

**Nanoestruturas de Siliceto de Ferro Crescidas sobre
Si (111) utilizando a Epitaxia por Deposição Reativa**

Marcos Aurélio Duarte Carvalho

Belo Horizonte

2007

Nanoestruturas de Siliceto de Ferro Crescidas sobre Si (111) utilizando a Epitaxia por Deposição Reativa

Autor: Marcos Aurélio Duarte Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Juan Carlos González Pérez

Coorientador: 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.

2007

A meus pais.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Juan Carlos González Pérez por todo apoio e conhecimento fornecido, importantíssimos para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Marcus Vinícius Baeta Moreira por todos os comentários e sugestões;

Ao Prof. Dr. Alfredo Gontijo de Oliveira pelas críticas construtivas;

Ao Prof. Dr. Wagner Nunes Rodrigues pelas conversas e sugestões;

Ao Douglas Rodrigues Miquita por sua colaboração, dedicação, entusiasmo, críticas e sugestões;

Ao Rodrigo Ribeiro de Andrade pela colaboração e esclarecimentos a respeito do trabalho, pela amizade e companhia durante os almoços no bandeirão;

Ao Prof. Dr. Rogério Magalhães Paniago pela ajuda nas medidas realizadas no LNLS, pelas sugestões e por ter permitido o uso do SPIP;

Ao Prof. Dr. Bernardo Ruegger Almeida Neves por ter permitido o uso do Laboratório de Nanoscopia;

A Dra. Maria Ivonete Nogueira da Silva pela colaboração, pelas sugestões e pelas imagens de AFM;

Ao pessoal do MBE: Júlio, Messias, Cheo, Déborah, Frederico, Graiciany, Leandro e Fábio por deixarem o ambiente de trabalho tão descontraído;

A todos os amigos da Física, entre eles Elton, Júlio, Alex, Guilherme, Maria Clara, Cheo, Irismar, Maurisan, André, Jonatan, Heliques, Jonas, Além-Mar, Daniel, Olavo, Agnaldo, Weber, Ivan, Jorge, Gilberto, Rubens, Adriano;

Ao pessoal da mecânica: “Seu” João, Joécio, “seu” Walter, Anderson;

Aos amigos: Luciano, Jaílson, Jonas, Rodrigo, Fábio, Renato, Fábio, Luizão, Wadan, Luísa, Jair, Jaime, Betinho, Clebinho, Cristiano, Fágner, Sérgio, Juscelino, Clebson, Diamantino, Pião, Wanderson e André Soares;

Aos meus irmãos: Carlos Alberto, Alessandra e Guilherme;

Aos meus pais, sr. Guilherme e sr^a Maria da Penha, e à querida Janete pelo apoio e compreensão;

A todos aqueles que contribuíram para este trabalho;

Ao LNLS, CNPq e Departamento de Física da UFMG;

A Deus.

Índice

Resumo	8
Abstract	9
Introdução	10
Capítulo 1 – Silicetos de ferro	12
1.1 Características do β -FeSi ₂ e outras fases do siliceto de ferro	12
1.2 Os pontos quânticos de β -FeSi ₂	16
Capítulo 2 – Técnicas de caracterização	19
2.1 Microscopia de Força Atômica	19
2.2 Difração de raios-X	26
Capítulo 3 – O crescimento de amostras com as nanoestruturas de siliceto de ferro	34
3.1 Epitaxia por Deposição Reativa (RDE)	34
3.2 Limpeza dos substratos	41

3.3 As amostras utilizadas	45
Capítulo 4 – Resultados	49
4.1 Análise morfológica – AFM	49
4.1.1 AFM nas amostras com cobertura de ferro variável	49
4.1.2 AFM nas amostras com tempo de recozimento variável	61
4.2 Análise estrutural – XRD	66
4.2.1 XDR nas amostras com cobertura de ferro variável	66
4.2.2 XRD nas amostras com tempo de recozimento variável	81
Capítulo 5 – Conclusões	89
Apêndice – Espaçamentos interplanares e fatores de estrutura dos planos das possíveis fases presentes nas amostras	91
Bibliografia	97

Resumo

Recentemente a fase semicondutora β -FeSi₂ tem recebido considerável atenção pelo fato de apresentar, quando tensionada, *gap* direto de aproximadamente 0,87 eV, emitindo luz eficientemente num comprimento de onda de 1,5 μ m[1-6]. Estruturas tensionadas de β -FeSi₂, por sua vez, podem ser obtidas a partir da fabricação de nanoestruturas auto-construídas sobre substratos de silício [7-9]. Neste trabalho são apresentados os resultados do crescimento de nanoestruturas de siliceto de ferro sobre substratos de Si (111) pela técnica de Epitaxia por Deposição Reativa. Esse estudo aborda a influência da quantidade de ferro depositada sobre esses substratos e do tempo de recozimento das amostras sobre as propriedades das nanoestruturas. Utilizaram-se as técnicas de caracterização de Microscopia de Força Atômica e de difração de Raios-X nas análises morfológicas e estruturais das amostras.

As análises mostram a presença das fases ϵ -FeSi e β -FeSi₂. Para coberturas nominais de ferro depositado entre 2 e 5 nm, a fase majoritária é a ϵ -FeSi, além disso, essa fase é termodinamicamente estável nessa faixa de cobertura para tempos de recozimento de 0 a 2 horas. Para coberturas maiores, a fase majoritária é a β -FeSi₂. Ocorre também a formação de ilhas para coberturas inferiores a 5 nm e a partir dessa cobertura começa a haver coalescência das ilhas e a formação de um filme rugoso. Determinou-se que uma cobertura nominal de ferro de aproximadamente 1,9 nm é necessária para que haja o início da formação de ilhas, o que sugere que o crescimento é pelo modo Stranskii-Krastanow.

Abstract

Recently, heightened interest in the study of the beta-iron silicide (β -FeSi₂) was stimulated by the finding that this material can be grown on crystalline silicon substrates and exhibits, under strain, a direct band gap between 0.87 eV and 0.89 eV [1-6]. Strained β -FeSi₂ structures can be produced via fabrication of self-assembled nanostructures on silicon substrates [7-9]. In this work we investigate the growth, by reactive deposition epitaxy, of iron silicide nanostructures on Si(111) as a function of the iron coverage and annealing time. The morphology and crystalline structure of β -FeSi₂ and ϵ -FeSi₂ nanostructures are investigated by atomic force microscopy and X-ray diffraction.

The analyses show that the phases in the samples are ϵ -FeSi and β -FeSi₂. For iron nominal covering between 2 and 5 nm, the major phase is ϵ -FeSi and this phase is thermodynamically stable from 0 to 2 h of annealing time. For thicker covering, the major phase is β -FeSi. There is also a formation of islands for covering under 5 nm and for the thicker covering there will be island coalescence and formation of a rough film. A nominal iron covering approximate 1,9 nm is necessary to start the formation of islands. It suggests that the island growth is by Stranski-Krastanow mode.

Introdução

Diodos emissores de luz (LEDs) são cada vez mais utilizados no nosso dia-a-dia para a transmissão e recepção de informações, iluminação, sinalização, etc, o que leva a um crescente interesse por materiais capazes de serem utilizados na fabricação desses dispositivos. Embora o material mais utilizado para a fabricação de dispositivos eletrônicos seja o silício [10], dispositivos baseados nesse material emitem luz de forma pouco eficiente devido ao fato de esse semicondutor apresentar banda proibida (*gap*) indireta. Isso dificulta o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos integrados a substratos de silício.

Recentemente o beta siliceto de ferro (β -FeSi₂), um material não tóxico e composto por dois dos elementos mais abundantes do planeta, tem despertado grande interesse devido principalmente à possibilidade de ser utilizado em dispositivos optoeletrônicos incorporados a circuitos integrados de silício e à possibilidade de emitir luz num comprimento de onda muito próximo ao do mínimo de perdas das fibras ópticas utilizadas em telecomunicações. Essa possibilidade foi confirmada por D. Leong e colaboradores ao divulgarem [15] um dispositivo em que cristais nanométricos de β -FeSi₂ foram incorporados em uma junção bipolar de silício, capaz de emitir luz no comprimento de onda de 1,5 μ m. Além disso, o β -FeSi₂ apresenta características de absorção de luz que também o tornam bastante atrativo para construção de fotodetectores e células solares.

Nesta dissertação apresentam-se os resultados do crescimento de nanoestruturas de siliceto de ferro sobre substratos de Si (111) pela técnica de Epitaxia por Deposição Reativa. Esse estudo aborda a influência da quantidade de ferro depositada sobre esses substratos e do tempo de recozimento das amostras sobre

as propriedades das nanoestruturas. Utilizaram-se as técnicas de caracterização de Microscopia de Força Atômica e de difração de Raios-X nas análises morfológicas e estruturais das amostras.

No capítulo 1 estão descritas algumas características da fase β -FeSi₂ e de outras fases muito comuns do siliceto de ferro presentes durante o crescimento epitaxial de silicetos. Nesse capítulo também estão descritas algumas características dos pontos quânticos, em especial dos pontos quânticos de beta siliceto de ferro.

O capítulo 2 apresenta uma descrição das técnicas de caracterização utilizadas para estudar as nanoestruturas de siliceto de ferro. Restringimo-nos às técnicas de caracterização estruturais de Microscopia de Força Atômica (AFM) e difração de Raios-X (XRD), que foram as utilizadas neste trabalho.

Uma breve descrição da técnica de crescimento de Epitaxia por Deposição Reativa (RDE), utilizada na preparação das nossas amostras, é realizada no capítulo 3. Apresentamos também uma variante do método RCA, utilizado para a preparação e limpeza dos substratos de silício Si (111), e os parâmetros do crescimento das amostras utilizadas neste trabalho. Esse método RCA de limpeza de substratos de silício foi criado pela empresa de mesmo nome na década de 1970 e é muito utilizado na indústria de semicondutores.

O capítulo 4 apresenta e discute os resultados das análises dos difratogramas de Raios-X e das imagens de AFM das amostras, utilizando-se a metodologia descrita no capítulo 2.

O capítulo 5, o último desta dissertação, apresenta, por sua vez, as conclusões do trabalho.

Capítulo 1

Silicetos de ferro

Os silicetos de ferro possuem promissoras potencialidades de aplicações em dispositivos (termoelétricos, fotovoltaicos e optoeletrônicos), além de apresentarem baixa toxicidade e serem compostos por dois dos elementos mais abundantes do planeta. Dentre os vários silicetos de ferro existentes, o beta siliceto de ferro ($\beta\text{-FeSi}_2$), cujas características são descritas na página 14, desperta bastante interesse devido à possibilidade de ser utilizado como componente ativo em dispositivos optoeletrônicos emissores de luz operando em um comprimento de onda próximo ao do mínimo de perdas das fibras ópticas utilizadas em telecomunicações e devido à possibilidade de ser integrado em *chips* de silício. Além disso, suas características de absorção de luz o tornam bastante atrativo para a construção de fotodetectores e células solares e há uma grande expectativa de que dispositivos que utilizem pontos quânticos desse material sejam bons emissores de luz [1, 2-6, 12]. Atualmente uma intensa pesquisa vem sendo realizada na tentativa de melhorar a qualidade desse material.

1.1 Características do $\beta\text{-FeSi}_2$ e outras fases do siliceto de ferro

O silício se destaca como o material mais utilizado para a fabricação de dispositivos eletrônicos, pois cristais desse elemento químico são muito estáveis, em virtude da intensidade das forças de ligação entre os seus átomos, e apresentam um ponto de fusão de 1409 °C, o que possibilita a sua utilização em processos que exijam

altas temperaturas, muito comuns na fabricação de dispositivos. Soma-se a isso o fato de o silício ser o segundo material mais abundante da crosta terrestre, apresentar uma baixa toxicidade, ser o material mais adequado para transporte elétrico [10], possuir superfície facilmente oxidada e apresentar óxido (SiO_2) de grande importância tecnológica. O SiO_2 possui a capacidade de evitar a difusão de impurezas através da sua superfície, é muito estável, e a interface Si/SiO_2 é de alta qualidade. Todas essas características indicam o motivo pelo qual o Si é a base para muitos dispositivos eletrônicos. Porém, devido ao fato de ele apresentar uma estrutura eletrônica com *gap* indireto, os dispositivos baseados em silício apresentam uma baixa eficiência com relação à emissão de luz.

Silicetos de metais de transição, por sua vez, têm despertado grande interesse devido à possibilidade de serem utilizados na tecnologia de fabricação de circuitos eletrônicos integrados baseados em silício. Silicetos como o TiSi_2 , CoSi_2 e FeSi_2 (nas fases alfa ou beta) são os mais promissores [11]. A fase semicondutora β - FeSi_2 destaca-se por apresentar, quando tensionada, *gap* direto entre 0,87 eV e 0,89 eV [1, 13, 14], o que possibilita o seu uso como componente ativo de dispositivos optoeletrônicos integrados em uma única pastilha de silício. Isso torna essa fase semicondutora muito atrativa do ponto de vista tecnológico.

O beta siliceto de ferro permite a produção de dispositivos emissores de luz com comprimento de onda de 1,5 μm [15] e possui um coeficiente crescente de absorção óptica para energias entre 0,8 eV e 1,2 eV, chegando a 10^5 cm^{-1} para energias acima de 1,2 eV [16]. Portanto apresenta boas características no que diz respeito à possibilidade de ser usado em células solares, fotoemissores e fotodetectores que operem no infravermelho [17, 18].

O beta siliceto de ferro é um semicondutor paramagnético que possui uma estrutura cristalina ortorrômbica de base centrada com parâmetros de rede $a=9,863 \text{ \AA}$, $b=7,791 \text{ \AA}$ e $c=7,833 \text{ \AA}$, pertencente ao grupo espacial $Cmca$ [19]. Ele é estável para temperaturas inferiores a 950°C , e a sua célula primitiva possui 32 átomos de silício e 16 átomos de ferro. Os átomos de ferro, por sua vez, estão agrupados em dois sítios igualmente populados rodeados por hexaedros irregulares de silício. A distância entre os átomos de ferro e de silício no primeiro sítio de ferro (Fe_I , valência +2) é de $2,34 \text{ \AA}$ a $2,39 \text{ \AA}$ e no segundo sítio (Fe_{II} , valência +3) $2,33 \text{ \AA}$ a $2,44 \text{ \AA}$ [19]. A Figura 1.1 mostra uma comparação entre as células unitárias do silício e do $\beta\text{-FeSi}_2$.

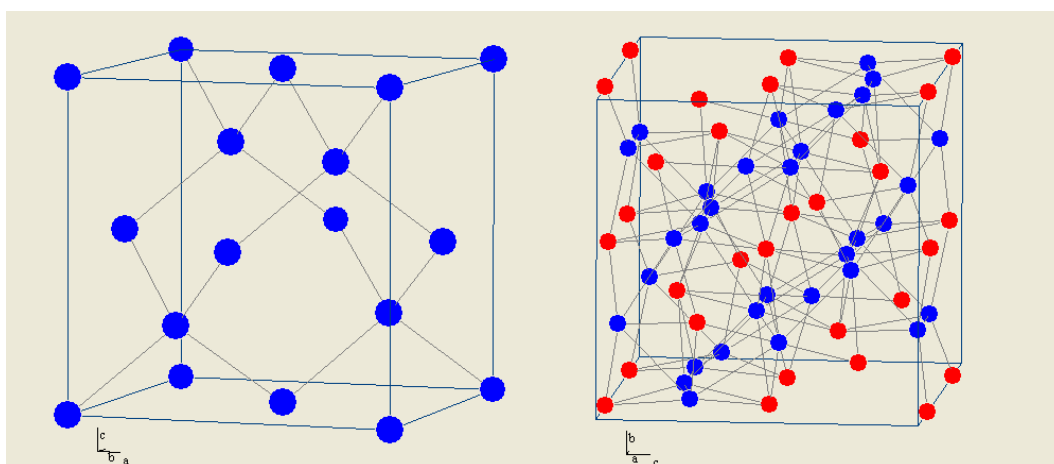


Figura 1.1. Células unitárias do silício (esquerda) e do $\beta\text{-FeSi}_2$ (direita). Os círculos azuis correspondem a átomos de Si e os vermelhos, a átomos de Fe.

Uma versão simplificada do diagrama de fases ferro-silício [20] é mostrada na figura 1.2. Nesse diagrama podemos observar a fase Fe_3Si , que é metálica, ferromagnética e pertence ao grupo espacial $Fm-3m$ [21], a fase $\epsilon\text{-FeSi}$, que é semicondutora de *gap* estreito e quase ferromagnética com a estrutura $P2_13$ [21, 22], a fase semicondutora $\beta\text{-FeSi}_2$, descrita acima, e a fase $\alpha\text{-FeSi}_2$, metálica e paramagnética com estrutura tetragonal e pertencente ao grupo espacial $P4/mmm$ [23].

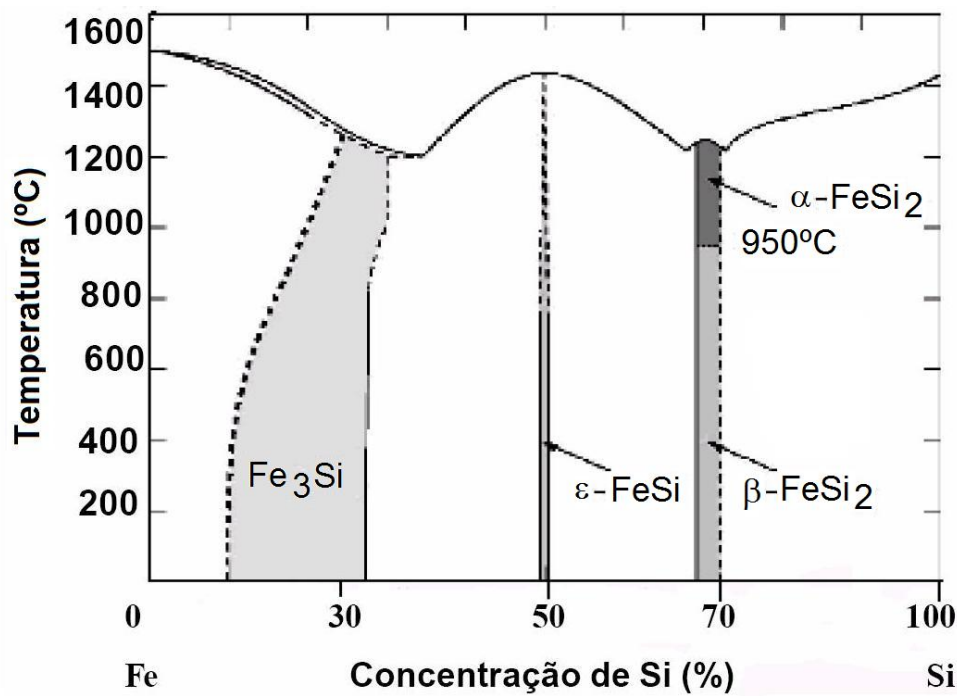


Figura 1.2. Diagrama de fases simplificado do ferro-silício [20].

O crescimento de filmes finos de siliceto de ferro sobre Si utilizando a Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE), Epitaxia de Fase Sólida (SPE) e Epitaxia por Deposição Reativa (RDE) permite estabilizar novas fases desse material, como a fase FeSi com estrutura CsCl (Pm-3m) [24, 25], a fase γ -FeSi₂ com estrutura CaF₂ (Fm-3m) [26], a fase FeSi_{1+x} ($0 \leq x \leq 1$) com estrutura derivada da fase CsCl mas com vacância de ferro [27] e a fase que apresenta periodicidade superficial c(8x4) com estequiometria FeSi₂ [28-30]. Essa riqueza de fases ilustra a grande complexidade que envolve o estudo de filmes finos de silicetos.

Diversos trabalhos têm mostrado a forte dependência entre a formação e a morfologia de filmes finos de β -FeSi₂ e as suas condições de crescimento. O crescimento de uns poucos nanômetros de β -FeSi₂ sobre o silício (111) pode tornar o β -FeSi₂ um semiconductor de *gap* direto [31, 32], devido principalmente às tensões causadas pela diferença de parâmetro de rede desse material em relação ao Si. Vários estudos sobre o crescimento do β -FeSi₂ mostram que a qualidade dos filmes crescidos

deixa a desejar, em virtude de esse siliceto se aglutinar, provocando assim a formação de filmes policristalinos, com buracos e muitos defeitos do tipo *misfit dislocations* [33, 34]. Algumas tentativas de melhorar as qualidades dos filmes ou de contornar esse problema estão sendo propostas [30, 35], entre as quais se destaca a produção de pontos quânticos auto-construídos de β -FeSi₂.

1.2 Os pontos quânticos de $\beta\text{-FeSi}_2$

Pontos quânticos são sistemas cujo movimento dos elétrons e dos buracos está confinado tridimensionalmente. Esse confinamento dá origem a um espectro de energia discreto e conseqüentemente a uma densidade de estados formada, como nos mostra a figura 1.3, pela soma de funções do tipo delta, o que foi confirmado experimentalmente [36, 37].

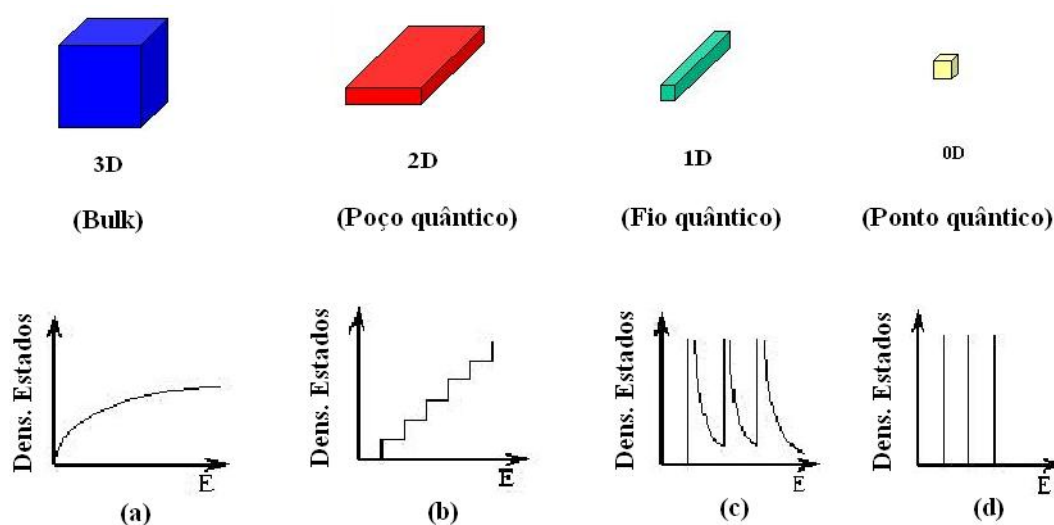


Figura 1.3. Densidade de estados do “*bulk*” (a), de um poço quântico (b), de um fio quântico (c) e de um ponto quântico (d).

As estruturas descritas acima, chamadas de zero-dimensionais, têm suas dimensões variando de uns poucos a centenas de nanômetros. Variações na sua forma e no seu tamanho alteram bastante suas propriedades físicas.

Efeitos de auto-organização presentes durante o crescimento de heteroestruturas tensionadas podem dar origem à formação de pequenas ilhas [38]. Se as dimensões dessas ilhas não forem muito grandes, a tensão provocada pelo descasamento dos parâmetros de rede entre o substrato e o material crescido pode ser preservada por toda a ilha, garantindo a natureza direta do *gap* do $\beta\text{-FeSi}_2$. Explorando

os efeitos de auto-organização e utilizando condições adequadas de crescimento, é possível criar uma grande quantidade de pontos quânticos, chamados de auto-construídos, de tamanho lateral da ordem de 10 nm, que é a ordem de tamanho mais adequado para a utilização de nano-estruturas na fabricação de dispositivos que operem a uma temperatura ambiente [38]. Os menores pontos quânticos produzidos atualmente são os auto-construídos utilizando as técnicas de crescimento como MBE, SPE e RDE, e, em virtude de o crescimento das nano-estruturas se dar *in situ*, a qualidade da interface entre os pontos quânticos e a estrutura que os envolvem é alta.

Como apontamos, pontos quânticos de β -FeSi₂ são grandes candidatos a componentes ativos na fabricação de dispositivos optoeletrônicos integrados em Si. Vários fatores colaboram para isso. A preservação da tensão e o confinamento quântico podem garantir a natureza direta do *gap* dos pontos quânticos de β -FeSi₂ [39]. O espaçamento entre os níveis de energia dessas estruturas nanométricas pode ser variado para aumentar a eficiência da interação luz-matéria. Além disso, uma concentração de impurezas (dopagem) da ordem de 10^{18} cm⁻³ no material *bulk* equivale, em estruturas da ordem de 10 nm, a apenas uma impureza. Finalmente, o crescimento de pontos quânticos de β -FeSi₂ é compatível com a tecnologia atual de fabricação de dispositivos de Si.

Capítulo 2

Técnicas de caracterização

Neste capítulo será apresentada uma descrição das técnicas utilizadas para estudar e caracterizar as nanoestruturas de siliceto de ferro. Restringir-nos-emos às técnicas de caracterização morfológica e estrutural de Microscopia de Força Atômica (AFM) e difração de Raios-X (XRD).

