structural properties of low-dimensional materials, such as graphene, are highly related to the characteristics of the interface between them and the substrate where they are found. In this work we study the structure of the interface formed between epitaxial graphene bilayers and the silicon carbide (SiC) substrate after oxygen intercalation in the graphene/SiC system. This intercalation process converts the buffer-layer into a graphene layer and thereby generates an AB graphene bilayer with high structural quality decoupled from the oxidized substrate. However, already published results indicate that the electronic mobility of the system decreases from values typically around $3000 \text{ cm}^2/Vs$ to only $700 \text{ cm}^2/Vs$ after the intercalation process. Theoretical DFT calculations, performed in a previous work, showed that defects at the oxidized interface generate a high density of states near to the Fermi level, which are responsible for the reduction of electronic mobility. We used two structural characterization techniques (x-ray diffraction and photoelectron diffraction) to understand in detail the structure formed at the interface. The results obtained indicate that a high percentage of the interface is amorphous and presents defects such as local substitutions of oxygen atoms by carbon atoms at the oxide region or of carbon atoms by oxygen atoms at the surface of SiC. These substitutions generate silicon oxycarbides (SiO_xC_y) at the interface, and these are the structures responsible for the high density of states near to the Fermi level and consequently the low electronic mobility of the system.

Keywords: Epitaxial graphene, intercalation, graphene bilayers, graphene/SiC interface, photoelectron diffraction, x-ray diffraction.

Lista de abreviaturas e siglas

BL	Buffer-layer
SiC	Silicon Carbide
CVD	Chemical Vapor Deposition
LNLS	Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron
CTR	Crystal Truncation Rods
PED	Photoelectron Diffraction
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
MSCD	Multiple Scattering Calculation Diffraction
MLG	Monolayer Graphene
BLH	H-intercalated Bilayer Graphene
BLO	O-intercalated Bilayer Graphene
AFM	Atomic Force Microscopy

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	11
CAPÍTULO 2 - O SISTEMA GRAFENO/SiC	13
2.1 - GRAFENO	13
2.2 - CARBETO DE SILÍCIO	15
2.3 - DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO SiC.....	17
2.4 - INTERCALAÇÃO	19
CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	22
3.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X	22
3.1.1 - INTRODUÇÃO	22
3.1.2 - ESTRUTURAS CRISTALINAS	23
3.1.3 - DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X	26
3.1.4 - <i>CRYSTAL TRUNCATION RODS</i>	28
3.2 - DIFRAÇÃO DE FOTOELÉTRONS	32
3.2.1 - INTRODUÇÃO	32
3.2.2 - ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X	32
3.2.3 - ASPECTOS TEÓRICOS	36
3.2.4 - ESPALHAMENTO MÚLTIPLO E FORMALISMO DE REHR-ALBERS.....	40
3.2.5 - COMPARAÇÃO ENTRE EXPERIMENTO E TEORIA	46
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 - PROCEDIMENTOS DE FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS	48
4.2 - RESULTADOS	49
4.2.1 - <i>CRYSTAL TRUNCATION RODS</i>	50
4.2.2 - DIFRAÇÃO DE FOTOELÉTRONS	55
4.3 - DISCUSSÃO	65
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO	68

REFERÊNCIAS69

APÊNDICE A75

Capítulo 1 - Introdução

As propriedades físicas e químicas dos materiais de baixa dimensionalidade, como o grafeno, podem ser altamente sensíveis ao ambiente ao seu redor, como atmosfera e o substrato em que se encontram [1–6]. No grafeno este efeito pode ser facilmente observado ao comparar seus valores de mobilidade eletrônica em substratos de SiO₂ e h-BN [2,5,6]. Logo, o estudo dos efeitos causados pela interface entre os materiais 2D e o substrato é essencial para a física básica e aplicada. Recentemente, muitos estudos focaram nessas propriedades relacionadas à sensibilidade dos materiais 2D em relação ao ambiente, dentre os quais podemos citar os trabalhos em heteroestruturas verticais [7,8], e o desenvolvimento da *twistronics* [9–11]. Nesse contexto, o método utilizado para a síntese do material de interesse é de grande importância, uma vez que várias das propriedades do material estarão relacionadas à forma de preparação.

A possibilidade do crescimento de monocamadas homogêneas de grafeno de alta qualidade estrutural, com a área superficial limitada apenas pelo tamanho do substrato [12], gerou um grande interesse no grafeno epitaxial sobre o substrato de carbeto de silício (SiC) [12–17], abrindo o caminho para novas possibilidades de aplicações tecnológicas [18–20]. Devido à dinâmica de crescimento, a monocamada de grafeno epitaxial é obtida sobre uma camada de carbono, conhecida como *buffer-layer* (BL), que possui o mesmo tipo de simetria do grafeno, mas que se encontra parcialmente ligada ao substrato por hibridizações sp³ [21,22]. A BL é responsável pela forte interação entre o grafeno e o substrato, que resulta na degradação da mobilidade eletrônica do grafeno, se comparado aos valores encontrados para uma monocamada suspensa. No entanto, essa interação pode ser modificada através da inserção de átomos, como H, O, Ge e Si, por exemplo, entre a BL e a superfície do SiC. Esse procedimento é conhecido como intercalação, e converte a BL em uma nova camada de grafeno, resultando em uma bicamada de grafeno com empilhamento AB desacoplada do substrato [23–29]. Os processos de intercalação com H e O receberam muita atenção recentemente por serem capazes de gerar bicamadas de alta qualidade por meio de um procedimento térmico simples [26,28,30]. Segundo trabalhos anteriores, a intercalação de H leva a uma melhora significativa da mobilidade eletrônica no grafeno.

Enquanto a monocamada de grafeno sobre a BL apresenta, tipicamente, uma mobilidade da ordem de $3000 \text{ cm}^2/Vs$, após a inserção dos átomos de H na interface esse valor passa a ser de aproximadamente $11000 \text{ cm}^2/Vs$ [31]. Já a intercalação com O gera um sistema com mobilidade eletrônica típica da ordem de $700 \text{ cm}^2/Vs$ [27,32,33]. Este resultado indica que a nova interface, rica em O, e gerada após a intercalação, possui um efeito ainda mais negativo do que a BL em relação às propriedades eletrônicas do sistema.

Em um estudo anterior realizado pelo grupo [34,35], sobre as propriedades eletrônicas das bicamadas de grafeno sobre a superfície do SiC oxidada, foram observados estados eletrônicos localizados próximo do nível de Fermi, e foi descoberto que estes estados estão relacionados a tipos específicos de defeitos que podem ocorrer na interface oxidada. No entanto, apesar desses resultados, a estrutura da interface gerada após a intercalação com O ainda é desconhecida.

Neste trabalho foram utilizadas duas técnicas experimentais com o objetivo de descrever em detalhes a interface gerada pela intercalação de átomos de H ou O. Os resultados encontrados foram correlacionados com as propriedades eletrônicas observadas anteriormente [31,32,35], e mostraram que esses procedimentos levam a interfaces estruturalmente diferentes e, portanto, afetam as propriedades das bicamadas de grafeno epitaxial de forma distinta.

Capítulo 2 - O sistema grafeno/SiC

Neste capítulo será feita uma breve apresentação do sistema de grafeno epitaxial sobre carbeto de silício (SiC) e do procedimento de intercalação que converte monocamadas em bicamadas de grafeno através de modificações na estrutura da interface do sistema.

2.1 - Grafeno

O grafeno é um material 2D composto por átomos de carbono ligados por hibridizações do tipo sp^2 em uma geometria hexagonal [36], como mostra a Figura 2.1.a. Neste tipo de hibridização, o estado $|2s\rangle$ se mistura com dois orbitais $2p$. A combinação destes estados forma três novos estados, $|sp_1^2\rangle$, $|sp_2^2\rangle$ e $|sp_3^2\rangle$ que são normalmente chamados de orbitais σ por serem responsáveis por ligações σ . Estes três estados pertencem ao mesmo plano e são separados por ângulos de 120° , (Figura 2.1.b-c). No caso da hibridização sp^2 , um orbital do tipo p sem mantém inalterado e é responsável pelas ligações π . Este orbital é perpendicular ao plano que contém as ligações σ , (Figura 2.1.b-c). As ligações σ são responsáveis pela geometria hexagonal e pelas propriedades mecânicas do material, já o estado relacionado às ligações π é ocupado por 1 elétron e é responsável pelas propriedades eletrônicas não convencionais do grafeno.

Como dito anteriormente, a hibridização sp^2 determina a estrutura cristalina do grafeno. A estrutura *honeycomb* é composta por duas sub-redes A e B ou, de forma equivalente, uma rede hexagonal com dois átomos na base (Figura 2.1.d). Definindo a distância entre primeiros vizinhos como a , os vetores de rede do grafeno podem ser construídos como [36,37]:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \\ \vec{a}_2 &= a \left(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right)\end{aligned}\tag{1}$$

e sabendo que $a = 0.142 \text{ nm}$, o parâmetro de rede do grafeno será $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 0.246 \text{ nm}$. A primeira zona de Brillouin no espaço recíproco está representada na Figura 2.1.e, onde aparecem em destaque os pontos de alta simetria Γ, M, K e K' , que são muito relevantes no estudo da estrutura de bandas e, conseqüentemente, nas propriedades eletrônicas do material [37]. Os vetores de rede no espaço recíproco que obedecem à relação $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, são [36]:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \end{aligned} \tag{2}$$

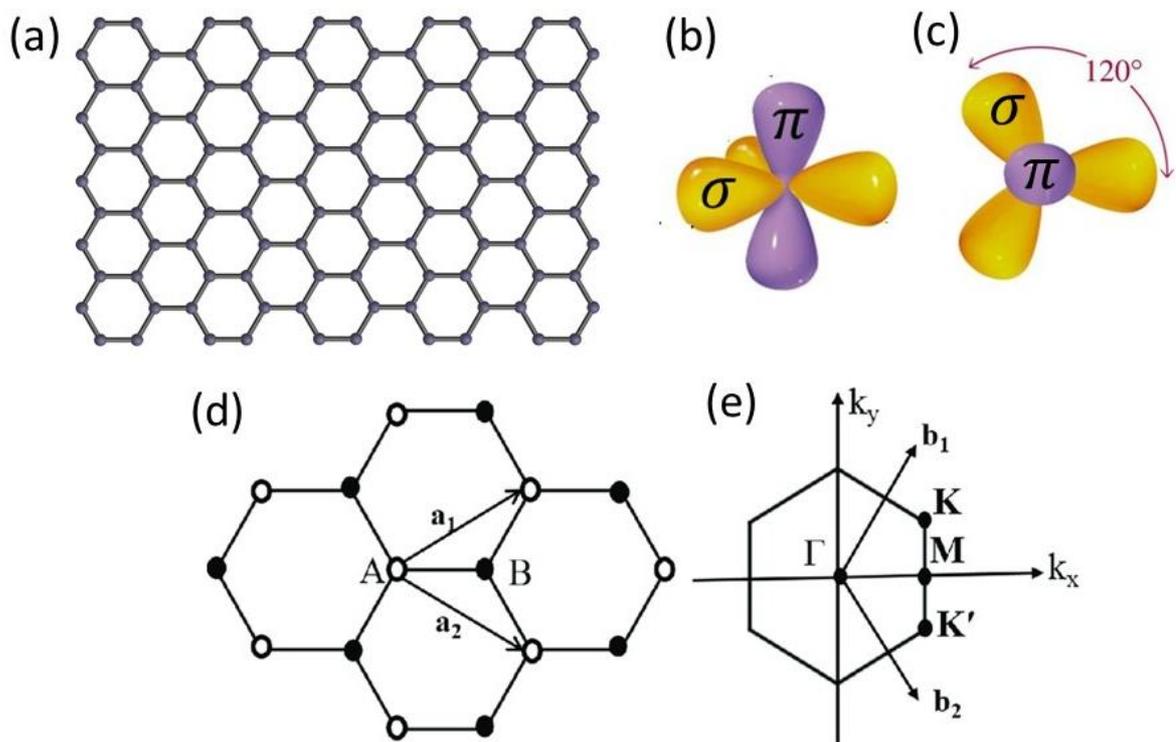


Figura 2.1 – Diagrama ilustrativo da (a) rede hexagonal do grafeno, da (b) visão lateral e (c) visão de cima dos orbitais na hibridização sp^2 , onde as ligações σ estão representadas na cor amarela e as ligações π na cor roxa. (d) Rede cristalina do grafeno dada pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 com os átomos de carbono nas posições A e B compondo a base. (e) Primeira zona de Brillouin com os principais pontos de simetria em destaque. Adaptado das referências [36,37].

Existem diferentes métodos para a produção do grafeno em diversos tipos de substratos. Os três principais que devem ser citados são: esfoliação mecânica [38],

deposição química na fase vapor (CVD) [39] e crescimento epitaxial no Carbeto de Silício (SiC) pela sublimação de Si [17]. O método a ser utilizado dependerá do objetivo do trabalho, uma vez que cada um apresenta vantagens e desvantagens. Para medidas de propriedades eletrônicas e em estudos de física básica em geral, a esfoliação mecânica é recomendável por proporcionar um grafeno de alta qualidade estrutural e que pode ser depositado diretamente sobre um substrato isolante [5,40–42]. No entanto, a produção em larga escala com controle na espessura e no tamanho dos “flocos” de grafeno é comprometida neste método. O grafeno obtido através do CVD pode cobrir áreas muito maiores, da ordem de m^2 , mas o procedimento gera, tipicamente, uma alta quantidade de defeitos que degradam suas propriedades eletrônicas [43,44]. Já no crescimento epitaxial sobre o SiC, também conhecido como decomposição térmica do SiC, é possível obter camadas de grafeno de alta qualidade e com o tamanho determinado pelo tamanho do substrato [12,13,17,21,22,45,46]. Este foi o método utilizado nas amostras estudadas neste trabalho e será explicado em detalhes nas próximas seções.

2.2 - Carbeto de Silício

O Carbeto de Silício (SiC) é um semicondutor com largo *bandgap* (2.3 a 3.3 eV) que atraiu muito interesse por ser adequado para aplicações em dispositivos eletrônicos de alta frequência [47]. O SiC pode ser encontrado em aproximadamente 250 formas ou politipos diferentes, e dentre eles as mais adequadas para o uso em dispositivos eletrônicos são a 4H e 6H. Esses dois tipos são formados pelo empilhamento de bicamadas compostas de um plano atômico de C e um de Si, com cada plano atômico possuindo simetria hexagonal e parâmetro de rede de 3.08 \AA . Em ambos os casos a menor distância entre os planos atômicos compostos pelo mesmo tipo de átomo é de 2.52 \AA , como mostrado na Figura 2.2.

A Figura 2.2 mostra a célula unitária dos politipos 4H e 6H do SiC. A diferença entre os dois está no empilhamento das bicamadas. Na 4H são quatro bicamadas que seguem o modelo ABCB-ABCB... e na 6H são 6 bicamadas que seguem o modelo de empilhamento ABCACB-ABCACB..., onde as letras A, B e C denotam a rotação das bicamadas entre si, sendo B rotacionada de 60° em relação a A, e C rotacionada de 60° em relação a B.

Devido à distância entre as bicamadas de 2.52 \AA na direção vertical, a célula unitária possui 1.01 nm (4 bicamadas) para o tipo 4H e 1.51 nm (6 bicamadas) para o 6H ao longo da direção c .

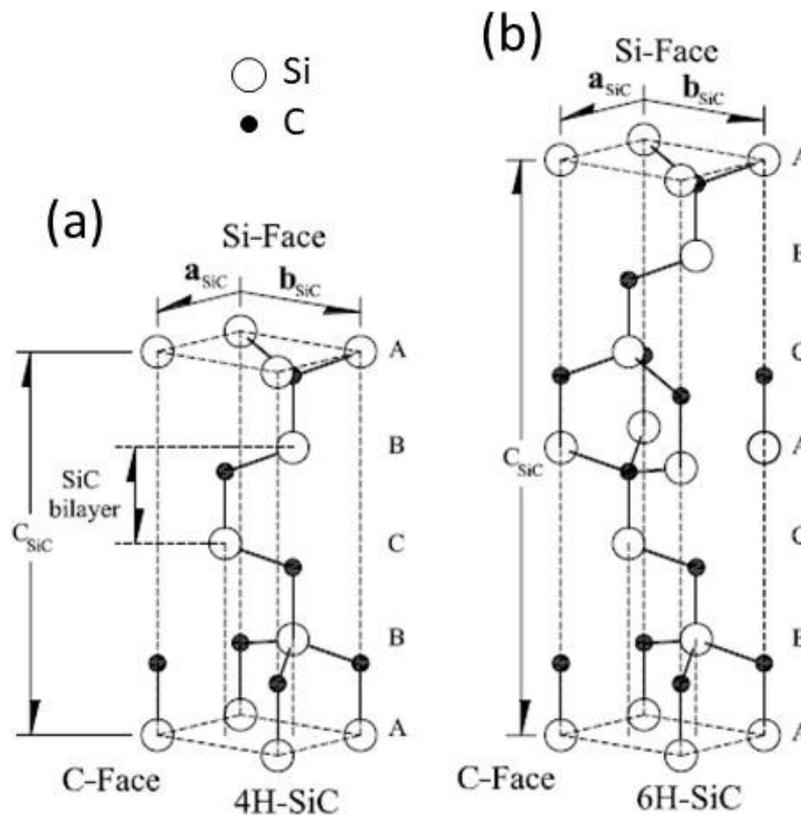


Figura 2.2 – Vista em perspectiva das células unitárias dos politipos (a) 4H e (b) 6H do SiC. Adaptado da referência [16].

O SiC possui dois tipos de terminação na direção c , a face terminada em Silício (0001) e a face terminada em Carbono ($000\bar{1}$), como mostrado na Figura 2.2 para os dois politipos. O crescimento do grafeno pode ocorrer em ambas as faces, mas com resultados diferentes. Na face do silício é possível controlar os parâmetros de forma mais precisa, para obter monocamadas de grafeno homogêneas cobrindo todo o substrato e com orientação azimutal preferencial. Na face do carbono o procedimento é mais difícil de se controlar, o que resulta em um número maior de camadas, e essas camadas crescem em diferentes domínios sem orientação azimutal preferencial [16]. Todos os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos através do grafeno crescido na face do Si (0001) em substratos do tipo 4H-SiC.

2.3 - Decomposição térmica do SiC

A decomposição térmica do SiC consiste basicamente em aquecer o substrato sob uma atmosfera inerte (utilizando argônio geralmente) a temperaturas na faixa de 1200 °C até 1800 °C. Nestas temperaturas, os átomos de Si da superfície evaporam e os átomos de carbono se rearranjam formando camadas de grafeno, na superfície (0001) [12]. A superfície do SiC é composta de terraços atômicamente planos (Figura 2.3) cuja altura relativa é de uma célula unitária [17,45], ou 1 nm para o tipo 4H. A existência desses terraços é devido a um erro no ângulo de corte do substrato, conhecido como *miscut*, que faz com que a superfície não corresponda ao plano cristalográfico de interesse, como o plano (0001) por exemplo. Na prática, a superfície do SiC contém bicamadas com todos os três tipos de orientações possíveis (A, B e C). Para remover as irregularidades causadas pelo *miscut* e pelos processos de polimento, e assim garantir uma superfície atômicamente plana com uma única orientação cristalográfica, os substratos são submetidos a um tratamento térmico em uma atmosfera com hidrogênio conhecido como *H-etching*. Este procedimento faz com que a superfície do SiC possua esses terraços atômicamente planos, separados por degraus cuja altura é de uma célula unitária [48].

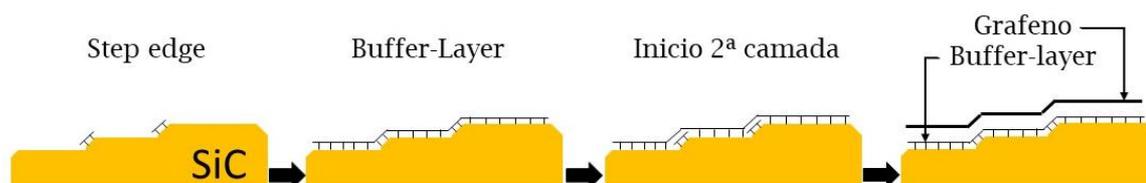


Figura 2.3 – Diagrama das etapas de crescimento do grafeno epitaxial sobre SiC. Adaptado da referência [49].

O processo de sublimação dos átomos de Si começa nas bordas destes terraços (*Step Edge*) como ilustrado no primeiro painel da Figura 2.3. O fenômeno prossegue sobre toda a superfície dos degraus até a formação da primeira camada rica em carbono, chamada de *Buffer-layer* (BL). A BL possui a estrutura atômica igual à do grafeno, mas aproximadamente um terço dos átomos de carbono ainda estão ligados à superfície do substrato por hibridizações sp^3 e ela forma uma reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ na

superfície. A célula unitária dessa reconstrução está ilustrada na Figura 2.4. Ao continuar o processo de decomposição térmica do SiC uma nova camada de átomos de carbono se forma abaixo da BL. Essa camada se torna uma nova BL e, conseqüentemente, transforma a BL original em uma monocamada de grafeno, como ilustrado no último painel da Figura 2.3 [46]. Após essa etapa o processo de sublimação do Si se torna muito difícil devido à presença das camadas de carbono (BL e grafeno) acima da superfície do substrato, e portanto impossibilita o crescimento de várias camadas de grafeno na face 0001 do SiC.

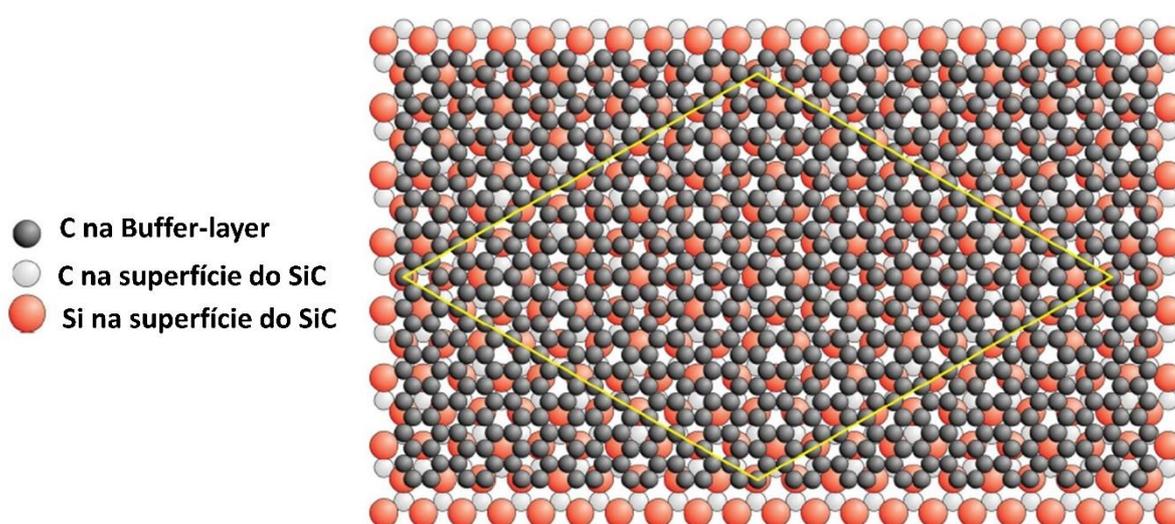


Figura 2.4 – *Buffer-layer* acima da superfície (0001) do SiC. O losango amarelo indica a supercélula unitária da reconstrução ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$) $R30^\circ$ que surge da coincidência das redes da BL e do SiC e contém 169 células unitárias da BL. Adaptado da referência [21].

