

**Crescimento e Investigação da Fase
Semicondutora do Siliceto de Ferro**

Douglas Rodrigues Miquita

DOUGLAS RODRIGUES MIQUITA

**CRESCIMENTO E INVESTIGAÇÃO DA FASE
SEMICONDUCTORA DO SILICETO DE FERRO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Belo Horizonte – MG – BRASIL
Agosto de 2003

CRESCIMENTO E INVESTIGAÇÃO DA FASE SEMICONDUCTORA DO SILICETO DE FERRO.

Autor: Douglas Rodrigues Miquita

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Baeta Moreira

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

Belo Horizonte – MG – Brasil
2003

Dedico este trabalho aos meus pais José Avelino Miquita e Gesonita Rodrigues Miquita, por uma vida de dedicação aos filhos; a meu irmão Wallace e à pequena Livia, por todos bons momentos que passamos juntos.

Agradecimentos

Ao professor Marcus Vinícius, pelo “convite” para execução deste trabalho, pela orientação tranqüila e segura, pela liberdade e atenção que me foram dadas durante este trabalho, pela confiança e pela paciência, especialmente por esta última;

Ao professor Wagner Nunes Rodrigues, por tudo. Não acho que seja possível reunir em um único parágrafo ou em uma única página, palavras que realmente façam justiça à sua importância para este trabalho e principalmente para minha formação profissional;

Ao professor Roberto Paniago, pela realização dos experimentos Mössbauer, pelo acompanhamento durante algumas medidas de XPS, pelas discussões extremamente enriquecedoras sobre XPS e Mössbauer, por toda atenção dedicada a este trabalho e pela paciência que lhe foi exigida;

À DSD (Dispositivos Semicondutores Discretos Ltda), na pessoa do Sr. Carlimar Moura Silva, pela concessão da bolsa e pela confiança;

À equipe MBE: Rodriban, Carlos Viol, Bete, Paulo Fonseca e Messias, pela convivência agradável que permitiu que este trabalho fosse realizado em um ambiente bastante descontraído;

À Fernanda “Farmácia”, por todo apoio e incentivo, por acreditar em mim nos momentos em que nem eu consegui, por entender e perdoar algumas das minhas falhas;

Aos amigos de sempre: Marco, Tati, Loro, Christian, Zazau e Eduardo, já são dez anos hein moçada!!! Pela amizade simples e pura que temos;

Ao amigo Alexandre Faissal, por todas batalhas que vencemos juntos e por estar sempre presente, mesmo estando longe;

A minha amiga Esther, por todo apoio, toda a paciência e por todos os conselhos sempre que a procurei com aquele papo... “Esther....num tô legal, cê tem um tempo...”;

À Cristina, a Idalina e a Marluce, por toda atenção e presteza que demonstraram ao me atender;

À Mary, Cinthia, Jane, Deuseni e Rose, pela amizade e pelo carinho que sempre demonstraram por mim;

Ao Júlio, Zé Carlos e Luciano, que me aturaram esse tempo todo e vão ter que agüentar mais um pouco!!;

Aos amigos que fiz neste departamento: Memória, Negão, Kagimura, Cara legal, Ronaldo, Cunhado, Cristiano, Álvaro, Rosângela, Leo Tek, Cabelim, Steve, Marquinhos, Nathan, Bira, McGlennon, Cumpadi Cláudio, Wallon, Wilson e Maria Lúcia, por todos momentos de descontração e cantina. Com certeza a pressa me fez esquecer de citar alguém, por favor, se foi você: me perdoe.... ou dirija-se ao departamento de reclamações no 6º andar do ICEX;

À moçada de Viçosa: Damião, Mário, os Baianos: Nemésio e Lauro, Marquim, Magneto, Fafá e Sissa pelos anos de ralação e amizade;

Ao Planet Hemp, o Rappa, Deep Purple, Pink Floyd, Led Zeppelin, Black Sabbath, Wishbone Ash, AC/DC, Jethro Tull, Chico Buarque e outros que me fizeram companhia durante as madrugadas de trabalho e escreveção;

Ao D.A. Física, pelos copinhos descartáveis, muito úteis na “missão Telúrio”;

À FAPEMIG, pelo apoio financeiro e por me ensinar o caminho do desapego material;

A todos aqueles que, de forma direta ou indireta, contribuíram para execução deste trabalho.

A Deus, acima de tudo!

“É melhor ficar vermelho na hora do que amarelo o resto da vida!!!”

Ditado popular

Resumo

Este trabalho trata da produção e investigação de silicetos de ferro obtidos por dois métodos de evaporação diferentes: a deposição de ferro sobre superfícies cristalinas de silício à temperatura ambiente seguida pela reação de estado sólido induzida por aquecimento (Epitaxia de Fase Sólida – SPE) e por deposição de ferro sobre o substrato de silício aquecido (Epitaxia de Deposição Reativa – RDE). O objetivo foi a busca das melhores condições para a produção do siliceto semiconductor ***b-FeSi₂***.

Os filmes foram produzidos sob diferentes regimes térmicos e analisados *in-situ* e *ex-situ* por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS), e *ex-situ* por Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS). Foram obtidos filmes de ***e-FeSi*** e ***b-FeSi₂***, além das misturas $Fe_3Si + \mathbf{e-FeSi}$ e $\mathbf{e-FeSi} + \mathbf{b-FeSi_2}$.

Foi verificado que a formação de ***b-FeSi₂*** se dá pela transformação do ***e-FeSi*** ao longo da espessura do filme em função da migração, ocasionada pelo aumento na temperatura e/ou tempo de recozimento, de átomos de silício em direção à superfície da amostra. Observou-se ainda que as condições termodinâmicas favoráveis a essa transformação ocorrem entre 700 °C e 800 °C para amostras preparadas por SPE, e entre 600 °C e 700 °C para amostras preparadas por RDE. Uma possível razão para essa diferença seria o fato da difusão de silício se dar através do filme de ferro no caso de SPE, enquanto que em RDE ela ocorre através do siliceto.

Abstract

This work deals with the production and investigation of thin films of iron silicides obtained by two different methods: the deposition of iron on silicon crystal surfaces at room temperature followed by the solid state reaction induced by heating (Solid Phase Epitaxy – SPE) and deposition of iron in the hot substrates (Reactive Deposition Epitaxy – RDE). The aim was find the best conditions to obtain the semiconducting phase ***b-FeSi₂***.

The films were produced under different annealing conditions and analyzed *in-situ* and *ex-situ* by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and *ex-situ* by Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS). Films of the ***e-FeSi*** and ***b-FeSi₂*** phases were obtained as well the mixtures $Fe_3Si + e-FeSi$ and $e-FeSi + b-FeSi_2$.

It was found that ***b-FeSi₂*** forms by conversion of the ***e-FeSi*** layer. The phase transformation occurs due the migration of silicon atoms from the substrate to the surface region driven by the annealing conditions. The best thermodynamic conditions for the phase transformation were met between 700 °C and 800 °C for SPE, and between 600 °C and 700 °C for the RDE samples. The most probably the diffusion of silicon through the silicide in case of RDE contrasted to the migration through iron in case of SPE, explains the different best temperature ranges.

ÍNDICE

Capítulo 1: Introdução.	1
Capítulo 2: Aspectos Experimentais.	8
2.1 Preparação das amostras.	8
2.2 Técnicas de análise.	13
2.2.1 Espectroscopia de Fotoelétrons.	13
2.2.2 Notação Espectroscópica.	15
2.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS).	16
2.2.4 A Natureza do Espectro de XPS.	18
2.2.5 Desvios Químicos.	21
2.2.6 Análise Quantitativa.	22
2.3 Espectroscopia Mössbauer.	23
2.3.1 Interações Hiperfinas.	27
Capítulo 3: Resultados e Discussões	32
3.1 Análise por Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS).	32
3.2 Análise por Espectroscopia Mössbauer.	56
3.3 Discussões finais.	62
Conclusões.	63
Bibliografia.	65

Capítulo 1: Introdução

Embora o silício seja a principal escolha para dispositivos aplicados à microeletrônica, o desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos integrados baseados neste elemento é impedido por ser ele um emissor pobre de luz, já que apresenta um “bandgap” indireto. Esse problema motivou numerosas tentativas de desenvolver estruturas baseadas em silício com boas características de emissão de luz [1]. Vários trabalhos realizados ao longo dos últimos anos destacam os silicetos metálicos como promissores candidatos para fabricação de dispositivos opto-eletrônicos integrados à bem desenvolvida tecnologia do Si. Silicetos de metais de transição apresentam propriedades fundamentais e aplicabilidade tecnológica [2-6,7,8] que justificam os esforços dedicados ao estudo desses materiais nos últimos anos. A maioria dos silicetos são metálicos e alguns deles podem ser crescidos epitaxialmente sobre Si [4,8]. Atenção especial é dada a silicetos semicondutores, devido a possibilidade de aplicação na fabricação de dispositivos opto-eletrônicos integrados [5,9] Em particular muitos esforços se concentraram no $b\text{-FeSi}_2$, considerado como grande candidato para fabricação de dispositivos opto-eletrônicos, fotovoltaicos e termoelétricos [5,9-12]. O $b\text{-FeSi}_2$ se destaca, principalmente, por apresentar “gap” de natureza direta (0,85 - 0,89 eV, próximo ao mínimo de absorção das fibras óticas atuais) e possibilidade de forte

alinhamento cristalográfico com o Si [2,5,6,13-16]. Ainda existe algum debate sobre a natureza do “gap” do **b-FeSi₂**. Alguns cálculos de estrutura de bandas [17-19] prevêm um “gap” direto de aproximadamente 0,85 eV e um “gap” indireto a energias ligeiramente mais baixas. Enquanto a grande maioria dos trabalhos experimentais relata um “gap” direto de 0,87-0,89 eV, alguns trabalhos observam que o “gap” é indireto [20-23]. A razão desta discrepância é atribuída por alguns à presença de defeitos na vizinhança do silício [24].

A recente divulgação de um dispositivo emissor de luz operando a 1,5 μm incorporando o **b-FeSi₂** em uma junção bipolar de silício convencional [25], demonstra o potencial do **b-FeSi₂** como candidato para uma tecnologia de optoeletrônica baseada em silício.

Várias técnicas – Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) [5,9], Epitaxia de fase Sólida (SPE) [4,5,9,16,26,27], Síntese por Feixe de Ions (IBS)[17,28], Epitaxia de Deposição Reativa (RDE) [5,9,27], Deposição assistida por Feixe de Ions (IBAD) [29,30] – foram empregadas para crescimento dos filmes de **b-FeSi₂** e diversas técnicas – Espectroscopia de Detecção Fototérmica (PDS) [13], Difração de Raios-x (XRD) [5,11,13,16,31,32], Espectroscopia Auger (AES) [5,26], Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) [5,17,27,29,30,32-34], Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) [9,16,26,29,33], Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) [5,34] e medidas de Fotoluminescência [13,17,27,34] – foram utilizadas para caracterização desses filmes. Através dessas técnicas foram estudadas principalmente as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e fotoelétricas [9,16,27,28,30,32-35], assim como mecanismos de crescimento e morfologia dos filmes [13,29,33,36]. Alguns aspectos foram analisados em função da temperatura de crescimento, tais como: qualidade do filme, coeficientes de absorção, densidade de defeitos, função dielétrica, concentração de portadores, transmissão ótica, condutividade e mobilidade [9,11,13-16,25,30,37].

No diagrama de fases Fe-Si [38], apresentado na Figura 1, o FeSi₂ existe em duas fases cristalográficas: **a - FeSi₂** e **b - FeSi₂**. Durante o crescimento dessas fases podem surgir outros compostos do diagrama da Figura 1, tais como **Fe₃Si** e **e - FeSi**.

Já se observou [39-43] que no estágio inicial da reação de filmes finos de Fe depositados sobre Si para formação de silicetos, surgem estruturas metaestáveis com

estequiometria Fe_3Si , que tem comportamento ferromagnético com temperatura de Curie em torno de $560\text{ }^{\circ}\text{C}$. É considerado um metal pobre e se cristaliza com estrutura cúbica com parâmetro de rede $a = 0,566\text{ nm}$ e que consiste de 4 cubos do tipo bcc e 4 do tipo CsCl, onde os átomos centrais das estruturas bcc são de Si [39].

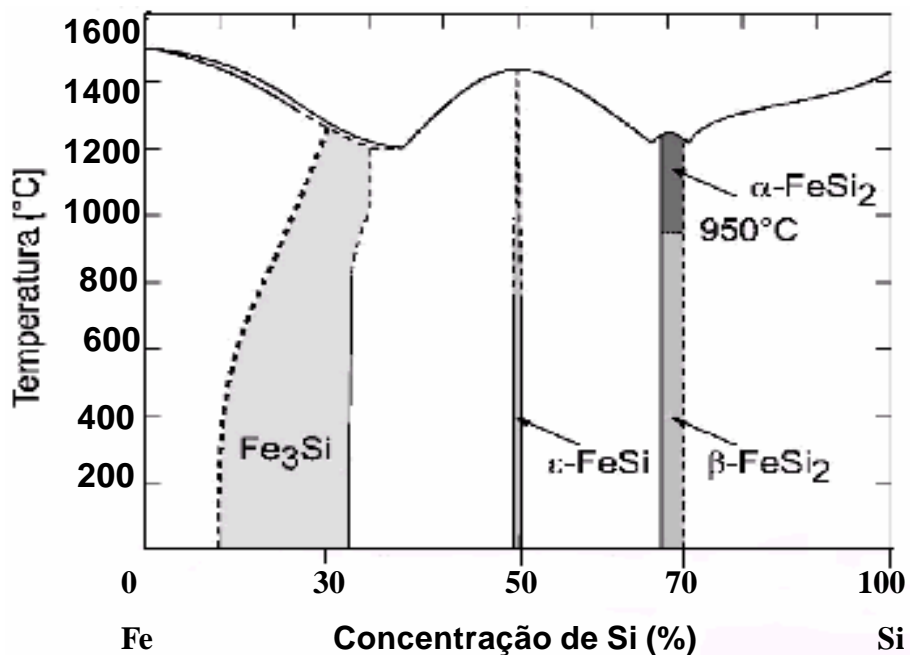


Figura 1: Diagrama de fases do sistema binário Fe-Si [38]

O siliceto $\epsilon - FeSi$ é um composto de caráter metálico [44], com resistividade $r = 240\text{ m}\Omega\text{ cm}$ [8] e de estrutura cristalina do tipo CsCl (cúbica) com parâmetro de rede $a = 0,449\text{ nm}$. A fase metálica $\alpha - FeSi_2$ é estável a altas temperaturas e se forma da transformação $\beta \rightarrow \alpha$ em temperaturas acima de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5]. Tem estrutura tetragonal com parâmetros de rede $a = b = 0,268\text{ nm}$ e $c = 0,514\text{ nm}$ [7]. A Figura 2 apresenta uma vista em perspectiva de modelos das células unitárias para (a) Fe_3Si , (b) $\epsilon - FeSi$ e (c) $\alpha - FeSi_2$.

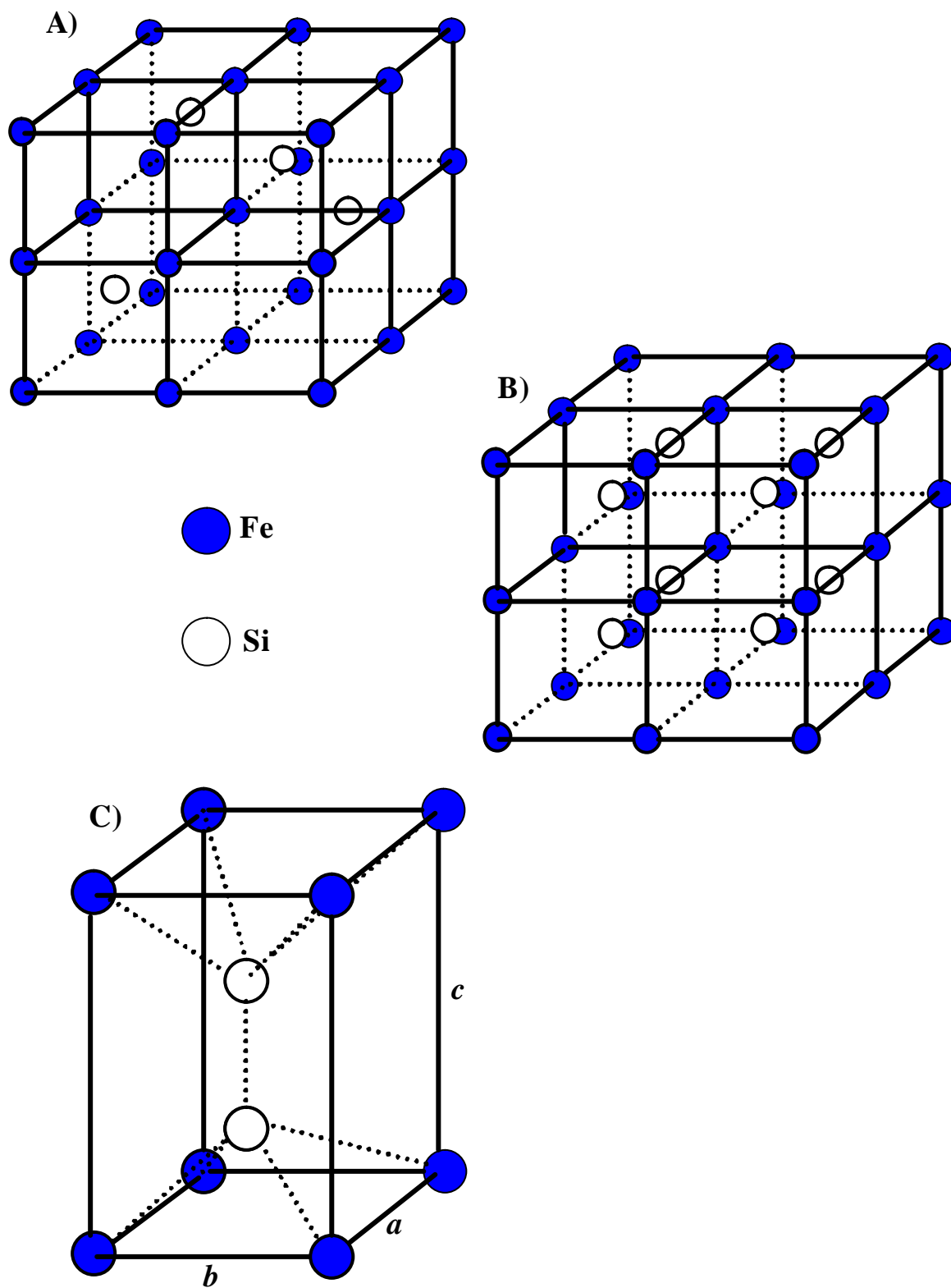


Figura 2: Células unitárias para (A) Fe_3Si , (B) $e-FeSi$ e (C) $a-FeSi_2$.

A fase semicondutora $b\text{-FeSi}_2$ sem dopagem intencional é do tipo p, com mobilidade de buracos baixa, da ordem de $1\text{-}3\text{ cm}^2/\text{Vs}$ a 290 K e com concentração de portadores da ordem de 10^{19} cm^{-3} [13,45].

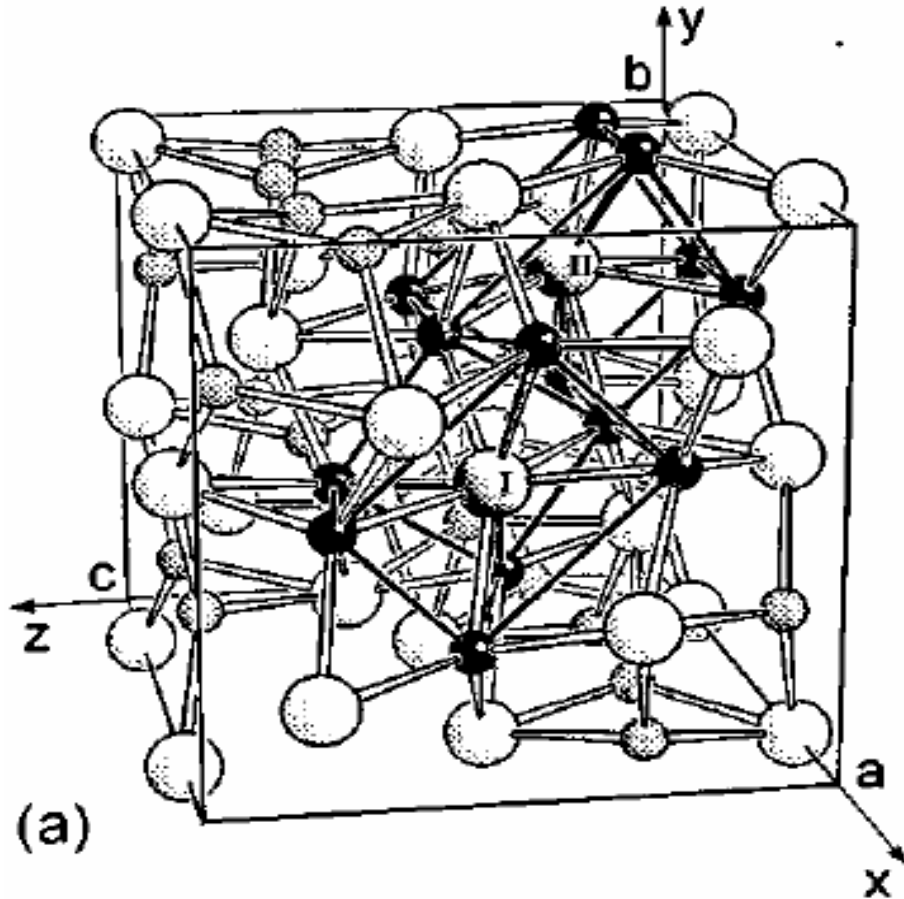


Figura 3: Vista em perspectiva da célula unitária do $b\text{-FeSi}_2$ suplementada por dois átomos de Si (esferas menores) no alto à direita. Tais suplementos ajudam a visualizar os sítios Fe_I e Fe_{II} , não equivalentes que os átomos de Fe (esferas maiores) podem ocupar.

Trata-se de uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 0,986\text{ nm}$, $b = 0,779\text{ nm}$ e $c = 0,783\text{ nm}$. Existem dois sítios não equivalentes tanto para o Fe como para o Si (Fe_I , Fe_{II} , Si_I e Si_{II}) [46]. A célula unitária apresentada, na Figura 3, contém 16 moléculas distribuídas sobre 8 Fe_I , 8 Fe_{II} , 16 Si_I e 16 Si_{II} . Os sítios de Fe estão coordenados por 8 átomos de Si com distâncias ao Fe levemente diferentes, representados pelos cubos I e II em negrito na Figura 3. Tal estrutura pode ser entendida como sendo do tipo fluorita (como o CoSi_2 ou NiSi_2) distorcida pelo efeito Jahn-Teller [19].

Atualmente as questões ecológicas exercem um papel importante quando se considera o desenvolvimento e a implementação de novas tecnologias. A tecnologia de semicondutores empregada atualmente para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos e células fotovoltaicas envolve, na maioria dos casos, materiais ou processos tóxicos. Além disso, muitos dos elementos usados na fabricação de materiais e dispositivos tem suas reservas mundiais limitadas. Torna-se então necessário desenvolver materiais semicondutores alternativos, que não sejam tóxicos e cujas reservas naturais sejam abundantes. O semicondutor $\beta\text{-FeSi}_2$ não é tóxico e é composto por dois dos elementos mais abundantes no planeta.

Dentro desse contexto a possibilidade de crescimento de filmes de $\beta\text{-FeSi}_2$ com alta qualidade também apresenta-se como elemento motivador para o estudo desse material. Como apresentado acima, filmes de $\beta\text{-FeSi}_2$ tem sido obtidos através de um grande número de técnicas de deposição, quase sempre seguidas de tratamentos térmicos (“annealing”)* utilizando temperaturas entre 400⁰C e 900⁰C (dependendo do siliceto desejado).

