

***Estados Eletrônicos e Alinhamento
de Bandas em Heterojunções por
Espectroscopia de Elétrons***

Carla Bittencourt Papaleo Montes

Orientador: Prof. Fernando Alvarez

Co-Orientador: Prof. Florestano Evangelisti

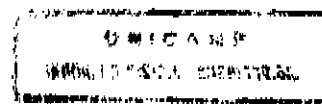
Este exemplar corresponde à
redação final da tese de
doutorado defendida pela
aluna Carla Bittencourt Papaleo Montes,
e aprovada pela comissão
 julgadora

Tese apresentada no Instituto de Física
"Gleb Wataghin", Universidade Estadual
de Campinas – UNICAMP, como parte
do requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Física.

Campinas, Fevereiro de 1998.

01 de abril de 1998

F. Alvarez



IF - 1130

UNIDADE	IFGW
N.º CHAMADA	
	33941
	29598
	X
PREC.	R\$ 11,00
DATA	20/05/98
N.º CPD	24001113656

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW- UNICAMP**

Montes, Carla Bittencourt Papaleo

**M764e Estados eletrônicos e alinhamento de bandas em heterojunções
por espectroscopia de elétrons / Carla Bittencourt Papaleo Montes.-
Campinas, SP: [s.n.], 1998.**

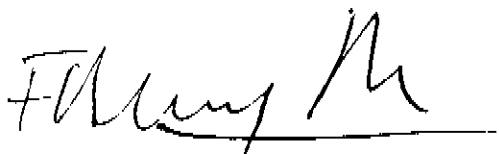
**Orientador: Fernando Alvarez, Florestano Evangelisti
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

**1. Espectroscopia de elétrons. 2. Semicondutores. I. Alvarez,
Fernando. II. Evangelisti, Florestano. III. Universidade Estadual
de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". IV. Título.**

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE
CARLA BITTENCOURT PAPALEO MONTES

DATA : 19 / 02 / 98

BANCA EXAMINADORA:



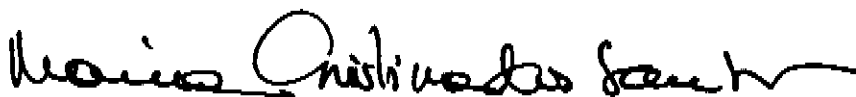
- Prof. Dr. Fernando Alvarez (Orientador da Candidata)



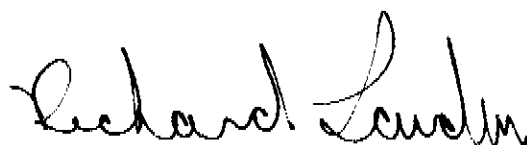
- Prof. Dr. Carlos Alberto Achete



- Prof. Dr. Miguel Abbate



- Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos



- Prof. Dr. Richard Landers

The Surface was invented by the devil

Wolfgang Pauli

Agradecimento

À todos que souberam entender a minha ausência, nos momentos importantes das nossas vidas, e principalmente àqueles que ainda não de entender.

Este trabalho foi financiado pelas seguinte agencias:

CNPq

FAEP

FAPESP

ICTP- Trieste

Comunidade Européia

Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos.....	ix
Resumo	xii
Introdução	xiii
Referências	xv
Capítulo I: Espectroscopia de Fotoemissão	
1.1 Introdução	I-1
1.2 Modelo de Berlund e Spicer para o processo de Fotoemissão de Estados de Banda de Valência	I-5
1.2.1 Distribuição Interna de Fotoelétrons $J_{int}(E, hv)$	I-7
1.2.2 O Termo de Escape no Vácuo $T(E)$	I-9
1.2.3 Transporte para a Superfície	I-11
1.3 Fotoemissão Operando em Estado Final (<i>Constant Final State Yield Spectroscopy</i> – <i>CFS-YS</i>)	I-13
1.4 Definição de uma Origem de Energia	I-14
1.4.1 Definição da origem de Energia para o espectro de LEYS-CFS.....	I-15
1.5 Regime de Banda de Valência e Regime de XPS	I-17
1.6 Espectroscopia de Fotoemissão utilizando Raio X	I-20
1.6.1 Deslocamento Químico.....	I-21
1.6.2 Determinação da espessura do filme crescido e da concentração relativa dos elementos que formão o filme	I-22
Referências	I-24
Capítulo II: Heterojunções	
2.1 Introdução.....	II-1
2.2 Modelo Teórico para a descrição do alinhamento de bandas.....	II-2
2.2.1 Cálculo do Nível de Neutralidade	II-7
2.3 Determinação Experimental da Descontinuidade de Banda de Valência	II-9
2.3.1 Medidas de XPS.....	II-9
2.3.2 Medidas de UPS.....	II-11
2.3.3 Medida Direta – LEYS-CFS: Uma Nova Proposta !	II-12
2.4 Resumo.....	II-14
Referências	II-15
Capítulo III: Análise dos Estados Eletrônicos do c-Si por Espectroscopia de Fotoemissão	
3.0 Considerações Gerais.....	III-1
3.1 Estudo da Superfície do c-Si por UPS (21.2 eV)	III-4
3.2 Análise dos Níveis de Carço por XPS ($h\nu = 1486$ eV).....	III-7
3.3 Análise dos Estados Eletrônicos do c-Si por UPS ($h\nu = 6.02$ eV).....	III-12
3.4 Estudo da Superfície do Si cristalino por LEYS-CFS	III-13
3.5 Conclusões	III-16
Referências	III-16

Capítulo IV: Análise das Interfaces a-Si_xC_{1-x}/c-Si(100)

4.0 Considerações Gerais.....	IV-1
4.1 Filmes de a-Si _x C _{1-x} (x = 0 – 50 %)	IV-1
4.2 Banda de Valência	IV-5
4.3 Estudo dos Filmes por UPS (hν = 6.0 eV)	IV-8
4.4 Determinação da posição da Borda da banda de Valência por LEYS-CFS.....	IV-9
4.5 Determinação da Descontinuidade de Banda de Valência por LEYS-CFS ..	IV-10
4.6 Discussão dos Dados Experimentais	IV-14
4.7 Conclusões.....	IV-17
Referências	IV-18

Capítulo V: Análise da Interface c-SiC/c-Si (100)

5.1 Introdução.....	V-1
5.2 Carbonização da Superfície do c-Si	V-1
5.3 Carbonização com plasma de Metano + Hidrogênio	
5.3.1 Propriedades Cristalográficas e Morfologia da Superfície de c-Si Carbonizada.....	V-4
5.3.2 Análise das Mudanças Estruturais na Superfície do c-Si devido à Carbonização	V-8
5.3.3 Discussão do Mecanismo de Crescimento do SiC	V-11
5.3.4 Proposta para Modificar o Mecanismo de Crescimento da Camada de Acomodação	V-12
5.3.5 Relação entre a Temperatura do Substrato no Processo de Carbonização e a Morfologia da Camada de Acomodação.....	V-16
5.4 Análise dos Estados Eletrônicos da Superfície de c-Si carbonizada	V-17
5.4.1 Espectroscopia de Fotoemissão utilizando raio X (XPS).....	V-17
5.4.2 Banda de Valência	V-21
5.5 Análise dos Estados Eletrônicos localizados próximo a borda da banda de valência utilizando LEYS-CFS da Superfície de c-Si carbonizada	V-23
5.6 Análise da Interface c-SiC/c-Si(100) por LEYS-CFS	V-24
5.7 Conclusões	V-29
Referências	V-30

Capítulo VI: Conclusões

VI-1

Apêndice A: Considerações Experimentais

A.1 Introdução.....	A-1
A.2 Estação de Análise de Superfície.....	A-2
A.3 Câmara de Análise.....	A-4
A.3.1 Câmara XPS.....	A-4
A.3.1.1 Fonte de Radiação.....	A-4
A.3.1.1.1 Fonte de Raio X.....	A-4
A.3.1.1.2 Monocromador de Raio X.....	A-5
A.3.2 Sistema de Vácuo.....	A-7
A.3.2.1 Bomba Iônica	A-7
A.3.2.2 Bomba de Sublimação de Titânio	A-9
A.3.2.3 Sistema de Detecção.....	A-9

A.3.2.4 Analisador de Energia Cinética	A-10
A.3.2.5 Detector de Elétrons	A-11
A.4 Câmara de UPS.....	A-12
A.4.1 Fonte de Excitação	A-12
A.5.1.1 Lâmpada de He	A-12
A.5.1.2 Lâmpada de Xe	A-13
A.4.2 Sistema de Detcccção.....	A-16
A.5.2.1 Analisador de Elétrons	A-16
A.5 Resolução em Energia da Técnicas (XPS, UPS, LEY-CFS)	A-18
A.6 RHEED	A-20
A.7 Câmara de Deposição	A-21
A.7.1 Deposição por Vapor Químico assistido por plasma	A-21
A.7.2 Preparação do Substrato.....	A-21
A.8 Deposição do Filme.....	A-23
A.8.1 Deposição do Filme amorfo.....	A-24
A.8.2 Deposição da Interface.....	A-25
A.9 Microscopia de Força Atômica	A-26

Apêndice B: Publicações	B-1
-------------------------------	-----

Lista de Figuras

Figura 1.1: Esquema de um espectro típico de fotoemissão $j(V_S)$ de um semicondutor versus o potencial de retardo V_R . Podemos notar a posição do nível de vácuo V_{R0} e do topo da banda de valência V_{RV} . O nível de Fermi, é indicado por V_{RF} .

pág. I-2

Figura 1.2: Diagrama de bandas de um semicondutor próximo a superfície, mostrando os parâmetros principais da fotoemissão, afinidade eletrônica χ , a função trabalho ϕ e I o limiar de emissão. E_c borda da banda de condução e E_v borda da banda de valência.

pág. I-2

Figura 1.3 : Região de análise no átomo associada ao $h\nu$ de excitação. $CrK\alpha$ e $AlK\alpha$ são respectivamente a emissão de raio X de um alvo de Cripitônio e de um alvo de Alumínio. A energia da emissão destes alvos permite a análise de níveis de caroço. A linhas de He com 21 e 41 eV são obtidas utilizando uma lâmpada de He, essas energias permitindo o estudo dos estados de banda de valência.

pág. I-4

Figura 1.4: Livre caminho médio do elétron em função da energia cinética

pág. I-4

Figura 1.5: Fotoemissão segundo o modelo dos 3 passos: (1) fotoexcitação, (2) Transporte e (3) fuga

pág. I-6

Figura 1.6: Ilustração esquemática da origem das estruturas observadas nos espectros de fotoemissão. O resultado final corresponde a uma função que depende das densidades N_v e N_c , visto que $T(E)$ é uma função que varia lentamente quando comparada com as outras funções.

pág. I-7

Figura 1.7: Definição dos termos para fotoemissão de um sólido. θ é o angulo da trajetória do elétron com a normal à superfície.

pág. I-10

Figura 1.8: Esquema dos parâmetros característicos da fotoemissão. (a): densidade de estado da banda de valência, (b) espectro de fotoemissão convencional utilizando $h\nu$.

pág. I-16

Figura 1.9: Comparação entre o livre caminho médio do elétron no Si e a separação entre os níveis δk .

pág. I-20

Figura 2.1 : (a) Estrutura eletrônica de dois semicondutores que não interagem. E_N^0 é o nível de neutralidade E_v^0 a borda da banda de valência e E_c^0 a borda da banda de condução, todos parâmetros são relativos ao nível de vácuo. ΔE_M^0 é a descontinuidade no nível de neutralidade e

ΔE_v^0 é a descontinuidade de banda de valência ambas antes da formação da interface (b) mesmo que o anterior após a formação da interface.

pág. II-3

Figura 2.2 : Esquema do diagrama de energia de banda próximo da interface.

pág. II-10

Figura 2.3 Diagrama do procedimento para obter ΔE_v de forma direta

pág. II-14

Figura 3.1: Diagrama dos níveis de Energia de um semiconductor tipo-n. A densidade de estados próximo a superfície ($Z = 0$) é decomposta em estados estendidos e estados de superfície que são mostrados separadamente. E_{vac} : é o nível de vácuo; E_C : é o fundo da banda de condução associada aos estados de volume; E_I : é o nível intrínseco no volume; E_v : topo da banda de valência; E_C^S : fundo da banda de condução na superfície; E_I^S : nível intrínseco na superfície; E_v^S : topo da banda de valência na superfície; ϕ : função trabalho; I : limiar de emissão; χ : afinidade eletrônica; I_s : potencial de ionização dos estados cheios de superfície; χ_s : afinidade eletrônica dos estados vazios de superfície; L_{SC} : espessura da camada de depleção.

pág. III-3

Figura 3.2: Espectro de UPS para duas amostras cujas superfícies receberam diferentes tratamentos. A curva superior representa o espectro de uma superfície de Si não hidrogenada a inferior a superfície foi hidrogenada.

pág. III-4

Figura 3.3: DOS calculada para o c-Si referida a borda da banda de valência E_v

pág. III-5

Figura 3.4: Nível de caroço Si2p, obtido por XPS com fótons de 1486 eV

pág. III-7

Figura 3.5: Esquema da Superfície de Si(100) com reconstrução a) 1x1 e b) 2x1

pág. III-9

Figura 3.6: Representação da Superfície do Si (111). a) não relaxada (1x1) b) relaxada (2x1) c) vista do topo.

pág. III-10

Figura 3.7: Espectro de XPS de um substrato de Si após limpeza térmica. Notamos a ausência de estruturas associadas ao oxigênio a 500 eV e ao Carbono a 280 eV.

pág. III-11

Figura 3.8: Espectro de fotoemissão $h\nu = 6.02$ eV. E_{vac} é o nível de vácuo e E_R é a energia de análise que utilizamos no CFS-YS.

pág. III-13

Figura 3.9 : Espectro de fotoemissão usando a técnica de CFS para duas superfícies de Si com diferentes tratamentos (a) em escala linear e (b) em escala logarítmica.

pág. III-14

- Figura 3.10: Estrutura de bandas do Si. E_{Vac} nível de vácuo e E_R é a energia de análise. pág. III-15
- Figura 4.1: Espectro de XPS ($h\nu = 1460$ eV) associado ao nível de caroço Si2p para os filmes a-Si_xC_{1-x}:H. pág. IV-3
- Figura 4.2: Espectro do nível de caroço Cls para os filmes a-Si_xC_{1-x}:H pág. IV-4
- Figura 4.3: Espectro de XPS da banda de valência do a-Si_xC_x:H mostrando a evolução da curva da distribuição de energia da banda de valência como uma função da concentração de carbono. pág. IV-5
- Figura 4.4: Densidade de estados calculada para o c-Si e para o a-Si. pág. IV-6
- Figura 4.5: Comparação entre o espectro de XPS da banda de valência de duas amostras de Si_xC_{1-x}:H próximas a estequiometria a) e b) e o espectro de um SiC cristalino. pág. IV-7
- Figura 4.6: Densidade de Estados de banda de valência teórica a) para o SiC cristalino e b) para o filme com desordem química na ligação C-C. pág. IV-7
- Figura 4.7: Espectro de UPS (6.02 eV) dos filmes de a-Si_xC_{1-x} pág. IV-8
- Figura 4.8: Espectro de CFS-YS dos filmes espessos de a-Si_{1-x}C_x:H; (a) em escala linear e (b) em escala logarítmica. pág. IV-9
- Figura 4.9: Espectro de CFS da heterojunção a-Si:H/c-Si(100) (a) Escala linear (b) escala logarítmica. A linha pontilhada é a curva experimental para a superfície c-Si(100) a linha tracejada para o a-Si:H, essas linhas são utilizadas para reproduzir o espectro experimental da heterojunção. pág. IV-11
- Figura 4.10: Espectro de CFS da heterjunção a-Si:H/c-Si(100). ΔE_V é a descontinuidade de banda de valência. pág. IV-12
- Figura 4.11: Variação de ΔE_V , ΔE_C e ΔE_g com a concentração de Carbono. pág. IV-15
- Figura 4.12: Comparação entre a variação do potencial de ionização na interface com a variação de ΔE_V com a concentração de Carbono no filme de a-Si_xC_{1-x}. pág. IV-16

Figura 5.1: a) Morfologia obtida por AFM de uma superfície carbonizada com auto-bias -360 V e b) com auto-bias 0 V.

pág. V-2

Fig. 5.2: Imagens $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ obtidos como o microscópio de força atômica mostrando a morfologia da superfície após (a) 18, (b) 50, (c) 78 e (d) 780 seg. de deposição.

pág. V-5

Figura 5.3 Espectro de XPS do nível de caroço Si 2p

pág. V-6

Figura 5.4 Padrão RHEED da superfície de Si (100) após 18 seg. de carbonização

pág. V-7

Figura 5.5: Configuração inicial da disposição dos átomos utilizados como célula computacional para a simulação a) vista de topo b) vista lateral da linha [110] da rede do Si.

pág. V-8

Figura 5.6: Configuração final da disposição dos átomos na superfície de Si a) vista de topo b) vista lateral da linha [110] da rede do Si c) vista lateral da linha [110] da rede do Si na borda da região carbonizada.

pág. V-9

Fig.5.7: Mecanismo nucleação das ilhas de SiC na superfície do Si(001).

pág. V-10

Figura 5.8: Imagens $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ obtidos como o microscópio de força atômica mostrando a morfologia da superfície após 20 seg. de carbonização obtida com diferentes concentrações de SiH_4 no plasma a) 0 %, b) 0.07% e c) 0.48 % .

pág. V-13

Figura 5.9: Vista lateral (direção [110]) das superfícies de Si (100) carbonizadas mostradas na fig. 5.8.

pág. V-15

Figura 5.10: Espectro de XPS do nível de caroço Si 2p.

pág. V-16

Figura 5.11: Espectro de XPS do nível de caroço Si 2p para as amostras da série 1

pág. V-18

Figura 5.12: Espectro d XPS do nível de caroço C1s

pág. V-19

Figura 5.13: Na coluna a esquerda temos o nível de caroço do Si para diversos tempo de carbonização da superfície do substrato de Si. O nível de caroço do carbono C1s é mostrado na coluna a direita.

pág. V-21

Figura 5.14 Espectro da banda de valência obtida com $h\nu = 1486$ eV. No quadro inferior temos o espectro do substrato de Si cristalino, nos outros quadros apresenta-se a evolução da banda de valência do SiC com o tempo de deposição do filme.

pág. V-22

Figura 5.15: Espectro de CFS-YS para os filmes espessos.

pág. V-23

Figura 5.16: a) Diagrama da Morfologia da interface da heterojunção c-SiC/c-Si b) Diagrama do nível de vácuo na superfície.

pág. V-25

Figura 5.17 Espectro de UPS ($h\nu = 6.02$ eV) a) Superfície de Si b) filme de a-Si_{0.5}C_{0.5} e c) interface a- Si_{0.5}C_{0.5}/c-Si.

pág. V-26

Figura 5.18: Espectro de UPS ($h\nu = 6.02$ eV) a) Superfície do Substrato de c-Si e b) Superfície carbonizada por 18 seg.

pág. V-27

Figura 5.19: Espectros de CFS utilizados na determinação de ΔE_v na interface c-SiC/Si(100).

pág. V-28

Figura A.1: Livre caminho médio do elétron em função da sua energia cinética.

pág. A-1

Figura A.2: Esquema da estação de trabalho (sistema de crescimento e análise).

pág. A-3

Figura A.3: Esquema da produção de raio X.

pág. A-4

Figura A.4: Esquema da monocromatização do Raio X.

pág. A-5

Figura A.5: Linha K α monocromatizada.

pág. A-6

Figura A.6: Configuração de uma bomba ionica triodo. (A) anodo, (K) catodo, (F) alvo e B é o campo magnético.

pág. A-7

Figura A.7: Esquema de uma analisador esférico concêntrico.

pág. A-10

Figura A.8: Esquema da Lâmpada de He.

pág. A-12

Figura A.9: Esquema do CFS.

pág. A-13

Figura A.10: Espectro de emissão da lâmpada de Xênonio.

pág. A-14

Figura A.11: Esquema do analisador cilíndrico de elétrons (CMA).

pág. A-15

Figura A.12: Comparação do espectro de UPS com o espectro de CFS próximo ao nível de Fermi de um filme de ouro.

pág. A-18

Figura: A.13: Voltagem no gerador V_a e no alvo V_b

pág. A-23

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: E_h (eV) energia de hibridização sp^3 , E_a^P energia do orbital p do ânion E_a^P , borda da banda de valência E_v , todas referidas ao nível de vácuo E_{vac} . Valores para a descontinuidade de banda de valência para interfaces com c-Si, natural ΔE_v^{nat} e levando em consideração o dipolo formado na interface $\Delta E_v^{Tersoff}$.

pág. II-8

Tabela 3.1 Parâmetros do c-Si(100), ϕ função trabalho, ξ nível de vácuo, $Si2p_{3/2}$ é a energia do nível de caroço e $E_v - Si2p_{3/2}$, é a distância entre a borda da banda e o nível de caroço.

pág. III-16

Tabela 4.1: Parâmetros dos filmes E_v , topo da banda de valência, E_u energia de Urbach, / potencial de ionização, ϕ função trabalho, E_g gap de energia, χ afinidade eletrônica e na última linha a distância entre a borda da banda de valência e o nível de caroço $Si2p$.

pág. IV - 10

Tabela 4.2 Descontinuidade da banda de valência calculada utilizando os procedimentos descritos no capítulo II (1) mediante extrapolação linear da dupla borda; (2) mediante o ajuste do espectro da interface com a curva experimental dos filmes espessos; (3) mediante UPS convencional; (4) utilizando as posições dos níveis de caroço determinados com XPS.

pág. IV - 13

Tabela 4.3: Parâmetros das heterojunções a-Si_{1-x} C_x:H/c-Si(100) determinados utilizando a técnica de fotoemissão e esquematizadas na figura 1.2.

pág. IV - 14

Tabela 4.4: Divisão descontinuidade de banda, entre banda de valência e condução: (a) resultados experimentais obtido neste trabalho, (b) descontinuidade de gap; (c) diferença entre (b) - (a).