2.1 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica com a qual se obtêm imagens e informações tridimensionais das superfícies de uma grande variedade de materiais em uma escala atômica [40], sem danificar a superfície do material analisado. Devido ao grande número de variações técnicas e modos de funcionamento do AFM, descreveremos brevemente o funcionamento específico do modo de contato intermitente, o qual foi utilizado neste trabalho. O microscópio utilizado para obtenção de todas as imagens de AFM presentes nesta dissertação foi o Nanoscope IV Multimode SPM da Veeco Instruments. Na Figura 2.1 [41] temos um diagrama simplificado de um microscópio de força atômica (que também chamaremos de AFM no decorrer desta dissertação), em que estão representados seus elementos básicos: a sonda (cantiléver e ponta), o *scanner*, o detector de posição e as eletrônicas de controle. A sonda é a parte que interage com a amostra, fornecendo, conjuntamente com o detector de posição, as informações sobre a superfície analisada. O *scanner* controla a distância vertical (z) e a posição horizontal (x, y) da sonda sobre a

superfície da amostra. As eletrônicas de controle permitem uma operação autônoma do instrumento e registram as informações requeridas pelo usuário.

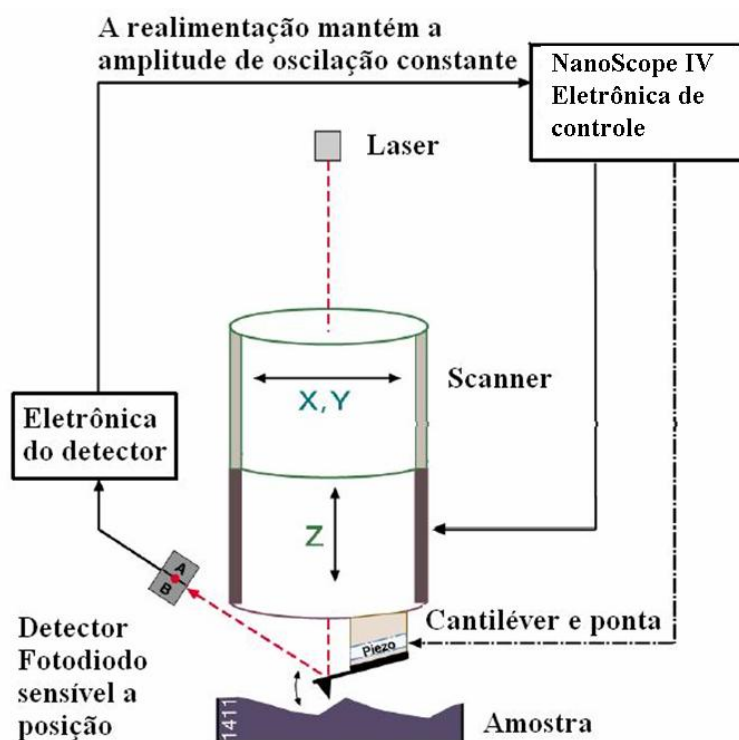


Figura 2.1. Diagrama simplificado de um AFM representando o modo de contato intermitente, adaptado da referência [41].

A sonda de um AFM é composta por uma ponta piramidal ou cônica com raio de curvatura menor do que 100 \AA no seu ápice. Ela está localizada na extremidade livre de um cantiléver cujo comprimento pode variar entre $100 \mu\text{m}$ a $200 \mu\text{m}$. Na Figura 2.1 um feixe luminoso incide sobre a ponta livre do cantiléver, que é então refletido na direção de um fotodiodo sensível a sua posição vertical. Esse fotodiodo é composto de duas partes que são lidas de maneira independente. O feixe refletido é ajustado com o cantiléver longe da superfície, e, assim, as duas partes do fotodiodo indicam uma mesma intensidade luminosa. Quando o cantiléver se move, a diferença de sinal no fotodiodo é uma medida da deflexão sofrida na direção z . O

scanner possui um material piezoelétrico que se deforma ao ser submetido a uma diferença de potencial. O movimento relativo da ponta do cantiléver sobre a amostra pode então ser controlado pelas tensões aplicadas sobre o *scanner*. Uma varredura sobre a superfície da amostra pode então ser efetuada da forma indicada na Figura 2.2 abaixo.

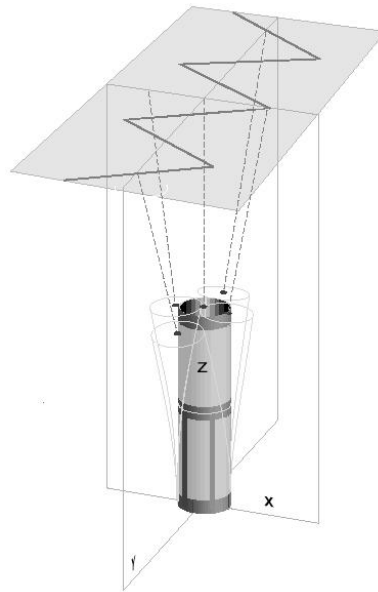


Figura 2.2. Diagrama esquemático do movimento do scanner durante uma varredura [41].

Uma das maneiras de obtermos informações sobre a superfície das amostras utilizando-se um AFM é empregando o modo de contato intermitente (*tapping mode*). Nessa técnica o cantiléver é forçado a oscilar perto de sua frequência de ressonância, com uma amplitude de 10 nm a 100 nm. Ele é posicionado de tal maneira que, durante a varredura da ponta sobre a superfície da amostra, a interação entre a ponta e a superfície analisada chega a se tornar repulsiva durante um curto intervalo para cada oscilação da ponta como ilustrado na figura 2.3 [42]. Nessa figura, F é a força de interação entre a ponta e a superfície da amostra analisada, z é a distância entre essas duas, z' é o deslocamento da ponta em relação a sua posição de

equilíbrio, t é o tempo e z_0 a distância entre a posição em z onde F é nula e $z' = 0$. No gráfico de z' em função de t representamos o movimento periódico da ponta sobre a superfície analisada. O ajuste da posição da ponta deve ser tal que z_0 seja menor do que a amplitude de oscilação da ponta, de forma que a interação entre a ponta e a superfície da amostra seja repulsiva durante um pequeno intervalo das oscilações da ponta.

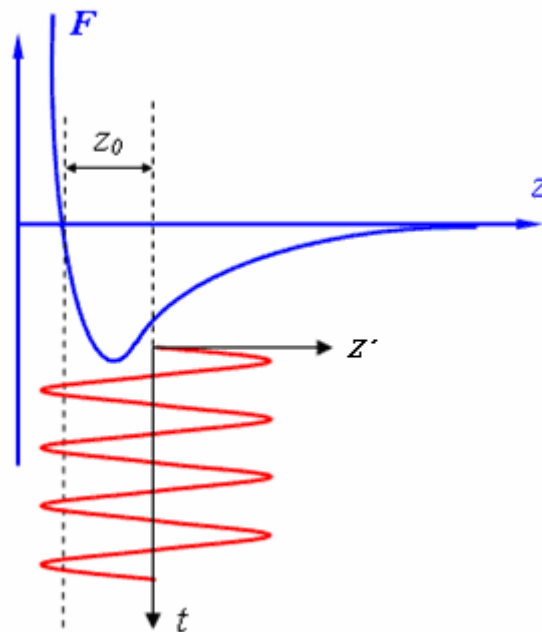


Figura 2.3. Seleção da posição do cantiléver para operação do modo contato intermitente [42]. F é a força de interação entre a ponta e a superfície da amostra analisada, z é a distância entre essas duas, z' é o deslocamento da ponta em relação a sua posição de equilíbrio, t é o tempo e z_0 a distância entre a posição em z onde F é nula e $z' = 0$.

A força de interação nesse modo de operação é a soma da força de van der Waals mais a força elástica presente durante o contato. A equação do movimento do cantiléver é [42]:

$$\ddot{z} + \frac{\omega}{Q}\dot{z} + \omega_0^2[z(t) - z_0 - u_0 \cos(\omega t)] = \frac{\omega_0^2}{k} F_{ps}[z(t)] \quad (2.1.1)$$

onde z_0 é a distância coberta pela ponta de sua posição de equilíbrio até o contato com a superfície, F_{ps} é a força entre a ponta e a superfície da amostra, ω_0 é a frequência de ressonância do cantiléver, ω é a frequência de oscilação, k é a constante de mola e Q é o fator de qualidade do cantiléver definido como sendo igual ao produto da massa pela frequência de ressonância ω_0 dividida pelo coeficiente de atrito viscoso do ar. Os cantilévres comumente utilizados apresentam valores típicos de $\omega_0/2\pi$ de aproximadamente 100 kHz e de Q variando de 10^3 a 10^4 .

A força de interação entre a ponta e a superfície da amostra na parte mais baixa da oscilação do cantiléver influi na amplitude e na fase das oscilações do cantiléver. Durante essa parte da oscilação, a ponta interage mecanicamente com a superfície e por isso as propriedades elásticas locais da amostra têm influência na amplitude e na mudança de fase das oscilações do cantiléver.

A diferença de fase φ entre a oscilação do material piezoelétrico que força o movimento oscilatório do cantiléver e a oscilação do cantiléver podem ser estimados por [42-44]:

$$\text{sen}\varphi = \frac{\omega A}{\omega_0 u_0} + \frac{QE_{ps}}{\pi k u_0 A} \quad (2.1.2)$$

onde ω é a frequência de oscilação do material piezoelétrico que excita o cantiléver, A é a amplitude de oscilação estacionária do sistema, ω_0 a frequência de ressonância do cantiléver, u_0 a amplitude do sinal de excitação do cantiléver, E_{ps} a energia gasta para compensar a perda durante a interação dissipativa entre a ponta e a amostra. Ou seja, a mudança da fase φ de oscilação do cantiléver no modo de contato intermitente é determinada pela interação inelástica entre a ponta e a amostra.

As imagens são obtidas da seguinte forma no modo de contato intermitente: A amplitude de oscilação do cantiléver, através de um sistema de realimentação que varia a altura z da amostra, é mantida constante em um valor pré-estabelecido pelo usuário. Os valores de $z(x, y)$ são armazenados na memória do computador como imagens topográficas de AFM da amostra. Durante a varredura da amostra, é medida a diferença entre os ângulos de fase do sinal de excitação do cantiléver e do sinal da oscilação do cantiléver, denominado de deslocamento de fase ϕ . Esse deslocamento de fase pode mudar conforme varia a composição ou as propriedades mecânicas da amostra analisada, dependendo de haver ou não interação inelástica entre a ponta e a superfície da amostra [45]. Imagens obtidas usando o deslocamento de fase em função de (x, y) são chamadas de imagens de contraste de fase. Elas fornecem informações sobre a composição e as propriedades mecânicas da amostra e de sua superfície. Normalmente as imagens de contraste de fase apresentam uma convolução com a topografia da amostra que é fornecida pela altura $z(x, y)$. No nosso caso as imagens de contraste de fase são particularmente utilizadas para visualizar os contornos das nanoestruturas de siliceto de ferro, para isso basta comparar essas imagens com as suas respectivas imagens topográficas, assim, se houver variação do contraste de fase e variação da topografia na mesma região sobre a amostra, o contorno da nanoestrutura correspondente será bem determinado.

As principais características do modo de contato intermitente são: a minimização da força lateral exercida pela sonda sobre a superfície da amostra, a minimização da erosão da amostra provocada pela ponta da sonda, a melhora da resolução espacial das amostras (1 a 5 nm) com respeito a medidas no modo de não contato e a sua capacidade em fornecer imagens de contraste de fase das superfícies heterogêneas da amostra[41, 45].

Cada ponto numa imagem topográfica de AFM é o resultado da convolução espacial da forma da ponta e da forma da região da superfície mais próxima à ponta de AFM. Quanto mais fina for essa ponta e menos abrupta for a topografia da amostra, mais fidedigna será a imagem produzida; porém, se a ponta não for adequadamente fina e o perfil analisado for muito abrupto, a imagem da ponta será predominante na imagem resultante. Esses fenômenos são conhecidos como convolução da ponta (*tip convolution*) e imagem da ponta (*tip imaging*). Na figura 2.4 temos uma representação desse fenômeno.

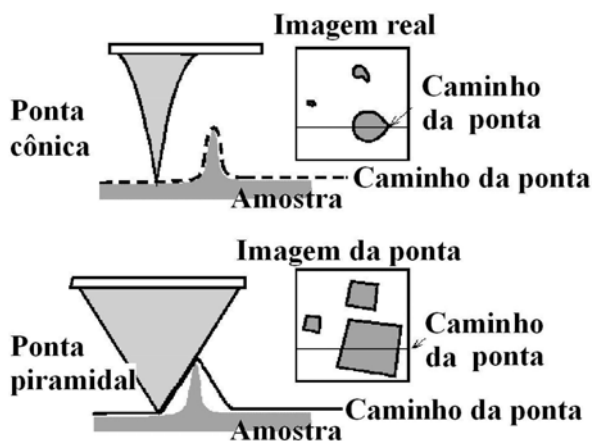


Figura 2.4. Representação do efeito da convolução da ponta numa imagem de AFM.

Na figura acima, uma ponta mais fina que o perfil da amostra analisada fornece uma imagem “real”, enquanto a imagem fornecida utilizando uma ponta mais grossa é dominada pela imagem da ponta do cantiléver. Para se determinar se está ou não ocorrendo a convolução da ponta, basta girar a amostra 90°. Se as formas presentes na nova imagem obtida da amostra não aparecerem giradas, temos uma imagem da ponta e, portanto deveremos usar uma ponta mais fina. A convolução da ponta é um problema no nosso caso, pois ela aumentará de forma considerável o diâmetro da base

(tamanho lateral) das nanoestruturas de siliceto de ferro e arredondará as faces (planos cristalinos que determinam a superfície) dessas nanoestruturas. Contrariamente, a altura das nanoestruturas não será afetada por esse fenômeno.

2.2 Difração de raios-X

A difração pode ser definida como um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros espalhadores, cujos espaçamentos apresentam a mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente. Um feixe de raios-X (usaremos aqui o termo raios-X indistintamente para nos referirmos as ondas eletromagnéticas ou feixes de fótons com comprimento de onda próximo a 0,1 nm) difratado por uma amostra carrega em si a informação sobre os tipos de átomos que a constituem, seu arranjo atômico e sua estrutura cristalina. Considere a figura 2.5 abaixo.

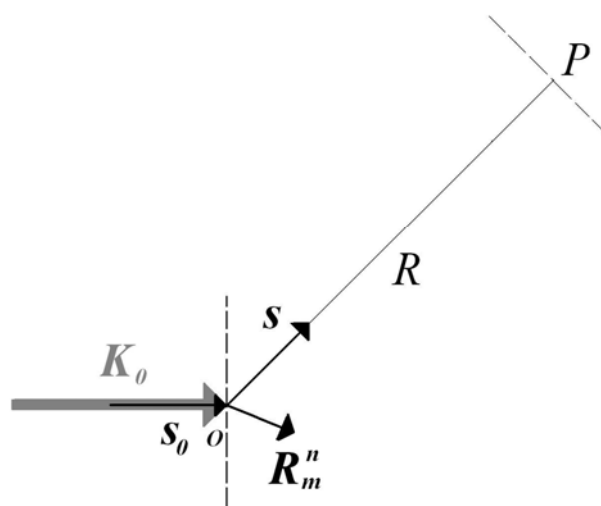


Figura 2.5. Difração de uma onda de vetor de onda K_0 por um pequeno cristal cuja distância ao ponto P é R .

Quando um feixe de raios-X de comprimento de onda λ incide num átomo da célula unitária de um cristal situado na posição \vec{R}_m^n em relação à origem \mathbf{O} , o campo elétrico da onda espalhada de raios-X em P será [46]:

$$\epsilon_p = \frac{E_0 e^2}{m c^2 R} f_n e^{i(2\pi\nu t - 1) \left[\frac{2\pi R}{\lambda} - (\vec{K} - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_m^n \right]} \quad (2.2.1)$$

onde E_0 é o campo elétrico incidente, e é a carga do elétron, m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, R é a distância entre o ponto de observação e o cristal, ν é a frequência e λ o comprimento de onda, f_n é o fator de espalhamento atômico, K_0 é o vetor de onda incidente e K é o vetor de onda espalhado. A posição do centro espalhador em relação à origem é dada por:

$$\vec{R}_m^n = \sum_{j=1}^3 m_j \vec{a}_j + \vec{r}_n \quad (2.2.2)$$

onde os \vec{a}_j são vetores da célula unitária localizada na posição $m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$ e \vec{r}_n é a posição do n -ésimo átomo espalhador dentro da célula unitária do cristal.

O campo elétrico difratado por uma célula unitária é dado pela contribuição do espalhamento do campo elétrico incidente por todos os n átomos existentes nessa célula unitária. O campo elétrico espalhado por um cristal é o resultado da contribuição dos valores dos campos elétricos espalhados por todos os átomos do cristal. Assim, somando-se a contribuição dos campos elétricos de todas as células unitárias do cristal, teremos o campo elétrico espalhado pelo cristal.

Considerando um cristal na forma de um paralelepípedo de lados $N_1 \vec{a}_1$, $N_2 \vec{a}_2$, e $N_3 \vec{a}_3$ paralelos aos eixos do cristal, \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , teremos a partir da equação 2.2.1:

$$\epsilon_p = \frac{E_0 e^2}{m c^2 R} f_n e^{2\pi i(\nu t - \frac{R}{\lambda})} \sum_n f_n e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_n} \prod_{j=1}^3 \sum_{m_j=0}^{N_j-1} e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot m_j \vec{a}_j} \quad (2.2.3)$$

O somatório em n envolve as posições \vec{r}_n dos diferentes átomos situados na célula unitária, cujo valor varia para cada tipo de estrutura. Esse somatório é chamado de fator de estrutura F . Os outros somatórios em $m_j, j=1, 2$ e 3 possuem a forma de uma progressão geométrica, então:

$$\sum_{m_j=0}^{N_j-1} e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot m_j \vec{a}_j} = \frac{e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot N_j \vec{a}_j} - 1}{e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot m_j \vec{a}_j}} \quad (2.2.4)$$

dessa forma teremos produtos do tipo:

$$\left(\frac{e^{iNx} - 1}{e^{ix} - 1} \right) \left(\frac{e^{-iNx} - 1}{e^{-ix} - 1} \right) = \frac{2 - 2\cos Nx}{2 - 2\cos x} = \frac{\text{sen}^2 N \frac{x}{2}}{\text{sen}^2 \frac{x}{2}} \quad (2.2.5)$$

e como a intensidade do feixe difratado é dada por $I = \epsilon^* \epsilon \frac{c}{8\pi}$:

$$I_p = I_0 F^2 \prod_{j=1}^3 \frac{\text{sen}^2[\frac{1}{2}(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot N_j \vec{a}_j]}{\text{sen}^2[\frac{1}{2}(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_j]} \quad (2.2.6)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente e $F^2 = F \cdot F^*$.

Como I_p depende de

$$\prod_{j=1}^3 \frac{\text{sen}^2 N_j \frac{x_j}{2}}{\text{sen}^2 \frac{x_j}{2}} \quad (2.2.7)$$

com $x_j = \frac{1}{2}(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_j$, os máximos de I_p ocorrem em $x_j = n\pi$ e são muito estreitos para valores muito grandes de N_j , ou seja, I_p será essencialmente nula se os valores de $\frac{1}{2}(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_j$ não satisfizerem as seguintes relações:

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_1 = 2\pi h \quad (2.2.8)$$

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_2 = 2\pi k \quad (2.2.9)$$

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{a}_3 = 2\pi l \quad (2.2.10)$$

As relações acima são chamadas de equações de Laue e são equivalentes (veja, por exemplo, a referência [46]) à lei de Bragg dada por $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$, onde d_{hkl} é o espaçamento interplanar, θ é o ângulo do feixe incidente em relação aos planos atômicos e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

Se o feixe de raios-X incidir sobre pequenos cristais que formam um pó sem textura cristalográfica (orientados aleatoriamente), será gerado um padrão de difração, em que se apresentarão as difrações possíveis de todos os planos do cristal. Se a incidência for sobre um material policristalino, as intensidades relativas dos picos de difração irão diferir das respectivas intensidades do difratograma do pó, devido ao fato de esses materiais possuírem uma orientação cristalográfica preferencial. Para um cristal perfeito, o difratograma de XRD deve apresentar linhas cujas posições angulares são dadas pela lei de Bragg e cujas amplitudes são dadas pelo fator de estrutura, mas para um único conjunto de planos em particular. Porém os difratogramas obtidos experimentalmente para um cristal apresentam picos alargados. Isto se deve às variações na composição da amostra, às deformações internas na

amostra, à mosaicidade, aos defeitos, ao tamanho finito do cristal na direção normal ao plano de difração ou às características do equipamento utilizado.

Em cristais grandes, os números N_j na equação 2.2.2 são geralmente grandes, e dessa maneira somente haverá difração se a condição de Laue for estritamente satisfeita, o que dará origem a difratogramas com picos estreitos. Para cristais pequenos, os N_j serão pequenos e os três coeficientes da equação (1) do tipo $\frac{\text{sen}^2 N_j x_j}{\text{sen}^2 x_j}$, com $x_j = \frac{\pi}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_j$, se alargam e, portanto, os difratogramas apresentarão picos largos. Se os outros fatores que contribuem para o alargamento dos picos forem desprezíveis ou puderem ser deconvoluídos do difratograma, então apenas o tamanho dos grãos contribuirá para o alargamento dos picos. Pode-se obter uma relação entre o tamanho dos cristais espalhadores e a largura do pico para cristais menores que 1000 Å. Assumindo que os cristais espalhadores são cúbicos, de mesmo tamanho, livres de strain e de defeitos, então é possível obter a equação 2.2.3, que pode ser usada com boa aproximação para cristais de outros formatos [46]:

$$B(2\theta_{hkl}) = \frac{0,94\lambda}{L \cos\theta_{hkl}} \quad (2.2.11)$$

Esta é a equação de Scherrer, onde $B(2\theta_{hkl})$ é a largura à meia altura em radianos do pico considerado, λ é o comprimento de onda e L o valor médio da dimensão do cristal na direção perpendicular aos planos espalhadores, também chamado de tamanho de grão. O tamanho de grão difere da altura das ilhas que foi obtida por meio da microscopia de força atômica, pois a altura é uma medida feita em relação à superfície da amostra.

Durante o crescimento epitaxial sobre um substrato cristalino, as primeiras estruturas formadas tendem a seguir a periodicidade presente no substrato,

ou seja, elas crescem de maneira coerente. Existindo descasamento dos parâmetros de rede entre o substrato e o material crescido, as tensões entre essas duas estruturas provocarão ligeiras mudanças nas distâncias interplanares. Com isto, as posições dos picos presentes num difratograma de raios-X aparecerão deslocadas das posições esperadas na ausência de tensão. A partir de uma espessura crítica, a energia necessária para a formação de defeitos na interface entre o material crescido e o substrato é menor do que a energia necessária para manter o material deformado; o material tende então a relaxar, gerando defeitos e aproximando o seu parâmetro de rede do parâmetro da rede natural. Filmes crescidos além da espessura crítica são então incoerentes e as posições dos picos no difratograma “coincidirão” (na realidade o relaxamento quase nunca é completo) com as posições esperadas para o material não deformado. Desta forma, pequenas diferenças nas posições dos picos nos difratogramas de raios-X nos mostram se a amostra possui filmes coerentes ou incoerentes.

Através da difração de raios-X é possível determinar a direção de crescimento preferencial, normal à superfície do substrato. Considerando-se uma amostra com várias fases cristalográficas, a concentração da fase j orientada na direção $[hkl]$ será proporcional à área A_{hkl}^j sob cada pico de difração, então:

$$C_{hkl}^j = K \frac{A_{hkl}^j}{|F_{hkl}^j|^2} \quad (2.2.12)$$

onde C_{hkl}^j é a concentração da fase j do material considerado na direção $[hkl]$, F_{hkl}^j é o fator de estrutura da reflexão hkl da fase j e K é uma constante de normalização dada por:

$$K = \frac{1}{\sum_j \sum_{hkl} \frac{A_{hkl}^j}{|F_{hkl}^j|^2}} \quad (2.2.13)$$

Assim a concentração da fase j é dada por:

$$C^j = \sum_{hkl} C_{hkl}^j \quad (2.2.14)$$

Nesta dissertação, os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando-se o difratômetro Huber de 3 círculos (θ , 2θ , φ) da linha de luz XRD-1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Os difratogramas de raios-X foram utilizados para se determinar a direção de crescimento preferencial das nanoestruturas, a sua deformação média e coerência com relação ao substrato, e a altura média das nanoestruturas. Na Figura 2.6, temos uma foto do difratômetro Huber onde está indicados a posição do feixe incidente de raios-X, o detector de raios-X, a localização do porta-amostras, o vetor \mathbf{n} normal a superfície da amostra e o ângulo θ de rotação da amostra. Esse equipamento foi configurado para que, quando a amostra se movimentasse de um ângulo θ (com respeito ao feixe incidente de raios-X), o detector de raios-X fosse acompanhado de um movimento de 2θ . Com essa configuração, foi possível obter os difratogramas em geometria coplanar utilizados neste trabalho. Eles contêm a informações sobre os planos cristalinos das nanoestruturas perpendiculares à direção [111] do substrato de silício.