Devido aos átomos de carbono que ainda estão ligados à superfície do SiC por hibridizações sp^3 , a BL não apresenta as mesmas propriedades do grafeno [21,50]. Nela, níveis elevados de rugosidade e ondulações são observados, o que resulta em um *strain* de -0.2% na monocamada de grafeno epitaxial [22,50]. Outro aspecto importante é a degradação da mobilidade eletrônica do grafeno devido à interação com a interface que contém a BL e ligações pendentes de Si da superfície do SiC [51]. Os melhores valores para mobilidade eletrônica encontrados para monocamadas de grafeno epitaxial sobre SiC são da ordem de $3000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, enquanto monocamadas suspensas apresentam valores de $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [31,42,52] ou superiores. Um último fenômeno que deve ser citado é a alta dopagem tipo n que a interface induz no grafeno [51,53,54]. Para contornar os problemas

causados pela interação com a interface citados anteriormente, desenvolveu-se um procedimento conhecido como intercalação, que transforma a BL em uma camada de grafeno e o resultado é uma bicamada de grafeno desacoplada do substrato. Os detalhes sobre esse procedimento serão apresentados a seguir.

2.4 - Intercalação

É possível modificar a interface do sistema Grafeno/SiC através da intercalação de diferentes elementos químicos entre a BL e a superfície do SiC. Este procedimento consiste basicamente em inserir um novo elemento químico no sistema, de forma que as ligações entre a BL e a superfície do SiC sejam rompidas e as ligações pendentes da superfície sejam saturadas por estes novos átomos, como ilustrado na Figura 2.5 com o uso de átomos de H. Usualmente, procedimentos térmicos fazem com que estes átomos se difundam através das camadas de carbono (BL e grafeno) e se liguem a superfície do SiC, formando diferentes tipos de estruturas na interface dependendo das condições utilizadas durante o processo. Alguns dos tipos atômicos utilizados neste procedimento são H, O, Co, Pt, Si e Ge dentre outras diversas possibilidades cujos resultados estão detalhados no review de Briggs *et al.*[55] O objetivo, como mencionado anteriormente, é a conversão da BL em uma nova camada de grafeno e o resultado obtido é uma bicamada de grafeno com empilhamento do tipo AB desacoplada do substrato [14,15,23–29,56,57]. O empilhamento do tipo AB significa que as camadas estão rotacionadas de 60° entre si, ou seja, os átomos do tipo A da camada de cima estão imediatamente acima dos átomos do tipo B da camada de baixo e os átomos do tipo B da camada de cima estão acima do centro dos hexágonos da camada de baixo, como mostrado na Figura 2.6.

É possível realizar o processo de intercalação de diferentes maneiras. A maioria dos casos se inicia com uma etapa de deposição, onde átomos metálicos (Co, Pt, Fe e outros) são depositados sobre a superfície do grafeno epitaxial. Em seguida as amostras são aquecidas a temperaturas superiores a 600 °C em condições de ultra alto vácuo, com o intuito de induzir a intercalação através da difusão dos átomos pela camada de grafeno e pela BL [58–61]. Uma outra possibilidade é o tratamento térmico em uma atmosfera rica no elemento de interesse para a intercalação. Os átomos presentes em gases precursores,

como H_2 , O_2 , NH_3 e ar, se difundem através das camadas de carbono e se ligam a superfície do SiC [25,26,28].

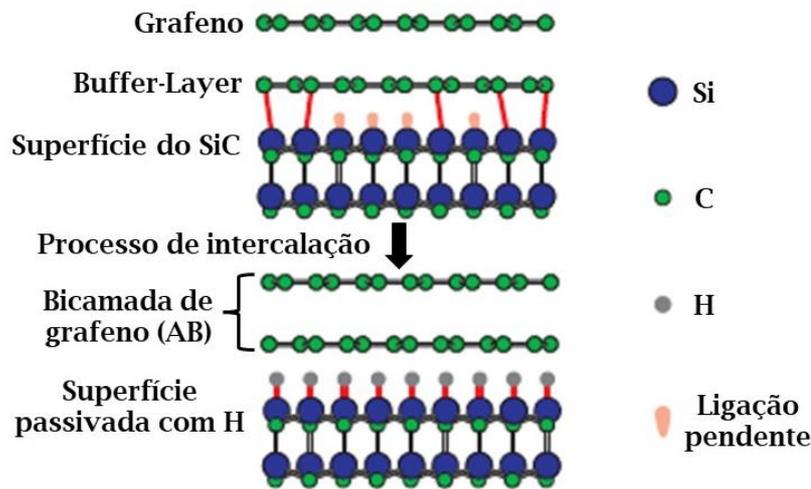


Figura 2.5 - Visão lateral da transformação da monocamada de grafeno epitaxial sobre a BL em uma bicamada de grafeno após o processo de intercalação utilizando átomos de H. Adaptado da referência [28].

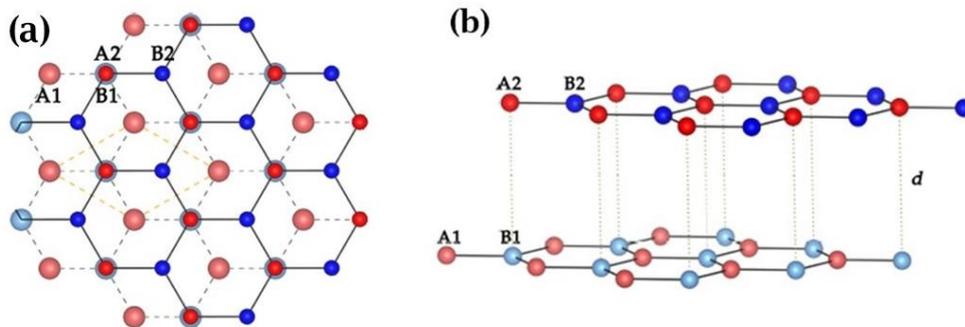


Figura 2.6 - (a) visão de cima e (b) visão lateral de uma bicamada de grafeno com empilhamento do tipo AB. Os átomos que compõem a célula unitária são A1 e B1 da camada de baixo e A2 e B2 da camada de cima. A2 fica imediatamente acima de B1 e B2 fica acima do centro do hexágono da camada de baixo. Adaptado da referência [62].

O segundo método descrito acima é mais simples de se executar, e quando utilizam-se átomos de H ou O, os resultados são bicamadas de grafeno de alta qualidade desacopladas do substrato [26,28], e que por essas razões atraíram grande atenção recentemente. A intercalação de H, ilustrada na Figura 2.5, já foi amplamente estudada [14,28,30,57]. Nela, os átomos de H rompem as ligações entre a BL e o substrato e saturam as ligações pendentes dos átomos de Si da superfície do SiC e conseqüentemente

transformam a monocamada de grafeno epitaxial em uma bicamada de grafeno desacoplada. Algumas das características mais importantes observadas após este processo são a inversão da dopagem do grafeno do tipo n para o tipo p [42,45], a redução do *strain* do grafeno e o aumento da mobilidade eletrônica do sistema de $3000 \text{ cm}^2/Vs$ para cerca de $11000 \text{ cm}^2/Vs$ [31].

Os resultados obtidos na intercalação com O são similares aos obtidos com H em muitos aspectos. Podemos citar a bicamada AB desacoplada (ausência do *strain* característico) e a inversão de dopagem do tipo n para o tipo p, que também ocorrem neste caso [25–27]. Já a estrutura formada na interface após a intercalação, que a Figura 2.5 ilustra para o caso com H, é muito mais complexa ao utilizar átomos de O. Durante o procedimento os átomos de O podem romper tanto as ligações sp^3 entre a BL e o substrato, quanto as ligações Si-C das camadas mais próximas à superfície do SiC, e este processo pode gerar diferentes tipos de estruturas químicas na interface, que serão discutidas em detalhes nas próximas seções. No entanto, o parâmetro mais interessante de se observar após a intercalação com O é a mudança na mobilidade eletrônicas das amostras, que vão de $3000 \text{ cm}^2/Vs$ para valores da ordem de $700 \text{ cm}^2/Vs$ [27,32,33], ou seja, a nova interface rica em O tem um efeito mais negativo sobre a mobilidade eletrônica do grafeno que a própria BL.

O objetivo principal deste trabalho é estudar em detalhes a estrutura formada na interface entre a bicamada de grafeno epitaxial e a superfície do SiC após a intercalação com O e relacionar os resultados com as propriedades discutidas anteriormente. Estudos recentes nessas amostras indicaram que alguns estados de oxidação do Si na interface geram uma elevada densidade de estados próximo ao nível de Fermi, que seriam os responsáveis pela degradação da mobilidade eletrônica do sistema [35]. Um estudo detalhado da interface nos permitirá saber como estes defeitos surgem e se eles são pontuais, periódicos ou aleatórios e, assim, contribuir para um melhor entendimento desses sistemas.

Capítulo 3 - Técnicas Experimentais

Neste capítulo serão abordados os principais aspectos teóricos das técnicas experimentais utilizadas nesta dissertação, assim como uma descrição dos procedimentos e condições adotados para a realização das medidas. O principal objeto de estudo deste trabalho foi a caracterização da estrutura formada na interface entre bicamadas de grafeno epitaxial e o substrato de Carbetto de Silício (SiC) após o processo de intercalação de oxigênio. Duas técnicas foram empregadas com essa finalidade:

- Difração de raios X
- Difração de fotoelétrons

O intuito aqui é dar ao leitor uma visão geral sobre as técnicas para que ele possa avaliar os resultados e conclusões apresentados nos próximos capítulos. Para uma análise mais profunda de cada uma delas, serão sugeridas referências mais detalhadas.

3.1 - Difração de raios X

3.1.1 - Introdução

Ao utilizar a luz visível para iluminar uma fenda cuja largura é de algumas centenas de nanômetros, obtém-se um padrão que pode ser usado para calcular, por exemplo, a largura da fenda. Esse fenômeno, conhecido como difração, ocorre devido às propriedades ondulatórias da luz. A luz visível é uma onda eletromagnética, e seu comprimento de onda é da ordem de algumas centenas de nanômetros. Por isso ao utilizar uma fenda, cuja largura é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da luz, pode-se obter informações sobre a estrutura da fenda. Boa parte das aplicações dos raios X na física moderna se deve a um fenômeno muito similar.

Os raios X, assim como a luz, são ondas eletromagnéticas. Seu comprimento de onda é da ordem do Angstrom, que equivale a 10^{-10} m. Portanto, fenômenos de difração utilizando os raios X são possíveis desde que as estruturas estudadas também sejam da

ordem de Angstroms. Em 1912, von Laue e seus colaboradores obtiveram o primeiro padrão de difração de raios X a partir de uma amostra de sulfato de cobre [63–65], indicando que os átomos que compõem essa estrutura se organizam de forma periódica com espaçamentos da ordem de Angstroms. Desde então, um dos usos dos raios X na física moderna tem sido o estudo das estruturas cristalinas que compõem os sólidos. Existem diversas técnicas que, utilizando esse tipo de radiação, permitem a obtenção de parâmetros de rede, densidade eletrônica, rugosidade da superfície, composição química, dentre outras propriedades.

Originalmente os raios X eram obtidos através da desaceleração de elétrons ao incidir sobre um alvo no interior de um tubo de raios catódicos. No entanto, ultimamente os estudos sobre estruturas cristalinas tem utilizado com frequência cada vez maior a radiação proveniente de fontes sincrotron. Nas fontes de radiação sincrotron, feixes de elétrons são mantidos em velocidades relativísticas e emitem radiação ao serem acelerados por campos magnéticos que alteram a direção de seu movimento no interior de um circuito fechado. A radiação sincrotron emitida possui alta intensidade e compreende uma grande faixa de energias e, portanto, possibilita diversos experimentos com variadas finalidades.

As medidas de difração de raios X analisadas nessa dissertação foram coletadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), utilizando a linha de luz XRD2 à temperatura e pressão ambientes. A energia da radiação utilizada foi de 10 keV, correspondente ao comprimento de onda de 0,123 nm.

3.1.2 - Estruturas cristalinas

Para entender como os fótons de raios X são difratados, primeiro precisamos examinar a estrutura de um sólido cristalino. A estrutura de um cristal é composta por uma rede e uma base [66]. A rede é um conjunto de pontos no espaço, todos equivalentes entre si, que possui as características de simetria do cristal. É sempre possível identificar a rede como uma repetição em todas as direções de uma célula primitiva. A base é o conjunto de átomos (e suas posições) presentes no interior da célula primitiva. A Figura 3.1 ilustra a combinação da rede (círculos verdes) com a base (estrutura roxa) na criação da estrutura cristalina de um sólido.

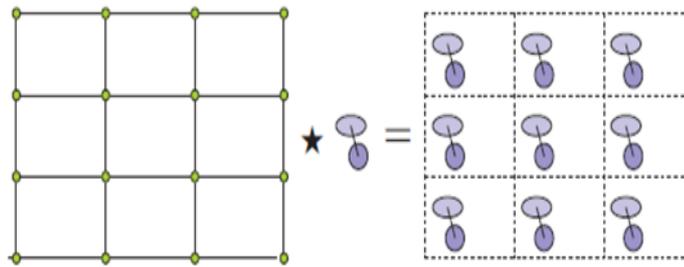


Figura 3.1 - A direita estão a estrutura da rede (círculos verdes) e da base (estrutura roxa). A esquerda está a representação da combinação da rede com a base. Adaptado da referência [67].

Em três dimensões, a rede pode ser especificada por um conjunto de vetores $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ que descrevem a sua simetria no espaço. Qualquer ponto da rede pode ser descrito por um vetor \vec{R}_n de acordo com a equação (3) onde n_1, n_2 e n_3 são números inteiros [66].

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \tag{3}$$

A partir dos vetores da rede também é possível descrever os átomos que compõem o sólido como pertencentes a várias famílias de planos. Os índices de Miller constituem o método mais usual para construir esses planos. Para uma dada família de planos, separados por uma distância d , os índices (h, k, l) são definidos de forma que o plano mais próximo da origem (que não inclui a origem), intercepta os eixos $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ nos pontos $(a_1/h, a_2/k, a_3/l)$ [67], ver Figura 3.2.

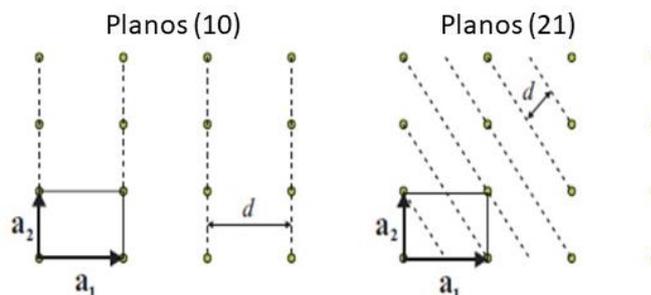


Figura 3.2 – Representação das famílias de planos (10) e (21) para uma rede bidimensional quadrada. Adaptado da referência [67].

A difração de raios X pode ser descrita através do espalhamento dos fótons por átomos que pertencem à mesma família de planos. A relação de Bragg, $n\lambda = 2d \sin(\theta)$, onde λ é o comprimento de onda dos fótons incidentes e d é a distância entre os planos espalhadores, nos diz quais são as condições necessárias para que ocorra uma interferência construtiva entre os feixes refletidos por diferentes planos da mesma família, como ilustrado na Figura 3.3. O feixe incidente possui vetor de onda \vec{k} e o feixe espalhado possui vetor de onda \vec{k}' . Podemos definir a diferença entre \vec{k}' e \vec{k} como o vetor transferência de momento $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$, que será importante para o desenvolvimento da teoria.

O vetor transferência de momento é a principal variável independente na análise da difração, portanto ele substituirá o ângulo θ que é medido durante o experimento. Para fazer essa alteração é necessário compreender a relação que existe entre q e θ . Em um espalhamento elástico, a energia do fóton incidente é igual à energia do fóton espalhado, ou seja, \vec{k} e \vec{k}' possuem o mesmo módulo. Com isso é fácil verificar a relação $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ uma vez que $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

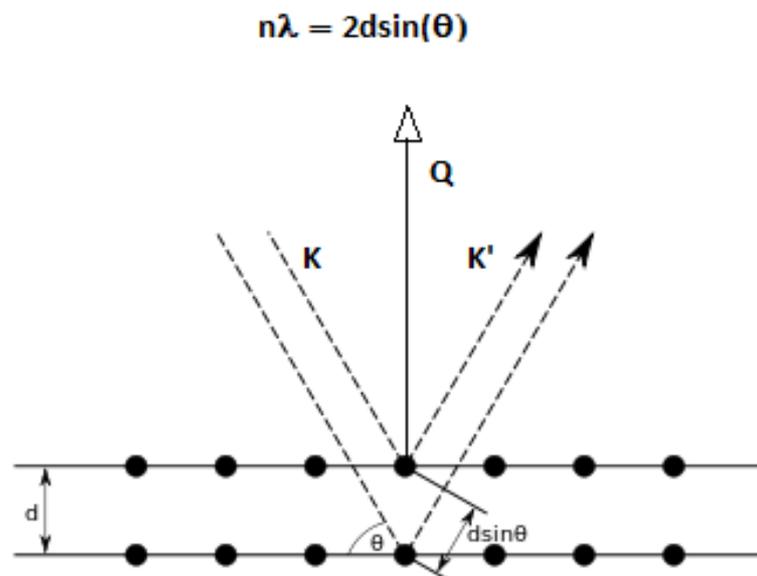


Figura 3.3 – Representação esquemática do espalhamento de feixes de raios X por dois planos da mesma família. A relação de Bragg indica para quais ângulos de incidência ocorrerão os máximos da difração.

3.1.3 - Descrição matemática da difração de raios X

Para descrever matematicamente a difração de raios X, pode-se começar pelo espalhamento de um fóton por um elétron. A fórmula de Thompson (Jackson, 1975) [68] descreve a amplitude de uma onda A_1 que vem de um espalhamento por um elétron em \vec{r}_e em função da amplitude da onda incidente A_0 . Assumindo a aproximação de dipolo mostrada por Robinson e Tweet (1992) [69] obtém-se:

$$A_1 \exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_e) = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_e) \quad (4)$$

onde m e e são respectivamente a massa e a carga do elétron, R_0 é a distância do analisador e \vec{k} e \vec{k}' são os vetores de onda da onda incidente e emitida, respectivamente. Utilizando a definição do vetor \vec{q} , pode-se rearranjar a equação (4) para:

$$A_1 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_e). \quad (5)$$

A equação (5) nos dá a amplitude do espalhamento de um único elétron. Para construir um modelo da intensidade do sinal detectado experimentalmente basta somar as contribuições de todos os elétrons que compõem o cristal. Primeiramente vamos analisar o espalhamento de um único átomo. Para somar as amplitudes de todos os elétrons em um átomo é preciso representá-los por sua distribuição de densidade $\rho(r')$ dada pela função de onda. E a soma se torna uma integral [69].

$$A_2 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} f(q) \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}_j)) \quad (6)$$

$$f(q) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r') \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}') d^3r' \quad (7)$$

$f(q)$ na equação (7) é o fator de forma atômica, que é calculado através da transformada de Fourier da densidade eletrônica de um único átomo. Já \vec{r}_j é a posição do j -ésimo átomo dentro da célula unitária, e \vec{R}_n é o vetor de rede definido na equação 3.

A Figura 3.4 apresenta as curvas de $f(q)$ para o carbono e o oxigênio, que foram utilizados nesta dissertação. Os dados utilizados para gerar os gráficos se encontram em Warren (1990) [70]. Para pequenos valores de q , $f(q) \cong Z$, onde Z é o número atômico do elemento espalhador.

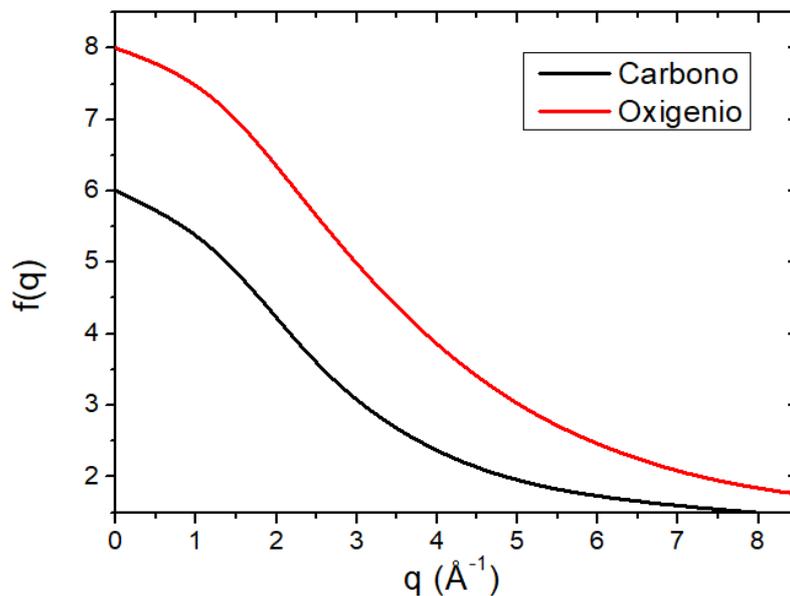


Figura 3.4 – Fator de forma atômica em função da transferência de momento para os átomos de carbono e oxigênio. Dados adaptados de Warren (1990) [70].

O próximo passo é somar a contribuição de todos os átomos da célula unitária. Considerando um cristal composto por mais de um tipo atômico e com N_c átomos em sua célula unitária, a amplitude de espalhamento será:

$$A_3 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(q) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_n) \quad (8)$$

$$F(q) = \sum_{j=1}^{N_c} f_j(q) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \quad (9)$$

onde $F(q)$ é o fator de estrutura do material. O último passo é somar sobre todas as células unitárias do cristal. Supondo N_1, N_2 e N_3 células unitárias nas direções definidas pelos eixos \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , a amplitude final será:

$$A_4 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \exp(i\vec{q} \cdot (n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3)). \quad (10)$$

As somatórias da equação (10) são séries geométricas cujas soluções são conhecidas. Caso os números N_1, N_2 , e N_3 sejam muito grandes, essas somatórias se tornarão picos nos pontos em que $q = 2\pi l/a$, onde l é um número inteiro, e tenderão ao valor N_j com $j = 1, 2, 3$. Com isso, a amplitude resultante é o produto de três funções delta que devem obedecer às suas condições de máximo simultaneamente para que ocorra um pico de difração. Assim, sempre que $\vec{q} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$, onde \vec{b}_1, \vec{b}_2 e \vec{b}_3 são vetores da rede recíproca que obedecem à relação $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, as condições para um máximo de difração estarão satisfeitas.