pág. IV - 15

Tabela 5.2: Parâmetros utilizados na carbonização da superfície do Si (série I). A potência da RF era de 2 W, o auto-bias zero. T temperatura do substrato de Si, ϕ (CH₄ + H₂) fluxo da mistura de metano diluído a 97% em hidrogênio e ϕ (H₂) fluxo de hidrogênio.

pág. V - 3

Tabela 5.3: Parâmetros utilizados na carbonização da superfície do Si (série II). A potência da RF era de 2 W, o auto-bias zero. T temperatura do substrato de Si, ϕ (CH₄ + H₂) fluxo da mistura de metano diluído a 97% em hidrogênio, ϕ (SiH₄ + H₂) fluxo da mistura de silano diluído a 97 % de hidrogênio e ϕ (H₂) fluxo de hidrogenio.

pág. V - 3

Tabela 5.4: Parâmetros utilizados na carbonização da superfície do Si (série III). A potência da RF era de 2 W, o auto-bias zero. T temperatura do substrato de Si, ϕ (CH₄ + H₂) fluxo da

mistura de metano diluído a 97% em hidrogênio, ϕ ($\text{SiH}_4 + \text{H}_2$) fluxo da mistura de silano diluído a 97 % de hidrogênio e $\phi(\text{H}_2)$ fluxo de hidrogenio.

pág. V - 4

Tabela A.1: Resolução Experimental das Espectroscopia.

pág. A-17

Tabela A.2: A parâmetros de deposição das ligas amorfas de $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.

pág. A-22

Lista de Símbolos

χ : afinidade eletrônica

ϕ : função trabalho

I : limiar de emissão

E_g : hiato de energia

$h\nu$: energia do fóton de excitação

E_B : energia de ligação

σ_x : seção de choque do orbital eletrônico do elemento X

$I(E, h\nu)$: distribuição total de elétrons fotoemitidos

$I_P(E, h\nu)$: distribuição primária de elétrons fotoemitidos

$I_S(E, h\nu)$: distribuição secundária de elétrons fotoemitidos

$P(h\nu)$: matriz de transição dipolar

$J_{int}(E, h\nu)$: distribuição interna de fotoelétrons

$T(E, h\nu)$: função transporte

$t(E, h\nu)$: função transmissão

B : barreira de potencial

$\mathbf{k}$: vetor de onda

θ : ângulo entre a trajetória do elétron e a normal à superfície

λ_e, λ : livre caminho médio do elétron

α^{-1} : comprimento de penetração da luz no material

E_{riv} : energia de análise

$I_{CFS}(h\nu)$: distribuição de elétrons fotoemitidos utilizando fotoemissão operando em estado final

$\phi_{spectrometro}$: função trabalho do analisador

E_{kin} : energia cinética do elétron fotoemitido

E_{vac} : energia do nível de vácuo

τ_e : tempo de vida do elétron

v_g : velocidade de grupo

I_x : intensidade da emissão dos elétrons provenientes de um nível de caroço de um elemento x

n_x : número de átomos de um elemento x por cm^3

A : área iluminada pelo feixe de excitação

B' : parâmetro do analisador de elétrons

f : fluxo de fótons de uma determinada energia

$[C_x]$: concentração relativa de um determinado elemento x

E_V : energia da borda da banda de valência

ΔE_V : descontinuidade de banda de valência

ΔE_c : descontinuidade de banda de condução

ΔE_g : descontinuidade de gap

E_N : nível de neutralidade

E_F : nível de Fermi

ΔE_N : descontinuidade do nível de neutralidade

E_N^0 : nível de neutralidade relativa ao nível de vácuo E_{vac}

E_{vac} : nível de vácuo

Abstract

We present a new experimental method for determining band lineups at the semiconductor heterojunctions and apply it to the c-Si(100)/a-Si_xC_{1-x}:H heterostructure. This method uses a modern version of an old spectroscopy technique: the photoelectric yield spectroscopy excited with photons in the near ultra-violet UV range. It is shown that both substrate and overlayer valence-band tops can be identified in the yield spectrum due to the high escape depth and the high dynamical range of the technique, thus allowing a direct and precise determination of the band lineup.

We also present a new method to carbonize silicon surface. Applying this method we were able to grow c-SiC/c-Si heterojunctions at lower temperatures than the one reported in the literature. The c-SiC film structure and morphology were investigated *in situ* by Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED) and *ex-situ* by Atomic Force Microscopy (AFM), respectively. It was found that the growth proceeds through the nucleation of cubic and relaxed crystalline islands preferentially oriented in (001) direction. The average island size increases with carbonization time.

The electronic properties were investigated *in situ* by X-ray and UV photoemission spectroscopies and by photoelectric yield spectroscopy excited with low energy photons (visible and near – UV range). The analysis of high resolution core level and plasma excitation spectra unambiguously shows that only stoichiometric SiC is present at the interface and demonstrates that the interface itself is abrupt.

The use of the photoelectric yield technique operated in the *constant final state mode* allowed us to determine the valence band discontinuity although the SiC overlayer was cluster-like and did not cover uniformly the Si substrate. The found value is 0.75 ± 0.08 eV. This result is discussed in the framework of the current lineup theories.

Resumo

Apresentamos um novo método experimental para determinar o alinhamento de banda em heterojunções e aplicamos este para estudar a heterojunção c-Si/a-Si_xC_{1-x}:H. Esse método utiliza uma versão moderna de uma espectroscopia muito utilizada: a espectroscopia de *yield* fotoelétrico excitada com fótons na região do ultra-violeta próximo. No espectro de *yield* podemos determinar as bordas da banda de valência do filme e do substrato devido ao grande intervalo dinâmico desta técnica.

Também apresentamos um novo método para carbonizar a superfície de silício. Aplicando este método fomos capazes de crescer heterojunções c-SiC/c-Si a temperaturas inferiores das que são reportadas na literatura. A estrutura do filme e a morfologia foram estudadas *in situ* por RHEED e *ex-situ* por AFM, respectivamente. Encontramos que o crescimento ocorre em ilhas cristalinas orientadas preferencialmente na direção (001). As propriedades eletrônicas do filme foram investigadas *in situ* por XPS, UPS e LEYS-CFS. A análise das estruturas associadas aos níveis de caroço e a associadas aos plamons mostrou que temos um interface abrupta entre o filme estequiométrico e o substrato. O uso do LEYS-CFS permitiu a determinação da descontinuidade de banda de valência na interface embora o filme de SiC tenha nucleação em ilhas e não recobra completamente o substrato de Si. O valor encontrado para ΔE_v foi 0.75 ± 0.08 eV. Esse resultado é discutido dentro da teoria existente na literatura.

Introdução

O trabalho discutido nessa tese contém três características importantes: aborda um tema de atualidade científica, apresenta resultados originais e como não é um trabalho fechado, tem gerado idéias para outros trabalhos, também originais.

A originalidade do trabalho reside na implementação de uma “nova versão” de fotoemissão¹ que permite medir diretamente a descontinuidade de banda de valência presente na interface de heterojunções, com alta resolução. A principal extensão desse trabalho é a interpretação da medida da descontinuidade de banda de valência em interfaces onde ocorre o crescimento tipo “Volmer-Weber”², sendo o tema base, a determinação da descontinuidade de banda, atual, pois mesmo sendo objeto de estudo há mais de duas décadas, o alinhamento das bandas na interface de uma heterojunção ainda apresenta perguntas sem respostas. O problema que estamos interessados em investigar é o seguinte: “Como se distribui a descontinuidade de gap ΔE_g entre a descontinuidade de banda de valência ΔE_v e a descontinuidade de banda de condução ΔE_c nas interfaces a-Si/c-Si, a-Si_xC_{1-x}/c-Si e c-SiC/c-Si ?”

Para responder a essa pergunta iniciamos o trabalho de tese implementando uma “nova versão” da fotoemissão. Esse primeiro passo foi adotado devido às limitações que a espectroscopia de fotoemissão convencional, até hoje utilizada, apresenta na determinação da descontinuidade de banda de valência em uma interface. A principal limitação da técnica convencional está associada ao seu intervalo dinâmico muito restrito. Na determinação da descontinuidade da banda de valência, o ponto importante é a identificação das posições relativas dos topos das bandas de valência E_v . Na fotoemissão convencional, a determinação da descontinuidade da banda de valência é realizada em espectros utilizando $h\nu$'s que geram elétrons com livre caminho médio da ordem de 10 Å. Como para a identificação das posições relativas dos topos das bandas de valência, é necessário que elétrons provenientes de ambos os materiais contribuam para o espectro, fica imposto que a espessura do estrato que forma a heterojunção não exceda de 5 a 6 Å. A limitação nesta espessura, pode levar à análise de um filme cuja banda de valência não esteja completamente desenvolvida. Outro ponto a ser considerado é que, para elétrons com baixos valores de livre caminho médio λ_e , a fotoemissão torna-se extremamente

sensível a estados de superfície, impedindo a determinação acurada da posição do topo da banda de valência. Devido a essas limitações na determinação da posição do topo da banda de valência, a determinação da descontinuidade da banda de valência utilizando a fotoemissão convencional pode ser realizada somente para descontinuidades muito grandes (> 1 eV)³. Infelizmente, muitas das heterojunções de interesse², apresentam valores de descontinuidade de banda de valência ΔE_v inferiores a 1 eV. A determinação de ΔE_v nessas interfaces é realizada utilizando métodos menos diretos, onde se monitora simultaneamente o deslocamento dos níveis de caroço e da energia de separação entre o máximo da banda de valência e os níveis de caroço. Esses métodos indiretos são menos acurados que os métodos diretos, pois as medidas não são realizadas na interface real.

É justamente esta a primeira contribuição desse trabalho: desenvolvemos uma técnica que permite medir a descontinuidade de banda de valência ΔE_v com valores menores que 1 eV. Conforme veremos, a técnica desenvolvida, além de permitir a determinação de ΔE_v com uma excelente resolução, é uma poderosa ferramenta para a análise detalhada dos estados eletrônicos próximos da borda da banda de valência.

Com a técnica que chamaremos LECFS-YS (Low Energy Constant Final State Yield Spectroscopy), implementada, diversas interfaces foram analisadas: a-Si_{1-x}C_x/c-Si⁴, Ge/Si⁵, a-C/c-Si⁶, C60/c-Si⁷ e c-SiC/ c-Si⁸. Nesse trabalho, nos restringiremos à análise das seguintes interfaces: a-Si_{1-x}C_x/c-Si e c-SiC/ c-Si. O interesse em cada uma delas está associado ao potencial de aplicação destas em dispositivos eletrônicos⁹⁻¹⁰.

A segunda etapa desse trabalho foi a otimização do processo de deposição das interfaces. Estas foram depositadas por PE-CVD no regime de baixa potência e alta diluição de hidrogênio¹¹. Como resultado, obtivemos filmes considerando “estado da arte”. No caso do filme de a-Si:H depositado a 70 °C, notamos que as primeiras camadas eram ordenadas, embora tivéssemos utilizado as condições de deposição para obter um filme amorfo¹².

Utilizando uma variação do sistema utilizado na deposição das interfaces amorfas, obtivemos a epitaxia do SiC sobre o c-Si¹³. Pelo nosso conhecimento, esta foi a primeira vez que essa interface foi obtida utilizando um sistema de deposição tão simples.

A apresentação desse trabalho será feita da seguinte forma: o capítulo 1 contém uma descrição dos princípios básicos do processo de fotoemissão. No capítulo 2, descrevo como determinar a descontinuidade de banda de valência, utilizando diversos procedimentos baseados em medidas de fotoemissão e discuto a determinação da descontinuidade de banda ΔE_v utilizando

LECFS-YS. Os capítulos 3, 4 e 5 apresentam a discussão dos dados. A descrição técnica de deposição e o sistema de análise são apresentados no apêndice A.

-
- ¹ M.Sebastiani, L.Di Gaspare, G. Capellini, C. Bittencourt and F. Evangelisti Phys. Rev. Lett 75 (1995) 3352
- ² Andrew Zangwill in “Physics at surfaces “ Cambridge University Press (1996)
- ³ G. Margaritondo and P. Perfetti em Heterojunction Band Discontinuities: Physics and Devices Applications, edited by F. Capasso and G. Margaritondo (North-Holland, New York (1987)
- ⁴ T.M.Brown, C.Bittencourt, M.Sebastiani, and F. Evangelisti, Phys Rev. B 15 (1997) 9907
- ⁵ L. Di Gaspare, G. Capellini, C. Chudoba, M Sebastiani and F. Evangelisti Appl. Surf. Sci 104/105 (1996) 595
- ⁶ C. Bittencourt, M. De Seta, F. Evangelisti and F. Alvarez submetido (9th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Nitrides and Silicon Carbides) (1998)
- ⁷ Danille SanVitto tese de Doutorado (Universit  La Sapienza, Roma, Italia– 1997)
- ⁸ C.Bittencourt, M De Seta and F. Evangelisti (Conferencia de Brescia – 1997)
- ⁹ R. Arce, R.Koropec, C.Bittencourt and F. Alvarez Thin Solid Films 295, 1, (1997)
- ¹⁰ C.Bitencourt and F. Alvarez em ‘Properties of Amorphous Silicon and its alloys’ edited by Tim Searle, University of Sheffield, UK – The Institution of Electrical Engineers - EMIS Datareviews Series (1998)
- ¹¹ I.Solomon, M.P. Schmidt, C. S n maud and M. Driss Khodja Phys Rev. B 18 13263 (1988)
- ¹² M. Sebastiani, L.Di Gaspare, C.Bittencourt and F.Evangelisti Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 209 vol.377 (1995)
- ¹³ C.Bittencourt, M. De Seta and F.Evangelisti. Conferência de Trento (1997)

Capítulo I : Espectroscopia de Fotoemissão

1. 1 Introdução

A espectroscopia de fotoemissão é uma ferramenta muito poderosa no estudo das estruturas de banda. O fundamento físico dessa técnica é o efeito fotoelétrico, observado por Hertz¹ em 1887. No seu trabalho sobre descargas em presença de luz UV, ele relatou o aumento na probabilidade de ocorrer *spark* (fagulhas) entre dois eletrodos quando o eletrodo negativo é iluminado com luz UV; posteriormente, em 1897 esse efeito foi associado por J. Thomson² à emissão de elétrons pelo eletrodo iluminado e finalmente foi explicado por A. Einstein³ em 1905. O efeito fotoelétrico consiste na liberação de elétrons, quando sobre certos materiais incidem radiação com certos comprimentos de onda. Na espectroscopia de fotoemissão, o que fazemos é simplesmente relacionar a energia cinética do elétron fotoemitido com a energia de ligação deste dentro do sólido. Quando a energia ganha pelo fotoelétron é tal a superar a função trabalho ϕ do material, na ausência de espalhamento inelástico os elétrons atravessam a superfície com a energia cinética:

$$E_{kin} = h\nu - \phi - E_B , \quad (1.1)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_B é a energia de ligação do elétron e E_{kin} é a energia cinética do elétron fotoemitido.

Existem, basicamente, duas formas de analisar os elétrons fotoemitidos, i.e., estudando a distribuição de fotoelétrons que escapam do filme em função de sua energia cinética E_{kin} utilizando a energia de excitação $h\nu$ constante, ou em função da variação da energia de excitação $h\nu$. Os espectros de fotoemissão fornecem informações sobre os níveis de caroço e a densidade de estados de banda. Uma representação esquemática de um espectro de fotoemissão da banda de valência, distribuição de fotoelétrons em função do potencial de retardo, V_R^* , de um semiconductor é mostrado na fig. 1.1. O potencial V_{R0} define o nível de vácuo, acima do qual não existe emissão de elétrons. O topo da banda de valência corresponde a V_{RV} e o nível de Fermi a V_{RF} .

* Para manter a resolução absoluta constante medimos a energia do elétron a um valor constante. Isso é feito acelerando ou desacelerando os elétrons de um potencial V_R aplicado entre a amostra e a entrada do monocromador. Os espectros de fotoelétrons são obtidos medindo a corrente no detetor por V_R (maiores explicações veja apêndice A)

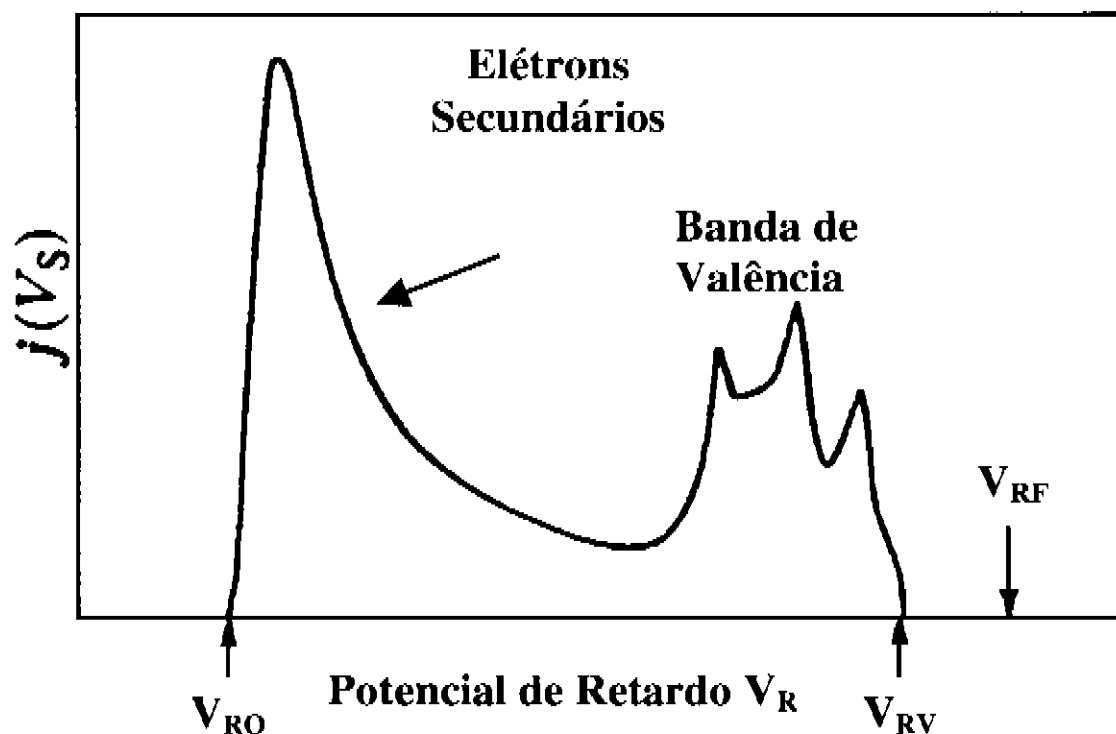


Figura 1.1: Esquema de um espectro típico de fotoemissão $j(V_s)$ de um semiconductor versus o potencial de retardo V_R . Podemos notar a posição do nível de vácuo V_{R0} e do topo da banda de valência V_{RV} . O nível de Fermi, é indicado por V_{RF} .

O esquema dos principais parâmetros que estamos interessados em determinar neste trabalho utilizando o espectro de fotoemissão da banda de valência, é mostrado na fig. 1.2. Estes são: a afinidade eletrônica χ , definida como a energia do nível de vácuo referida a borda da banda de condução E_c ; a função trabalho ϕ (associada ao potencial existente na superfície) que é a energia do nível de vácuo referida ao nível de Fermi E_F , e I , o limiar de emissão, que representa a energia do nível de vácuo referida ao topo da banda de valência E_v .

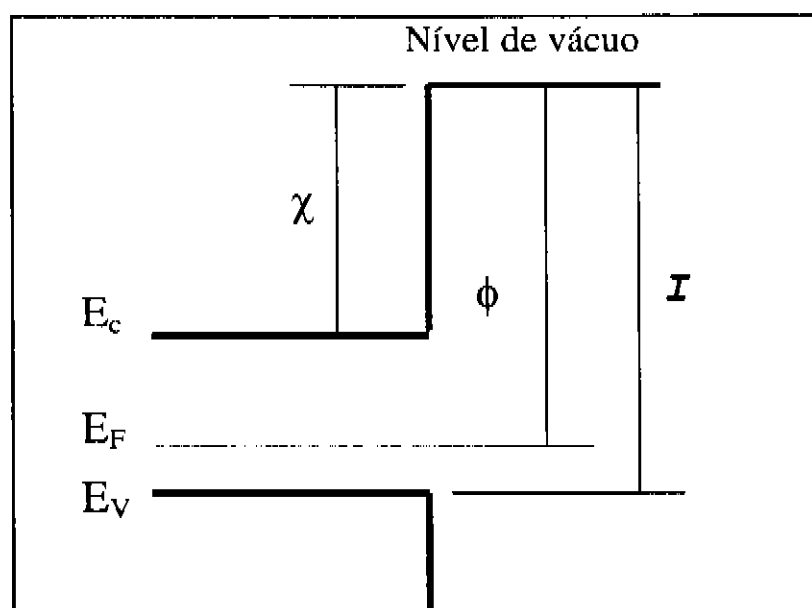


Figura 1.2: Diagrama de bandas de um semiconductor próximo à superfície, mostrando os parâmetros principais da fotoemissão, afinidade eletrônica χ , a função trabalho ϕ e I o limiar de emissão. E_c é a borda da banda de condução e E_v é a borda da banda de valência.

Os parâmetros definidos na fig.1.2, são obtidos partindo de valores determinados no espectro mostrado na fig.1.1 e utilizando as seguintes equações:

$$I = h\nu - e(V_{RV} - V_{R0}) \quad (1.2)$$

$$\phi = h\nu - e(V_{RF} - V_{R0}) \quad (1.3)$$

$$\chi = I - E_g \quad (1.4)$$

onde E_g é o gap de energia do material.

A espectroscopia de fotoemissão (PES –Photoemission Electron Spectroscopy) abrange um grande intervalo de energia de excitação $h\nu$ (2.5 eV até 5.4 keV). Essa característica da PES permite estudar estados de banda e níveis de caroço, dependendo da escolha da energia de excitação $h\nu$.