Dentre as várias técnicas utilizadas, três métodos se destacam na produção de filmes de $\beta\text{-FeSi}_2$: a deposição de metal à temperatura ambiente seguido pela reação de estado sólido (epitaxia de fase sólida, conhecida pela sigla inglesa SPE), deposição de um metal em um substrato aquecido (epitaxia de deposição reativa, RDE) e co-deposição estequiométrica de Fe e Si em um substrato aquecido (epitaxia por feixe molecular, MBE) [5,24,26,27]. Temperaturas de até 600 ⁰C para o substrato combinadas com recozimento entre 600 e 900 ⁰C por períodos que variam de 2 até 24 h, se mostraram muito eficazes na produção de filmes de $\beta\text{-FeSi}_2$ de boa qualidade [5,24]. Percebe-se desses estudos que a temperatura de recozimento é um dos fatores de maior influência sobre a qualidade do filme.

Neste trabalho investigou-se a formação de filmes de silicetos de ferro por RDE e SPE sob vários regimes de recozimento e diferentes temperaturas para o substrato durante a deposição. Os objetivos foram dominar as técnicas de crescimento de filmes de $\beta\text{-FeSi}_2$, verificar até onde pode-se melhorar a qualidade do filme com os recursos disponíveis no laboratório de MBE do departamento de Física – UFMG, e otimizar o crescimento em substrato aquecido visando a diminuição da temperatura e/ou período de recozimento. Os filmes foram investigados *in-situ* e *ex-situ* por Espectroscopia de

* Neste texto será utilizado o termo em português recozimento

Fotoelétrons de Raios-X (XPS) e *ex-situ* por Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS).

No capítulo 2 é realizada uma breve discussão sobre as técnicas experimentais empregadas na preparação e análise dos filmes de siliceto produzidos neste trabalho. No capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos das análises por Espectroscopia de Fotoelétrons e Espectroscopia Mössbauer e discussões associadas. A partir dessas análises observa-se, principalmente, que dependendo das condições de preparo da amostra, diferentes silicetos se formam. Foram produzidos Fe_3Si , *e-FeSi* e *b-FeSi₂*, além de misturas desses dois últimos, cada um deles apresentando características espectrais bem distintas. Verifica-se que, para a formação de *b-FeSi₂* com menor esforço térmico, o crescimento por RDE se mostra mais adequado do que por SPE. No capítulo de conclusões é apresentado um sumário do que foi aprendido sobre silicetos de Fe durante a preparação deste trabalho e das perspectivas futuras.

Capítulo 2: Aspectos experimentais

O entendimento detalhado dos materiais descritos no capítulo de introdução, em particular do $\mathbf{b}\text{-FeSi}_2$, pode ser atingido através de estudos, sob condições controladas, de composição e propriedades estruturais e eletrônicas. Isso é feito usualmente pela deposição, sob condições de Ultra Alto Vácuo (UHV), de um filme de Fe sobre um substrato de Si e posterior recozimento a temperaturas controladas para que ocorra a formação do siliceto. A reação pode ser acompanhada *in-situ* por uma série de técnicas experimentais, tais como a Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED), Difração por Reflexão de elétrons de Alta Energia (RHEED), Espectroscopia Auger (AES), Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS), etc.[7,47]. Este capítulo se dedica a descrição das técnicas utilizadas na preparação e análise das amostras, que deram origem à esta dissertação.

2.1 Preparação das amostras

A preparação das amostras se deu no laboratório de Epitaxia por Feixe Molecular do Departamento de Física – UFMG. Os filmes foram produzidos por Epitaxia de Deposição Reativa (RDE) e Epitaxia de Fase Sólida (SPE) em uma câmara metalizadora acoplada a um sistema de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE).

Antes de ser introduzido na câmara metalizadora, o substrato foi submetido a tratamento químico para preparação de sua superfície, já que interfaces lisas, bem ordenadas, livres de contaminantes e quimicamente estáveis são cruciais para preparação de filmes finos com boa qualidade. O procedimento utilizado para se obter superfícies com essas características consiste de oxidação e subsequente tratamento com diferentes soluções de ácido fluorídrico (HF) [48].

Substratos de Si (111) foram seguidamente imersos em tricloroetileno (TCE), acetona, álcool isopropílico e água deionizada, nesta ordem. A limpeza com cada um desses solventes foi realizada, em ultra-som, com o objetivo de minimizar a quantidade de contaminantes sobre o substrato, tais como graxas, gorduras e partículas de poeira. Em seguida o substrato foi imerso, por 1 minuto, em uma solução de $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:4) aquecida a 80°C , para oxidação de sua superfície. Esta etapa de oxidação garante que a interface Si/SiO₂ resultante fique relativamente suave [49]. Esse óxido foi removido por uma solução tamponada de HF (pH =5), com NH_4F como agente tamponante. Uma nova etapa de oxidação foi realizada, dessa vez usando uma solução de $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$ (4:1:1) aquecida a 80°C , onde o substrato foi imerso por 1 minuto. A remoção dessa nova camada de óxido foi feita utilizando uma solução com pH $\approx 7,8$ de $\text{H}_2\text{O} + \text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$ (40 % de NH_4F), esse banho durou 6 minutos. É importante ressaltar que o substrato foi adequadamente enxaguado com água deionizada após cada banho químico. Ao fim do tratamento o substrato se apresentou hidrofóbico, em função das terminações em hidrogênio de sua superfície, o que garante sua estabilidade química, deixando-o pronto para o processo de deposição. Terminado esse processo de tratamento químico, o substrato foi introduzido na câmara de crescimento através da câmara de introdução acoplada ao sistema MBE.

A câmara metalizadora é basicamente uma câmara de ultra alto vácuo (mantida por uma bomba criogênica) que dispõe de um forno controlado eletronicamente e um manipulador onde o porta-substrato pode ser aquecido e posicionado (Figura 2.1). A câmara conta também com um sistema de evaporação por feixe de elétrons (“e-beam”) e com um sistema de XPS.

A evaporação dos filmes foi realizada pelo sistema de deposição por feixe eletrônico (“e-beam”), representado esquematicamente na Figura 2.2. O feixe de elétrons é criado pela aplicação de alta tensão (10 kV) a um filamento de tungstênio. Esse feixe de elétrons é direcionado ao alvo, no caso, uma pastilha de Fe 99,999% de pureza, provocando a evaporação do material. Ao atingir a superfície do substrato o vapor de Fe se condensa formando um filme fino.

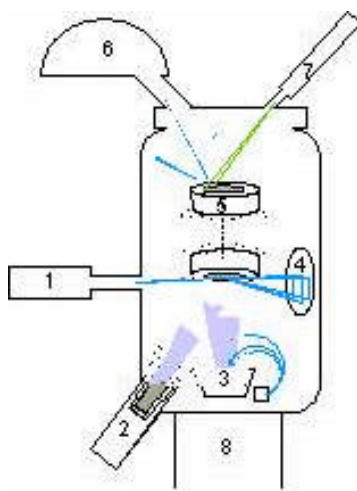


Figura 2.1: esquema da metalizadora acoplada ao MBE. 1) canhão de elétrons do RHEED. 2) célula de evaporação. 3) cadinho do ‘sputtering’. 4) tela do RHEED. 5) porta-substrato. 6) analisador de elétrons. 7) fonte de raio-x. 8) bomba criogênica.

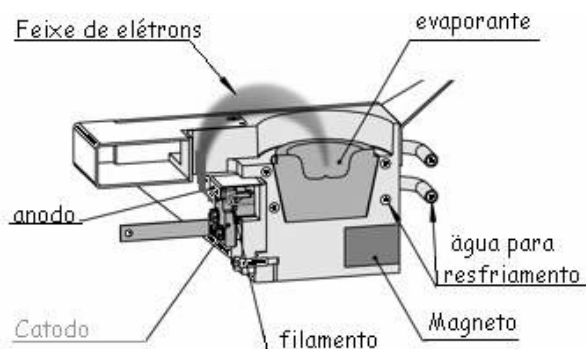


Figura 2.2: Esquema de um sistema de deposição por feixe de elétrons (“e-beam”).

O processo de deposição foi monitorado por uma balança de quartzo, localizada próxima ao porta amostra. Atingida a espessura desejada, o processo é prontamente interrompido por um obturador eletrônico conectado à balança. Essa microbalança mede precisamente a massa de material que se deposita sobre o sensor de quartzo e, através da

densidade do material que se acumula sobre ela, realiza a conversão da massa em uma medida de espessura. Como o sensor da balança não se encontra na mesma posição do substrato, foi necessário determinar o fator de correção geométrico. Isso foi feito depositando-se um filme de espessura nominal de 1000 Å sobre um substrato de Si. Posteriormente a espessura do filme foi precisamente determinada por medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM). O parâmetro de correção T (de “Tooling”*) dado pela equação $T = T_0 \frac{E_2}{E_1}$, fornecida pelo fabricante, onde E_2 é a espessura correta do filme, T_0 é o valor inicial do parâmetro T e E_1 é a espessura nominal do filme. Foi obtido para o sistema um valor de $T = 70,1$.

A pressão no interior da câmara foi monitorada por um sensor de ionização tipo “Bayard-Alpert”. Nesse sensor os termo-elétrons liberados de um filamento aquecido são acelerados diretamente em direção à uma grade polarizada positivamente. Nesse trajeto esses elétrons podem ionizar moléculas do gás residual. Os íons produzidos nesse processo são então recolhidos por um coletor adequados. A corrente de íons que passa através do coletor é proporcional à pressão total no ambiente do sensor.

O controle de temperatura do forno acoplado ao porta amostra foi feito por um controlador proporcional-integral-diferencial (P.I.D.) com um termopar de W-Re.

Filmes de Fe com 200 Å de espessura, foram depositados a uma taxa da ordem de 1,2 Å/s (tempo de deposição de 167 s). No caso de RDE, o Fe foi depositado por um tempo necessário para produzir um filme de 200 Å sobre a balança, dado que nesse sistema de crescimento a reação do Fe com Si ocorre durante a deposição. De acordo com a literatura para cada Å de Fe depositado obtêm-se 3,19 Å de **b-FeSi₂** [13,31].

Na Tabela I estão apresentadas as temperaturas dos substratos durante as deposições e as condições de recozimento utilizadas. As amostras foram organizadas em ordem crescente de temperaturas e separadas por técnicas de crescimento utilizadas. O termo entre parênteses faz referência ao código do laboratório de MBE, para a produção e catalogação das amostras.

* Não há um termo com significado equivalente em português

Tabela 1 : Condições de crescimento dos filmes. As amostras estão arranjadas em ordem crescente de temperaturas e agrupadas por técnicas de crescimento

Amostra	Temperatura substrato (°C)	Recozimento Temperatura (°C)/ tempo	Substrato
RDE 1 (BHM 0212)	400	400/2h	Si (111)
RDE 2 (BHM 0214)	500	-	Si (111)
RDE 3 (BHM 0210)	500	500/2h	Si (111)
RDE 4 (BHM 0209)	600	600/2h	Si (111)
RDE 5 (BHM 0206)	700	-	Si (111)
RDE 6 (BHM 0211)	700	700/1h	Si (111)
RDE 7 (BHM 0204)	700	700/2h	Si (111)
RDE 8 (BHM 0208)	800	800/2h	Si (111)
RDE 9 (BHM 0213)	700	700/2h	Si (100)
SPE 1 (BHM 0205)	T amb.	700/2h	Si (111)
SPE 2 (BHM 0207)	T amb.	800/2h	Si (111)

Embora o equipamento utilizado para o crescimentos dessas amostras possua um sistema de análise por XPS, apenas as primeiras cinco amostras produzidas (RDE 7, SPE 1, RDE 5, SPE 2 e RDE 8) tiveram espectros de XPS levantados *in-situ*. Isso ocorreu devido a um defeito apresentado em um dos circuitos integrados que compõe a placa de aquisição de dados. Dada a demora na reposição do dispositivo defeituoso, optou-se por finalizar a etapa de crescimento das amostras e realizar as experiências de fotoemissão no Laboratório de Interações Hiperfinas e Física de Superfícies do

Departamento de Física - UFMG, onde também foram realizadas as análises por Espectroscopia Mössbauer. Aproveitando que algumas experiências de fotoemissão seriam feitas fora do Laboratório de MBE, foi decidido que todas as amostras seriam submetidas a análises *ex-situ*, dessa forma seria possível comparar medidas *in-situ* com medidas *ex-situ* para as primeiras amostras.

Os espectros de fotoemissão *in-situ* foram obtidos com um canhão de Raios – X modelo XR3E2 – “Fisons-VG” equipado com anodos de Mg e Al, operando a 300W. Os espectros *ex-situ* foram obtidos em um sistema ESCALAB 220i modelo XL 120 – “Fisons-VG”, operando a 150W com tensão entre anodo e catodo de 15 KV. Para esses estudos foi utilizado o anodo de Al (radiação Al K_{α} - energia de 1486.6 eV e uma largura de linha típica de 0,83 eV [50]).

Os experimentos Mössbauer foram realizados em um espectrômetro convencional de aceleração constante. Foi utilizada uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de *Rh* para obtenção de raios γ com 14,4 KeV da transição $I=3/2$ para $I=1/2$ do ^{57}Fe , onde I representa o spin nuclear.

2.2 Técnicas de análise

Esta seção tem como objetivo apresentar uma rápida visão dos fundamentos em que se baseiam as técnicas de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) e Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS). Para um estudo mais aprofundado sobre essas técnicas o leitor deve se remeter às referências [50], [51], [52] e [53] que foram as bases para a construção deste capítulo e que, juntas, formam material bibliográfico completo sobre o assunto.

2.2.1 Espectroscopia de Fotoelétrons

Uma vez que é através da sua superfície que um material interage com o ambiente no qual está imerso, a caracterização de uma superfície do ponto de vista

químico e/ou estrutural desempenha um papel fundamental na ciência e engenharia dos materiais. Por mais conhecido que seja o material em estudo, a sua superfície pode possuir composição e características completamente distintas do seu volume. O interesse crescente pelo estudo das superfícies conduziu ao desenvolvimento de técnicas analíticas para caracterização da sua composição e estrutura. A maior parte destas técnicas têm por base as excitações elementares (vibracionais e eletrônicas) dos átomos presentes na superfície e conseqüente análise das partículas ou radiações emitidas a partir do material em estudo. Em um experimento típico de espectroscopia, elétrons ou fótons com energia bem definida atingem a amostra e, como resultado desse impacto, elétrons e/ou fótons são ejetados da amostra e coletados e contados através de detectores apropriados. Em Espectroscopia de Fotoelétrons, fótons atingem a amostra provocando a emissão de elétrons, chamados de fotoelétrons, que são adequadamente coletados e contados em função de sua energia, obtendo-se assim uma curva de distribuição de elétrons em função da energia e, em alguns casos, também em função do ângulo de emissão.

Ao serem libertados do átomo, e durante o seu percurso até à superfície, os elétrons podem perder parte da sua energia e conseqüentemente da sua informação característica. Essas perdas ocorrem devido a choques com outros elétrons e pela excitação de plasmons por exemplo. A distância que os elétrons conseguem viajar sem perder a sua informação característica é definida como profundidade de escape (?) e se origina da combinação do livre caminho médio com a orientação da emissão fotoelétrica [54].

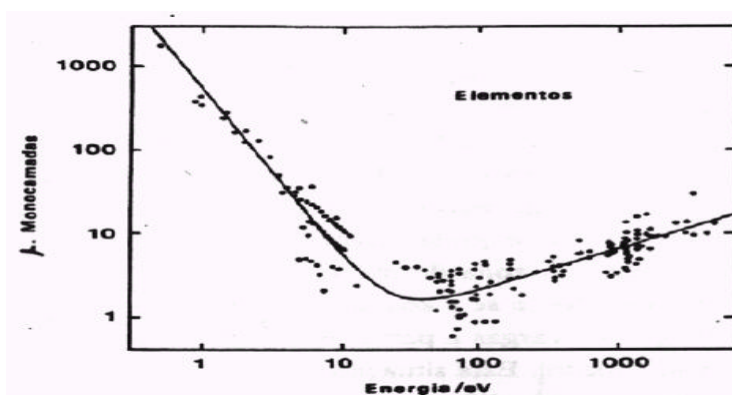


Figura 2.3 - Variação da profundidade de escape dos elétrons em função de sua energia cinética

A Figura 2.3 apresenta o livre caminho médio de elétrons em diferentes materiais em função de sua energia cinética. Tal curva, conhecida como “curva universal” exibe uma região de mínimo na faixa de 50-100 eV, correspondendo a um livre caminho médio entre 4 e 10 Å [54]. Ou seja, utilizando elétrons com energia apropriada pode-se obter informações apenas sobre as primeiras camadas atômicas do material em estudo.

2.2.2 Notação espectroscópica

O momento angular total do elétron é uma combinação de seu momento angular orbital com seu momento angular de spin, representados pelo números quânticos l e s respectivamente. Essa combinação nada mais é do que a soma vetorial desses dois momentos e pode ser realizada de duas formas: pelo acoplamento $j-j$ ou pelo acoplamento $L-S$, também chamado Russell – Saunders.

No acoplamento $j-j$, o momento angular total j de um elétron isolado é obtido pela soma vetorial de seu momento angular orbital com seu momento de spin, dado por $j = l + s$. O momento angular total J para o átomo é obtido pela soma sobre os momentos j de todos os elétrons do átomo, $J = \sum j$.

No acoplamento $L-S$, somam-se primeiro todos os momentos angulares individuais e depois todos os momentos de spin individuais dos elétrons que compõe o átomo. Essas duas somas caracterizam os números quânticos $L = \sum l$ e $S = \sum s$ que representam, respectivamente, o momento angular orbital total e o momento de spin total do átomo. O acoplamento desses dois números pode ser caracterizado pelo número quântico $J = |L \pm S|$.

Para cada uma dessas duas formas de acoplamento estão associadas notações distintas para nomenclatura espectroscópica. Como será visto nos parágrafos que se seguem, o acoplamento spin-órbita do tipo $j-j$ para níveis com $l \geq 0$ dá origem a dois níveis com energias distintas para cada valor de l . A diferença em energia entre esses

níveis pode ser de vários eV dando origem a dupletos bem distintos em um espectro de XPS. Por essa razão será apresentado em detalhes apenas a nomenclatura relacionada ao acoplamento $j-j$.

Em espectroscopia eletrônica existem dois tipos de notação utilizados na denominação dos orbitais atômicos: a de Raios-X e a de espectroscopia óptica [51], ver Tabela II. Em espectroscopia óptica, os orbitais atômicos são normalmente designados por uma letra e dois números, por exemplo $2p_{1/2}$. O primeiro número (2) representa o número quântico principal n ; a letra, neste caso p , indica o momento angular orbital (l) que toma os valores de 0 para os orbitais s , 1 para os orbitais p , 2 para os orbitais d e assim por diante; o índice $1/2$ representa o número quântico angular total, j ($j > 0$), dado por $|l + s|$ em que s é o número quântico de *spin* que toma valores de $\pm 1/2$. Assim para um dado $l > 0$ existem dois valores possíveis de j . Na notação de espectroscopia de Raios-X o número quântico principal é representado por uma letra : K ($n=1$); L ($n= 2$); M ($n= 3$) ...etc. Em cada letra, à exceção de K, é adicionado um índice (número inteiro crescente) que resulta da soma (por ordem crescente) dos valores de l e j . Tome-se como exemplo $n=2$ (camada L), onde temos três combinações possíveis de $l+j$: $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ a que correspondem respectivamente os índices 1,2 e 3.

Tabela II – Nomenclaturas utilizadas em espectroscopia para o acoplamento $j-j$.

Números quânticos				Notação espectroscópica	Notação de Raios-X
n	l	s	j		
1	0	$\pm 1/2$	$1/2$	1s	K
2	0	$\pm 1/2$	$1/2$	$2s_{1/2}$	L ₁
	1	- 1/2	$1/2$	$2p_{1/2}$	L ₂
	1	+ 1/2	$3/2$	$2p_{3/2}$	L ₃
3	0	$\pm 1/2$	$1/2$	$3s_{1/2}$	M ₁
	1	- 1/2	$1/2$	$3p_{1/2}$	M ₂
	1	+ 1/2	$3/2$	$3p_{3/2}$	M ₃
	2	- 1/2	$3/2$	$3d_{3/2}$	M ₄
	2	+ 1/2	$5/2$	$3d_{5/2}$	M ₅
		etc.		etc.	etc.

2.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

A Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS) tem por base o efeito fotoelétrico observado por *Hertz* em 1887 e que pode ser explicado através do diagrama de níveis de energia mostrado na Figura 2.4.

Quando um feixe de fótons de energia $h\nu$, incide na superfície de um material, os átomos presentes são ionizados através da liberação de elétrons (chamados de fotoelétrons) dos seus níveis de energia mais internos. A energia cinética E_c do fotoelétron que deixa o átomo alvo depende da energia $h\nu$ do fóton incidente e é expressa por,

$$E_c = h\nu - E_l - f \quad (\text{Eq. 2.1})$$

onde E_l é a energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi, f é a função trabalho do espectrômetro que atua como um fator que corrige o meio eletrostático em que o elétron é formado e medido. Sendo conhecida a energia do feixe de fótons incidente, bem como a função trabalho do espectrômetro é possível relacionar a energia cinética dos fotoelétrons emitidos com a sua energia de ligação ao átomo. Como cada elemento tem um único conjunto de energias de ligação, a técnica de XPS pode ser usada para identificar e determinar a concentração dos elementos que compõem uma região próxima à superfície do material. Radiações usualmente utilizadas em experimentos de XPS consistem das emissões $K\alpha$ de metais leves como as linhas 1486,6 eV e 1253,6 eV do alumínio e do magnésio, respectivamente[50].

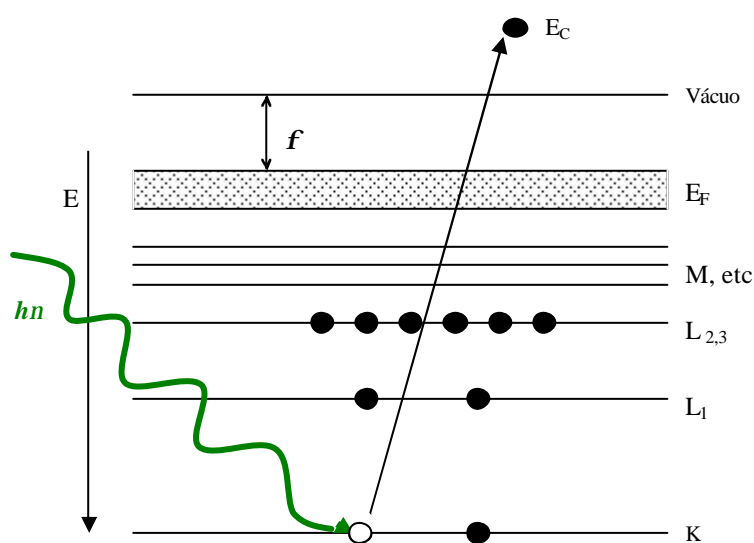


Figura 2.4 - Representação esquemática do processo de fotoemissão.

Durante o processo de fotoemissão, o buraco criado pelo fotoelétron emitido pode ser preenchido por um elétron de uma camada mais externa, e consequente emissão de um fóton de energia $h\nu$ (Fluorescência de Raios-X) ou, em alternativa, a emissão de um segundo elétron, chamado de *elétron Auger*. No processo de emissão Auger, ilustrado na figura 2.5, um elétron de um nível mais externo ocupa o buraco deixado pela ejeção de um elétron de um nível mais interno. Simultaneamente um segundo elétron é ejetado com energia cinética dada pela diferença energética dos níveis envolvidos no referido decaimento, deixando o átomo duplamente ionizado.