Experimentalmente, o que é medido é a intensidade do sinal espalhado, que é proporcional ao quadrado da amplitude. Portanto, em um ponto que respeite as condições para o máximo, a intensidade do sinal será dada por

$$I_{hkl} = \left| A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) N_1 N_2 N_3 \right|^2. \quad (11)$$

3.1.4 - Crystal Truncation Rods

As somas geométricas obtidas na equação (10) podem ser reescritas como:

$$S_N(\vec{q} \cdot \vec{a}) = \sum_{n=0}^{N-1} \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{a})n) = \frac{\text{sen}(N(\vec{q} \cdot \vec{a})/2)}{\text{sen}((\vec{q} \cdot \vec{a})/2)}. \quad (12)$$

Quando o número N de camadas é muito grande, o módulo ao quadrado da função $S_N(\vec{q} \cdot \vec{a})$ tende a N^2 . Já se $N = 1$, ou seja, uma monocamada, $S_N(\vec{q} \cdot \vec{a})$ é igual a

um e a intensidade da difração na direção normal a superfície da camada não possui picos e sim um valor constante. No caso de um cristal clivado, ou seja, que é truncado abruptamente em alguma direção, digamos na direção \vec{a}_3 , o padrão de difração medido é similar ao que seria uma superposição dessas estruturas. Ele possui os picos de Bragg espaçados por $2\pi/a$, mas não é nulo entre os picos. Podemos derivar esse perfil de intensidade a partir de $|S_N(\vec{q} \cdot \vec{a}_3)|^2$. Se N é grande, o numerador $\text{sen}^2(N(\vec{q} \cdot \vec{a}_3)/2)$ é uma função que varia muito rapidamente em função de \vec{q} , portanto ela perde precisão experimental devido à resolução finita dos equipamentos. Com isso, substituindo o numerador por seu valor médio, que é $1/2$, chegamos a uma função independente de N :

$$|S'(\vec{q} \cdot \vec{a}_3)|^2 = \frac{1}{2\text{sen}^2(\vec{q} \cdot \vec{a}_3/2)}. \quad (13)$$

A equação (13) diverge nos pontos de Bragg, onde $\vec{q} \cdot \vec{a}_3 = 2\pi l$, mas mostra que entre eles a intensidade não é nula ao longo da direção normal à superfície. O padrão formado por essas estruturas é chamado de *Crystal Truncation Rods (CTR)*, porque ele ocorre devido ao truncamento abrupto do cristal. A forma da intensidade do sinal considerando a equação (13) pode ser observada na Figura 3.5, e é dada por:

$$I_{ctr} = \left| A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(q) N_1 N_2 \right|^2 \frac{1}{2\text{sen}^2(\vec{q} \cdot \vec{a}_3/2)}. \quad (14)$$

O padrão de *CTR* é muito sensível às características da superfície do cristal e, por isso, foi utilizado nas quatro amostras deste trabalho para modelar as camadas com registro cristalino empilhadas acima da superfície do substrato e servir como ponto de partida para os dados de difração de fotoelétrons. O modelo formulado por Robinson (1986) [71] que inclui a rugosidade da superfície (σ) e absorção das camadas (β) foi utilizado para analisar os dados experimentais. Neste modelo, β está inserido no termo I_{ctr} da equação (15).

$$I_{bulk} = I_{ctr} \frac{(1 - \sigma)^2}{1 + \sigma^2 - 2\sigma \cos(\vec{q} \cdot \vec{a}_3)} \quad (15)$$

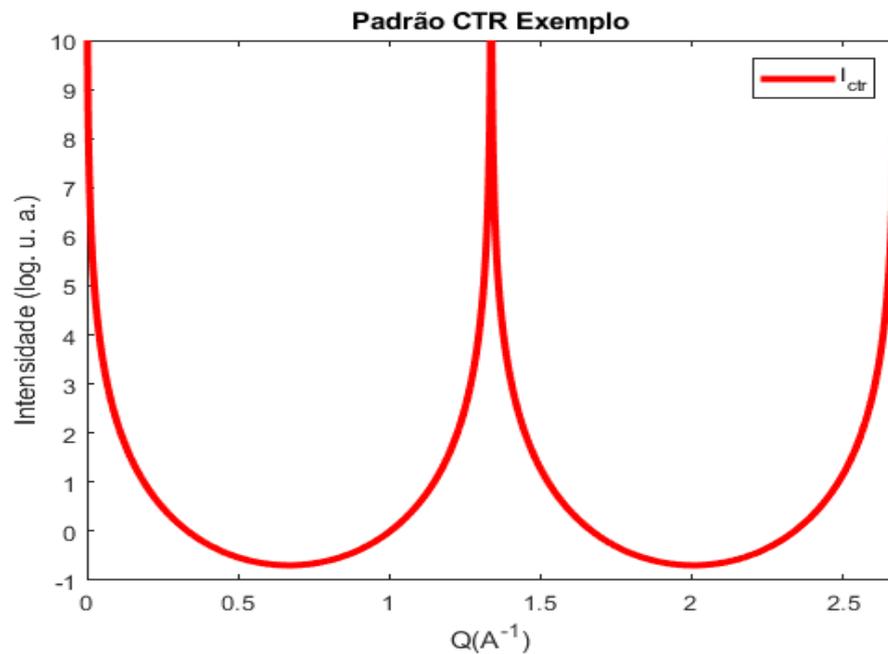


Figura 3.5 - Representação da intensidade do sinal de CTR de acordo com a equação (13).

Quando a amostra possui uma ou algumas camadas, com registro cristalino, empilhadas acima da superfície do substrato, podemos modelar o padrão de difração a partir da amplitude de espalhamento devido ao substrato que foi desenvolvida anteriormente na equação (15) e somar a contribuição das outras camadas. Utilizando o modelo desenvolvido por Robinson e Tweet (1992) [69] a amplitude de espalhamento dessas camadas é dada por:

$$A_{camadas} = A \sum_{j=1}^{N_a} Z_{eff-j} f_j(q) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (16)$$

onde A é uma constante, N_a é o número de camadas acima da superfície do substrato, $f_j(q)$ é o fator de espalhamento médio dos átomos que compõem a j -ésima camada, Z_{eff-j} é o número atômico efetivo normalizado dessa camada ($Z_{eff-j} = 1$ para uma camada pura e sem defeitos) e \vec{r}_j é a posição desta camada em relação a primeira camada cristalina acima do bulk, que se encontra em $r = 0$.

Por fim, a intensidade do sinal detectado experimentalmente é dada pela equação (17):

$$I = |A_{bulk} + A_{camadas}|^2 \quad (17)$$

onde A_{bulk} é obtido através da equação (15). A interferência entre as amplitudes referentes ao espalhamento devido ao substrato e devido às camadas empilhadas acima dele originam ondulações no padrão de CTR entre os picos de Bragg, como mostrado na Figura 3.6. O padrão simulado através das equações (15), (16) e (17) é comparado com dados reais de CTR com o objetivo de obter informações sobre a superfície da estrutura. As simulações deste trabalho foram realizadas no software Matlab. O código foi escrito pelo autor com o auxílio do professor Ângelo Malachias do Departamento de Física da UFMG. Uma versão simplificada do código se encontra no Apêndice A.

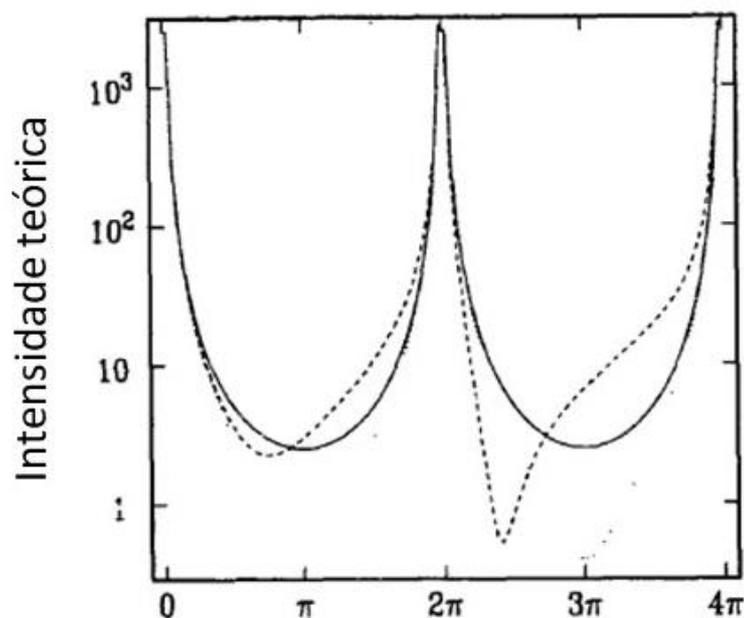


Figura 3.6 – Perfis de CTR. A curva sólida é o padrão obtido para uma superfície perfeitamente plana de um monocristal, calculado com a equação (14). A linha tracejada é o padrão obtido para uma estrutura com uma camada diferente empilhada acima da superfície do bulk, calculado com as equações (15-17). Adaptado da referência [69].

Mais informações sobre essa e outras técnicas de caracterização de estruturas cristalinas por métodos que utilizam raios X podem ser encontradas em Als-Nielsen e McMorrow (2011) e Warren (1990) [67,70]. Um passo a passo mais completo sobre a

derivação das equações utilizadas neste capítulo pode ser encontrado em Robinson e Tweet (1992) [69].

3.2 - Difração de fotoelétrons

3.2.1 - Introdução

Existem diversas técnicas experimentais para caracterizar a superfície de estruturas cristalinas, uma delas foi descrita na seção anterior, onde fótons de raios X atuam como sondas e nos dão informações sobre as propriedades da estrutura de interesse. Nesta seção outra metodologia experimental utilizada neste trabalho será apresentada, a difração de fotoelétrons ou PED (*Photoelectron Diffraction*). Neste caso são os elétrons emitidos pelos átomos que compõem a estrutura que atuam como as sondas [72]. Essa técnica, baseada na espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X ou XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), se utiliza de espectros de fotoemissão medidos em diferentes posições relativas entre a amostra e o analisador, ou com fótons de diferentes energias. A partir das variações observadas entre esses diferentes espectros é possível obter informações estruturais da amostra. O primeiro passo para entender a técnica é fazer uma breve revisão sobre XPS, e este é o objetivo da próxima seção.

As medidas de PED analisadas nessa dissertação foram realizadas no LNLS, na linha de luz PGM. Durante o experimento a amostra foi mantida em um regime de ultra alto vácuo (10^{-10} Torr) e à temperatura ambiente. O modo de medição utilizado foi com a energia dos fótons incidentes fixa em 700 eV, e variando a posição angular relativa entre a amostra e o analisador.

3.2.2 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Quando fótons incidem sobre uma superfície, elétrons podem ser ejetados dos átomos que compõem essa superfície, desde que certas condições sejam satisfeitas. Esse fenômeno, conhecido como efeito fotoelétrico, foi descrito teoricamente em 1905 por

Einstein [73] e, por esse trabalho, ele foi agraciado com o prêmio Nobel em 1921. Resumidamente, quando um fóton de energia $h\nu$ incide sobre uma superfície cuja função trabalho é ϕ , elétrons são ejetados de acordo com a equação:

$$E_{max} = h\nu - \phi \tag{18}$$

onde E_{max} é a energia cinética máxima dos fotoelétrons, h é a constante de Planck, e ν é a frequência da radiação incidente.

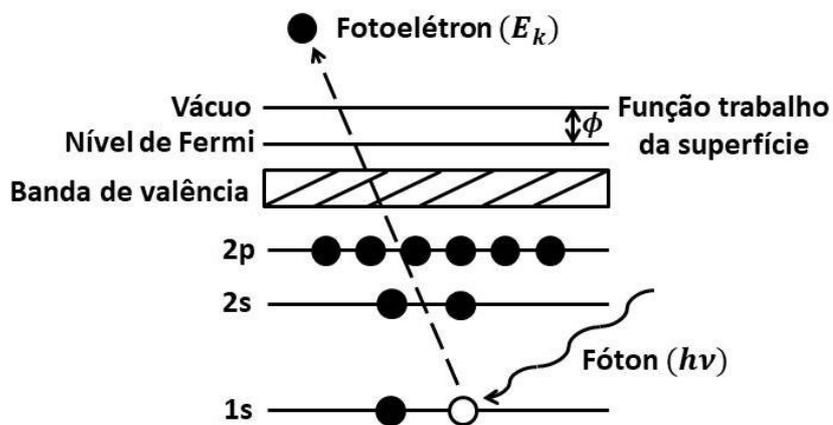


Figura 3.7 – Representação de um fóton de energia ($h\nu$) ejetando um elétron do nível de caroço 1s, este com energia cinética final E_k .

Em medidas de XPS os fótons incidentes são, em geral, da região dos raios X moles, cuja faixa de energia está aproximadamente entre 200 e 1500 eV. Durante o processo de fotoemissão, mostrado na Figura 3.7, um elétron localizado em um nível de caroço dentro do sólido é ejetado para o vácuo após absorver um quantum de energia $h\nu$ do fóton incidente. A equação (19) que descreve esse fenômeno é similar à equação (18) com a adição dos termos E_b e E_k , que representam a energia de ligação do elétron no nível de caroço de onde ele foi ejetado e sua energia cinética após sair do sólido, respectivamente.

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \tag{19}$$

Os fotoelétrons ejetados da superfície do material são contados através de um detector, e o resultado é um espectro da intensidade de fotoemissão em função da energia cinética ou da energia de ligação dos elétrons, como visto na Figura 3.8. Os espectros utilizados na Figura 3.8 fazem parte dos resultados obtidos neste trabalho, e pode-se observar a existência de picos referentes a fotoelétrons dos átomos de Si, C e O, que são os tipos atômicos que compõem as amostras estudadas. Essa técnica é utilizada especialmente quando se quer determinar os elementos químicos presentes na superfície do material, a proporção entre os elementos, suas posições relativas na direção vertical, dentre outros resultados possíveis [72].

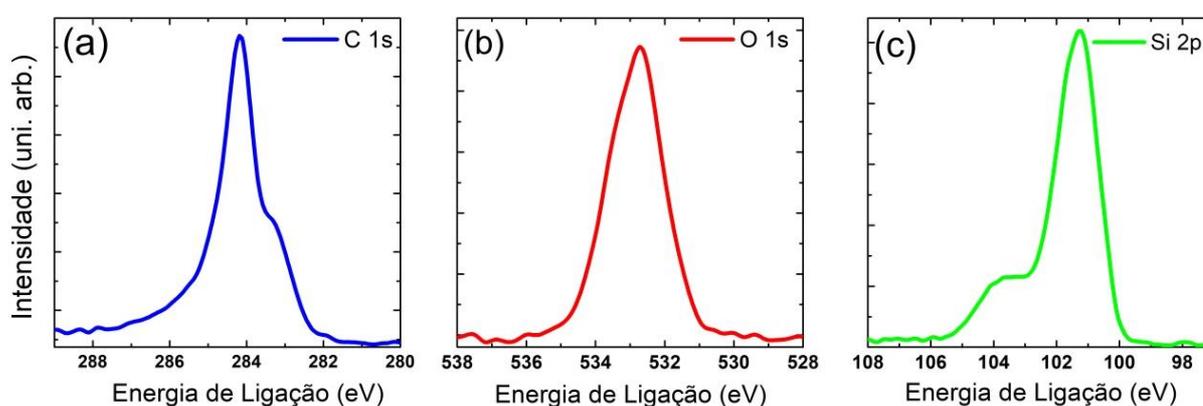


Figura 3.8 – Espectros de fotoemissão nas faixas de energia de ligação referentes aos picos das componentes (a) C 1s, (b) O 1s e (c) Si 2p das amostras estudadas neste trabalho.

Um determinado átomo pode ter mais de uma configuração química na amostra. Um exemplo neste trabalho é o carbono, que no grafeno está ligado a outros carbonos por hibridizações sp^2 e no SiC está ligado a átomos de silício por hibridizações sp^3 . Os fotoelétrons emitidos nessas diferentes configurações terão energias cinéticas diferentes uma vez que a energia de ligação dos elétrons varia de acordo com o ambiente químico em que estão inseridos os átomos no sólido, e com isso podem se formar diversos picos no espectro de fotoemissão [72]. As assimetrias observadas nas curvas da figura 3.8, principalmente para o carbono e para o silício, são causadas por esse tipo de situação, fotoelétrons ejetados pelo mesmo tipo atômico, mas provenientes de regiões quimicamente diferentes. Este resultado é particularmente importante na determinação do ambiente químico dos átomos que compõem a amostra, porque é possível separar a contribuição de cada configuração e suas respectivas intensidades ao ajustar os dados experimentais.

O uso da técnica de XPS no estudo de superfícies se dá especialmente porque o livre caminho médio inelástico (λ) dos elétrons no interior do sólido é pequeno (da ordem de poucos nm), garantindo que os elétrons que chegam ao detector sem sofrer perdas de energia provêm dos átomos mais próximos à superfície do material. λ depende da energia cinética dos elétrons e das características do sólido, mas para a maioria dos materiais ele segue a seguinte relação empírica [74]:

$$\lambda = \frac{143}{E^2} + 0.054 * \sqrt{E} \quad (20)$$

sendo E, em eV, a energia cinética dos elétrons e λ calculado em nm. A Figura 3.9 mostra a relação entre λ e E.

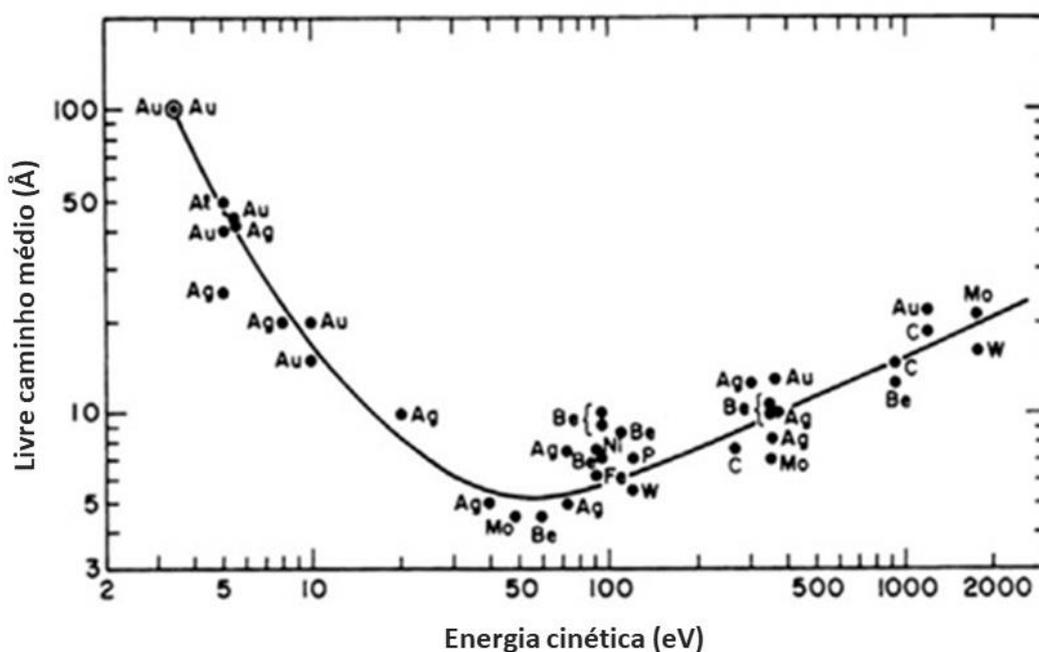


Figura 3.9 – Livre caminho médio (λ) em função da energia cinética dos fotoelétrons. A linha sólida segue a relação mostrada na equação (20). Adaptado da referência [74].

A técnica de difração de fotoelétrons (PED), que será discutida em mais detalhes nas próximas seções, consiste basicamente em se coletar espectros de XPS em diferentes posições relativas da amostra com respeito ao analisador ou variando a energia dos fótons incidentes. A partir das variações de intensidade desses espectros é possível descobrir informações sobre o ambiente químico de onde os fotoelétrons foram ejetados.

3.2.3 - Aspectos teóricos

Quando analisamos os espectros de fotoemissão em diferentes posições relativas da amostra com o detector ou com diferentes energias nos fótons incidentes, surgem modulações na intensidade devido aos processos de espalhamento dos fotoelétrons pelos átomos próximos ao átomo emissor. A técnica de PED utiliza essas modulações para obter informações estruturais das camadas mais próximas à superfície da amostra. Neste trabalho utilizamos o modo de varredura angular, ou seja, variamos apenas a posição angular da amostra relativa ao analisador. A Figura 3.10 ilustra o experimento e um padrão de difração.

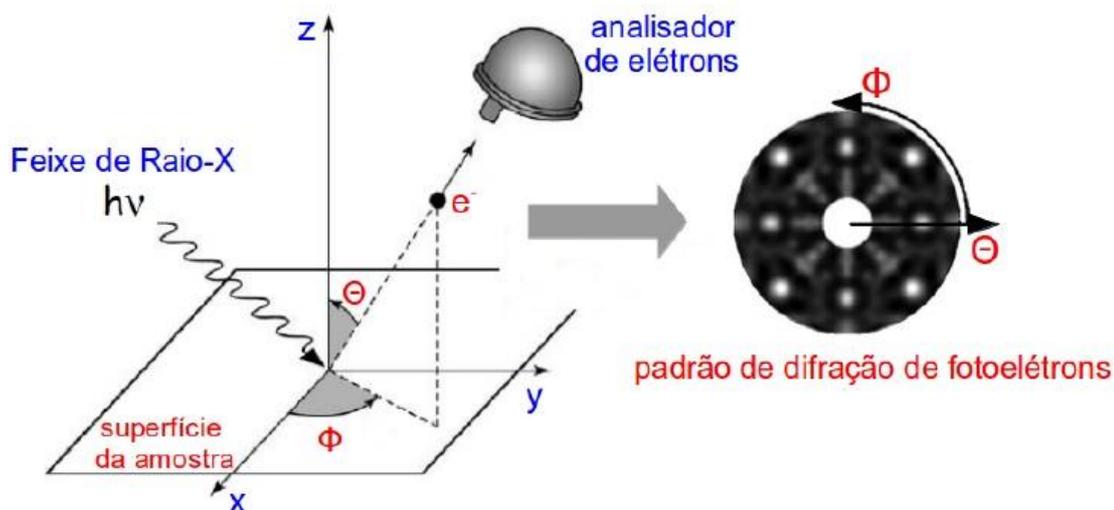


Figura 3.10 – Diagrama do experimento de PED com varredura angular. A amostra é girada variando os ângulos polar θ e azimutal ϕ . O padrão formado a partir das modulações na intensidade é visualizado em função de θ e ϕ como mostrado à direita da imagem. Adaptado da referência [75].

O procedimento é basicamente o mesmo da técnica de XPS, ou seja, elétrons são ejetados da superfície após a absorção de fótons de raios-x e detectados por um analisador. O valor da intensidade em cada posição θ e ϕ é dado, em geral, pela área do pico de XPS e mostrado em um gráfico de duas dimensões como mostrado na Figura 3.10. É possível modelar a intensidade medida no detector como o módulo quadrado da função de onda do fotoelétron em seu estado final após ser ejetado da superfície:

$$I(\vec{k}, \theta, \phi) = |\psi(\vec{k}, \theta, \phi)|^2 \quad (21)$$

onde $\psi(\vec{k}, \theta, \phi)$ é a função de onda do estado final, \vec{k} é o vetor de onda do elétron e θ e ϕ são os ângulos mostrados na Figura 3.10. Pode-se reescrever a função de onda $\psi(\vec{k}, \theta, \phi)$ separando as componentes relacionadas aos processos de espalhamentos múltiplos da componente que se propagou sem sofrer nenhum tipo de espalhamento pelos átomos que compõem o cristal. A Figura 3.11 ilustra estes processos através do feixe primário que se propagou diretamente até o detector e dos feixes secundários que sofreram espalhamentos múltiplos até atingir o detector. De forma geral a equação (21) pode ser escrita como:

$$I(\vec{k}, \theta, \phi) = \left| \psi_0 + \sum_j \psi_j \right|^2 \quad (22)$$

onde ψ_0 é a componente direta não espalhada e ψ_j as componentes espalhadas somadas em todos os j caminhos possíveis entre o emissor e o detector considerando eventos com um ou múltiplos espalhamentos.