A escolha da energia de excitação $h\nu$ a ser utilizada na espectroscopia de fotoemissão deve ser feita com base aos seguintes critérios:

a) resolução;

b) região do átomo que queremos investigar, isto é, $h\nu > E_B + \phi$ de forma a podermos analisar fotoelétrons ligados com energia de ligação E_B . Na fig. 1.3 vemos um esquema da região acessada do átomo associada a energia da fonte de excitação,

c) profundidade de análise; na fig. 1.4 temos o livre caminho médio do elétron λ_e como função da energia cinética destes⁴.

d) seção de choque (σ) do nível que queremos investigar: a dependência de σ com $h\nu$ pode ser utilizada para enfatizar um nível ou ligação particular.

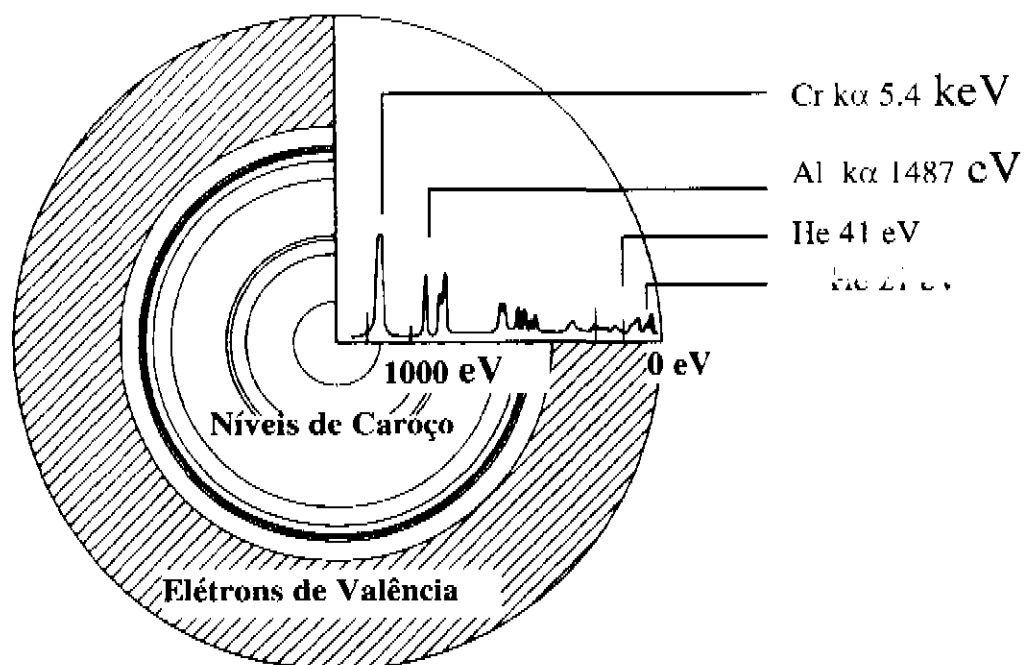


Figura 1.3 : Região de análise no átomo associada ao $h\nu$ de excitação. $\text{CrK}\alpha$ e $\text{AlK}\alpha$ são, respectivamente, a emissão de raio X de um alvo de Cripitônio e de um alvo de Alumínio. A energia da emissão destes alvos permite a análise de níveis de caroço. A linhas de He com 21 e 41 eV são obtidas utilizando-se uma lâmpada de He. Essas energias permitem o estudo dos estados de banda de valência.

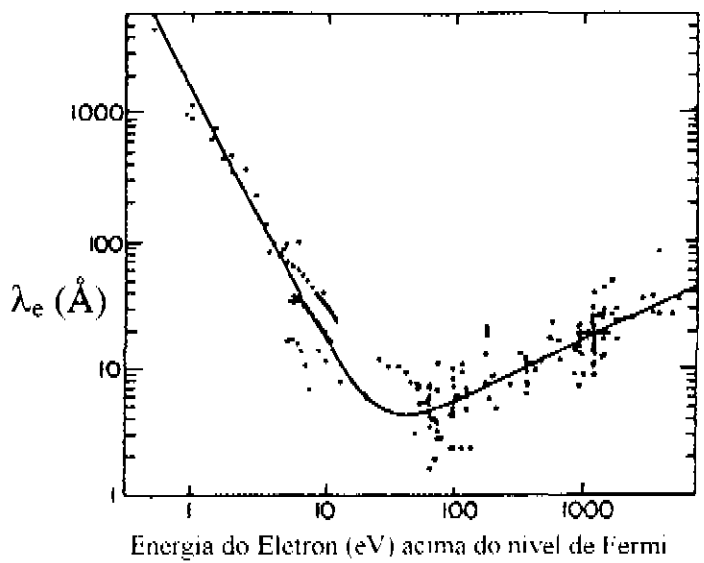


Figura 1.4: Livre caminho médio do elétron em função da energia cinética⁴.

Nesta seção vimos que, variando $h\nu$, podemos acessar estados de banda ou níveis de caroço, além de poder variar a profundidade de análise. Na próxima seção estudaremos o processo de fotoemissão utilizando o Modelo de Berlund e Spicer¹⁰. Os fenômenos em que este modelo não se aplicam são aqueles associados a efeitos de muitos elétrons que fogem do objetivo deste trabalho, por isso não serão abordados ao longo da discussão.

1.2 Modelo de Berlund e Spicer para o Processo de Fotoemissão dos Estados de Banda de Valência

A curva de distribuição de energia (EDC-Energy distribution curve) dos elétrons fotoemitidos $I(E, h\nu)$ mostrada na fig.1.1 é consequência da soma de uma distribuição de elétrons que não sofreram colisões inelásticas $I_p(E, h\nu)$ e um *background* de elétron secundários $I_s(E, h\nu)$ devido a elétrons que sofreram uma ou mais colisões inelásticas. Podemos descrever $I(E, h\nu)$ como⁵:

$$I(E, h\nu) = I_p(E, h\nu) + I_s(E, h\nu) \quad (1.5)$$

Enquanto a distribuição de fotoelétrons secundários $I_s(E, h\nu)$ não apresenta estruturas, a distribuição primária de fotoelétrons $I_p(E, h\nu)$ as apresenta. A origem das estruturas na distribuição primária será estudada utilizando o modelo desenvolvido por Berglund e Spicer. Neste modelo, o termo da distribuição primária é fatorado em três componentes. O diagrama que descreve a origem das 3 componentes é mostrado na fig.1.5. A área hachuriada no espectro de fotoemissão corresponde à distribuição de fotoelétrons secundários. No primeiro passo (1) ocorre a absorção de fótons de energia $h\nu$, o que gera uma distribuição interna de fotoelétrons $J(E, h\nu)$ que viajam (2) até a superfície. Dependendo da energia cinética com que os elétrons chegam à superfície, eles superam (3) ou não a barreira de potencial presente na superfície. A distribuição primária de fotoelétrons pode ser escrita como⁵ :

$$I_p(E, h\nu) = J_{\text{int}}(E, h\nu) \times T(E, h\nu) \times t(E, h\nu) \quad (1.6)$$

em que,

- (1) $J_{\text{int}}(E, h\nu)$ descreve a distribuição interna de fotoelétrons gerada pela absorção de um fóton de energia $h\nu$;
- (2) $T(E, h\nu)$ descreve o transporte da distribuição interna de fotoelétrons $J(E, h\nu)$ para a superfície;
- (3) $t(E, h\nu)$ descreve a transmissão para o vácuo dos fotoelétrons que chegaram à superfície $J(E, h\nu) \times T(E, h\nu)$ com energia suficiente para superar a barreira de potencial existente à superfície.

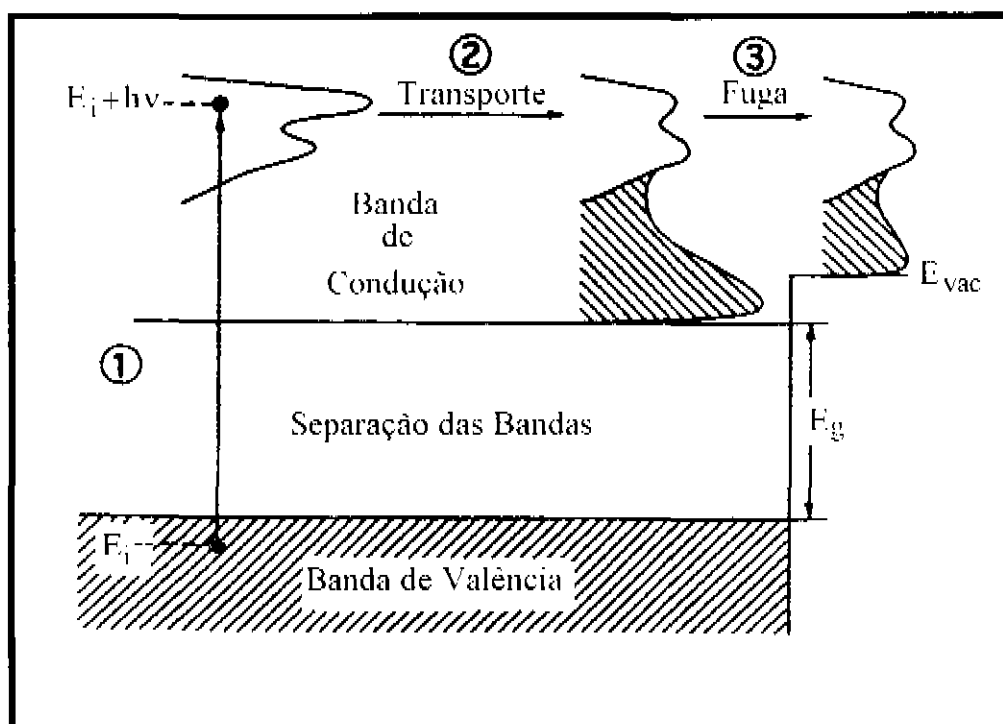


Figura 1.5: Fotoemissão segundo o modelo dos 3 passos: (1) fotoexcitação, (2) transporte e (3) fuga

Estamos interessados em saber como cada uma das três componentes da distribuição primária influencia na distribuição externa de fotoelétrons; utilizando o modelo de Berlund e Spicer⁵ podemos entender de forma qualitativa a origem das estruturas em $I_p(E, h\nu)$. Na fig.1.6 temos a densidade de estados de banda de valência $N_V(E)$ e de condução $N_C(E)$, separadas por um gap de energia E_g . Em um primeiro passo, pela absorção de fótons de energia $h\nu$, os elétrons que populam os estados de valência deslocam-se de $h\nu$, e a densidade de estados de valência passa a ser descrita pela função $N_V(E - h\nu)$. Essa densidade de estados deslocados de $h\nu$ é convoluída com $N_C(E)$, convolução esta representada pelo termo $J_{int}(E, h\nu)$. Finalmente, $J_{int}(E, h\nu)$ é modulado por $T(E)$ e $t(E)$, gerando $I_p(E, h\nu)$. A dependência dos termos $T(E)$ e $t(E)$ com a energia é lenta e não apresenta estruturas⁷. Portanto, a origem das estruturas presentes em $I_p(E, h\nu)$, está associada a densidade de estados da banda de valência e/ou condução. As informações sobre a origem destas estruturas podem ser obtidas variando a energia da radiação incidente, $h\nu$. Frente a variação de $h\nu$, as posições das estruturas associadas à densidade de estados de banda de condução permanecem constantes em função da energia; já as das estruturas provenientes da banda de valência, variam em função da energia. Para energia de excitação $h\nu$ maior que 20 eV, a modulação pela densidade de estados (banda de condução) finais não influenciará^{*} $J(E, h\nu)$. Neste caso, o estado final $N(E)$ aproxima-se da dependência $E^{1/2}$ sem

* A largura das bandas nos materiais que estudamos é da ordem de 15 eV⁵

estruturas do elétron livre.

Resumindo: Dependendo da energia do fóton $h\nu$ utilizado, podemos estudar a convolução dos estados das bandas de valência e condução, chamado regime de JDOS ou somente estados de banda de valência, chamado regime DOS.

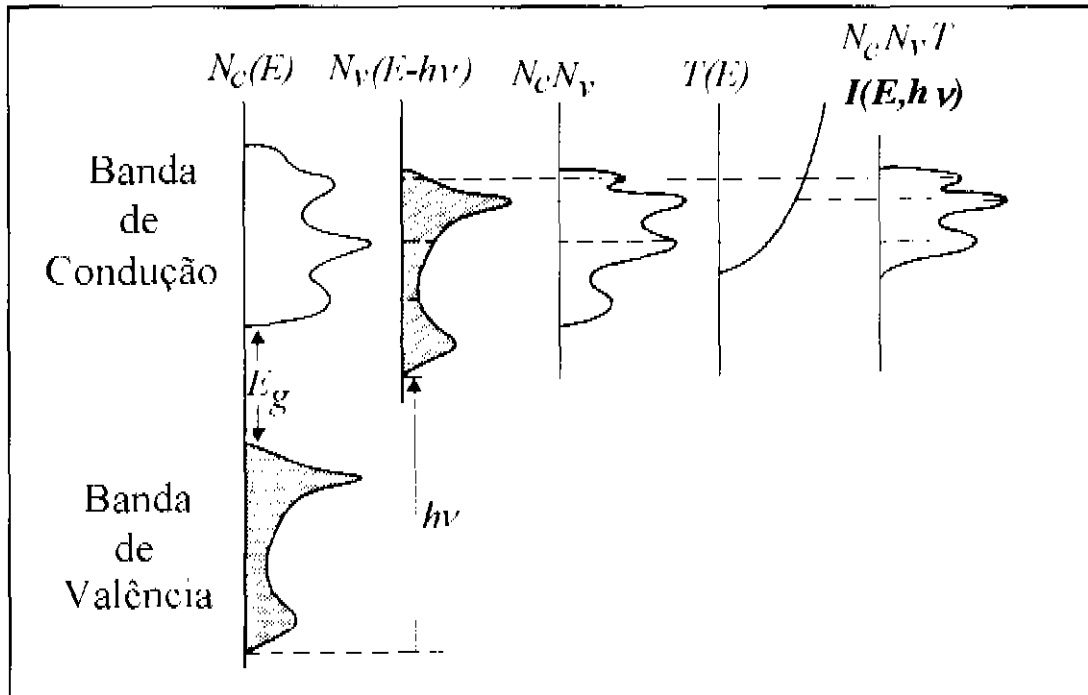


Figura 1.6: Ilustração esquemática da origem das estruturas observadas nos espectros de fotoemissão. O resultado final corresponde a uma função que depende das densidades N_V e N_C , visto que $T(E)$ é uma função que varia lentamente quando comparada com as outras funções.

Passamos agora a analisar a origem de cada uma das três componentes do Modelo de Berlund e Spicer.

1.2.1 Distribuição Interna de Fotoelétrons $J_{int}(E, h\nu)$

Dentro do modelo de Berlund e Spicer, a distribuição dos elétrons fotoexcitados $J(E, h\nu)$ é obtida fazendo analogia com o fenômeno da absorção óptica.⁶ Quando fótons com energia $h\nu$ são absorvidos, elétrons de estados ocupados da banda de valência $E_i(\mathbf{k})$ são excitados para estados desocupados da banda de condução $E_f(\mathbf{k})$, gerando uma distribuição interna de elétrons fotoexcitados $J_{int}(E, h\nu)$, onde E é a energia final do elétron excitado e $h\nu$ é a energia do fóton absorvido. A distribuição interna de elétrons $J_{int}(E, h\nu)$ é criada em transições ópticas onde a energia e o momento são conservados (transições diretas) ou em transições onde não ocorre conservação de momento (transições indiretas e não-diretas)⁶.

A distribuição interna de elétrons fotoexcitados no caso de transições diretas é dada por⁷:

$$J_{int}(E, h\nu) \propto \sum_{f,i} \int_{BZ} d^3k \left| P_{f,i}(\underline{k}) \right|^2 \delta(E_f(\underline{k}) - E_i(\underline{k}) - h\nu) \times \delta(E - E_f(\underline{k})) \quad (1.7)$$

onde o fator $\left| P_{f,i}(\underline{k}) \right|^2$ é o quadrado da matriz de transição dipolar. A primeira função delta impõe a conservação de energia e momento $\underline{k}$, a segunda função delta discrimina o estado final E_f com a energia E selecionada pelo analisador de elétrons. A eq.1.7 sem a função δ que seleciona o estado final reduz-se a equação para a absorção óptica ⁷.

A diferença fundamental entre a absorção óptica e a fotoemissão é a seguinte: em um experimento de absorção óptica estamos interessados na probabilidade de um elétron executar uma transição entre dois estados separados por uma energia $h\nu$ somada sobre todas as possíveis transições entre dois estados separados por uma energia $h\nu$. Em fotoemissão escolhemos uma energia $h\nu$, e, selecionamos entre todas as possíveis transições somente aquelas que levam à estados finais com energia E , onde E é a energia escolhida no analisador de elétrons. Como a energia final dos elétrons é medida, a fotoemissão determina em um senso absoluto o estado inicial e o estado final. Medidas ópticas, determinam somente diferenças de energia entre os estados. Na eq.1.7 é a função $\delta(E - E_f(\underline{k}))$ que seleciona o estado final, e, é a responsável pela diferença fundamental entre absorção óptica e a fotoemissão.

Como estamos interessados em elétrons fotoemitidos, o valor mínimo do $h\nu$ que utilizamos é da ordem do limiar de emissão dos materiais analisados, ou seja; aproximadamente 4.5 eV ⁷. A dependência da matriz de transição óptica⁸ com a energia, para os elementos que estudamos, mostra que no intervalo de energia em que esse estudo está concentrado podemos considerar constante os elemento de matriz de transição⁹. Considerando os elementos de matriz constante, a eq.1.7 reduz-se à distribuição da densidade de estados conjunta de estados (JDOS), isto é, a convolução das densidades de estados da banda de valência com a densidade de estados da banda de condução acessados por $h\nu$. Utilizando a seguinte propriedade da função δ : ⁶

$$\delta[g(x)] = \sum_n \left| g'(x_n) \right|^{-1} \delta(x - x_n)$$

em que g' é a derivada da função g no ponto x_n , podemos reescrever a equação 1.7 como:

$$J_{int}(E, h\nu) \propto \left| P_{f,i}(\underline{k}) \right|^2 \sum_{f,i} \int_L \frac{dl_{if}}{\left| \nabla_k (E_f(\underline{k}) - E_i(\underline{k})) \times \nabla_k E_f(\underline{k}) \right|} \quad (1.8)$$

A integral é resolvida ao longo da linha L no espaço $\mathbf{k}$, isto é, a interseção das duas superfícies dadas por $|E_f(\underline{\mathbf{k}}) - E_i(\underline{\mathbf{k}})| = h\nu$ e $E_f(\underline{\mathbf{k}}) = E$. A soma na equação 1.8 define a distribuição de energia da densidade de estados conjunta de estados (JDOS). Notamos, que a conservação de momento e as duas funções δ na equação 1.7 impõem condições rigorosas no espectro de fotoemissão dos materiais cristalinos.

Relaxando o requerimento de conservação de $\mathbf{k}$ na eq.1.7, a equação que descreve a distribuição de elétrons fotexcitados $J(E, h\nu)$ torna-se:

$$J_{\text{indireto}}(E, h\nu) \propto \sum_i \int d^3k \delta(E_f(\underline{\mathbf{k}}) - E_i(\underline{\mathbf{k}}) - h\nu) \cdot \sum_f \int d^3k^f \delta(E - E_f(\underline{\mathbf{k}})) \times \left| P_{f,i}(\underline{\mathbf{k}}) \right|^2 \quad (1.9)$$

que é o produto das densidades de estado inicial e final, modulado pelo elemento de matriz. A eq 1.9 pode ser reescrita da seguinte forma⁹:

$$J_{\text{indireto}}(E, h\nu) \propto N_v(E - h\nu) \times N_c(E) \times |P(h\nu)|^2 \quad (1.10)$$

na qual a densidade conjunta de estados é substituída pela convolução da densidade de estados ocupados da banda de valência $N_v(E)$ com a densidade de estados não ocupados da banda de condução $N_c(E)$. O espectro da distribuição de fotoelétrons $J_{\text{indireto}}(E, h\nu)$ para uma energia de fóton fixa $h\nu$ é uma medida direta da densidade de estados da banda de valência $N_v(E_i)$ “modulada” pela densidade de estados da banda de condução com energia E .

Resumindo: as estruturas que aparecem em $J(E, h\nu)$ estão relacionadas com a estrutura da banda de valência e dependendo da energia de excitação $h\nu$ também com as estruturas da banda de condução.

1.2.2 O Termo de Escape no Vácuo $T(E)$

Neste ponto ainda não será considerado o efeito de espalhamento do elétron na viagem até a superfície, trataremos somente da fuga deste através desta. Os elétrons que escapam são aqueles cuja componente da energia cinética normal à superfície é suficiente para superar a barreira de potencial B que existe na superfície¹⁰. Podemos discutir o problema do elétron que supera a barreira fazendo uma analogia com o caso simples de um elétron livre em um poço de potencial. Sendo $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ o vetor de onda da onda plana associada ao elétron excitado antes de atravessar a superfície e $\mathbf{k}' = (k'_x, k'_y, k'_z)$ é o vetor de onda do elétron que atravessou a superfície. As energias cinéticas estão associadas por:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_x'^2 + k_y'^2 + k_z'^2) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) - B, \quad (1.11)$$

onde B é a barreira de potencial na superfície. Sendo z a direção perpendicular a superfície, temos $k_x' = k_x$ e $k_y' = k_y$, pois as componentes paralelas do momento são conservadas ao cruzar a superfície. Para que o elétron supere a barreira da superfície, a componente perpendicular do momento deve ser tal que:

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_z'^2 \geq B, \quad (1.12)$$

Essa condição define um cone dentro do qual, todos os elétrons podem escapar do sólido. Se θ denota o ângulo entre $\mathbf{k}$ e a normal da superfície como mostrado na fig.1.7, a eq. 1.12 torna-se:

$$\cos \theta = \frac{k_z}{k} \geq \left(\frac{B}{E} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

onde $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$, energia cinética do elétron dentro do sólido.