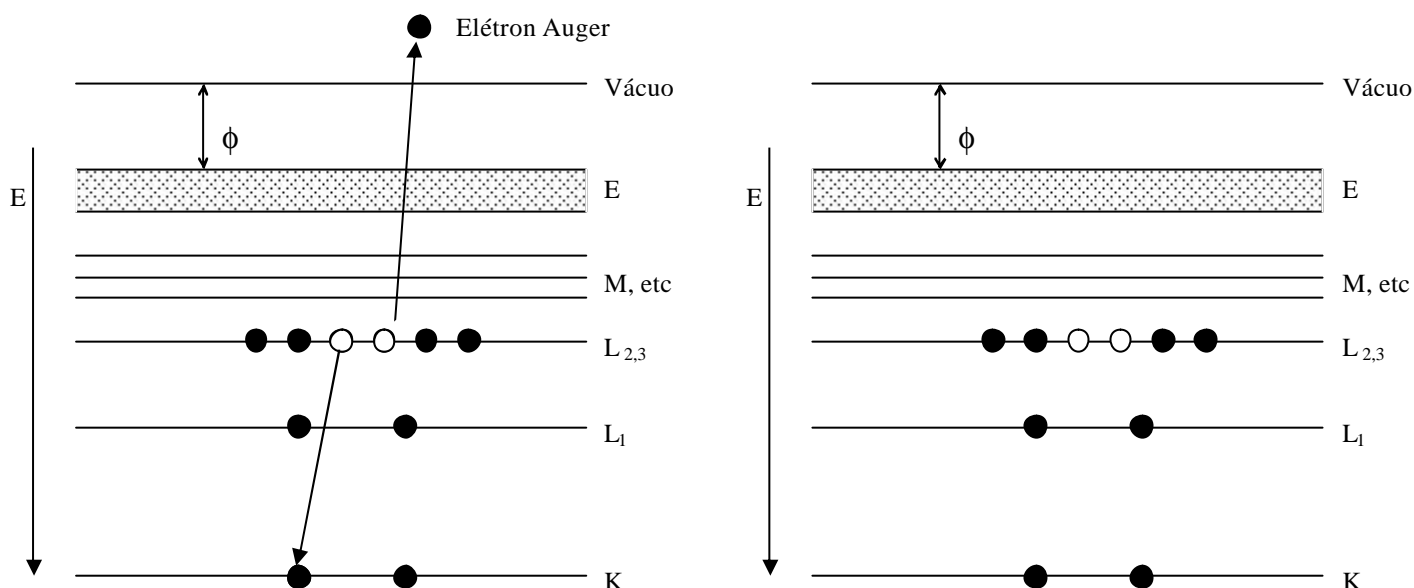


Figura 2.5: modelo de fotoemissão à esquerda. O fóton incidente arranca um elétron da camada interna, o processo de relaxação, à direita, resulta num elétron Auger com energia cinética igual a diferença de energia dos níveis envolvidos no processo de relaxação e deixa o átomo duplamente ionizado.

2.2.4 A Natureza do espectro de XPS

Um espectro XPS é obtido como uma distribuição do número de elétrons detectados em função de sua energia cinética. A figura 2.6 apresenta um exemplo de um espectro típico coletado para o Fe em um experimento de XPS utilizando radiação $Al\ K\alpha$ (1486,6 eV).

Em um espectro de XPS, são observados vários tipos de picos sobrepostos a um fundo (“background”) constituído por fotoelétrons que estiveram sujeitos a processos de espalhamentos inelásticos múltiplos antes de serem ejetados da amostra. Tais processos de espalhamento fazem com que esses elétrons de fundo percam sua informação característica. Logo para uma interpretação correta de um espectro de XPS esses elétrons de fundo devem ser adequadamente subtraídos. Dentre os vários métodos para a remoção de elétrons de fundo o mais utilizado é o método de Shirley [55].

O restante desta seção é dedicado à descrição dos tipos de linhas mais comumente observadas em um espectro característico de XPS.

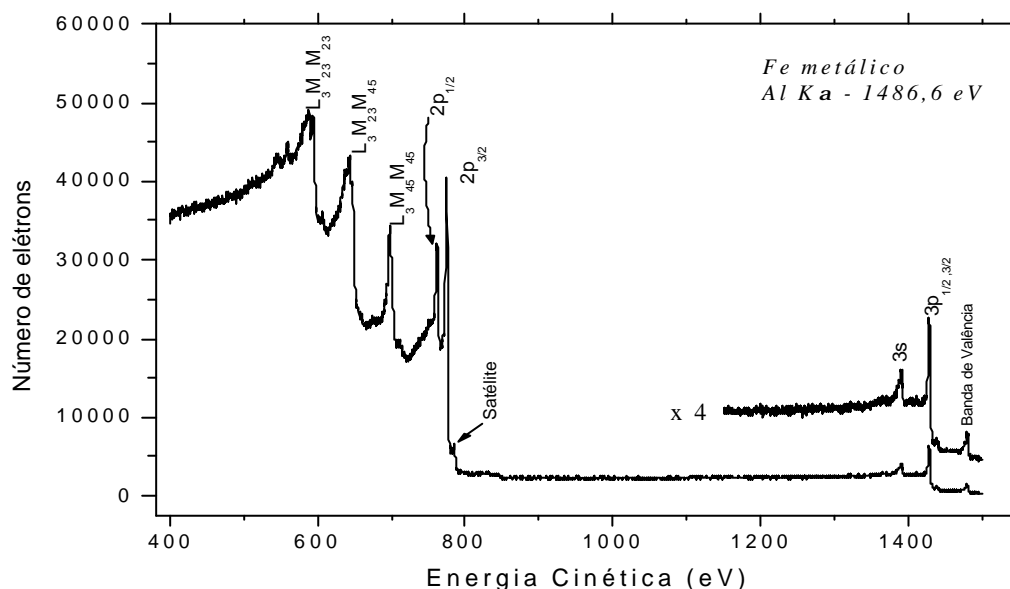


Figura 2.6: Espectro de Fotoemissão do Fe obtido com radiação Al K α (1486,6 eV). As estruturas indicadas pelas letras LMM são originadas de processo Auger.

Picos de fotoelétrons: São picos bem definidos devido a elétrons que não sofreram perdas inelásticas ao emergir da amostra. São picos correspondentes aos níveis energéticos internos chamados de níveis de caroço (“core level”). Tais picos apresentam intensidades e largura a meia altura (FWHM) diferentes, uma vez que as intensidades relativas dos picos são governadas, principalmente, pela seção de choque atômica σ , que tem valores diferentes para os diferentes orbitais atômicos. Por sua vez, a largura a

meia altura (FWHM) de um pico característico de um nível de caroço está relacionada à incerteza no tempo de vida do buraco deixado pela excitação do elétron que ocupava aquele estado eletrônico, além de outras contribuições, como temperatura, flutuações eletrostáticas e contribuições do próprio instrumento. Com exceção dos níveis *s*, cada nível apresenta dubletos originários de acoplamentos spin-órbita do tipo *j-j*. A separação em energia desses dubletos pode ser da ordem de alguns elétron-volts, como no caso do dubleto 2p do Fe, na figura 2.6, ou de décimos de elétron-volt, como no caso do Fe 3p, onde a separação em energia do dubleto não é grande o suficiente para ser resolvida pelo espectrômetro utilizado para obtenção do espectro apresentado na figura 2.6. Picos de XPS de materiais isolantes apresentam forma de linha diferente das obtidas para metais. Metais puros exibem linhas de fotoemissão com considerável assimetria, ao passo que para isolantes essas linhas são bastante simétricas. A assimetria observada para metais surge de uma combinação de espalhamentos do tipo Kondo [56] com um rearranjo do estado fundamental do gás de Fermi devido à presença do potencial efetivo do buraco criado no processo de fotoemissão [57]. Um estudo bem completo sobre forma de linhas para metais em espectros de XPS pode ser encontrado na ref [50] e no belíssimo e conhecido trabalho de *Doniach e Sunjic* [58].

Picos Auger: Há quatro grupos principais de linhas Auger observadas em espectros de XPS. São as séries KLL, LMM, MNN e NOO. A série KLL, por exemplo, inclui aqueles processos com uma lacuna criada, pelo processo de fotoemissão, inicialmente no nível K e que, após o processo de relaxação característico da emissão Auger, fica com duas lacunas no nível L. Na figura 2.6 estão identificados picos Auger LMM, onde o pico Auger $L_3M_{23}M_{45}$ se sobrepõe ao pico característico do nível Fe 2s. É costumeiro o uso do símbolo V (KVV por exemplo) para indicar que as lacunas finais estão na banda de valência.

Satélites: No caso de radiação de excitação não monocromática, surge, para cada pico principal em um espectro de XPS, uma família de picos menores localizados à maiores energias cinéticas e com intensidades e deslocamentos relativos que são característicos da radiação utilizada.

Picos de perda de energia por plasmons: Ao ser ejetado, um fotoelétron pode excitar, se sua energia for suficiente, um dos modos de oscilação coletiva dos elétrons de valência do material (plasmons)[59]. Ao excitar um desses modos, os elétrons perdem parte de sua energia. Se a frequência característica de oscilação do plasmons for ω , a quantidade de energia perdida nesse processo de excitação de plasmons é dada por $\hbar\omega$. Esse processo pode ocorrer no interior do material ou em sua superfície. No primeiro caso a perda é causada pela excitação de um modo de plasmon de volume (“bulk”), e no segundo caso para a excitação de um plasmon de superfície. Como na superfície a continuidade da rede cristalina é quebrada, plasmons de superfície tem frequências de oscilação ω_s menores que as frequências ω_v características dos plasmons de volume. Para metais foi mostrado genericamente que essas duas grandezas estão relacionadas por $\omega_s = \frac{\omega_v}{\sqrt{1+\epsilon}}$ [60], onde ϵ é a constante dielétrica do material. Portanto elétrons emitidos de um determinado nível mas que perdem parte de sua energia para excitação de plasmons, acabam sendo contabilizados, no espectro de XPS, na região de menores energias do pico característico do nível ao qual estavam associados.

Estruturas da Banda de valência: São estruturas originadas dos elétrons de valência, cuja energia de ligação E_b , está entre 0 e 20 eV.

Estruturas de “Shake-up” e “shake-off”: São picos que correspondem a efeitos dos estados finais que se originam quando o fotoelétron concede energia a um outro elétron do átomo. Este elétron vai para um estado não ocupado (“shake-up”) ou não ligado (“shake-off”) de maior energia. Como consequência, o fotoelétron perde energia cinética e aparece como um pico de menor valor de energia cinética no espectro.

2.2.5 Desvios químicos em XPS

A energia cinética dos níveis eletrônicos de um elemento depende do ambiente químico em que o átomo está inserido. As alterações que as ligações químicas provocam nas camadas de valência, por ganho ou perda de elétrons afetam as forças exercidas pelo núcleo sobre os elétrons dos níveis de caroço. Assim, se o estado de

oxidação do átomo mudar, as forças atrativas do núcleo sobre as camadas atômicas vão mudar e a remoção dos elétrons torna-se mais difícil ou mais fácil. Isso faz com que o fotoelétron seja ejetado com energia cinética menor ou maior, provocando um deslocamento do pico no espectro de XPS. Muitas vezes os desvios químicos observados podem ser da ordem de alguns eV, mas podem ser tão pequenos que seja difícil a sua identificação. Para os elementos de transição, onde podem ocorrer vários estados de oxidação, os picos correspondentes a cada uma das espécies aparecem por vezes sobrepostos conduzindo no final a um pico largo e assimétrico [61]. Dessa forma ao se comparar o espectro de um material com estado químico desconhecido com espectros de referência dos elementos puros, pode-se identificar a natureza das ligações químicas do material.

2.2.6 Análise quantitativa

A concentração relativa dos elementos que constituem um material investigado por XPS pode ser determinada através das medidas de fotoemissão. O método mais preciso é o que utiliza o fator de sensibilidade relacionado à área do pico. Para uma amostra que pode ser considerada homogênea no volume de análise, ou seja na região submetida ao feixe de raios-x, o número de fotoelétrons por unidade de tempo para um pico de nível de caroço específico é dado por [62]

$$I = n f s q y l A T \quad (\text{Eq.2.2})$$

onde n é a densidade volumétrica de átomos do elemento na amostra, f é o fluxo de raios-x dado em fótons por unidade de área por unidade de tempo, S é a seção de choque de fotoexcitação para o átomo de interesse dada em cm^2 , q é o fator de eficiência angular instrumental, y é a eficiência de formação de fotoelétrons no processo fotoelétrico, l é o livre caminho médio dos fotoelétrons na amostra, A é a área da amostra da qual os fotoelétrons são detectados e T é a eficiência de detecção dos elétrons emitidos da amostra.

Da eq. 2.2

$$n = I / f s q y l A T \quad (\text{Eq. 2.3})$$

O denominador na expressão 2.3 pode ser definido como o fator de sensibilidade atômica S , de onde tem-se que para o i -ésimo elemento que constitui a amostra em estudo pode-se escrever $n_i = I_i/S_i$.

A fração atômica C_X de qualquer constituinte de uma amostra pode ser escrita como

$$C_X = \frac{n_X}{\sum n_i} = \frac{I_X / S_X}{\sum I_i / S_i} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Dessa forma as concentrações relativas dos constituintes A e B de uma determinada amostra são obtidas por

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{S_B I_A}{S_A I_B} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Valores de S para uma variedade de níveis dos elementos da tabela periódica foram extraídos de cálculos teórico ou obtidos experimentalmente e se encontram nos trabalhos de *Wagner et al* [63] e *Scofield* [64].

2.3 Espectroscopia Mössbauer

O efeito Mössbauer está relacionado à emissão de radiação gama por um núcleo (fonte) e absorção desta mesma radiação por outro núcleo (alvo ou absorvedor) do mesmo tipo que o primeiro. Como consequência dessa absorção o núcleo alvo fica em um estado excitado idêntico àquele em que se encontrava o núcleo emissor.

Ao emitir o fóton com energia E_0 o núcleo fonte sofre um recuo, o que faz com que o fóton γ seja emitido com energia $E_g = E_0 - E_R$, onde E_R é a energia de recuo do núcleo fonte. Dessa forma a absorção ressonante não é possível, já que o fóton não tem mais a energia necessária para provocar a excitação do núcleo alvo. Mas se o fóton tiver sua energia alterada devido ao efeito “Doppler”, que pode ser causado pelo movimento térmico do átomo por exemplo, a absorção ressonante poderá ser observada.

Para um núcleo livre que se movimenta com velocidade \mathbf{v} (momento \mathbf{p}) a energia é dada por $E_{antes} = E_{exc.} + \frac{p^2}{2m}$. Após o decaimento do estado excitado $E_{exc.}$ para o estado fundamental $E_{fund.}$ e conseqüente emissão de um fóton γ (figura 2.6) a energia do núcleo será $E_{depois} = E_{fund.} + \frac{(p - \hbar k)^2}{2m}$. A energia da radiação γ pode ser obtida por $E_g = E_{antes} - E_{depois}$, o que dá [52,53]:

$$E_g = E_{exc.} - E_{fund.} + \frac{\hbar \vec{k}}{m} \vec{p} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \approx E_0 - \left(\frac{E_0^2}{2mc^2} \right) + \left(E_0 \frac{\vec{v} \cdot \vec{k}}{c k} \right), \quad (\text{Eq. 2.6})$$

o primeiro termo entre parênteses é identificado como a energia de recuo, E_R , o segundo termo é a energia Doppler, representada como E_D e a diferença energética entre os estados excitado e fundamental é representada por E_0 . Dessa forma podemos escrever energia do fóton γ como $E_g = E_0 - E_R + E_D$.

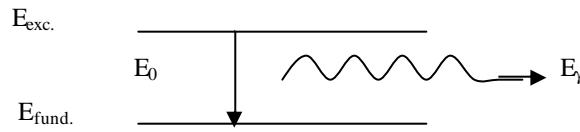


Figura 2.6: Esquema de decaimento nuclear com conseqüente emissão de radiação γ

Se o núcleo emissor pertencer a um sólido em repouso o recuo sofrido por ele pode ser desprezado, uma vez que a massa do sólido é $\approx 10^{23}$ vezes maior que a massa do núcleo. A energia interna do sólido está contida principalmente nas vibrações térmicas dos seus átomos (fônons) e tal estado vibratório pode ser ou não alterado pela emissão de um fóton gama, já que a alteração de sua energia interna é dada por $\Delta E = E_0 - E_\gamma = E_R - E_D$. Como as excitações de fônons ocorrem de forma quantizada, em múltiplos de $\hbar \omega$, onde ω é a frequência de oscilação de fônons, há um aumento considerável na probabilidade de emissão sem recuo se o termo de energia de recuo E_R , tiver energia menor que o mínimo necessário para excitação dos fônons da rede. Ou seja, é esperado então que a fração de energia sem recuo seja maior para isótopos com radiação gama de baixa energia.

Vê-se então que para que ocorra emissão e absorção ressonante é necessário que não ocorra recuo do núcleo fonte nem do núcleo absorvedor e para isso duas condições são necessárias:

- Os núcleos fonte e alvo devem estar incorporados em um sólido.
- A radiação γ deve ser de baixa energia (0 – 100 keV);

A fração, f , de transições nucleares sem recuo em relação ao número total de transições é dada por [52,53]

$$f = \exp[-k^2 \langle x^2 \rangle]$$

onde $\langle x^2 \rangle$ representa a média quadrática da amplitude de vibração dos átomos na rede. Essa fração f é chamada de fator Lamb-Mössbauer ou fator de Debye-Waller, e é da ordem de 70% para transições de 14,4 keV em ^{57}Fe a temperatura ambiente [52]. Essas transições são obtidas da transição $I = 3/2$ para $I = 1/2$, onde I representa o spin nuclear. Os estados excitados ($I = 3/2$) do ^{57}Fe são populados a partir do decaimento do ^{57}Co de acordo com o esquema da figura 2.7.

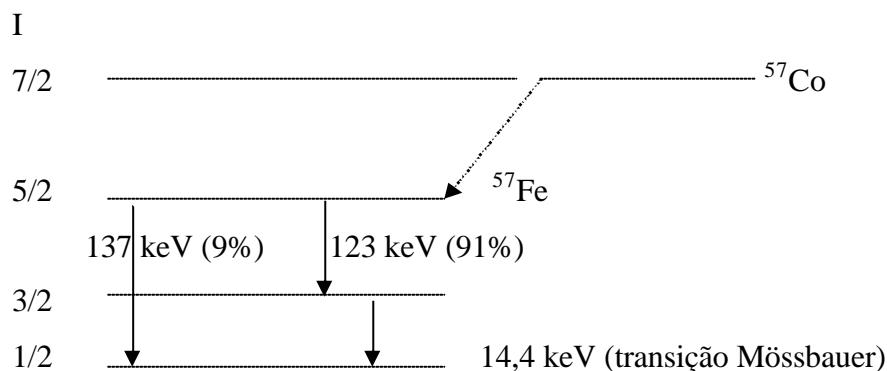


Figura 2.7: Esquema de decaimento do ^{57}Co até o estado fundamental do ^{57}Fe ($I=1/2$).

Em um experimento típico de Espectroscopia Mössbauer a fonte emissora de radiação γ é colocada em movimento para que energia de transição seja modulada por efeito Doppler. A faixa de alteração de energia deve ser de 10 a 100 vezes a largura natural que a linha emitida possui, cerca de 10^{-7} eV para o ^{57}Fe [65]. Como a energia emitida por uma fonte que se movimenta com velocidade v é dada por $E = E_0 (1 + v/c)$, a velocidade necessária para se atingir 10^{-7} eV está em torno de 10mm/s [52,65]. Isto é

obtido quando se monta a fonte em um sistema transdutor do tipo alto-falante representado esquematicamente na figura 2.8.

Numa experiência Mössbauer de Transmissão (TMS), detectores adequados, acoplados ao absorvedor (amostra) registram o número de quanta γ que atravessam a amostra. Quando a radiação emitida pela fonte coincide, para uma dada velocidade, com um nível de energia dos núcleos da amostra ocorre uma absorção e conseqüente diminuição na contagem.

Algumas vezes a energia do raio γ absorvido pode ser transferida diretamente a elétrons das camadas atômicas que são ejetados do material devido a esse excesso de energia. Esse processo de emissão de elétrons após a excitação é chamado de conversão interna, e em um experimento Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS) são os elétrons ejetados que são coletados e contados por detectores apropriados. A absorção ressonante é então reconhecida pelo aumento na contagem. Elétrons de conversão-K (7.3 keV) escapam do material absorvedor de uma profundidade de $\approx 800 \text{ \AA}$ [65], dessa forma a técnica CEMS é extremamente útil ao estudo de filmes finos. Exemplos de espectros Mössbauer de Transmissão e Conversão estão apresentados na figura 2.9.

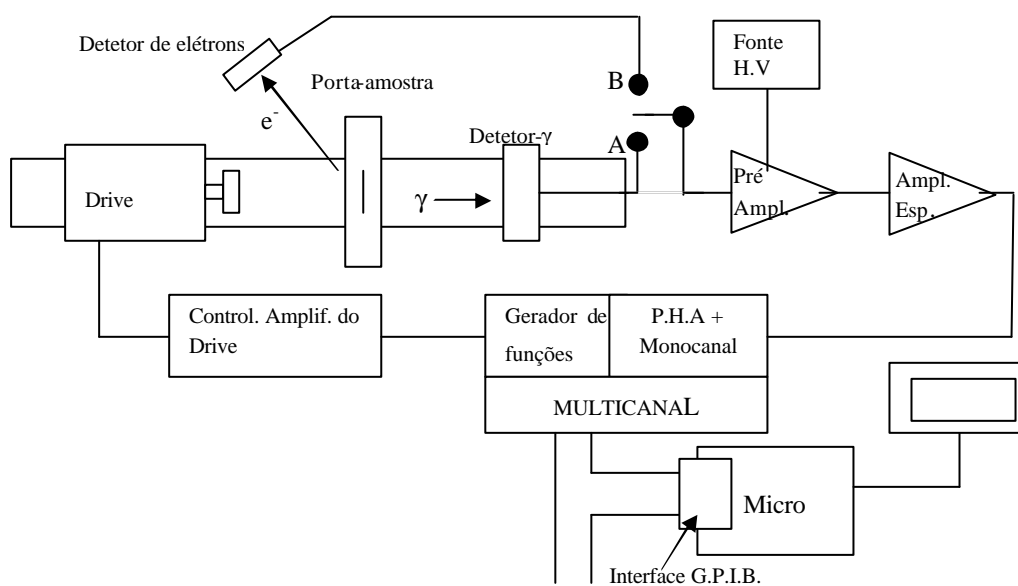


Figura 2.8: Esquema de um espectrômetro Mössbauer na modalidade de transmissão (chave em A) e na modalidade CEMS (chave em B).

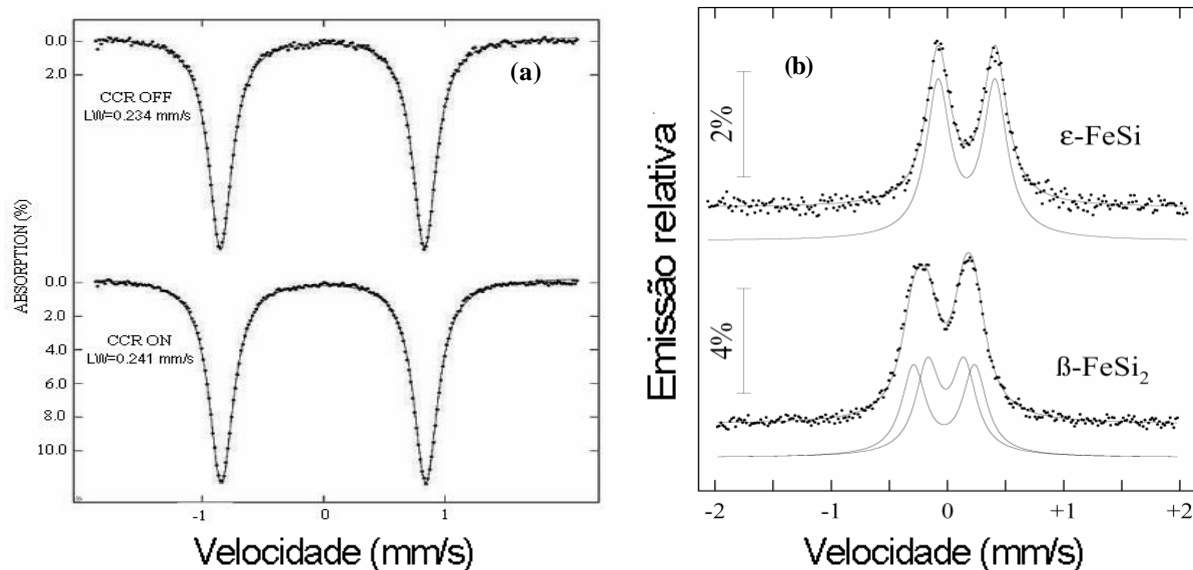


Figura 2.9: Exemplos de espectros Mössbauer (a) de Transmissão [66] e (b) de Conversão.