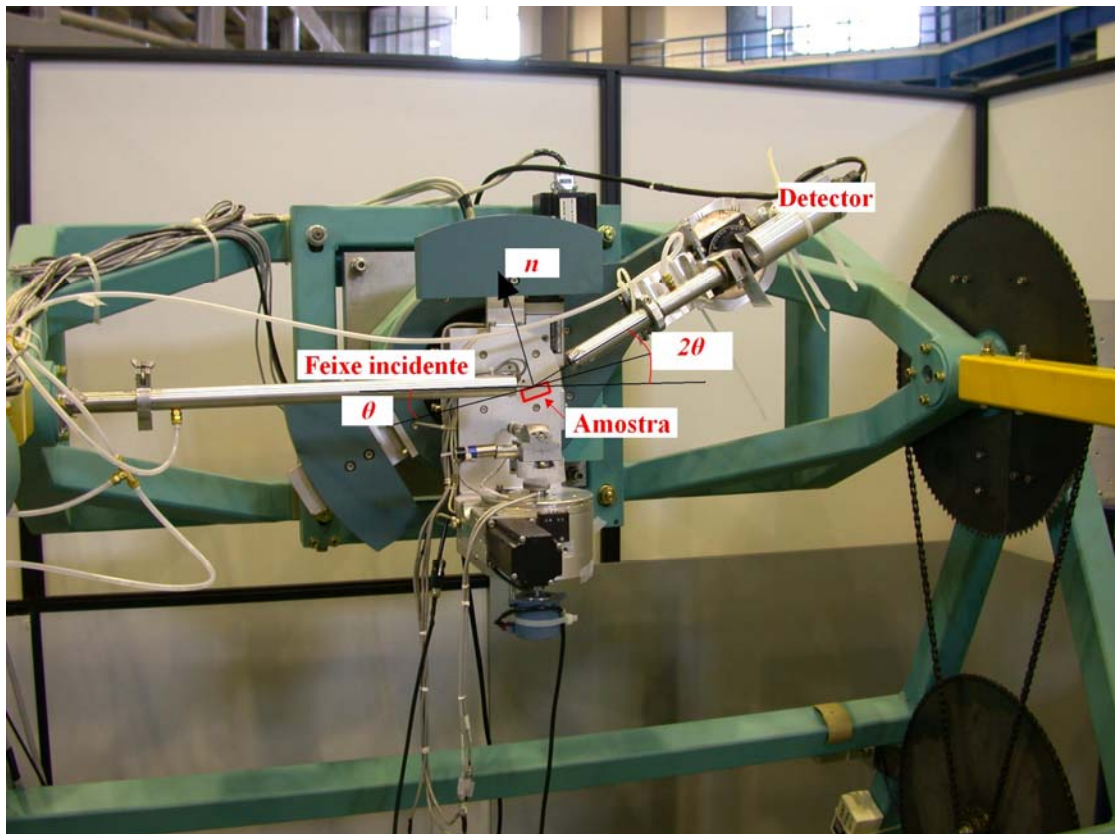


Figura 2.6. Difratorômetro Huber de três círculos usado durante as medidas na XRD-1.

Capítulo 3

O crescimento de amostras com as nanoestruturas de siliceto de ferro

Neste capítulo será apresentada uma breve descrição da técnica de crescimento de Epitaxia por Deposição Reativa (RDE) utilizada na preparação das nossas amostras. Também apresentaremos uma variante do método RCA de limpeza e preparação dos substratos de Si (111) muito utilizado na indústria. Finalmente apresentaremos as amostras utilizadas neste trabalho.

3.1 Epitaxia por Deposição Reativa (RDE)

Várias técnicas de crescimento epitaxiais podem ser utilizadas para a produção de estruturas cristalinas. Podemos citar a Deposição Química na Fase Vapor (*Chemical Vapor Deposition*), a Epitaxia por Feixes Químicos (*Chemical Beam Epitaxy*), a Epitaxia por Camadas Atômicas (*Atomic Layer Epitaxy*), a Epitaxia por Feixes Moleculares (*Molecular Beam Epitaxy*) e a Epitaxia por Deposição Reativa (*Reactive Deposition Epitaxy*), entre outras. Essa última técnica vem sendo utilizada no Laboratório de Epitaxia por Feixes Moleculares do Departamento de Física da UFMG para o crescimento de amostras de siliceto de ferro há aproximadamente uns 5 anos, e foi a técnica utilizada neste trabalho para o crescimento epitaxial das nanoestruturas de siliceto de ferro.

Um esquema simplificado do processo e dos componentes básicos da técnica de RDE é apresentado na Figura 3.1.

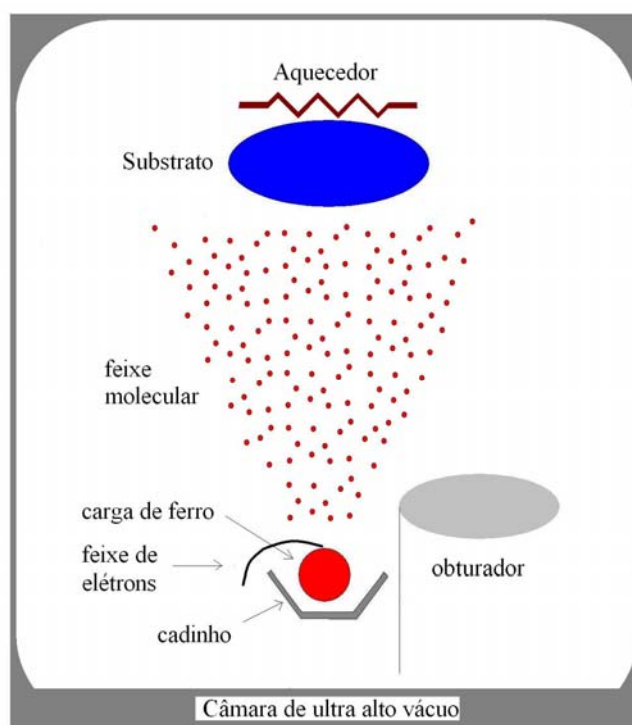


Figura 3.1. Esquema simplificado de funcionamento de um sistema de RDE.

Na figura acima vemos uma fonte de evaporação que consiste em uma carga de ferro de alta pureza colocada dentro de um cadinho. Ela é bombardeada por um feixe de elétrons, o que provoca o aquecimento e a evaporação do ferro. O material evaporado atinge a superfície de um substrato de Si (111) pré-aquecido com um ângulo sólido bem definido e reage quimicamente com o substrato. Após a deposição de uma quantidade nominal de ferro desejada, o substrato é mantido aquecido por um período de tempo (tempo de recozimento), permitindo que as reações químicas entre o ferro metálico e o Si continuem a ocorrer, formando o siliceto de ferro. Um obturador posicionado entre a fonte de evaporação e o substrato permite a interrupção do feixe de ferro atômico evaporado na direção do substrato. Processos de superfície como a fisisorção e a quimisorção dos constituintes do feixe, a

difusão, a interdifusão, a incorporação dos átomos do material fonte, a nucleação e a desorção térmica estão presentes durante o crescimento. Os processos de superfície mais relevantes envolvidos são ilustrados na Figura 3.2 [47].

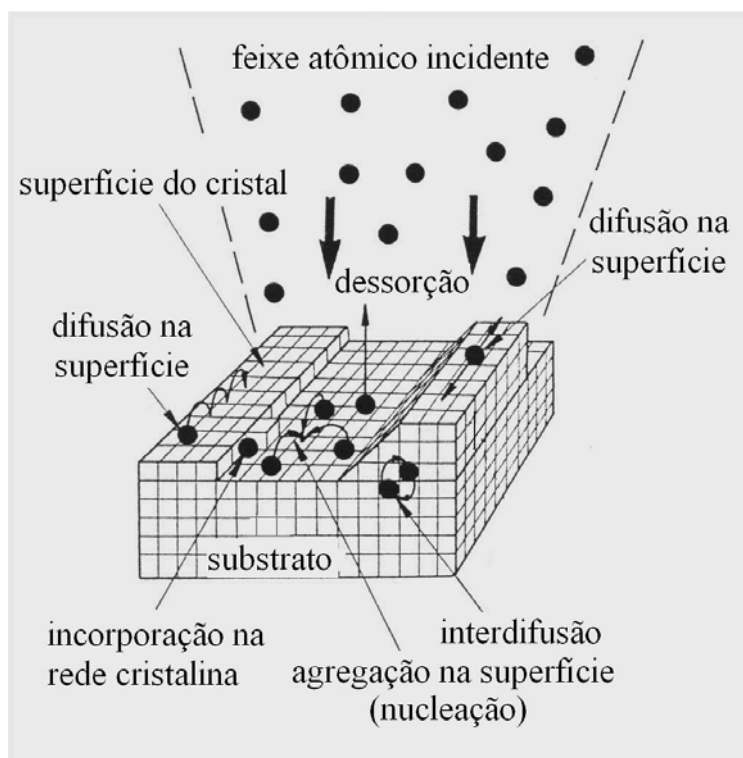


Figura 3.2. Processos de superfície mais relevantes envolvidos no crescimento epitaxial por feixes moleculares, adaptado de [47].

Para se implementar a técnica de RDE, é necessário que o processo aconteça numa câmara de ultra alto vácuo (UHV) onde as pressões internas podem variar de 10^{-8} a 10^{-11} torr. Um manipulador para o substrato serve para o aquecimento e o posicionamento da amostra dentro da câmara de UHV. Células de evaporação com obturadores, sistemas de monitoramento da pressão, da temperatura e da espessura do filme crescido também fazem parte do sistema. Uma câmara de introdução para a troca rápida das amostras, com o objetivo de não prejudicar o vácuo da câmara de

deposição, é desejável. A Figura 3.3 mostra uma foto do sistema de crescimento utilizado neste trabalho.

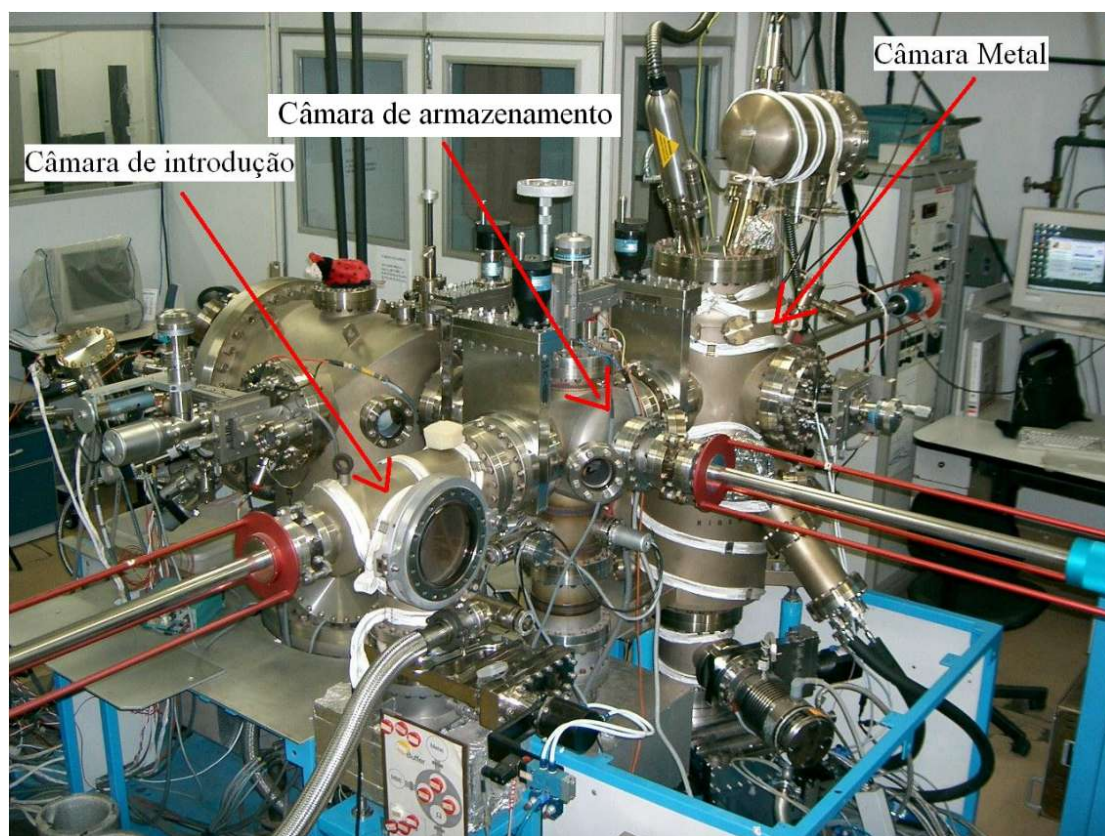


Figura 3.3. Foto do sistema de UHV utilizado com indicação das principais câmaras utilizadas.

Quando se quer crescer a uma taxa de crescimento tão baixa quanto $1 \mu\text{m/h}$, exige-se um ambiente de UHV. Isto garante o crescimento de uma camada suficientemente limpa de contaminantes. Em uma câmara de crescimento de ultra alto vácuo, o tempo necessário para se crescer uma monocamada atômica de contaminantes deve ser aproximadamente 100.000 vezes maior do que o tempo necessário para se crescer uma monocamada do material fonte [47]. Assim, a câmara de UHV utilizada deve ser de aço-inox, com uma pressão residual de aproximadamente 10^{-9} torr, a qual é mantida por um sistema de bombeamento criogênico e um sistema auxiliar de bombeamento turbo-molecular.

No manipulador do substrato há um forno, controlado eletronicamente, que mantém a temperatura do substrato a 700° C, com uma variação de 0.1 °C durante a deposição e o tempo de recozimento da amostra. O controle de temperatura do forno utiliza um controlador proporcional-integral-diferencial (PID) com um termopar de W-Re. O manipulador permite o posicionamento da amostra em relação ao feixe do material fonte e também a transferência da amostra entre as câmaras de crescimento, armazenamento e introdução. A câmara de introdução serve para se colocar as amostras dentro do sistema de UHV e, devido ao seu baixo volume, diminuir rapidamente a pressão inicial para os valores compatíveis com os valores de pressão das câmaras de armazenamento e de crescimento. A pressão é monitorada por um medidor de ionização do tipo Bayard-Alpert. A câmara de armazenamento é utilizada para estocar até três substratos, transferir as amostras entre as câmaras de introdução e de crescimento e realizar a degasagem dos substratos.

Para se medir a espessura do material depositado sobre o substrato é utilizada uma balança de quartzo XTC/2 da INFICON. Esse equipamento permite determinar a espessura cumulativa da camada de ferro depositada a partir de um cristal de quartzo localizado dentro da câmara metal e posicionado ao lado do substrato. Quando átomos ou moléculas são depositados sobre o cristal de quartzo, a sua frequência de ressonância F_0 é reduzida de $\Delta F = F_0 - F_c$, onde F_c é a frequência de ressonância do cristal coberto pelas moléculas que se depositam sobre ele. A variação relativa da frequência de ressonância do cristal $\Delta F/F_0$ está relacionada a massa do material depositado M_d em sua superfície por:

$$\frac{\Delta F}{F_0} = \frac{M_d}{M_0} \quad (3.1.1)$$

onde M_0 é a massa inicial do cristal de quartzo. A partir da densidade do material a ser depositado, determina-se a espessura do material, pois $\Delta F/F_0 = (\rho_d V_d) / (\rho_c V_c) = (\rho_d A E_d) / (\rho_c A E_c)$, onde V_c é o volume do cristal de quartzo, V_d é o volume do material depositado, A é a área da superfície exposta do cristal, ρ_c é a densidade do cristal de quartzo, ρ_d é a densidade do material depositado E_0 é a espessura inicial do cristal de quartzo e E_d é a espessura do material depositado. Assim temos

$$E_d = \frac{(\rho_c E_0)}{F_0} \frac{\Delta F}{\rho_d} \quad (3.1.2)$$

O XTC/2 determina assim a espessura depositada E_d sobre o cristal. Um processo de calibração é realizado para compensar a diferença geométrica de posicionamento da amostra e da balança de quartzo dentro da câmara de crescimento. Vale a pena frisar que a espessura medida pelo XTC/2 corresponde à espessura nominal de ferro e não do filme de siliceto de ferro formado sobre o substrato durante o crescimento, já que, durante esse processo, reações químicas ocorrem entre o material depositado (ferro) e o material do substrato (silício). Conforme a literatura, para cada 1 Å de ferro depositado, obtêm-se aproximadamente 3 Å de $\beta\text{-FeSi}_2$ [48, 49]. Também é importante destacar que a espessura medida pelo XTC/2 não deve corresponder à espessura cumulativa de ferro depositado sobre o substrato, pois o coeficiente de aderência dos átomos de ferro sobre a superfície do substrato de Si (111) a 700 °C não é conhecido. A espessura de ferro medida pela balança de quartzo foi usada apenas como parâmetro de controle das amostras.

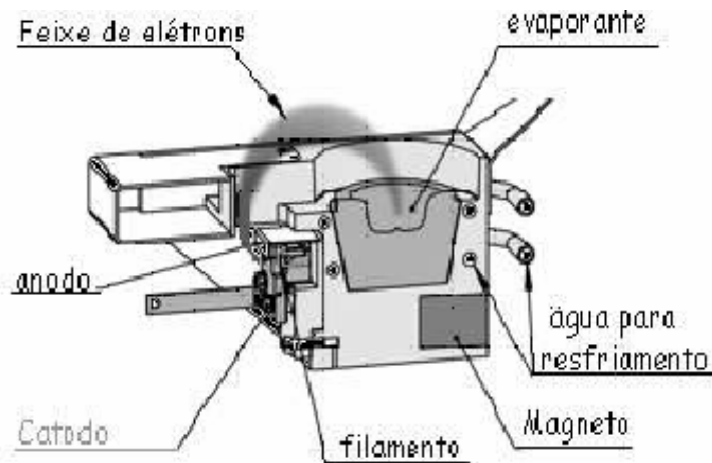


Figura 3.4. Sistema de deposição por feixe de elétrons.

A Figura 3.4 ilustra o sistema utilizado para a evaporação por feixe de elétrons. Ele consiste em um feixe de elétrons emitido termionicamente por um filamento de tungstênio e é acelerado até o alvo por uma diferença de potencial de 10 kV. O alvo, que é uma carga de ferro com 99,999% de pureza, é aquecido, devido ao bombardeamento dos elétrons, e evapora. Durante o trajeto entre o filamento de tungstênio e a carga de ferro, o feixe de elétrons faz uma curva. Essa curva é gerada por um campo magnético de um magneto que focaliza o feixe eletrônico durante o trajeto. Essa configuração evita a contaminação das camadas evaporadas de ferro pelo tungstênio do filamento emissor do canhão.

Um importante aspecto que envolve o crescimento é a homogeneidade da evaporação do ferro ao longo do substrato de Si (111). No nosso caso, ela depende da distribuição angular do fluxo de átomos de ferro produzido pelo evaporador e da geometria da nossa câmara de crescimento. Para estimar a homogeneidade, foi realizado o cálculo da quantidade de moléculas que, saindo da carga de ferro (considere a geometria da figura 3.1), atingem a superfície do substrato por segundo. Para isso foi utilizada a lei dos cossenos da efusão [47] e o programa Mapple para se efetuar as integrações necessárias. Foi considerada a distância da fonte ao substrato de

0,2 m; um raio de 0.005 m para a carga de ferro e o coeficiente de aderência dos átomos de ferro sobre a superfície de Si (111) a 700 °C foi considerado igual a 1. Na figura 3.5 é mostrada a distribuição de átomos de ferro na superfície do substrato de silício resultante desse cálculo. Estes resultados são uma indicação de como a espessura nominal do ferro varia nas nossas amostras. Nota-se que a espessura nominal de ferro na borda do substrato é 3% menor em relação à região central do substrato, sugerindo uma boa homogeneidade na espessura do material depositado.

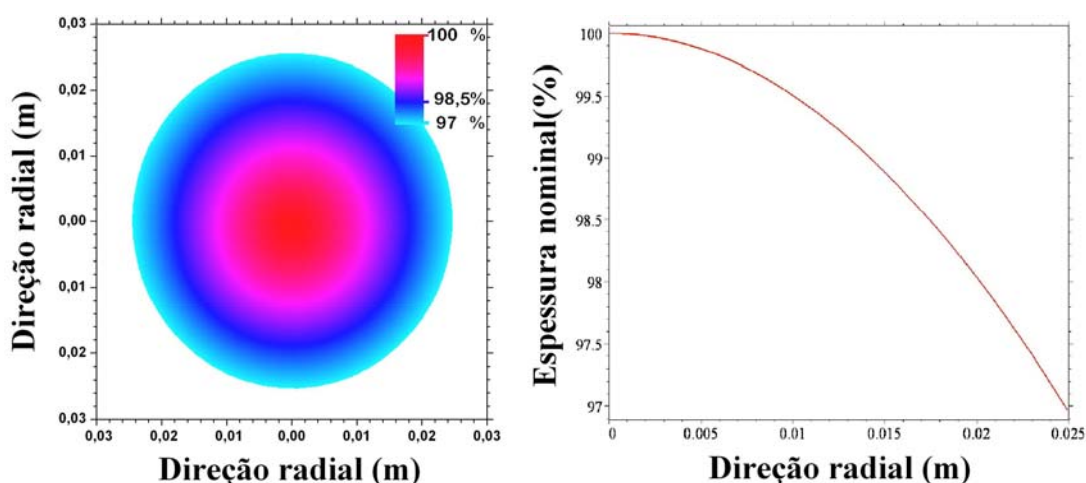


Figura 3.5. Esquerda: mapa de contornos da espessura nominal de ferro depositado sobre um substrato de 0,025 m de raio. Direita: distribuição radial da espessura nominal de ferro depositado sobre o mesmo substrato.

3.2 Limpeza dos substratos

Uma etapa decisiva no processo de crescimento é a limpeza dos substratos. A presença de contaminantes na sua superfície pode provocar: (a) uma péssima adesão das camadas depositadas, (b) a difusão de impurezas pela superfície e pelo interior da amostra e (c) outros problemas que prejudicam a qualidade do filme

crescido [50]. Para o crescimento de nanoestruturas, esta exigência é maior, pois, além de limpas, as superfícies das amostras devem apresentar terraços e degraus monoatômicos. Um método de limpeza de substratos de silício bastante utilizado na indústria de semicondutores é o RCA [50, 51]. Uma variante desse método será descrita nesta seção.

No procedimento de limpeza utilizado, o substrato é imerso por 5 minutos em tricloroetileno, acetona e álcool isopropílico para minimizar a quantidade de contaminantes como graxas, gorduras e partículas de poeira. Em seguida ele é enxaguado com água destilada e deionizada (DD) corrente por 1 minuto e colocado sob ultra-som por mais 3 minutos em água DD. Sob a luz amarela, deve-se colocar o substrato em uma solução de $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O$ (1: 1: 4) a $80^\circ C$ por 1 minuto. Essa etapa serve para a remoção de filmes superficiais orgânicos por decomposição oxidativa e posterior dissolução, com o objetivo de expor o silício ou a sua superfície oxidada às próximas etapas. Metais dos grupos IB e IIB, além do ouro, prata e cobre, são removidos devido à ação do hidróxido de amônia.

Em seguida é realizada uma lavagem em água DD corrente por 1 minuto, seguida por um mergulho em uma solução tamponada de HF (agente tamponador NH_4F) com $pH = 5$ por mais 4 minutos para a remoção do óxido, da camada de $O - H$ formada e de certas impurezas escondidas por essa camada. Após esse procedimento, o substrato deve ser lavado com água DD corrente por 1 minuto e colocado na solução de $H_2O : H_2O_2 : HCl$ (4: 1: 1) a uma temperatura de $80^\circ C$ durante 1 minuto para remoção de íons alcalinos, cátions e contaminantes metálicos não removidos durante o primeiro passo. Após isso, a superfície do Si (111) está com uma camada de aproximadamente 200 \AA de óxido de silício.

Logo em seguida, realiza-se mais uma etapa de lavagem com água DD corrente por 1 minuto, seguida do banho do substrato em uma solução de $H_2O + HF + NH_4F$ (solução com 40% de NH_4F , pH = 7,8) para a remoção do óxido e a formação de terraços atômicos com terminações em hidrogênio. Por fim, deve-se lavar o substrato em água DD por 2 minutos. Em todo o processo foi utilizado o ultra-som e um agitador magnético para as soluções. Após o tratamento químico, os substratos estão hidrofóbicos devido às terminações em hidrogênio nas suas superfícies, o que garante a sua estabilidade química, e estão prontos para serem colocados dentro da câmara de introdução.

Para compreender melhor o tratamento químico acima descrito e como se dá a formação de degraus monoatômicos povoados por mono-hidretos ($\equiv Si - H$), devemos considerar inicialmente as ligações dos átomos de Si na superfície do substrato. Sabemos que, em um monocristal de silício, cada átomo está ligado a outros quatro, como representado na Figura 3.6 [51]. Considere qualquer um dos átomos cinza da figura 3.6 B. Note que três das ligações desse átomo sofrem uma rotação de 180° em relação ao eixo de ligação desse átomo ao outro átomo cinza da figura.

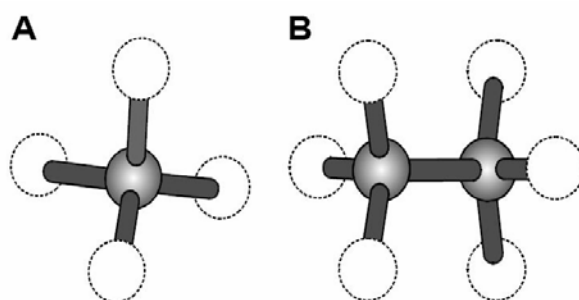


Figura 3.6. Geometria das ligações do silício [51].

A visualização desta estrutura que se repete por todo o cristal ajuda na montagem e na compreensão das imagens das disposições atômicas nas superfícies de silício orientadas nas mais variadas direções cristalográficas, como a da Figura 3.7 [51], que representa uma superfície de silício orientada na direção $\langle 111 \rangle$, em que podemos observar um terraço e alguns degraus monoatômicos.