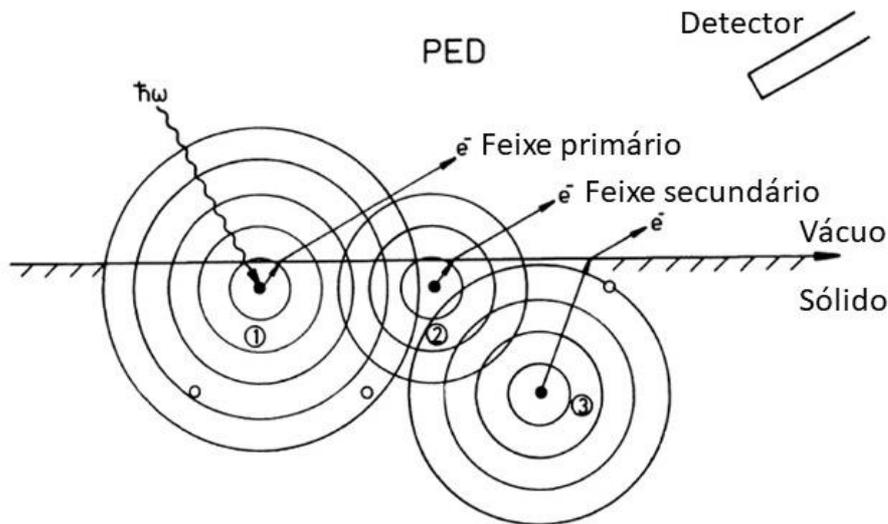


Figura 3.11 – Diagrama do experimento de PED. Um fóton excita um elétron de um átomo (1), e este fotoelétron pode ser representado por uma onda esférica. A parte dessa onda que escapa diretamente para o vácuo e é detectada é o feixe primário que não sofreu nenhum tipo de espalhamento. No interior do sólido, outra parte deste feixe primário pode ser espalhada por outros átomos (2) e (3) criando feixes secundários que também serão detectados e contribuirão na intensidade do sinal. Adaptado da referência [72].

Como ilustrado na Figura 3.11, a emissão de um fotoelétron pode ser descrita em termos de ondas esféricas se propagando em direção ao detector. A amplitude da transição eletrônica de um estado de caroço em um átomo para um estado final se propagando no vácuo pode ser dada, segundo a aproximação de dipolo, pela regra de ouro de Fermi [76], que introduz os elementos de matriz

$$m_{l_f, c} \propto \langle \Psi_{E_k, l_f} | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | \Phi_{n_i, l_i} \rangle \quad (23)$$

onde Ψ_{E_k, l_f} representa o estado final do fotoelétron se propagando no contínuo com energia cinética E_k na direção \vec{r} , Φ_{n_i, l_i} é o estado inicial de onde o fotoelétron foi emitido, sendo n_i e l_i os números quânticos associados a este estado e $\hat{\epsilon}$ é o vetor de polarização da radiação incidente. A parte angular das funções de onda inicial e final, descritas em termos de harmônicos esféricos, levam às regras de seleção de dipolo que definem as transições possíveis entre os estados inicial e final e devem respeitar a relação $\Delta l = l_f - l_i = \pm 1$. Para a luz linearmente polarizada, que é o tipo utilizado neste trabalho, o momento magnético é conservado, ou seja, $\Delta m = m_f - m_i = 0$.

Considerando partículas espalhadas por um potencial esfericamente simétrico de curto alcance, de acordo com a teoria de espalhamento padrão [77], longe do centro espalhador as partículas se comportarão como partículas livres. A função de onda total da partícula se propagando será dada por suas componentes espalhadas e não espalhadas:

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_0(\vec{r}) + \Psi_s(\vec{r}). \quad (24)$$

Para grandes distâncias, $\Psi_0(\vec{r})$ (não espalhada) e $\Psi_s(\vec{r})$ (componentes espalhadas) podem ser descritas como ondas planas que são soluções para partículas livres. Utilizando o método de ondas parciais, é possível expandir $\Psi_s(\vec{r})$ em ondas esféricas e o resultado é uma onda modulada por uma função $f(\theta)$ chamada de fator de amplitude de espalhamento atômico [76] mostrada na equação (26). É possível utilizar o método de ondas parciais porque neste trabalho utilizamos o potencial do tipo *muff-tin* que possui simetria esférica. Este potencial depende apenas da coordenada radial e é delimitado por um raio

máximo (r_{mt}). Fora desse raio o potencial possui um valor constante. O valor inicial utilizado para o r_{mt} é, geralmente, metade da distância entre os átomos que compõem o sólido.

$$\Psi_s(\vec{r}) \rightarrow f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (25)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \text{sen}(\delta_l) P_l(\cos\theta) \quad (26)$$

O ângulo θ é referente à direção da onda incidente no átomo espalhador, δ_l é o *phase shift* que mede a diferença de fase entre as ondas espalhadas e não espalhadas ($\delta_l = 0$) e P_l é o polinômio de Legendre de grau l . O *phase shift* é dado em unidades de ângulo e depende da energia do elétron, sendo calculado ao resolver a equação de Schrödinger na região de espalhamento $r < r_{mt}$ e utilizando as condições de contorno apropriadas.

Uma das características mais importantes da difração de fotoelétrons é a relação entre $|f(\theta)|$ e o ângulo θ . Na Figura 3.12 estão representados os fatores de espalhamento atômico em função do ângulo θ em coordenadas polares para átomos de Ni com diferentes energias cinéticas [72]. É fácil observar que a amplitude de espalhamento é majoritariamente concentrada na direção de incidência da partícula, o chamado *forward scattering*, e este efeito é mais intenso à medida que a energia cinética do elétron aumenta. Para energias menores, a contribuição de ângulos intermediários também é relevante, particularmente para $\theta = 180^\circ$ o chamado retroespalhamento ou *backscattering*. Ambos os regimes são interessantes dependendo do objetivo do experimento. O *forward scattering* é mais interessante por exemplo, na determinação da direção de ligação de moléculas adsorvidas em superfícies, enquanto o regime de ângulos intermediários proporciona aos fotoelétrons uma probabilidade maior de espalhamentos múltiplos até atingir o detector e, conseqüentemente, é mais sensível ao ambiente químico dos átomos emissores. Por essa razão, fotoelétrons cujas energias cinéticas estão na faixa onde o espalhamento por ângulos intermediários ainda é relevante são mais interessantes para o objetivo deste trabalho.

A análise dos dados experimentais é feita pela comparação com padrões teóricos simulados. O software utilizado neste trabalho para calcular os dados teóricos foi o MSCD (*Multiple Scattering Calculation Diffraction*) desenvolvido por Y. Chen e M. A. Van Hove [78].

Este programa utiliza a teoria do espalhamento múltiplo no formalismo de um cluster de átomos e a representação do propagador de ondas esféricas proposta por Rehr-Albers [79].

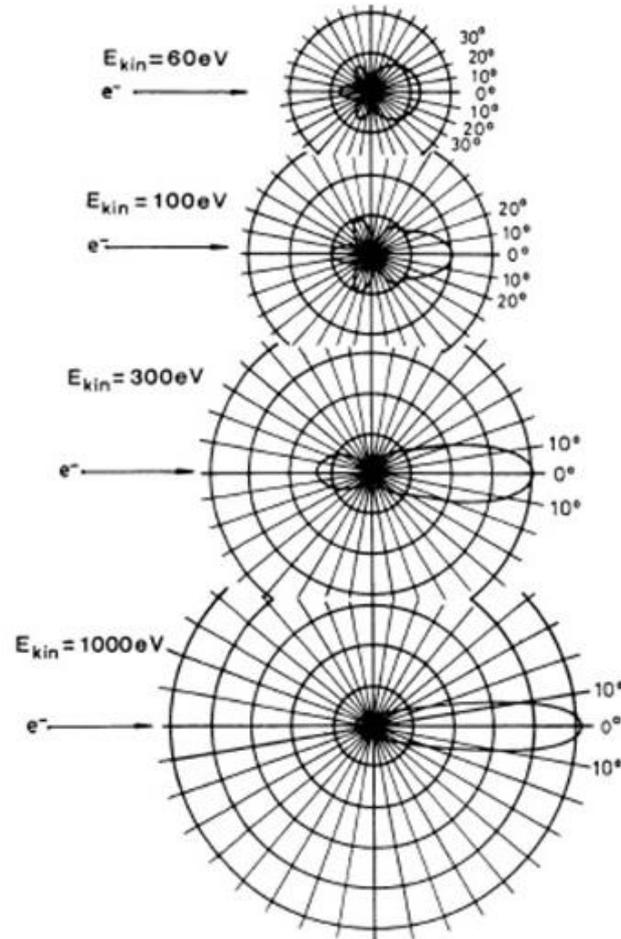


Figura 3.12 - Fator de amplitude de espalhamento atômico calculado para elétrons de Ni com diferentes energias cinéticas. O aumento da energia cinética leva ao regime de *forward scattering*. Adaptado da referência [72].

3.2.4 - Espalhamento múltiplo e formalismo de Rehr-Albers

A propagação do fotoelétron entre o átomo emissor, os átomos espalhadores e o analisador, pode ser descrita em termos dos elementos de matriz do propagador de partícula livre, mostrados na equação (27), onde L e L' representam o momento angular inicial e final e \vec{R} e \vec{R}' são as posições dos átomos. $\vec{\rho} = k(\vec{R} - \vec{R}')$ é um vetor adimensional entre os dois átomos com $k = |\vec{k}|$.

$$G_{L,L'}(\vec{\rho}) = \langle L, \vec{R} | G | L', \vec{R}' \rangle \quad (27)$$

Neste formalismo o espalhamento é expandido em termos dos caminhos hipotéticos que o elétron pode percorrer até ser detectado pelo analisador [80]. A intensidade para um elétron que percorre um determinado caminho com $N - 1$ espalhamentos, pode ser descrita por [81]:

$$I(\vec{k}) \propto \left| \sum_{L_f, N} G_{00, L_f}^{N-1}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) m_{l_f, c}(\hat{\epsilon}) e^{i\delta_{l_f, c}} \right|^2 \quad (28)$$

onde $m_{l_f, c}(\hat{\epsilon})$ e $e^{i\delta_{l_f, c}}$ são a amplitude e a fase dos elementos de matriz da equação (23) e $G_{00, L_f}^{N-1}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ é o propagador de Green de uma partícula livre para um espalhamento múltiplo de ordem $N - 1$. A soma é realizada sobre todos os possíveis estados finais L_f .

O processo total de fotoemissão pode ser separado em N eventos individuais, cada um contendo uma propagação e um espalhamento. Ao fazer isso o propagador G_{00, L_f}^{N-1} pode ser descrito em uma expressão exata como [79]:

$$G_{00, L_f}^{N-1}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \sum_{\text{caminhos}} \sum_{L_i} G_{00, L_{N-1}}(\vec{\rho}_N) t_{l_{N-1}}(\vec{R}_{N-1}) G_{L_{N-1}, L_{N-2}}(\vec{\rho}_{N-1}) t_{l_{N-2}}(\vec{R}_{N-2}) \dots \\ \dots t_{l_2}(\vec{R}_2) G_{L_2, L_1}(\vec{\rho}_2) t_{l_1}(\vec{R}_1) G_{L_1, L_f}(\vec{\rho}_1) \quad (29)$$

onde $\vec{\rho}_j = k(\vec{R}_{j+1} - \vec{R}_j)$ e $t_l = e^{i\delta_l} \text{sen}(\delta_l)$ são os elementos diagonais das chamadas *T-matrix* (matrizes diagonais de espalhamento para ondas planas). Os elementos de matriz para o propagador de partícula livre $G_{L,L'}(\vec{\rho})$ são dados de acordo com a equação (27). A Figura 3.13 ilustra o processo de espalhamento por $N - 1$ centros espalhadores para um caminho hipotético saindo do átomo emissor em R_0 e chegando ao detector em R_N de acordo com a equação (29).

O grande desafio deste método experimental é computacional porque as matrizes $G_{L,L'}$ possuem dimensão da ordem de $(l_{max} + 1)^2 \times (l_{max} + 1)^2$ onde $l_{max} \sim k_{max} r_{mt}$. Para baixas energias ($E_k < 100 \text{ eV}$), a dimensão de $G_{L,L'}$ é de 36×36 , o

que demanda muito tempo computacional. Para contornar essa situação utiliza-se o formalismo de Rehr-Albers (R-A), que consiste basicamente em expandir o propagador de modo a garantir uma boa convergência ao truncar a soma nos termos de ordem mais baixa. Este método consiste primeiramente em rotacionar o vetor de ligação $\vec{\rho} = k(\vec{R} - \vec{R}')$ na direção do eixo \hat{z} com o objetivo de simplificar os cálculos e, em seguida, expandir o propagador no eixo \hat{z} garantindo a convergência em poucos termos.

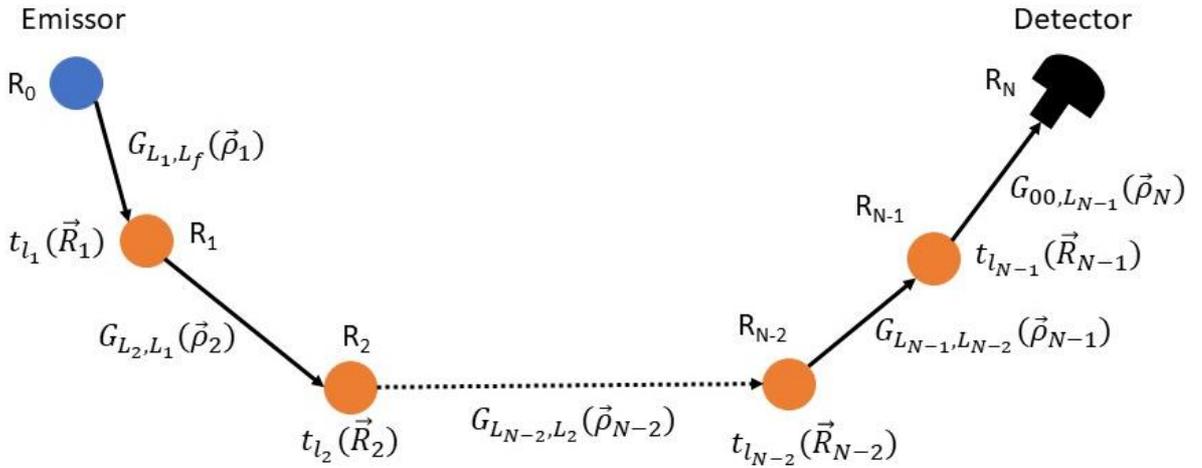


Figura 3.13 – Um fotoelétron emitido por um átomo na posição R_0 se propaga até o detector em R_N através de $N - 1$ centros espalhadores. As setas representam os propagadores de Green da partícula livre na forma $G_{L,L'}(\vec{\rho})$ e os átomos estão associados às matrizes de espalhamento $t_{l_N}(\vec{R}_N)$.

Essa abordagem busca expandir o propagador $G_{L,L'}$ na forma:

$$G_{L,L'}(\vec{\rho}) = \frac{e^{i\rho}}{\rho} \sum_{\lambda} \tilde{\Gamma}_{\lambda}^L(\vec{\rho}) \Gamma_{\lambda}^{L'}(\vec{\rho}) \quad (30)$$

onde os termos em λ de ordem mais alta são de menor importância e $\rho = |\vec{\rho}|$. O índice λ representa o par (μ, ν) , em que para uma representação exata do processo de espalhamento, $-l \leq \mu \leq l$ e $0 \leq \nu \leq |\mu|$. Seguindo os passos descritos no parágrafo anterior, as quantidades $\tilde{\Gamma}_{\lambda}^L(\vec{\rho})$ e $\Gamma_{\lambda}^{L'}(\vec{\rho})$ são determinadas como sendo [79]:

$$\Gamma_{\lambda}^{L'}(\vec{\rho}) = (-1)^{\mu} N_{l,\mu} \frac{C_l^{(|\mu|+\nu)}(z)}{(|\mu|+\nu)!} z^{|\mu|+\nu} R_{\mu,m}^l(\Omega_{\rho}) \quad (31)$$

$$\tilde{\Gamma}_{\lambda}^L(\vec{\rho}) = R_{\mu,m}^l(\Omega_{\rho}^{-1}) \frac{(2l+1) C_l^{(\nu)}(z)}{N_{l,\mu} (\nu)!} z^{\nu} \quad (32)$$

com

$$N_{l,\mu} = \left[\frac{(2l+1)(1-|\mu|)!}{(1+|\mu|)!} \right]^{1/2} \quad (33)$$

$$C_l^{\nu}(z) = \frac{d^{\nu}}{dz^{\nu}} C_l(z) \quad (34)$$

aqui $z = 1/(i\rho)$, $C_l(z)$ é o fator polinomial de grau l das funções de Hankel esféricas, $R_{\mu,m}^l(\Omega_{\rho})$ é a matriz de rotação que leva o vetor $\vec{\rho}$ no eixo \hat{z} , Ω_{ρ} representa os ângulos de Euler (na notação de A. Messiah [82]) desta rotação e $R_{\mu,m}^l(\Omega_{\rho}^{-1})$ é a rotação inversa.

Aplicando essas substituições, a equação (29) do propagador pode ser escrita como:

$$G_{00,L_f}^{N-1}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \sum_{\text{caminhos } \{\lambda_i\}} \sum \tilde{\Gamma}_{\lambda_N}^{00}(\vec{\rho}_N) F_{\lambda_N, \lambda_{N-1}}(\vec{\rho}_N, \vec{\rho}_{N-1}) \dots \dots F_{\lambda_3, \lambda_2}(\vec{\rho}_3, \vec{\rho}_2) F_{\lambda_2, \lambda_1}(\vec{\rho}_2, \vec{\rho}_1) \Gamma_{\lambda_1}^{L_f}(\vec{\rho}_1) \quad (35)$$

onde $F_{\lambda_N, \lambda_{N-1}}(\vec{\rho}_N, \vec{\rho}_{N-1})$ são chamadas de matrizes de amplitude de espalhamento, definidas em cada sítio como:

$$F_{\lambda, \lambda'}(\vec{\rho}, \vec{\rho}') = \sum_L t_l \Gamma_{\lambda}^L(\vec{\rho}) \tilde{\Gamma}_{\lambda'}^L(\vec{\rho}') \quad (36)$$

onde $\vec{\rho}$ e $\vec{\rho}'$ são vetores interatômicos que conectam dois vizinhos via um terceiro átomo, como mostrado na Figura 3.14. A soma em L é realizada sobre todos os números quânticos l e m .

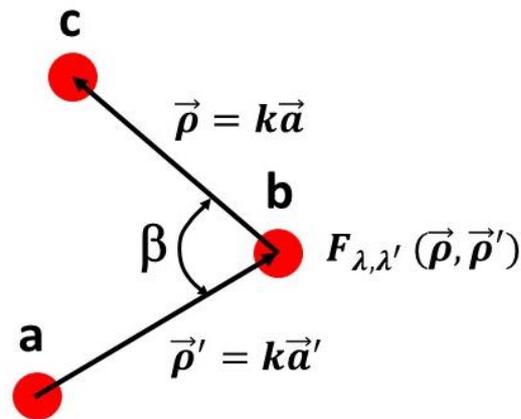


Figura 3.14 - Representação de um processo de espalhamento do átomo *a* ao átomo *c* via o átomo *b*. $\vec{\rho}$ e $\vec{\rho}'$ são vetores interatômicos adimensionais que levam para o átomo espalhador e do átomo espalhador, \vec{a} e \vec{a}' são os vetores correspondentes e k é o módulo do vetor de onda do elétron. β é o ângulo entre os vetores. A quantidade $F_{\lambda, \lambda'}(\vec{\rho}, \vec{\rho}')$ é a amplitude de espalhamento efetivo na descrição de Rehr-Albers.

O conjunto das equações (35) e (36) representam o principal resultado obtido através do formalismo de Rehr-Albers. Elas nos dão uma equação exata para o processo de espalhamentos múltiplos, e a matriz de amplitude de espalhamento $F_{\lambda, \lambda'}(\vec{\rho}, \vec{\rho}')$ é análoga aos fatores de amplitude de espalhamento atômico, $f(\theta)$, mostrados na equação (26) para a aproximação em ondas planas. O ganho computacional neste formalismo ocorre devido ao comportamento assintótico da equação (36), que permite truncar $F_{\lambda, \lambda'}$ em diferentes ordens e obter uma boa aproximação. Portanto, basta substituir a equação (35) na equação (28) para obter a intensidade de difração de fotoelétrons considerando eventos de espalhamentos múltiplos.

No cálculo da intensidade da difração de fotoelétrons, o MSCD inclui algumas correções que devem ser citadas. Efeitos de atenuação na intensidade devido a espalhamentos inelásticos, e devido à vibração térmica, são adicionados ao multiplicar as funções de amplitude de espalhamento por funções exponenciais de decaimento da forma:

$$e^{\left(-\frac{a}{2\lambda E}\right)} \tag{37}$$

$$e^{[-k^2(1-\cos\beta)\sigma_c^2]} \tag{38}$$

onde a exponencial da equação (37) representa a atenuação devido ao espalhamento inelástico, sendo a a distância interatômica e λ_E é o livre caminho médio inelástico como mostrado na Figura 3.9. O valor de λ_E é calculado através da fórmula TPP – 2 de Tanuma, Powell e Penn [83]. Já a exponencial da equação (38) descreve o decaimento devido às vibrações térmicas, e segue o modelo proposto por Kaduwela, Friedman e Fadley [81], onde β é o ângulo mostrado na Figura 3.14, e σ_c^2 é o deslocamento médio quadrático relativo entre os átomos, que depende da temperatura de Debye e da temperatura da amostra no momento da medição.

Um outro efeito que devemos considerar é o fenômeno de refração devido ao potencial interno V_0 que os fotoelétrons sentem ao sair da superfície, que faz com que eles desviem de um ângulo θ um pouco maior do que o esperado, e pode ser visualizado na Figura 3.11. É possível modelar a situação de forma similar à ótica geométrica [84]:

$$\begin{aligned} E_{in} &= E_{out} + V_0 \\ k_{in} \text{sen}(\theta_{in}) &= k_{out} \text{sen}(\theta_{out}) \end{aligned} \quad (39)$$

onde V_0 é o potencial interno, E_{in} e E_{out} são a energia cinética do elétron dentro e fora da amostra, k_{in} e k_{out} são os vetores de onda do elétron dentro e fora da superfície e θ_{in} e θ_{out} são as direções de propagação do elétron dentro e fora da amostra em relação ao eixo normal à superfície. Sabendo que $k = 0.512331\sqrt{E}$ as equações de correção com o potencial interno são:

$$\begin{aligned} k_{in} &= \sqrt{k_{out}^2 + 0.262483V_0} \\ \theta_{in} &= \text{sen}^{-1} \left[\frac{k_{out}}{k_{in}} \text{sen}(\theta_{out}) \right] \end{aligned} \quad (40)$$

e o potencial interno V_0 , na prática, se torna uma das variáveis a ser otimizada, e o valor utilizado é aquele que melhor ajusta os dados experimentais.

Por fim, os sistemas experimentais apresentam resolução angular finita e os cálculos devem considerar essa aceitação angular do analisador. Esse ajuste é feito através de uma média das intensidades calculadas sobre pontos em uma abertura circular centrada

na direção normal à emissão, como mostrado na Figura 3.15. A intensidade é calculada por $I = (2I_a + I_b + I_c + I_d + I_e)/6$, sendo α metade do ângulo de aceitação do analisador. A aceitação utilizada neste trabalho foi de 3° .

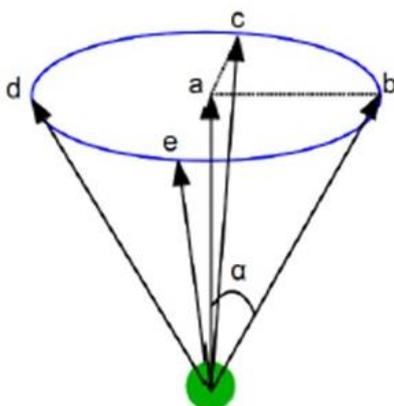


Figura 3.15 – Representação do cone de abertura 2α utilizado para calcular a intensidade de difração com resolução angular no analisador. Adaptado da referência [75].