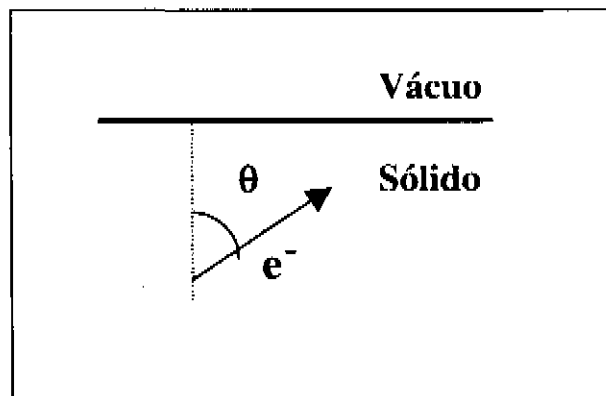


Figura 1.7: Definição dos termos para fotoemissão de um sólido. θ é o ângulo da trajetória do elétron com a normal à superfície.

Considerando todos os elétrons fotoexcitados gerados com energia de excitação E , os que escapam, são aqueles que se propagam dentro de um cone de fuga definido pela eq. 1.13. Supondo que os elétrons se propaguem com igual probabilidade em todas as direções, a fração de elétrons que escapa é aquela cuja energia é dada por⁴:

$$t(E) = \begin{cases} \frac{I}{2} \left(1 - \left(\frac{B}{E} \right)^{1/2} \right) & \text{para } E > B \\ 0 & \text{para } E < B \end{cases} \quad (1.14)$$

$t(E)$ é conhecida como função de limiar semiclássico. Observando a eq.1.14 podemos notar uma característica importante de $t(E)$: esta é uma função que varia lentamente com E , e não gera estruturas no espectro. Como vimos, B pode ser descrito como uma barreira de potencial que o elétron deve superar para ser transmitido ao vácuo, isto é, o efeito deste fator é um corte na EDC. Na fig. 1.1 podemos ver esse corte que aparece no espectro para V_{R0} ; acima desse valor não temos elétrons fotoemitidos.

Até esse ponto, a distribuição externa de fotoelétrons difere da interna apenas pelo corte dos elétrons que não foram capazes de superar a barreira de potencial da superfície. Na próxima seção, veremos o efeito do espalhamento na viagem até a superfície.

1.2.3 Transporte para a Superfície

Na viagem até a superfície, os elétrons fotoexcitados apresentam uma alta probabilidade de serem espalhados. O problema do transporte de elétrons foi tratado em detalhe por Berlund e Spicer dentro da teoria cinética clássica dos gases¹¹. O resultado final foi a seguinte expressão que relaciona a distribuição de energia de elétrons fotoemitidos $I(E, h\nu)$ com $J_{int}(E, h\nu)$ à distribuição interna de elétrons fotoexcitados:

$$I(E, h\nu) = C \cdot K(\alpha, \lambda, t) \cdot \frac{\alpha \lambda}{1 + \alpha \lambda} \cdot t(E) \cdot J_{int}(E, h\nu) \quad (1.15)$$

onde C é uma constante de normalização, λ livre caminho médio do elétron, α^{-1} comprimento de penetração da luz e K é um fator geométrico que varia lentamente e assume valor entre $\frac{1}{2}$ e 1. Considerando a eq. 1.15 podemos escrever a componente de transporte da seguinte forma:

$$T(E, h\nu) = C \cdot K(\alpha, \lambda, t) \cdot \frac{\alpha \lambda}{1 + \alpha \lambda} \quad (1.16)$$

E a eq. 1.15 torna-se:

$$I(E, h\nu) = T(E, h\nu) \cdot t(E) \cdot J_{int}(E, h\nu) \quad (1.17)$$

O termo da eq. 1.16 que contém efeito de espalhamento é $\alpha\lambda / (1+\alpha\lambda)$. A relação deste termo com a energia está associada à dependência do livre caminho médio com a energia (fig. 1.4). Para os valores de energia utilizados neste trabalho, α^{-1} varia no intervalo de 100 a 1000 Å e o livre caminho médio do elétron de 5 a 50 Å. Considerando o caso limite, onde $\alpha\lambda \ll 1$, o livre caminho médio do elétron é muito menor que a profundidade de penetração da luz α^{-1} ; obtemos então $\alpha\lambda / (1+\alpha\lambda) \Rightarrow \alpha\lambda$, nesse caso, no espectro, elétrons primários e secundários são observados. No outro limite $\alpha\lambda \gg 1$, λ é muito maior que a profundidade na qual os elétrons fotoexcitados foram gerados, $\alpha\lambda / (1+\alpha\lambda) \Rightarrow 1$. Nesse limite, todos os elétrons que se propagam na direção da superfície chegarão a esta sem espalhamento; $I(E, h\nu)$ pode portanto ser considerada igual a $I_p(E, h\nu)$.

Ambos os limites apresentam uma dependência suave com a energia, desta forma podemos concluir que as estruturas na distribuição externa de elétrons são gerada pelo termo J_{int} .

Analisando a fig. 1.1 podemos dizer que as estruturas na região com menor energia são geradas por $J_{int}(E, h\nu)$; ou seja, pela estrutura de banda de valência e condução. A contribuição a EDC na região de maior energia é devido a elétrons secundários que, mesmo depois do espalhamento, ainda permanecem com energia para superar a barreira de potencial na superfície.

Até esse ponto entendemos como ocorre o processo de fotoemissão, e que tipo de informação podemos tirar do espectro. A fotoemissão que consideramos até agora é aquela na qual usamos um $h\nu$ de excitação fixo e analisamos a distribuição em energia dos elétrons fotogerados variando a energia de análise. Essa configuração de fotoemissão será referida nesse trabalho como *fotoemissão convencional*. Na próxima seção apresentaremos uma variação da *fotoemissão convencional*, onde o $h\nu$ de excitação varia e a energia de análise permanece constante; neste caso, a fotoemissão será referida como *fotoemissão operando em estado final* (CFS-YS Constant Final State Yield Spectroscopy).

1.3 Fotoemissão Operando em Estado Final (*Constant Final State Yield Spectroscopy - CFS-YS*)

A fotoemissão em estado final é uma variação da espectroscopia de *fotoemissão convencional*. Nesta, a frequência da fonte de excitação é variada continuamente e a distribuição de elétrons fotoemitidos em função da energia do fóton incidente⁸ é analisada numa energia de estado final E (energia localizada na banda de condução) igual à energia do analisador E_R . Ao seleccionar um estado final estamos modificando a distribuição externa de fotoelétrons a ser analisada. Não temos mais a contribuição dos estados finais; ou seja, estamos sempre no regime de DOS independente do $h\nu$. De forma a compreender qual é o efeito de seleccionar o estado final na distribuição externa de fotoelétrons consideremos, por tornar mais simples a discussão, a eq.1.10 para o caso de transições indiretas. Baseado na eq. 1.10 a fotoemissão operando em estado final pode ser descrita pela seguinte equação:

$$I_{CFS}(h\nu) \propto |P(h\nu)|^2 \int_{E_{vac}}^{\infty} N_v(E - h\nu) \delta[N_c(E - E_{riv})] T(E, h\nu) D(E) dE \quad (1.18)$$

O efeito de analisar os elétrons numa energia do estado final constante $E = E_{riv}$ reflete-se na eq. 1.18 através da introdução de uma função δ que selecciona o estado final. Integrando, a eq. 1.18 pode ser escrita da seguinte forma:

$$I_{CFS}(h\nu) \propto |P(h\nu)|^2 N_v(E_{riv} - h\nu) T(h\nu, E_{riv}) t(E_{riv}) \quad (1.19)$$

O termo $t(E)$ pode ser considerado constante, pois estão sendo analisados elétrons com energia cinética fixa E_{riv} . Dentro do intervalo de energia considerado, o livre caminho médio do elétron não varia muito e o termo de transporte $T(E)$ também pode ser considerado constante. Reescrevendo a eq. 1.19 em termos da densidade de estados da banda de valência, temos:

$$N_v(E_{riv} - h\nu) \propto \frac{I_{CFS}(h\nu)}{|P(h\nu)|^2 T(h\nu, E_{riv}) t(E_{riv})} \quad (1.20)$$

A eq. 1.20 descreve a distribuição de energia do espectro de fotoemissão operando em estado final⁸. Esta representa, independente de $h\nu$, a densidade de estados iniciais (estados de banda de valência) modulado pelo elemento de matriz P^2 e pelas funções transporte e escape.

1.4 Definição de uma Origem de Energia

Para efetuar a comparação de vários espectros devemos definir uma origem de energia única. Utilizaremos como origem o nível de Fermi. Nos experimentos de fotoemissão, para evitar efeitos de acúmulo de carga na amostra durante o processo de emissão, esta é mantida em contato elétrico com o analisador. No caso das amostras condutoras, ocorre um equilíbrio termodinâmico com o analisador e os dois níveis de Fermi alinham-se. A relação entre a energia cinética medida E_{kin} e a energia de ligação E_B , referida ao nível de Fermi comum, é dada pela seguinte relação;

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_{\text{espectrômetro}} \quad (1.21)$$

onde $\phi_{\text{espectrômetro}}$ é a função trabalho do analisador. Com essa escolha de escala de energia, a energia de ligação zero corresponde ao nível de Fermi E_F do espectrômetro. No metal, a posição do nível de Fermi E_F , é determinada no espectro de fotoemissão pelo corte abrupto observado na região de energia cinética alta. O corte à baixa energia determina a energia do nível de vácuo.

Conhecendo a posição do nível de Fermi podemos converter a escala de E_{kin} em uma escala de energia absoluta com respeito ao nível de Fermi, e dessa forma podemos comparar os espectros obtidos utilizando diversas fontes de luz.

No caso das amostras não condutoras, os níveis de Fermi da amostra e do analisador, mesmo em contato, diferem por:⁷

$$\Delta V = i_e \cdot R \quad (1.22)$$

onde i_e é a corrente dos fotoelétrons e R a resistência da amostra medida entre a superfície iluminada e o contato com o espectrômetro. Nessa situação, i_e é da ordem dos pA , ΔV é pequeno, e pode-se considerar que os níveis de Fermi estão alinhados.

Fixada à origem de energia, podemos obter os parâmetros de fotoemissão referidos a ela. Por exemplo, o corte na região de baixa energia do espectro corresponde a elétrons com energia cinética zero, a energia de ligação desses elétrons segundo a eq. (1.21), vale:

$$E_B^0 = h\nu - \phi \quad (1.23)$$

onde ϕ é a função trabalho do espectrômetro ϕ_{sp} ou a da amostra ϕ_{as} , dependendo de qual é a maior. Como $\phi = E_{vac} - E_F$ a eq. 1.23 pode ser reescrita como:

$$E_B^0 = h\nu - E_{vac} + E_F$$

Logo, conhecendo a posição do nível de Fermi podemos relacionar os diversos espectros.

1.4.1 – Definição de uma Origem de Energia para o Espectro de CFS - YS

Conforme vimos na seção 1.3, na fotoemissão operando em estado final, analisamos os elétrons com uma determinada energia cinética E_{riv} (energia de análise). Como estamos interessados em analisar elétrons que foram fotoemitidos, devemos escolher a energia de análise acima do nível de vácuo. Utiliza-se o espectro de fotoemissão convencional para determinar a posição do nível de vácuo referido ao nível de Fermi. A fig. 1.8, mostra qualitativamente como é feita essa escolha. A curva (b) representa o espectro de fotoemissão (EDC) convencional da banda de valência (a) utilizando energia de excitação $h\nu$. A curva (b) apresenta um corte abrupto devido ao nível de vácuo E_{vac} , a energia cinética dos elétrons nessa energia é igual a zero. Determinamos a posição do nível de vácuo, E_{vac} , pela extrapolação linear a zero dessa região; em seguida, escolhemos uma energia de análise acima de E_{vac} otimizando o número de contagens.

Na fig. 1.8 podemos notar que, variando a energia de excitação $h\nu$ modificamos a posição de todo o espectro de fotoemissão convencional relativo ao nível de Fermi E_F ; dessa observação, fica claro, que dos espectros de fotoemissão obtidos operando a fotoemissão em estado final, não é possível definir uma origem de energia. O nível de referência único para o espectro de fotoemissão em estado final é obtido relacionando este com o espectro de fotoemissão convencional.

A energia de análise E_{riv} do espectro de CFS-YS é escolhida como uma energia cinética E_{cc} no espectro de fotoemissão convencional, ou seja :

$$E_{riv} = E_{cc}$$

A definição de um nível absoluto para o espectro CFS-YS é obtida fazendo $E_{kin} = E_{riv}$ e substituindo na eq.1.21. No espectro de fotoemissão convencional a energia de análise corresponde a :

$$E_{riv} = h\nu - E_B - \phi \quad (1.24)$$

Referindo E_{riv} ao nível de Fermi, podemos referir todo o espectro. Para uma descrição quantitativa desse procedimento utilizaremos os nossos parâmetros experimentais. O espectro de fotoemissão convencional que utilizávamos para determinar E_{riv} era obtido com $h\nu = 6.02$ eV. A energia de análise escolhida, normalmente estava posicionada a 0.02 eV acima do nível de vácuo. Com base na fig. 1.8 podemos reescrever a eq. 1.24 da seguinte forma:

$$E_B - E_F = 6.02 \text{ eV} - E_{riv} - E_{vac} \quad (1.25)$$

A eq. 1.25 mostra que o elétron obtido com fóton de energia 6.02 eV e analisado a energia E_{riv} na fotoemissão em estado final, é o mesmo que o obtido na fotoemissão convencional usando $h\nu = 6.02 \text{ eV}$ e que dista do nível de vácuo de uma quantidade igual a E_{riv} . Dessa forma, para reescrever o espectro de CFS-YS numa escala de energia de ligação referida ao nível de Fermi, devemos deslocar todo o espectro da quantidade dada pela eq. 1.25. Neste trabalho, os valores E_{riv} e E_{vac} são determinados no espectro de fotoemissão convencional obtido utilizando energia de excitação igual a $h\nu = 6.02 \text{ eV}$.

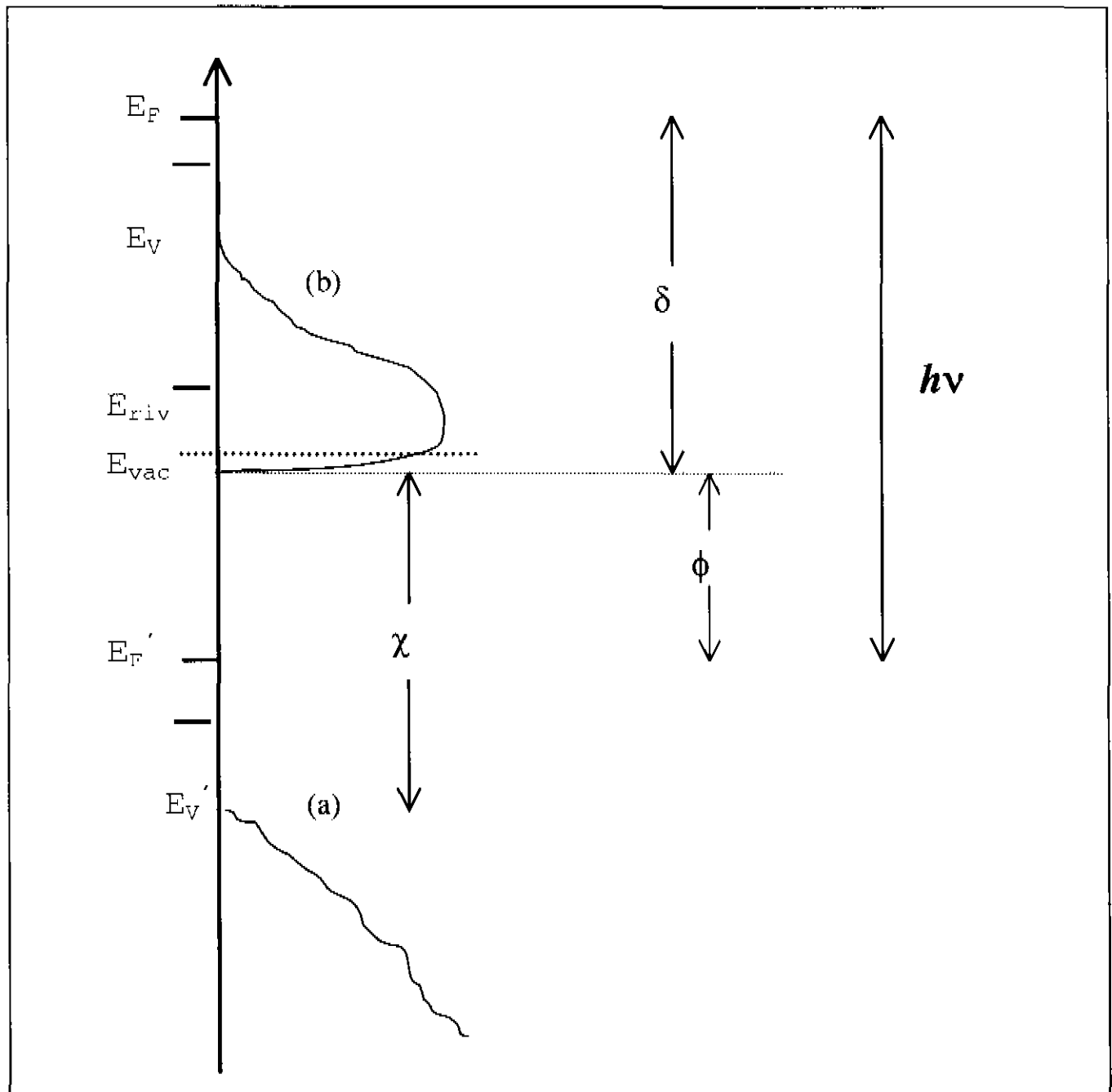


Figura 1.8: Esquema dos parâmetros característicos da fotoemissão. (a): densidade de estado da banda de valência, (b): espectro de fotoemissão convencional utilizando $h\nu$.

1.5 Regime de Banda de Valência e Regime de XPS

No modelo de três passos, consideramos transições ópticas com a conservação de k , consequência direta da simetria translacional dentro do volume do material. No caso de um material amorfo, não existe esse requerimento. Para o material cristalino, porém, não existe simetria de translação na direção normal à superfície. É muito importante considerar essa perda de simetria translacional quando os elétrons que contribuem para o sinal de fotoemissão estão localizados, devido ao livre caminho médio, próximo à superfície. Esses elétrons são fotoemitidos com energia E e descritos pela seguinte função de onda:

$$\varphi(\mathbf{r}) \approx e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel})} e^{i(\mathbf{k}_{\perp}^{(1)} - i\mathbf{k}_{\perp}^{(2)}) \cdot \mathbf{r}_{\perp}} = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} e^{\mathbf{k}_{\perp}^{(2)} \cdot \mathbf{r}_{\perp}}$$

onde $\mathbf{k}_{\parallel}$ é a componente paralela e $\mathbf{k}_{\perp}$ a componente perpendicular à superfície. A perda de simetria na direção perpendicular à superfície é introduzida no modelo de Berlund e Spicer considerando um estado final amortecido⁷. Esse estado amortecido é uma consequência do valor finito do livre caminho médio do elétron, c , é introduzido dentro dos cálculos adicionando uma componente imaginária $k_{\perp}^{(2)}$, a componente real $k_{\perp}^{(1)}$ do vetor $\mathbf{k}$, que é perpendicular à superfície. Quando $k_{\perp}^{(2)}$ for da ordem das dimensões da zona de Brillouin, a componente $k_{\perp}$ não é conservada, e o estado final deve ser considerado amortecido. Quando inserido dentro do elemento de matriz $\langle E_f(\mathbf{k}) | \mathbf{P} | E_i(\mathbf{k}) \rangle$ substitui a função δ que está relacionada com a conservação de k por uma distribuição Lorentziana⁴, na direção de $k_{\perp}$:

$$\Delta(k_{\perp}^i, k_{\perp}^f) = \frac{k_{\perp}^{(2)}}{\pi[(k_{\perp}^{(2)})^2 + (k_{\perp}^{f(1)} - k_{\perp}^{(1)})^2]} \quad (1.26)$$

A largura da distribuição Lorentziana é dada por $k_{\perp}^{(2)}$ que é o inverso do livre caminho médio na trajetória perpendicular à superfície⁴. Sendo θ o ângulo entre a direção de propagação do elétron e a direção perpendicular à superfície, temos:

$$k_{\perp}^{(2)} = \frac{1}{\lambda_e(E) \cos \theta} \quad (1.27)$$

O livre caminho médio do elétron λ_e está relacionado com o tempo de vida do elétron $\tau_e(E)$ através da seguinte equação⁴:

$$\lambda_e(E) = v_g \tau_e(E) \quad (1.28)$$

onde v_g é a velocidade de grupo do elétron, que pode ser escrita como o gradiente da energia $E(\mathbf{k})$.

$$\lambda_e(E) = |\nabla_{\mathbf{k}}(E(\mathbf{k}))| \tau_e(E) \quad (1.29)$$

Como resultado, vemos que λ_e não é mais função exclusivamente de E como apresentado no modelo de Berlund e Spicer, e apresenta uma dependência ao vetor $\mathbf{k}$ do estado fotoexcitado. Devido à dependência do fator de transporte T com $\mathbf{k}$, a aproximação feita de isotropia no modelo de Berlund e Spicer (seção 1.2.2) deve ser feita com cuidado, pois a anisotropia não permite a fatoração em três termos. O conceito de transporte anisotrópico torna-se importante quando devemos adotar estados de Bloch ao invés de ondas planas como estado final. Cada componente da onda será transmitida através da superfície sujeita à conservação da componente do vetor de onda paralelo à superfície.

Considerando as eqs. 1.27 e 1.29 obtém-se a relação entre $k_{\perp}^{(2)}$ e $\tau_e(E)$:

$$k_{\perp}^{(2)} = \frac{1}{\tau_e(E)} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|} \frac{1}{\cos\theta} \quad (1.30)$$

essa relação mostra a dependência de $k_{\perp}^{(2)}$ com a dispersão em energia do estado final.