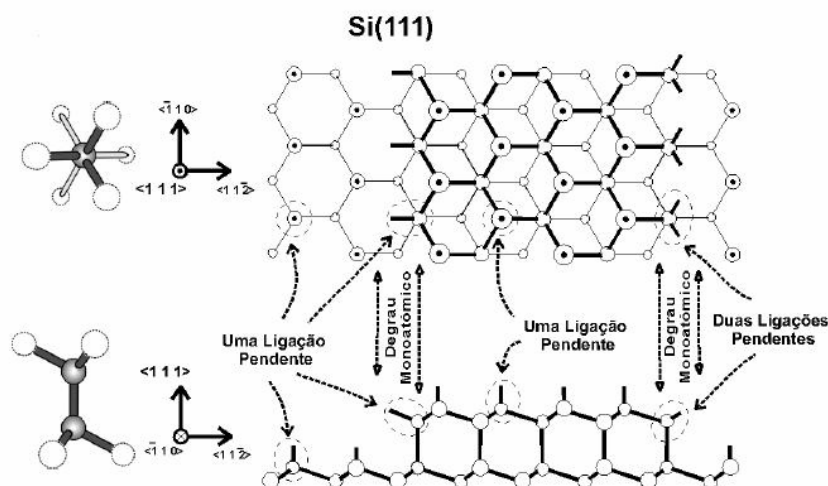


Figura 3.7. Terraço e degrau na superfície do silício (111), adaptado de [51].

Uma preparação adequada dos substratos de $Si(111)$ permite o crescimento de nanoestruturas, mas a simples utilização da solução de $H_2O : HF$ não é suficiente para a formação de terraços monoatômicos, já que o ataque químico praticamente cessa a partir da remoção da camada de óxido e a formação da superfície com ligações entre silício e hidrogênio. A razão para isso é que a reação $SiH + HF \rightarrow SiF + H_2$ possui uma barreira de ativação bem maior do que a necessária em $Si - SiF_3 + HF \rightarrow SiH + SiF_4$. Com a utilização do NH_4F , e a conseqüente formação de um pH alcalino, é favorecida uma reação em que as moléculas de água atacam as ligações $Si - H$ e formam ligações $Si - OH$. Logo após, ocorre a polarização parcial das ligações traseiras, como $Si^- - Si^+ - OH$, o

que favorece o ataque por moléculas de água. Assim o átomo de silício ligado ao OH é removido e o outro se liga a um átomo de hidrogênio. Como a velocidade dessa reação química é maior para silícios em di- e tri-hidretos, devido a sua maior exposição espacial, haverá a formação preferencial de terraços monoatômicos povoados por mono-hidretos ($\equiv Si - H$).

3.3 As amostras utilizadas

Muitos fatores influenciam o crescimento epitaxial. Entre os principais podemos citar a temperatura de crescimento, a quantidade de material depositado, o tempo de recozimento, a taxa de deposição, a pressão na câmara utilizada e a presença de contaminantes.

Em trabalhos anteriores realizados no Laboratório de Epitaxia por Feixes Moleculares do Departamento de Física da UFMG [52, 53], investigou-se o efeito da temperatura do substrato sobre o crescimento de silicetos de ferro nas amostras com espessura nominal de ferro de 20 nm depositado sobre o $Si(111)$. Para crescimentos por RDE, foram produzidas respectivamente amostras com a mistura de fases Fe_3Si e ε -FeSi com o substrato a 400 °C; a 500 °C foi encontrada apenas a fase ε -FeSi; a 600 °C foi observada uma mistura contendo as fases ε -FeSi e β -FeSi₂ e finalmente a 700 °C a fase β -FeSi₂ foi a única formada, resultado que se manteve para 800 °C. O tempo de recozimento t_A para a formação completa da fase β -FeSi₂ foi de 2 horas para uma temperatura de 700 °C.

Para investigar os efeitos da variação da cobertura de ferro depositada sobre substratos de Si (111) a 700 °C com 2 horas de recozimento, uma série de amostras foi produzida no Laboratório de Epitaxia por Feixes Moleculares do Departamento de Física da UFMG, cuja cobertura nominal de ferro depositada variou

de 2,0 a 56,0 nm. Os parâmetros de crescimento dessa série de amostras estão na tabela 3.1. Nessa tabela a coluna indicada por Θ fornece os valores da cobertura nominal de ferro depositado, a coluna $T_{\text{sub}}/t_{\text{R}}$ fornece os valores da temperatura do substrato (700°) e o tempo de recozimento (2 horas) que são constantes para esta série de amostras. A coluna r_c indica as respectivas taxas de crescimento e finalmente a última coluna (XRD) indica quais foram as amostras investigadas por difração de raios-X e o local onde foi realizada a medida de raios-X.

Tabela 3.1. Características das amostras com cobertura de ferro variável. Θ é a cobertura nominal de ferro depositada, $\Delta\Theta$ é o erro na determinação do valor da cobertura, T_{sub} é a temperatura do substrato, t_{R} é o tempo de recozimento, r_c é a taxa de crescimento e Δr_c é o erro na determinação da taxa de crescimento.

Amostras	Θ (nm)	$\Delta\Theta$ (nm)	$T_{\text{sub}}/t_{\text{R}}$ °C/h	r_c (nm/s)	Δr_c (nm)	XRD
BHM0508	2,05	0,03	700/2h	0,0064	0,0001	
BHM0510	2,43	0,02	700/2h	0,00695	0,00006	LNLS
BHM0507	2,44	0,06	700/2h	0,0062	0,0001	
BHM0511	2,52	0,04	700/2h	0,0023	0,0001	
BHM0509	2,73	0,05	700/2h	0,0063	0,0001	
BHM0512	3,27	0,01	700/2h	0,00533	0,00002	DF-UFGM
BHM0517	3,8	0,1	700/2h	0,0041	0,0001	LNLS
BHM0505	4,19	0,01	700/2h	0,0082	0,0002	
BHM0506	4,99	0,08	700/2h	0,0115	0,0002	LNLS
BHM0503	5,5	0,1	700/2h	0,0165	0,0004	LNLS
BHM0504	6,31	0,07	700/2h	0,00826	0,00009	LNLS
BHM0518	11,9	0,2	700/2h	0,00437	0,00007	LNLS
BHM0523	16,8	0,3	700/2h	0,00333	0,00005	
BHM0524	2,31	0,06	700/2h	0,00253	0,00007	
BHM0525	26	1	700/2h	0,0019	0,0001	
BHM0519	33,7	0,3	700/2h	0,0124	0,0001	
BHM0520	43	1	700/2h	0,00715	0,00007	
BHM0521	55,7	0,6	700/2h	0,00636	0,00007	

Um outro aspecto interessante sobre o crescimento de silicetos foi publicado por Liu e outros [54]. Eles sugeriram que uma fina camada de $\beta\text{-FeSi}_2$ formada sobre Si (111) atua como uma barreira de difusão para o ferro. Assim, a

formação das camadas subsequentes de $\beta\text{-FeSi}_2$ devem se dar devido à difusão do silício presente no substrato em direção à superfície da amostra, o que faz com que, nas amostras com a presença de mais de uma fase de siliceto de ferro, as fases mais ricas em ferro estejam mais próximas da superfície da amostra e longe do substrato. O tempo de recozimento t_R necessário para a formação das fases de siliceto de ferro deve depender do tempo exigido para que uma quantidade adequada de silício se espalhe por toda a espessura de ferro. Desse modo, o t_R necessário para a formação de amostras com 100% $\beta\text{-FeSi}_2$ deve depender da espessura de ferro depositada no substrato.

Essa discussão nos motivou a produzir uma série de amostras em que o tempo de recozimento foi variado de 0 a 2 horas em amostras com baixa cobertura de ferro para investigar os efeitos da variação do tempo de recozimento sobre a formação de silicetos crescidos sobre Si (111) a 700°C. As características dessa segunda série de amostras estão na tabela 3.2. Note que, para essa série, a cobertura nominal de ferro depositado varia. Isto acontece porque, ao iniciar o crescimento, os primeiros átomos de ferro que incidem sobre o cristal de quartzo da balança (seção 3.1) provoca o aquecimento do cristal. Com isso, durante o período de aquecimento do cristal de quartzo, a medida da cobertura não é confiável. Após este período de aquecimento do cristal, a balança de quartzo passa a fornecer adequadamente o valor da cobertura nominal de ferro depositado. Os valores obtidos dessa cobertura em função do tempo foram utilizados para se determinar a taxa de crescimento, a qual foi usada posteriormente para corrigir os valores da cobertura nominal de ferro depositado, bastando para isso multiplicar o tempo de deposição total pela taxa de deposição.

Tabela 3.2. Características das amostras com tempo de recozimento variável. Θ é a cobertura nominal de ferro depositada, $\Delta\Theta$ é o erro na determinação do valor da cobertura, T_{sub} é a temperatura do substrato, t_R é o tempo de recozimento, r_c é a taxa de crescimento e Δr_c é o erro na determinação da taxa de crescimento.

Amostras	Θ (nm)	$\Delta\Theta$ (nm)	T_{sub}/t_R °C/h	r_c (nm/s)	Δr_c (nm/s)	XRD
BHM0513	2,0	0,2	700/0h	0,00065	0,00006	LNLS
BHM0510	2,43	0,02	700/2h	0,00695	0,00006	LNLS
BHM0516	3,13	0,04	700/1,5h	0,0083	0,0001	LNLS
BHM0515	3,83	0,06	700/1h	0,00442	0,00006	
BHM0514	3,92	0,03	700/0,5h	0,00741	0,00005	

A técnica de AFM para investigar a morfologia da superfície e a técnica de XRD para obtenção de informações sobre a presença, concentração, tamanho de grão e a deformação média dos planos paralelos à superfície das fases de siliceto de ferro formadas foram utilizadas em ambas as séries de amostras produzidas. Uma comparação entre os resultados obtidos nessas duas séries de amostras poderá esclarecer alguns pontos a respeito do processo de crescimento das nano-estruturas de siliceto de ferro. Todas as medidas de AFM foram realizadas no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFMG. A maior parte das medidas de XRD foi realizada na linha de luz XRD1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, com a exceção das medidas da amostra BHM0512 realizadas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. A maioria das medidas foi realizada no LNLS devido ao fato de muitas amostras possuírem uma fina camada de material depositado, o que exige que o feixe de raios-X seja muito intenso, ou que o tempo de medida seja muito grande, para que se tenha uma contagem de fótons difratados pelos planos do material depositado adequada a determinação da presença do pico correspondente.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo serão apresentadas e discutidas as análises das imagens de AFM da superfície das amostras utilizando-se o modo de contato intermitente (*tapping mode*), bem como os resultados dos difratogramas de Raios-X de algumas das amostras.

4.1 Análise morfológica – AFM

4.1.1 AFM nas amostras com cobertura de ferro variável

Para diminuir a energia total de sistemas heteroepitaxiais altamente tensionados, espera-se que ocorra um enrugamento da superfície do filme e o aparecimento de ilhas com estrutura atômica fortemente deformada [38]. Ao se aumentar a espessura média das ilhas além de um valor crítico, a energia necessária para a formação de defeitos na interface entre as ilhas e o substrato chega a ser menor do que a energia necessária para manter a estrutura atômica deformada, de modo que as ilhas relaxam, gerando defeitos [38]. Durante esse processo ocorre um acentuado transporte de átomos na superfície do substrato e das ilhas, que leva a diversas transições de fase (de forma, de estrutura e de composição química) consideradas de primeira ordem [56]. Assim, a utilização de uma técnica de análise que investigue a evolução morfológica das amostras, em função dos seus parâmetros de crescimento, mostra-se adequada para o sistema que investigamos. A microscopia de força atômica

(AFM) foi utilizada para observar a evolução da morfologia da superfície das amostras e serviu para estudar a variação dos tamanhos, da densidade e a coalescência das ilhas formadas.

A figura 4.1 mostra imagens obtidas por AFM das amostras com cobertura nominal de ferro variando de 2,43 nm a 33,7 nm ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) e de 43 nm ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$), todas crescidas a uma temperatura de substrato de 700 °C com tempo de recozimento de 2 horas. A última amostra na figura possui $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ para mostrar a aparência global do filme com essa cobertura, o que não seria possível se fosse utilizada uma imagem de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

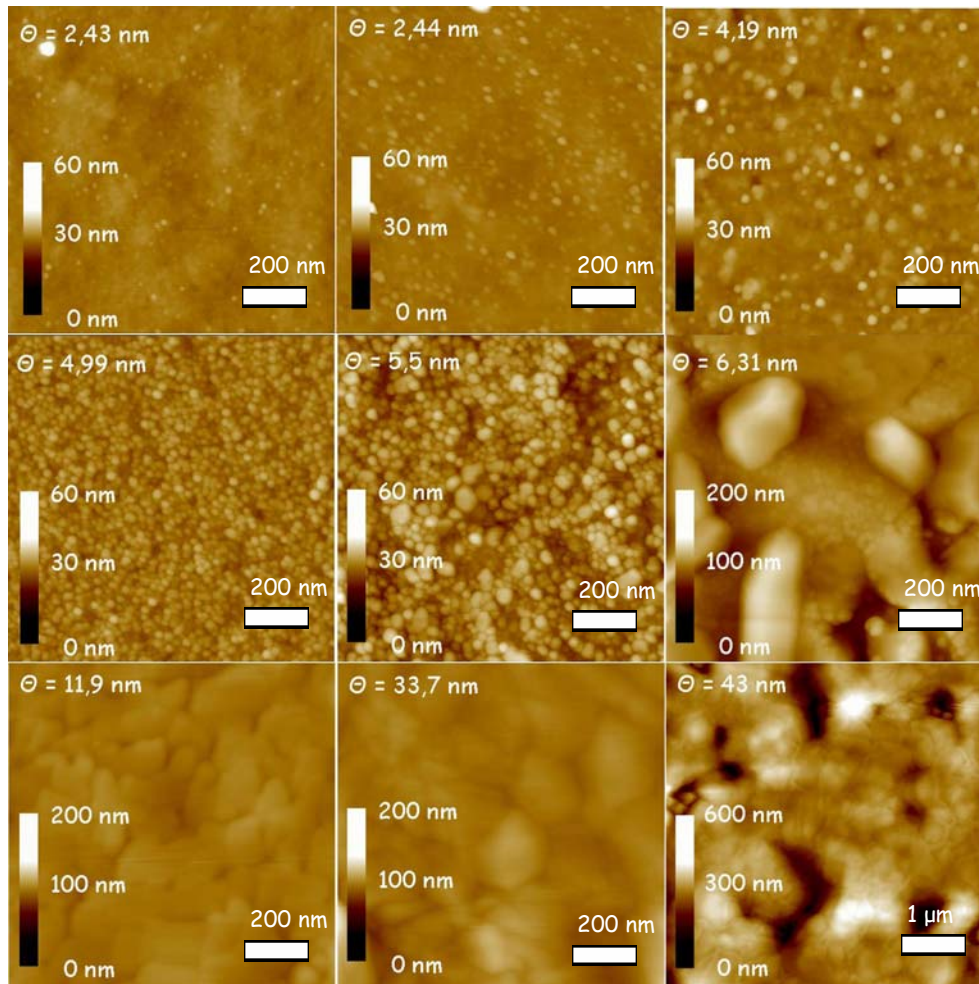


Figura 4.1. Imagens de AFM das amostras com cobertura de ferro entre 2,43 nm e 43nm.

As imagens mostram a grande evolução morfológica das amostras em função da cobertura de ferro depositada. Observe que a amostra com a menor cobertura de ferro apresenta uma superfície lisa, contendo poucas ilhas pequenas e dispersas. Porém, com o aumento da cobertura de ferro, ocorre um aumento quase linear (ver figura 4.2 abaixo) e muito rápido da densidade superficial de ilhas a até aproximadamente 4,99 nm de cobertura. Nessa espessura, as ilhas cobrem todo o substrato. Na imagem da amostra com cobertura de 5,5 nm, começa-se a observar a coalescência dessas ilhas com a diminuição do número de ilhas menores e a formação de ilhas ainda maiores. Esse resultado pode ser claramente observado na amostra de 6,31 nm de cobertura. Além dessa cobertura, ocorre a formação de um filme rugoso e esburacado cobrindo praticamente toda a superfície da amostra.

A formação de ilhas maiores e a consequente diminuição do número de ilhas menores podem ser explicadas se as ilhas maiores forem incoerentes. Diz-se que uma ilha é coerente se o material presente nela possui uma concordância perfeita (ou registro perfeito) com o substrato, se não houver nenhuma concordância entre o substrato e o material presente nas ilhas diz-se que as ilhas são incoerentes. As ilhas incoerentes, por estarem relaxadas devido ao fato de não tentarem repetir o parâmetro de rede do substrato, possuem uma menor energia elástica do que as ilhas coerentes; portanto um menor custo energético é esperado para o aumento de volume das ilhas incoerentes do que para as ilhas coerentes. Assim, a saída de material das ilhas coerentes (ilhas menores), para as ilhas incoerentes (ilhas maiores), é energeticamente favorável, permitindo o rápido crescimento das ilhas relaxadas [57].

O comportamento linear da densidade de ilhas em função da cobertura mostrado na figura 4.2 pode ser ajustado por meio de uma função que modela as transições de fase de primeira ordem (equação 4.1). Isto não implica que estamos

necessariamente lidando com transições de fase de primeira ordem, mas esta forma de modelar o sistema nos permite obter a espessura crítica que é o parâmetro procurado.

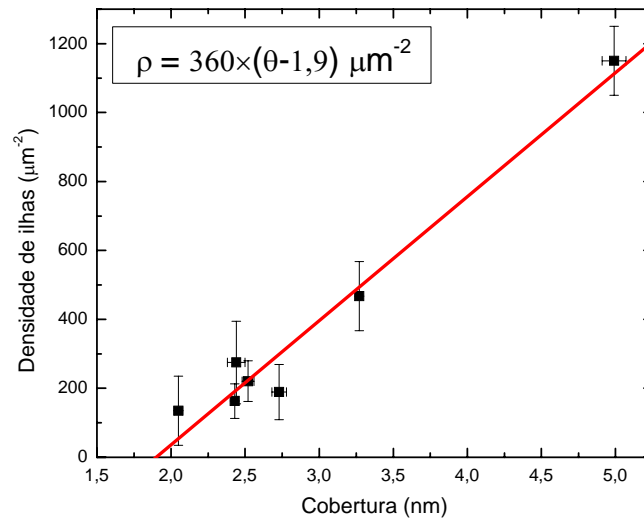


Figura 4.2. Gráfico da densidade de ilhas ρ em função da cobertura nominal de ferro depositado Θ mostrando um comportamento quase linear.

A função comumente utilizada para descrever a dependência da densidade de ilhas com a cobertura de ferro é:

$$\rho = \rho_0(\Theta - \Theta_c)^\alpha \quad (4.1.1)$$

onde ρ é a densidade de ilhas, ρ_0 é uma constante de proporcionalidade, Θ é a cobertura nominal de ferro depositada, Θ_c é a cobertura crítica para a formação de ilhas e α um expoente crítico. Ainda que na literatura sejam encontrados diversos expoentes críticos para diversos sistemas heteroepitaxiais com formação de ilhas, o único valor desse expoente que tem sido justificado teoricamente é $\alpha = 1$ [57]. Devemos aqui ressaltar que essa interpretação só é válida no início do processo de nucleação quando as ilhas estão dispersas e não interagem entre elas via campos de

tensão. Considerando $\alpha = 1$, o ajuste aos nossos dados experimentais forneceu o valor $\Theta_c = (1,9 \pm 0,1)$ nm para a cobertura crítica. Esse comportamento da densidade de ilhas sugere que inicialmente um filme fino, ou ao menos ilhas bidimensionais, é formado sobre o substrato e que, a partir de uma determinada espessura crítica de 1,9 nm, ocorre a formação de ilhas tridimensionais. Esse resultado também sugere que o crescimento das ilhas segue o modelo Stranskii-Krastanow [57], ou, em outras palavras, o sistema prefere formar um filme fino recobrindo toda a amostra (chamado de camada de molhadura) e só inicia o enrugamento (formação de ilhas) a partir de $\Theta_c = (1,9 \pm 0,1)$ nm.

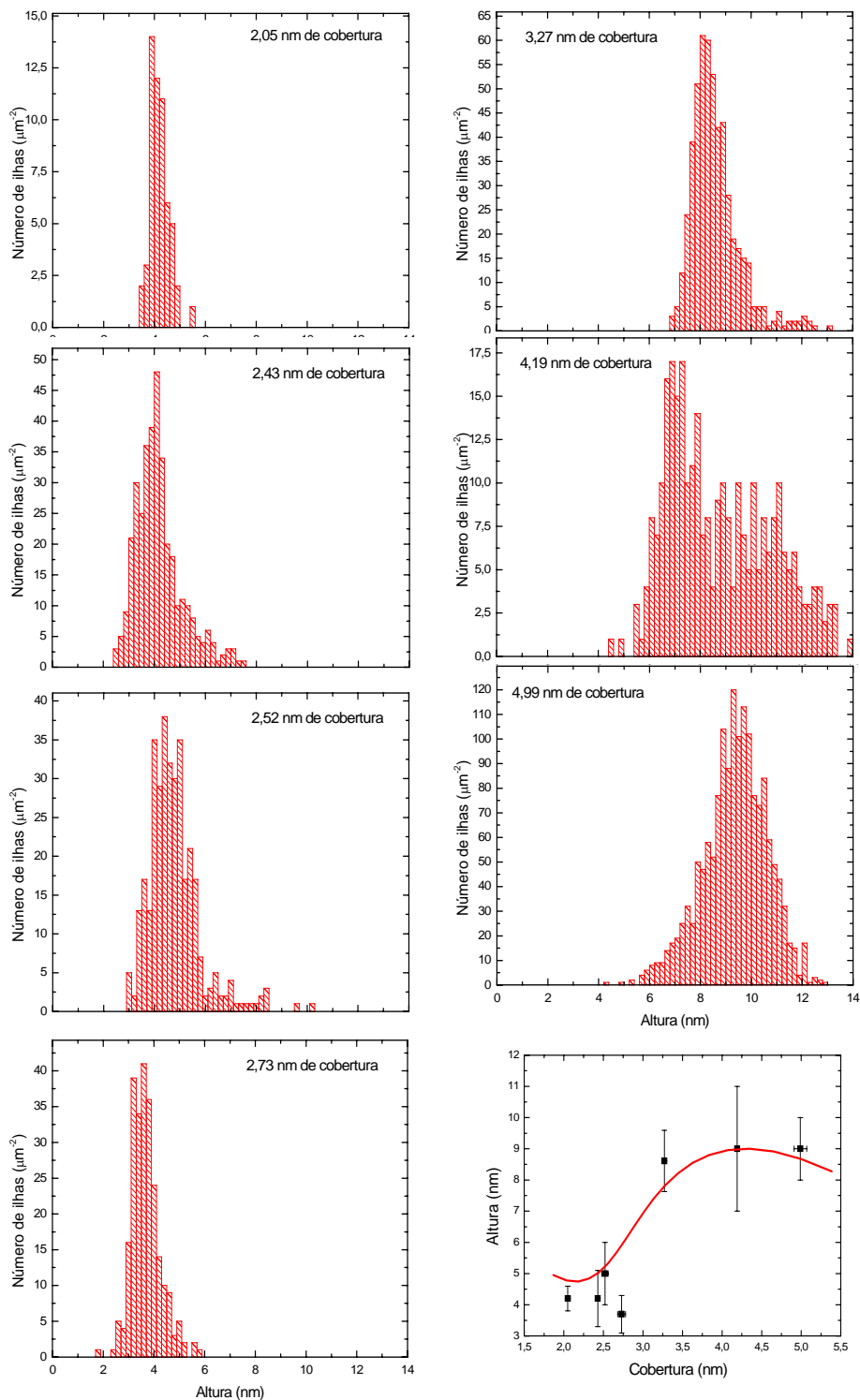


Figura 4.3. Histogramas de altura das ilhas das amostras BHM0508, BHM0510, BHM0511, BHM0509, BHM0512, BHM0505 e BHM0506 cujas coberturas de ferro depositado são respectivamente 2,05; 2,43; 2,52; 2,73; 3,27; 4,19 e 4,99 nm e gráfico da média das alturas em função da cobertura, onde o desvio padrão foi utilizado na barra de incerteza de cada ponto.

Na figura 4.3 temos os histogramas de altura das ilhas em amostras com a cobertura de ferro variável e um gráfico da média das alturas das ilhas em função da sua cobertura nominal de ferro. Comparando os histogramas das amostras de 2,05 nm e de 2,43 nm, vemos que há um aumento na densidade de ilhas (de 56 para 357 ilhas μm^{-2}) e no tamanho das ilhas maiores, porém a média das alturas das ilhas se mantém praticamente constante como mostra o gráfico dessa figura. Esse comportamento sugere que, aumentando a quantidade de material depositado, haverá o aparecimento de ilhas maiores, porém o aumento da quantidade de ilhas menores é tão grande, que a média das alturas se mantém praticamente constante. Entre as amostras de 2,43 nm e 2,52 nm (341 ilhas μm^{-2}) há um aumento da altura máxima e da média das alturas, porém ocorre uma ligeira queda na densidade de ilhas. A amostra de 2.73 nm possui um menor número de ilhas (243 ilhas μm^{-2}) e uma média de alturas ligeiramente menor do que a amostra de 2,52 nm. Um grande aumento na média das alturas (aproximadamente 9 nm) e na densidade de ilhas (523 ilhas μm^{-2}) ocorre com o aumento da cobertura para 3,27 nm, e, na amostra seguinte, há um alargamento da distribuição de ilhas, acompanhada por um decréscimo na densidade de ilhas (301 ilhas μm^{-2}) e a manutenção da média das alturas próxima a 9 nm. Essa média também se mantém na última amostra da figura com 4,99 nm de cobertura, que possui uma grande densidade de ilhas (1561 ilhas μm^{-2}). Essa densidade de ilhas da amostra de 4,99 nm deve estar próxima do limite máximo a partir do qual ocorre a coalescência das ilhas como pode ser visto na figura 4.1 para a amostra de 5,5 nm. O comportamento global dos histogramas da figura 4.3 indica que, com o aumento da cobertura de ferro depositado, há um aumento na média das alturas e na densidade de ilhas.