3.2.5 - Comparação entre experimento e teoria

É extremamente incomum realizar uma comparação direta das intensidades dos dados experimentais e teóricos. Usualmente utiliza-se a quantidade $\chi(\theta, \phi)$ em substituição à intensidade de fotoemissão $I(\theta, \phi)$ da seguinte maneira:

$$\chi(\theta, \phi) = \frac{I(\theta, \phi) - I_0(\theta)}{I_0(\theta)} \quad (41)$$

onde $I_0(\theta)$ é a intensidade média sob todos os ângulos ϕ para um determinado ângulo θ fixo.

O ajuste dos dados de PED é, na prática, um método de tentativa e erro, onde propõe-se uma estrutura inicial cujos resultados são comparados com os dados experimentais e essa estrutura é modificada pelo MSCD de forma controlada, com o intuito de melhorar o ajuste. A estrutura inicial pode ser modelada com base em argumentos de simetria, resultados de outras medidas experimentais como XPS, difração de elétrons de baixa energia (LEED), CTR, refletividade de raios X (XRD) e outros conhecimentos prévios

sobre o sistema estudado. Geralmente, testa-se primeiro a estrutura do volume ou um sistema similar conhecido e, a partir destes, adicionam-se as particularidades do sistema de interesse. Se a simulação ajusta bem os dados experimentais, é razoável dizer que a estrutura simulada representa bem o sistema real que gerou os dados experimentais. Caso contrário, propõe-se uma nova estrutura, até que um bom ajuste seja encontrado. A qualidade do ajuste é avaliada através de um fator de confiabilidade conhecido como fator-R (*Reliability Factor*)[85]. O modelo de fator-R utilizado neste trabalho é definido como:

$$R_a = \frac{\sum_i (\chi_i^e - \chi_i^t)^2}{\sum_i (\chi_i^e)^2 + (\chi_i^t)^2} \quad (42)$$

onde os índices e e t correspondem a experimental e teórico respectivamente, e a soma é realizada sobre todos os pares de ângulos (θ, ϕ) medidos/simulados, ou seja, cada par (θ, ϕ) corresponde a um índice i no somatório. O objetivo é encontrar a estrutura que minimiza R_a , onde $R_a = 0$ indica uma concordância perfeita entre os dados experimentais e teóricos. Valores de R_a da ordem de 0.2 ou abaixo indicam um bom ajuste.

Capítulo 4 - Resultados e discussão

Neste capítulo será feita, inicialmente, uma breve descrição do processo de fabricação das amostras, e em seguida serão mostrados e discutidos os resultados experimentais de CTR obtidos para amostras de grafeno epitaxial sem intercalação e com intercalação de H ou O. E com o objetivo de aprofundar o estudo sobre a estrutura formada na interface após a intercalação com O, serão analisadas medidas de PED apenas deste sistema.

4.1 - Procedimentos de fabricação das amostras

Os resultados que serão discutidos neste trabalho foram obtidos através do estudo de quatro amostras. Uma consistindo apenas em um substrato de 4H-SiC puro, uma monocamada de grafeno epitaxial (similar à estrutura do último painel da Figura 2.3) e duas bicamadas de grafeno, uma com intercalação de H e outra com intercalação de O. Como dito anteriormente, o objetivo é estudar a estrutura da interface da bicamada intercalada com O. As outras amostras, que são estruturas já amplamente estudadas, servirão de referência para a nossa análise. Por simplicidade irei me referir às amostras por (SiC) para o substrato puro, (MLG) para a monocamada de grafeno, (BLH) para a bicamada com intercalação de H e (BLO) para a bicamada com intercalação de O.

Todas as amostras passaram inicialmente por um procedimento de limpeza química com o objetivo de remover impurezas orgânicas da superfície. Nesse processo, os substratos eram mergulhados em um recipiente contendo um solvente e agitados por 10 minutos usando um aparelho de ultrassom. Os solventes utilizados foram n-butila, acetona e álcool isopropílico, nessa ordem. Em seguida os substratos foram aquecidos em um reator indutivo a uma temperatura de 800 °C e pressão de 5×10^{-5} mbar por 10 minutos, com o objetivo de remover qualquer impureza ou restos de solvente que tenham permanecido após a limpeza química. A próxima etapa do processo de preparação é o *H-etching*, com o objetivo de formar os degraus atômica e homogêneos na superfície do SiC, como dito na seção 2.3. O *H-etching* é realizado no mesmo reator indutivo, em uma

atmosfera composta por Ar (95%) e H_2 (5%) a uma pressão de 900 *mbar* e fluxo constante de 500 *sccm*. Nessas condições o substrato é aquecido a 1400 °C por 15 minutos. Mais detalhes sobre esses processos podem ser encontrados em [17,34,35,45].

O crescimento do grafeno epitaxial através da decomposição térmica do SiC ocorreu no reator indutivo utilizado no *H-etching* e desenvolvido especificamente para este tipo de procedimento. Durante o processo mantém-se uma atmosfera de argônio a 900 *mbar* e com fluxo constante de 500 *sccm* por 15 minutos a uma temperatura de 1600 °C [34,45]. A intercalação com H ocorreu no mesmo sistema utilizado para o crescimento das MLGs. Nessa etapa as amostras foram submetidas a uma atmosfera composta de Ar (95%) e H_2 (5%), a uma pressão de 900 *mbar* por uma hora a uma temperatura de 1000 °C. Mais detalhes sobre esse procedimento estão em [28,34]. Todas as amostras de MLG e BLH estudadas neste trabalho foram fabricadas pelo professor Myriano do Departamento de Física da UFMG, em Berlim na Alemanha, em colaboração com o grupo do Dr. João Marcelo Jordão Lopes do *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik*.

A intercalação com O foi realizada em um forno tubular industrial, em uma atmosfera composta de O_2 (95 *sccm*), N_2 (285 *sccm*) e vapor de H_2O adicionado através de um *bubbler* antes da entrada do tubo. A amostra de MLG é inserida no interior do tubo, onde a atmosfera descrita acima era posteriormente estabelecida, e o forno ligado até atingir a temperatura de 600 °C e mantido por 35 minutos. Este procedimento foi baseado nos resultados reportados nas referências [40,49,53,54]. As amostras de BLO estudadas neste trabalho foram intercaladas pelo Dr. Igor Antoniazzi, no Laboratório de Nanomateriais da UFMG [34].

4.2 - Resultados

Nesta seção serão apresentados os resultados das medidas experimentais de CTR e PED obtidos para as amostras. Dados de CTR foram ajustados para os quatro tipos de estrutura, ou seja, 4H-SiC puro, MLG, BLH e BLO, com o intuito de compreender melhor a interface das amostras com intercalação, e comparar os resultados da BLO com as amostras de BLH e MLG cujas estruturas são bem conhecidas. Para aprofundarmos o estudo da interface das amostras de BLO, e caracterizar sua estrutura em detalhes, medidas de PED

também foram analisadas. Os resultados de ambas as técnicas serão apresentados e discutidos nas próximas seções.

4.2.1 - Crystal Truncation Rods

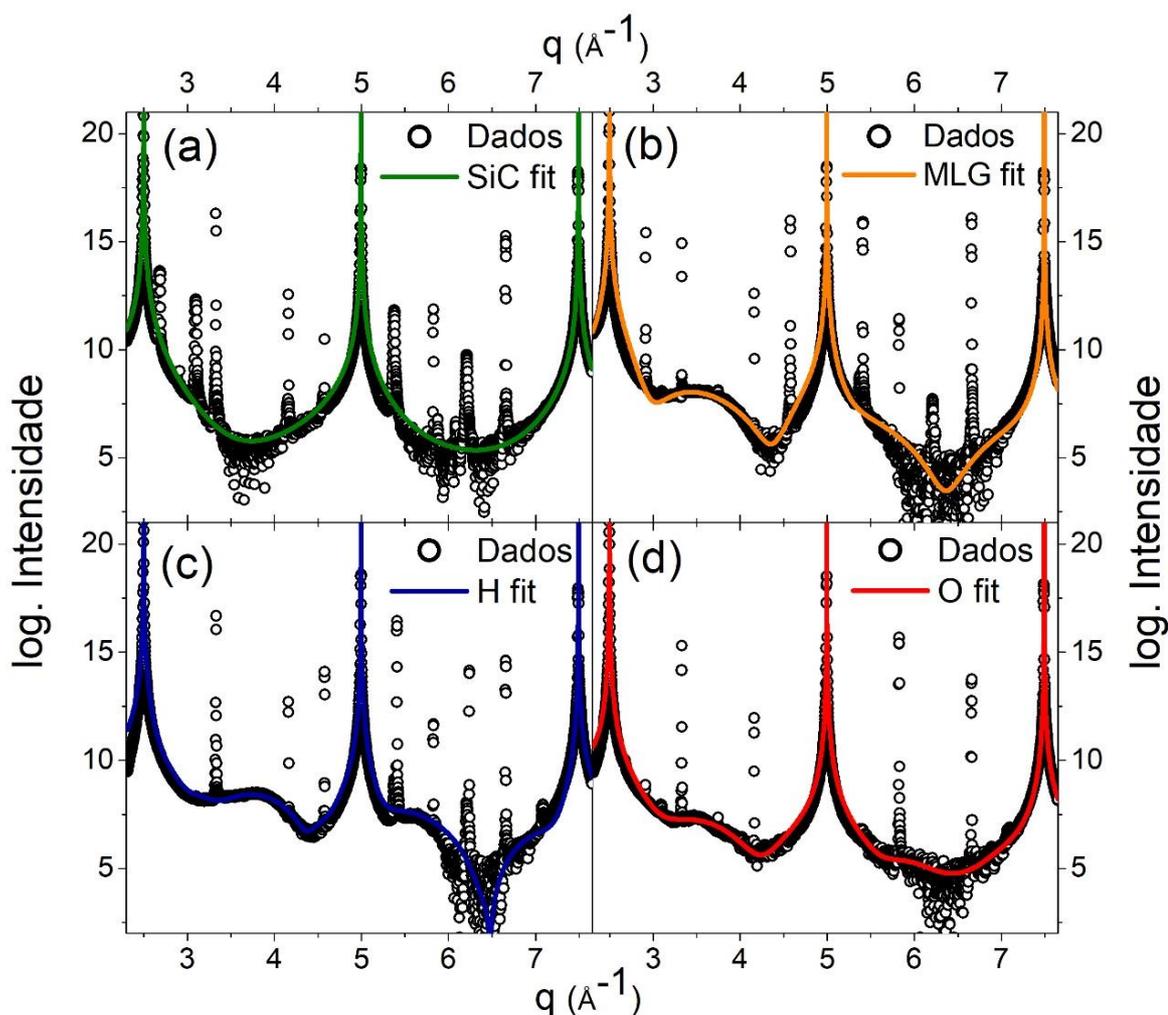


Figura 4.7 - Medidas experimentais de CTR (círculos) e ajustes teóricos (linhas sólidas) obtidos utilizando as equações (15-17). Os painéis mostram os resultados para o (a) substrato de 4H-SiC puro, (b) a monocamada de grafeno, (c) a bicamada de grafeno com intercalação de H e (d) a bicamada de grafeno com intercalação de O. Os picos presentes nas posições 2.5, 5.0 e 7.5 \AA^{-1} correspondem aos índices de Miller (004), (008) e (00 12) respectivamente.

Dados experimentais de CTR foram coletados ao longo da direção 00L, no intervalo que compreende os picos de Bragg referentes aos índices de Miller (004), (008) e (00 12) do substrato de carbeto de silício. Na Figura 4.7 estão os resultados obtidos para o substrato 4H-SiC (a), para a MLG (b), BLH (c) e para a BLO (d). Os dados experimentais estão

representados por círculos pretos, e as simulações para as estruturas que compõem as amostras, baseadas nas equações (15-17) apresentadas na seção 3.1.4, estão representadas pelas linhas sólidas. Os picos estreitos que se encontram entre os picos de Bragg não foram simulados porque ocorrem devido a defeitos de empilhamento do substrato.

Como dito na seção 3.1.4 e ilustrado pela Figura 3.6, ao empilhar diferentes camadas acima do substrato, ou seja, fazer com que a superfície da amostra seja diferente da terminação do substrato, surgem ondulações no padrão de CTR entre os picos referentes as condições de Bragg. Esse fenômeno está claramente presente nos resultados apresentados na Figura 4.7. Apenas o sistema de 4H-SiC puro (Figura 4.7.a) não apresenta ondulações entre os picos no padrão de CTR. Para as amostras de MLG (Figura 4.7.b), BLH (Figura 4.7.c) e BLO (Figura 4.7.d), essas ondulações ocorrem nos intervalos entre os picos (004) e (008) e também entre os picos (008) e (00 12). O método utilizado para simular as curvas será descrito a seguir.

Para simular a MLG (Figura 4.7.b) foi necessário inserir apenas duas camadas compostas por átomos de carbono acima do substrato, uma camada referente a BL e outra referente ao grafeno, e ajustar os parâmetros presentes nas equações (15) e (16). Nas amostras com intercalação de H ou O (Figura 4.7 c-d), o ajuste foi obtido apenas quando consideramos a possibilidade de regiões cristalinas coexistindo com regiões amorfas na interface. Para isso, realizamos a simulação com duas possibilidades para gerar o padrão de difração. Na primeira, todas as regiões da amostra, ou seja, o substrato, a interface com átomos intercalados e as duas camadas de grafeno, contribuem para o padrão. Na segunda, apenas o substrato e a bicamada de grafeno contribuem para o padrão, o que significa que a interface oxidada (BLO) ou passivada com H (BLH) ainda está presente, mas neste caso é amorfa e não contribui para o padrão, já que a medida de CTR é sensível apenas a estruturas com registro cristalino. Ao fazer a média das intensidades obtidas nos dois modelos obtivemos os ajustes mostrados nas Figuras 4.7 (c-d). E utilizando a razão entre as amplitudes dos modelos, calculamos a porcentagem da interface que possui registro cristalino e a porcentagem que é amorfizada. O padrão de CTR do 4H-SiC (Figura 4.7.a) foi o único calculado utilizando apenas a equação (15) e não necessitou da inserção de outras camadas através da equação (16). Os parâmetros utilizados para calcular a amplitude da difração referente ao substrato, através da equação (15), foram os mesmos em todas as

quatro amostras, e os melhores ajustes encontrados utilizaram $\sigma = 0.1 \text{ \AA}$ (rugosidade da superfície do SiC) e $a = 10.063 \text{ \AA}$ (parâmetro de rede do 4H-SiC na direção c).

	Monocamada	Intercalação com H	Intercalação com O
Λ	--	$(78 \pm 3)\%$	$(56 \pm 5)\%$
ζ	--	--	$2.03 (5) \text{ \AA}$
δ	--	$2.90 (3) \text{ \AA}$	$3.35 (4) \text{ \AA}$
Δ	$3.43 (3) \text{ \AA}$	$3.34 (3) \text{ \AA}$	$3.45 (3) \text{ \AA}$
Z_{eff-1}	$0.95 (1)$	$0.78 (2)$	$0.90 (3)$
Z_{eff-2}	$0.98 (2)$	$1.00 (2)$	$1.00(3)$

Tabela 1 - Parâmetros utilizados nos ajustes apresentados na Figura 4.7. Λ é a fração da superfície da interface intercalada com registro cristalino. ζ é a distância entre camadas na região da intercalação (apenas BLO). δ é a distância entre a camada de grafeno de baixo e a superfície da nova interface após a intercalação. Δ é a distância entre as camadas de grafeno (BLH e BLO) ou entre grafeno e BL (apenas MLG). Z_{eff-1} e Z_{eff-2} são parâmetros que controlam o número atômico efetivo, normalizado para uma camada pura de carbono de fator de espalhamento atômico $f(q)$, da BL ou da camada de grafeno de baixo e da camada de grafeno de cima respectivamente.

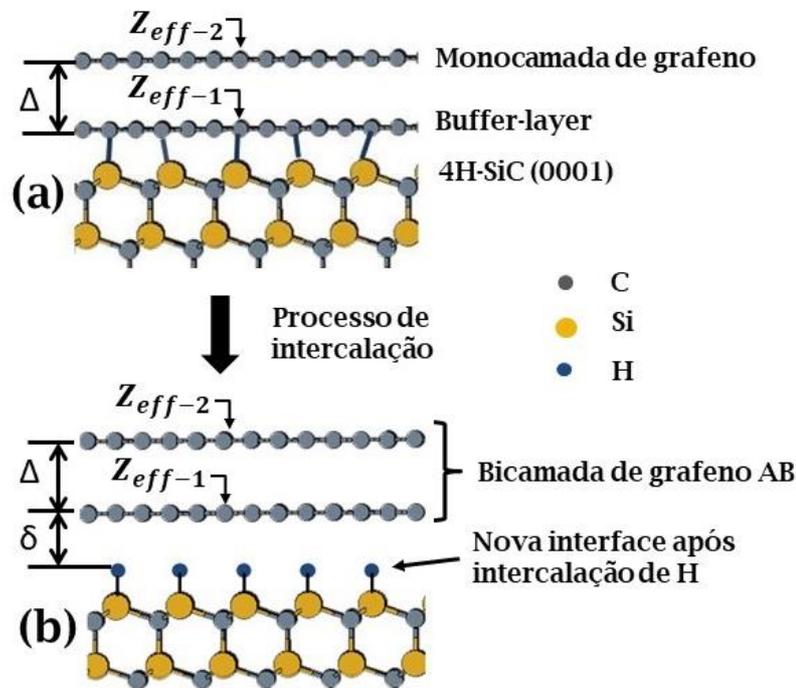


Figura 4.8 - Detalhamento do significado de alguns dos parâmetros apresentados na Tabela 1 para (a) monocamada de grafeno sobre a BL e (b) para um sistema intercalado, neste caso utilizando H como exemplo.

Na Tabela 1 e nas Figuras 4.8 e 4.9 estão detalhados todos os parâmetros utilizados para ajustar as curvas sólidas da Figura 4.7. Λ é a fração da área da interface com registro cristalino, como ilustrado na Figura 4.9 (a-c). Δ é a distância entre as camadas de grafeno nas amostras com intercalação (Figura 4.8.b) e também é a distância entre o grafeno e a BL na MLG (Figura 4.8.a). δ é a distância entre a camada de grafeno de baixo e a superfície da nova interface após a intercalação (Figura 4.8.b). Na interface da bicamada intercalada com O foi necessário considerar duas camadas para se obter o melhor ajuste, e o parâmetro ζ é a distância entre essas camadas (Figura 4.15.a). Z_{eff-1} e Z_{eff-2} representam o número atômico efetivo, mostrado na equação (16), normalizado para uma camada de carbono com fator de espalhamento atômico $f(q)$, da BL (ou da camada de grafeno de baixo) e da camada de grafeno de cima, respectivamente (Figura 4.8).

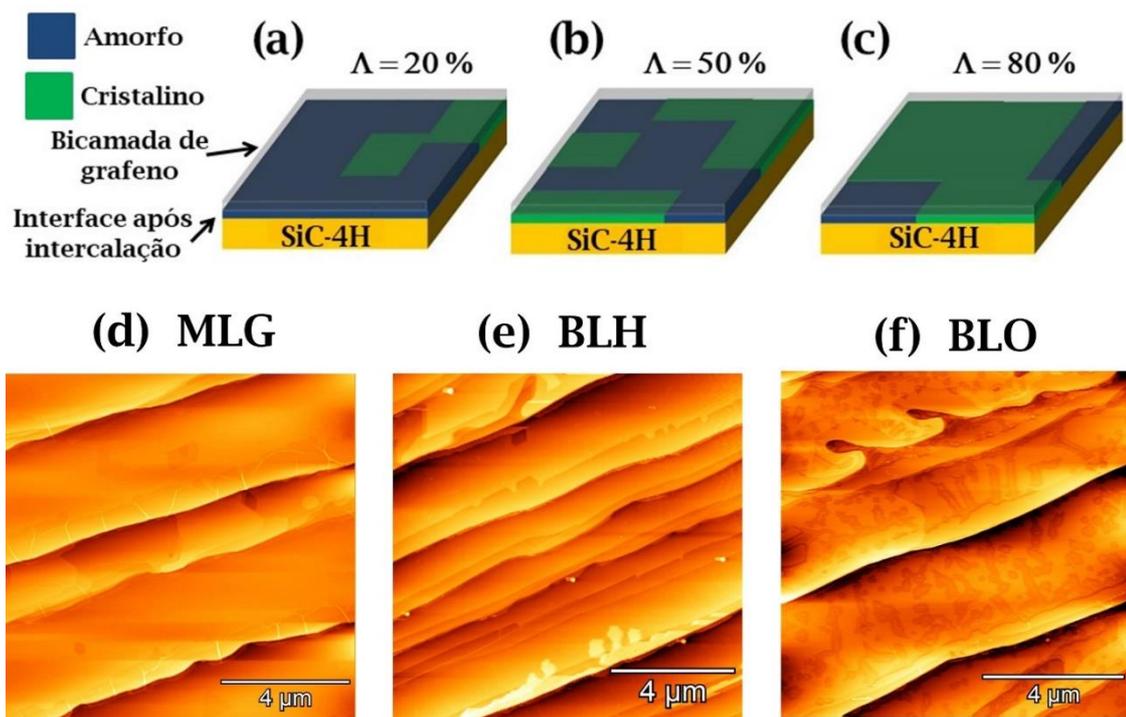


Figura 4.9 - (a - c) diagrama esquemático da estrutura da interface intercalada. Λ é a porcentagem da interface com registro cristalino. Regioes azuis ou verdes representam estruturas amorfas ou cristalinas respectivamente. (a) 20% da interface é cristalina; (b) 50% da interface é cristalina e (c) 80% da interface é cristalina. (d - f) Imagens de microscopia de força atômica da (d) monocamada de grafeno, (e) bicamada com intercalação de H e (f) bicamada com intercalação de O, adaptadas da referência [34].

A Figura 4.9 (d-f) apresenta imagens de microscopia de força atômica (AFM), adaptadas da referência [34], onde podemos observar que existe uma diferença evidente entre a BLH e a BLO. Essa diferença poderia estar associada a possibilidade de o grafeno obtido através da intercalação com O ser muito defeituoso, mas medidas do espectro Raman de ambas as amostras mostram que a bicamada possui de fato uma alta qualidade estrutural [35]. Portanto, a explicação para essa discrepância deve estar relacionada com a configuração estrutural da interface, e de acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, o nível de desordem na interface oxidada é muito elevado ($\Lambda \approx 55\%$) se comparado a interface com H ($\Lambda \approx 80\%$), o que justifica a diferença observada nas imagens de AFM.

Além do baixo valor de Λ encontrado para a BLO, foi possível ajustar os dados experimentais utilizando dois modelos de interface oxidada diferentes. O primeiro considerou a interface contendo apenas uma camada e o segundo considerou duas camadas ricas em oxigênio entre a superfície do SiC e a bicamada de grafeno. O melhor ajuste foi encontrado através de uma combinação linear dos dois modelos, usando uma função de minimização (Figura 4.10). Como dito anteriormente, as medidas de CTR são sensíveis apenas a estruturas com registro cristalino, ou seja, este resultado indica que a interface possui regiões com uma, duas ou nenhuma camada com registro cristalino coexistindo. A equação utilizada para calcular a intensidade como uma combinação linear dos dois modelos foi:

$$I_t = K \cdot I_1 + (1 - K) \cdot I_2 \quad (43)$$

onde I_1 é a intensidade do primeiro modelo, I_2 é a intensidade do segundo e I_t é o resultado da combinação linear dos dois modelos. K é um parâmetro que pode assumir valores entre 0 e 1, onde 0 significa $I_t = I_2$, e 1 significa $I_t = I_1$. A função de minimização, cujo objetivo é encontrar o valor de K correspondente ao melhor ajuste possível dos dados experimentais, foi definida como:

$$R = \frac{\sum(I_e - I_t)^2}{\sum(I_e + I_t)^2} \quad (44)$$

onde I_e é a intensidade dos dados experimentais. O valor mínimo obtido para R representa o melhor ajuste dos dados. Os painéis (a-c) da Figura 4.10 mostram os ajustes obtidos para os dois modelos individualmente, e a melhor combinação linear deles, respectivamente. A

Figura 4.10.d mostra a variação do fator- R da equação (44) em função de K . O melhor ajuste é observado para $K = 0.4$, o que significa que aproximadamente 40% da intensidade total corresponde ao primeiro modelo e 60% corresponde ao segundo, na melhor descrição para os dados experimentais que encontramos.