Combinando a relaxação da regra de seleção para a componente perpendicular $k_{\perp}$ do vetor de onda $\mathbf{k}$ com a dispersão em energia do livre caminho médio dos elétrons, Feibelman e Eastman¹² dividiram a fotoemissão em três regimes:

- a) Para valores de livre caminho médio λ_e que são maiores que a dimensão típica da célula unitária, a eq. 1.26 torna-se um pico abrupto centrado ao redor da transição direta $\mathbf{k}^i = \mathbf{k}^f$ com uma dispersão em $k_{\perp}^{(2)}$ pequena, comparada com as dimensões da

zona de Brillouin (BZ). Nesse regime, o modelo de Berlund e Spicer⁵ na versão em que k é conservado, é uma boa aproximação e cobre um intervalo de energia que vai até aproximadamente 10 eV.

- b) Conforme o livre caminho médio do elétron λ_e aproxima-se do seu mínimo, $k_{\perp}^{(2)}$ representa uma fração razoável (até 20%) da zona de Brillouin, e a regra de seleção em k na direção perpendicular pode ser relaxada. Como realizamos a integração em todas as possíveis direções de k , as estruturas na EDC estão associadas à densidade de estado inicial. Esse regime, por razões históricas, é chamado regime de XPS (x-ray photoemission spectroscopy) e, conforme mostrado na fig. 1.9, inicia-se a 20 eV.
- c) Para elétrons com energia cinética acima de 200 eV o livre caminho médio aumenta novamente e $k_{\perp}^{(2)}$ diminui, outro efeito nesse caso assegura que podemos descrever o espectro de fotoemissão em termos do modelo. Para altas energias, a separação média δk no espaço- k dos estados finais decresce rapidamente com a energia. Segundo Grobman e colaboradores¹³ δk é dada por:

$$\delta k \geq \frac{k_{BZ}}{n(E)},$$

onde k_{BZ} é da dimensão da zona de Brillouin e $n(E)$ é o número de bandas para as quais existem estados com energia E e um dado $k_{\parallel}$ fixo. Para uma rede de Bravais fcc Grobman¹³ obteve a seguinte expressão para δk :

$$\delta k \propto \frac{1}{E} \frac{(2\pi)^3}{3a^3} \quad (1.31)$$

A dependência $(\delta k)^{-1}$ com a energia para o Silício está representada pela linha pontilhada na fig. 1.9. Considerando $E = 20$ eV, a separação média dos estados finais δk é da ordem $0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Considerando a eq. 1.27, o alargamento $k_{\perp}^{(2)}$ gerado pelo livre caminho médio $\lambda_e(E)$ finito é da ordem de $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ na componente perpendicular $k_{\perp}$. Para 1000 eV, δk é da ordem de $2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ comparada com o alargamento $k_{\perp}^{(2)} \approx 0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Nesse intervalo de energia podemos dizer que, devido ao alargamento causado pelo livre caminho médio limitado em um caso, e no outro caso

devido à pequena separação entre os estados finais, o requerimento de transições indiretas é facilmente satisfeito para qualquer escolha de E através da combinação da pouca liberdade em seleccionar $k_{\perp}$, e uma grande densidade de estados com energia E por toda a zona de Brillouin.

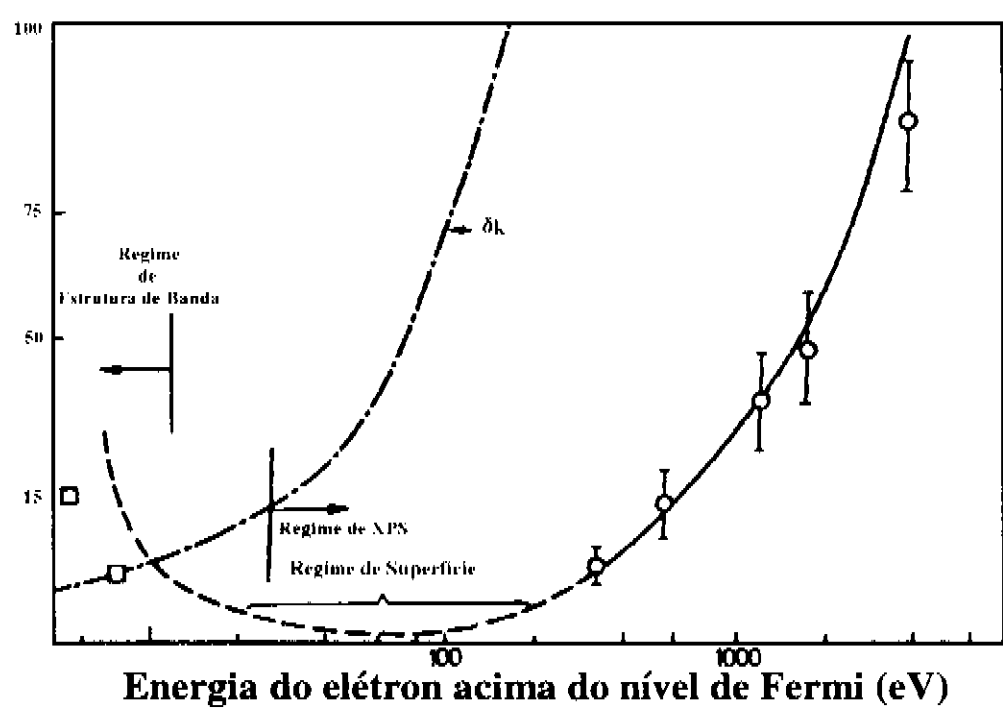


Figura 1.9: Comparação entre o livre caminho médio do elétron no Si e a separação entre os níveis δk (adaptado da ref. 13)

1.6 - Espectroscopia de Fotoemissão utilizando raio X (XPS)

Na seção 1.1, vimos quais são as informações que estamos interessados em obter dos espectros de fotoemissão obtidos nos regimes de estrutura de banda e de superfície. Nesta seção veremos quais são as informações relevantes para esse trabalho, que podemos obter dos espectros de fotoemissão no regime de XPS.

Devido à característica dos níveis de caroço como estado localizado, o espectro dos elétrons que são fotoionizados nesses níveis apresenta uma estrutura caracterizada por picos relativamente finos, comparados com a estrutura larga que caracteriza a estrutura de bandas. A fotoionização dos elétrons localizados nos níveis de caroço é obtida utilizando $h\nu$ na região de raio X.

A energia de ligação dos níveis de caroço são características de cada elemento. Dessa forma, podemos utilizar o espectro dos níveis de caroço para identificar a composição do material e o ambiente químico de um determinado elemento. No caso de uma interface, a comparação entre as posições dos níveis de caroço permite determinar, além da espessura do estrato, o valor da descontinuidade de banda. A forma da linha nos dá informações sobre a qualidade cristalina do sólido.

1.6.1 - Deslocamento Químico

O valor exato da energia de ligação dos níveis de caroço para um dado elemento depende do ambiente químico deste elemento. Quando analisamos um nível de caroço, estamos interessados na mudança da energia de ligação deste associada à mudança de ambiente químico do átomo. Esse deslocamento em energia é chamado deslocamento químico e pode ser descrito da seguinte forma: quando um elétron da vizinhança do cátion é removido a energia de repulsão dos elétrons do caroço deste diminui, e a energia de ligação aumenta. O oposto ocorre com os níveis de caroço do ânion.

A energia de ligação dos níveis de caroço depende da carga q da banda de valência. Considerando um modelo clássico simples, a distribuição dos elétrons de valência pode ser aproximada por uma casca esférica de raio r_v . O potencial dentro da esfera será constante e da ordem de q/r_v , onde q é a carga de valência. Se a carga varia de δq , a energia de ligação de todos os elétrons dentro da esfera variará de uma quantidade⁴:

$$\delta E_B = \frac{\delta q}{r_v} \quad (1.33)$$

O potencial de blindagem desloca os níveis de caroço com raio menor que r_v de uma quantidade igual a $\beta = 1/r_v$ por unidade de carga transferida δq . Em um sólido, a carga δq em um átomo é compensada pelas cargas iguais e de sinais opostos nos átomos vizinhos. A variação da carga total em um átomo A ligado a um átomo B é dada por⁴:

$$\delta q_A = \gamma_A \cdot f_i \quad (1.34)$$

onde γ_A é o número de coordenação do átomo A ($\gamma_{Si} = 4$) e f_i é a ionicidade da ligação. Esta é escrita em termos da diferença em eletronegatividade, X_A e X_B , dos dois átomos que formam a ligação:

$$f_i = 1 - e^{\left[\frac{-(X_A - X_B)^2}{4} \right]} \quad (1.35)$$

O deslocamento químico é aditivo, dois átomos B ligados ao átomo A geram o dobro do deslocamento químico. Substituindo a eq. 1.35 na eq. 1.34 a variação da carga total em um átomo A ligado a um átomo B é dada por:

$$\delta Q_A = \gamma_A \cdot \left(1 - e^{\left[\frac{-(X_A - X_B)^2}{4} \right]} \right) \quad (1.36)$$

Considerando a eletronegatividade dos elementos que iremos estudar, Hidrogênio $X_H = 2.1$, Silício $X_{Si} = 1.4$ e Carbono $X_C = 2.55$ (Philips)¹⁰, podemos fazer uma estimativa da variação da energia de ligação dos níveis de caroço do Si conforme introduzimos Carbono no filme. Para somente um átomo de carbono ligado ao Si o valor esperado é $\delta E_B \approx 0.6$ eV e no limite de 50% de Carbono, onde esperamos que o átomo de Silício esteja ligado a 4 de Carbono δE_B estimado é ≈ 2.4 eV. No caso da ligações Si-H o deslocamento varia de 0.13 eV quando temos somente um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de Si a no máximo 0.4 eV quando temos 3 átomos de hidrogenio.

1.6.2 - Determinação da espessura do filme crescido e da concentração relativa

Uma vez individualizadas as espécies químicas que constituem o material, a concentração relativa destas espécies pode ser determinada utilizando a intensidade das estruturas dos níveis de caroço associada a cada espécie. A intensidade da emissão para elétrons, proveniente de um nível de caroço de um elemento X, é dada por⁴:

$$I_x = n_x \sigma_x (h\nu) \lambda_e(E) A B f \quad (1.37)$$

onde n é o número de átomos do elemento por cm^3 , $\lambda_e(E)$ é o livre caminho médio do elétron com energia E, A é a área iluminada pelo feixe de energia E, B é um parâmetro associado ao analisador de elétrons, σ_x é a seção de choque do orbital eletrônico do elemento X para o fóton de energia E, e f o fluxo de fótons de energia E (fótons/ cm^3 -s). Reescrevendo a equação (1.37) como:

$$n_x = \frac{I}{\sigma_x \lambda_e A B f} \quad (1.38)$$

o denominador da eq. 1.38 é chamado fator de sensibilidade atômica (S_x) e encontra-se tabulado nos manuais do equipamento utilizado¹⁴. Para um material composto por dois elementos

diferentes podemos escrever:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \quad (1.39)$$

onde a razão entre o número de átomos de cada elemento, nos dá a concentração relativa desses elementos. Podemos generalizar⁴ para o caso da concentração relativa de um determinado elemento x num material composto por i elementos, a eq.1.39 como:

$$[C_x] = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \quad (1.40)$$

Além de individualizar os elementos químicos e a concentração relativa destes, a espectroscopia de raio X é um instrumento útil para determinar a espessura de filme depositado sobre um substrato. Como $\lambda_e \ll \lambda_{\text{fóton}}$, podemos considerar a iluminação e a taxa de excitação dos elétrons homogêneas dentro do sólido. Considerando que os elétrons fotoemitidos sem sofrer choque inelástico são gerados dentro de um disco de área x e profundidade d , o número total dos elétrons fotoemitidos é dado por:

$$\frac{I_A}{S_A} \propto \int_0^d e^{-x/\lambda_e} dx = \lambda_e (1 - e^{-d/\lambda_e}) \quad (1.41)$$

Em termos do espectro de XPS os parâmetros da eq. 1.41 são os seguintes: d é a espessura da camada de onde provém os elétrons fotoemitidos, I é a área do pico associado ao nível de caroço do elemento A obtido no espectro de XPS, e S_A é o fator de sensibilidade do nível de caroço em exame.

Para o substrato podemos escrever uma equação similar:

$$\frac{I_{\text{Sub}}}{S_{\text{Sub}}} \propto \int_d^{\infty} e^{-x/\lambda_e} dx = \lambda_e (1 - e^{-d/\lambda_e}) \quad (1.42)$$

Dividindo a (1.41) pela (1.42) obtemos a espessura em função de λ_e :

$$\frac{d}{\lambda_e} = \ln \left[\frac{I_A / S_A}{I_{Sub} / S_{Sub}} + 1 \right] \quad (1.43)$$

A eq. 1.43 é válida quando podemos supor que λ_e é o mesmo para os dois elementos. Podemos fazer esta aproximação quando os níveis dos caroços que estamos considerando distam no máximo algumas centenas de eV, esta imposição torna-se óbvia quando analisamos a fig. 1.4.

¹ H. Hertz: The effect of Ultraviolet light on an electrical discharge. Ann. Phys. (Leipzig) 31, 983-1000 (1887)

² J.J. Thompson: Cathode Rays. Phil. Mag. 44, 293 (1897)

³ A. Einstein: The production and transformation of light: A heuristic point of view. Ann. Phys. (Leipzig) 17, 132(1905)

⁴ M. Cardona and L. Ley in Topics in Applied Physics "Springer-Verlag" volume 27 (1979)

⁵ N. V. Smith CRC Critical Reviews in Solid State Sciences 21 64 (1979)

⁶ F. Wooten em "Optical Properties of Solids "Academic Press (1972)

⁷ M. Cardona and L. Ley in Topics in Applied Physics "Springer-Verlag" volume 56 (1984)

⁸ W.B. Jackson, S.M. Kelso, C.C Tsai, J.W. Allen and S.-J. Oh, Phys. Rev. B, 31, 5187 (1985)

⁹ M. Cardona and L. Ley in Topics in Applied Physics "Springer-Verlag" volume 26 (1978)

¹⁰ W. Mönch Semiconductor Surfaces and Interfaces Springer (1995)

¹¹ Berglund, C.N. and Spicer, W.E., Phys. Rev., 136 A 1030 (1964); A1044 (1964)

¹² P.J. Feibelman, D.E. Eastman: Phys. Rev. B, 10, 4932 (1974)

¹³ W.D. Grobman, D.E. Eastman, J.L. Freeouf: Phys. Rev. B 12, 4405 (1975)

¹⁴ J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobal e K. D. Bombem em "Handbook of X-Ray photoelectron Spectroscopy" edited by Jill Chatain. (Publicado por Perkin-Elmer Corporation) (1992)

2.1 Introdução

O parâmetro mais importante que pode ser controlado na interface de uma heterojunção é a diferença ΔE_g entre os gaps E_g^1 e E_g^2 dos dois materiais que a formam. A diferença $\Delta E_g = E_g^1 - E_g^2$ gera as descontinuidades de banda de valência ΔE_v e de condução ΔE_c . Esses parâmetros influenciam diretamente nas propriedades de transporte e óptica da heterojunção. *Como ΔE_g é compartilhado por ΔE_v e ΔE_c ?* A resposta dessa pergunta, é um dos problemas mais importantes na pesquisa de heterojunções¹.

Devido à grande influência da descontinuidade de banda no desenvolvimento de dispositivos, muitos trabalhos são realizados com a intenção de determinar este parâmetro. Uma grande variedade de técnicas experimentais é utilizada na sua determinação, essas técnicas, basicamente são divididas em três grupos: as que utilizam medidas ópticas, as que utilizam medidas de transporte e as que utilizam medidas de fotomissão. Nesse trabalho utilizamos medidas de fotoemissão para determinar ΔE_v ; uma descrição detalhada dos outros tipos de medidas é encontrada na ref. [1].

Como vimos no capítulo I, na espectroscopia de fotoemissão, dependendo do $h\nu$ de excitação utilizado, pode-se determinar diretamente a densidade de estados da banda de valência. Como a determinação da descontinuidade de banda de valência ΔE_v na interface de uma heterojunção depende da determinação da posição da borda da banda de valência de cada material relativa a um nível de referência, nesse trabalho, estamos interessados em medir, com a maior resolução possível, essa posição.

Nesse trabalho, trataremos de interfaces entre materiais amorfos e cristalinos. Como a posição e a dependência da energia dos estados eletrônicos associados a defeitos e a desordem, diferem, da dependência e da posição dos estados eletrônicos da banda de valência, utilizando espectroscopia de fotoemissão, é possível determinar a origem dos estados eletrônicos. Essa característica da espectroscopia de fotoemissão permite analisar interfaces entre materiais cristalinos e amorfos, objeto de estudo aqui, desde que os materiais amorfos apresentem uma baixa densidade de estados associada a desordem e defeitos. Caso contrário, esses estados que estão localizados próximo a borda da banda de valência, impedem a determinação correta da posição desta.

Conforme discutido anteriormente, as técnicas para a determinação de ΔE_V baseadas em medidas de fotoemissão divulgadas na literatura² são limitadas pelo livre caminho médio do elétron, ou seja, a espessura analisada do filme é da ordem de alguns angstroms. Fang³ mostrou que somente após 10 Å de espessura de filme, a banda de valência está completamente desenvolvida. Um dos objetivos pretendidos aqui foi o desenvolvimento de uma *nova versão* da fotoemissão para a determinação de descontinuidade de banda de valência ΔE_V . Essa *nova versão* da fotoemissão apresenta como vantagem a utilização de $h\nu$ de excitação no intervalo de 3 a 6 eV. Para essas energias de fóton, o livre caminho médio dos elétrons fotoexcitados é da ordem de 40 Å, muito maior que o livre caminho médio de 6 Å, quando a determinação de ΔE_V é realizada utilizando o UPS⁴ convencional com energia $h\nu$ de excitação de 21.2 eV.

A fim de ter uma compreensão do problema do alinhamento de banda na interface utilizaremos o modelo teórico de transferência de carga desenvolvido por J.Tersoff. Esse modelo tem a vantagem de ter sido muito usado, e, portanto, existem numerosos dados teóricos calculados baseados nessa teoria^{5,6}.

Nesse capítulo, discutiremos o procedimento para a determinação experimental da descontinuidade de banda de valência utilizando a espectroscopia de fotoemissão e um modelo teórico permitirá entender o fenômeno do alinhamento das bandas na interface.

2.2 Modelo Teórico do Alinhamento para a Descrição do Alinhamento de Bandas na Interface.

Diversos modelos podem ser utilizados na descrição do alinhamento de bandas na interface⁷. Para a discussão dos nossos resultados utilizaremos o modelo descrito por J.Tersoff, que considera transferência de carga e formação de dipolos na interface.

Tersoff⁷ sugere que nos semicondutores existe uma energia E_N (E_N é chamada nível de neutralidade) que apresenta as mesmas características do nível de Fermi, E_F , nos metais. Quando dois materiais colocados em contato têm o mesmo E_N , ou seja, nível de neutralidade, não ocorre transferência de carga. Se, ao contrário, os dois níveis não são alinhados, o semicondutor com nível de neutralidade E_N mais baixo é mais eletronegativo que o outro, e teremos transferência de carga. Uma descontinuidade inicial no nível de neutralidade ΔE_N entre os dois semicondutores que formam a heterojunção, cria um dipolo que blinda ΔE_N , reduzindo-o. Um dos objetivos do

trabalho é determinar se o dipolo formado na interface, no caso das heterojunções que estudamos, afeta o alinhamento das bandas.