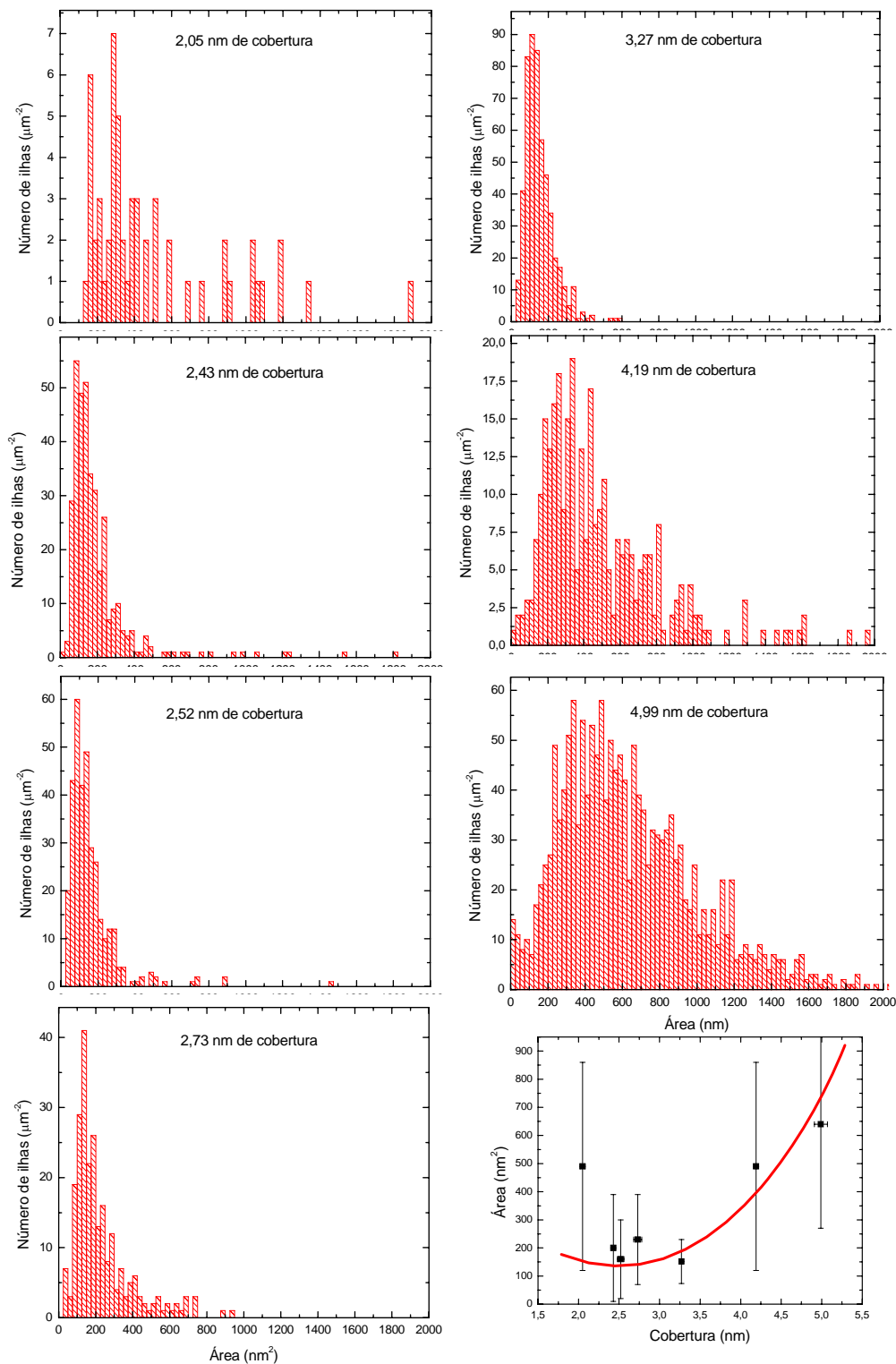


Figura 4.4. Histogramas de área da base das ilhas das amostras BHM0508, BHM0510, BHM0511, BHM0509, BHM0512, BHM0505 e BHM0506 cujas coberturas de ferro depositado são respectivamente 2,05; 2,43; 2,52; 2,73; 3,27; 4,19 e 4,99 nm e gráfico da média das áreas da base das ilhas em função da cobertura, onde o desvio padrão foi utilizado na barra de incerteza de cada ponto.

Na figura 4.4 temos os histogramas de área da base das ilhas nas amostras com cobertura de ferro variável e um gráfico da média das áreas em função da cobertura. Com exceção do primeiro histograma, a área da base das amostras até 2,73 nm de cobertura se mantém praticamente constante com o aumento da cobertura de material depositado, porém há uma diminuição do número de ilhas de maior área. Isso indica que o material prefere aumentar sua distância do substrato no lugar de aumentar a sua área na interface, haja vista o que vimos no parágrafo anterior, no qual observamos que a altura máxima das ilhas aumenta nessa faixa de cobertura. Tal comportamento já é esperado quando se trata de materiais muito tensionados, em que o sistema minimiza energia, fazendo com que as ilhas formadas prefiram crescer mais em altura do que em área da interface entre substrato e as ilhas. Em maiores coberturas a área máxima das ilhas aumenta, acompanhada pelo aumento da média das áreas. O fato de a altura média se manter praticamente constante para essa cobertura indica que há uma nova mudança de comportamento. Agora o sistema prefere aumentar a largura das ilhas a aumentar altura das mesmas, ou seja, a energia necessária para aumentar a altura média das ilhas é maior do que a energia média necessária para aumentar a área da interface.

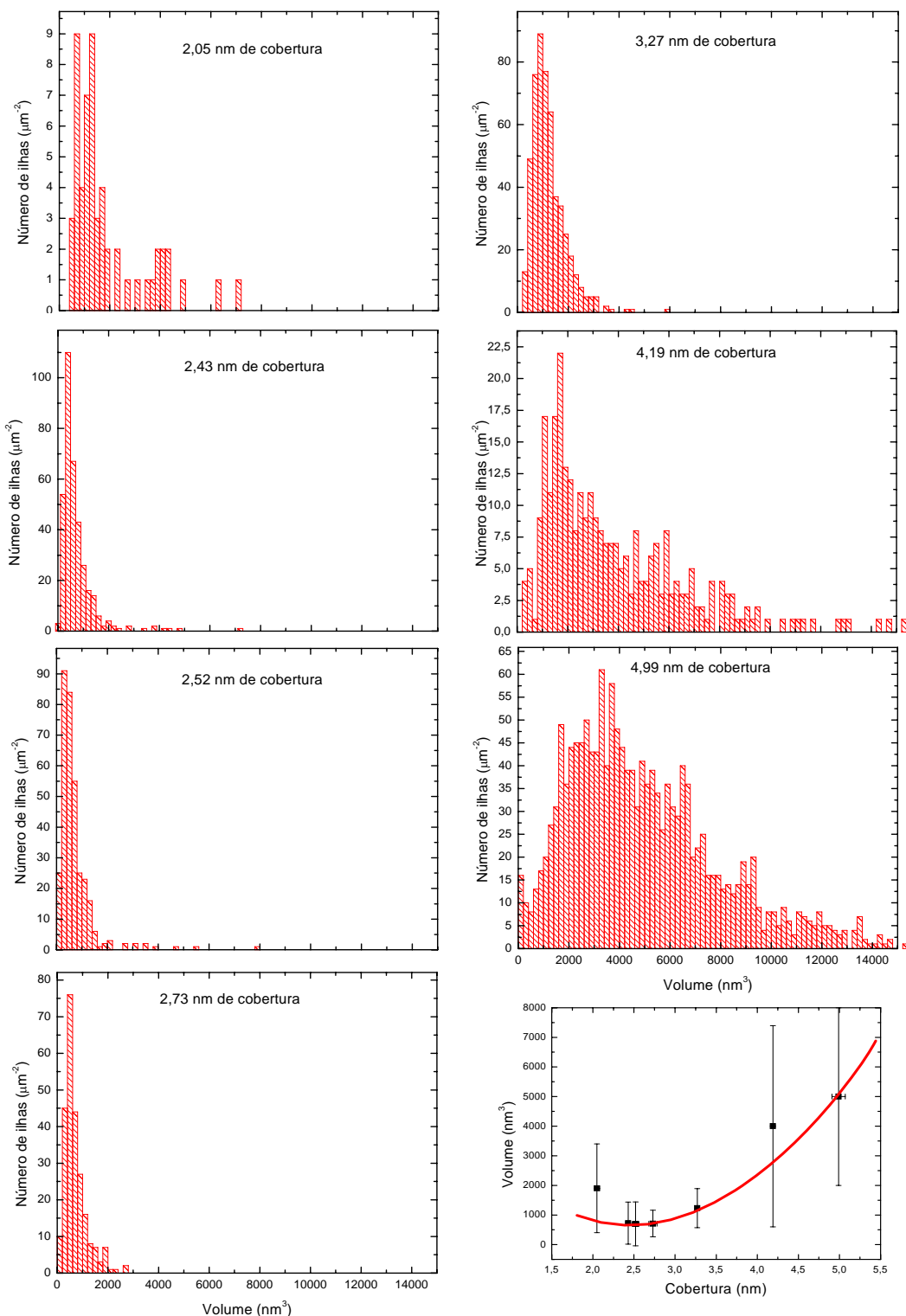


Figura 4.5. Histogramas de volume das ilhas das amostras BHM0508, BHM0510, BHM0511, BHM0509, BHM0512, BHM0505 e BHM0506 cujas coberturas de ferro depositado são respectivamente 2,05; 2,43; 2,52; 2,73; 3,27; 4,19 e 4,99 nm e gráfico da média dos volumes em função da cobertura, onde o desvio padrão foi utilizado na barra de incerteza de cada ponto.

Na figura 4.5, temos os histogramas de volume e um gráfico da média dos volumes em função da cobertura. Podemos notar um comportamento muito semelhante ao descrito no último parágrafo. A média dos volumes se mantém constante até 3,27 nm e a partir daí aumenta. Isto indica que o aumento da área da base contribui muito mais para o aumento do volume das ilhas do que a altura. Nos histogramas de razão de aspecto área/volume da figura 4.6, podemos observar que a média da razão de aspecto é de aproximadamente $0,28 \text{ nm}^{-1}$ para coberturas de até 2,73 nm e que para maiores coberturas a média é de aproximadamente $0,12 \text{ nm}^{-1}$, o que também já era esperado, uma vez que temos ilhas mais altas a partir de 3,27 nm.

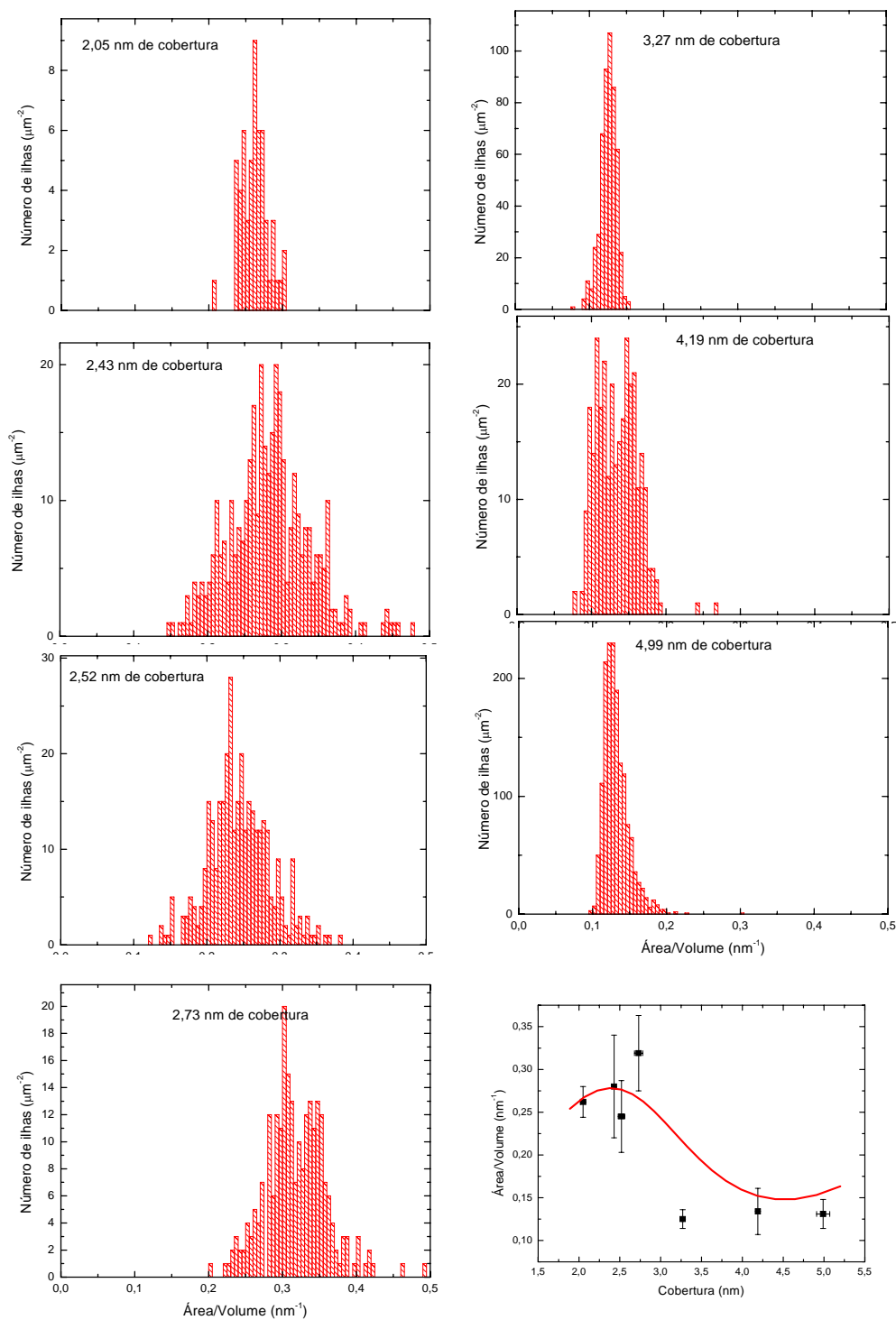


Figura 4.6. Histogramas de razão de aspecto (área/volume) das amostras BHM0508, BHM0510, BHM0511, BHM0509, BHM0512, BHM0505 e BHM0506 cujas coberturas de ferro depositado são respectivamente 2,05; 2,43; 2,52; 2,73; 3,27; 4,19 e 4,99 nm e gráfico da razão de aspecto em função da cobertura, onde o desvio padrão foi utilizado na barra de incerteza de cada ponto.

4.1.2 AFM nas amostras com tempo de recozimento variável

A figura 4.7 mostra imagens de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, para as amostras com tempo de recozimento variável de 0, 1,5 e 2 horas.

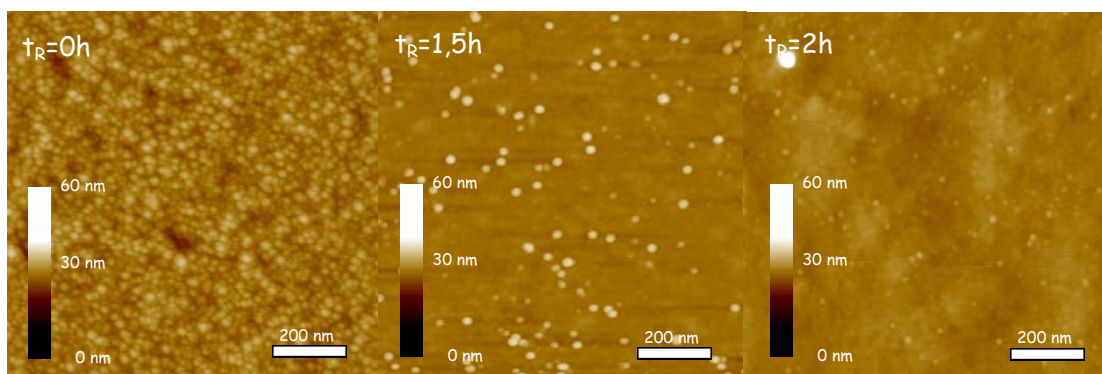


Figura 4.7. Imagens de AFM das amostras com tempo de recozimento t_R variável BHM0513, BHM 0516 e BHM0510 com tempo de recozimento de 0; 1,5 e 2 horas.

Podemos observar na figura 4.7 e na figura 4.8 que ocorre uma grande diminuição na densidade de ilhas com o aumento do tempo de recozimento. Isso indica que há o favorecimento da acomodação superficial do material depositado em função do tempo de recozimento das amostras.

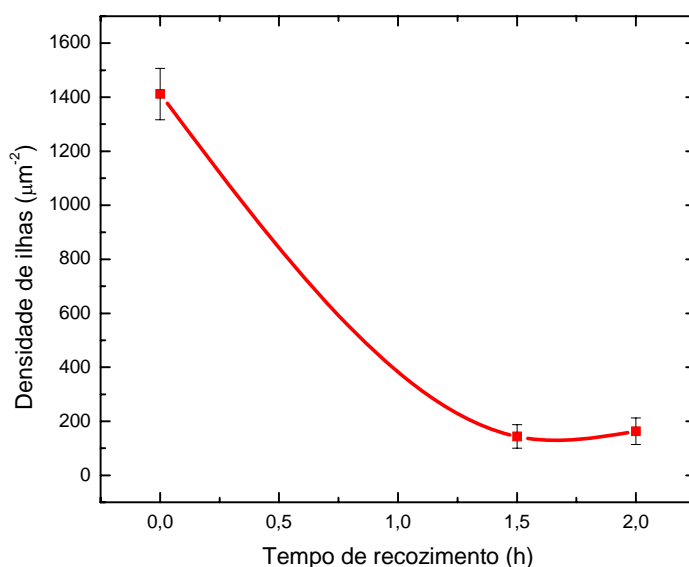


Figura 4.8. Variação da densidade de ilhas em função do tempo de recozimento para as amostras BHM0513, BHM 0516 e BHM0510 com tempo de recozimento de 0; 1,5 e 2 horas.

Os histogramas da figura 4.9, assim como o gráfico da média das alturas em função do tempo de recozimento, indicam uma redução da altura média em função do tempo de recozimento. A população de ilhas de aproximadamente 10 nm de média de altura, presente na amostra de 0 hora de recozimento, diminui na amostra de 1,5 horas de recozimento e há o surgimento de ilhas com média de altura próxima a 3 nm. Na amostra com 2 horas de tempo de recozimento, ocorre a completa extinção das ilhas com a média de altura de aproximadamente 10 nm, sobrando apenas a população de ilhas com 4 nm de altura média.

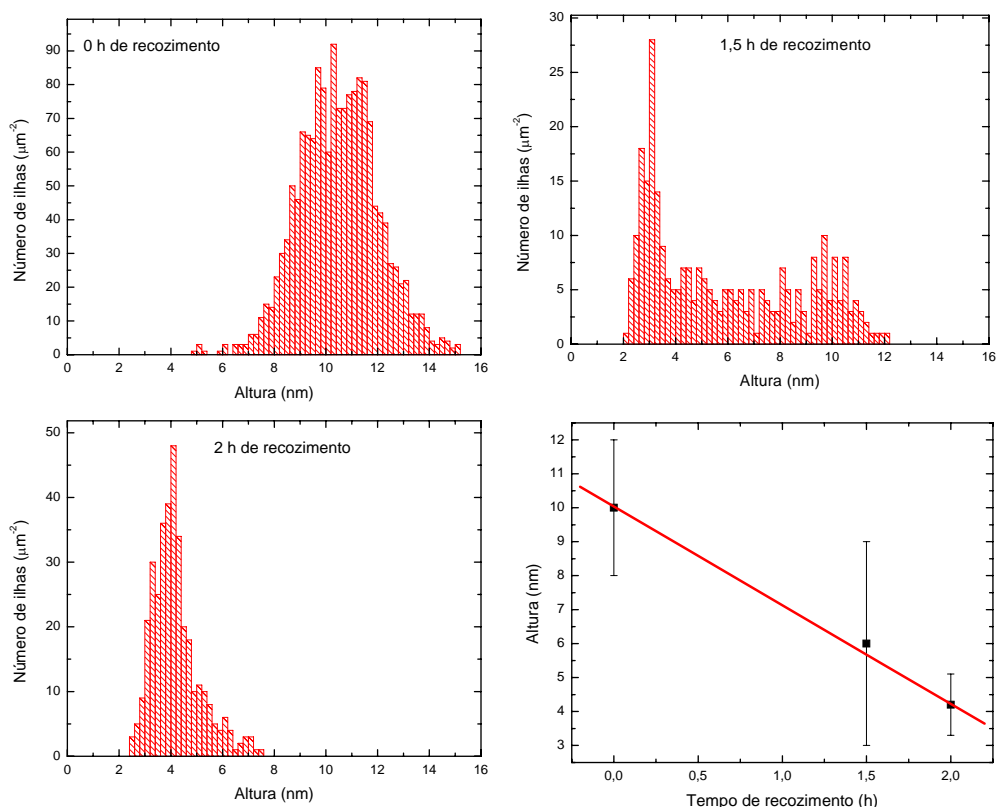


Figura 4.9. Histogramas de altura das ilhas das amostras BHM0513, BHM0516, BHM0510 cujos tempos de recozimentos são respectivamente 0; 1,5 e 2 horas, onde o desvio padrão foi utilizado na barra de incerteza de cada ponto.

As médias da área da base e volume das ilhas também diminuem com o tempo de recozimento, assim também como a altura máxima e o volume máximo,

como pode ser visto nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11, nas quais temos os histograms de altura, área da base e volume das ilhas.

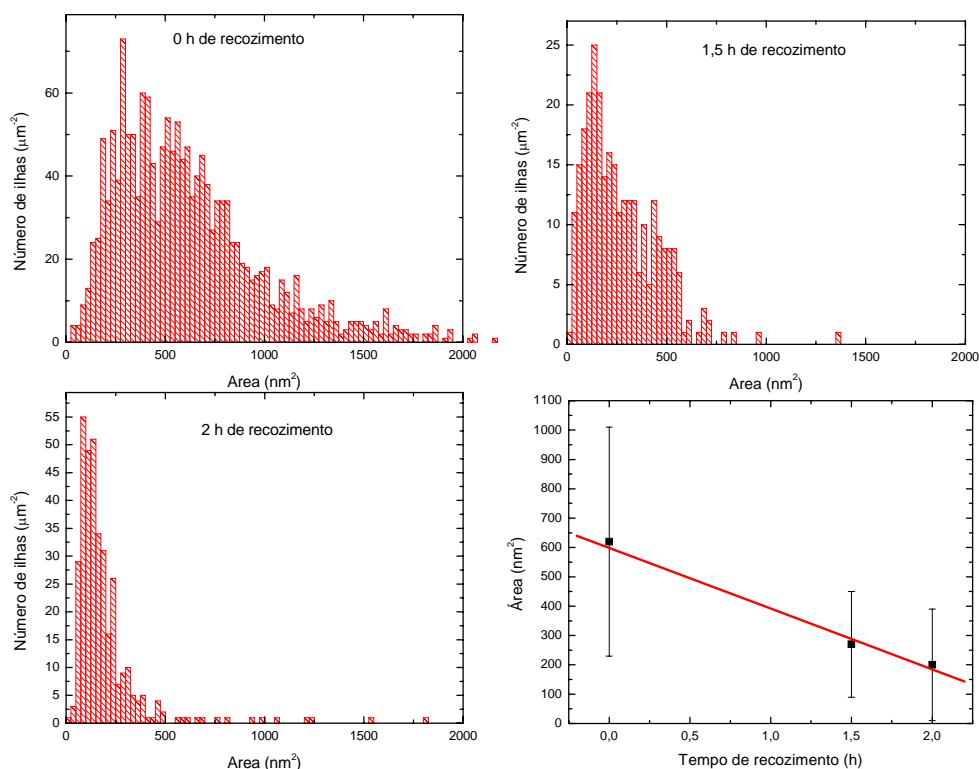


Figura 4.10. Histogramas de área da base das ilhas das amostras BHM0513, BHM0516, BHM0510 cujos tempos de recozimentos são respectivamente 0; 1,5 e 2 horas, onde o desvio padrão foi utilizado na barra de incerteza de cada ponto.

A figura 4.12 mostra o aumento na média da razão de aspecto passando por uma distribuição bimodal de ilhas para 1,5 horas de recozimento. Esses histogramas mostram que passamos de uma razão média área/volume de aproximadamente $0,1 \text{ nm}^{-1}$ (0 hora de recozimento) a aproximadamente $0,3 \text{ nm}^{-1}$, indicando que as ilhas da amostra com maior tempo de recozimento são mais altas que largas se comparadas às amostras com 0 hora de recozimento. Nessa figura também temos os gráficos de área da base em função do volume de cada ilha que

também confirmam uma distribuição bimodal para a amostra de 1,5 horas de recozimento.