A maioria dos espectrometros convencionais utilizam fontes de ^{57}Co , que decai para ^{57}Fe , pois como foi visto, para essa fonte a probabilidade de ocorrência do efeito Mössbauer é de 70 % (a maior de que se tem notícia), o que torna essa fonte extremamente adequada ao estudo das interações hiperfinas dos estados nucleares de materiais contendo Fe natural, o β -FeSi₂ por exemplo. Entende-se por interações hiperfinas as interações do núcleo com elétrons e campos magnéticos do próprio átomo ou de outros átomos da rede. Tais interações podem provocar pequenas alterações nos níveis energéticos do átomo e são da mesma ordem de grandeza da resolução energética da espectroscopia Mössbauer ($\approx 10^{-13}$ em ^{57}Fe) [52,65].

2.3.1 Interações hiperfinas

A utilização de Espectroscopia Mössbauer é justificada, principalmente, pela possibilidade de se resolver energias hiperfinas relacionadas a três tipos de interação:

1. Interação elétrica monopolar (desvio isomérico);
2. Interação (ou desdobramento) quadrupolar;
3. Interação dipolar magnética (efeito Zeeman nuclear);

A seguir são descritas em linhas gerais as principais características dessas interações.

Interação elétrica monopolar

É a interação Coulombiana do núcleo com a nuvem eletrônica que o envolve. Para contabilizar a energia dessa interação considera-se a densidade de carga nuclear como distribuída de maneira uniforme sobre um volume finito envolvido por uma nuvem de elétrons s . A alteração na densidade eletrônica dessa nuvem provoca alterações na interação eletrostática e conseqüente deslocamento dos níveis de energia nucleares. A energia dessa interação é dada por [52]:

$$dE = -\frac{2}{5}pZe r \langle r^2 \rangle = \frac{2}{5}Ze^2 |\mathbf{y}(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (\text{Eq. 2.7})$$

onde $-e\dot{\mathbf{y}}(0)\dot{\mathbf{i}}^2$ é uma expressão para a densidade de carga eletrônica \mathbf{r} , $\dot{\mathbf{y}}(0)\dot{\mathbf{i}}^2$ é a probabilidade de se encontrar um elétron no núcleo e $\langle r^2 \rangle$ é o valor esperado do quadrado do raio nuclear.

Como se pode notar da equação 2.7, a energia eletrostática do núcleo está relacionada ao seu raio e como níveis energéticos nucleares diferentes apresentam valores de $\langle r^2 \rangle$ diferentes, o deslocamento dE não será o mesmo para esses níveis. Dessa forma, um fóton γ será emitido com sua energia alterada e essa alteração é dada pela diferença das mudanças que os estados envolvidos na emissão γ sofreram em função da interação nuclear eletrostática. Essa alteração na energia do fóton é expressa por:

$$\Delta E = dE_{exc.} - dE_{fund.} = \frac{2p}{5}Ze^2 |\mathbf{y}(0)|^2 (\langle r^2_{exc.} \rangle - \langle r^2_{fund.} \rangle) \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Resulta então, que se o absorvedor tiver valores de $\dot{\mathbf{y}}(0)\dot{\mathbf{i}}^2$ diferentes da fonte, tem-se que

$$\mathbf{d} = \Delta E_{abs.} - \Delta E_{fonte} = \frac{2p}{5}Ze^2 [|\mathbf{y}(0)|^2_{abs.} - |\mathbf{y}(0)|^2_{fonte}] (\langle r^2_{exc.} \rangle - \langle r^2_{fund.} \rangle) \quad (\text{eq. 2.9})$$

onde o parâmetro d é conhecido por desvio isomérico e é responsável pelo deslocamento do espectro para energias maiores ou menores em relação a um espectro padrão, que é obtido usando o mesmo material da fonte como absorvedor, em geral usa-se o α -Fe.

Interação de Quadrupolo Elétrico

Como foi visto no item anterior, os termos de monopolo da expansão multipolar da interação eletrostática entre o núcleo e a carga eletrônica que o envolve, provocam o deslocamento dos níveis energéticos nucleares. Os termos de quadrupolo, por sua vez, quando presentes, provocam o desdobramento dos níveis nucleares. Esses desdobramentos produzem um espectro Mössbauer de duas linhas. Esse termo de acoplamento quadrupolar resulta da interação do momento de quadrupolo nuclear, Q , com o Gradiente do Campo Elétrico (EFG), cujas principais fontes são as cargas de íons distantes e os elétrons das camadas atômicas que não estão preenchidas completamente [52].

Essa interação é descrita pelo operador Hamiltoniano [52]

$$H = \bar{Q} \cdot \bar{\nabla} E = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\mathbf{h}}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (\text{Eq. 2.10})$$

onde I_+ e I_- são os operadores “levantamento” e “abaixamento”, respectivamente, I é o operador de spin nuclear, I_x , I_y e I_z são as projeções do spin nuclear nos eixos principais, $\mathbf{h} = (V_{xx} - V_{yy}) / (V_{zz})^{-1}$ é o parâmetro de assimetria. Os termos V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} , são as componentes ($\nabla^2 V / \nabla X_i^2$) que especificam completamente o tensor gradiente de campo, escolhido o sistema de coordenadas adequado. Os eixos do sistema principal são definidos de forma que $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$, o que faz com que $0 \leq \mathbf{h} \leq 1$ [52].

Os autovalores para o Hamiltoniano da expressão 2.10 são dados por

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] \sqrt{1 + \frac{\mathbf{h}^2}{3}} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

onde m_I é a projeção do spin nuclear na direção de z e varia de $-I$ até $+I$ em intervalos unitários.

A interação quadrupolar levanta a degenerescência entre sub-estados com diferentes módulos de m_I , mas sub-estados com mesmo módulo de m_I permanecem degenerados.

Para o caso do isótopo ^{57}Fe (estado excitado $I = 3/2$, estado fundamental $I = 1/2$) a interação de quadrupolo desdobra o estado excitado em duas linhas, como pode ser visto do esquema da figura 2.10.

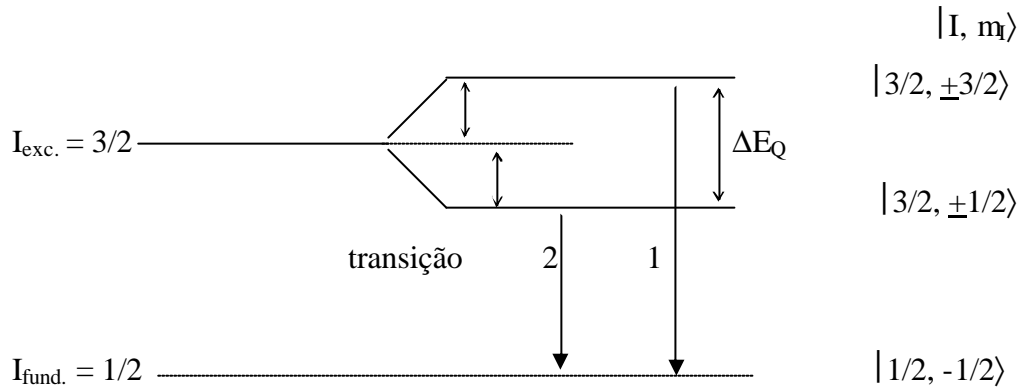


Figura 2.10: Esquema de energias hiperfinas devido ao efeito de quadrupolo elétrico.

Interação Hiperfina Magnética – Efeito Zeeman Nuclear

Trata-se da interação do momento de dipolo magnético nuclear \mathbf{m} com o campo magnético \mathbf{H} devido aos elétrons do próprio átomo. Essa interação é descrita pelo hamiltoniano

$$H_M = -\vec{\mathbf{m}} \cdot \vec{\mathbf{H}} = -g \mathbf{m}_n \vec{\mathbf{I}} \cdot \vec{\mathbf{H}} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

onde g_n é o fator de Landé e \mathbf{m}_n é o magneton nuclear. Os autovalores associados ao hamiltoniano da equação acima são

$$E_m = -\mathbf{m} \mathbf{H} m_I / I = -g_n \mathbf{m}_n \mathbf{H} m_i \quad (\text{Eq. 2.13})$$

$$m_I = -I, -I+1, \dots, I.$$

A degenerescência do nível nuclear é levantada completamente desdobrando o estado em $2I + 1$ sub-estados $|I, m\rangle$.

Para o caso do ^{57}Fe , o Efeito Zeeman Nuclear dá origem a seis linhas na transição do estado $I = 3/2$ para o estado $I = 1/2$, como pode ser visto na figura 2.11. As transições permitidas entre os sub-estados que surgem do desdobramento desses níveis são dadas pelas regras de seleção para transição de dipolo magnético (M1) [52], ou seja, só são permitidas transições para as quais $\Delta I = 1$ e $\Delta m = -1, 0, 1$.

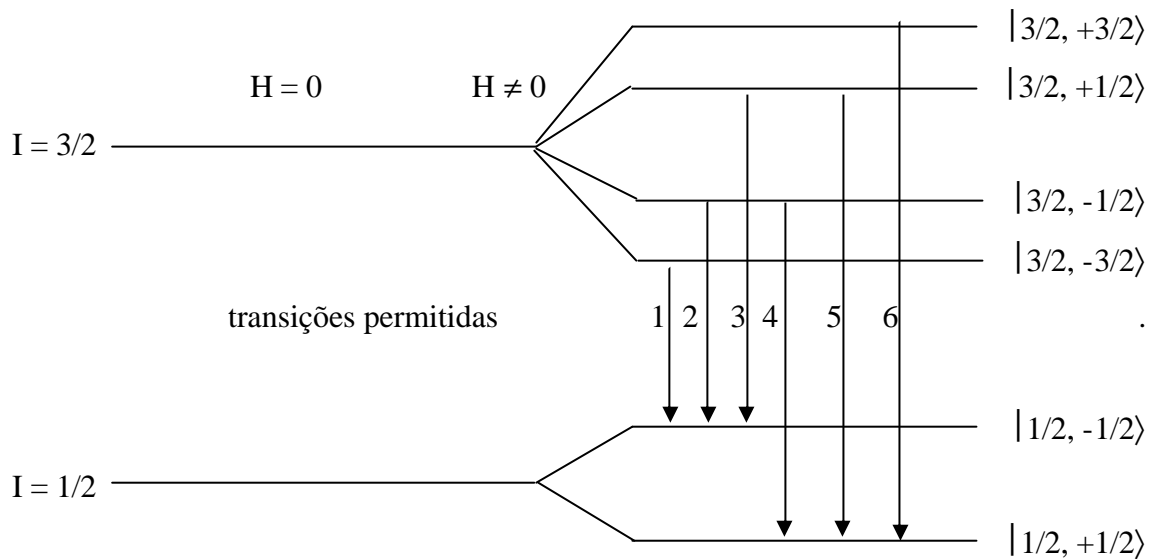


Figura 2.11: Esquema de desdobramento dos níveis nucleares devido à interação de dipolo magnético e transições permitidas.

Capítulo 3: *Resultados e Discussões*

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos da investigação da formação de silicetos de ferro por epitaxia de fase sólida (SPE) e por epitaxia de deposição reativa (RDE). Os filmes foram analisados *in-situ* e *ex-situ* por Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS) e *ex-situ* por Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS).

3.1 Análise por espectroscopia de Fotoelétrons (XPS).

Os espectros de fotoemissão *in-situ* foram obtidos com um canhão de Raios – X modelo XR3E2 – “Fisons-VG” equipado com anodos de Mg e Al, operando a 300W. Os espectros *ex-situ* foram obtidos em um sistema ESCALAB 220i modelo XL 120 – “Fisons-VG”, operando a 150W com tensão entre anodo e catodo de 15 KV. Para esses estudos foi utilizado o anodo de Al (radiação Al K_{α} - energia de 1486.6 eV e uma largura de linha típica de 0,83 eV [50]).

Os espectros foram coletados em escala de energia cinética na faixa de 1150 a 1450 eV para o substrato de Si. Os espectros para os filmes de Fe e para os silicetos foram coletados nas faixas de 400 a 1500 eV, 1150 a 1500 eV e 730-830 eV.

A amostra SPE 2 foi escolhida como referência, porque para ela foram obtidos espectros do substrato, espectros do filme de Fe recém depositado e espectros do siliceto formado após o tratamento térmico. Comparações entre esses espectros proporcionam uma análise interessante sobre as propriedades do siliceto obtido, devido às mudanças nos picos referentes às transições características do Fe. Essa análise comparativa não é possível para as amostras crescidas por RDE. Para essas amostras foram obtidos espectros apenas do substrato, antes do crescimento e do siliceto formado após o crescimento. Como nessas amostras a deposição de Fe foi realizada sobre substrato aquecido, a realização das medidas de XPS de Fe metálico foi impossibilitada, uma vez que a reação do Fe com Si para formação do siliceto ocorre durante a deposição.

As figuras apresentadas a seguir são de espectros da amostra SPE 2, obtidos *in-situ*. As figuras 3.1 e 3.2 são de espectros coletados do substrato recém introduzido na câmara. Picos de Carbono e Oxigênio seriam detectados aproximadamente em 1200 eV (C 1s) e 950 eV (O 1s), a ausência dessas estruturas garante que o substrato está livre de contaminantes orgânicos, como pode ser visto das figuras supracitadas.

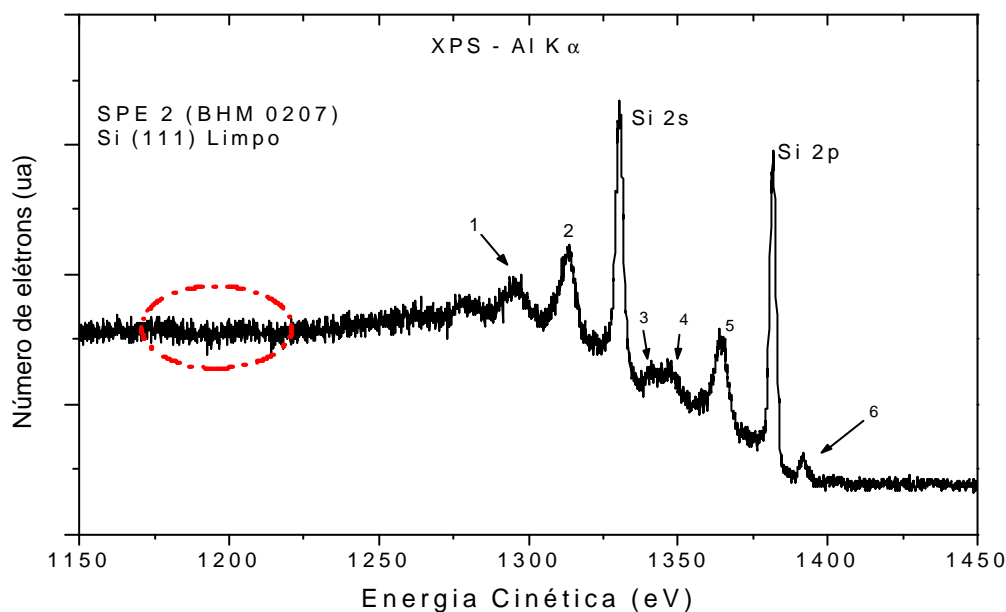


Figura 3.1 Espectro de fotoemissão para o substrato de Si. Os picos 1 e 2 correspondem a estruturas de perda de energia por plasmons de volume (“bulk”), associados ao pico Si 2s. As estruturas 4 e 5 são de perda por plasmons de volume associadas ao pico Si 2p. Os picos 3 e 6 são satélites Si 2s e Si 2p, respectivamente, excitados pela radiação Al K $\alpha_{3,4}$. A região circulada indica onde deveria surgir o pico referente à transição C 1s.

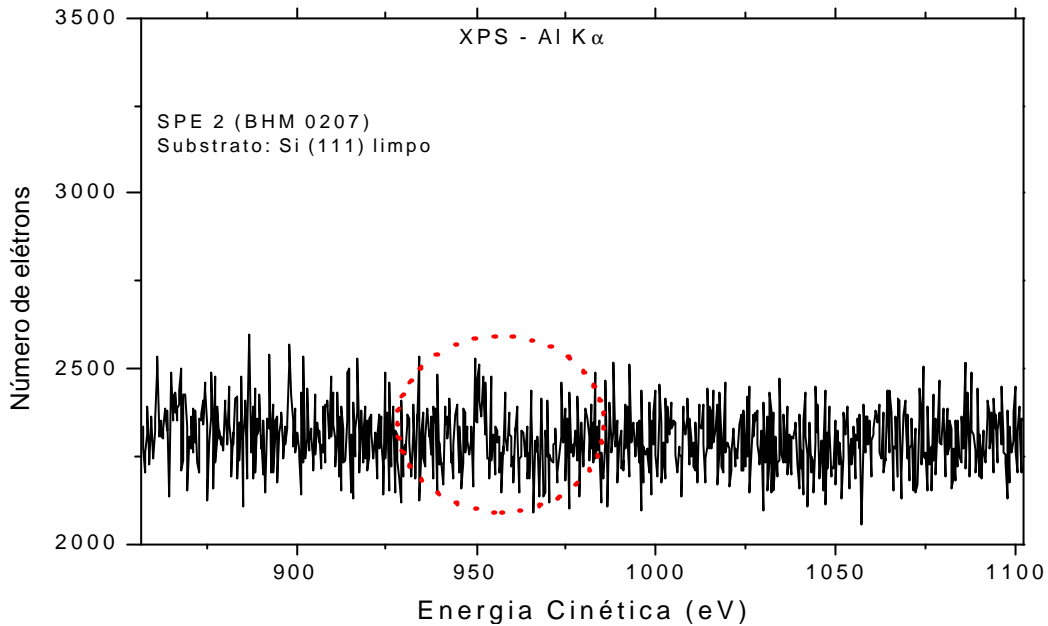


Fig. 3.2: Espectro de fotoemissão do substrato de Si coletado para verificação da presença de oxigênio. O círculo destaca a região onde deveria surgir o pico O 1s.

As figuras 3.3 e 3.4 se referem a espectros obtidos para o filme de Fe (200 Å) recém depositado. O espectro da figura 3.4 foi coletado na região de energias semelhante à medida realizada para o substrato (fig. 3.1). Observe o desaparecimento dos picos característicos do Si e o não aparecimento do pico referente ao C 1s

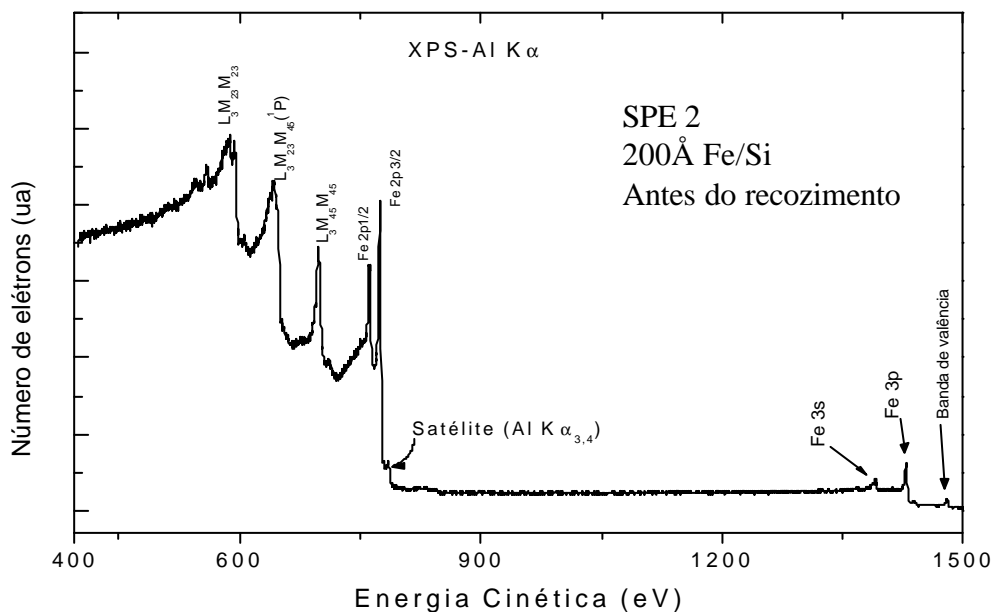


Fig. 3.3: Espectro de fotoemissão para o filme de Fe (200Å) como depositado. São identificadas além das linhas características dos níveis de caroço, as linhas Auger LMM. O pico característico da transição Fe 2s se sobrepõe ao pico referente à linha Auger $L_3M_{23}M_{45}$. Também é observado o satélite excitado pela radiação $Al K \alpha_{3,4}$.

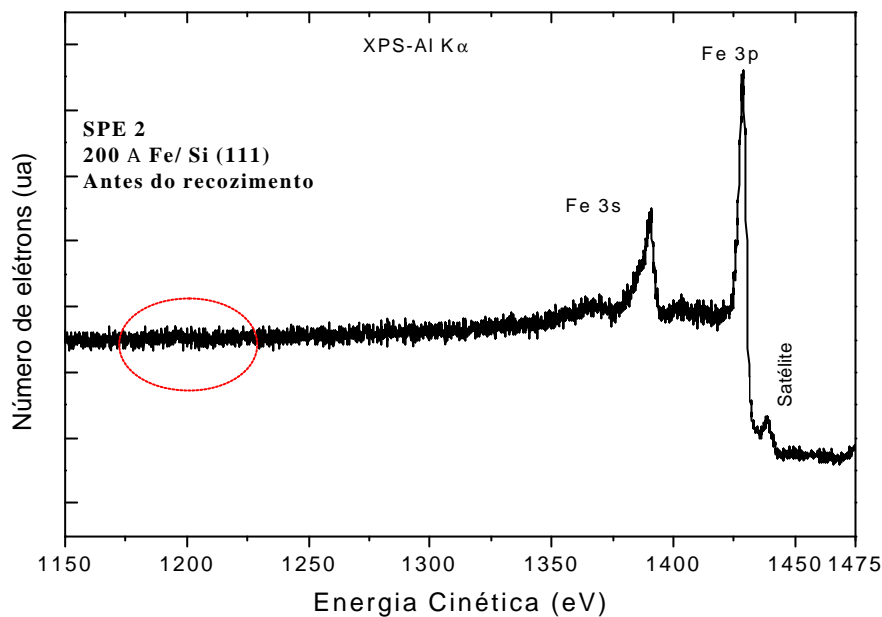


Figura 3.4: Espectro de fotoemissão para o filme de Fe (200 Å) como depositado. Espectro obtido em região de energia cinética (1150–1500 eV) semelhante à medida realizada para o substrato (fig.3.1). A região circulada indica onde poderia surgir um pico referente ao nível Cls.

A fig. 3.5 apresenta o espectro obtido após a realização do recozimento, que foi realizado por 2 horas a 800 °C. São observados picos de Si e Fe, indicando que se trata de um material composto desses dois elementos.