Ao utilizar o conceito de nível de neutralidade, o modelo de Tersoff, introduz um nível de

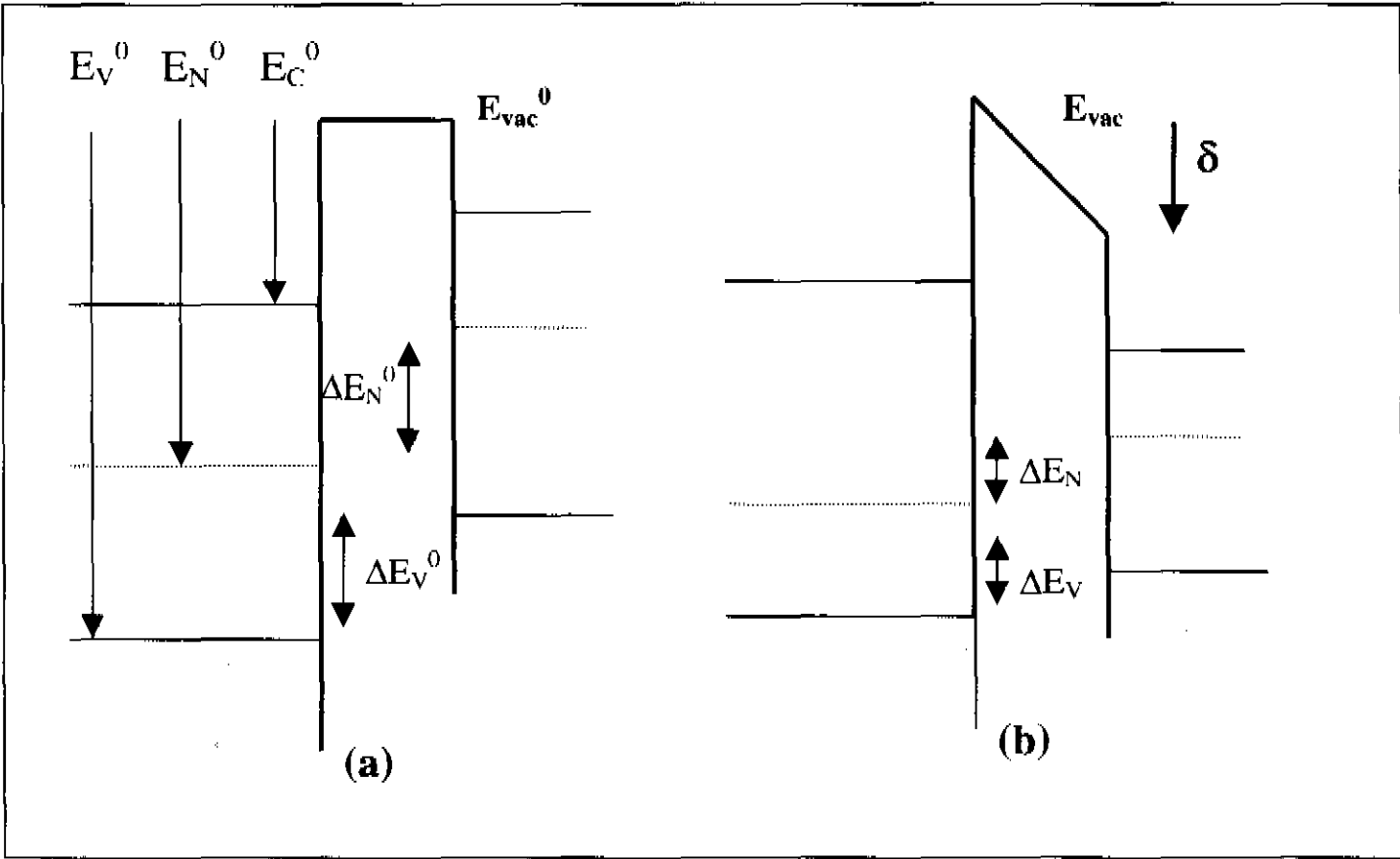


Figura 2.1 : (a) Estrutura eletrônica de dois semicondutores que não interagem. E_N^0 é o nível de neutralidade, E_V^0 a borda da banda de valência e E_C^0 a borda da banda de condução, todos os parâmetros são relativos ao nível de vácuo. ΔE_N^0 é a descontinuidade no nível de neutralidade e ΔE_V^0 é a descontinuidade de banda de valência, ambas antes da formação da interface (b) mesmo que o anterior após a formação da interface

referência que não depende das características da superfície e sim do volume. Consideraremos dois casos: um onde não existe formação de dipolo na interface e a descontinuidade de banda valência é a chamada descontinuidade natural; e outro onde existe a formação de dipolo na interface. A fig. 2.1 mostra a influência do dipolo no alinhamento de banda. Na parte (a) da fig. 2.1 é mostrado o esquema da estrutura eletrônica das superfícies dos materiais antes de formar a interface. E_N^0 é o nível de neutralidade relativo ao nível de vácuo E_{vac} , ΔE_N^0 é a descontinuidade entre o nível de neutralidade dos dois materiais e ΔE_V^0 é a descontinuidade de banda de valência natural. Na parte (b) da fig.2.1 temos os mesmos parâmetros definidos para a interface depois que os materiais passaram a interagir formando um dipolo na interface.

O sobrescrito **0** indica que as quantidades que estamos calculando são referidas ao nível

de vácuo, o sobrescrito **N** significa que a quantidade é referida ao nível de neutralidade.

A descontinuidade de banda na interface formada pelos semicondutores A e B, supondo que não ocorre a formação de dipolo na interface, é dada por:

$$\Delta E_V = E_V(B) - E_V(A) \quad (2.1)$$

Essa é chamada a descontinuidade natural obtida pela diferença da posição das bordas das bandas de valência de dois materiais que não interagem, ou quando após formada a interface não ocorre um rearranjo de cargas e a formação de dipolo.

Considerando a fig. 2.1(a) podemos reescrever a eq.(2.1) da seguinte forma:

$$\Delta E_V \Rightarrow \Delta E_V^0 \quad (2.2)$$

onde $\Delta E_V^0 \equiv E_V^0(B) - E_V^0(A)$. Para a interface onde não ocorre formação de dipolo, o valor a descontinuidade de banda de valência ΔE_V é a mesma antes e depois da formação da interface.

Se existe diferença entre os dois níveis de neutralidade, com a formação da interface ocorre uma transferência de carga que gera um dipolo δ . Esse dipolo é linearmente proporcional à diferença² entre os dois níveis de neutralidade. A fig.2.1(b) mostra o esquema do alinhamento da interface quando temos a presença do dipolo. Podemos descreve-lo por¹:

$$\delta = \alpha [E_N(B) - E_N(A)] \quad (2.3)$$

onde α é a suscetibilidade, associada à constante dielétrica pela relação $\alpha = \epsilon - 1$. A diferença no nível de neutralidade na interface,

$$\Delta E_N = E_N(B) - E_N(A) \quad (2.4)$$

na presença do dipolo, torna-se :

$$\Delta E_N = \Delta E_N^0 + \delta = \Delta E_N^0 - \alpha \Delta E_N \quad (2.5)$$

Da eq. 2.5 e utilizando $\alpha = \varepsilon - 1$ obtém-se,

$$\Delta E_N = \frac{\Delta E_N^0}{\varepsilon} \quad (2.6)$$

A diferença inicial entre os níveis de neutralidade é reduzida de um fator ε devido à transferência de carga que ocorre ao formar a interface. A eq. 2.3 para o dipolo δ pode ser reescrita como:

$$\delta = -\frac{\alpha}{1-\alpha} \Delta E_N^0 \quad (2.7)$$

E_N^0 depende da escolha da superfície de referência e, portanto, também o dipolo.

Estamos interessados na descontinuidade de banda de valência ΔE_V . Tomando como referência o nível de vácuo, podemos escrever ΔE_V como:

$$\Delta E_V = \Delta E_V^0 + \delta \quad (2.8)$$

Ao invés de considerar a descontinuidade de banda referida ao nível de vácuo, é conveniente referi-la ao nível de neutralidade E_N ; referir a borda da banda de valência E_V a E_N . Dessa forma, mesmo que E_V^0 e E_N^0 sejam dependentes da superfície, a diferença $E_V^N = E_V^0 - E_N^0$ é uma quantidade de volume e não apresenta dependência com a superfície de referência. A eq.2.8 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Delta E_V = \frac{\alpha}{1+\alpha} \Delta E_V^N + \frac{1}{1+\alpha} \Delta E_V^0 \quad (2.9)$$

Existem dois limites importantes nessa equação: no caso de um metal, $\varepsilon \rightarrow \infty$ e a eq.2.9 para o alinhamento torna-se:

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \Delta E_V = \Delta E_V^N \quad (2.10)$$

o que equivale a alinhar os níveis de neutralidade ($\Delta E_N = 0$). No limite contrário, o caso de um isolante perfeito ($\alpha = 0$), a descontinuidade de banda de valência assume o valor da diferença entre as energias dos máximos das bandas de valência dos dois isolantes referidas ao nível de vácuo antes da formação da interface:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \Delta E_V = \Delta E_V^0 \quad (2.11)$$

Para a interface formada por dois semicondutores¹ pode-se definir um nível de referimento para cada material de forma que o alinhamento destes na interface gere o alinhamento de bandas. A definição do nível de referência E_{ref} sugerida por J. Tersoff é:

$$E_{\text{ref}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} E_N + \frac{1}{1 + \alpha} E_0 \quad (2.12)$$

O valor de ΔE_V é obtido (eq. 2.9) impondo o alinhamento de E_{ref} ($\Delta E_{\text{ref}} = 0$).

Para semicondutores do grupo IV $\epsilon \approx 10$, e a eq. 2.9 torna-se:

$$\Delta E_V = \frac{9}{10} \Delta E_V^N + \frac{1}{10} \Delta E_V^0 \quad (2.13)$$

Considerando a eq.2.13 como uma média ponderada^{*} dos limites apresentados nas equações eq. 2.10 e a eq. 2.11, o alinhamento neste caso corresponde a 90% do alinhamento do nível de neutralidade e somente 10% ao alinhamento natural, que é uma grandeza definida na superfície livre de cada semiconductor que forma a interface. Podemos dizer que, nesse caso, o alinhamento depende quase exclusivamente da propriedade de volume e não do tipo de superfície que determina o nível de vácuo.

No caso geral da descontinuidade entre dois semicondutores podemos escrever:

$$\Delta E_V \cong \Delta E_V^N \quad (2.14)$$

e a determinação teórica da descontinuidade ΔE_V reduz-se ao cálculo do nível de neutralidade E_N do sólido⁷.

^{*} Média onde os pesos de cada quantidade entram em jogo.

2.2.1 Cálculo do Nível de Neutralidade

A idéia central do modelo de Tersoff⁸, discutido na seção 2.2, é que o alinhamento das bandas é causado pela presença de uma camada de dipolo na junção. A formação dessa camada de dipolos está associada à presença de estados de interface, que estão localizados dentro do *gap* dos materiais. Caso os estados eletrônicos de banda de valência ou de condução de um dos dois semicondutores, sobreponha-se energeticamente aos estados dentro do *gap* do outro semicondutor, a função de onda estende-se dentro da banda proibida com um decaimento exponencial; ocorre a transferência de carga e temos a formação do dipolo. Para uma dada interface, existe somente um único alinhamento que blindar o dipolo, aquele que corresponda ao alinhamento do nível de neutralidade.

Alinhando o nível de neutralidade E_N dos dois semicondutores, as cargas induzidas na banda proibida cancelam-se resultando em um dipolo nulo. No caso mais geral E_N não está localizado no centro do *gap*, porém coincide com a energia que um estado dentro do *gap* muda do caráter essencialmente de banda de condução para o caráter de banda de valência. E_N é o nível pelo qual o caráter do estado passa do tipo ligante para o tipo anti-ligante. É importante notar que essa definição não depende da periodicidade. A neutralidade de carga ocorre quando a banda de valência está completamente cheia e a de condução vazia; isso vale para os estados dentro do *gap*.

Harrison e Tersoff⁹ mostraram que E_N , no caso dos semicondutores tetraédricos, é a energia do orbital hibridizado sp^3 (a energia da ligação pendente). Quando formamos uma interface, as ligações pendentes de cada superfície formam a ligação entre os dois materiais. A contribuição dessas ligações transferência de carga através da superfície é dada por:

$$\Delta q = \frac{\Delta E_{db}/2}{\sqrt{\left(\Delta E_{db}/2\right)^2 + V^2}} \quad (2.15)$$

onde ΔE_{db} é a diferença entre dois níveis energéticos das ligações pendentes e V é o acoplamento covalente. Segundo o modelo de Tersoff⁸, Δq será blindado (ϵ grande). Como ocorre a blindagem, podemos escrever que $\Delta q = 0$, o que implica em $\Delta E_{db} = 0$ isto é, as ligações pendentes alinham-se. O nível de neutralidade pode ser identificado como E_{db}

$$E_N = E_{db} \quad (2.16)$$

Conhecendo esse nível de neutralidade e a posição da borda da banda de valência referida a ele, podemos calcular ΔE_V .

Toda a teoria analisada nesse capítulo está baseada na dependência do alinhamento somente com a ligação química de cada material, dessa forma, ela é perfeitamente válida para heterojunções de materiais amorfos. A vantagem de estudar interfaces entre materiais amorfos é evitar o problema da necessidade de casamento de parâmetro de rede entre os elementos que constituem a heterojunção. Essa condição é necessária para heterojunções cristalinas, de forma a obter uma baixa densidade de defeitos associados à formação de interface. A ausência dessa restrição permite estudar heterojunções formada por materiais com grande diferença de eletronegatividade tais como Si/C. Na tabela 2.1 temos os valores de ΔE_V para várias heterojunções calculadas por J. Robertson¹⁰, utilizando o modelo de Tersoff⁸ $\Delta E_V^{\text{Tersoff}}$ e também supondo ΔE_V como alinhamento natural ΔE_V^{nat} .

	Si	SiC	C(sp ³)	C(sp ²)
E_V (eV)	-9.35	-12.01	-14.4	≈ -1.2
E_N (eV)	0.35	1.2	1.9	$\frac{1}{2} E_g$
E_g (eV)	1.1	2.35	5.5	≈ 2
ΔE_V^{nat} (eV)		2.65	4.8	2.6
$\Delta E_V^{\text{Tersoff}}$ (eV)		0.85	1.6	≈ 0.6

Tabela 2.1: E_V borda da banda de valência referida ao nível de vácuo E_{vac} . E_N posição do nível de neutralidade, E_g gap. Valores para a descontinuidade de banda de valência para interfaces com c-Si, natural ΔE_V^{nat} e levando em consideração o dipolo formado na interface $\Delta E_V^{\text{Tersoff}}$

Os resultados da tabela 2.1 mostram, que, considerando a formação de dipolo na interface, os valores obtidos para ΔE_V diferem notoriamente dos valores obtidos quando a formação de dipolo não é considerada. Esses valores serão comparados com os valores que determinamos neste trabalho. Conforme reportado por Bittencourt e Alvarez¹¹, na literatura existem poucas informações sobre essas interfaces, sendo único o trabalho que realizamos na interface a-Si_{1-x}C_x/c-Si e c-SiC/c-Si.

2.3 Determinação Experimental da Descontinuidade de Banda de Valência

Utiliza-se a espectroscopia de fotoemissão na determinação de ΔE_V , pois essa técnica permite determinação da densidade de estados eletrônicos de banda de valência. Utilizando a fotoemissão obtém-se a posição da borda da banda de valência; para determiná-la, utilizaremos como referência a energia de Fermi da amostra alinhado ao nível de Fermi do analisador^{*12}.

2.3.1 Medidas de XPS

A fig. 2.2 mostra o esquema do alinhamento de bandas na interface. Os níveis de energia são referidos ao nível de Fermi.

Para determinar a descontinuidade de banda de valência na interface, formada pelos materiais 1 e 2 utilizando o espectro de XPS, primeiro medimos a separação entre um determinado nível de caroço (E_{cl}^1) e a borda da banda de valência E_V^1 , no material 1. Na fig.2.2, esse passo é associado à medida (a). Determinada a separação ($E_{cl}^1 - E_V^1$), deposita-se sobre a superfície do filme (1), um filme fino do material 2. A espessura do material 2 deve ser tal que permita a contribuição de fotoelétrons dos dois materiais ao espectro de fotoemissão. Nessa interface realizamos a medida (b), onde determinamos a separação entre os níveis de caroço E_{cl}^1 e E_{cl}^2 . O nível E_{cl}^2 é o nível utilizado para determinar a distância ($E_{cl}^2 - E_V^2$) em um filme espesso do material 2; medida (c). A espessura do material 2 quando realizamos a medida (c) é tal que não temos contribuição dos fotoelétrons do material 1 no espectro de fotoemissão. Supondo que a separação entre o nível de caroço E_{cl}^1 e a borda da banda de valência E_V^1 permaneça inalterada em ambos os materiais após a formação da interface, o valor da descontinuidade de banda de valência, seguindo a fig. 2.2, é dado por:

$$\Delta E_{V(1,2)} = (E_{cl}^1 - E_V^1) - (E_{cl}^2 - E_V^2) + (E_{cl}^2 - E_{cl}^1) \quad (2.17)$$

*É uma prática difundida a de referir-se ao potencial químico de um semicondutor como o *nível de Fermi*, uma terminologia que leva a discussões circulares. Como o potencial químico geralmente está localizado dentro do gap de energia, não existe nível cuja energia corresponda ao *nível de Fermi* (ao contrário do que ocorre no caso do metal). Logo, a definição de *nível de Fermi* (como a energia abaixo da qual os níveis estão ocupados e acima estão desocupados, considerando o estado fundamental do metal) não especifica uma única energia no caso de um semicondutor: qualquer energia no gap separa os níveis ocupados dos níveis não ocupados. O termo *nível de Fermi* deve ser considerado simplesmente como sinônimo de *potencial químico*, no contexto da teoria de semicondutores.¹²

Esse procedimento apresenta algumas limitações: a) determinação da posição da borda da banda de valência E_V , devido à baixa resolução experimental do XPS (ver apêndice A) a determinação de E_V não é muito acurada, b) necessidade de análise de 3 superfícies diferentes;

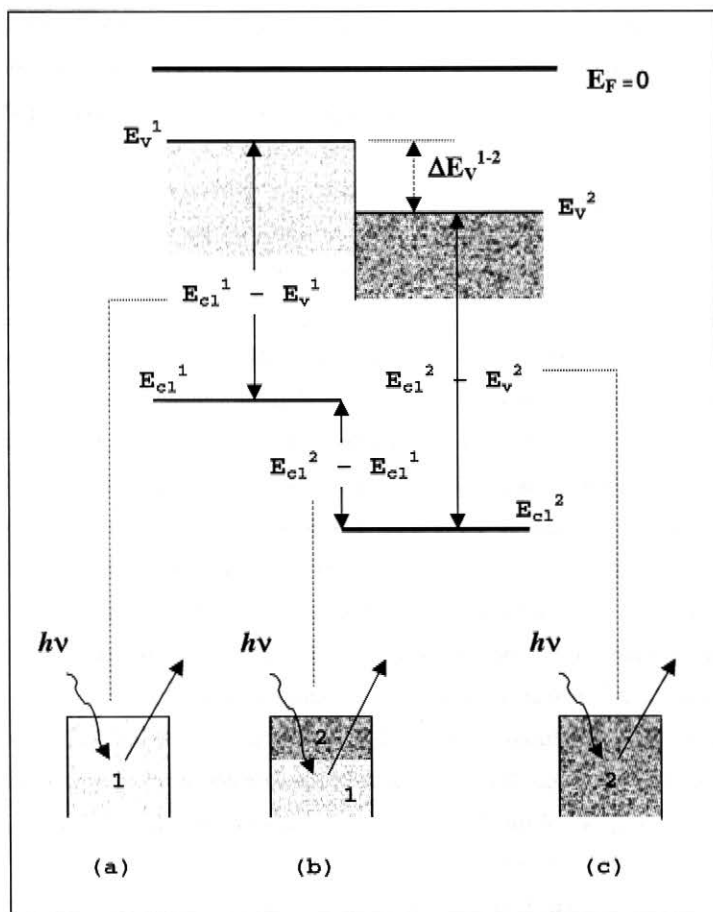


Figura 2.2 : Esquema do diagrama de energia de banda próximo da interface.

estamos realizando duas medidas em cada uma delas, num total de seis medidas; cada uma destas introduz uma indeterminação em ΔE_V . A indeterminação de tal procedimento é grande e no caso de medidas de descontinuidade da ordem de décimos de eV, o erro tornaria-se grande.

2.3.2 Medidas de UPS

Nesse procedimento, o valor da descontinuidade de banda ΔE_V é obtido com maior precisão que no procedimento anterior, pois o UPS apresenta maior resolução que o XPS. Utiliza-se duas medidas de UPS; a primeira no substrato antes do crescimento do filme, onde se determina a posição da borda da banda de valência referida ao nível de Fermi E_V^{sub} . Após determinada a posição da borda da banda do substrato, deposita-se um filme sobre essa superfície cuja espessura d deve ser da ordem de ≈ 3 vezes a espessura do livre caminho médio λ_{el} de forma a permitir a determinação da borda da banda E_V^{film} do filme sem a contribuição de fotoelétrons provenientes do substrato:

$$\Delta E_V = E_V^{\text{sub}} - E_V^{\text{film}} \quad (2.18)$$

Na seção 2.1 vimos que essa é a descontinuidade natural. Para determinar a descontinuidade real devemos adicionar um termo β que leva em consideração o efeito do rearranjo das cargas na formação da interface que provoca o entortamento das bandas de valência, e causa o deslocamento dos níveis de energia com respeito a E_F . Considerando o termo β , ΔE_V é dado por:

$$\Delta E_V = E_V^{\text{sub}} - (E_V^{\text{film}} - \beta)$$

onde β é o deslocamento da posição da borda da banda de valência do substrato devido ao “entortamento” da banda. β pode ser determinado seguindo o deslocamento de um nível de caroço do substrato. O entortamento das bandas translada rigidamente, todos os níveis eletrônicos do sólido em relação a E_F . Como depositamos um filme cuja espessura é aproximadamente 12 Å, o deslocamento do nível de caroço pode ser monitorado utilizando um $h\nu$ da ordem de 1480 eV. Utilizando esse $h\nu$, o livre caminho médio do elétron é da ordem de 30 Å, isto permite que tenhamos a contribuição dos elétrons provenientes do substrato ao espectro de XPS da interface.

A limitação desse método está na determinação da posição da borda da banda E_V . Embora o UPS apresente maior resolução que o XPS na determinação de E_V , esta técnica tem muita

sensibilidade à superfície, que apresenta muitos estados associados à desordem e defeitos. Como estes estados estendem-se desde o nível de Fermi até a borda da banda de valência, alargando o andamento da curva de emissão próximo à borda da banda de valência E_V , dificultam a determinação da posição (E_V) desta.

2.3.3 Medida Direta – LEYS-CFS : Uma Nova Proposta !

Como vimos, nos métodos descritos nas seções 2.3.1 e 2.3.2 para a determinação de ΔE_V , é necessário efetuar diversas medidas (XPS e UPS) em diversas amostras (substrato, interface e filme espesso), o que gera uma propagação de erros. A técnica que passamos a descrever permite a determinação de ΔE_V de uma forma direta. A proposta dessa técnica é determinar as bordas da banda de valência de ambos os materiais no mesmo espectro. Para realizar essa medida, a contribuição dos elétrons provenientes do substrato e do filme devem ser comparáveis, e para que isso ocorra, a espessura do filme deve ser menor que o livre caminho médio dos elétrons λ_e .

Dois fatores devem ser levados em conta ao especificar qual deve ser a espessura do filme que constitui a heterojunção: primeiro, a região efetiva que caracteriza a interface deve ser pequena comparada ao λ_e , de modo que o esquema de banda plana seja uma aproximação correta. Outro fator que deve ser considerado, é o efeito da espessura do filme no valor de ΔE_V : foi obtido experimentalmente³ que a espessura média a partir da qual a posição da borda da banda de valência E_V não depende da espessura do filme é de aproximadamente 5 a 8 Å.

A escolha do $h\nu$ deve ser tal que estejamos no regime de DOS, pois a convolução com os estados de banda de condução impede a determinação da posição correta da borda da banda de valência E_V .