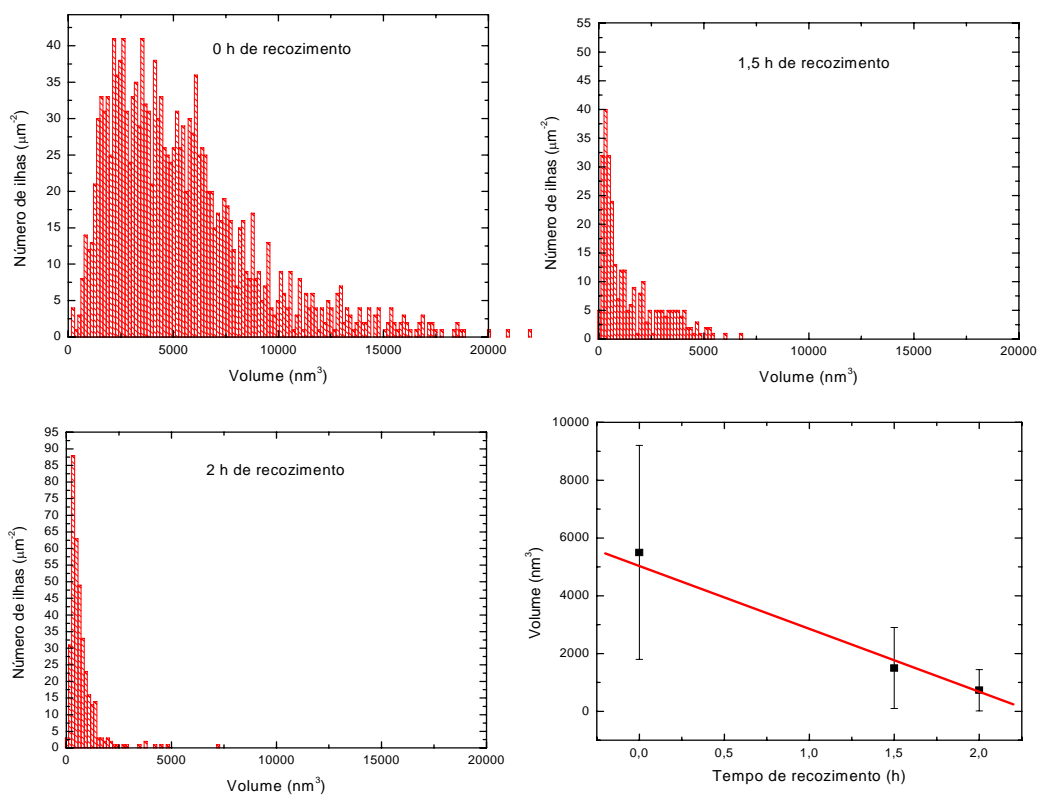


Figura 4.11. Histogramas de volume das ilhas das amostras BHM0513, BHM0516, BHM0510 cujos tempos de recozimentos são respectivamente 0; 1,5 e 2 horas, onde o desvio padrão foi utilizado na barra de incerteza de cada ponto.

A série de amostras acima revela que, para uma faixa de cobertura de aproximadamente 2,5 nm, após a deposição de ferro e antes do tempo de recozimento, temos uma grande densidade de ilhas cobrindo toda a superfície das amostras e que o tempo de recozimento faz com que haja uma acomodação do material depositado, sobrando na superfície uma menor densidade de ilhas com altura, área de base e volume reduzidos.

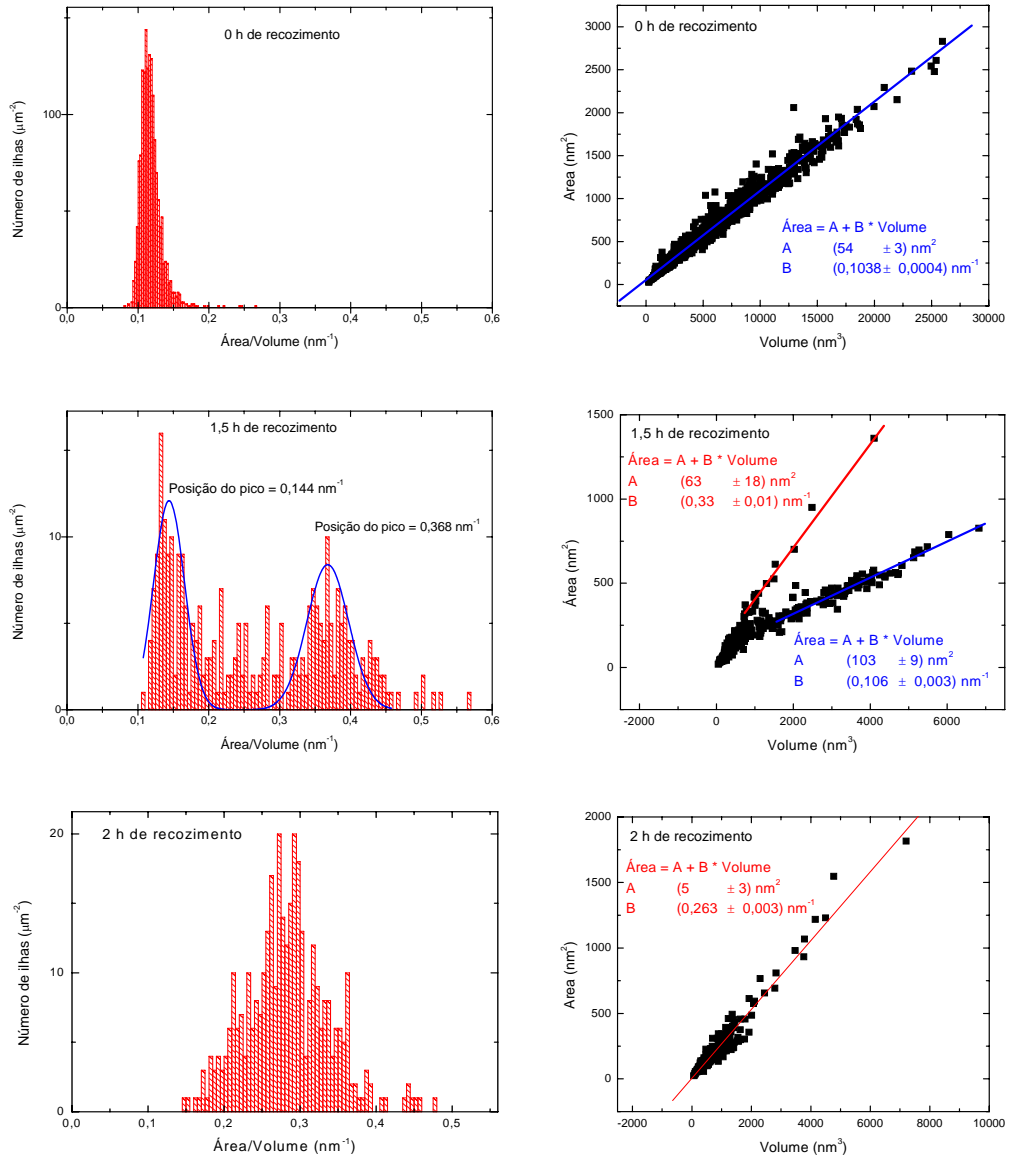


Figura 4.12. Histogramas de razão de aspecto (área/volume) das ilhas das amostras BHM0513, BHM0516, BHM0510 cujos tempos de recozimentos são respectivamente 0; 1,5 e 2 horas.

4.2 Análise estrutural – XRD

4.2.1 XRD nas amostras com cobertura de ferro variável

Na figura 4.13 estão os difratogramas obtidos e analisados das amostras com cobertura de ferro variável.

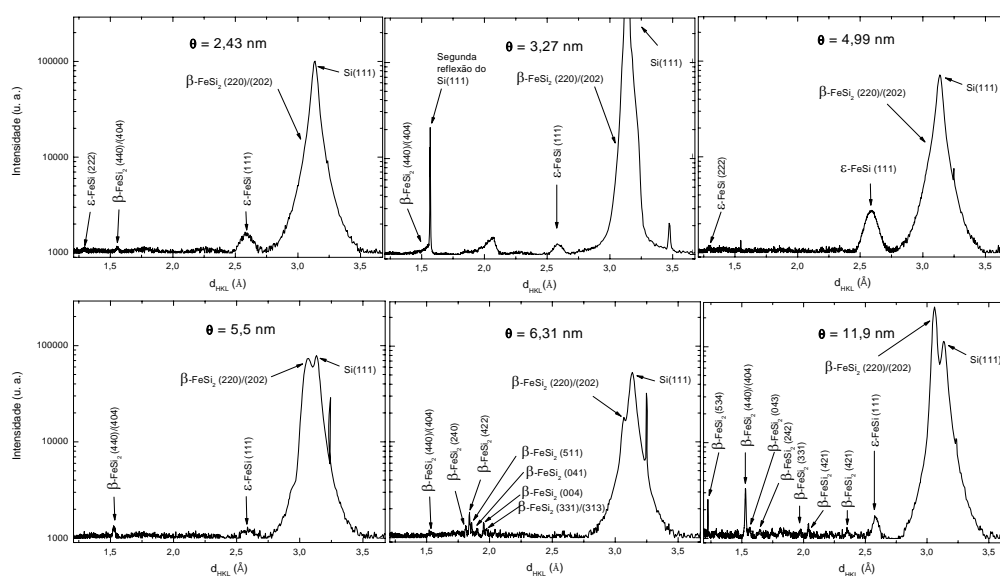


Figura 4.13. Difratogramas das amostras com cobertura θ de ferro variável. Da esquerda para a direita e de cima para baixo: amostras BHM0510, BHM0512, BHM0506, BHM0503, BHM0504 e BHM0518, cujas coberturas de ferro depositado são respectivamente 2,43; 3,27; 4,99; 5,5; 6,31 e 11,9 nm.

Com exceção do difratograma da amostra de 3,27 nm, obtido no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG, os difratogramas restantes foram obtidos com a amostra posicionada de tal forma que o ângulo de incidência entre a superfície da amostra e o feixe incidente θ (veja figura 2.6) fosse de $\omega = \theta + 0,5$ graus enquanto o detector estava posicionado em 2θ . Isso foi feito para diminuir a razão entre as intensidades do pico de difração do Si (111), que está em 2θ

igual a aproximadamente $28,4^\circ$, e dos planos (220)/(202) do $\beta\text{-FeSi}_2$, que são muito próximos a esse pico do silício, como pode ser visto na figura 4.14. Nessa figura temos dois difratogramas das amostras BHM0503 e dois difratogramas da amostra BHM0504. O difratograma com pontos vermelhos é um difratograma com baixa contagem de fótons e com passos de $0,1^\circ$ da amostra BHM0503, com a amostra na posição θ e o detector em 2θ . Podemos observar nesse difratograma a presença de dois picos. O pico em $28,4^\circ$ corresponde ao pico relacionado à difração dos planos (111) do silício. Tal pico é largo devido à difração difusa do silício. Se os passos utilizados para a obtenção desse difratograma fossem menores, teríamos também, na mesma posição, um pico muito fino correspondente à difração dos planos (111) do silício devido apenas à condição de Bragg. O pico largo à direita de $28,4^\circ$ corresponde aos planos (220) ou (202) do $\beta\text{-FeSi}_2$. Em verde temos um difratograma da mesma amostra, porém com um passo de $0,05^\circ$, com uma alta contagem de fótons e com a amostra em $\theta + 0,5^\circ$ e o detector em 2θ . Nesse caso, as intensidades dos dois picos de maior intensidade são muito próximas. Note também a presença de um pico muito fino em aproximadamente $2\theta = 27,4^\circ$. Ressalte-se que, quando o detector está em $27,4^\circ$, a amostra está em $\omega = (2\theta/2 + 0,5^\circ) = 14,2^\circ$. Se o detector estivesse em $28,4^\circ$, teríamos aí a condição de Bragg satisfeita para os planos (111) do silício, porém o detector está em $27,4^\circ$, mas, como a intensidade desse pico é alta e devido à largura instrumental do detector, ele ainda é detectado. O mesmo acontece para a amostra BHM0504 com a amostra deslocada de $0,5^\circ$, difratograma azul da figura 4.14. No difratograma preto da figura 4.14 a amostra está em $\omega = 2\theta/2 + 1^\circ$, e o pico fino citado acima aparece em $2\theta = 26,4^\circ$, que corresponde novamente a $\omega = 14,2^\circ$. Se o detector estivesse em $28,4^\circ$, teríamos aí a condição de Bragg satisfeita para os planos (111) do

silício. Porém o detector está em $26,4^\circ$ e é novamente detectado em virtude de sua intensidade e da largura instrumental do detector.

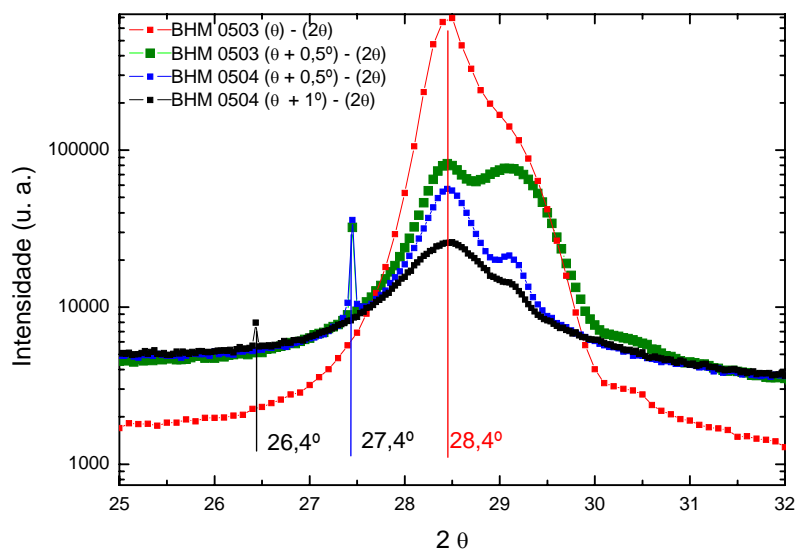


Figura 4.14. Difratogramas das amostras BHM0503 e BHM0504 para $\omega = 2\theta/2$ (pontos vermelhos), $\omega = 2\theta/2 + 0,5^\circ$ (pontos verdes e azuis) e $\omega = 2\theta/2 + 1^\circ$.

Como podemos ver na figura 4.14, picos finos e intensos serão muito reduzidos; porém picos mais largos como o pico relacionado ao espalhamento difuso do Si (111) e de nanoestruturas presentes nas amostras serão minimamente reduzidos e serão mantidos em suas posições iniciais.

Nos difratogramas da figura 4.13 o eixo das abcissas (d_{HKL}) está relacionado com o ângulo 2θ por $d_{\text{HKL}} = \lambda [2 \sin (2\theta/2)]^{-1}$. O que implica em $\Delta d_{\text{HKL}} = \lambda \cos (2\theta/2) [2 \sin (2\theta/2)]^{-2} \Delta\theta$. Assim as larguras dos picos de maior d , menor θ , serão muito maiores nesses difratogramas do que as larguras dos picos de menor d , maior θ , mesmo que a largura dos picos correspondentes num difratograma com o eixo das abcissas em 2θ seja aproximadamente igual.

Em todos os difratogramas da figura 4.13 temos sempre a presença do pico referente ao espalhamento difuso dos planos (111) do silício perto de $d_{111} = 3,1354 \text{ \AA}$, uma vez que a distância entre os planos de direção (111) do silício é $d_{111} = (3,135427 \pm 0,000006) \text{ \AA}$ (valor calculado usando o parâmetro de rede do Si fornecido por [55]). Como o erro de alinhamento do ângulo 2θ no difratômetro pode interferir no cálculo da deformação, esse erro foi subtraído dos difratogramas utilizando-se a posição do pico em 2θ relacionado aos planos (111) do Si como referência. O comprimento de onda utilizado durante as medidas no LNLS, determinado por meio do uso de um padrão de Si, foi de $\lambda = (1,543 \pm 0,006) \text{ \AA}$, que está entre as linhas $K_{\alpha 1}$ ($1,54059 \text{ \AA}$) e $K_{\alpha 2}$ ($1,54443 \text{ \AA}$) do cobre, e de $\lambda = 1,5405929 \text{ \AA}$ para as medidas realizadas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG.

O difratograma da amostra com a menor cobertura nominal de ferro utilizada, BHM0510, com 2,4 nm de ferro, mostra que os picos presentes nessa amostra são os referentes à difração dos planos (222), (111) do ϵ -FeSi e (440) (ou (404)) e (220) (ou (202)) do β -FeSi₂, além é claro do pico do substrato de Si (111). A nomenclatura usada na figura indica a fase (ϵ -FeSi ou β -FeSi₂) e os índices hkl dos planos difratadores. O pico identificado como β -FeSi₂ (440)/(404) foi denominado dessa forma devido à impossibilidade de se separarem os picos correspondentes aos planos de direção cristalográfica (440) e (404) por causa da resolução instrumental. O mesmo aconteceu para o β -FeSi₂ (220)/(202). O resultado da composição de fases obtido por meio da equação (2.2.14) indicou que esta amostra possui $(18 \pm 7)\%$ de β -FeSi₂ e $(82 \pm 12)\%$ de ϵ -FeSi. A medida da deformação média, obtida pela diferença percentual entre a posição d_{HKL} do pico no difratograma e o d_{HKL} volumétrico, indicou $-(1,97 \pm 0,07)\%$ para os planos de direção cristalográfica (220) do beta siliceto de ferro e $(0,39 \pm 0,04)\%$ para os planos de direção cristalográfica (111) do ϵ -FeSi. Essa grande

diferença entre as deformações dos planos paralelos à superfície dessas duas fases indica o motivo da formação preferencial da fase ϵ -FeSi. A equação de Scherrer (2.2.11) forneceu os valores de (10 ± 2) nm e $(6,8 \pm 0,3)$ nm para os tamanhos dos cristalitos de β -FeSi₂ e de ϵ -FeSi respectivamente. A tabela 4.1 fornece os valores das posições dos picos, da área e da largura dos picos encontrados nesta amostra obtidos utilizando-se o programa Origin, ao passo que as tabelas 4.7, 4.8 e 4.9 fornecem os valores das concentrações, da deformação dos planos paralelos à superfície e do tamanho de grão.

Tabela 4.1. Posição dos picos, Área e Largura dos picos encontrados no difratograma da amostra BHM0510.

Pico identificado	β -FeSi ₂ (220)	β -FeSi ₂ (440)	ϵ -FeSi (111)	ϵ -FeSi (222)
d (Å)	$3,117 \pm 0,002$	$1,5593 \pm 0,0008$	$2,585 \pm 0,001$	$1,292 \pm 0,001$
Área	1000 ± 300	$2,1 \pm 0,5$	60 ± 3	$2,6 \pm 0,3$
Largura (Å)	$0,09 \pm 0,02$	$0,017 \pm 0,002$	$0,092 \pm 0,003$	$0,031 \pm 0,003$

O difratograma da amostra BHM0512 foi obtido no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG. Temos que ficar atentos ao fato de que, além de esse difratograma ter sido obtido com um equipamento diferente, o arranjo experimental utilizado para a obtenção dos outros difratogramas foge um pouco à condição de difração de Bragg. Isto não foi feito na amostra BHM0512 porque a atenuação do sinal é tão forte que impede a observação dos picos referentes ao material crescido nos difratogramas obtidos no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG. Um outro fato importante é o aparecimento da segunda reflexão do Si (111) e de alguns artefatos não presentes nas medidas

realizadas no LNLS. Essa amostra possui apenas a presença dos planos (111) da fase ϵ -FeSi, com deformação média de $(0,30 \pm 0,03)\%$, tamanho de grão, obtido utilizando-se a fórmula de Scherrer (2.2.11), de $(8,0 \pm 0,3)$ nm, indicando um ligeiro aumento em relação à amostra anterior.

Tabela 4.2. Posição dos picos, Área e Largura dos picos encontrados no difratograma da amostra BHM0512.

Pico identificado	ϵ -FeSi (111)
d (Å)	$2,5875 \pm 0,0009$
Área	28 ± 1
Largura (Å)	$0,078 \pm 0,003$

O difratograma da amostra BHM0506, cuja cobertura nominal de ferro depositada é 4,99 nm, revela a presença dos planos (222) e (111) da fase ϵ -FeSi e (220)/(202) da fase β -FeSi₂. Essa amostra é composta de $(3,0 \pm 0,5)\%$ de β -FeSi₂ e $(97 \pm 2)\%$ de ϵ -FeSi e possui $-(0,6 \pm 0,2)\%$ e $(0,28 \pm 0,01)\%$ de deformação, respectivamente para os planos (220) do β -FeSi₂ e (111) do ϵ -FeSi. O tamanho de grão obtido por Scherrer (2.2.11) foi de $(8,2 \pm 0,7)$ nm para as estruturas formadas por β -FeSi₂ e $(5,53 \pm 0,06)$ nm para as estruturas formadas por ϵ -FeSi. Ou seja, temos ainda um filme muito tensionado da fase beta siliceto de ferro que contribui para a presença predominante da fase epsilon siliceto de ferro.

Tabela 4.3. Posição dos picos, Área e Largura dos picos encontrados no difratograma da amostra BHM0506.

Pico identificado	β -FeSi ₂ (220)	ϵ -FeSi (111)	ϵ -FeSi (222)
d (Å)	3,074 ± 0,006	2,5880 ± 0,0003	1,296 ± 0,002
Área	500 ± 70	203 ± 2	1,6 ± 0,3
Largura (Å)	0,108 ± 0,008	0,1137 ± 0,0008	0,021 ± 0,004

Em relação à concentração de fases, a situação se inverte completamente a partir da amostra com 5,5 nm de cobertura nominal de ferro depositado, BHM0503, que possui uma deformação média de $-(0,166 \pm 0,003)\%$ e $(0,1 \pm 0,2)\%$, respectivamente para as fases β -FeSi (220) e ϵ -FeSi (111). A concentração de β -FeSi₂ é de $(75 \pm 5)\%$ e a de ϵ -FeSi é de $(28 \pm 7)\%$. Essa mudança da fase predominante deve-se à diminuição da deformação média das estruturas de β -FeSi₂, pois, a partir do momento em que os efeitos relacionados à tensão puderem ser desconsiderados, a formação de uma fase rica em silício volta a ser favorecida, uma vez que a quantidade de silício que pode ser fornecida pelo substrato é muito grande quando se compara com a quantidade de ferro depositada sobre a amostra. Os picos presentes nesta amostra ocorrem devido à difração dos planos (111) do ϵ -FeSi (111), (440)/(404) e (220)/(202) do β -FeSi₂, como ilustra a figura 4.13. Ou seja, as estruturas formadas ainda estão crescendo com os mesmos planos paralelos ao substrato que as estruturas tensionadas das amostras com cobertura menor, indicando que o relaxamento das estruturas formadas sobre esta amostra foi provocado por deslocamentos entre o filme e o substrato, o que temos então são estruturas semi-incoerentes formadas sobre a amostra BHM0503. Com a utilização da equação de Scherrer (2.2.11), observamos

que o tamanho das estruturas cuja fase presente é a β -FeSi₂ sofreu um ligeiro aumento em relação à amostra anterior ($11,77 \pm 0,07$) nm, ao passo que as estruturas com a fase ϵ -FeSi mantiveram seu tamanho praticamente constante em ($5,4 \pm 0,8$) nm.

Tabela 4.4. Posição dos picos, Área e Largura dos picos encontrados no difratograma da amostra BHM0503.

Pico identificado	β -FeSi ₂ (220)	β -FeSi ₂ (440)	ϵ -FeSi (111)
d (Å)	$3,06192 \pm 0,00009$	$1,5279 \pm 0,0005$	$2,594 \pm 0,004$
Área	5030 ± 50	$5,5 \pm 0,8$	25 ± 5
Largura (Å)	$0,0748 \pm 0,0002$	$0,019 \pm 0,001$	$0,12 \pm 0,02$

A predominância da fase β -FeSi₂ se confirma na amostra BHM0504, com 6,31 nm de cobertura. No difratograma dessa amostra, mostrado na figura 4.13, não se observa a presença de nenhum pico da fase ϵ -FeSi, mas podemos observar os picos de difração dos planos (440)/(404), (220)/(202), (240), (422), (511), (004), (041) e (313)/(331) da fase β -FeSi₂. Com 100% de β -FeSi₂, ($-0,22 \pm 0,01$)% de deformação média dos planos (220), temos aí uma amostra cujas estruturas formadas perderam o registro com o substrato, ou seja, as estruturas formadas são incoerentes. A equação de Scherrer (2.2.11) fornece um tamanho de (29 ± 1) nm para as estruturas formadas.

Tabela 4.5. Posição e Largura dos picos encontrados no difratograma da amostra BHM0504.

Pico identificado	β -FeSi ₂ (220)	β -FeSi ₂ (313)	β -FeSi ₂ (004)	β -FeSi ₂ (041)	β -FeSi ₂ (511)	β -FeSi ₂ (422)	β -FeSi ₂ (240)	β -FeSi ₂ * (440)
d (Å)	3,0636 ± 0,0004	1,977 ± 0,002	1,953 ± 0,001	1,901 ± 0,001	1,859 ± 0,002	1,8402 ± 0,0008	1,8111 ± 0,0008	1,532* ± 0,003
Largura (Å)	0,03 0 ± 0,001							0,034* ± 0,007

Por fim, a amostra BHM0518 com 11,9 nm de cobertura de ferro mostra a presença de picos relacionados aos planos de diversas orientações cristalográficas: (551), (534), (440)/(404), (043), (242), (331), (421), (131) e (220)/(202) para a fase β -FeSi₂ e (111) para ϵ -FeSi, como pode ser observado na figura 4.13. A concentração obtida foi de $(80 \pm 1)\%$ para β -FeSi₂ e de $(20 \pm 1)\%$ para a fase ϵ -FeSi. Tais estruturas estão sob deformação de $-(0,123 \pm 0,001)\%$ e de $(0,43 \pm 0,04)\%$ para as fases β -FeSi₂ e ϵ -FeSi, respectivamente. Ou seja, as estruturas de beta siliceto de ferro estão relaxadas e, uma vez que o difratograma dessa amostra mostrou que existem várias orientações cristalográficas para a fase beta, as estruturas crescidas desse siliceto são incoerentes. Porém, a deformação média apresentada para a fase ϵ -FeSi mostra a presença de estruturas tensionadas e com uma única orientação cristalográfica, indicando que há estruturas desta fase crescendo coerentemente com o substrato. Os tamanhos calculados para as estruturas crescidas sobre essa amostra são de $(22,7 \pm 0,1)$ nm e de $(12,8 \pm 0,6)$ nm para as fases β -FeSi₂ e ϵ -FeSi, respectivamente. Essa diminuição no tamanho das estruturas da fase beta pode ser entendida observando-se nas figuras 4.1 que a amostra com cobertura de 6,31 nm

(BHM0504) apresenta grandes estruturas, mas bem espaçadas, ao passo que a amostra com 11,9 nm de cobertura (BHM0518) é um filme rugoso de menor altura.