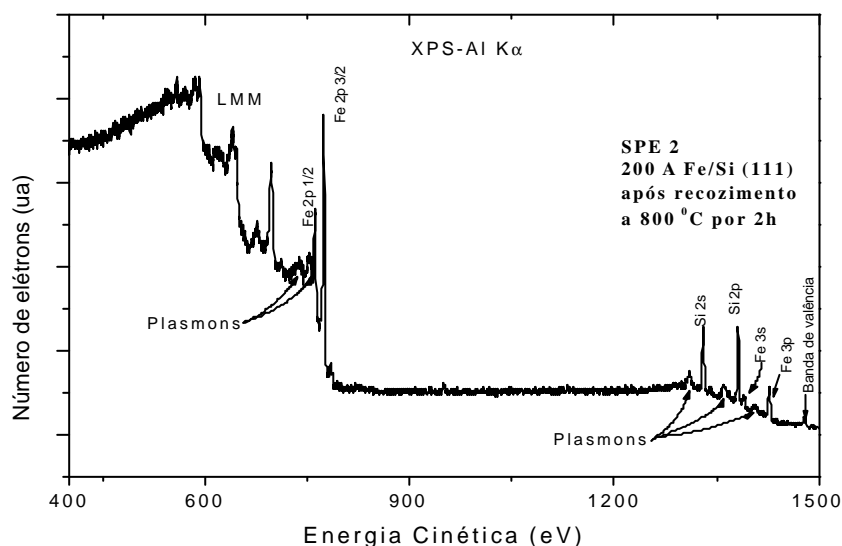


Fig.3.5: Espectro de fotoemissão do siliceto. Espectro obtido após recozimento a 800 °C por 2 horas. Observe o surgimento de picos de Si e mudança na forma dos picos de Fe (compare com fig.3.3).

Comparações entre as figuras 3.3 e 3.5 dão indicação da formação de um siliceto de ferro. A figura 3.6 foi construída para facilitar a visualização das mudanças espectrais ocorridas depois do recozimento. As linhas tracejadas orientam a visualização do deslocamento dos picos de perda de energia por plasmons de volume, dos picos de Si e o surgimento de estruturas associadas a perda de energia por plasmons para os picos de Fe onde antes não eram evidentes.

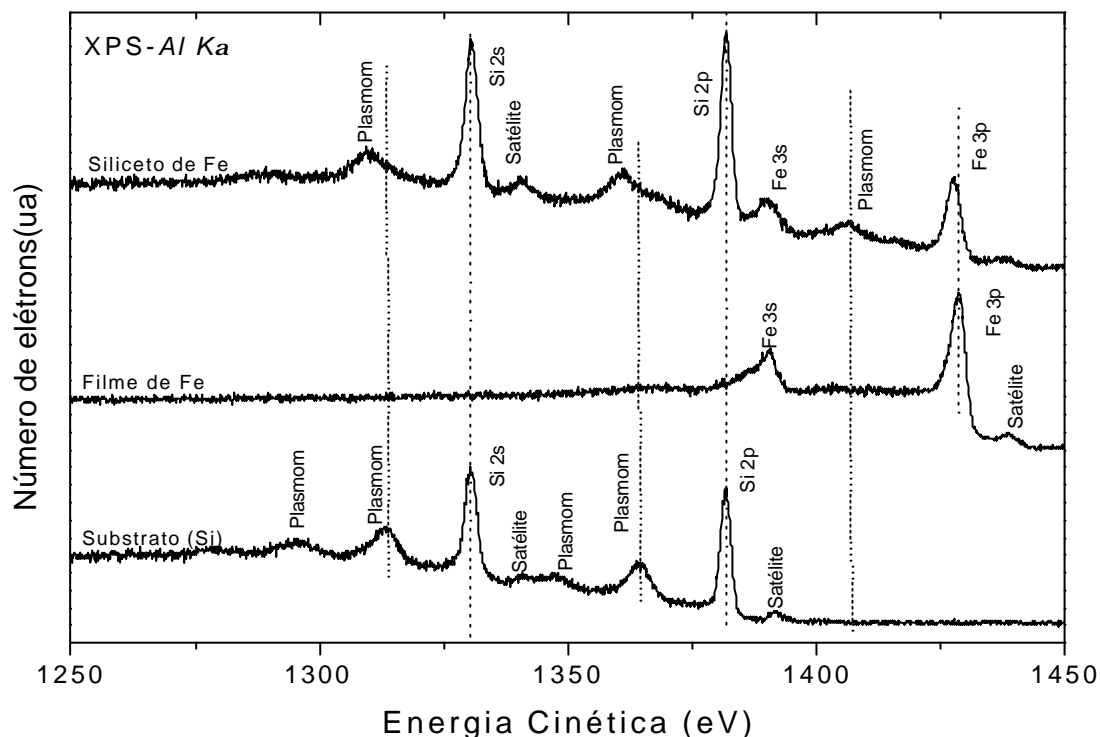


Fig.3.6: Comparação dos espectros obtidos para o Substrato, o filme de Fe e para o siliceto formado após o recozimento.

A fig. 3.7 compara os espectros obtidos para a região dos picos Fe 2p 1/2 e Fe 2p 3/2 do siliceto e do filme de Fe. As linhas tracejadas foram colocadas para facilitar a visualização do surgimento de estruturas relacionadas à perda de energia por plasmons de volume após a formação do siliceto e de um pequeno deslocamento do pico Fe 2p 3/2.

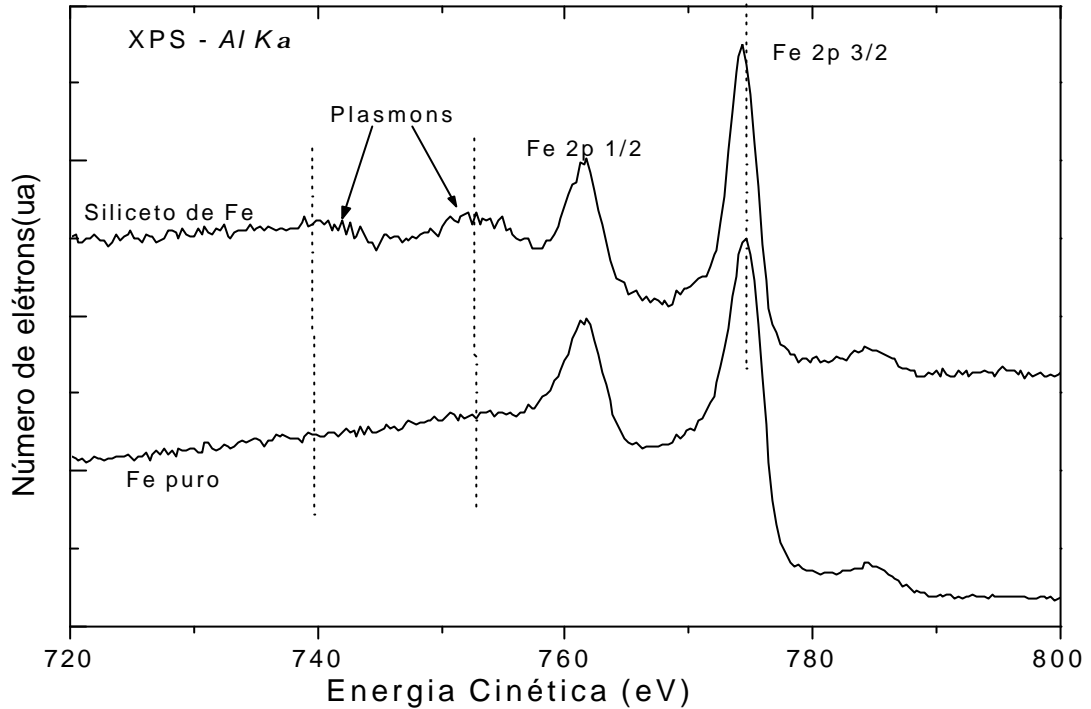


Fig. 3.7: Comparação dos espectros de siliceto com o espectro do filme de Fe na região dos picos Fe 2p. Observe o surgimento de estruturas de perdas de energia por plasmons onde não eram evidentes no filme de Fe. Observe também um leve deslocamento do pico Fe 2p 3/2 no siliceto em relação ao Fe metálico.

Para determinação da posição exata dos picos de perda de energia por plasmons de volume, da estequiometria do composto formado, da alteração na forma dos picos e de deslocamentos químicos, como no pico Fe 2p 3/2, foram realizados ajustes de forma de linha dos espectros do substrato, do filme de Fe e do siliceto formado. Os ajustes foram feitos para as regiões dos picos Fe 2p (760 –795 eV), Si 2p e Fe 3p (1150 – 1500 eV), em escala de energia cinética.

Os ajustes foram realizados através do programa “PRESENTS”, um pacote computacional complementar ao programa de aquisição de dados “VGX900”. Todas as curvas foram ajustadas como um produto Gauss-Lorentz [51] dado pela expressão:

$$f(x) = \frac{h}{\left[1 + a \left(\frac{x - x_0}{b + A(x - x_0)}\right)^2\right]} \exp \left\{ \frac{-(1 - a) \left[\ln 2(x - x_0)^2 \right]}{(b + A(x - x_0))^2} \right\} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde h é a altura do pico, x_0 é a posição do pico, a é o parâmetro percentual da mistura Gauss-Lorentz tal que se $a = 0$ a função é uma Gaussiana e se $a = 1$ representa uma Lorentziana; b é um parâmetro através do qual se calcula a largura completa a meia altura por métodos iterativos e A é um parâmetro de assimetria. Esse parâmetro de assimetria das curvas de ajuste é controlado pelo programa através de um número que pode ser variado entre 0 e 100 em passos de 0,2. Neste texto esse número será chamado de quantidade de assimetria, representado por $Q.A.$ A figura 3.8 abaixo apresenta uma ilustração de como diferentes valores de $Q.A.$ alteram a forma da curva.

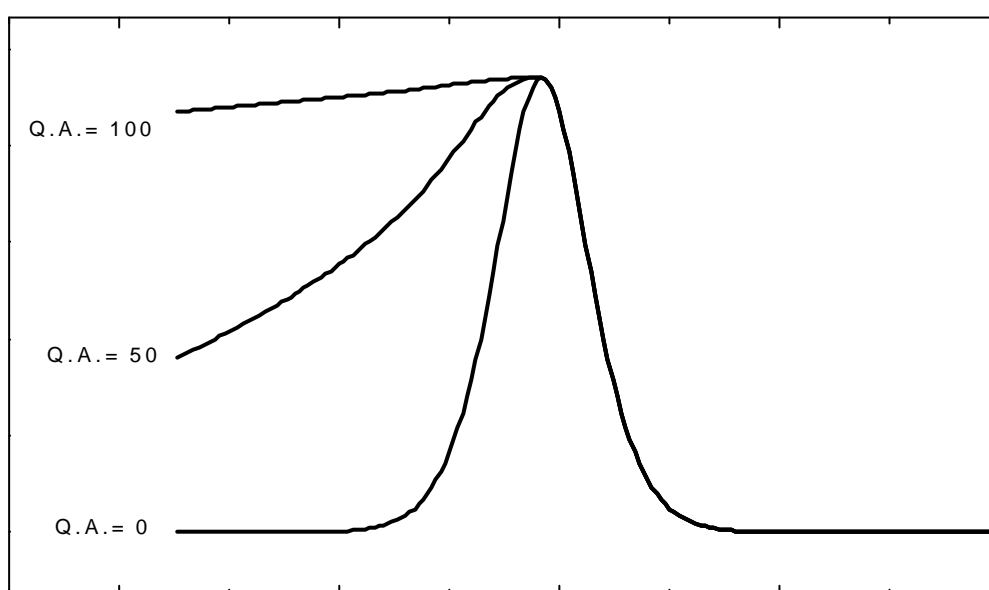


Fig.3.8: Figura ilustrativa da assimetria da curva para alguns valores de $Q.A.$

Em todos os ajustes a subtração dos elétrons de fundo (“background”) foi realizada pelo método de Shirley [51]. Os resultados dos melhores ajustes obtidos podem ser vistos nas figuras que se seguem. A figura 3.9 apresenta o melhor ajuste obtido para o espectro de fotoemissão do substrato. As informações sobre os picos de ajuste encontram-se na tabela I.

O pico 1 corresponde a perda de energia, por plasmons de volume, e está deslocado 17,0 eV em relação ao pico Si 2p, ao qual as perdas estão associadas. Alguns

trabalhos sobre deslocamentos de plasmons em Si, utilizando XPS e EELS registraram picos de perda por plasmons deslocados do pico Si 2p de $17,2 \pm 0,2$ eV.[67-69].

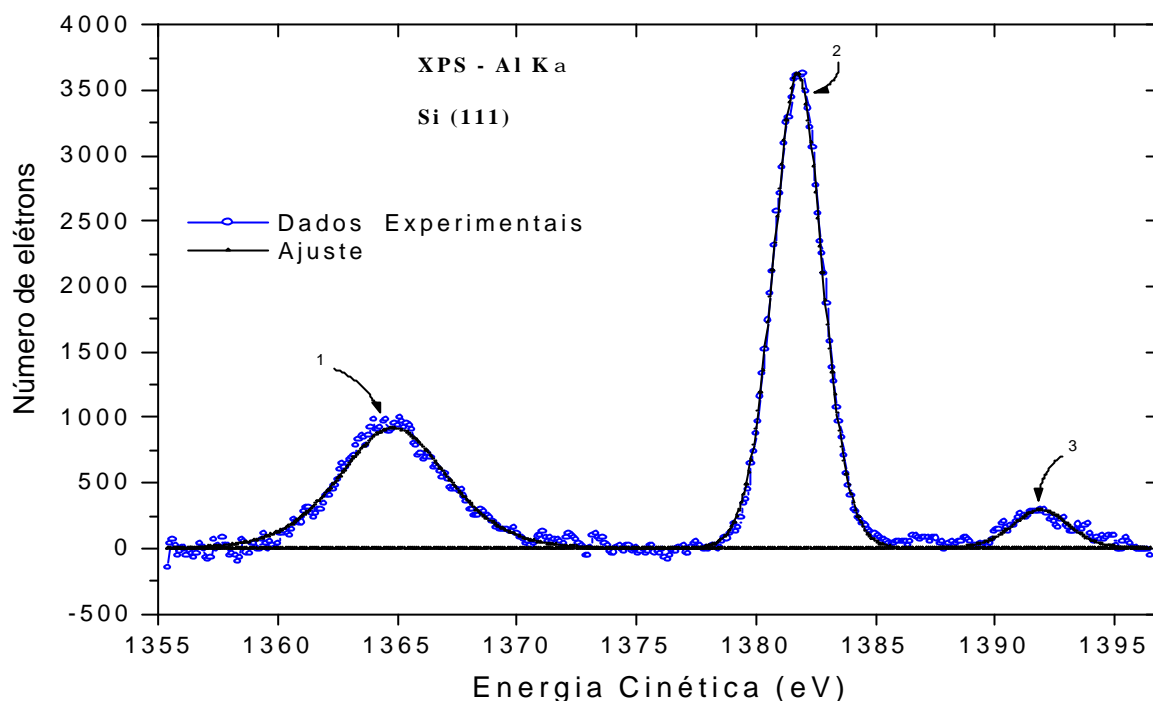


Fig. 3.9: Ajuste de forma de linha para o espectro de fotoemissão do substrato. Os elétrons de fundo foram subtraídos pelo método de Shirley. Os picos estão identificados na tabela I.

Tabela I: Valores obtidos do ajuste de forma de linha referente à figura 3.9.

Pico	Posição (eV)	Área	Origem
1	1364.8	5240.8	Perda por plasmons de volume
2	1381.8	9543.7	Si 2p
3	1391.9	907.6	Satélite Si 2p (Al K $\alpha_{3,4}$)

O equipamento utilizado para realização das medidas apresentadas neste trabalho não possui resolução suficiente para separar as estruturas originárias dos níveis Si 2p $_{1/2}$ e Si 2p $_{3/2}$. Como não houve necessidade da análise dessas estruturas

separadamente, a diferença de energia dos elétrons 2p do Si não foi levada em consideração nos ajustes realizados para o pico Si 2p.

A figura 3.10 mostra o ajuste obtido para a amostra SPE 2 após o recozimento. As informações sobre os picos de ajuste, para o melhor ajuste obtido, encontram-se na Tabela II

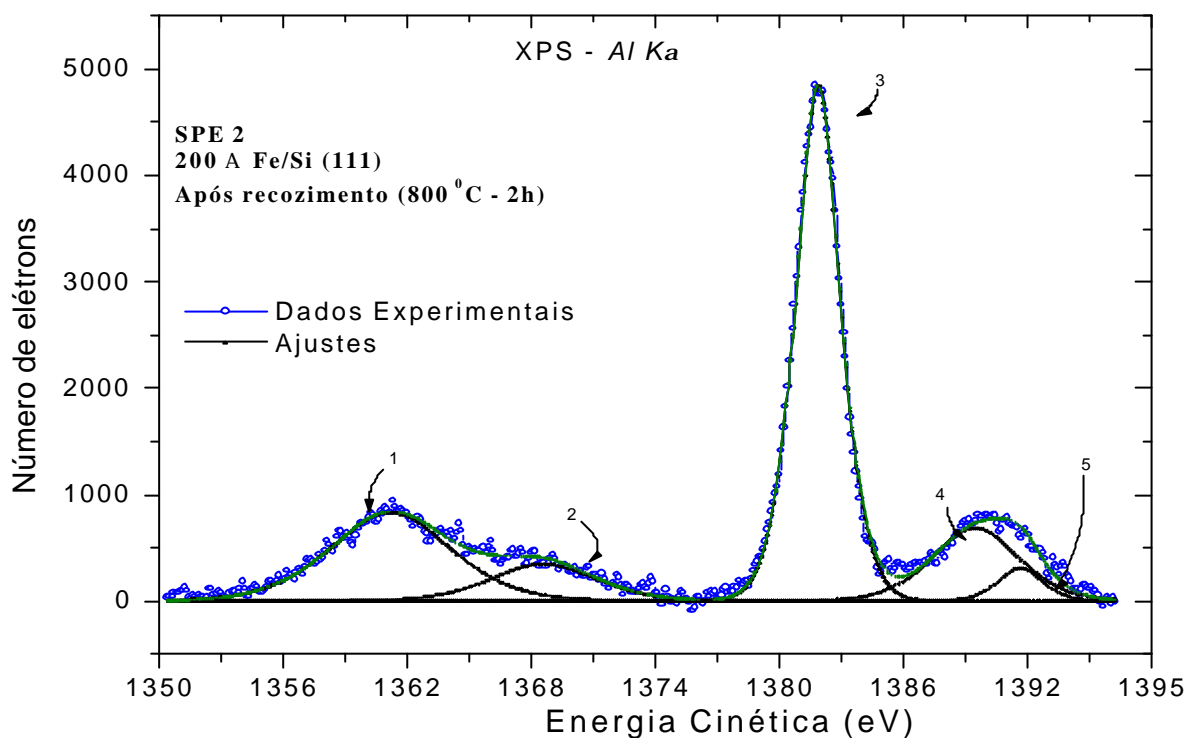


Fig. 3.10: Ajuste de forma de linha para o espectro de fotoemissão do siliceto formado após recozimento. A subtração dos elétrons de fundo foi realizada pelo método de Shirley. A linha mais clara representa a soma das curvas de ajuste.

Tabela II: Valores obtidos do ajuste de forma de linha referente à figura 3.10. A comparação da posição do pico 3 com o valor obtido na tabela I (pico2) mostra que não ocorre deslocamento químico do nível Si 2p após a formação do siliceto de ferro.

Pico	Posição (eV)	Área	Origem
1	1361.1	6171.7	Perda por plasmons de volume
2	1368.5	2419.2	Perda por plasmons de superfície
3	1381.8	13875.1	Si 2p
4	1389.7	4153.6	Fe 3s
5	1392.4	529.8	Satélite Si 2p (Al $K\alpha_{3,4}$)

De Crescenzi *et al.*[24] realizando estudos de Espectroscopia de Elétrons por Perda de Energias (EELS) em amostras de $\mathbf{b}\text{-FeSi}_2$ reportaram estruturas de perda por plasmons a 20,5 eV. Dos valores da tabela II, observa-se que o pico associado ao nível Si 2p não sofre deslocamento químico após a formação do siliceto e que o pico 1, oriundo de perdas por plasmons de volume, está deslocado de 20,7 eV do pico Si 2p, ao qual está associado., em concordância com o valor apresentado em [24].

Comparando os espectros apresentados em 3.9 e 3.10, nota-se o surgimento, na fig. 3.10, dos picos 2 e 4. O pico 2 é um pico de perdas de energia por plasmons de superfície deslocado de 13,3 eV em relação ao pico Si 2p, e o pico 4 é o pico característico do nível Fe 3s. A observação de que no espectro obtido para o substrato (fig.3.9) não há nenhuma estrutura relacionada a perdas por plasmons de superfície poderia levar a interpretação do pico 2, em 3.10, como sendo uma estrutura de perda por plasmons de volume associada ao pico Fe 3s. Para eliminar essa dúvida é interessante, neste ponto, apresentar os ajustes realizados na região Fe 3p do siliceto formado, fig. 3.11 (b).

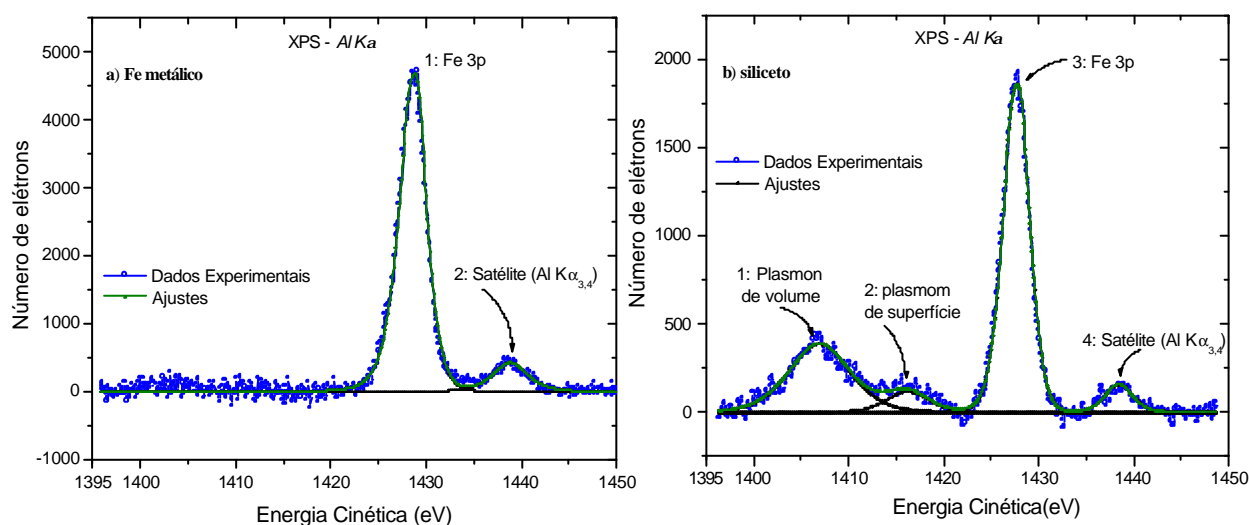


Fig.3.11: Ajuste de forma de linha para os espectros de (a) Fe metálico e (b) siliceto. Como anteriormente os elétrons de fundo foram removidos pelo método de Shirley.

A fig. 3.11 (b) apresenta o espectro obtido na região do nível Fe 3p no siliceto, indicada pelo pico 3. Observe que, além do satélite, não há estruturas localizadas a energias cinéticas mais altas do que o pico Fe 3p, dessa forma não se pode afirmar que o

pico 2, em 3.11 (b), tem origem em perdas de energia por plasmons de volume. Logo a interpretação mais direta é a de uma estrutura de perdas por plasmons de superfície.