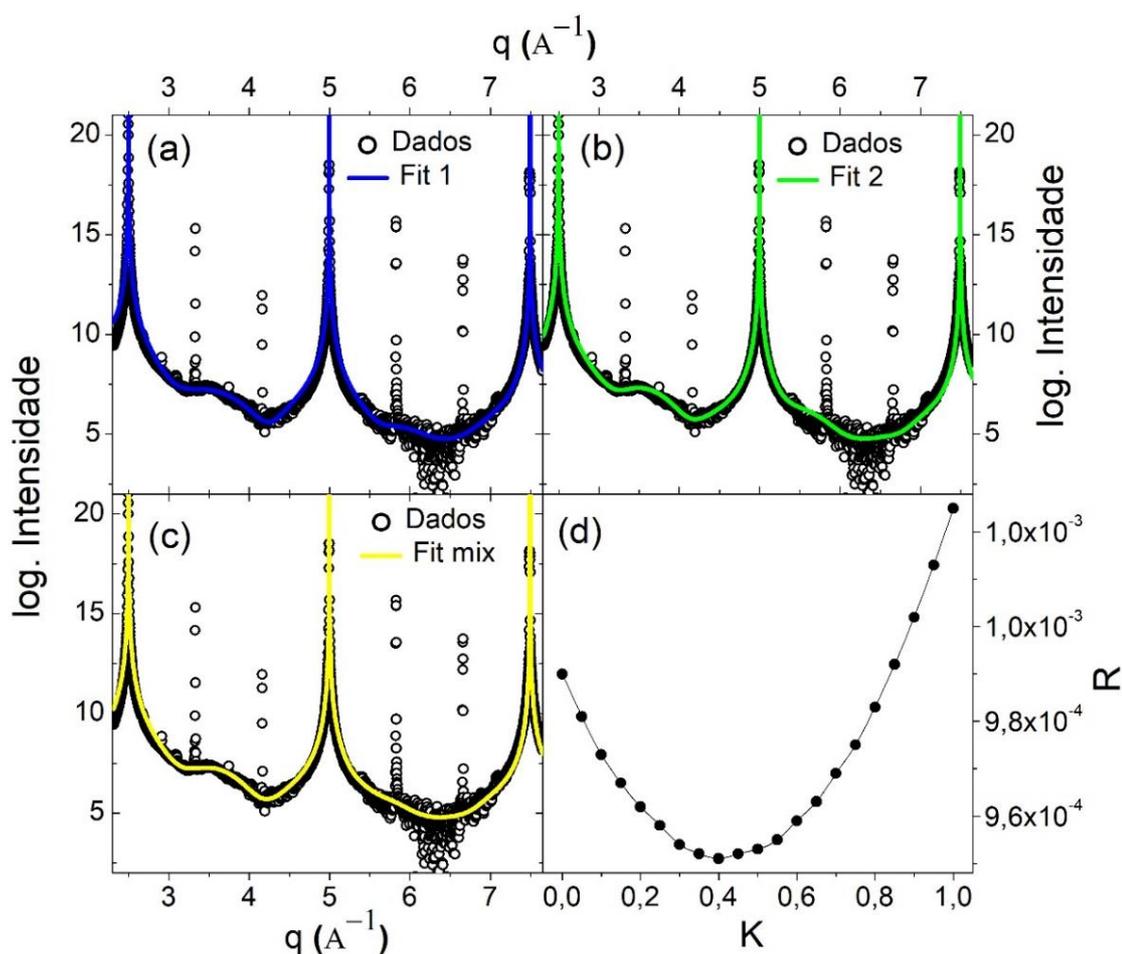


Figura 4.10 – (a-b) padrões simulados para os modelos 1 e 2, respectivamente. (c) melhor ajuste encontrado utilizando a função de minimização. (d) variação do fator- R definido na equação (44) em função do parâmetro K .

4.2.2 - Difração de fotoelétrons

As medidas de PED foram realizadas apenas na BLO com o objetivo de determinar a estrutura química da interface após a intercalação. Foram utilizados fótons com energia fixa em 700 eV, que permitiram coletar fotoelétrons dos níveis de caroço C 1s, Si 2p e O 1s. Como dito na seção 3.2, esta técnica consiste em analisar espectros de XPS em diferentes posições relativas entre a amostra e o detector.

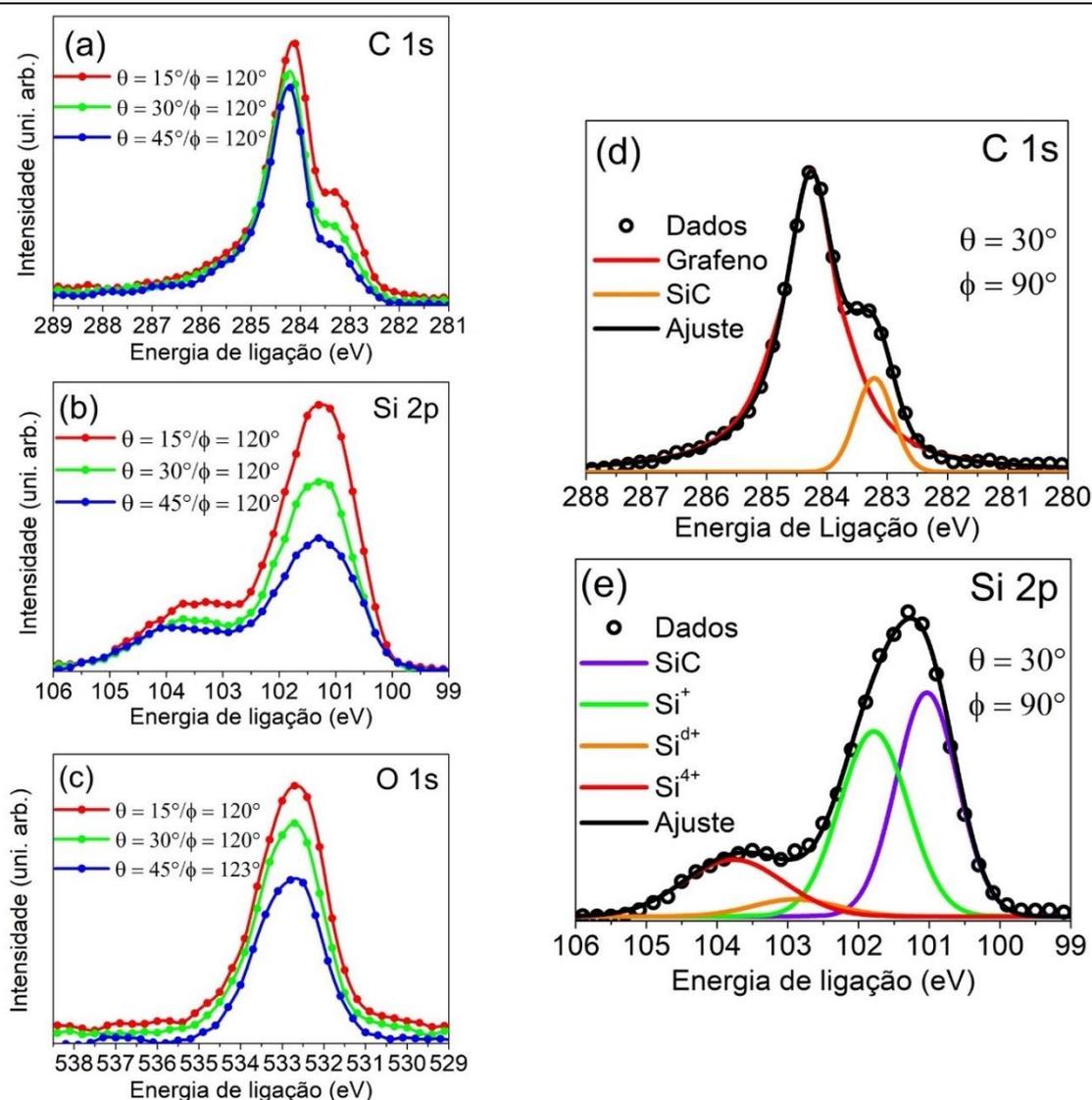


Figura 4.11 – (a-c) Espectros de XPS da BLO para três combinações dos ângulos (θ, ϕ) das componentes correspondentes aos orbitais C 1s, Si 2p e O 1s, respectivamente. As linhas sólidas nos painéis (a-c) são apenas para facilitar a visualização e não representam um ajuste dos dados que estão representados por círculos. (d) Ajuste do orbital 1s do carbono, o pico vermelho corresponde as ligações C-C no grafeno e o pico laranja corresponde as ligações Si-C no SiC. (e) Ajuste do orbital 2p do silício, o pico roxo corresponde as ligações Si-C no SiC e os outros picos correspondem aos estados de oxidação do Si (Si^+, Si^{d+} e Si^{4+}) na interface.

Os painéis (a-c) da Figura 4.11 mostram espectros obtidos para três diferentes pares dos ângulos (θ, ϕ) (definidos na Figura 3.10), para os três elementos emissores citados acima. É interessante notar a queda da intensidade dos espectros para valores elevados do ângulo θ , isso ocorre porque quanto mais rasante for o ângulo, maior será o caminho percorrido pelos fotoelétrons até serem ejetados da superfície da amostra, e com isso a intensidade do sinal será cada vez menor. Este fenômeno é mais intenso nos espectros

do Si (Figura 4.11.b) e do O (Figura 4.11.c), e a razão para isso é que estes átomos se encontram em regiões mais profundas da amostra se comparados aos átomos de C do grafeno, que estão no topo. Esse efeito também ocorre para átomos do mesmo tipo e que se encontram em diferentes ambientes químicos, como o C no grafeno ou no SiC.

Os espectros de XPS para todas as combinações de (θ, ϕ) , como os mostrados nos painéis (a-c) da Figura 4.11, foram ajustados utilizando a combinação de uma Lorentziana e uma Gaussiana para descrever os picos presentes nos espectros. Na Figura 4.11.d está representado o ajuste para um dos espectros do orbital 1s do C. Independente da combinação de ângulos analisada, o ajuste encontrado sempre possui dois picos, um correspondente as ligações C-C no grafeno, cuja energia de ligação é 284.1 eV, e o outro relacionado às ligações Si-C no substrato de SiC, cuja energia de ligação é 283.1 eV. Componentes relativas a BL ou a ligações C-O não foram encontradas, garantindo que a conversão da BL em uma camada de grafeno de fato ocorreu e que o grafeno não possui muitos defeitos. Um estudo detalhado com espectros de XPS de alta resolução dessas amostras se encontra na referência [34].

A Figura 4.11.e mostra o mesmo tipo de resultado descrito anteriormente, mas para o orbital 2p do Si. Neste caso, para todos os pares (θ, ϕ) , o ajuste foi realizado utilizando uma combinação de quatro componentes. A primeira corresponde às ligações Si-C no substrato, com energia de ligação de 100.9 eV, e as outras três são devido a estados de oxidação do Si (Si^+ , Si^{d+} e Si^{4+}) na interface [86,87]. A componente Si^+ , com energia de ligação de 101.5 eV, está relacionada com estruturas do tipo $SiOC_3$, ou seja, o átomo de Si está ligado a três carbonos e um oxigênio. Já a componente Si^{d+} , centrada na energia 102.5 eV, compreende os estados Si^{2+} e Si^{3+} , que não puderam ser separados experimentalmente nas nossas medidas, e ocorrem devido a presença de estruturas do tipo SiO_2C_2 e SiO_3C , respectivamente. No caso Si^{2+} os átomos de silício estão ligados a dois carbonos e dois oxigênios, e no caso da componente Si^{3+} , são três oxigênios e apenas um carbono que estão ligados ao átomo de silício. A componente Si^{4+} é referente a estruturas similares as observadas no dióxido de silício, ou SiO_2 , onde os átomos de Si estão ligados a quatro átomos de oxigênio e a energia de ligação é 103.7 eV.

A oxidação ideal da superfície do SiC já foi estudada e observada experimentalmente em trabalhos anteriores [88]. Para a face (0001) o resultado esperado é

uma estrutura de Si_2O_5 que pode ser entendida como o empilhamento de duas camadas acima da superfície do SiC, como ilustrado na Figura 4.12.b. A primeira camada é composta de átomos de oxigênio que se ligam aos átomos de silício com ligações pendentes da superfície do SiC. Estes átomos de oxigênio também se ligam a átomos de silício localizados imediatamente acima deles, e formam uma “ponte” do tipo Si-O-Si entre uma camada de sílica e a superfície do substrato. A célula unitária da camada de sílica é composta por dois átomos de silício e três átomos de oxigênio formando hexágonos, como mostrado na Figura 4.12.a. Os painéis (a-b) da Figura 4.12 mostram a visão de cima e a visão lateral dessa estrutura, respectivamente. Em uma situação onde este tipo de oxidação acontece, apenas as componentes Si^+ , Si^{4+} e a do SiC *bulk* deveriam aparecer no espectro de XPS. Sendo a Si^+ referente aos átomos de silício da superfície do SiC que estão ligados a três átomos de carbono do interior do substrato e ao átomo de oxigênio que faz parte da ponte Si-O-Si entre a superfície e a camada de sílica (Figura 4.12.b), e a Si^{4+} referente aos átomos de silício da camada de sílica que estão ligados a três oxigênios formando os hexágonos e também ao oxigênio da ponte abaixo deles (Figura 4.12(a-b)).

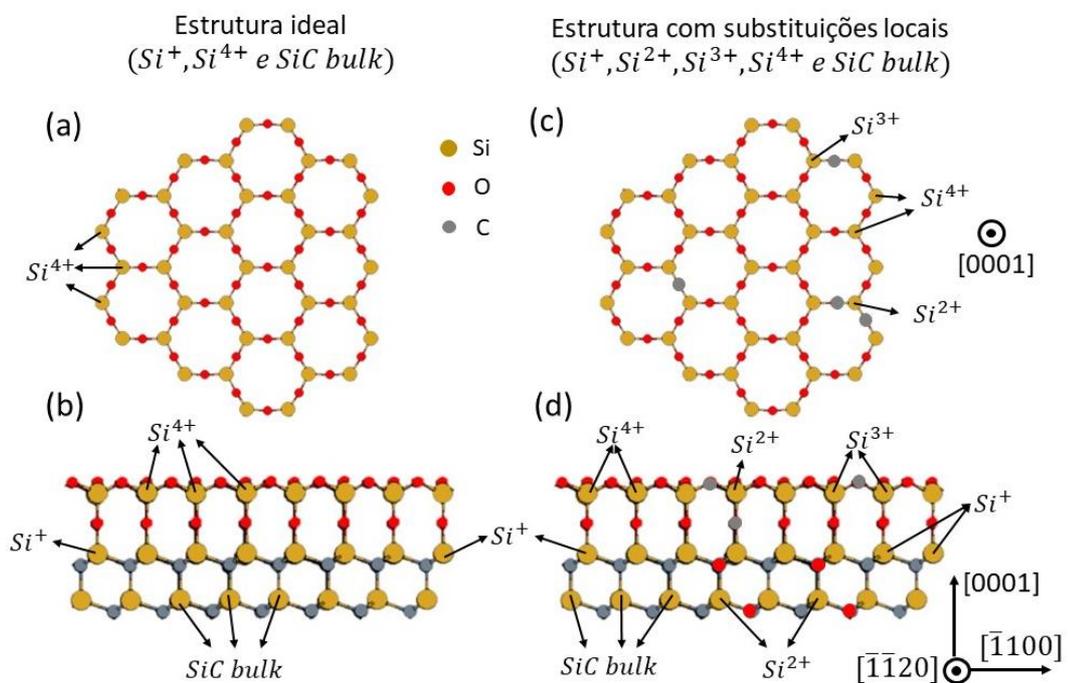


Figura 4.12 – (a-b) Visão de cima e visão lateral da estrutura formada na oxidação ideal do SiC, respectivamente. (c-d) Visão de cima e visão lateral da mesma estrutura de (a-b) mas considerando possíveis trocas de átomos de oxigênio por carbono na interface oxidada ou trocas de átomos de carbono por oxigênio nas camadas mais próximas a superfície do SiC. As setas saindo dos átomos de silício nos quatro painéis indicam a componente do espectro de XPS para a qual estes átomos estão contribuindo.

Como já observado anteriormente [35] e indicado tanto pelas componentes encontradas nos espectros de XPS, quanto pelos resultados de *CTR* apresentados na seção 4.2.1 que mostram um alto nível de desordem na interface, a estrutura formada aqui não pode ser representada simplesmente por este modelo de oxidação ideal. Com o objetivo de contabilizar a componente Si^{d+} , podemos primeiramente considerar que durante o processo térmico que resulta na oxidação da superfície, podem ocorrer tanto substituições locais de átomos de carbono das últimas camadas do substrato por átomos de oxigênio (Figura 4.12.d), quanto substituições locais de átomos de oxigênio da camada de sílica ou da ponte Si-O-Si por átomos de carbono (Figura 4.12(c-d)), e essas duas possibilidades levam ao surgimento de estruturas do tipo SiO_2C_2 (referente a componente de oxidação Si^{2+}) e SiO_3C (referente a componente de oxidação Si^{3+}), como ilustrado na Figura 4.12 (c-d).

É interessante notar que dentre as quatro componentes de oxidação do Si, a componente Si^{4+} , mostrada na Figura 4.11.e em vermelho, possui a menor variação de intensidade para medidas com o ângulo θ elevado. Isso significa que estes fotoelétrons estão, de fato, sendo ejetados de átomos presentes na região mais elevada do óxido, provavelmente logo abaixo da bicamada de grafeno, o que é consistente com os modelos apresentados na Figura 4.12. As componentes Si^+ e Si^{d+} apresentam variações percentualmente similares quando analisamos medidas com θ elevado, sugerindo que essas estruturas estão em profundidades parecidas na amostra, provavelmente concentradas próximo a superfície do substrato e abaixo do topo do óxido. Isso não exclui a possibilidade das substituições locais de átomos de oxigênio por átomos de carbono nos hexágonos que compõem a camada de sílica, apenas indica que as outras possibilidades de substituições atômicas nas camadas mais próximas à superfície do SiC devem ocorrer com maior frequência.

A Figura 4.11.c apresenta três espectros de XPS em diferentes ângulos (θ, ϕ), referentes ao orbital 1s do oxigênio. Uma característica que deve ser citada, é que estes espectros não apresentam as assimetrias presentes tanto nos espectros do carbono quanto do silício. Isso não significa que eles possuam apenas uma componente, e sim que a energia de ligação das componentes relacionadas aos estados de oxidação do Si possuem valores muito próximos no orbital 1s do oxigênio [87]. Por essa razão não foi possível ajustar os dados dos espectros do oxigênio de forma similar aos ajustes apresentados na Figura 4.11

(d-e) para o carbono e o silício, respectivamente. Os ajustes dos dados do oxigênio utilizados na criação do gráfico de PED mostrado na Figura 4.13.g, foram obtidos considerando apenas uma componente ou um pico no espectro, ou seja, é um padrão de difração dos fotoelétrons de todas as componentes do oxigênio juntas.

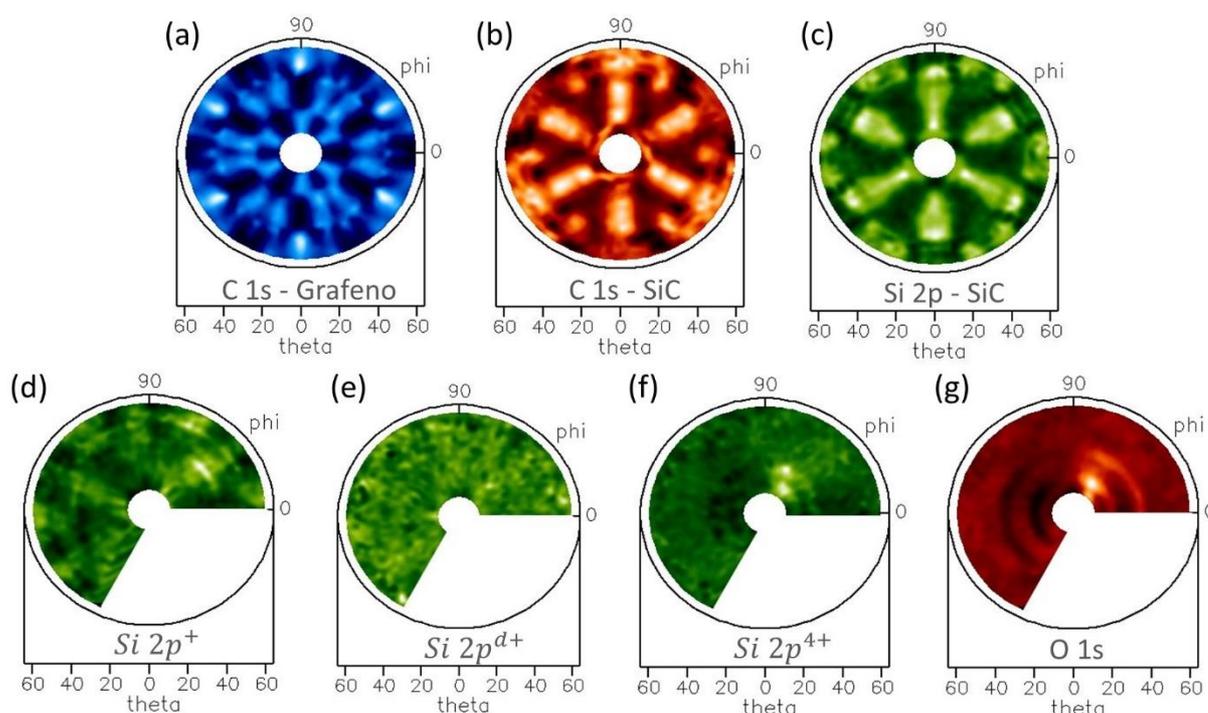


Figura 4.13 – Padrões experimentais de difração de fotoelétrons das componentes (a) C 1s do grafeno, (b) C 1s do SiC, (c) Si 2p do SiC, (d) $Si\ 2p^+$, (e) $Si\ 2p^{d+}$ (que compreende $Si\ 2p^{2+}$ e $Si\ 2p^{3+}$), (f) $Si\ 2p^{4+}$ e (g) O 1s.

O padrão de difração de fotoelétrons, como dito na seção 3.2, consiste em um gráfico para cada componente encontrada nos ajustes dos espectros de XPS, onde para cada posição entre amostras e analisador (definida pelo par (θ, ϕ)) é atribuído um valor. Este valor é definido como a intensidade do sinal, sendo calculado através da área do pico utilizado no ajuste do espectro de XPS. A Figura 4.13 mostra os padrões de difração de fotoelétrons de todas as componentes do carbono e do silício e os dados do oxigênio que não puderam ser separados em componentes.