Tabela 4.6. Posição dos picos e Largura de alguns dos picos encontrados no difratograma da amostra BHM0518.

Pico identificado	β -FeSi ₂ (220)	β -FeSi ₂ (421)	β -FeSi ₂ (043)	β -FeSi ₂ (440)	β -FeSi ₂ (534)	β -FeSi ₂ (551)	ϵ -FeSi (111)
d (Å)	3,06061 $\pm 0,00004$	2,0390 $\pm 0,0008$	1,5650 $\pm 0,0005$	1,52999 $\pm 0,00005$	1,22553 $\pm 0,00008$	1,2088 $\pm 0,0005$	2,584 $\pm 0,001$
Área	11992 ± 58	4,0 $\pm 0,9$	6,4 $\pm 0,7$	30,7 $\pm 0,4$	4,8 $\pm 0,2$	0,9 $\pm 0,8$	2,584 $\pm 0,001$
Largura (Å)	0,0387 $\pm 0,0001$	0,009 $\pm 0,001$	0,018 $\pm 0,002$	0,0099 $\pm 0,0001$	0,00275 $\pm 0,00006$	0,0067 $\pm 0,0008$	2,584 $\pm 0,001$

Todas as informações descritas nos parágrafos desta seção estão nas tabelas 4.7, 4.8 e 4.9 e nos gráficos das figuras 4.15, 4.16 e 4.17 abaixo.

Tabela 4.7. Concentração de fases das amostras com cobertura de ferro variável obtidas por XRD usando a equação (2.2.14). Θ é a cobertura, C_β é a concentração da fase β -FeSi₂, C_ϵ é a concentração da fase ϵ -FeSi ΔC_β e ΔC_ϵ são as incertezas das concentrações.

Amostra	Θ (nm)	$\Delta\Theta$	C_β	ΔC_β	C_ϵ	ΔC_ϵ
BHM0510	2,43	0,02	18	7	82	12
BHM0512	3,3	0,1	0	0	100	0
BHM0506	4,99	0,08	3,0	0,5	97	2
BHM0503	5,5	0,1	72	5	28	7
BHM0504	6,31	0,07	100	0	0	0
BHM0518	11,9	0,2	80	1	20	0,7

Tabela 4.8. Deformação média dos planos das amostras com cobertura de ferro variável. Θ é a cobertura, $\delta\beta(220)$ é a deformação média dos planos (220) da fase $\beta\text{-FeSi}_2$ e $\Delta\delta\beta$ a incerteza da deformação. A mesma nomenclatura é usada para as outras colunas.

Amostra	$\Theta(\text{nm})$	$\Delta\Theta$	$\delta\beta(220)$	$\Delta\delta\beta$	$\delta\beta(440)$	$\Delta\delta\beta$	$\delta\epsilon(111)$	$\Delta\delta\epsilon$
BHM0510	2,43	0,02	-1,97	0,07	-2,02	0,05	0,39	0,04
BHM0512	3,3	0,1					0,30	0,03
BHM0506	4,99	0,08	-0,6	0,2	-0,6	0,2	0,28	0,01
BHM0503	5,5	0,1	-0,166	0,003			0,1	0,2
BHM0504	6,31	0,07	-0,22	0,01	-0,2	0,2		
BHM0518	11,9	0,2	-0,123	0,001	-0,103	0,003	0,43	0,04

Tabela 4.9. Tamanho de grão obtido usando-se a equação de Scherrer (2.2.11) das amostras com cobertura de ferro variável. Θ é a cobertura, $H\beta(220)$ é o tamanho de grão obtido utilizando-se a largura do pico referente aos planos (220) da fase $\beta\text{-FeSi}_2$ na equação de Scherrer (2.2.11) e $\Delta H\beta$ é a incerteza do tamanho de grão. A mesma nomenclatura é usada para as outras colunas.

Amostra	$\Theta(\text{nm})$	$\Delta\Theta$	$H\beta(220)$	$\Delta H\beta$	$H\beta(440)$	$\Delta H\beta$	$H\epsilon(111)$	$\Delta\epsilon$
BHM0510	2,43	0,02	10	2	13	2	6,8	0,3
BHM0512	3,27	0,1					8	0,3
BHM0506	4,99	0,08	8,2	0,7			5,53	0,06
BHM0503	5,5	0,1	11,77	0,07	11,5	0,9	5,4	0,8
BHM0504	6,31	0,07	29	1				
BHM0518	11,9	0,2	22,7	0,1	22,2	0,3	12,8	0,6

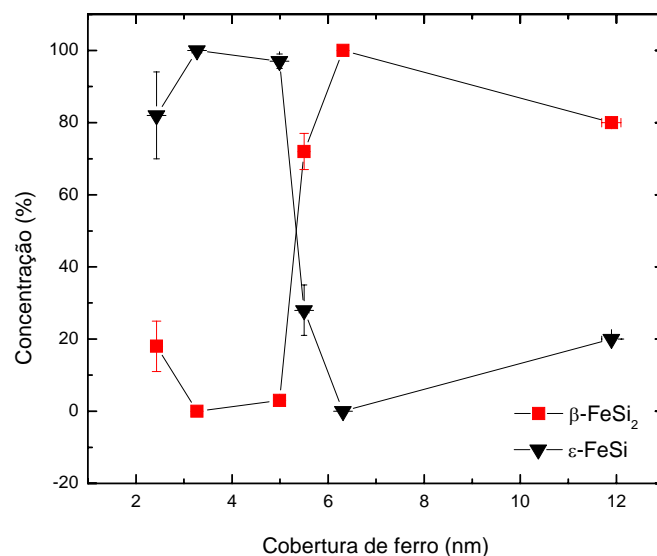


Figura 4.15. Concentração das fases β -FeSi₂ e ϵ -FeSi em função da cobertura de ferro.

O gráfico da figura 4.15 mostra a concentração em função da cobertura nominal de ferro depositada. Podemos observar que, para amostras com a cobertura nominal de ferro entre 2 e 4,99 nm, a fase predominante é a ϵ -FeSi, enquanto para coberturas maiores a fase majoritária é a β -FeSi₂. Essa presença majoritária da fase ϵ -FeSi para coberturas entre 2 e 4.99 nm com 2 horas de recozimento difere dos resultados encontrados para filmes mais espessos por Miquita (página 61 de [53]), onde foi verificada a presença majoritária da fase β -FeSi₂ para coberturas nominais de ferro de 20 nm. Também, para uma pequena quantidade de ferro depositado, esperava-se que fosse mais favorável à formação de fases mais ricas em silício, como a fase β -FeSi₂, uma vez que o substrato é uma grande fonte de silício.

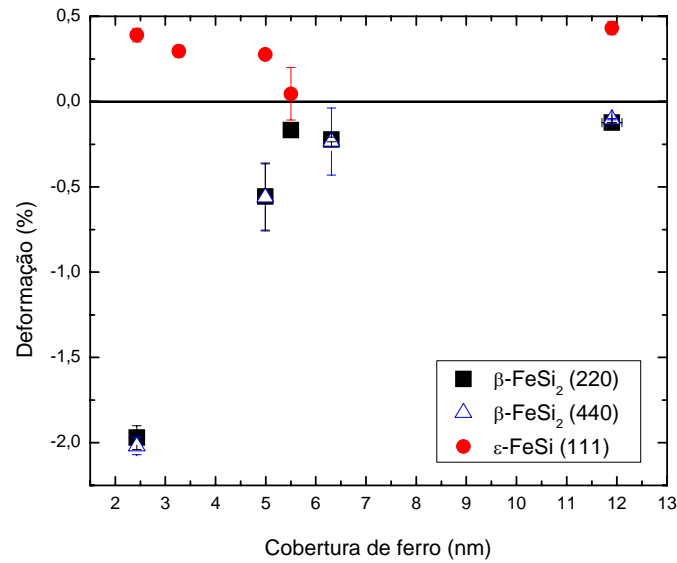


Figura 4.16. Deformação média dos planos paralelos à superfície do substrato de Si (111) em função da cobertura de ferro.

Porém ao observarmos que, para as amostras analisadas com uma menor cobertura de ferro, a deformação média da fase β -FeSi₂ (figura 4.16) é muito maior que a deformação média da fase ϵ -FeSi, isso sugere que a energia elástica presente nas estruturas com a fase β -FeSi₂ é maior que a energia elástica presente nas estruturas formadas com a ϵ -FeSi. Sendo assim, o sistema prefere formar mais estruturas com a fase ϵ -FeSi porque é mais favorável energeticamente. Essa figura nos mostra também que as estruturas de β -FeSi₂ formadas acima de 4,99 nm estão relaxadas e, baseando-se nos difratogramas obtidos, podemos concluir que as estruturas de β -FeSi₂ são incoerentes acima dessa cobertura.

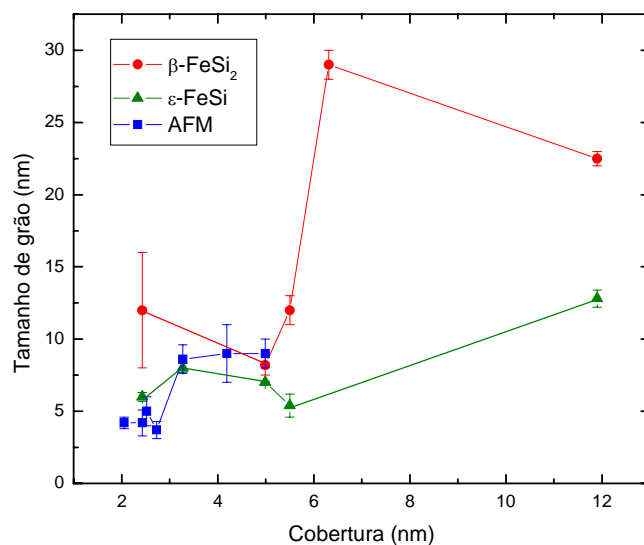


Figura 4.17. Tamanho de grão em função da cobertura de ferro.

A figura 4.17 mostra a variação do tamanho das estruturas crescidas nesta série de amostras obtida por XRD usando-se a equação de Scherrer (2.2.11) e o tamanho de grão obtido por AFM. Como na maioria dos difratogramas existe sempre a presença dos picos relativos aos planos (220) e (440) da fase β -FeSi₂, nesse gráfico tomou-se a média do tamanho de grão, obtidos por (2.2.11), relativo a esses picos como valor do tamanho de grão das estruturas de β -FeSi₂. O mesmo também foi feito para a fase ϵ -FeSi. Observamos que a partir de 5,5 nm ocorre um grande aumento do tamanho de grão das estruturas de β -FeSi₂, aumento que coincide com a diminuição da deformação média dos planos e com o aparecimento das ilhas relaxadas. As ilhas relaxadas crescem mais rapidamente que as ilhas tensionadas. Novamente é mais favorável energeticamente o acúmulo de material por estas ilhas do que pelas ilhas tensionadas. A redução do tamanho dos grãos para a cobertura de 11,9 nm deve-se à formação de um filme incoerente por toda a superfície da amostra. Para alturas até 4,99 nm, a comparação com a altura das ilhas obtidas por AFM parece mostrar que as

ilhas formadas com a cobertura de 2,5 nm são de ϵ -FeSi, já que há a coincidência entre o tamanho das ilhas e a altura dos grãos obtidos por Scherrer (2.2.11). Porém para uma cobertura de 5 nm acontece o inverso. Aparentemente isso é causado pela diminuição da população de ilhas de ϵ -FeSi e o aumento da população de ilhas na fase beta.

Nesta seção vimos que, para a cobertura variando entre 2 e 5 nm, a fase majoritária é a ϵ -FeSi e que, para coberturas entre aproximadamente 5 e 12 nm, a fase majoritária é a β -FeSi₂. O aparecimento majoritário da fase epsilon para baixas coberturas não era esperado, uma vez que o substrato de silício é uma fonte enorme de silício; esperava-se então o aparecimento de uma fase rica em silício para baixas coberturas. Porém, devido à deformação a que estavam submetidas as estruturas de β -FeSi₂, a fase ϵ -FeSi mostrou-se mais estável para essa faixa de cobertura. A mudança da concentração de fases para coberturas maiores se deve à formação de estruturas relaxadas de β -FeSi₂. Essas estruturas relaxadas crescem muito mais rapidamente com a cobertura de ferro, uma vez que a energia para aumentar o tamanho de tais estruturas é menor do que a necessária para se aumentar o tamanho das estruturas tensionadas.

4.2.2 XRD nas amostras com tempo de recozimento variável

Na figura 4.18 são apresentados os difratogramas das amostras BHM0513 ($\Theta = 2,0$ nm), BHM0516 ($\Theta = 3,13$ nm) e BHM0510 ($\Theta = 2,43$ nm) com tempo de recozimento variável de 0, 1,5 e 2 horas respectivamente. Os picos presentes em todas as amostras são de difração dos planos (111), (222) do ϵ -FeSi e (220)/(202),

(440)/(404) do β -FeSi₂. O pico de difração do plano (421) do β -FeSi₂ está presente apenas na amostra BHM0516.

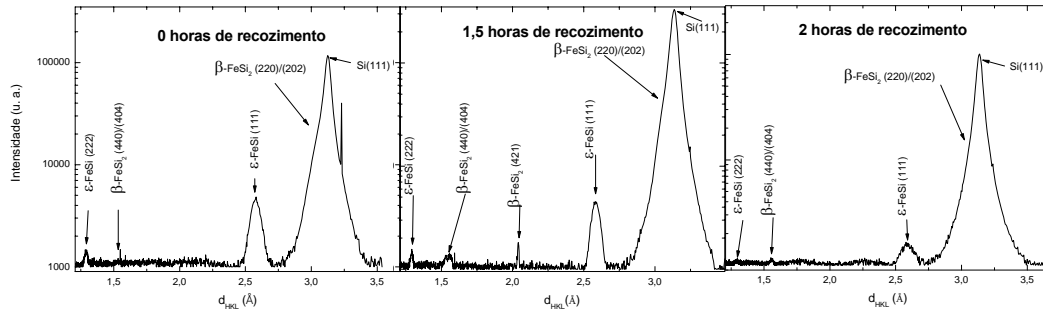


Figura 4.18. Difratomogramas das amostras com tempo de recozimento variável. Da esquerda para a direita temos as amostras BHM0513, BHM0516 e BHM0510 cujos tempos de recozimento são respectivamente 0; 1,5 e 2 horas.

Nas tabelas 4.10, 4.11 e 4.12 abaixo estão os valores encontrados dos espaçamentos interplanares d_{HKL} , área e largura à meia altura dos picos dos difratogramas das amostras BHM 0513, BHM 0516 e BHM 0510.

Tabela 4.10. Posição, Área e Largura dos picos encontrados no difratograma da amostra BHM0513.

Pico identificado	β -FeSi ₂ (220)	ϵ -FeSi (111)	ϵ -FeSi (222)
d (Å)	3,114 ± 0,001	2,5839 ± 0,0003	1,2918 ± 0,0006
Área	4800 ± 300	340 ± 4	12,5 ± 0,5
Largura (Å)	0,159 ± 0,003	0,0773 ± 0,0008	0,027 ± 0,001

Tabela 4.11. Posição, Área e Largura dos picos encontrados no difratograma da amostra BHM0516.

Pico identificado	β -FeSi ₂ (220)	β -FeSi ₂ (421)	β -FeSi ₂ (440)	ϵ -FeSi (111)	ϵ -FeSi (222)
d (Å)	3,119 ± 0,001	2,0403 ± 0,0002	1,563 ± 0,002	2,5839 ± 0,0003	1,2921 ± 0,0004
Área	8200 ± 800	8,2 ± 0,4	6 ± 3	248 ± 3	7 ± 1
Largura (Å)	0,123 ± 0,002	0,0085 ± 0,0005	0,023 ± 0,004	0,0574 ± 0,0006	0,018 ± 0,001

Tabela 4.12. Posição, Área e Largura dos picos encontrados no difratograma da amostra BHM0510.

Pico identificado	β -FeSi ₂ (220)	β -FeSi ₂ (440)	ϵ -FeSi (111)	ϵ -FeSi (222)
d (Å)	3,117 ± 0,002	1,5593 ± 0,0008	2,585 ± 0,001	1,292 ± 0,001
Área	1000 ± 300	2,1 ± 0,5	60 ± 3	2,6 ± 0,3
Largura (Å)	0,09 ± 0,02	0,017 ± 0,002	0,092 ± 0,003	0,031 ± 0,003

O resultado da concentração de fases indicou (84±3)% de ϵ -FeSi e (16±1)% β -FeSi₂ para a amostra BHM0513, (70±3)% de ϵ -FeSi e (30±8)% de β -FeSi₂ para a amostra BHM0516 e finalmente (82±12)% de ϵ -FeSi e (18±7)% de β -FeSi₂ para a amostra BHM0510.

Tabela 4.3 Concentração de fases das amostras com tempo de recozimento variável obtidas por XRD. C_{β} é a concentração de β -FeSi₂, C_{ϵ} é concentração de ϵ -FeSi, t_R é o tempo de recozimento ΔC_{β} e ΔC_{ϵ} são as incertezas das concentrações.

Amostra	t_R (h)	C_{β}	ΔC_{β}	C_{ϵ}	ΔC_{ϵ}
BHM0513	0	16	1	84	3
BHM0516	1,5	30	8	70	3
BHM0510	2	18	7	82	12

As medidas da deformação média dos planos perpendiculares à superfície foram de $-(1,87 \pm 0,03)\%$ e $(0,44 \pm 0,01)\%$ respectivamente para os planos de direção cristalográfica (220) do beta siliceto de ferro e (111) do epsilon siliceto de ferro para a amostra BHM0513. Já na amostra BHM0516 foram observados os valores $-(2,03 \pm 0,03)\%$ e $(0,44 \pm 0,1)\%$ para os planos (220) do beta siliceto de ferro e (111) do epsilon siliceto de ferro respectivamente. A última amostra dessa série possui

deformações médias de $-(1,97 \pm 0,07)$ % e $(0,39 \pm 0,04)$ % para os planos (220) do beta siliceto de ferro e (111) do epsilon siliceto de ferro.

Tabela 4.14. Deformação média dos planos das amostras com tempo de recozimento variável. $\delta\beta(220)$ é a deformação médio dos planos (220) da fase $\beta\text{-FeSi}_2$ e $\Delta\delta\beta$ é a incerteza da deformação. A mesma nomenclatura é usada para as outras colunas e t_R é o tempo de recozimento.

Amostra	$T_R(\text{h})$	$\delta\beta(220)$	$\Delta\delta\beta$	$\delta\beta(440)$	$\Delta\delta\beta$	$\delta\epsilon(111)$	$\Delta\delta\beta\epsilon$
BHM0513	0	-1,87	0,03			0,44	0,01
BHM0516	1,5	-2,03	0,03	-2,3	0,1	0,44	0,01
BHM0510	2	-1,97	0,07	-2,02	0,05	0,39	0,04

A equação de Scherrer (2.2.11) forneceu os valores de $(5,7 \pm 0,1)$ nm e $(8,1 \pm 0,1)$ nm para os tamanhos de grãos das estruturas de beta siliceto de ferro e de epsilon siliceto de ferro formadas na amostra BHM0513. Esses valores para a amostra BHM0516 são respectivamente $(7,4 \pm 0,2)$ nm e $(10,9 \pm 0,2)$ nm, ao passo que, para a última amostra temos os tamanhos de grão (10 ± 2) nm e $(6,8 \pm 0,3)$ nm para as estruturas de $\beta\text{-FeSi}_2$ e $\epsilon\text{-FeSi}$ respectivamente.

Tabela 4.15. Tamanho de grão obtido usando-se a equação de Sherrer para as amostras com tempo de recozimento variável. $H\beta(220)$ é o tamanho de grão obtido utilizando-se a largura do pico referente aos planos (220) da fase $\beta\text{-FeSi}_2$ na equação de Scherrer (2.2.11) e $\Delta H\beta$ é a incerteza do tamanho. A mesma nomenclatura é usada para as outras colunas e t_R é o tempo de recozimento.

Amostra	$t_R(\text{h})$	$H\beta(220)$	$\Delta H\beta$	$H\beta(440)$	$\Delta H\beta$	$H\epsilon(111)$	$\Delta H\epsilon$
BHM0513	0	5,7	0,1			8,1	0,1
BHM0516	1,5	7,4	0,2	10	1	10,9	0,2
BHM0510	2	10	2	13	2	6,8	0,3

Todos os valores fornecidos para esta série de amostras de tempo de recozimento variável são mostrados nas tabelas 4.13, 4.14 e 4.15 e nos gráficos das figuras 4.19, 4.20 e 4.21.

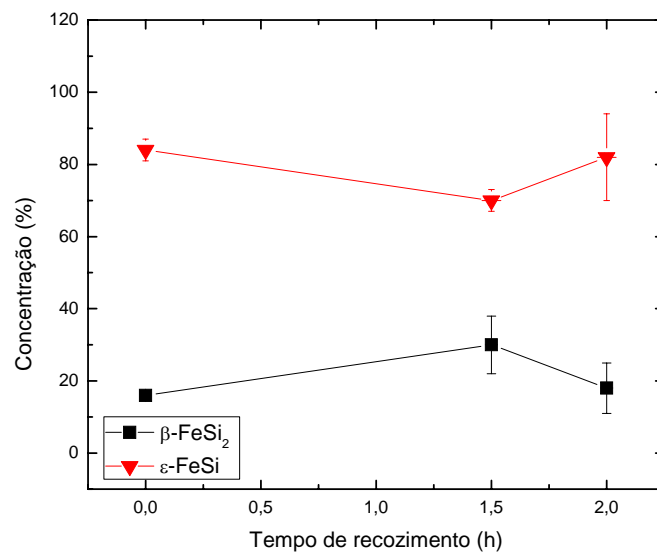


Figura 4.19. Gráfico da concentração de fases das amostras com tempo de recozimento variável obtidas por XRD.

Na série de amostras acima, vemos que, para as coberturas de aproximadamente 2,5 nm de ferro nominal (os valores utilizados foram 2; 3,13 e 2,43 nm), a fase majoritária é a ϵ -FeSi, independentemente do tempo de recozimento, conforme pode ser visto na figura 4.19. Como as estruturas de β -FeSi₂ crescidas nestas amostras estão sob forte tensão (ver figura 4.20), a formação majoritária da fase ϵ -FeSi deve minimizar a energia elástica total do sistema. Pode-se notar ainda na figura 4.20 que a deformação média dos planos paralelos à superfície não varia com o tempo de recozimento para essa faixa de cobertura.

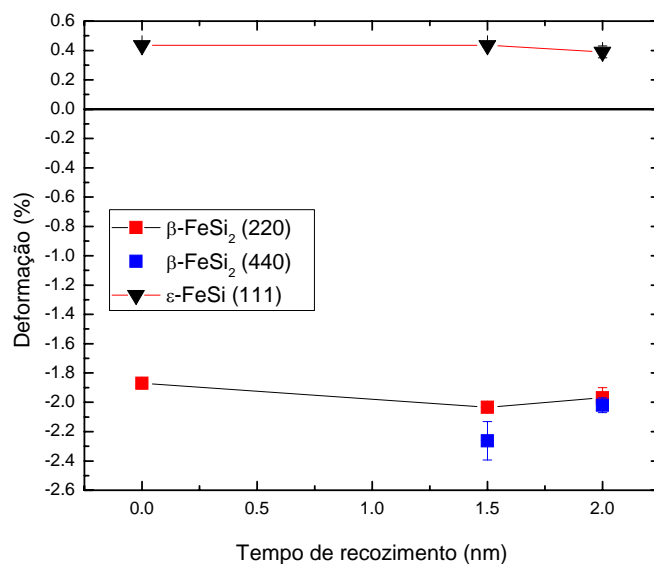


Figura 4.20. Gráfico da deformação média dos planos paralelos a superfície do substrato de Si (111) das amostras com tempo de recozimento variável.

Finalmente, o tamanho das estruturas obtido utilizando-se a equação de Scherrer (2.2.11) (figura 4.21) mostra uma diferença para os tamanhos das estruturas de cada fase. Como na maioria dos difratogramas existe sempre a presença dos picos relativos aos planos (220) e (440) da fase β -FeSi₂, nesse gráfico tomou-se a média do tamanho

de grão, obtidos por (2.2.11), relativo a esses picos como valor do tamanho de grão das estruturas de β -FeSi₂. A fase com as estruturas de maior tamanho é a ϵ -FeSi, situação que se inverte para 2h de recozimento.