Plasmons de volume e plasmons de superfície são relacionados por $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$, onde ω representa a frequência de oscilação dos plasmons de superfície e ω_p é conhecida como frequência de plasmon de volume [58]. Observe que ω é menor que ω_p , ou seja, a energia que um fotoelétron perde por plasmons de superfície, ao viajar pelo sólido durante o processo de fotoemissão, é menor que a perda por plasmons de volume. Logo um pico de perdas por plasmon de superfície estará mais próximo, em escala de energia cinética, do pico ao qual está associado do que um pico por perdas por plasmons de volume. Com base nessas observações, o pico 2, em 3.10, foi interpretado como um pico de perdas por plasmons de superfície associado ao pico Si 2p. Além do fato que o pico 2, em 3.10, está muito pronunciado em relação ao pico Fe 3s para ser associado à ele como plasmon de volume.

As Tabelas III e IV apresentam os valores obtidos dos ajustes referentes às figuras 3.11 (a) e 3.11 (b), respectivamente. Observe a assimetria do pico 1 em (a) e o surgimento das estruturas 1 e 2 em (b).

Tabela III: Valores obtidos do ajuste de forma de linha referente à figura 3.11 (a). O pico Fe 3p teve que ser ajustado por uma curva assimétrica.

Pico	Posição (eV)	Área	Q.A	Origem
1	1428.9	17112.0	12.6	Fe 3p
2	1439.5	1083.2	0.0	Satélite Fe 3p

Tabela IV: Valores obtidos do ajuste de forma de linha referente à figura 3.11 (b). Observe que após a formação do siliceto ocorre desvio químico e diminuição da assimetria do pico Fe 3p em relação ao Fe metálico.

Pico	Posição (eV)	Área	Q.A	Origem
1	1406.9	3216.9	0.0	Perda por plasmons de volume
2	1416.2	117.3	0.0	Perda por plasmons de superfície
3	1427.8	6698.9	4.0	Fe 3p
4	1438.4	590.451	0.0	Satélite Fe 3p

Percebe-se que o pico Fe 3p no espectro obtido do filme de Fe metálico foi ajustado por uma curva assimétrica ($Q.A. = 12.6$), enquanto o ajuste do pico referente à mesma transição no siliceto apresentou uma assimetria bem menor. É conhecido que um aumento da densidade de estados no nível de Fermi leva a um aumento na assimetria da linha dos níveis de caroço (“core level”), dessa forma essa perda de assimetria é interpretada como uma diminuição da densidade de estados do Fe no nível de Fermi [31,50], ou seja, o composto formado é menos metálico do que o Fe. Além disso observa-se também um deslocamento químico de 1,1 eV em direção de menor energia cinética. Não foram encontrados na literatura dados a respeito de desvios químicos da transição Fe 3p para silicetos de ferro. Entretanto, desvios químicos para a transição Fe 2p 3/2, também observados na amostra em discussão e apresentados no início deste capítulo (fig.3.7) foram reportados por *Kinsiger et al* [33] ao examinarem amostras β -FeSi₂ por experimentos de fotoemissão. Eles encontraram um desvio químico de 0,4 eV na direção de menores energias cinéticas para as linhas Fe 2p 3/2. A figura 3.12, a seguir, apresenta os ajustes realizados para a transição Fe 2p3/2 do filme de Fe (a) e do siliceto (b). Os dados obtidos do ajuste estão apresentados nas tabelas V e VI

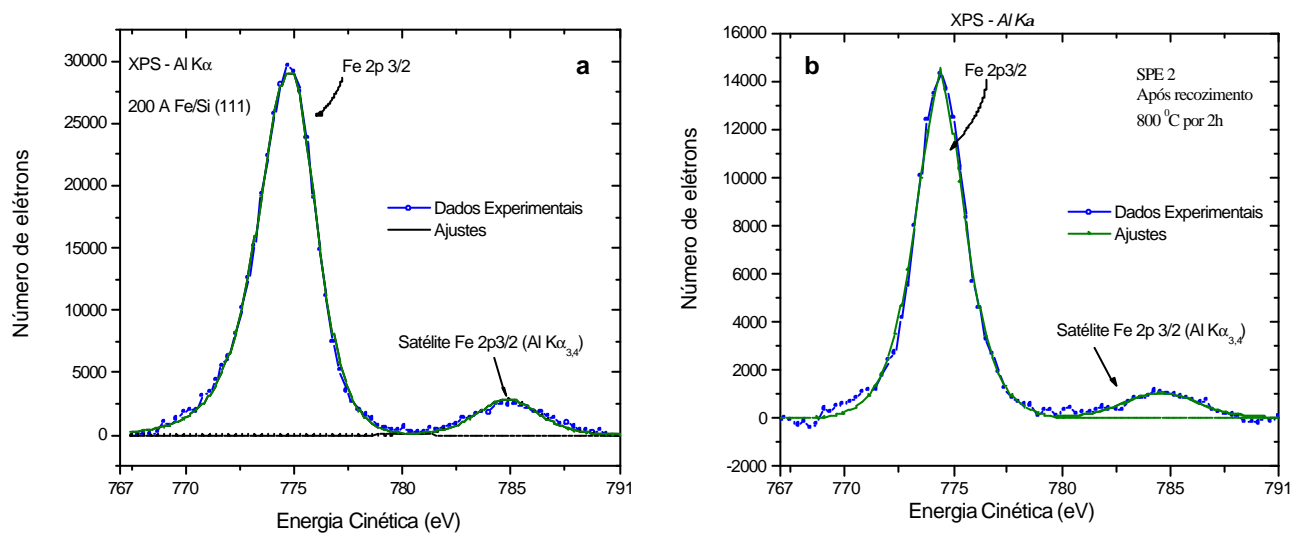


Fig. 3.12: Ajuste de forma de linha para o espectro obtido para (a) o filme de Fe e para (b) o siliceto. Repare que em (a) o ajuste exigiu uma linha bem assimétrica, enquanto em (b) não houve necessidade de assimetria.

Tab.V: Valores obtidos do ajuste de forma de linha para o filme de Fe, fig. 3.12 (a).

Pico	Posição (eV)	Área	Q.A.	Origem
1	773.9	106281.0	15.2	Fe 2p 3/2
2	783.5	-	0.0	Satélite Fe 2p3/2 (Al K $\alpha_{3,4}$)

Tab. VI: Valores obtidos do ajuste de forma de linha para o siliceto, fig. 3.12 (b).

Pico	Posição (eV)	Área	Q.A.	Origem
1	773.4	44035.1	0.0	Fe 2p 3/2
2	783.6	4702.9	0.0	Satélite Fe 2p3/2

Observe que ocorre um desvio químico de 0,5 eV na direção de menor energia cinética para a transição Fe 2p3/2 do siliceto em relação ao Fe metálico. Este valor está em boa concordância com o encontrado em [33]. Observe também que no siliceto o pico Fe 2p3/2 foi ajustado por uma curva completamente simétrica, indicando a formação de um siliceto de ferro não metálico, ou seja, β -FeSi₂. A figura 3.13, permite uma melhor visualização dessas observações ao comparar a curva de ajuste do siliceto com a do filme de Fe.

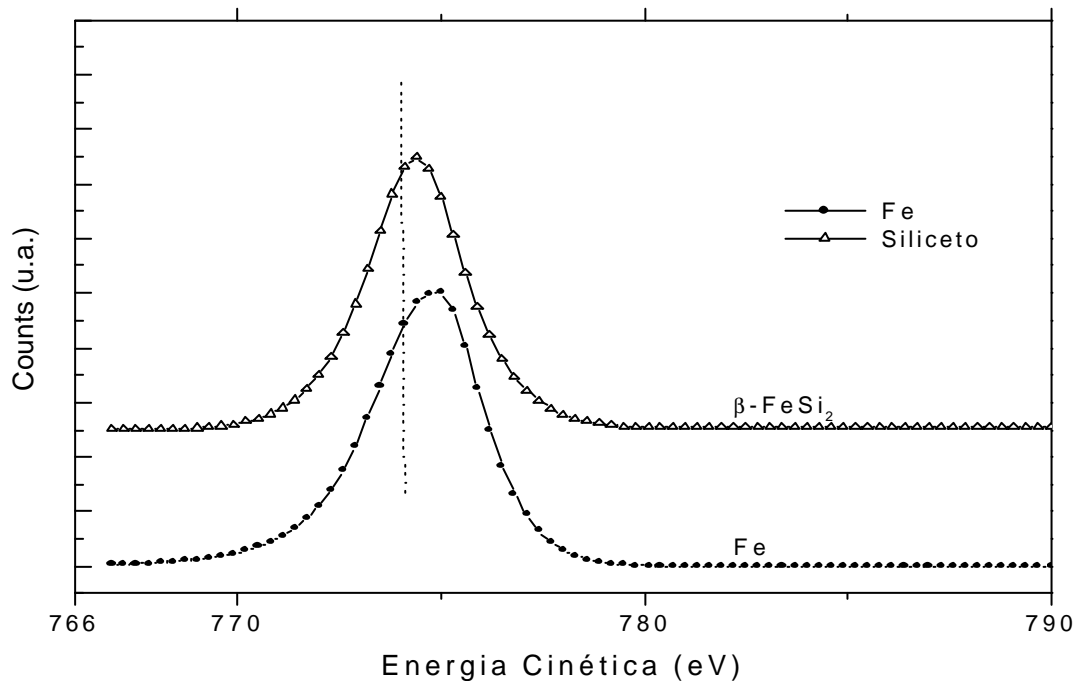


Fig. 3.13: Figura comparativa das curvas de ajuste para o filme de Fe e para o siliceto. Observe a mudança na forma de linha e o deslocamento após a formação do siliceto

Como já mencionado antes, algumas amostras tiveram seus espectros obtidos *in-situ*, outras *ex-situ* e algumas nas duas situações. A amostra SPE 2, discutida até agora, pertence a essa última categoria.

As comparações entre as medidas *in-situ* e *ex-situ* da amostra SPE 2, se restringiram à região das transições Fe 2p 1/2 e Fe 2p 3/2, que estão no intervalo, em escala de energia cinética, de 660 –760 eV. Os espectros *ex-situ* no intervalo de energia entre 1150 a 1500 eV, em escala de energia cinética, para a amostra SPE 2, não foram obtidos. As únicas comparações possíveis entre medidas *in-situ* e *ex-situ*, para essa amostra, são dos picos referentes às transições Fe 2p1/2 e Fe 2p3/2. Em geral não se espera, de situações como essa, que as medidas *in-situ* e *ex-situ* apresentem resultados conflitantes, já que se trata da mesma amostra estudada pelo mesmo método. De fato, as análises de forma de linha das medidas *ex-situ* apresentaram as mesmas características das medidas *in-situ*.

Antes de apresentar e discutir a comparação entre os resultados de quantificação obtidos das medidas *in-situ* com os obtidos das medidas *ex-situ* é importante relatar que, as amostras ficaram em contato com o ar por tempo suficiente para que ocorresse oxidação de sua superfície, surgindo então a necessidade de uma etapa de “Sputtering”, preliminar aos experimentos de fotoemissão. As amostras foram então submetidas a “Sputtering” com feixe de Ar⁺ de 1,5 KeV por 1 hora, o que reduziu consideravelmente a camada de óxido que se formou sobre as amostras, mas não foi suficiente para removê-la completamente, como se pode ver na figura 3.14, que apresenta alguns dos espectros de XPS obtidos antes e após o “Sputtering”.

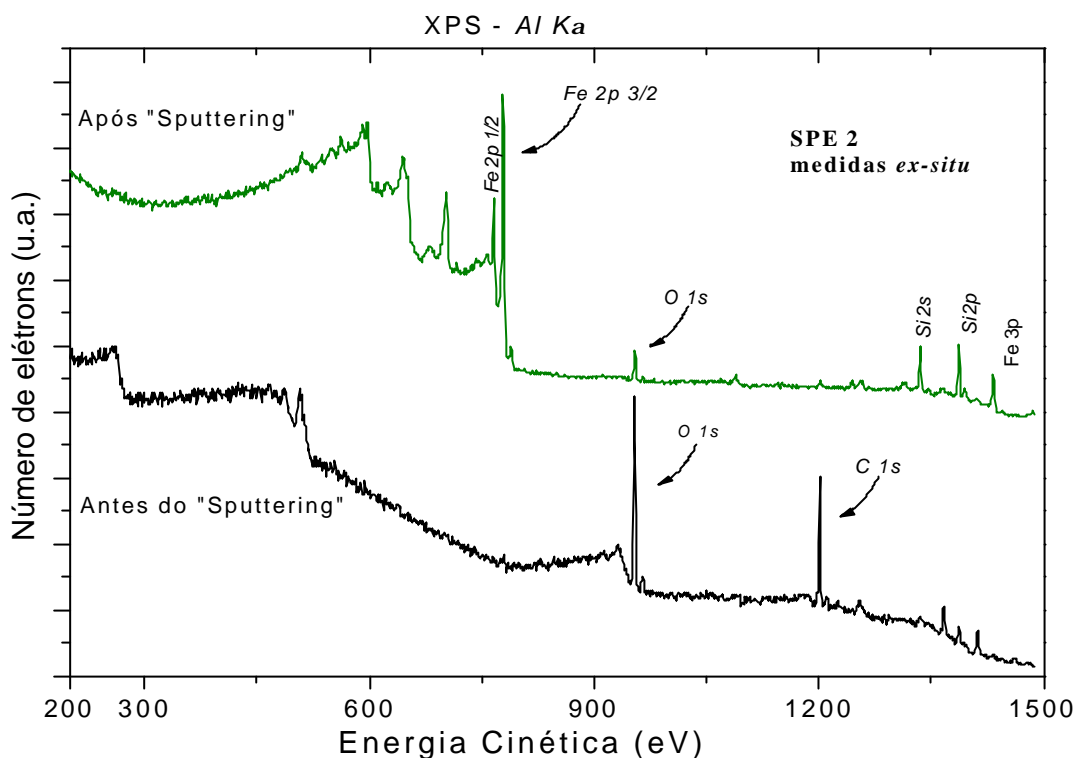


Fig. 3.14 Espectros obtidos antes e depois do "Sputtering". Observe o decréscimo da intensidade do pico $O1s$, o surgimento dos picos característicos das várias transições de Fe e Si e o desaparecimento do pico $C1s$.

A determinação da estequiometria do siliceto obtido foi realizada de acordo com o método descrito no capítulo 2, que determina a concentração relativa dos elementos constituintes do material através da expressão

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{S_B I_A}{S_A I_B} \quad (3.2)$$

onde $C_{A(B)}$ representa a concentração do elemento A (B), $S_{A(B)}$ e $I_{A(B)}$ representam o fator de sensibilidade atômico e a área do pico A (B), respectivamente.

Para os estudos de quantificação das amostras apresentadas neste trabalho foram utilizadas as áreas dos picos Fe3p e Si2p. Os valores dos respectivos fatores de sensibilidade foram obtidos do conhecido trabalho de *Scofield* [64].

A Tabela VII apresenta os valores obtidos da quantificação realizada nas amostras SPE 1 e SPE 2 obtidos das medidas de XPS realizadas *in-situ* e *ex-situ*.

Tab. VII: Razão entre as concentrações de Si e Fe para as amostras crescidas por SPE e analisadas por XPS *in situ* e *ex situ*. Observe que as medidas *in-situ* apresentam valores maiores para as concentrações relativas de Si e Fe.

AMOSTRA	C_{Si} / C_{Fe}	
	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
SPE 2 (BHM 0207)	3,5	-
SPE 1 (BHM 0205)	3,2	1,9

Repare que não foi obtido nenhum valor para as medidas realizadas *ex-situ* para a amostra SPE 2. O motivo é que não foram obtidos espectros *ex-situ* na região dos picos característicos das transições do Si.

Toda discussão feita até aqui foi baseada nos espectros obtidos para a amostra SPE 2 (BHM 0207), para qual foram comparados espectros do substrato de Si e do filme de Fe metálico com espectros do siliceto obtido após o tratamento térmico. Em resumo, essas análises permitiram observar que:

- Associados aos picos de Fe, no siliceto, existem picos de perda de energia por plasmons de volume e superfície. O que não é observado no Fe metálico;
- Para o Siliceto as perdas por plasmons de volume associados à transição Si 2p são maiores do que no Si puro;
- Os picos característicos das transições Fe 2p_{3/2} e Fe 3p, observados para o siliceto, sofrem um deslocamento químico de 0,5 eV e 1,1 eV, respectivamente, em relação aos picos observados para o Fe metálico.
- O pico de Si 2p não sofre nenhum deslocamento químico;

- Os picos referentes às transições Fe 2p 3/2 e Fe 3p são assimétricos no Fe metálico mas pouco ou nada assimétricos no siliceto, o que indica a formação de um siliceto não metálico;
- Os resultados de quantificação das medidas *in-situ* apresentam proporção Si:Fe maior que a esperada.

Essas comparações indicam fortemente que o siliceto formado nessa amostra é o ***b-FeSi₂***.

Os ajustes de forma de linha realizados para o restante das amostras permitem que todas as observações e conclusões apresentadas até aqui para a amostra SPE 2 sejam estendidos para a amostra SPE 1 e de toda discussão realizada até agora, não há dúvidas que o siliceto formado nessas amostras é ***b-FeSi₂***. Mas apesar disso a proporção Si:Fe encontrada das medidas *in-situ* não foi de 2:1. Somente as medidas *ex-situ*, após erosão por “sputtering” apresentaram valor próximo do esperado.

Assim como as amostras SPE 1 e 2, as amostras RDE 5, 7 e 8 também foram submetidas a experimentos de XPS *in-situ* e *ex-situ* e em todas elas os espectros foram coletados e analisados de forma semelhante à amostra SPE 2 identificando o siliceto formado nas amostras RDE 7 e 8 como ***b-FeSi₂***. A amostra RDE 5 apresentou algumas características diferentes das analisadas até aqui e será tratada em separado nas páginas que se seguem. Os resultados de quantificação das amostras preparadas por RDE também apresentam valores de proporção Si:Fe diferentes de 2:1 para medidas de XPS realizadas *in-situ*. Tais valores são apresentados na Tabela VIII

Tab. VIII: Razão entre as concentrações de Si e Fe para as amostras crescidas por RDE e analisadas por XPS *in situ* e *ex situ*. Observe que assim como para as amostras preparadas por SPE as medidas *in-situ* apresentam valores maiores para as concentrações relativas de Si e Fe.

AMOSTRA	C_{Si}/C_{Fe}	
	<i>In-situ</i>	<i>Ex-situ</i>
RDE 5	2,1	1,8
RDE 7	2,7	2,0
RDE 8	3,2	2,3

Lembrando que antes da realização das medidas *ex-situ* as amostras foram submetidas a “Sputtering”, pode-se concluir que as amostras apresentam um enriquecimento de Si na sua superfície, indicando que durante o tratamento térmico, independente da técnica de preparo, se a RDE ou a SPE, ocorre um acúmulo de Si na superfície da amostra. Este fato sugere uma indicação da migração de átomos de Si durante a formação do siliceto. Fenômeno também observado por *Armelaio et al* [29] ao estudar amostras de ***b-FeSi₂*** crescidas por Epitaxia de Deposição Reativa Assistida por Feixe de Ions (RDE-IBAD).

Como citado anteriormente a amostra RDE 5 apresentou características diferentes das discutidas até aqui e, como pode ser percebido, tal amostra não foi classificada como ***b-FeSi₂***. A seguir são apresentados alguns dos espectros obtidos para essa amostra e seus respectivos ajustes de forma de linha. Na sequência serão discutidos os resultados obtidos desses ajustes.

Assim como antes, também foram coletados espectros do substrato que deu origem a essa amostra. Como nada de novo foi observado em relação ao que já foi discutido para a amostra SPE 2 (Fig.3.1) não é necessário apresentá-los. A fig. 3.15 mostra o espectro obtido para o siliceto recém formado logo após término da deposição de 200 Å de Fe sobre substrato mantido a 700 °C. Os picos 1,3 e 4 são estruturas por perdas de energia por plasmons, associadas aos picos Si 2s, Si 2p e Fe 3p, respectivamente. Os picos 2 e 5 são satélites excitados pela radiação Al K $\alpha_{3,4}$, relativos aos picos Si 2p e Fe 3p respectivamente.

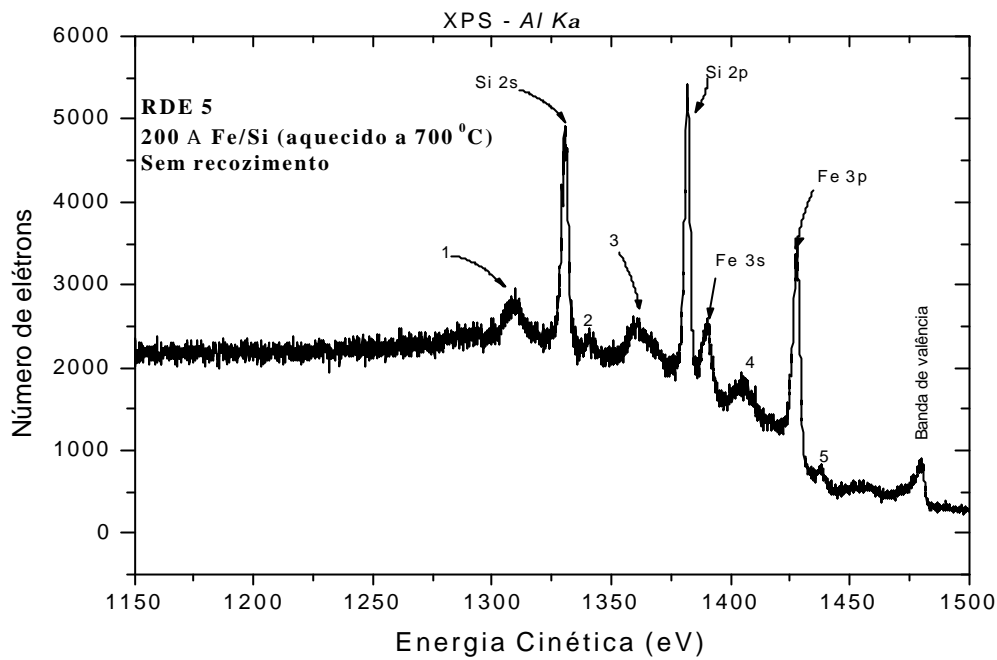


Fig.3.15: Espectro da amostra RDE 5 logo após o término do recozimento para formação do siliceto. Os picos 1,3 e 4 são estruturas por perda de energia por plasmons, os picos 2 e 5 são satélites excitados pela radiação AlKa_{3,4}.

A figura 3.16 apresenta o ajuste de forma de linha obtido para a região dos picos característicos dos níveis Si 2p e Fe 3s. Os valores obtidos desses ajustes estão apresentados na Tabela IX.