Os dados de PED mostrados na Figura 4.13 foram coletados em intervalos de $(12^\circ \leq \theta \leq 60^\circ)$ e $(0^\circ \leq \phi \leq 240^\circ)$ utilizando um passo de 3° nos dois ângulos, totalizando 1394 pares (θ, ϕ) para cada componente. Os resultados obtidos para as componentes C 1s do grafeno (Figura 4.13.a), C 1s do SiC (Figura 4.13.b) e Si 2p do SiC

(Figura 4.13.c) apresentaram uma simetria de 120° em ϕ no padrão de PED. Isso ocorre devido à simetria da estrutura cristalina presente na região onde estão os átomos que emitem os fotoelétrons dessas componentes. Por essa razão, estes padrões puderam ser expandidos e apresentados como um círculo fechado ($0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$).

Os resultados de PED das componentes de oxidação do Si (Figura 4.13 (d-f)) e do orbital 1s do O (Figura 4.13.g) não apresentaram nenhum tipo de simetria, como as encontradas nas Figuras 4.13 (a-c), o que indica novamente o alto grau de desordem presente na interface entre a superfície do SiC e a bicamada de grafeno. A componente $Si\ 2p^+$ é a única dessas quatro que apresenta algum tipo de estrutura, mesmo que muito sutil, no padrão de PED. Isso se deve ao fato de que os átomos que emitem estes fotoelétrons, como discutido anteriormente e mostrado na Figura 4.12, estão concentrados na superfície do substrato, ou em suas últimas camadas, e, portanto, ainda carregam um pouco do registro cristalino do SiC.

Já as componentes $Si\ 2p^{4+}$ e O 1s apresentam estruturas circulares para curvas correspondentes a dois dos ângulos θ . Estes “círculos” aparecem devido aos pontos de intensidade muito elevada (pontos muito brilhantes) presentes no início dessas duas curvas, que fazem com que o restante delas apresente um contraste muito grande com as outras curvas do padrão de PED. Os padrões dessas duas componentes não apresentam nenhum outro tipo de estrutura ou simetria. Por fim, o padrão referente a componente $Si\ 2p^{d+}$ também não apresenta nenhum tipo de simetria, e indica que os defeitos responsáveis pelos estados $Si\ 2p^{2+}$ e $Si\ 2p^{3+}$ devem estar nas regiões mais desordenadas da interface.

Os padrões de difração de PED foram comparados com simulações utilizando o pacote MSCD desenvolvido por Chen e Van Hove [78]. A estrutura é determinada através de um procedimento de ajuste, que busca encontrar os valores para um conjunto de parâmetros que minimizam a diferença entre os padrões experimentais e simulados, e a qualidade do ajuste é determinada pelo fator de confiabilidade R_d . Mais detalhes sobre o formalismo utilizado nas simulações e na comparação entre experimento e teoria estão no capítulo 3.

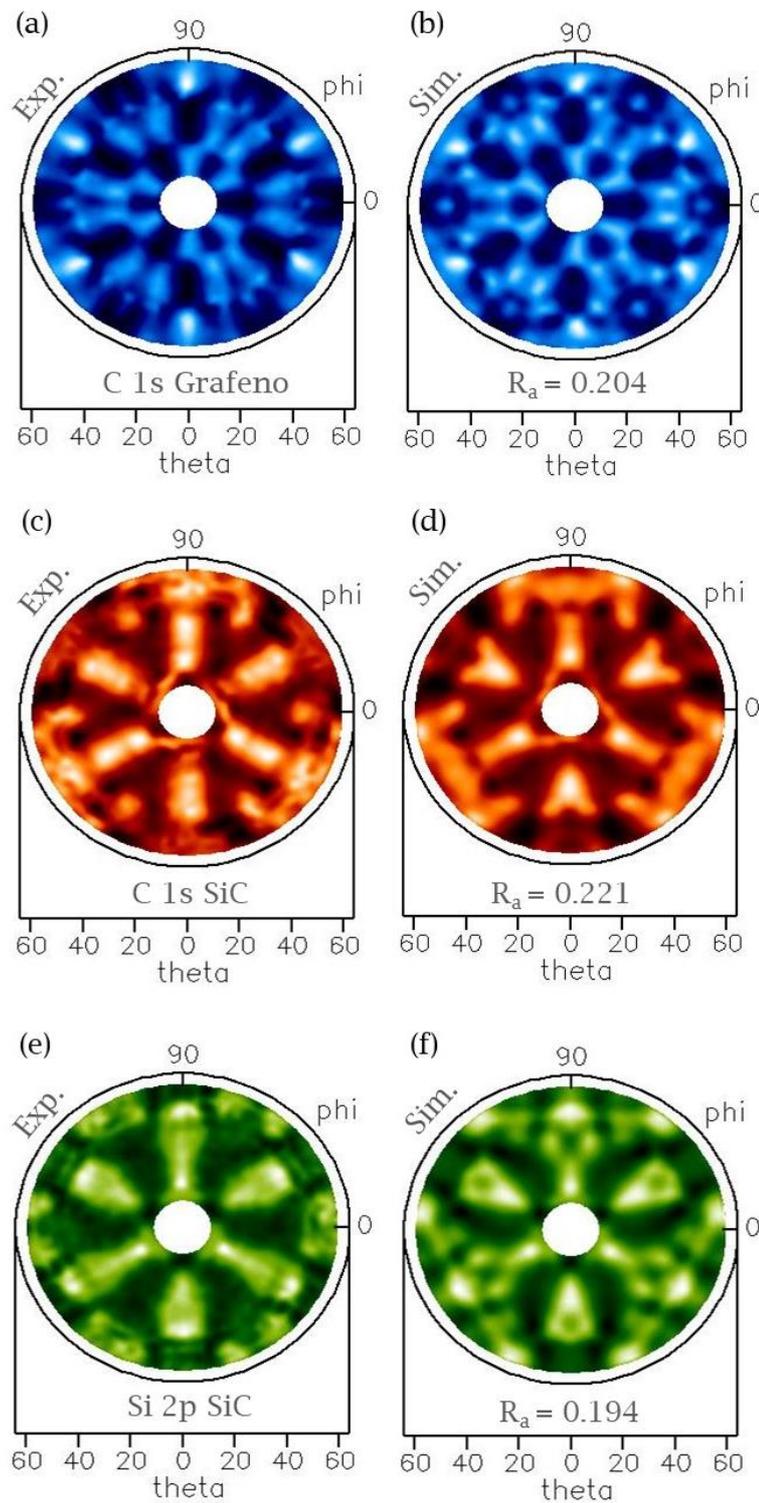


Figura 4.14 – Padrões de difração de fotoelétrons experimentais (coluna da esquerda) e simulados (coluna da direita). (a-b) C 1s da bicamada de grafeno, (c-d) C 1s do SiC e (e-f) Si 2p do SiC.

A Figura 4.14 mostra os padrões de difração de fotoelétrons experimentais (coluna da esquerda) e as melhores simulações (coluna da direita) obtidas após a

minimização do fator R_a para as componentes C 1s da bicamada de grafeno (Figura 4.14 (a-b)), C 1s do SiC (Figura 4.14 (c-d)) e Si 2p do SiC (Figura 4.14 (e-f)). As componentes referentes aos estados de oxidação do Si (Figura 3.13 (d-f)) e do orbital 1s do O (Figura 3.13.g), que não possuem simetrias no padrão de PED e indicam o alto nível de desordem presente na interface, não puderam ser simulados por nossos procedimentos. Pode-se notar pela comparação visual entre os gráficos experimentais e teóricos que o ajuste encontrado foi muito bom, o que é refletido no valor do fator R_a obtido próximo de 0.2 para as três componentes.

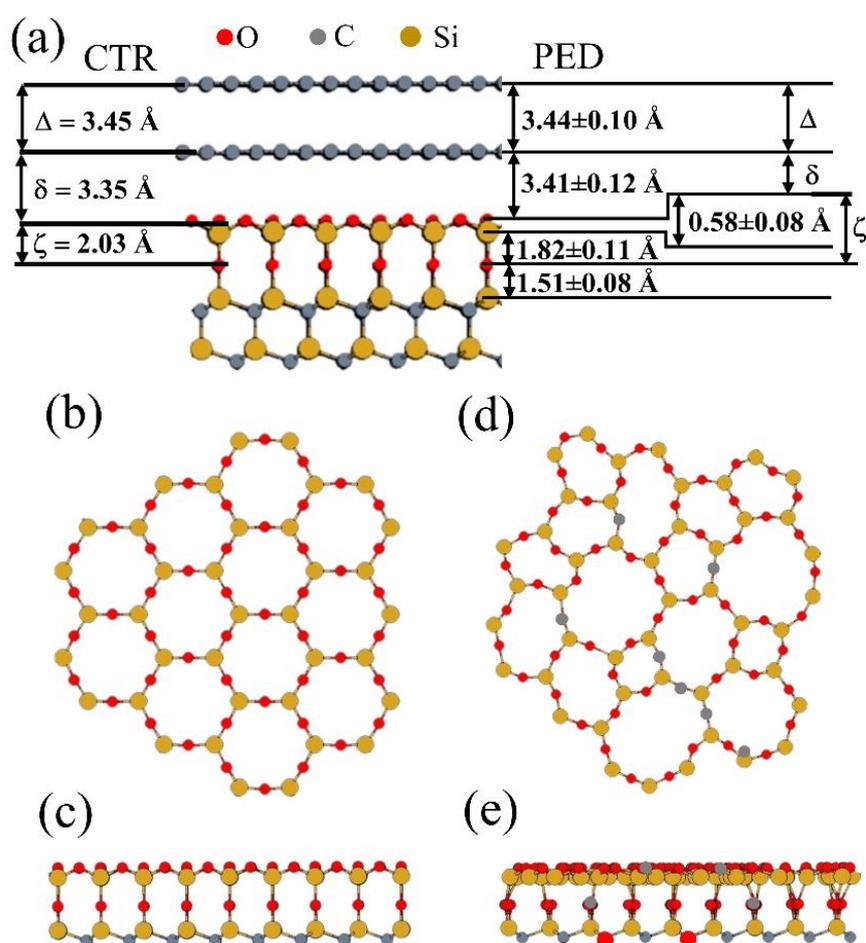


Figura 4.15 – (a) Bicamada de grafeno epitaxial sobre o substrato de 4H-SiC oxidado e as distâncias entre as camadas que melhor ajustaram os dados experimentais de CTR (esquerda) e PED (direita). (b) Visão de cima e (c) visão lateral da estrutura cristalina da interface. (d) Visão de cima e (e) visão lateral da estrutura amorfa utilizada nos ajustes.

Os ajustes mostrados na Figura 4.14 foram encontrados através da combinação linear da intensidade calculada em dois modelos para a estrutura da interface, de forma

similar ao procedimento realizado nos ajustes de CTR. O primeiro modelo considera a interface cristalina com a estrutura igual à mostrada na Figura 4.12 (a-b). Como discutido anteriormente, apenas este modelo não pode descrever os resultados encontrados, especialmente para as componentes da região da interface que neste caso deveriam apresentar estruturas simétricas no padrão de difração de PED. Para isso foi construído um segundo modelo, a partir de estudos sobre a transição da sílica de cristalina para vítrea [89]. Aqui a estrutura da interface não apresenta nenhum tipo de registro cristalino e a probabilidade da existência de defeitos que geram estruturas do tipo SiO_2C_2 (componente Si^{2+}) e SiO_3C (componente Si^{3+}) é muito maior, o que justifica o tipo de resultado obtido para as componentes da interface. Nessa estrutura utilizamos uma distância média de 1.65 Å nas ligações Si-O e não são formados hexágonos regulares como na estrutura cristalina, como mostrado na Figura 4.15.d.

A Figura 4.15 mostra os parâmetros que melhor ajustaram os dados experimentais e a visão de cima e visão lateral dos modelos de interface cristalina (Figura 4.15 (b-c)) e amorfa (Figura 4.15 (d-e)). Vários tipos de defeitos foram considerados na estrutura amorfa da interface, como as substituições de átomos de oxigênio por átomos de carbono na camada de sílica e na ponte Si-O-Si, substituições de átomos de carbono das últimas camadas do substrato por átomos de oxigênio e a existência de vacâncias em diferentes regiões do sistema.

A Figura 4.16 mostra a variação o fator de confiabilidade R_a em função do peso dado a cada tipo de estrutura na interface para as três componentes resolvidas na Figura 4.14. Sabendo que, quanto menor for o valor de R_a melhor será o ajuste, pode-se observar que o valor mínimo obtido tanto para a componente C 1s quanto Si 2p do SiC, cujos fotoelétrons precisam atravessar a interface antes de atingir o analisador, ocorrem apenas quando consideramos a coexistência das fases amorfa e cristalina na interface. Para a componente C 1s do SiC esse mínimo ocorre para uma interface com ~ 58% de registro cristalino, e para a componente Si 2p do SiC o mínimo é obtido com ~ 73%. Os fotoelétrons provenientes dos átomos de carbono do grafeno, que estão acima da superfície oxidada do SiC, não são sensíveis a essa mudança na interface e por isso o fator de confiabilidade associado a essa componente não apresenta variações na Figura 4.16.

Os melhores parâmetros de rede no plano que ajustaram os dados experimentais foram 2.46 Å para as camadas de grafeno, 3.08 Å para o SiC e 5.34 Å para a camada cristalina de sílica. Estes valores concordam bem com o que já foi encontrado na literatura [22,88].

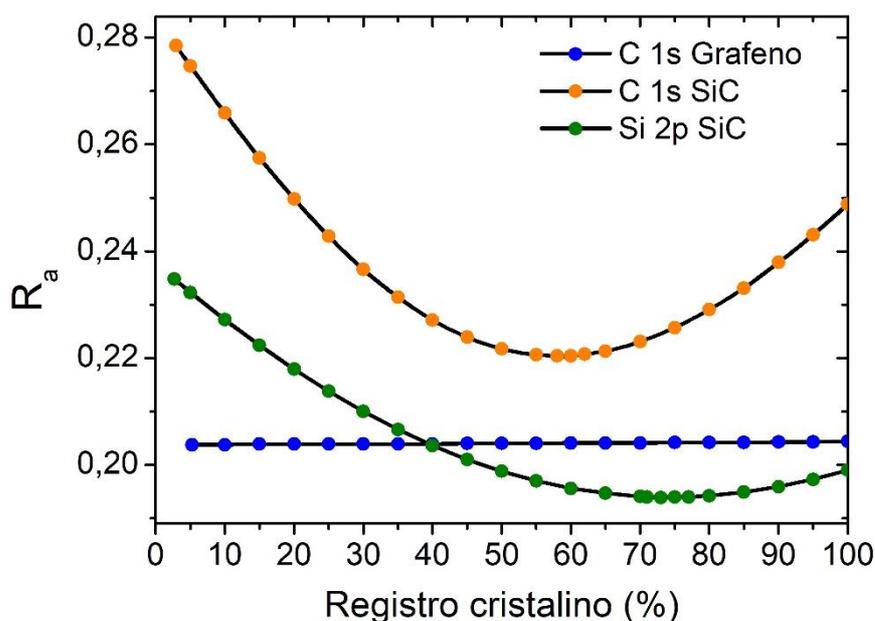


Figura 4.16 – Variação do fator R_a em função da porcentagem da interface com registro cristalino para as componentes C 1s do grafeno e C 1s e Si 2p do SiC.

4.3 - Discussão

A partir dos resultados de CTR apresentados na Tabela 1, pode-se notar que a distância entre as camadas de grafeno Δ é similar à distância entre a superfície da interface intercalada e a camada de grafeno de baixo δ . Valores um pouco menores são reportados para a BLH, com $\delta = 2.90$ Å e $\Delta = 3.35$ Å, o que está de acordo com valores previamente observados para este tipo de sistema [30,35]. Para a MLG foi encontrado $\Delta = 3.43$ Å, e para a BLO $\delta = 3.35$ Å e $\Delta = 3.45$ Å, resultados similares ao que já foi reportado na literatura [22,35,90]. Apenas na intercalação com O foram utilizadas duas camadas na região da interface, e $\zeta = 2.03$ Å é a distância que separa essas camadas. Este resultado está de acordo com estudos anteriores sobre a oxidação da superfície do SiC [88,89,91], que observam a formação de estruturas similares às mostradas na Figura 4.15 (b-c).

Os resultados mostrados na Figura 4.15.a para a BLO, obtidos através das simulações de PED, apontam para a existência de uma bicamada de grafeno com empilhamento do tipo AB, de boa qualidade estrutural e desacoplada do substrato devido a interface intercalada com oxigênio. As distâncias entre as camadas de grafeno, 3.44 Å, e entre a superfície da interface e a camada de grafeno de baixo, 3.41 Å, estão de acordo com os resultados encontrados por CTR apresentados na Tabela 1, e com resultados de refletividade de raios-x anteriores [35]. O modelo utilizado nos ajustes de PED e mostrado na Figura 4.15 também utiliza duas camadas na região do óxido. A primeira é composta por duas redes hexagonais, uma contendo átomos de silício e a outra contendo átomos de oxigênio, e separadas na direção vertical por uma distância de 0.58 Å. Já a segunda camada é composta apenas por átomos de oxigênio, organizados também de forma hexagonal e a 1.82 Å abaixo da primeira camada, o que está de acordo com as medidas de CTR onde a separação entre essas camadas é de 2.03 Å.

Uma outra grande diferença nos parâmetros de ajuste de CTR da Tabela 1 está nos valores do número atômico efetivo (normalizado para uma camada pura de C). A camada superior nas três amostras onde ocorreu crescimento de grafeno (monocamada na MLG e camada de cima na BLO e BLH), apresentam um número atômico efetivo próximo de 1, o que indica uma composição puramente de C e uma baixa densidade de defeitos. Já as camadas de carbono que estão abaixo da camada de cima (*Buffer-layer* na MLG e camada de grafeno de baixo na BLO e BLH) apresentaram valores abaixo de um para esse parâmetro. Das três, a *buffer-layer* é a que apresenta o valor mais próximo de um, sendo 0.95 (1), o que está de acordo com o esperado para a qualidade deste tipo de amostra e para a dinâmica do crescimento do grafeno. Após a intercalação com O, a camada de grafeno de baixo apresenta uma leve redução no número atômico efetivo para 0.90 (3), indicando que o processo induz uma pequena quantidade de defeitos nessa camada, mas a amostra ainda possui uma alta qualidade estrutural como reportado na literatura [26,35]. A intercalação com H é a que induz a maior quantidade de defeitos na camada de grafeno de baixo de acordo com os resultados reportados na Tabela 1, onde o número atômico efetivo sofre uma redução para 0.78 (2), indicando a possibilidade de um número maior de átomos de C faltantes. Este resultado está dentro do esperado ao considerar as medidas de

espectroscopia Raman dessas amostras, onde o pico relacionado aos defeitos (pico D) apresenta uma intensidade maior para a BLH em relação a BLO [35].

A fração da interface com registro cristalino, denotado por Λ na Tabela 1, pode ser explicada da seguinte maneira. O processo de intercalação com H produz uma interface onde 78% da região apresenta registro cristalino com o substrato. Isso indica que o restante da interface está amorfizada ou com átomos de H faltantes. Já o processo de intercalação com O resulta em uma interface onde apenas 56% da região intercalada apresenta registro cristalino. Isso indica que uma fração maior da interface pode ser amorfa, com a formação de estruturas de oxycarbeto de silício (SiO_xC_y), com a coexistência de fases amorfas e cristalinas e a possibilidade de vacâncias. A existência dos estados de oxidação responsáveis por essas estruturas também foi observada nos dados de PED, com as componentes Si^{2+} e Si^{3+} que estão presentes em todos os espectros do orbital 2p do Si. Este resultado referente à fração da interface amorfa obtido por CTR foi confirmado por resultados similares encontrados pela técnica de PED, como mostrado na Figura 4.16, onde o valor mínimo do fator-R para as componentes C 1s e Si 2p do SiC ocorrem quando apenas uma fração da interface possui registro cristalino com o substrato. As medidas do orbital C 1s indicam que a fração da estrutura com registro cristalino corresponde a 58%, e para o orbital Si 2p a fração é de 73%. A diferença entre estes valores pode ser entendida da seguinte maneira. Devemos primeiramente considerar que a energia de ligação destes orbitais é de 283.1 eV para C 1s e 100.8 eV para Si 2p. Como ambas as componentes foram medidas com fótons de mesma energia, os fotoelétrons do orbital C 1s são mais sensíveis à estrutura da interface porque a sua energia cinética está em um regime onde espalhamentos múltiplos são mais prováveis de ocorrer em comparação aos fotoelétrons do orbital Si 2p [72]. Portanto, o valor real da fração da interface com registro cristalino deve ser mais próximo de 58% do que de 73%, o que é consistente com os resultados das medidas de CTR. Este cenário estrutural concorda com a alta densidade de defeitos encontrados na interface oxidada, onde medidas de STS revelaram a existência de uma alta densidade de estados próxima ao nível de Fermi, que são atribuídos aos oxycarbeto de silício. Os estados eletrônicos associados a estes defeitos são considerados como os principais responsáveis pela baixa mobilidade eletrônica medida em amostras com intercalação de oxigênio [35].

Capítulo 5 - Conclusão

Neste trabalho foram utilizadas duas técnicas experimentais com o objetivo de estudar em detalhes a estrutura formada na interface Grafeno/SiC após a intercalação com hidrogênio ou oxigênio e relacionar os resultados com as diferentes propriedades eletrônicas que estes sistemas apresentam após o processo de intercalação. Medidas de CTR indicam que em ambos os tipos de intercalação, o resultado obtido é uma bicamada de grafeno com empilhamento AB desacoplada do substrato, mas a estrutura da interface é mais complexa ao utilizar átomos de oxigênio, o que é um indício da relação entre as características da interface e as propriedades eletrônicas pobres encontradas para este tipo de sistema. Os resultados obtidos de PED e CTR indicam que a intercalação com oxigênio de fato produz uma interface com alto grau de desordem, sendo composta pela coexistência de fases amorfa (~40%) e cristalina (~60%). A existência desse nível de desordem, associado às regiões amorfas, está de acordo com as flutuações encontradas para a estrutura da interface oxidada, onde substituições de átomos de carbono por átomos de oxigênio nas camadas superiores do substrato, ou de átomos de oxigênio por átomos de carbono na região do óxido, formando as estruturas oxidadas da forma SiO_xC_y são mais prováveis de acontecer. Portanto, este resultado explica a alta densidade desses tipos de defeitos reportados em um estudo anterior e que foram consideradas como o principal fator para a redução da mobilidade eletrônica em amostras com intercalação de oxigênio [35].