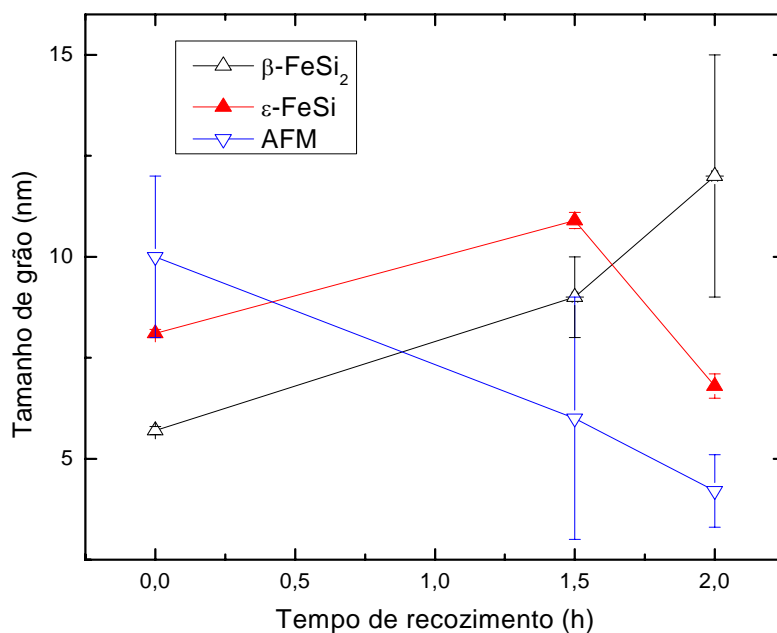


Figura 4.21. Gráfico do tamanho de grão obtido utilizando-se a fórmula de Scherrer (2.2.11) para as amostras com tempo de recozimento variável e variação da altura média dos grãos obtidos por AFM.

A figura 4.21 também apresenta a altura média das ilhas obtidas por AFM. Uma comparação entre a altura obtida por AFM e o tamanho de grão obtido por Scherrer (2.2.11) parece mostrar que as ilhas presentes nestas amostras são de ϵ -FeSi, uma vez que o tamanho de grão da fase epsilon diminui, assim como o tamanho das ilhas obtidos por AFM.

Podemos concluir, para esta série de amostras, que a concentração das fases e a deformação média dos planos paralelos à sua superfície variam muito pouco com o tempo de recozimento. Porém, o tamanho de grão das estruturas varia bastante, ocorrendo um aumento de tamanho dos grãos da fase β -FeSi₂ e uma diminuição de tamanho dos grãos da fase ϵ -FeSi. Como o tamanho de grão da fase ϵ -FeSi e a altura das ilhas diminuem, há um forte indício de que as ilhas com a cobertura nominal de ferro de aproximadamente 2,5 nm sejam de ϵ -FeSi

Capítulo 5

Conclusões

Silicetos de ferro foram crescidos sobre substratos de Si (111) pela técnica de Epitaxia por Deposição Reativa, produzindo as fases ϵ -FeSi e β -FeSi₂. Para as amostras com uma cobertura de ferro nominal variando de 2 a 5 nm, ocorreu a formação de nanoestruturas com a forma de ilhas. A densidade das ilhas aumenta linearmente até uma cobertura de 5 nm, a partir daí as ilhas começam a coalescer.

Uma cobertura nominal de ferro crítica de 1,9 nm é necessária para o início da formação das ilhas, sugerindo que o crescimento dessas se dá no modo Stranskii-Krastanow.

A transição da fase ϵ -FeSi para a fase β -FeSi₂ é favorecida com a diminuição da deformação média das estruturas de β -FeSi₂ formadas com o aumento da cobertura de ferro. A fase dominante nas amostras com cobertura de até 5 nm é a ϵ -FeSi e, a partir de uma cobertura de 5,5 nm, acontece uma transição de fase para β -FeSi₂.

Para as coberturas de ferro a partir de 5,5 nm, as estruturas de β -FeSi₂ formadas estão relaxadas e, com o aumento da cobertura, as ilhas relaxadas começam a crescer rapidamente, roubando o material das ilhas menores para a formação de um filme rugoso. Vemos que ocorre a formação de um filme policristalino, com diversas orientações cristalográficas, a partir de 6,31 nm de cobertura de ferro. A transição coerência-incoerência ocorre entre 5,5 e 6,31 nm, devendo existir o aparecimento de discordâncias como uma forma que leve ao relaxamento das tensões no filme crescido.

A variação do tempo de recozimento para amostras com cobertura de ferro próximas a 3 nm não provoca uma mudança de fase, mas sim uma mudança morfológica drástica na superfície da amostra. Para 0 h de recozimento, temos uma superfície com alta densidade de ilhas, ao passo que, com 2 h de recozimento a superfície é lisa com algumas poucas ilhas dispersas. Tais resultados sugerem que a fase ϵ -FeSi é termodinamicamente estável para pequenas coberturas de ferro.

Apêndice

Espaçamentos interplanares e fatores de estrutura dos planos das possíveis fases presentes nas amostras

Os valores dos espaçamentos interplanares d_{HKL} e dos respectivos fatores de estrutura $|F|$ das possíveis fases presentes nas amostras estão nas tabelas abaixo. Os valores de $|F|$ foram obtidos por meio do programa PowderCell 2.4.

Tabela 1. Espaçamento interplanar d_{HKL} dos planos da fase $\alpha\text{-FeSi}_2$ e fator de estrutura.

$\alpha\text{-FeSi}_2$						$\alpha\text{-FeSi}_2$				
H	K	L	d_{HKL} (Å)	$ F $		H	K	L	d_{HKL} (Å)	$ F $
0	0	1	5,128	20,64		1	1	3	1,27012	18,18
1	0	0	2,684	0,63		2	1	0	1,20032	0,63
0	0	2	2,564	1,27		2	0	2	1,18899	0,24
1	0	1	2,378	21,68		2	1	1	1,16873	13,81
1	1	0	1,8979	34,3		1	0	4	1,15681	0,88
1	0	2	1,854	33,38		2	1	2	1,08709	23,14
1	1	1	1,7799	14,76		1	1	4	1,06234	21,54
0	0	3	1,7093	22,32		2	0	3	1,05555	15,38
1	1	2	1,5254	0,51		0	0	5	1,0256	3,9
1	0	3	1,4418	9,18		2	1	3	0,98232	6,12
2	0	0	1,342	27,92		1	0	5	0,95804	16,28
2	0	1	1,2983	11,68		2	2	0	0,94894	20,52
0	0	4	1,282	25,3						

Tabela 2. Espaçamento interplanar d_{HKL} dos planos da fase $\epsilon\text{-FeSi}$ e fator de estrutura.

$\epsilon\text{-FeSi}$						$\epsilon\text{-FeSi}$				
H	K	L	d_{HKL} (Å)	F		H	K	L	d_{HKL} (Å)	F
1	1	0	3,1784	23,21		3	2	1	1,20134	21,61
1	1	1	2,5952	31,7		3	1	2	1,20134	55,16
2	0	0	2,2475	25,81		4	0	0	1,12375	67,33
2	0	1	2,0102	29,74		4	1	0	1,0902	26,82
2	1	0	2,0102	82,34		3	2	2	1,0902	6,53
2	1	1	1,8351	48,98		4	0	1	1,0902	1,36
2	2	0	1,5892	6,41		3	3	0	1,05948	17,5
2	2	1	1,4983	16,33		4	1	1	1,05948	21,41
3	0	1	1,42144	13,42		3	3	1	1,03122	36,88
3	1	0	1,42144	18,45		4	0	2	1,00511	13,19
3	1	1	1,35529	33,4		4	2	0	1,00511	13,19
2	2	2	1,29759	32,48		4	1	2	0,98089	20,88
3	2	0	1,24669	20,05		4	2	1	0,98089	45,48
3	0	2	1,24669	34,02		3	3	2	0,95834	23,72

Tabela 3. Espaçamento interplanar d_{HKL} dos planos da fase CsCl-FeSi_2 e fator de estrutura.

CsCl-FeSi_2				
H	K	L	d_{HKL} (Å)	F
1	0	0	2,77	10,66
1	1	0	1,9587	26,98
1	1	1	1,5993	8,26
2	0	0	1,385	22,49
2	1	0	1,2388	6,58
2	1	1	1,1309	19,57
2	2	0	0,9793	17,43

Tabela 4. Espaçamento interplanar d_{HKL} dos planos da fase Fe_3Si e fator de estrutura.

Fe_3Si				
H	K	L	d_{HKL} (Å)	F
1	1	1	3,2736	44,08
2	0	0	2,835	42,87
2	2	0	2,0047	256,06
3	1	1	1,7096	34,68
2	2	2	1,6368	33,63
4	0	0	1,4175	212,45
3	3	1	1,3008	27,61
4	2	0	1,2679	26,92
4	2	2	1,1574	183,87
5	1	1	1,0912	23,07
3	3	3	1,0912	23,07
4	4	0	1,0023	163,36
5	3	1	0,9584	20,18
6	0	0	0,945	19,9
4	4	2	0,945	19,9

Tabela 5. Espaçamento interplanar d_{HKL} dos planos da fase $\gamma\text{-FeSi}_2$ e fator de estrutura.

$\gamma\text{-FeSi}_2$				
H	K	L	d_{HKL} (Å)	F
1	1	1	3,13559	84,81
2	0	0	2,7155	3,1
2	2	0	1,92015	135,96
3	1	1	1,63751	63,29
2	2	2	1,56779	1,97
4	0	0	1,35775	109,23
3	3	1	1,24596	50,93
4	2	0	1,21441	0,22
4	2	2	1,1086	91,48
5	1	1	1,0452	42,64
3	3	3	1,0452	42,64
4	4	0	0,96007	78,18

Tabela 6. Espaçamento interplanar d_{HKL} dos planos da fase $\beta\text{-FeSi}_2$ e fator de estrutura.

$\beta\text{-FeSi}_2$				
H	K	L	d_{HKL} (Å)	F
2	0	0	4,9315	5,02
1	1	1	4,8195	29,76
0	0	2	3,9165	29,1
0	2	0	3,8955	27,1
0	2	1	3,488	33,28
1	1	2	3,2978	57,69
2	0	2	3,067	271,08
2	2	0	3,0568	277,17
2	2	1	2,8477	104,49
3	1	1	2,8252	44,59
0	2	2	2,7619	0,71
4	0	0	2,4658	44,16
2	2	2	2,4097	54,14
1	1	3	2,4012	16,04
3	1	2	2,396	164,25
1	3	1	2,3915	12,87
0	2	3	2,1689	70,7
1	3	2	2,1141	26,03
4	0	2	2,0867	13,31
4	2	0	2,0835	0,75
4	2	1	2,0135	150,15
2	2	3	1,9854	36,52
3	1	3	1,9777	172,19
3	3	1	1,9722	174,82
0	0	4	1,9583	287,46
0	4	0	1,9478	328,42
0	4	1	1,8902	275,11
1	1	4	1,8649	234,5
5	1	1	1,8577	171,24
4	2	2	1,8394	368,31
2	0	4	1,82	138,72
2	4	0	1,8116	117,78
1	3	3	1,81	197,07
3	3	2	1,8078	120,39

β -FeSi ₂				
H	K	L	d _{HKL} (Å)	F
2	4	1	1,765	120,59
0	2	4	1,7496	198,09
0	4	2	1,744	159,4
5	1	2	1,7184	133,3
2	2	4	1,6489	114,25
3	1	4	1,6445	17,21
2	4	2	1,6442	129,4
6	0	0	1,6438	126,78
4	2	3	1,6285	122,04
3	3	3	1,6065	22,04
0	4	3	1,5612	84,24
1	3	4	1,5443	93,96
5	1	3	1,5428	44,04
5	3	1	1,5402	43,42
4	0	4	1,5335	63,14
4	4	0	1,5284	60,17
1	1	5	1,5176	12,79
6	0	2	1,5157	113,04
6	2	0	1,5145	126,8
1	5	1	1,5102	17,06
4	4	1	1,5001	16,77
2	4	3	1,4884	41,27
6	2	1	1,487	71,85
5	3	2	1,4579	97,75
0	2	5	1,4535	46,81
1	5	2	1,4325	34,73
4	2	4	1,4269	30,82
4	4	2	1,4238	38,07
6	2	2	1,4126	13,51
3	3	4	1,412	14,03
2	2	5	1,3942	35,81
3	1	5	1,3915	20,21
3	5	1	1,3858	31,93
0	4	4	1,381	183,64
5	1	4	1,3681	26,82
7	1	1	1,3653	125,97
5	3	3	1,346	159,68
2	4	4	1,3298	105,79
1	3	5	1,3292	102,24
1	5	3	1,3259	103,72
3	5	2	1,325	9,69
4	4	3	1,319	0,99
6	2	3	1,3101	17,64
7	1	2	1,307	29,9
0	0	6	1,3055	89,71
0	6	0	1,2985	97,15
0	6	1	1,281	1,63
1	1	6	1,2767	11,28
2	0	6	1,262	11,47
6	0	4	1,259	20,65
6	4	0	1,2562	0,08
2	6	0	1,2557	30,61
4	2	5	1,2521	23,75
3	3	5	1,242	115,57
6	4	1	1,2404	109,14
2	6	1	1,2399	81,3

β -FeSi ₂				
H	K	L	d _{HKL} (Å)	F
3	5	3	1,2393	137,22
0	2	6	1,2378	26,77
8	0	0	1,2329	298,97
0	6	2	1,2325	24,33
5	3	4	1,2253	18,62
7	1	3	1,2246	115,9
7	3	1	1,2233	115,97
0	4	5	1,2207	85,46
5	1	5	1,2119	174,05
1	5	4	1,2101	64,31
5	5	1	1,2081	181,67
4	4	4	1,2049	4,34
2	2	6	1,2006	154,43
3	1	6	1,1989	119,52
6	2	4	1,198	16,98
6	4	2	1,1962	26,89
2	6	2	1,1957	135,6
2	4	5	1,185	51,02
7	3	2	1,1808	29,42
8	0	2	1,176	107,33
8	2	0	1,1754	109,69
5	5	2	1,1672	11,15
0	6	3	1,1627	132,89
8	2	1	1,1624	18,61
1	3	6	1,1583	73,32
4	0	6	1,1538	241,83
4	6	0	1,1489	198,76
3	5	4	1,1432	121,78
4	6	1	1,1368	147
6	4	3	1,132	35,02
2	6	3	1,1316	32,57
7	1	4	1,1316	182,87
8	2	2	1,1258	127,61
7	3	3	1,119	26,86
5	3	5	1,1093	40,47
5	5	3	1,1073	20,35
4	2	6	1,1063	24,37
4	6	2	1,1025	58,05
1	1	7	1,1007	75,71
3	3	6	1,0993	133,56
1	5	5	1,0979	99,43
1	7	1	1,0951	63
4	4	5	1,094	165,99
6	2	5	1,0889	28,86
0	4	6	1,0844	49,33
0	6	4	1,0822	66
5	1	6	1,0782	100,93
0	2	7	1,0755	110,41
9	1	1	1,0749	83,77
8	2	3	1,0718	48,83
1	7	2	1,0644	95,28
2	4	6	1,0591	76,22
6	4	4	1,0574	17,02
2	6	4	1,0571	87,4
4	6	3	1,0516	173,66
2	2	7	1,0508	58,41

β -FeSi ₂				
H	K	L	d _{HKL} (Å)	F
3	1	7	1,0497	132,66
3	5	5	1,0472	27,72
7	3	4	1,0467	76,75
9	1	2	1,0458	35,37
3	7	1	1,0448	141,78
8	0	4	1,0433	79,04
8	4	0	1,0417	106,87
7	1	5	1,0383	110,23
5	5	4	1,0372	100,39
7	5	1	1,0359	109,52
8	4	1	1,0326	184,12
6	0	6	1,0223	39,46
1	3	7	1,0221	61,74
6	6	0	1,019	24,89
1	7	3	1,0184	87,25
3	7	2	1,018	17,39
6	6	1	1,0104	61,33
7	5	2	1,0098	28,79
8	2	4	1,0078	24,02
8	4	2	1,0067	1,58
5	3	6	1,004	109,98
9	1	3	1,0021	69,77
9	3	1	1,0014	66,66
0	6	5	0,9997	24,03
1	5	6	0,9956	9,22
4	4	6	0,9927	112,61
4	6	4	0,991	77,33
6	2	6	0,9888	71,21
10	0	0	0,9863	110,36
6	6	2	0,9861	60,88
4	2	7	0,9858	11,26
3	3	7	0,9809	50,74
6	4	5	0,9801	27,77
2	6	5	0,9798	32,68
0	0	8	0,9791	43,38
9	3	2	0,9777	11,14
3	7	3	0,9776	33,17
0	8	0	0,9739	24,63
7	3	5	0,9715	188,09
0	4	7	0,9703	83,49
7	5	3	0,9703	189,2
8	4	3	0,9676	58,07
1	1	8	0,9668	39,27
0	8	1	0,9664	109,03
5	1	7	0,9658	15,5
5	5	5	0,9639	155,96
1	7	4	0,963	76,1
5	7	1	0,962	8,41
2	0	8	0,9604	160,58
3	5	6	0,9573	19,62
10	0	2	0,9564	8,59
10	2	0	0,9561	4,74
2	8	0	0,9554	160,44
2	4	7	0,952	80,56
7	1	6	0,9505	0,03
0	2	8	0,9496	244,47

$\beta\text{-FeSi}_2$				
H	K	L	d_{HKL} (Å)	F
6	6	3	0,9492	9,51
9	1	4	0,9492	134,61
10	2	1	0,9491	57,07
2	8	1	0,9484	12,17
0	8	2	0,9451	216,66
9	3	3	0,9417	174,92

Bibliografia

- [1] H. Lange: Phys. Stat. Solidi (b) 201, 3, (1997);
- [2] N. E. Christensen, Phys. Rev. B 42, 7148 (1990);
- [3] U. Birkholz and J. Schelm, Phys. Status Solidi 27, 413 (1968);
- [4] M. Powalla and K. Herz, Appl. Surf. Sci. 70/71, 593 (1993);
- [5] M. C. Bost and J.E. Mahan, J. Appl. Phys. 63, 839 (1988);
- [6] N. G. Galkin et al, Thin Solid Films 464-465, 199-203 (2004);
- [7] Y. Nakamura et al., Appl. Phys. Lett. 89, 123104 (2006);
- [8] A. Yamamoto et al., Thin Solid Films 461, 28 (2004);
- [9] D. R. Miquita et al., accepted for publication in J. Vacuum Sci. and Tech. A (2007);
- [10] S. Sze, M. Physics of semiconductor devices. 2. ed. New York: c1981. 868p. ISBN 047109837X: (broch.);
- [11] A. H. Reader, A. H. van Ommen, P J W Weijjs, R. A. M. Wolters and D. J. Oostra, Rep. Prog. Phys. 56 1397-1467 (1992);
- [12] A. Tsormpatzoglou, D. H. Tassis, C. A. Dimitriadis, L. Dózsa, N. G. Galkin, D. L. Goroshko, V. O. Polyarny e E. A. Chusovitin. Journal of Applied Physics 100, 074313 (2006);
- [13] V L. Miglio, V. Meregalli, and O. Jepsen, Appl. Phys. Lett. 75, 385 (1999);
- [14] M. Fanciulli, C. Roseblad. G. Weyer, A. Svane, N. E. Christensen, and H. Von Känel, Phys. Rev. Lett. 75, 1642 (1995);
- [15] D. Leong, M. Harry, K. J. Reeson, and K. P. Homewood, Nature 387, 686, (1997);
- [16] Z. Liu, M. Okoshi, and M. Hanabusa, J. Vac. Sci. Technol. A 17 (2), 619, (1999);

- [17] E. Arushanov, E. Bucher, Ch. Kloc, O. Kulikova, L. Kulyuk, A. Simidel, *Phys. Rev. B* 52, 20 (1995);
- [18] Y. Makita, Y. Nakayama, Y. Fukuzawa, S. N. Wang, N. Ootogawa, Y. Suzuki, Z. X. Liu, M. Osamura, T. Ootsuka, T. Mise and H. Tanoue, *Thin Solid Films* 461, 202, (2004);
- [19] P. Y. Dusausoy, J. Brotas, R. Wandji and B. Roques: *Acta Crystal. Sect. B* 27, 1209, (1971);
- [20] M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1985);
- [21] M. E. Flogio, M. S. Figueira, *Phys. Rev. B* 62, 7882, (2000);
- [22] E. G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, R. Podloucky, *Phys. Rev. B* 59, 12860, (1999);
- [23] E. A. Kloc, M. Wendl, H. Hohl, U. Malang, E. Bucher, *J. Alloys Compd.* 219, 93 (2001);
- [24] S. Walter, R. Bandorf, W. Weiss, and K. Heinz, *Phys. Rev. B* 67, 085413 (2003);
- [25] H. von Känel, K. A. Mäder, E. Müller, N. Onda, and H. Siringhaus, *Phys. Rev. B* 45 13807 (1992);
- [26] U. Starke, W. Weiss, M. Kutschera, R. Bandorf, and K. Heinz, *J. Appl. Phys.* 91 6154-6161 (2002);
- [27] A. Wawro, S. Suto, R. Czajka, and A. Kasuya, *Phys. Rev. B* 67 195401 (2003);
- [28] S. Hajjar, G. Garreau, S. Pelletier, D. Bolmont, and C. Pirri, *Phys. Rev. B* 68 033302 (2003);
- [29] M. Krause, F. Blobner, L. Hammer, and K. Heinz, *Phys. Rev. B* 68 125306 (2003);
- [30] Y. Sugimoto, M. Abe, S. Konoshita and S. Morita, *Nanotechnology* 18 084012 (2007);

- [31] L. Miglio, V Meregalli and O. Jepsen, Appl. Phys. Lett. 75 385 (1999);
- [32] K. Yamaguchi and K. Mizushima, Phys Rev. Lett. 86 6006 (2001);
- [33] M. G. Grimaldi, C. Bongiorno and C. Spinella, E. Grilli, L. Martinelli, M. Gemelli, D. B. Migas, and Leo Miglio, M. Fanciulli, Phys. Rev. B 66, 085319 (2002);
- [34] L. Martinelli, E. Grilli, D. B. Migas, Leo Miglio, F. Marabelli, C. Soci, M. Geddo, M. G. Grimaldi, C. Spinella, Phys. Rev. B 66, 085320 (2002);
- [35] Y. Nakamura, Y. Nagadomi, Sung-Pyo Cho, N. Tanaka, and M. Ichikawa, Phys. Rev. B 72 075404 (2005);
- [36] J. -Y. Marzin, J. -M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, G. Bastard, Phys. Rev. Lett. 73, 716 - 719 (1994);
- [37] M. Grundmann, J. Christen, N. N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, Zh. I. Alferov, Phys. Rev. Lett. 74, 4043 - 4046 (1995);
- [38] D. Bimberg, M. Grundmann, N. N. Ledentsov: Quantum dot heterostructures. Chichester, New York: John Wiley, 1999;
- [39] D. B. Migas and Leo Miglio: Phys. Rev. B 62 11063 (2000);
- [40] G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber: Phys. Rev. Lett. 56 930 (1986);
- [41] Scanning Probe Microscopy Training Notebook, Version 3.0, Digital Instruments, Veeco Metrology Group;
- [42] V. L. Mironov: Fundamentals of scanning probe microscopy. The Russian Academy of Sciences Institute for Physics of Microstructures, 2004;
- [43] J.P. Cleveland, B. Anczykowski, A.E. Schmid, V.B. Elings, Appl. Phys. Lett. V. 72 (20), 2613 – 2615 (1998);

- [44] J. Tamayo, R. Garcia, Appl. Phys. Lett. V. 73 (20), 2926 – 2928 (1998);
- [45] R. García, J. Tamayo, M. Calleja, F. García: Appl. Phys. A 66 309 (1998);
- [46] B. E. Warren: X-ray diffraction. London: Dover Publications, 1990;
- [47] M. A. Herman, H. Sitter: Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status. 2nd, rev. and updated ed. Berlin; New York: Springer, c1996;
- [48] C. A. Dimitriadis, J. H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, J. Weber e R. Nesper: J. Appl. Phys. 68, pg. 1726, (1990);
- [49] O. Valassiades, C. A. Dimitriadis e J. H. Werner: J. Appl. Phys. 70, pg. 890, (1991);
- [50] W. Kern: J. Electrochem. Soc., Volume 137, Issue 6, pp1887-1892 (1990);
- [51] M. L. Munford, A. A. Pasa, P. Alongue; Universidade Federal de Santa Catarina. Eletrodeposição de Nanoestruturas Metálicas em Silício Monocristalino. Tese de Doutorado (2002);
- [52] R. R. Andrade, M. V. B. Moreira, K. Balzuweit: Universidade Federal de Minas Gerais. Caracterização de filmes de siliceto de ferro crescidos por RDE e SPE através das técnicas de difração de Raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Dissertação de Mestrado (2005);
- [53] D. R. Miquita, M. V. B. Moreira: Universidade Federal de Minas Gerais. Crescimento e investigação da fase semicondutora do siliceto de ferro. Dissertação de Mestrado (2003);

[54] Z. Liu, R. Kuroda, S. Wang, Y. Fukuzawa, Y. Suzuki, M. Osamura, N. Ootogawa, T. Ootsuka, T. Mise, Y. Nakayama, Y. Hoshino, H. Tanoue, Y. Makita, *J. Appl. Phys.* 95, 4019 (2004);

[55] D. R. LIDE, *Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 84. ed. Boca Raton: CRC, 2003;

[56] D. Leonard, K. Pond e P. M. Petroff, *Phys. Rev. B* 50, 11687 (1994);

[57] J. W. Evans, P. A. Thiel, M. C. Barbelt, *Surf. Sci. Rep.* 61, 1 (2006).