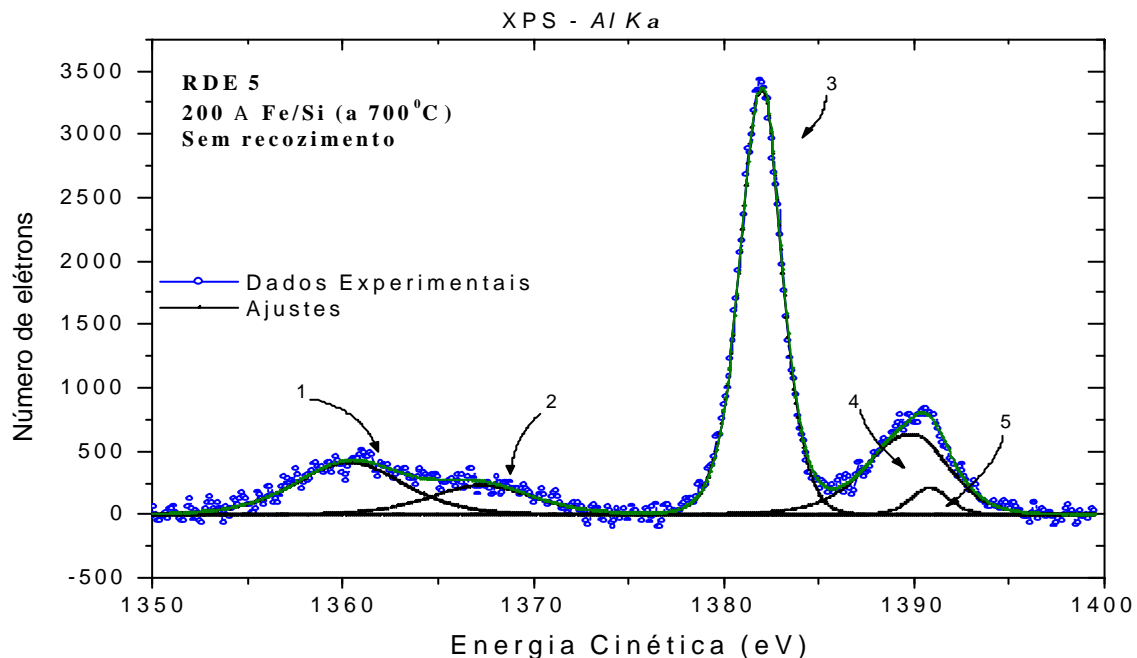


Fig.3.16: Ajuste de forma de linha para a região dos picos característicos das transições Si 2p (pico 3) e Fe 3s (pico 4). Os picos 3 e 4 foram ajustados por linhas assimétricas e os elétrons de fundo foram subtraídos pelo método de Shirley. A linha mais clara representa a soma dos picos de ajuste.

Tab.IX: Valores obtidos para os ajustes de forma de linha apresentados na fig. 3.16.

Pico	Posição (eV)	Área	Q.A.	Origem
1	1360.3	3043.6	0.0	Perdas por plasmons de volume.
2	1367.3	1622.1	0.0	Perdas por plasmons de superfície.
3	1382.1	9733.5	5.6	Si 2p
4	1390.0	3591.7	10.6	Fe 3s
5	1390.8	546.2	0.0	Satélite Fe 3s (Al $K\alpha_{3,4}$)

A figura 3.17 apresenta os ajustes de forma de linha obtidos para a região do pico característico do nível Fe 3p e os valores obtidos desses ajustes são apresentados na tabela X.

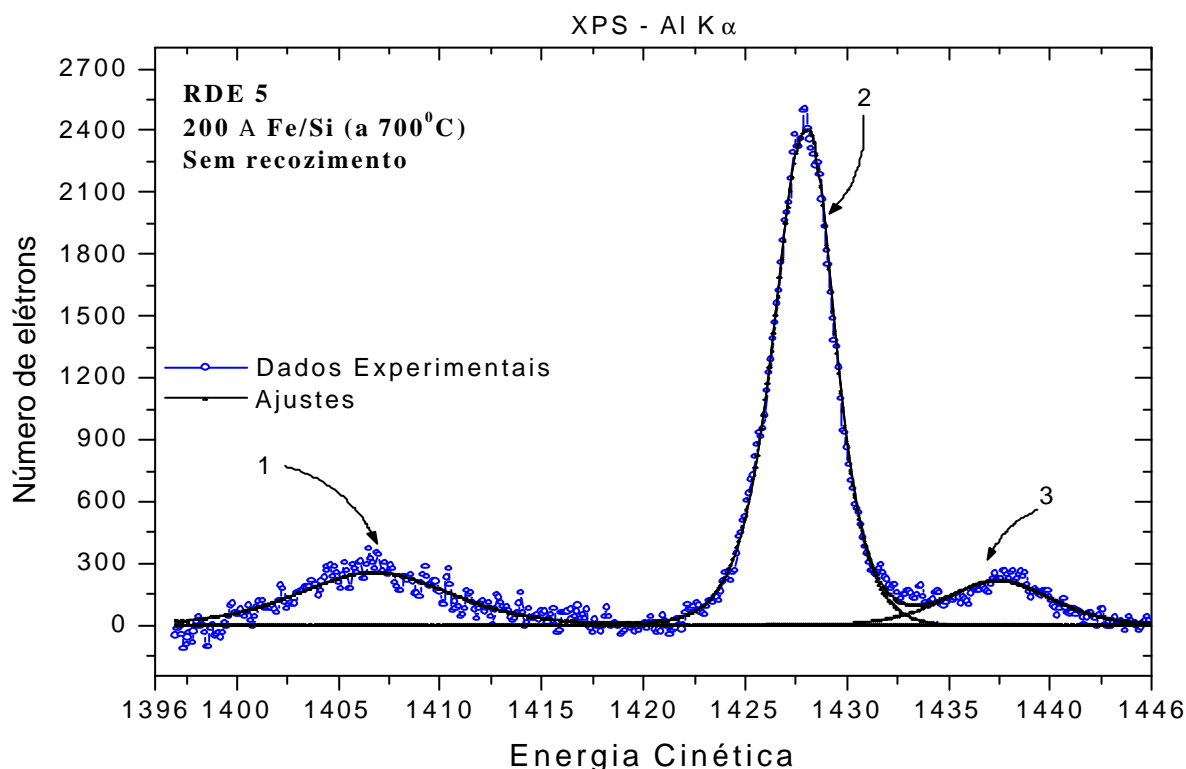


Fig.3.17: Ajuste de forma de linha para a região do pico característico da transição Fe 3p. Observe que não há picos por perdas de plasmons de superfície.

Tab.X: Valores obtidos para os ajustes de forma de linha na região dos picos característicos da transição Fe 3p. Assim como para os outros picos do espectro, o ajuste do pico Fe 3p exigiu uma linha assimétrica

Pico	Posição	Área	Q.A.	Origem
1	1406.8	2476.6	0.0	Perda por plasmons de volume
2	1428.1	9643.6	10.6	Fe 3p
3	1437.5	1456.8	0.0	Satélite Fe 3p (Al K $\alpha_{3,4}$)

As análises apresentadas nestas últimas figuras e sintetizadas nas respectivas tabelas, levantam as principais diferenças entre a amostra RDE 5 e as amostras SPE 1, SPE 2, RDE 7 e RDE 8. Na amostra RDE 5 não foram observados picos de perdas por plasmons de superfície associados ao pico Fe 3p, e os picos de Fe e Si foram ajustados por curvas assimétricas, o que indica a formação de um siliceto de caráter metálico. Esta última informação somada aos resultados da quantificação, apresentados na tab. VIII (Si:Fe - 2:1), indicam, em princípio, que o siliceto formado nessa amostra pode ser o **a**- $FeSi_2$. Mas isso é muito pouco provável pois a fase **a** é a fase de altas temperaturas do $FeSi_2$, sendo a temperatura de transição (≈ 950 °C) muito maior do que a atingida na produção da amostra RDE 5. Como durante a formação do siliceto ocorre a migração de átomos de Si em direção à superfície, é razoável supor a formação de um siliceto metálico com proporção Si: Fe menor que 2:1 e com sua superfície enriquecida por Si. Tal suposição aponta para o **e** - $FeSi$, outro siliceto de ferro de caráter metálico[44] e que apresenta os mesmos desvios químicos que o **b**- $FeSi_2$ [33].

Foram apresentados e discutidos até agora os resultados das amostras que tiveram espectros coletados *in-situ* e *ex-situ*. O restante, que teve seus espectros de XPS obtidos apenas *ex-situ*, apresenta resultados semelhantes aos já discutidos e de acordo com os critérios de assimetria e estequiometria, algumas foram classificadas como **e**- $FeSi$, outras como **b**- $FeSi_2$ e uma amostra (RDE1) foi identificada como Fe_3Si . A Tabela XI apresenta os resultados da determinação da estequiometria e da análise de forma da linha retirados dos experimentos de XPS de todas as amostras produzidas.

Tab. XI: Classificação das amostras em função da estequiometria encontrada e da forma das curvas de ajuste para os diversos picos.

Amostra	Temp. Sub. (⁰ C)	Recozimento Temp.(⁰ C)/tempo	C _{Si} /C _{Fe}		Siliceto	Assimetria
			In situ	Ex situ		
SPE 1	T amb.	700/ h	3,2	1,9	b-FeSi₂	Não
SPE 2	T amb	800/2h	3,5	-	b-FeSi₂	Não
RDE 1	400	400/2h	-	0,3	<i>Fe₃Si</i>	Sim
RDE 2	500	-	-	0,7	e-FeSi	Sim
RDE 3	500	500/2h	-	1,4	e-FeSi	Sim
RDE 4	600	600/2h	-	1,3	e-FeSi	Sim
RDE 5	700	-	2,1	1,8	e-FeSi	Sim
RDE 6	700	700/1h	-	2,5	b-FeSi₂	Não
RDE 7	700	700/2h	2,4	2,0	b-FeSi₂	Não
RDE 8	800	800/2h	3,2	2,3	b-FeSi₂	Não
RDE 9	700	700/2h	-	2,1	b-FeSi₂	Não

Observa-se que as amostras **b-FeSi₂** são aquelas que foram submetidas a tratamento térmico $T > 700$ °C sofrendo recozimento por pelo menos 1h. Em todas as amostras, sem exceção, verifica-se a presença de Si na superfície, mesmo que em proporções não estequiométricas, ou seja, em todas elas ocorreu a migração de átomos de Si em direção à superfície. Temperaturas entre 500 e 600 °C não são capazes de formar **b-FeSi₂**, mas são suficientes para formar **e-FeSi**. O aumento de temperatura favorece o mecanismo de migração de átomos de Si aumentando a “oferta” desses átomos mas não necessariamente proporcionando as condições para formação do **b-FeSi₂**, como pode ser verificado ao comparar as amostras RDE 5, RDE 6 e RDE 7, crescidas sob o mesmo regime, alterando apenas o tempo de recozimento. A amostra RDE 5 não sofreu recozimento, a amostra RDE 6 foi recozida por 1 hora e amostra RDE 7 por 2 horas e resultaram em **e-FeSi**, **b-FeSi₂** e **b-FeSi₂**, respectivamente, deixando claro que o recozimento é fundamental para formação do **b-FeSi₂** e que o intervalo entre 700 e 800 °C é o mais adequado para produção da fase semicondutora **b-FeSi₂** com menor esforço térmico.

Outro aspecto interessante observado de todas essas análises está relacionado aos picos que caracterizam as perdas por plasmons de volume associados aos picos referentes as transições Si 2p e Fe3p. Observou-se que a perda de energia por plasmons de volume para as amostras *e-FeSi* é ligeiramente maior que nas amostras *b-FeSi₂*. A tabela abaixo apresenta os valores médios observados para essas perdas.

*Tabela XII Comparação das perdas por plasmons de volume entre amostras **b-FeSi₂** e **e-FeSi**.*

	Perdas associadas aos picos Si 2p	Perdas associadas aos picos Fe 3p
<i>b-FeSi₂</i>	(20,9 ± 0,5) eV	(22 ± 1) eV
<i>e-FeSi</i>	(21,6 ± 0,4) eV	(23 ± 1) eV

Alguns estudos preliminares acerca das perdas por plasmons foram realizados e apresentam uma discussão interessante, a saber.

A frequência de oscilação de plasmons para um metal é dada pela relação

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

onde n representa a densidade de elétrons livres e m^* representa a massa efetiva do elétron livre. Para um semicondutor é necessário levar em consideração a estrutura de bandas, o que introduz um fator f , que representa a força de oscilador de cada elétron de valência quando excitados ao nível da mais baixa banda de condução [68]. Dessa forma a frequência de plasmons para um semicondutor, representada por ω_p^s , é expressa por:

$$\omega_p^s = \left(f \frac{n' e^2}{\epsilon_0 m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

onde n' é a densidade de elétrons na banda de valência, m é a massa do elétron e f é a força de oscilador.

O que se espera de uma situação como esta, onde se compara dois compostos binários diferentes formados dos mesmos elementos, é que a densidade n , de elétrons na E_F , para o composto metálico seja maior que a densidade n' no topo da banda de valência, para o composto semiconductor. E de fato as análises de simetria confirmam isso. Logo não é tão surpreendente assim que as perdas por plasmons para um semiconductor sejam menores que para um metal, confirmando os dados apresentados na Tab. XI. Como não foi realizada uma investigação aprofundada sobre o assunto a única coisa que se pode dizer a respeito do fator f em relação a esses deslocamentos de plasmons é que f é tal que ele não altera a relação $\omega_p^{\delta} < \omega_p$. Mesmo assim esse fator apresenta a possibilidade de se determinar o “gap” de um material semiconductor através de experimentos de XPS. O fator f está relacionado com a energia de “gap” do material por[67,68]

$$f = \frac{2mE_g}{e^2\hbar^2} |d_{oc}|^2 \quad (3.6)$$

Onde E_g é a energia de “gap” do material e d_{oc} é um elemento da matriz do dipolo atômico para a excitação do elétron de valência ao mais baixo nível da banda de condução. Dessa forma é possível expressar a energia de plasmon E_p , por:

$$E_p = \hbar\omega_p = \left(\frac{2E_g n'}{\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} |d_{oc}| \quad (3.7)$$

Ou seja é possível relacionar a energia de “gap” do material com perdas de energia por plasmons.

Estudos futuros pretendem investigar a possibilidade acima descrita assim como a produção de silicetos de Fe no intervalos de temperaturas entre 700 e 800 °C, que é onde ocorrem as reações que dão origem ao **b-FeSi₂**.

3.2 Análise por Espectroscopia Mössbauer

Embora as informações obtidas dos experimentos de XPS sejam valiosas e importantes para o entendimento do mecanismo de formação de silicetos de ferro, elas se restringem às primeiras camadas atômicas do material, já que em um experimento de XPS a profundidade de amostragem é de aproximadamente 20 Å [50,51,54]. Para informações sobre camadas mais profundas do material outras técnicas de análise diferentes de XPS são necessárias. Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão, conhecida pela sigla inglesa CEMS, permite que se obtenha informações sobre a estrutura cristalina assim como da concentração relativa de fases a uma profundidade de até 1000 Å abaixo da superfície do material [53], desde que o material atenda as condições de ocorrência do efeito Mössbauer. Dessa forma o uso de Espectroscopia Mössbauer se faz extremamente adequado a este trabalho, já que as amostras em questão são de compostos de Fe.

Os experimentos foram realizados em um espectrômetro convencional de aceleração constante. Foi utilizada uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de Rh para obtenção de raios γ com 14,4 KeV da transição $I = 3/2$ para $I = 1/2$ do ^{57}Fe , onde I representa o spin nuclear.

A figura 3.18 apresenta espectros típicos dos silicetos obtidos neste trabalho. Foram ajustados dubletos devido à interação do gradiente de campo elétrico $V_{ZZ} = \partial^2 V / \partial z^2$ com o quadrupolo nuclear (eQ) no estado excitado $I = 3/2$. A interação hiperfina quadrupolar neste caso é dada por

$$E_Q = \pm \frac{1}{4} eQV_{ZZ} \left(1 + \frac{1}{3} h^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

Onde $h = (V_{xx} - V_{yy}) / (V_{zz})^{-1}$ é o parâmetro de assimetria[52].

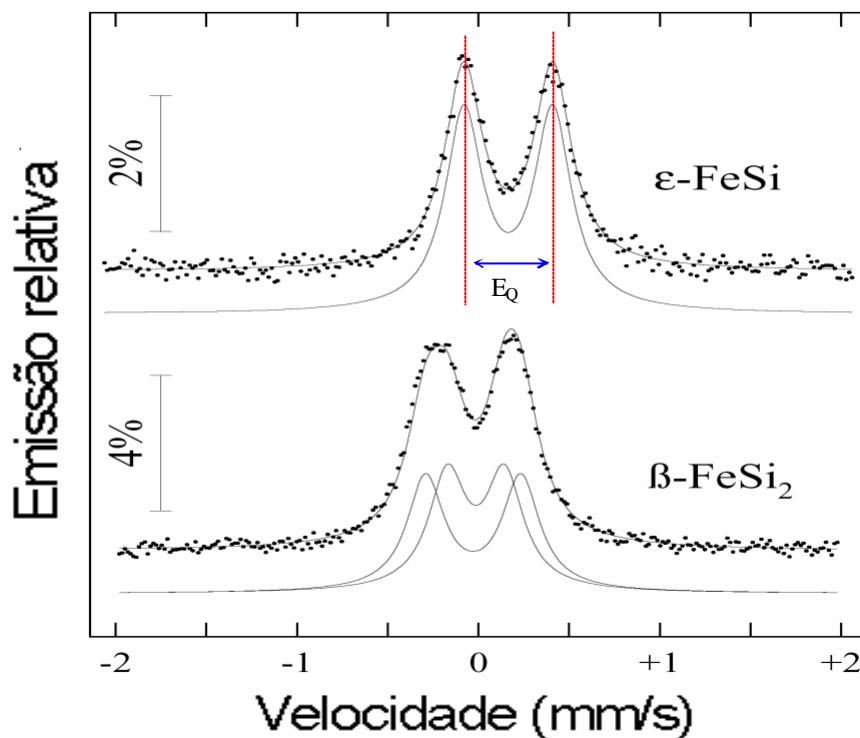


Fig. 3.18: Espectros Mössbauer característicos de amostras ϵ -FeSi e β -FeSi₂

O processo de ajuste foi realizado de acordo com o método não linear de mínimos quadrados do pacote computacional NORMOS desenvolvido por Brand [70]. Os valores de desvio isomérico (δ_{IS}) e interação quadrupolar (Δ_{QS}) para β -FeSi₂ e ϵ -FeSi já estão bem estabelecidos na literatura[71] e foram mantidos fixos durante o processo de ajuste, deixando livres apenas as áreas das componentes individuais. Os espectros das amostras β -FeSi₂ foram ajustados pela superposição de dois dubletos por causa da estrutura ortorrômbica do β -FeSi₂ que apresenta 2 sítios para o átomo de Fe [46] e consequentemente dois valores não idênticos para a interação quadrupolar. Estruturas devidas à interação dipolar magnética (Efeito Zeeman nuclear) não são observadas para ϵ -FeSi e β -FeSi₂. Todos espectros obtidos dos experimentos Mössbauer estão agrupados por método de crescimento e apresentados em ordem crescente de temperatura na figura 3.19. A Tabela XIII apresenta os valores de desvio isomérico e de interação quadrupolar utilizados nos ajustes.

Tab. XIII: Valores dos parâmetros Mössbauer utilizados nos ajustes. O desvio isomérico d_{IS} foi tomado em relação ao α -Fe.

Fase		d_{IS} (mm/s)	D_{QS} (mm/s)
β -FeSi ₂	Fe _I	+0,076	+0,525
	Fe _{II}	- 0,091	- 0,315
ϵ -FeSi		+0,490	+0,270

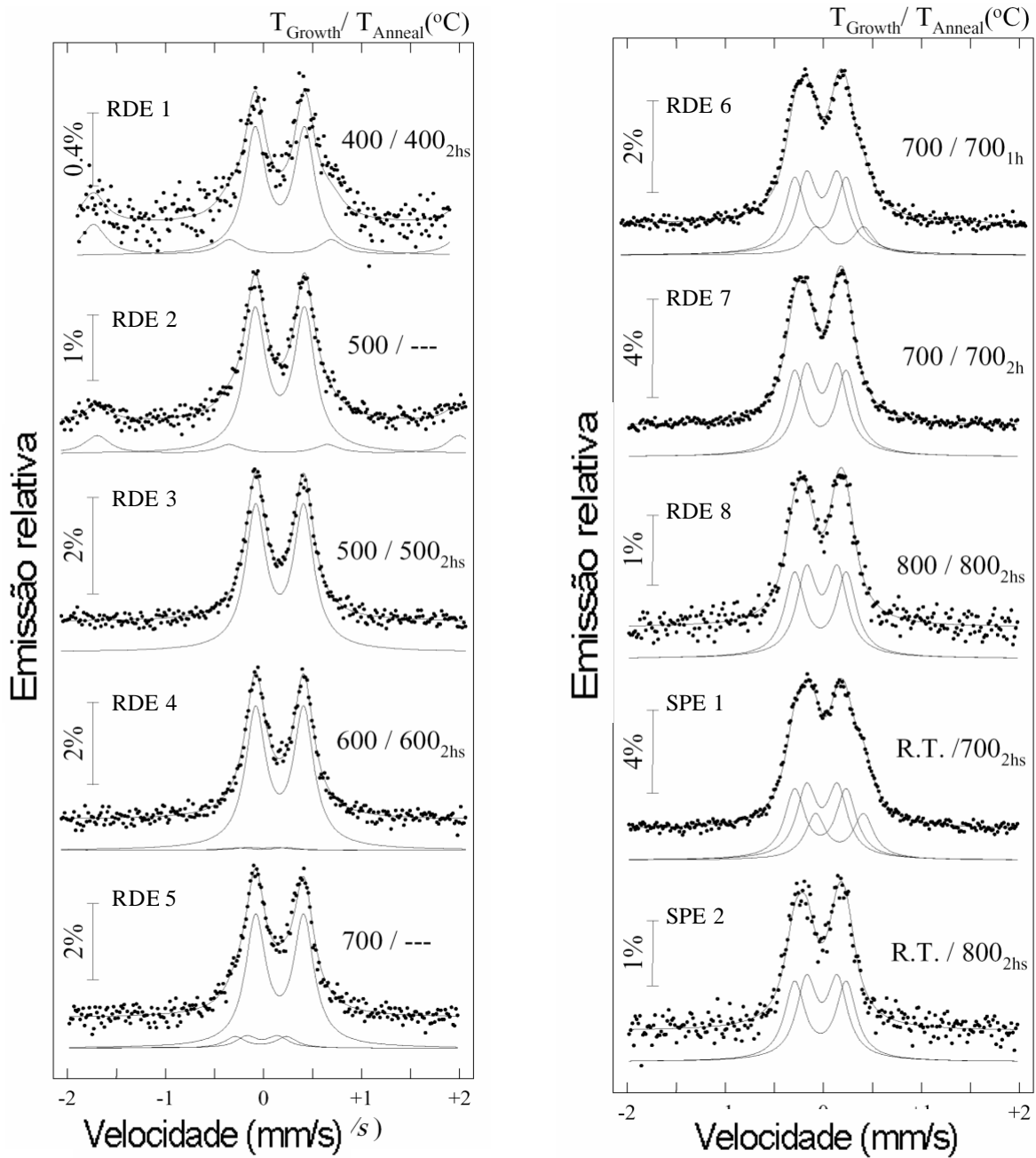


Fig.3.19: Espectros Mössbauer obtidos para as amostras a que este trabalho se refere. Observe a evolução do $\mathbf{b}\text{-FeSi}_2$ com a alteração do tratamento térmico.

Assim, o reconhecimento das fases obtidas através dos espectros Mössbauer das amostras deste trabalho fica bastante facilitado. Em alguns casos o ajuste teve que ser feito pela superposição das linhas características das duas fases, indicando uma mistura.

Como é visto da figura 3.19 os espectros RDE 1 e 2, foram ajustados de forma diferente dos demais. Tais espectros apresentam estruturas associadas à interação dipolar magnética, indicando a presença de um composto diferente de **e-FeSi** e **b-FeSi₂**. Dos ajustes realizados na amostras RDE 1 e 2 para a linha de interação dipolar magnética foram obtidos $\delta_{IS} = 0,26$ e campo $H = 20,4 \pm 0,4$ T, para a amostra RDE 1 e $\delta_{IS} = 0,25$ e campo $H = 19,7 \pm 0,3$ T para a amostra RDE 2, que são os valores de desvio isomérico e campo magnético próprios do *Fe₃Si* [72,73]. Na escala de velocidades usadas não é possível a visualização da primeira nem da última linha do sexteto. Observe que o perfeito ajuste desses espectros só foi alcançado pela superposição da linhas característica do **e-FeSi** e *Fe₃Si* indicando que as amostras RDE 1 e 2 são na verdade compostas de misturas desses dois silicetos. Essa informação é extremamente interessante porque mostra que a 400 °C se forma **e-FeSi**, diferentemente do que é apontado das medidas de XPS, que sugeriram que na superfície existe apenas *Fe₃Si*. As concentrações relativas dos silicetos **e-FeSi** e **b-FeSi₂** foram obtidas através das áreas relativas de cada curva de ajuste e são apresentadas na Tabela XIV, que traz também as condições térmicas em que cada amostra foi produzida.