Referências

- [1] T.O. Wehling, S. Yuan, A.I. Lichtenstein, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, Resonant scattering by realistic impurities in graphene, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 056802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.056802>.
- [2] M. Yankowitz, J. Xue, D. Cormode, J.D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, P. Jacquod, B.J. Leroy, Emergence of superlattice Dirac points in graphene on hexagonal boron nitride, *Nat. Phys.* 8 (2012) 382. <https://doi.org/10.1038/nphys2272>.
- [3] R. Ribeiro-Palau, C. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Hone, C.R. Dean, Twistable electronics with dynamically rotatable heterostructures, *Science* 361 (2018) 690. <https://doi.org/10.1126/science.aat6981>.
- [4] A.S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L.A. Ponomarenko, P. Blake, K.S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A.K. Geim, Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature, *Nano Lett.* 11 (2011) 2396. <https://doi.org/10.1021/nl200758b>.
- [5] C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K.L. Shepard, J. Hone, Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 722. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.172>.
- [6] J.H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M.S. Fuhrer, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 206. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.58>.
- [7] K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A.H. Castro Neto, 2D materials and van der Waals heterostructures, *Science* 353 (2016) aac9439. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAC9439>.
- [8] P. Solís-Fernández, M. Bissett, H. Ago, Synthesis, structure and applications of graphene-based 2D heterostructures, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 4572. <https://doi.org/10.1039/C7CS00160F>.
- [9] S. Carr, D. Massatt, S. Fang, P. Cazeaux, M. Luskin, E. Kaxiras, Twistronics: Manipulating the electronic properties of two-dimensional layered structures through their twist angle, *Phys. Rev. B.* 95 (2017) 075420. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.95.075420>.
- [10] M. Brzhezinskaya, O. Kononenko, V. Matveev, A. Zotov, I.I. Khodos, V. Levashov, V. Volkov, S.I. Bozhko, S. V. Chekmazov, D. Roshchupkin, Engineering of Numerous Moiré Superlattices in Twisted Multilayer Graphene for Twistronics and Straintronics Applications, *ACS Nano.* 15 (2021) 12358. <https://doi.org/10.1021/ACSNANO.1C04286>.
- [11] Y. Yang, J. Li, J. Yin, S. Xu, C. Mullan, T. Taniguchi, K. Watanabe, A.K. Geim, K.S. Novoselov, A. Mishchenko, In situ manipulation of van der Waals heterostructures for twistronics, *Sci. Adv.* 6 (2020) eabd3655. <https://doi.org/10.1126/SCIADV.ABD3655>.
- [12] C. Virojanadara, M. Syväjarvi, R. Yakimova, L.I. Johansson, A.A. Zakharov, T. Balasubramanian, Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC(0001), *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 245403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.245403>.

- [13] C. Virojanadara, R. Yakimova, J.R. Osiecki, M. Syväjärvi, R.I.G. Uhrberg, L.I. Johansson, A.A. Zakharov, Substrate orientation: A way towards higher quality monolayer graphene growth on 6H-SiC(0 0 0 1), *Surf. Sci.* 603 (2009) L87. <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2009.05.005>.
- [14] C. Virojanadara, R. Yakimova, A.A. Zakharov, L.I. Johansson, Large homogeneous mono-/bi-layer graphene on 6H-SiC(0 0 0 1) and buffer layer elimination, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010) 374010. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/37/374010>.
- [15] C. Virojanadara, A.A. Zakharov, R. Yakimova, L.I. Johansson, Buffer layer free large area bi-layer graphene on SiC(0 0 0 1), *Surf. Sci.* 604 (2010) L4. <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2009.11.011>.
- [16] J. Hass, W.A. De Heer, E.H. Conrad, The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008) 323202. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/32/323202>.
- [17] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Röhrle, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nat. Mater.* 8 (2009) 203. <https://doi.org/10.1038/nmat2382>.
- [18] M. Cheli, P. Michetti, G. Iannaccone, Model and performance evaluation of field-effect transistors based on epitaxial graphene on SiC, *IEEE Trans. Electron Devices.* 57 (2009) 1936. <https://doi.org/10.1109/TED.2010.2051487>.
- [19] J. Kedzierski, P.L. Hsu, P. Healey, P.W. Wyatt, C.L. Keast, M. Sprinkle, C. Berger, W.A. de Heer, Epitaxial graphene transistors on SiC substrates, *IEEE Trans. Electron Devices.* 55 (2008) 2078. <https://doi.org/10.1109/TED.2008.926593>.
- [20] S.Y. Zhou, G.H. Gweon, A. V. Fedorov, P.N. First, W.A. De Heer, D.H. Lee, F. Guinea, A.H. Castro Neto, A. Lanzara, Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 770. <https://doi.org/10.1038/NMAT2003>.
- [21] K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, J.D. Riley, Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 155303. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.77.155303>.
- [22] L.H. De Lima, A. De Siervo, R. Landers, G.A. Viana, A.M.B. Goncalves, R.G. Lacerda, P. Häberle, Atomic surface structure of graphene and its buffer layer on SiC(0001): A chemical-specific photoelectron diffraction approach, *Phys. Rev. B.* 87 (2013) 081403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.081403>.
- [23] K. Lee, S. Kim, M.S. Points, T.E. Beechem, T. Ohta, E. Tutuc, Magnetotransport properties of quasi-free-standing epitaxial graphene bilayer on SiC: Evidence for Bernal stacking, *Nano Lett.* 11 (2011) 3624. <https://doi.org/10.1021/NL201430A>.
- [24] K. V. Emtsev, A.A. Zakharov, C. Coletti, S. Forti, U. Starke, Ambipolar doping in quasifree epitaxial graphene on SiC(0001) controlled by Ge intercalation, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 125423. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.84.125423>.
- [25] S. Oida, F.R. McFeely, J.B. Hannon, R.M. Tromp, M. Copel, Z. Chen, Y. Sun, D.B. Farmer, J. Yurkas, Decoupling graphene from SiC(0001) via oxidation, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 041411. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.82.041411>.
- [26] M.H. Oliveira Jr., T. Schumann, F. Fromm, R. Koch, M. Ostler, M. Ramsteiner, T. Seyller, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Formation of high-quality quasi-free-standing bilayer graphene on SiC(0 0 0 1) by oxygen intercalation upon annealing in air, *Carbon* 52 (2013) 83. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2012.09.008>.
- [27] M. Ostler, F. Fromm, R.J. Koch, P. Wehrfritz, F. Speck, H. Vita, S. Böttcher, K. Horn, T.

- Seyller, Buffer layer free graphene on SiC(0 0 0 1) via interface oxidation in water vapor, *Carbon* 70 (2014) 258. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2014.01.004>.
- [28] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A.A. Zakharov, U. Starke, Quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC obtained by hydrogen intercalation, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 246804. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.246804>.
- [29] C. Xia, S. Watcharinyanon, A.A. Zakharov, R. Yakimova, L. Hultman, L.I. Johansson, C. Virojanadara, Si intercalation/deintercalation of graphene on 6H-SiC(0001), *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 045418. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.85.045418>.
- [30] J.D. Emery, V.H. Wheeler, J.E. Johns, M.E. McBriarty, B. Detlefs, M.C. Hersam, D. Kurt Gaskill, M.J. Bedzyk, Structural consequences of hydrogen intercalation of epitaxial graphene on SiC(0001), *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 161602. <https://doi.org/10.1063/1.4899142>.
- [31] E. Pallecchi, F. Lafont, V. Cavaliere, F. Schopfer, D. Mailly, W. Poirier, A. Ouerghi, High Electron Mobility in Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) via post-growth annealing under hydrogen, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4558. <https://doi.org/10.1038/srep04558>.
- [32] I. Miccoli, J. Aprojanz, J. Baringhaus, T. Lichtenstein, L.A. Galves, J.M.J. Lopes, C. Tegenkamp, Quasi-free-standing bilayer graphene nanoribbons probed by electronic transport, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 051601. <https://doi.org/10.1063/1.4975205>.
- [33] K.S. Kim, G.H. Park, H. Fukidome, S. Takashi, I. Takushi, K. Fumio, M. Iwao, M. Suemitsu, A table-top formation of bilayer quasi-free-standing epitaxial-graphene on SiC(0001) by microwave annealing in air, *Carbon* 130 (2018) 792. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2018.01.074>.
- [34] I. de S.L. Antoniazzi, Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Bicamadas de Grafeno Epitaxial e Nanoestruturas do Isolante Topológico Bi₂Se₃, Tese de Doutorado, UFMG, 2020. <http://hdl.handle.net/1843/34999>.
- [35] I. Antoniazzi, T. Chagas, M.J.S. Matos, L.A.B. Marçal, E.A. Soares, M.S.C. Mazzoni, R.H. Miwa, J.M.J. Lopes, Â. Malachias, R. Magalhães-Paniago, M.H. Oliveira Jr., Oxygen intercalated graphene on SiC(0001): Multiphase SiO_x layer formation and its influence on graphene electronic properties, *Carbon* 167 (2020) 746. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.064>.
- [36] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (1998). <https://doi.org/10.1142/P080>.
- [37] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 109. <https://doi.org/10.1103/REVMODPHYS.81.109>.
- [38] K.S. Novoselov, V.I. Fal'Ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nat.* 490 (2012) 192. <https://doi.org/10.1038/nature11458>.
- [39] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science* 324 (2009) 1312. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1171245>.
- [40] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1102896>.
- [41] K.S. Novoselov, V.I. Fal'Ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nat.* 490 (2012) 192. <https://doi.org/10.1038/nature11458>.
- [42] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer,

- Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* 146 (2008) 351. <https://doi.org/10.1016/J.SSC.2008.02.024>.
- [43] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J.Y. Choi, B.H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nat.* 457 (2009) 706. <https://doi.org/10.1038/nature07719>.
- [44] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science.* 324 (2009) 1312. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1171245>.
- [45] M.H. Oliveira Jr., T. Schumann, M. Ramsteiner, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Influence of the silicon carbide surface morphology on the epitaxial graphene formation, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 2012. <https://doi.org/10.1063/1.3638058>.
- [46] C. Riedl, C. Coletti, U. Starke, Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC (0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation, *J. Phys. D Appl. Phys.* 43 (2010) 374009. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/37/374009>.
- [47] J.W. Palmour, C.H. Carter, C.E. Weitzel, K.J. Nordquist, High Power and High Frequency Silicon Carbide Devices, *MRS Online Proc. Libr.* 339 (1994) 133. <https://doi.org/10.1557/PROC-339-133>.
- [48] A. Nakajima, H. Yokoya, Y. Furukawa, H. Yonezu, Step control of vicinal 6H-SiC(0001) surface by H₂ etching, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 104919. <https://doi.org/10.1063/1.1901838>.
- [49] M.H. Oliveira Jr., J.M.J. Lopes, T. Schumann, L.A. Galves, M. Ramsteiner, K. Berlin, A. Trampert, H. Riechert, Synthesis of quasi-free-standing bilayer graphene nanoribbons on SiC surfaces, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7632. <https://doi.org/10.1038/ncomms8632>.
- [50] F. Fromm, M.H. Oliveira, A. Molina-Sánchez, M. Hundhausen, J.M.J. Lopes, H. Riechert, L. Wirtz, T. Seyller, Contribution of the buffer layer to the Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC(0001), *New J. Phys.* 15 (2013) 043031. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/4/043031>.
- [51] J. Ristein, S. Mammadov, T. Seyller, Origin of doping in quasi-free-standing graphene on silicon carbide, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 246104. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.108.246104>.
- [52] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E.Y. Andrei, Approaching ballistic transport in suspended graphene, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 491. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.199>.
- [53] S. Mammadov, J. Ristein, R.J. Koch, M. Ostler, C. Raidel, M. Wanke, R. Vasiliauskas, R. Yakimova, T. Seyller, Polarization doping of graphene on silicon carbide, *2D Mater.* 1 (2014) 035003. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/1/3/035003>.
- [54] S. V. Kopylov, A. Tzalenchuk, S. Kubatkin, V.I. Fal'ko, Charge transfer between epitaxial graphene and silicon carbide, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 112109. <https://doi.org/10.1063/1.3487782>.
- [55] N. Briggs, Z.M. Gebeyehu, A. Vera, T. Zhao, K. Wang, A. De La Fuente Duran, B. Bersch, T. Bowen, K.L. Knappenberger, J.A. Robinson, Epitaxial graphene/silicon carbide intercalation: a minireview on graphene modulation and unique 2D materials, *Nanoscale.* 11 (2019) 15440. <https://doi.org/10.1039/C9NR03721G>.
- [56] N.M. Bom, M.H. Oliveira Jr., G. V. Soares, C. Radtke, J.M.J. Lopes, H. Riechert, Synergistic effect of H₂O and O₂ on the decoupling of epitaxial monolayer graphene from SiC(0001) via thermal treatments, *Carbon* 78 (2014) 298.

- <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.006>.
- [57] F. Speck, J. Jobst, F. Fromm, M. Ostler, D. Waldmann, M. Hundhausen, H.B. Weber, T. Seyller, The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC(0001), *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 122106. <https://doi.org/10.1063/1.3643034>.
- [58] Y. Zhang, H. Zhang, Y. Cai, J. Song, P. He, The investigation of cobalt intercalation underneath epitaxial graphene on 6H-SiC(0 0 0 1), *Nanotechnology.* 28 (2017) 075701. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AA53C3>.
- [59] C. Xia, L.I. Johansson, Y. Niu, A.A. Zakharov, E. Janzén, C. Virojanadara, High thermal stability quasi-free-standing bilayer graphene formed on 4H-SiC(0 0 0 1) via platinum intercalation, *Carbon* 79 (2014) 631. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2014.08.027>.
- [60] S.J. Sung, J.W. Yang, P.R. Lee, J.G. Kim, M.T. Ryu, H.M. Park, G. Lee, C.C. Hwang, K.S. Kim, J.S. Kim, J.W. Chung, Spin-induced band modifications of graphene through intercalation of magnetic iron atoms, *Nanoscale.* 6 (2014) 3824. <https://doi.org/10.1039/C3NR04178F>.
- [61] I. Gierz, T. Suzuki, R.T. Weitz, D.S. Lee, B. Krauss, C. Riedl, U. Starke, H. Höchst, J.H. Smet, C.R. Ast, K. Kern, Electronic decoupling of an epitaxial graphene monolayer by gold intercalation, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 235408. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.81.235408>.
- [62] E. dos S. Souza, Estudo teórico de bicamada de grafeno em superfície Cu(111), Dissertação de mestrado, UFES, 2014. <https://repositorio.ufes.br/handle/10/7455>.
- [63] M. von Laue, Eine quantitative prüfung der theorie für die interferenz-erscheinungen bei Röntgenstrahlen., *Sitzungsberichte Der Kgl. Bayer. Akad. Der Wiss.* (1912) 363.
- [64] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen, *Sitzungsberichte Der Kgl. Bayer. Akad. Der Wiss.* (1912) 303.
- [65] A. Sommerfeld, Über die Beugung der Röntgenstrahlen, *Ann. Phys.* 343 (1912) 473. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19123430802>.
- [66] Neil Ashcroft, N.D. Mermin, Física do estado sólido, First Ed., Cengage Learning, 2011.
- [67] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, Elements of Modern X-ray Physics, Second Ed., Wiley, 2011.
- [68] J.D. Jackson, Classical Electrodynamics, Second Ed., Wiley, 1975.
- [69] I.K. Robinson, D.J. Tweet, Surface X-ray diffraction, *Reports Prog. Phys.* 55 (1992) 599. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/55/5/002>.
- [70] B.E. Warren, X-ray Diffraction, First Ed., Dover Publications, Inc, New York, 1990.
- [71] I.K. Robinson, Crystal truncation rods and surface roughness, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 3830. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.3830>.
- [72] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications, Third Ed., Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 2003. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09280-4>.
- [73] A. Einstein, Über ein dem die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Ann. Phys.* 4 (1905) 132. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/2784> (accessed December 14, 2021).
- [74] M.P. Seah, W.A. Dench, Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surf. Interface Anal.* 1 (1979) 2. <https://doi.org/10.1002/SIA.740010103>.
- [75] L.H. de Lima, Monocamadas sp² corrugadas e suas aplicações, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2014.
- [76] E. Merzbacher, Quantum Mechanics, Third Ed., Wiley, 1998.

- [77] L.E. Ballentine, *Quantum Mechanics: A Modern Development*, World Scientific, 1998.
- [78] Y. Chen, F. García de Abajo, A. Chassé, R. Ynzunza, A. Kaduwela, M. Van Hove, C. Fadley, Convergence and reliability of the Rehr-Albers formalism in multiple-scattering calculations of photoelectron diffraction, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 13121. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.13121>.
- [79] J.J. Rehr, R.C. Albers, Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 8139. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.8139>.
- [80] P.A. Lee, J.B. Pendry, Theory of the extended x-ray absorption fine structure, *Phys. Rev. B.* 11 (1975) 2795. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.2795>.
- [81] A.P. Kaduwela, D.J. Friedman, C.S. Fadley, Application of a novel multiple scattering approach to photoelectron diffraction and Auger electron diffraction, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 57 (1991) 223. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(91\)80013-K](https://doi.org/10.1016/0368-2048(91)80013-K).
- [82] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Wiley, North-Holland - New York, 1966.
- [83] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range, *Surf. Interface Anal.* 43 (2011) 689. <https://doi.org/10.1002/SIA.3522>.
- [84] Y. Chen, M. Van Hove, MSCD Package Home Page, (n.d.). www.icts.hkbu.edu.hk/surfstructinfo/SurfStrucInfo_files/mscd/mscdpack.html (accessed February 2, 2021).
- [85] D.P. Woodruff, Adsorbate structure determination using photoelectron diffraction: Methods and applications, *Surf. Sci. Rep.* 62 (2007) 1. <https://doi.org/10.1016/J.SURFREP.2006.10.001>.
- [86] H. Watanabe, T. Hosoi, T. Kirino, Y. Kagei, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, T. Shimura, Synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy study on thermally grown SiO₂/4H-SiC(0001) interface and its correlation with electrical properties, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 021907. <https://doi.org/10.1063/1.3610487>.
- [87] C. Önnby, C.G. Pantano, Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO₂ interface, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 15 (1998) 1597. <https://doi.org/10.1116/1.580951>.
- [88] J. Bernhardt, J. Schardt, U. Starke, K. Heinz, Epitaxially ideal oxide-semiconductor interfaces: Silicate adlayers on hexagonal (0001) and (0001) SiC surfaces, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1084. <https://doi.org/10.1063/1.123489>.
- [89] H.J. Freund, Controlling Silica in its crystalline and amorphous states: A problem in surface science, *Acc. Chem. Res.* 50 (2017) 446. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00459>.
- [90] J.E. Padilha, R.B. Pontes, F.C. de Lima, R. Kagimura, R.H. Miwa, Graphene on the oxidized SiC surface and the impact of the metal intercalation, *Carbon* 145 (2019) 603. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2019.01.033>.
- [91] M. Schürmann, S. Dreiner, U. Berges, C. Westphal, Structure of the interface between ultrathin SiO₂ films and 4H-SiC(0001), *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 035309. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.74.035309>.

Apêndice A

Versão simplificada do algoritmo utilizado nas simulações de CTR para as amostras com bicamadas intercaladas. As simulações das amostras mais simples (SiC puro e MLG) podem ser obtidas através deste código com algumas alterações.

```
% Importação dos dados experimentais
m = load('Experimental_data.txt');
q_exp = m(:,1); I_exp = log(m(:,2)); M1 = 5*length(q_exp);

% vetores de rede do SiC-4H
a = 3.0805; c = 10.063;

% Intervalo da simulação
for d=1:M1
    q(d) = 1.84969 + d*3.1193E-4;
end

% Fatores de espalhamento atômico para Si, C, O e H

% Coeficientes polinomiais
% Silício
A0 = 14; A1 = 0.66514; A2 = -3.12918; A3 = 1.52831; A4 = -0.36098;
A5 = 0.04613; A6 = -0.00307; A7 = 8.37964E-5;
% Carbono
B0 = 6; B1 = 0.29609; B2 = -1.23383; B3 = 0.43689; B4 = -0.0719;
B5 = 0.00628; B6 = -2.77776E-4; B7 = 4.78718E-6;
% Oxigênio
C0 = 8; C1 = 0.0635; C2 = -0.63907; C3 = 0.07387; C4 = 0.0193;
C5 = -0.00551; C6 = 5.04658E-4; C7 = -1.64441E-5;
% Hidrogênio
D0 = 1; D1 = 0.05282; D2 = -0.25349; D3 = 0.08822; D4 = -0.01377;
D5 = 0.00105; D6 = -3.15678E-5; D7 = -4.93232E-9;

for d=1:M1
    fSi(d) = A0 + A1*q(d) + A2*q(d)^2 + A3*q(d)^3 + A4*q(d)^4 + A5*q(d)^5 +
A6*q(d)^6 + A7*q(d)^7;
    fC(d) = B0 + B1*q(d) + B2*q(d)^2 + B3*q(d)^3 + B4*q(d)^4 + B5*q(d)^5 +
B6*q(d)^6 + B7*q(d)^7;
    fO(d) = C0 + C1*q(d) + C2*q(d)^2 + C3*q(d)^3 + C4*q(d)^4 + C5*q(d)^5 +
C6*q(d)^6 + C7*q(d)^7;
    fH(d) = D0 + D1*q(d) + D2*q(d)^2 + D3*q(d)^3 + D4*q(d)^4 + D5*q(d)^5 +
D6*q(d)^6 + D7*q(d)^7;
end

% Fator de Estrutura a partir das posições atômicas para a fase cristalina

pos1 = load('estrutura_cristalina.txt');
% atom é o tipo atômico
atom1 = pos1(:,2);
% z1 é a posição dos átomos na direção z
z1 = pos1(:,1); F1 = zeros(M1,1); D1 = length(z2);
```

```

for i = 1:D1
    for d = 1:M1
        if atom1(i) == 1 % Identificação do átomo de C
            F1(d) = F1(d) + fC(d)*exp(1i*q(d)*(z1(i)));
        elseif atom1(i) == 2 % Identificação do átomo de Si
            F1(d) = F1(d) + fSi(d)*exp(1i*q(d)*(z1(i)));
        elseif atom1(i) == 3 % Identificação do átomo de O
            F1(d) = F1(d) + fO(d)*exp(1i*q(d)*(z1(i)));
        elseif atom1(i) == 4 % Identificação do átomo de H
            F1(d) = F1(d) + fH(d)*exp(1i*q(d)*(z1(i)));
        else
            F1(d) = F1(d) + 0*exp(1i*q(d)*(z1(i)));
        end
    end
end

% Fator de Estrutura a partir das posições atômicas para a fase amorfa

pos2 = load('estrutura_amorfa.txt');
% atom é o tipo atômico
atom2 = pos2(:,2);
% z2 é a posição dos átomos na direção z
z2 = pos2(:,1); F2 = zeros(M1,1); D2 = length(z2);

for i = 1:D2
    for d = 1:M1
        if atom(i) == 1 % Identificação do átomo de C
            F2(d) = F2(d) + kc2*fC(d)*exp(1i*q(d)*(z2(i)));
        elseif atom(i) == 2 % Identificação do átomo de Si
            F2(d) = F2(d) + fSi(d)*exp(1i*q(d)*(z2(i)));
        elseif atom(i) == 3 % Identificação do átomo de O
            F2(d) = F2(d) + fO(d)*exp(1i*q(d)*(z2(i)));
        elseif atom(i) == 4 % Identificação do átomo de H
            F2(d) = F2(d) + fH(d)*exp(1i*q(d)*(z2(i)));
        elseif atom(i) == 5 % Identificação do átomo de Be
            F2(d) = F2(d) + kc1*fC(d)*exp(1i*q(d)*(z2(i)));
        else
            F2(d) = F2(d) + 0*exp(1i*q(d)*(z2(i)));
        end
    end
end

% CTR do Bulk pela fórmula analítica do modelo do Robinson

sigma = 0.1; %rugosidade
beta = 1e-5; %absorção
I0 = 35; %fator multiplicativo

for d=1:M1
    Amp_bulk(d) = I0*(1-exp(1i*q(d)*(c/4))*exp(-1*beta))^( -1) *
        * ((1-sigma^2)/((1+sigma^2-2*sigma*cos(q(d)*(c/4)))));
end

% Cálculo das amplitudes e intensidade

IF1 = 11.4; IF2 = 6.0;
for d = 1:M1
    I1(d) = log((abs(IF1*F1(d) + Amp_bulk(d)))^2);
end

```

```
I2(d) = log((abs(IF2*F2(d) + Amp_bulk(d))^2);  
I_mix(d) = (I1(d) + I2(d))/2;  
end  
  
I_mix = I_mix';  
q = q';  
  
A = table(q_exp, I_exp, q, I_mix);  
writetable(A, 'Resultado_simulação.txt', 'delimiter', '\t');
```