Considerando uma heterojunção que tem as características descritas acima, e utilizando uma fonte de luz que permite a determinação com boa resolução da banda de valência (UPS ou luz Sincroton), é possível individualizar contemporaneamente a borda da banda de valência do substrato e do filme no mesmo espectro. Para valores menores de $\Delta E_V \leq 1$ eV, torna-se difícil individualizar a dupla borda. A dificuldade nessa determinação reside da necessidade de maior resolução e sensibilidade na determinação de E_V . Melhorar a resolução significa fechar fendas e diretamente diminuir a intensidade do sinal medido; a única forma de contornar esse problema é aumentar o número de elétrons que contribuem para o nosso espectro, ou seja, aumentar a

espessura da camada analisada.

Analisando a curva do livre caminho médio mostrada na fig.1-4, podemos notar que a única forma efetiva de aumentar a espessura do filme para análise é diminuir a energia do fóton de excitação. Porém, conforme vimos na seção 1.2, para transições com $h\nu < 20$ eV estamos no regime de JDOS, onde é muito difícil a individualização da posição da borda da banda de valência E_V devido à convolução de estados da banda de valência com os estados da banda de condução.

A proposta desse trabalho, para eliminar o problema da convolução dos estados da banda de condução com os estados da banda de valência é operar a fotoemissão em estado final (CFS-YS). Dessa forma, a determinação da descontinuidade pode ser realizada utilizando $h\nu$ de baixa energia, e, no espectro de fotoemissão, temos somente a densidade de estados da banda de valência. A fig. 2.3 mostra o esquema do procedimento para a determinação da descontinuidade de banda ΔE_V . A fig.2.3 (a) mostra o alinhamento de bandas do material 1 e do material 2 na interface. Considerando que a camada do estrato da heterojunção tenha uma espessura tal que a contribuição do número de elétrons do material 1 e do material 2 seja o mesmo, utilizando $h\nu$'s de baixa energia, a espessura do estrato pode ser da ordem de 20 Å, ou seja, ≈ 5 vezes maior que a utilizada para a determinação de ΔE_V utilizando UPS. O esquema do espectro de CFS-YS da heterojunção é mostrado na fig.2.3 b), o perfil da curva que representa o espectro é formado por duas regiões lineares cujas inclinações são diferentes. A região A do espectro é gerada pelos elétrons que são fotoemitidos do material 1; nessa região, determinamos a borda da banda de valência do material E_V^1 . A região B do espectro é formada pela soma dos fotoelétrons do material 1 com os fotoelétrons do material 2, o ponto onde existe a mudança da pendente da curva e região A determina a borda da banda de valência do material 2, E_V^2 . A descontinuidade da banda de valência ΔE_V é determinada diretamente por $E_V^2 - E_V^1$.

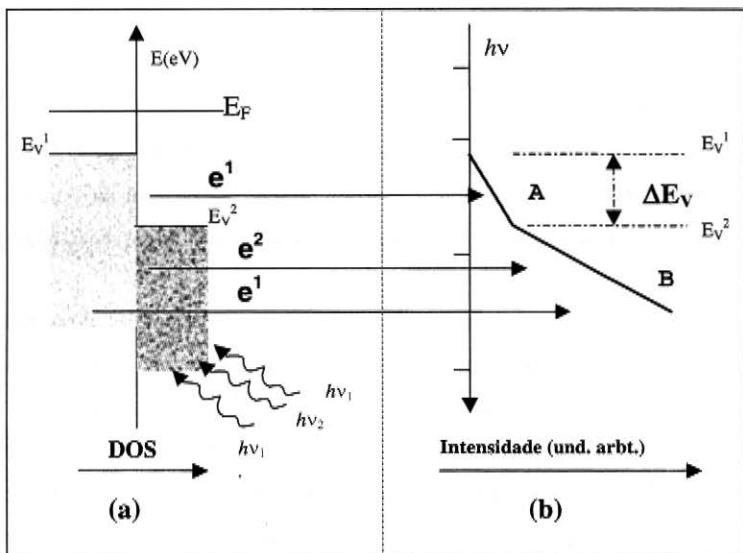


Figura 2.3 Diagrama do procedimento para obter ΔE_V de forma direta

Utilizando essa técnica, a determinação da descontinuidade de banda de valência é realizada considerando o espectro de uma única heterojunção, cujo epistrato pode ser da ordem de 20 Å, o que elimina o problema da variação de ΔE_V com a espessura da camada, pois para essa espessura não existe mais variação, a banda de valência já está completamente desenvolvida.

2.4 Resumo

A nossa proposta é utilizar elétrons com baixa energia cinética associada a técnica de CFS-YS para determinar a descontinuidade de banda de valência. Chamaremos essa versão de fotoemissão de LEYS-CFS (*Low Energy Yield Spectroscopy- Constant Final State*). No apêndice A, seção A.6, temos a comparação do intervalo dinâmico dessa nova versão de fotoemissão com o do UPS convencional; estes, diferem em 5 ordens de grandeza na intensidade do sinal medido, o que demonstra a potência do método, não somente para a determinação da descontinuidade de banda como para a análise de estados próximos à borda da banda de valência.

-
- ¹ G. Margaritondo and P. Perfetti, in *Heterojunction Band Discontinuities: Physics and Devices Applications*, editado por F. Capasso and G. Margaritondo (North-Holland, New York, (1987))
- ² R.S. List and W.E. Spicer *J. Vac. Sci. Technol. B* 4 1228 (1988) e as referências citadas
- ³ R.C. Fang and L.Ley *Phys. Rev. B* 40 3819 (1989)
- ⁴ J. P. Landesman, J. C. garcia, J. Massies, P. Maurel, G. Jezequel, J. P. Hirtz and P. Alnot *Appl. Phys. Lett.* 60 1241 (1992)
- ⁵ C. Van de Walle and L.H. Yang *J. Vac. Technol. B* 13 1635 (1995)
- ⁶ J. Robertson *Journal of Non-Crystalline Solids* 97&98 863-866 (1987)
- ⁷ Tersoff J. in *Band Discontinuities Physics and Devices Applications* edited by Capasso F. and Margaritondo G. in *Heterojunctions*. (North-Holland, New York, (1987))
- ⁸ J. Tersoff *Phys. Rev. B* 30 4874 (1985)
- ⁹ W. Harrison and J. Tersoff *J. Vac. Sci. & Technol B* 4 1068 (1986)
- ¹⁰ J. Robertson *J. of Non-Crystalline Solids* 97&98 863-866 (1987)
- ¹¹ C. Bittencourt and F. Alvarez em “*Properties of Amorphous Silicon and its alloys*” edited by Tim Searle, University of Sheffield, UK – The Institution of Electrical Engineers – EMIS Datareviews Series (1998) (no prelo)

Apresentação e Discussão dos Dados

Análise dos Estados Eletrônicos do c-Si

por Espectroscopia de Elétrons

Capítulo III : Análise dos Estados Eletrônicos do Si cristalino por Espectroscopia de Fotoemissão

3.0 – Considerações Gerais

As descontinuidades de banda de valência que serão determinadas aparecem na formação das interfaces entre o substrato de c-Si(100) e os variados estratos de a-Si_{1-x}C_x e c-SiC. Como o substrato de Si é um dos elementos presentes em todas as heterojunções, esse capítulo será dedicado ao estudo desse material. O primeiro passo na determinação da descontinuidade de banda de valência é localizar a posição do seu topo, E_V . Para determinar a posição de E_V é necessário identificar a origem dos estados próximos à borda da banda de valência, a fim de determinar se esses estados são originados pelos defeitos de superfície ou são estados associados ao volume.

A origem de estados eletrônicos de superfície pode ser entendida de uma forma qualitativa dentro da aproximação de elétrons fortemente ligados. Para um átomo de superfície, uma ou mais ligações foram totalmente perdidas (ligação pendente), introduzindo estados no hiato eletrônico do material. De forma geral, quanto mais forte a perturbação causada pela superfície, maior o desvio do nível de superfície das bandas eletrônicas de volume. Dependendo da posição relativa ao nível de Fermi, os estados de superfície são neutros ou carregados. Os estados carregados implicam na formação de uma camada de *depleção* abaixo da superfície, de forma a verificar a neutralidade de carga na superfície ocorre um entortamento das bandas de valência e condução. A extensão deste entortamento está ligada ao nível de dopagem. Os estados de superfície são os responsáveis pela localização do nível de Fermi na superfície⁴. Como o nível de Fermi deve ser constante por toda a amostra, a fixação deste na superfície leva a uma transferência de carga e ao entortamento das bandas, de forma a estas serem compatíveis com a fixação de E_F na superfície e E_F no volume.

A fig. 3.1 mostra o diagrama de densidade de estados de um substrato de silício levemente dopado tipo n, onde vemos os parâmetros característicos da fotoemissão. A densidade de estados é decomposta em estados associados ao volume (*extended states*) e à superfície (*surface states*), e são mostrados separadamente. A estrutura eletrônica associada a cada um deles é diferente. A principal origem dessa diferença é a redução na simetria do cristal na superfície; as funções de onda associadas à superfície de um sólido diferem daquelas de volume devido à

redução na coordenação dos átomos de superfície. Além disso, tanto as funções de onda como o arranjo dos átomos de superfície diferem dos de volume, devido as relaxações e reconstruções que ocorrem na superfície.

Na fig.3.1 a densidade de estados estendidos é mostrada em três regiões diferentes: na superfície, no meio da camada de depleção e no volume. A densidade de estados associados a estados de superfície está desenhada deslocada à direita. O limiar de emissão da superfície é I_s e a eletroafinidade é χ_s . Essas quantidades que são propriedades da superfície e não estão relacionadas com as correspondentes de volume I_v e χ_v , são as quantidades I_s e χ_s que governam a química da superfície. Ao contrário, a função trabalho ϕ e o gap são parâmetros associados ao volume. Utilizando espectroscopia de fotoemissão e amostras quase intrínsecas (L_{sc} deve ser muito maior que o livre caminho médio do elétron λ_e), podemos medir diretamente a densidade de estados estendidos na região da superfície ($Z=0$) deconvoluída da densidade de estados associada aos estados de superfície. O principal objetivo desse capítulo é a determinação da posição relativa ao nível de Fermi da borda da banda de valência associada aos estados de volume (*extended states*) E_v^S na superfície ($Z = 0$).

Para determinar E_v devemos deconvoluir do espectro a contribuição dos estados de superfícies dos associados aos estados de volume. Um procedimento para realizar essa deconvolução experimentalmente é obter espectros para diversos $h\nu$ de excitação de forma a variar o livre caminho médio do elétron que contribui para o espectro obtendo espectros sensíveis aos estados de superfície e espectros sensíveis aos estados de volume. Nesse procedimento, devemos considerar também a seção de choque dos estados, o que o torna não direto.

Um procedimento direto para determinar a posição de E_v é analisar amostras que tiveram as suas respectivas superfícies tratadas de formas diversas, pois a densidade de estados associados a superfície é influenciada pelo tratamento que esta recebe¹; assim, comparando os espectros obtidos com $h\nu$ dentro do regime de superfície (fig. 1.9), é possível distinguir os estados próximos à borda da banda de valência que são originados pelos estados de volume e pelos estados de superfície.

Como na literatura foi reportado⁴ que ao hidrogenar a superfície do Si modificamos consideravelmente a densidade de estados associada à esta, as superfícies de Si utilizadas foram: a) uma superfície não hidrogenada (NH), onde existe uma grande quantidade de ligações pendentes, o que gera um maior número de estados dentro do gap; b) uma superfície hidrogenada

onde as ligações pendentes são substituídas por ligações Si-H. Os estados associados às ligações pendentes que se localizam dentro do gap são transformados em estados da ligação Si-H que se localizam longe da borda, dentro da região dos estados estendidos de volume, o que evidencia a borda da banda de valência.

Esse procedimento também pode ser utilizado para verificar se o método de hidrogenação é efetivo (se perante a hidrogenação diminui o número de estados associado a defeitos). Para a deposição das heterojunções devemos utilizar substratos de Si cuja superfície apresente baixa densidade de defeitos.

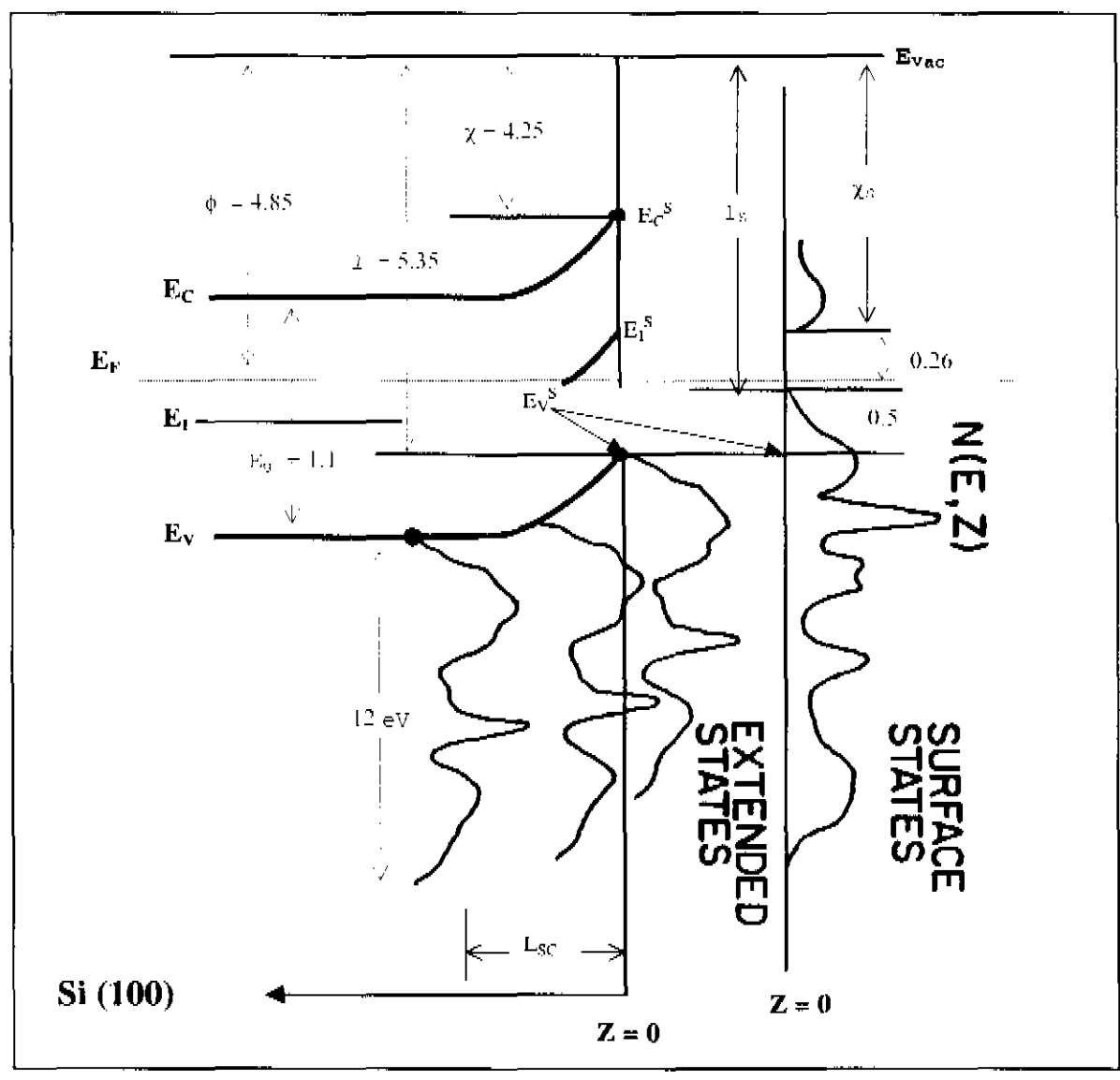


Figura 3.1: Diagrama dos níveis de Energia de um semiconductor tipo-n. A densidade de estados próximos a superfície ($Z = 0$) é decomposta em estados estendidos e estados de superfície que são mostrados separadamente. E_{vac} : é o nível de vácuo; E_c : é o fundo da banda de condução associada aos estados de volume; E_i : é o nível intrínseco no volume; E_v : topo da banda de valência; E_c^s : fundo da banda de condução na superfície; E_i^s : nível intrínseco na superfície; E_v^s : topo da banda de valência na superfície; ϕ : função trabalho; I : potencial de ionização; χ : afinidade eletrônica; I_s : potencial de ionização dos estados cheios de superfície; χ_s : afinidade eletrônica dos estados vazios de superfície; L_{sc} : espessura da camada de depleção (ref. 1).

Nesse capítulo, além de determinar a borda da banda de valência $E_{V_{Si}}$, serão determinados os parâmetros característicos da fotoemissão relativos ao substrato de Si que permitirão verificar algumas suposições feitas no modelo de Tersoff² para o cálculo da descontinuidade de banda.

3.1 - Estudo da superfície do Si por UPS ($h\nu = 21.2$ eV)

A espectroscopia de fotoemissão utilizando $h\nu$ na região do ultravioleta (UPS) foi utilizada para analisar as estruturas da banda de valência do Si. Conforme vimos na seção 1.1, utilizando a energia de excitação $h\nu = 21.2$ eV geramos elétrons com $\lambda_c \approx 6$ Å (vide figura 1.4) e somente os elétrons provenientes das camadas próximas da superfície contribuem para o espectro (regime de superfície (seção 1.5)). Como a definição de uma superfície é da ordem de 5 Å, os espectros obtidos com $h\nu = 21.2$ eV são muito sensíveis aos estados de superfície.

Os espectros de UPS obtidos utilizando $h\nu = 21.2$ eV, e, referidos ao nível de Fermi, para as superfícies de Si não hydrogenadas (NH) e hydrogenadas (SH), são mostrados na fig. 3.2.

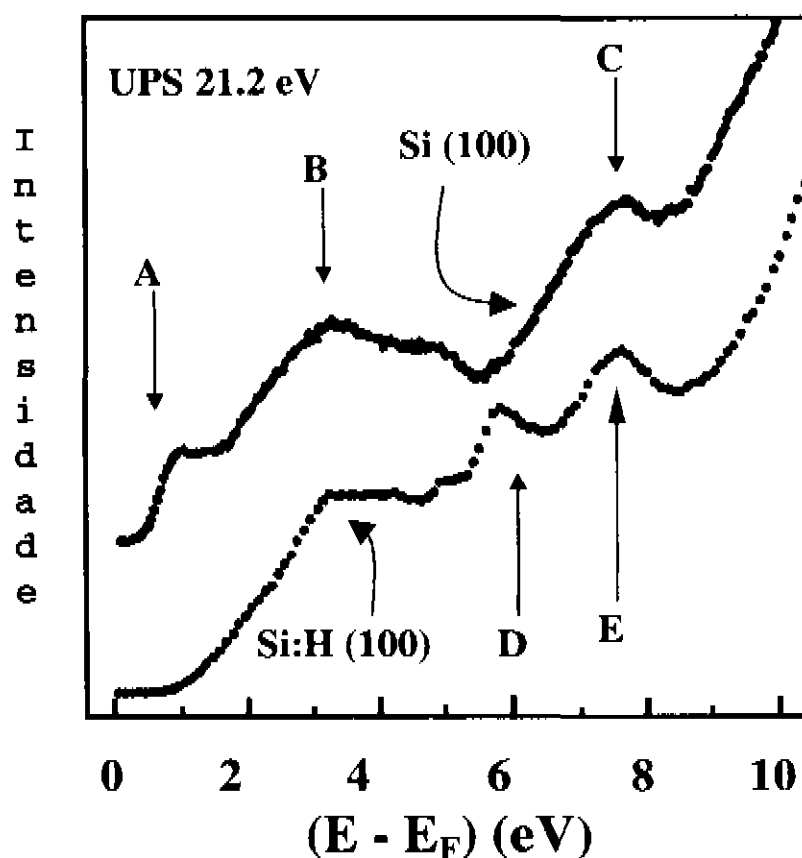


Figura 3.2: Espectro de UPS para duas amostras cujas superfícies receberam diferentes tratamentos. A curva superior representa o espectro de uma superfície de Si não hydrogenada; na inferior, a superfície foi hydrogenada.

Para identificar as estruturas observadas no espectro de UPS mostrados na fig. 3.2, devemos considerar a curva da densidade de estados (DOS) calculada para o c-Si e a densidade de estados local da ligação Si-H, ambas são referidas à borda da banda de valência do c-Si conforme mostrado na fig. 3.3.

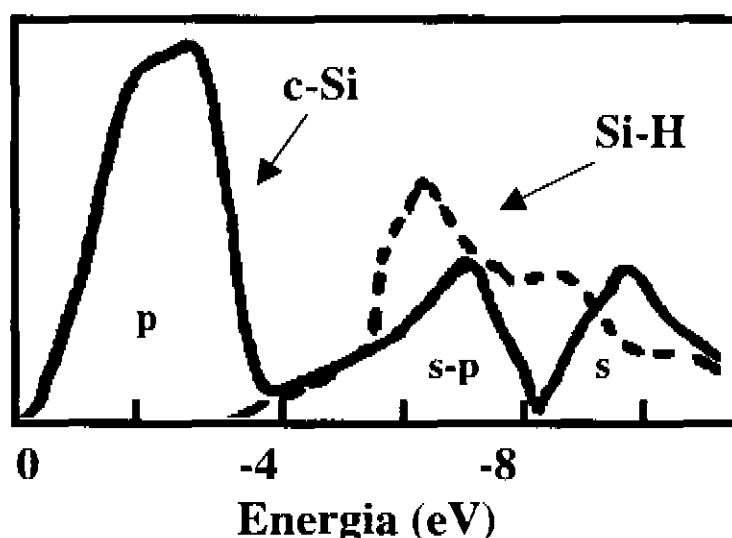


Figura 3.3: DOS calculada para o c-Si referida à borda da banda de valência E_V

A DOS do c-Si é formada por 3 estruturas: a localizada à mais alta energia está relacionada a estados p; a estrutura à mais baixa energia, a estados s; e a estrutura intermediária aos estados hibridizados s-p. É importante ter em mente que as seções de choque modificam a intensidade relativa das estruturas, e que no espectro de UPS existe um fundo devido aos elétrons secundários. Esses fatores impedem uma comparação de intensidades relativas, embora as estruturas observadas sejam reais. Comparando as duas curvas mostradas na fig.3.3, vemos que o efeito das ligações Si-H é introduzir 6 e 8 eV a partir do topo da banda de valência E_V .