Tab. XIV: Valores de concentração das fases *Fe₃Si*, **e-FeSi** e **b-FeSi₂** obtidos por CEMS

Amostra	<i>Fe₃Si</i> (%)	e-FeSi (%)	b-FeSi₂ (%)	T sub. (°C)	T recoz.(°C)
RDE 1	46	54	-	400	400 (2h)
RDE 2	31	69	-	500	-
RDE 3	-	100	-	500	500 (2h)
RDE 4	-	97	3	600	600 (2h)
RDE 5	-	85	15	700	-
RDE 6	-	15	85	700	700 (1h)
RDE 7	-	-	100	700	700 (2h)
RDE 8	-	-	100	800	800 (2h)
SPE 1	-	25	75	Ambiente	700 (2h)
SPE 2	-	-	100	Ambiente	800 (2h)

Os dados da Tabela XIV mostram diferenças entre as técnicas de crescimento utilizadas, não reveladas pelas medidas de XPS. Em SPE a reação de Fe com Si para formação do siliceto ocorre durante o recozimento pela migração, induzida pelo aquecimento, de átomos de Si através do Filme de Fe metálico, como inferido das medidas XPS.

Em RDE o recozimento é o determinante na formação do $b\text{-FeSi}_2$, como observado da comparação entre os espectros Mössbauer das amostras RDE 5, 6 e 7. Diferente de SPE, em RDE a reação de Fe com Si ocorre durante a deposição do filme de Fe, como pode ser visto dos espectros RDE 2 e RDE 5, onde nenhum recozimento foi necessário para formação de siliceto. Ou seja, em RDE os átomos de Fe são depositados em uma superfície favorável à sua reação com Si, formando camadas de siliceto. Dessa forma os átomos de Fe permanecem em uma condição termodinâmica bem mais favorável à reação com o Si que migra, induzido pelo recozimento, através de um filme de siliceto, ao invés de um filme de Fe metálico como ocorre em SPE. Isto fica claro dos dados da tabela XV, onde em amostras crescidas por RDE o $b\text{-FeSi}_2$ se forma entre 600°C e 700°C enquanto em amostras preparadas por SPE a formação da fase semicondutora ocorre entre 700°C e 800°C . A seqüência de espectros RDE 5, 6 e 7 sugere ainda que $e\text{-FeSi}$ se forme primeiro e que, criadas as condições termodinâmicas adequadas ocorra a transformação em $b\text{-FeSi}_2$.

As informações a respeito de RDE, discutidas acima podem ser sintetizadas nas figuras 3.20 e 3.21 que seguem, construídas a partir dos resultados da Tabela XIV.

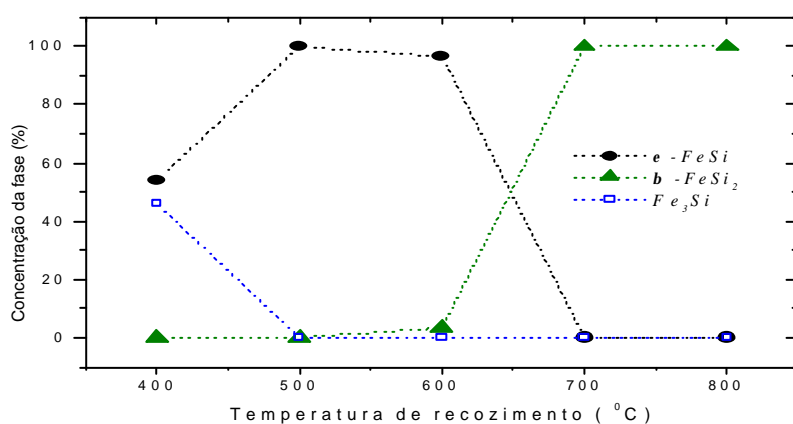


Fig. 3.20: Percentual de fases obtidas para amostras preparadas por RDE em função da temperatura de recozimento. Para construção desse diagrama foram consideradas somente amostras submetidas a recozimento por duas horas.

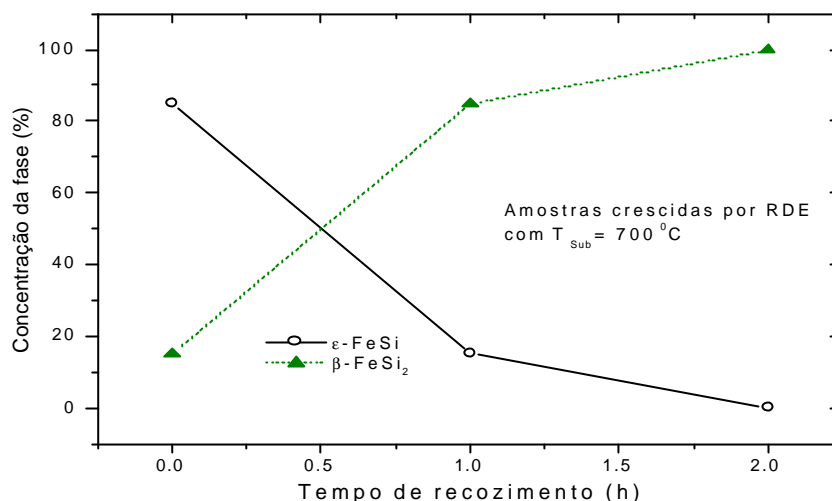


Fig.3.21: Percentual das fases em função do tempo de recozimento para amostras crescidas por RDE com substrato mantido a 700⁰C durante a deposição do filme de Fe.

Uma constatação interessante é feita ao se comparar os espectros Mössbauer das amostras RDE 7 e RDE 9. Ambas crescidas por RDE com $T_{\text{Sub}} = 700^{\circ}\text{C}$ e recozimento a 700⁰C por 2 h. A única diferença foi a orientação cristalográfica do substrato. Para a amostra 9, crescida utilizando o Si (100), a transformação em **b-FeSi₂** não foi completa como o observado para a amostra 7 que teve o Si (111) como substrato (ver fig. 3.22).

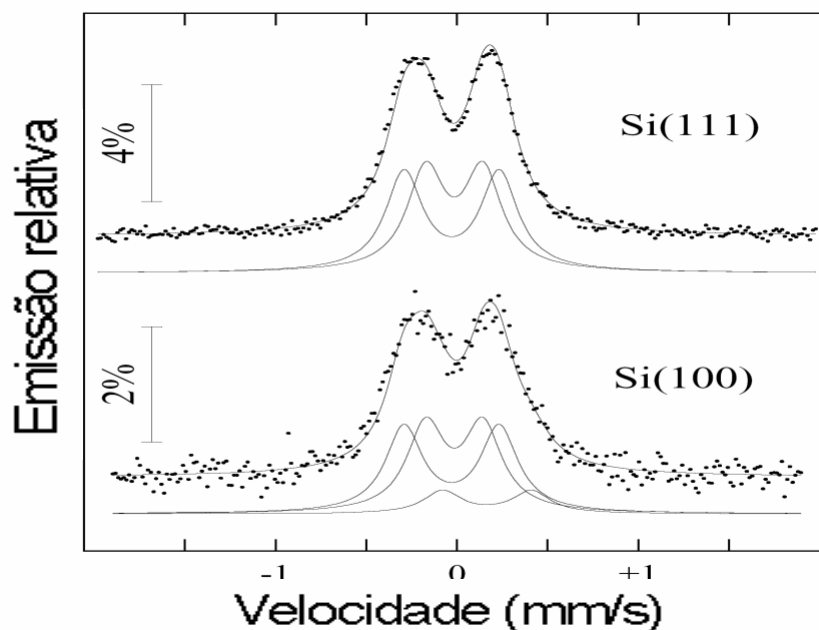


Fig. 3.22 Comparação entre os espectros Mössbauer obtidos para as amostras RDE 7 e 9. Observe que para a amostra 9 crescida sobre substrato Si (100) a formação de **b-FeSi₂** não foi completa.

2.3 Discussões finais

Os experimentos Mössbauer revelaram que ocorrem misturas de fases. Foram realizadas tentativas de identificar essas misturas através dos resultados de XPS. Para isso foram realizados ajustes de forma de linha, onde os picos experimentais foram considerados como sendo o resultado da superposição de curvas características das duas fases. Durante tais ajustes apenas as posições dos picos foram mantidas fixas, pois como já foi verificado, *e-FeSi* e *b-FeSi₂* apresentam desvios químicos iguais em relação ao Fe metálico, ou seja picos dos dois compostos ocupam a mesma posição. Nenhum sucesso foi obtido nessa tarefa, o ajuste só foi possível através de um pico negativo, o que não tem nenhum significado físico, só revela que esse pico é desnecessário e que as misturas a qual nos referimos não podem ser identificadas por XPS.

Embora as medidas de XPS não identifiquem as misturas *Fe₃Si + e-FeSi* e *b-FeSi₂ + e-FeSi*, elas revelaram que ocorre migração excessiva de átomos de Si para a superfície da amostra. As medidas Mössbauer, por sua vez, sugerem que *e-FeSi* se forme através da transformação do *Fe₃Si* (espectros RDE 1,2 e 3) e que *b-FeSi₂* se forme pela transformação de *e-FeSi* (espectros RDE 5,6 e 7). Em ambos os casos a transformação se dá mediante o aumento da temperatura e/ou período de recozimento da amostra. Ou seja, *e-FeSi* surge da transformação do *Fe₃Si*. Uma vez formado o *e-FeSi* o aumento do tratamento térmico transforma-o em *b-FeSi₂*. Esse quadro sugere que o aumento da temperatura e/ou do período de recozimento além de aumentar a “oferta” de Si na superfície da amostra, crie as condições necessárias para que essas transformações ocorram. Sendo assim as fases estão distribuídas ao longo da espessura do filme, explicando porque as medidas de XPS não detectaram as misturas, já que a profundidade de amostragem dessa técnica é aproximadamente 50 vezes menor que a obtida por Espectroscopia Mössbauer.

Uma técnica adequada à visualização da distribuição de fases é a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), e estudos por TEM das amostras deste trabalho já estão em andamento. Além disso vale ressaltar que estudos por Difração de Raios-X (XRD) estão sendo agendados.

Conclusões

Filmes de ***b-FeSi₂*** e ***e-FeSi*** foram preparados por RDE e SPE sob diversos regimes térmicos. As amostras foram investigadas por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) e por Espectroscopia Mössbauer de Elétrons de Conversão (CEMS).

As diferentes densidades de estados no nível de Fermi são as principais responsáveis pelas diferentes características apresentadas por esses silicetos em medidas de fotoemissão (XPS). As amostras ***b-FeSi₂*** tiveram seus espectros ajustados por linhas simétricas, como era de se esperar por se tratar de um composto semiconductor, ao passo que os espectros das amostras ***e-FeSi*** foram ajustados por picos assimétricos, o que reflete sua natureza metálica. Além disso foi observado que para o siliceto metálico ***e-FeSi*** as perdas por plasmons de volume são ligeiramente maiores do que no siliceto semiconductor. Tais características podem ser usadas para estabelecer *in-situ*, através de medidas de Espectroscopia de elétrons, a natureza do composto formado, uma vez que não há deslocamentos químicos significativos que permitam distinguir os compostos ***e-FeSi*** e ***b-FeSi***.

A comparação entre os resultados de quantificação de medidas *in-situ* com medidas *ex-situ* permitiu observar o enriquecimento por Si na superfície das amostras indicando que a formação dos silicetos se dá por difusão de Si através de um filme de Fe ou de um filme de siliceto, dependendo da técnica de crescimento utilizada.

A análise por Espectroscopia Mössbauer, além de se mostrar como ótima ferramenta na identificação do siliceto formado, revelou que em algumas amostras formaram-se misturas dos silicetos $Fe_3Si + \epsilon\text{-FeSi}$ e $\epsilon\text{-FeSi} + b\text{-FeSi}_2$, ao passo que as medidas de XPS dessas amostras, informam que na superfície não existe mistura. Como a profundidade de amostragem das medidas Mössbauer é 50 vezes maior que em XPS conclui-se que esses silicetos estão distribuídos verticalmente ao longo da amostra.

Observa-se ainda que a formação de $b\text{-FeSi}_2$ ocorre entre $700^{\circ}C$ e $800^{\circ}C$ para SPE e entre $600^{\circ}C$ e $700^{\circ}C$ para RDE. Essa diferença entre RDE e SPE está associada ao fato de que em SPE a migração de Si se dá através de um filme de Fe enquanto para RDE ela ocorre através do siliceto, uma vez que em RDE a reação de Fe com Si ocorre durante a deposição.

Em resumo as informações obtidas através dos estudos realizados por Espectroscopia de Fotoelétrons e Espectroscopia Mössbauer sugerem que $b\text{-FeSi}_2$ se forme a partir da transformação vertical do $\epsilon\text{-FeSi}$, sendo o recozimento o diferencial para que essa transformação ocorra por completo, já que ele é o responsável pelo aumento da oferta de Si na superfície da amostra e por proporcionar as condições termodinâmicas necessárias para que a reação ocorra.

Como uma caracterização estrutural se faz necessária, o emprego de experimentos de Difração de Raios-X e de Microscopia Eletrônica de Transmissão estão sendo providenciados. Pretende-se ainda estudar deslocamentos estruturais de silicetos produzidos a partir do depósito de filmes de Fe com espessuras diferentes da utilizada neste trabalho.

Bibliografia

- [1] T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka e T. Myiashita: *Electronic Letters* **15**, pg. 106, (1979).
- [2] M. Bost e J.E. Mahan: *J. Appl. Phys.* **58**, pg2696, (1985);
- [3] M. C. Bost e J.E. Mahan: *J. Vac. Sci. Technol. B* **4(6)**, pg. 1336, (1986);
- [4] N. Cherief, R. Cinti, M. De Crescenzi, J. Derrien, T. A. Nguyen Tan e J.Y. Veuillen: *Appl. Surf. Sci.* **41/42**, pg. 241, (1989);
- [5] J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh and J.E. Mahan, *Applied Surface Science* **56-58**, 382 (1992);
- [6] M. Powalla e K. Herz: *Appl. Surf. Sci.* **65/66** pg. 482, (1993);
- [7] J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, G.R. Castro e R. Miranda: *Phys. Rev B* **45**, pg 14042, (1992);
- [8] S.P. Murarka: *J. Vac.Sci. Technol. B* **4**, pg.1325, (1986);
- [9] H. Lange: *Phys. Stat. Soli (b)* **201**, pg. 3, (1997);
- [10] U. Birkholz e J. Schelm: *Phys. Status Solidi* **27**, pg. 413, (1968);
- [11] M. Powalla e K. Herz: *Appl. Surf. Sci.* **70/71** pg. 593, (1993);
- [12] M. C. Bost e J.E. Mahan: *J. Appl. Phys.* **63**, pg. 839, (1988);

- [13] C. A. Dimitriadis, J. H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, J. Weber e R. Nesper: *J. Appl. Phys.* **68**, pg. 1726, (1990);
- [14] K. Lefki e P. Muret: *J. Appl. Phys.* **69**, pg. 352, (1991);
- [15] C. Giannini, S. Lagomarsino, F. Scarinci e P. Castrucci: *Phys. Rev. B* **45**, pg. 8822, (1992);
- [16] K. Lefki e P. Muret: *Appl. Surf. Sci.* **65/66**, pg. 772, (1993)
- [17] K. J. Reeson, J. Sharpe, M. Harry, D. Leong, C. McKinty, A. Kewell, M. A. Lourenço, Y. Ling Chen, G. Shao, K. P. Homewood: *Micreletronic Engineering* **50**, pg. 223, (2000);
- [18] R. Eppenga: *J. Appl. Phys.* **68**, pg. 3027, (1990);
- [19] N. E. Christensen: *Phys. Rev. B* **42**, pg. 7148, (1990);
- [20] R. Radermacher, S. Mantl, C. Diecker e H. Luth: *Appl. Phys Letters* **59**, pg. 2145, (1991);
- [21] R. Radermacher, S. Mantl, C. Diecker e H. Luth: *Mater. Sci. Eng. B* **12**, pg. 115, (1992);
- [22] R. Radermacher, A. Shuppen e S. Mantl: *Solid. State Electron* **37**, pg. 443, (1994);
- [23] S. Mantl: *Nucl. Instrum. Methods B* **84**, pg. 127, (1994);
- [24] R. Sauer, J. Weber, J. Stoltz, E. R. Weber, K. H. Kuster, H. Alexander: *Appl. Phys. A* **36**, pg. 1, (1985);
- [25] D. Leong, M. Harry, K.J. Reeson, et al. *Nature* **387**, pg. 686, (1997).
- [26] M. De Crescenzi, G. Gaggiotti, N. Motta, F. Patella, A. Balzarotti, G. Mattogno and J. Derrien, *Surf. Science* **251/252**, pg. 175, (1991);
- [27] W. Z. Shen, S. C. Shen and W. G. Tang, *J. Appl. Phys.* **78** (7) 4793 (1995);
- [28] Y. Maeda, K. Umezawa, Y. Hayashi, K. Miyake e K. Ohashi: *Thin Solid Films* **381**, pg. **256**, (2001);
- [29] L. Armelao, A. Terrasi, M. Boaro, S. Ravesi and G. Granozzi, *Surf. And Interf. Analysis* **22**, 36 (1994);
- [30] C. N. McKinty, A. K. Kewll, J. S. Sharpe, M. A. Lourençom T. M. Butler, R. Valizadeh, J. S. Colligon, K.J. Reeson Kirkby, e K. P Homewood: *Nuclear Instr. And Meth. In Phys. Research B* **161-163**, pg. 922, (2000);
- [31] O. Valassiades, C. A. Dimitriadis e J. H. Werner: *J. Appl. Phys.* **70**, pg. 890, (1991);

- [32] A. B. Filonov, V. E. Borisenko, W. Hemrion e H. Lange: J. of Luminescence **80**, pg. 479, (1999);
- [33] V. Kissinger, I. Dészi, P. Steiner e G. Langouche: J. Phys.:Condens. Matter **2**, pg. 4955, (1990);
- [34] M. G. Grimaldi, S. Coffa, C. Spinella, F. Marabelli, M. Galli, L. Miglio e V. Meregalli: J. of Luminescence **80**, pg. 467, (1999);
- [35] D. H. Tassis, C. L. Mitsas, T. T. Zorba, M. Angelakeris, C. A. Dimitriadis, O. Valassiades, D. I. Siapkias e G. Kiriakidis: Appl. Surf. Sci. **102**, pg. 178, 1996);
- [36] C. Dimitriadis e J. H. Werner: J. Appl. Phys. **68**, pg. 93, (1990);
- [37] D. H. Tassis, C. A. Dimitriadis, S. Boultradakis, J. Arvanitidis, S. Ves, S. Kokkou, S. Logothetidis, O. Valassiades, P. Pouloupoulos e N.K. Flevaris: Thin Solid Films **310**, pg. 115, (1997);
- [38] M Hansen: “*Constitution of Binary Alloys*” McGraw-Hill, New York, (1985);
- [39] U. Starke, W. Meier, C. Rath, J.Schardt, W. Weiß, K.Heinz: Surf. Sci. **377**, pg. 539, (1997);
- [40] J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, G.R. Castro e R. Miranda: Suf. Sci. **287**,pg. 490, (1990);
- [41] J.M Gallego, J.. Garcia, J. Alvarez e R. Miranda: Phys. Rev. B **46**, pg. 13339, (1992);
- [42] N. Onda, H. Siringhaus, S.Gonçalves-Conto, S, shwarz, S. Zehnder e H. von Kanel: Appl. Suf. Sci.**73**, pg. 124, (1993);
- [43] S. Hong, P. Wetzal, G. Gewinner, D. Bolmont e C. Pirri: J. Appl. Phys. **78**, pg. 5404, (1998);
- [44] N. Onda, H. Siringhaus, E. Müller e H.von Kanel: J. Crystal Growth **127**, 634, (1993);
- [45] K. Lefki, P. Muret, N. Cherief e R.C. Cinti: J. Appl. Phys. **69**, pg. 352, (1991);
- [46] K. Irmscher, W. Gehlhoff, T. Tom, H. Lange e V. Alex: Phys. Rev. B **55**, pg 4417, (1997);
- [47] L.J. Brillson: Surf. Sci Rep. **2**, pg. 123, (1982);
- [48] P. Dumas e Y.J.Chabal: Chem. Phys. Letters **181**, pg 537, (1991);
- [49] G.S.Higashi, Y.J. Chabal. G.W. Trucks e Krishnan Raghavachari: Appl. Phys. Lett. **56**, pg 656, (1990);

- [50] G. K. Wertheim e P. H. Citrin : *'Photoemission in solids I'* (Springer topics in Applied Physics 26) ed. L. Ley and M. Cardona (Berlim: Springer);
- [51] D. Briggs e M. P. Seah: *"Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy"*, John Wiley & Sons Ltda (1983);
- [52] G. K. Wertheim: *"Mössbauer Effect: Principles and Applications"*, Academic Press Inc., New York, (1971);
- [53] R. L. Ingalls: *"An introduction to Mössbauer Spectroscopy"*, Ed. L. May, Plenum Press –New York, (1971);
- [54] V. E. Carvalho: *"Técnicas Experimentais para o Estudo de Superfícies Sólidas"*, Departamento de Física - UFMG (1994);
- [55] D. A. Shirley: Phys. Rev. **B5**, pg 4709, (1972);
- [56] G. D. Mahan: Phys. Rev **163**, pg 612, (1967)
- [57] P. Nozières e C. T. De Dominicis: Phys. Rev. **178**, pg 1097, (1969);
- [58] S. Doniach e M. Sunjic: J. Phys C 3, pg 285, (1970);
- [59] N. W. Aschcroft e N. D. Mermim: *"Solid State Physics"*, Saunders College Publishing, Orlando, Flórida, E.U.A. (1976);
- [60] E. A. Stern e R. A. Ferrel.: Phys. Rev. **120**, pg 130, (1960);
- [61] M. F. Montermor: *"Notas sobre espectroscopia Auger/XPS – Fundamentos e Aplicações"*, Instituto Superior Técnico - Lisboa (2002);
- [62] J. F. Moulder et al : *"Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy"*, Ed. por Jill Chastain, Physical Electronics, Inc. (1995);
- [63] C. D. Wagner. L.E. DAVIS, M. V. ZELLER., J. A. TAYLOR ., R. H. RAYMOND, L. H. GALE : Surf. Interface. Anal. **3**, pg211, (1981);
- [64] J. H. Scofield : J. Electron. Spectrosc. **8**, pg 129, (1976);
- [65] R. M. Paniago: *'Espectroscopia Mössbauer'*, Física Experimental Avançada – Departamento de Física- UFMG (2001);
- [66] www.janis.com/gifs/mossbauer_spectra.gif
- [67] N. Mannella, G. Gabetta, F. Parmigiani, Appl. Phys. Letters **79** (26) 4432 (2001);
- [68] N. Mitome, Y. Yamazaki, H. Takagi and T. Nakagiri, J. Appl. Phys. **72** (2) 812 (1992);
- [69] N. Dibiasi, G. Gabetta, A. Lumachi, M. Scagliotti and F. Parmigiani, Appl. Phys. Letters **67** (17) 2491 (1995);

- [70] R. A Brand: Nucl. Instrum. Meth. B **28**, pg 398, (1987),
- [71] M. Fanciulli, C. Rosenblad, G. Weyer, S. Svare e N.E. Christensen: Phys. Rev. Letters **75** (8), pg 1642, (1995);
- [72] G. A. Al-Nawashi, S. H. Mahmood, A. F. D. Lehlooh e A.S. Saleh: Physica B **321**, pg 167, (2002);
- [73] M. Fanciulli, A. Zenkevich, G. Weyer: Appl. Surf. Sci. **123/124**, pg. 207, (1998);