O espectro de UPS da superfície não hydrogenada (fig.3.2) apresenta 3 estruturas: o pico B a 3 eV, associado à contribuição dos elétrons provenientes dos estados tipo p do Si nas ligações Si-Si, e o pico C a 8 eV, associado a elétrons em estados sp. A estrutura associada a elétrons provenientes dos estados s não pode ser observada no espectro, pois nessa região existe um fundo muito intenso devido a elétrons secundários. A terceira estrutura próxima à borda da banda, indexada como A e centrada a 0.85 eV, é gerada pela emissão de elétrons provenientes dos estados que se estendem desde o nível de Fermi até a borda da banda de valência. Esses estados são gerados pelas ligações pendentes e de ligações fracas¹. Perante a hydrogenação da superfície as ligações pendentes transformam-se em ligações Si-H, e como podemos verificar pelo espectro de

UPS da superfície hidrogenada mostrados na fig.3.2, a estrutura A desaparece. Paralelamente a isso, ocorre uma pequena modificação na intensidade da estrutura C e o aparecimento de duas novas estruturas identificadas como D e E.

Já vimos da análise da fig. 3.3 que a ligação Si-H, adiciona duas estruturas na DOS do Si. Comparando o espectro de UPS da superfície de silício hidrogenada (fig.3.2) com a curva da DOS mostrada na fig.3.3, podemos associar a desaparecimento da estrutura A e a aparição das estruturas D e E, como devido a substituição das ligações fracas e ligações pendentes que geram estados dentro de gap por ligações Si-H. A interpretação da origem das estruturas presentes no espectro de UPS está de acordo com as apresentadas na literatura³ por outros pesquisadores.

Podemos resumir que o efeito do hidrogênio é remover os estados eletrônicos associados às ligações pendentes e os associados a ligações fracas, gerados na reconstrução incompleta da superfície. Removendo esses estados, evidencia-se a densidade de estados de volume, o que permite definir a posição do máximo da banda de valência.

O procedimento usual para definir o topo da banda de valência E_V no espectro de fotoemissão, é a extrapolação linear a energia zero da zona do espectro próximo da borda da banda.¹ Chamamos a atenção para que, na determinação da posição de E_V utilizando o espectro de UPS, dois fatores degradam a precisão desta determinação: 1) a não monocromaticidade da fonte de UV introduz um fundo de elétrons que torna difícil a individualização do topo da banda de valência; 2) a sensibilidade do espectro aos estados de superfície. Devemos considerar que mesmo no caso de uma superfície hidrogenada, pequenos *clusters* de átomos permanecem não passivados e, além disso, esses apresentam ligações fracas, o que dá origem a estados de superfície com energias próximas da borda da banda de valência.

Seguindo esse procedimento, determinamos no espectro de UPS a posição da borda da banda de valência E_{VSi} do c-Si localizada a 0.75 eV do nível de Fermi.

Mais adiante, essas mesmas superfícies serão estudadas utilizando LEYS-CFS, como esta é uma técnica menos sensível à superfície e, com maior resolução, será possível definir com maior precisão a posição de E_V do Si.

3.2 - Análise dos níveis de caroço utilizando fotoemissão de raios X (XPS)

Conforme vimos nas seções 1.6 e 2.3, diversas informações podem ser obtidas da análise do espectro de XPS dos níveis de caroço. Para essa análise, utilizamos o espectro de XPS obtido com energia de excitação $h\nu = 1486$ eV. O nível que estamos interessados é o nível Si 2p por este apresentar uma seção de choque favorável ao $h\nu$ de excitação que estamos utilizando.

A fig. 3.4 representa o espectro de fotoemissão para elétrons provenientes do nível de caroço Si 2p do silício cristalino com a superfície hidrogenada. A estrutura dupla devido ao efeito da interação spin-órbita é claramente evidenciada.

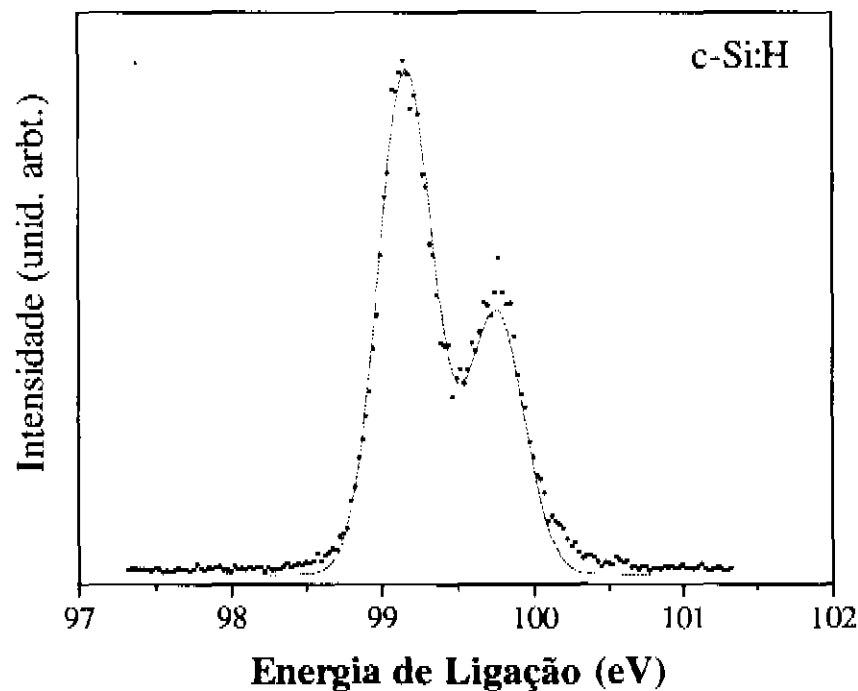


Figura 3.4: Nível de caroço Si2p, obtido por XPS com fótons de 1486 eV

A largura de linha do nível de caroço Si2p é determinada pela resolução do sistema. Os outros fatores que poderiam influenciar a largura da linha são os satélites, devido à influência de fônons, e o tempo de vida do buraco. No entanto, estes contribuem muito pouco para a largura total comparada com a resolução de 350 meV.⁴

Para obter a posição do nível de caroço, o espectro XPS foi simulado pelo ajuste de duas gaussianas, que representam a resolução total do sistema (monocromador e do analisador de elétrons ($\sigma_{\text{exp}} = 350$ meV)). Para realizar o ajuste, os parâmetros que fixamos foram a largura das

duas gaussianas, devido à resolução experimental, o deslocamento entre as componentes (0.59 eV), e a razão entre as intensidade das duas componentes (0.52).⁴ O único parâmetro livre, portanto, é a posição do pico que estamos interessados em determinar. A curva contínua mostrada na fig. 3.4 é o resultados do ajuste, podemos notar que o ajuste falha nos extremos de alta e baixa energia, desviando-se do comportamento gaussiano. As causas mais prováveis do ajuste relativamente pobre nos extremos do espectro do nível de caroço Si 2p são desvios devido a reconstrução¹ da superfície e ao deslocamento químico devido a presença de ligações Si-H².

Para entender o efeito da superfície no espectro de XPS devemos considerar que: na superfície devido à ausência de átomos vizinhos, a força interatômica no plano superior da rede é consideravelmente diferente da força interatômica de volume. As condições de equilíbrio para os átomos de superfície são diferentes das condições de equilíbrio dos átomos de volume, isso resulta do fato das posições atômicas e da estrutura eletrônica associada à superfície diferirem das posições atômicas e da estrutura eletrônica de volume. Logo, a superfície não pode ser considerada como uma mera quebra do cristal.

No estudo de superfícies, são consideradas duas disposições atômicas após o rearranjo dos átomos de superfície: a relaxação, quando ocorre a diminuição (aumento) da separação entre as camadas mais externas perpendiculares à superfície. Neste caso, a periodicidade paralela à superfície é mantida; e a reconstrução, quando a periodicidade paralela a superfície também é perdida.

A fig. 3.5 (a) mostra o diagrama das posições dos átomos de superfície no Si(100) antes da reconstrução desta. Podemos observar que existem duas ligações pendentes por átomo de superfície. A fig. 3.5(b) mostra a posição dos átomos na superfície hydrogenada com reconstrução (rearranjo atômico) 2x1.

Os substratos utilizados tinham a superfície hydrogenada e apresentavam figura de difração (RHEED) relativa à reconstrução 2x1.

Utilizaremos os resultados do modelo proposto por Himpsel¹⁰ para explicar o efeito da reconstrução no espectro de XPS do nível de caroço. Embora esse modelo tenha sido desenvolvido considerando a orientação (111), podemos utilizá-lo para ter uma visão qualitativa do efeito da reconstrução no espectro de XPS.

A reconstrução da superfície (100) é mais complicada que a superfície (111) onde existe somente uma ligação pendente por átomo de superfície. Podemos acrescentar que a diferença

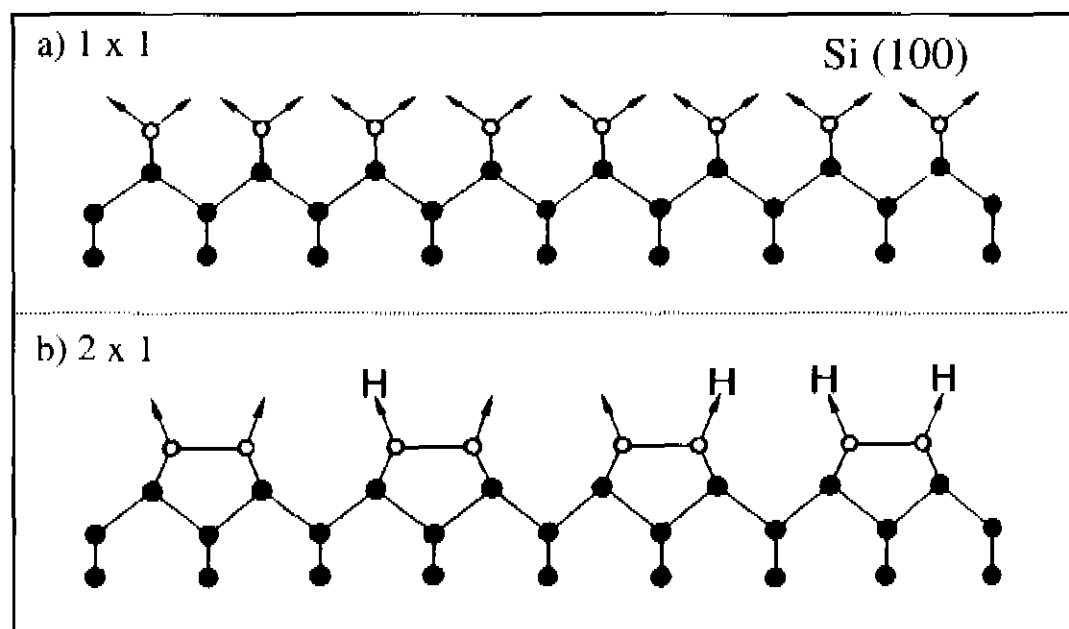


Figura 3.5: Esquema da Superfície de Si(100) com reconstrução a) 1x1 e b) 2x1 (ref.3)

básica reside no fato de que, no caso da superfície (100), existem mais planos atômicos envolvidos na definição da superfície, que no caso da superfície (111). No processo de reconstrução, os átomos de Si localizados no plano mais externo da superfície de Si (111) relaxam, diminuindo a distância entre eles e os átomos localizados no segundo plano atômico. No processo de relaxação os átomos de superfície deslocam-se de $(d - d^*) = 0.12 \text{ \AA}$; onde d é a posição relativa ao segundo plano antes da relaxação e d^* a posição após a relaxação, conforme indicado na fig.3.6. Após a relaxação, ocorre uma reorganização dos átomos do plano mais externo ao redor da nova posição d^* , permitindo que de forma alternada os átomos de Si aproximem-se ou afastem-se dos átomos do segundo plano. Essa variação de posição relativa a d^* , chamada de amplitude de deformação b , foi estimada entre 0.3 e $0.7 \text{ \AA}$.³ A consequência importante desse rearranjo é a transferência de carga do átomo que se moveu na direção da superfície para o átomo que se afastou da superfície. Em outras palavras, a nova superfície é formada por átomos com dois valores diferentes de eletronegatividade, gerado pela transferência de carga que ocorre na reconstrução, e, portanto, os átomos da superfície estão em um ambiente químico diferente dos átomos de volume. Conforme vimos na seção (1.6.1), uma variação de carga δq provoca uma variação na energia de ligação δE_B dos elétrons que se traduz no espectro de XPS como um deslocamento em energia. Portanto, para o átomo de Si de superfície, que é mais eletropositivo (eletronegativo) que o átomo de Si de volume ocorre um deslocamento

químico da componente do nível de caroço na direção de mais alta (baixa) energia. O efeito da reconstrução é alargar a estrutura associada ao nível de caroço de forma simétrica tanto na direção de alta como de baixa energia.

Efeitos similares ocorrem na superfície Si(100), com a diferença de que mais planos estão envolvidos na reconstrução, gerando mais componentes deslocadas da componente principal, ou seja, no caso da superfície (100), o efeito da reconstrução é muito mais evidente no espectro do nível de caroço.⁴

Conforme vimos, a reconstrução da superfície gera componentes no espectro de XPS deslocadas simetricamente da estrutura associada aos elétrons de volume; porém, no espectro de XPS mostrado na fig. 3.4, a região de alta energia apresenta um desvio maior do comportamento gaussiano que o desvio da região à baixa energia. Podemos explicar este efeito considerando o seguinte: como a superfície foi hidrogenada, os átomos de Si da superfície estão em um ambiente químico diferente, pois estes apresentam ao menos uma ligação Si-H, enquanto que os de volume, somente ligações Si-Si. Na seção 1.6.1, vimos que a mudança de ambiente químico traduz-se no espectro de XPS pelo deslocamento da componente do átomos que muda de ambiente químico. Assim, associamos as componentes deslocadas no espectro de XPS na região de mais alta energia

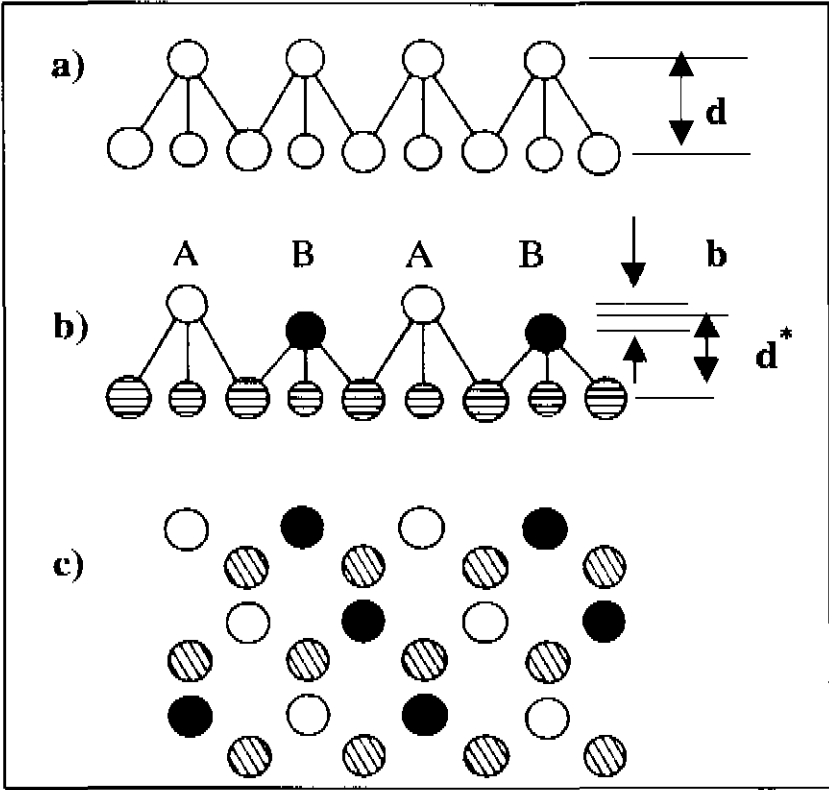


Figura 3.6: Representação da Superfície do Si (111). a) não relaxada (1x1) b) relaxada (2x1) c) vista do topo [ref.3]

à presença de ligações Si-H na superfície.

Como a partir do espectro de XPS podemos ter informações sobre a concentração relativa dos elementos que formam o filme (seção 1.6.1), este era utilizado para determinar o grau de

contaminação do substrato de Si. O espectro de XPS obtido com $h\nu = 1486\text{ eV}$, de uma superfície de Si hidrogenada considerando a região de energia onde as estruturas associadas ao carbono e ao oxigênio aparecem, é mostrado na fig.3.7. Notamos a ausência de estruturas associadas aos contaminantes mais comuns: Carbono e Oxigênio. As estruturas de menor intensidade associadas a cada pico que aparecem para maior energia de ligação (menor energia cinética) ocorrem devido

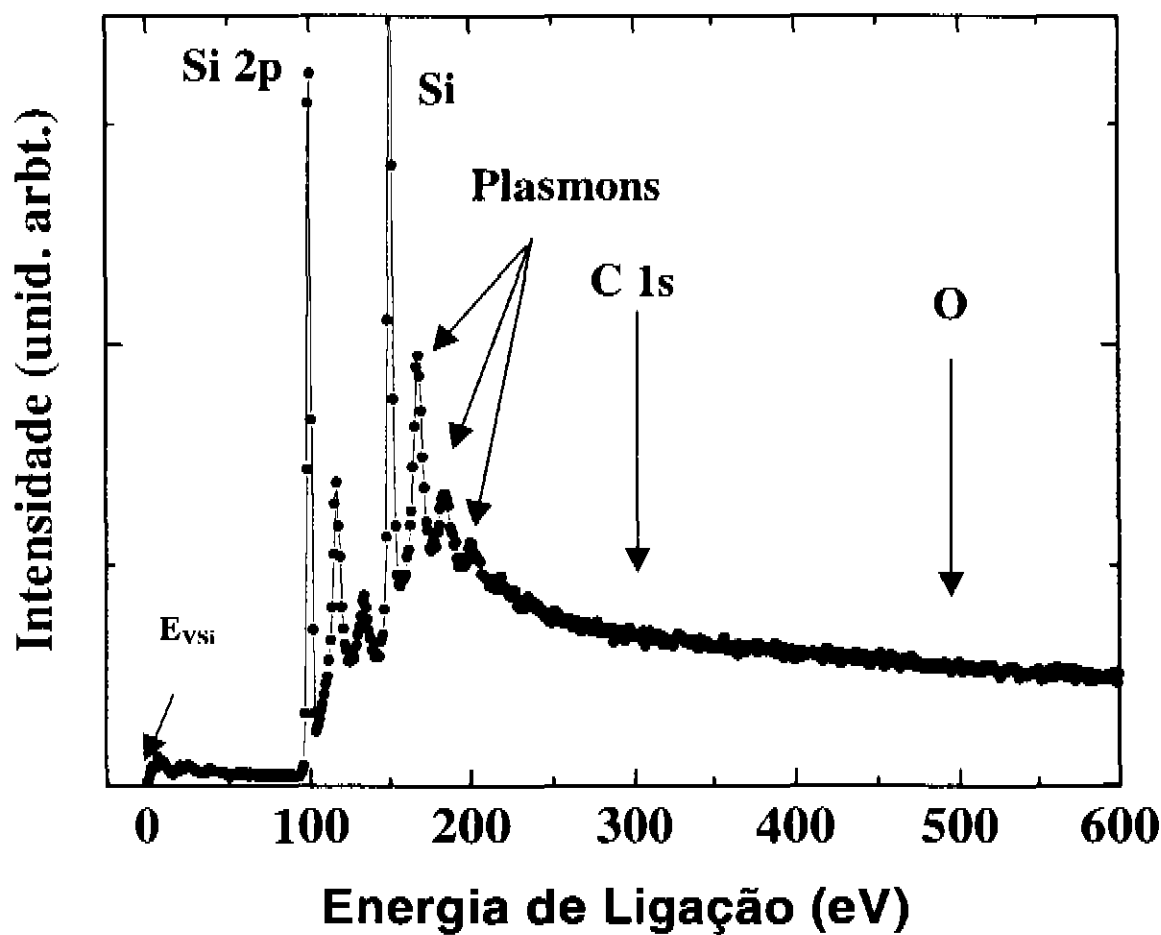


Figura 3.7: Espectro de XPS de um substrato de Si após limpeza térmica. Notamos a ausência de estruturas associadas ao oxigênio a 500 eV e ao Carbono a 280 eV.

aos plasmons (excitação coletiva dos elétrons de valência).⁵

3.3 - Análise dos Estados Eletrônicos do Substrato de c-Si Utilizando Fótons com 6.02 eV

Na figura 1.4 vemos que, a profundidade de fuga de elétrons fotoexcitados com fótons de energia 6.02 eV é $\approx 50\text{ \AA}$. Para essa energia, a contribuição ao espectro dos estados de superfície é reduzida em um fator de aproximadamente 10 com respeito ao caso dos espectros obtidos com fótons de energia 21.2 eV, permitindo obter essencialmente informações dos estados

de volume da amostra. Conforme vimos no capítulo 2, a excitação com energias < 10 eV define o regime de densidade conjunta de estados (JDOS) e, portanto, a determinação de E_V não é direta.

O espectro de UPS obtido com fótons de 6.02 eV, é utilizado nesse trabalho para determinar a energia de análise E_R utilizada para obter o espectro de LEYS-CFS. Na fig.3.8, observamos o espectro de UPS a 6.02 eV referido ao nível de Fermi do substrato de Si com a superfície hidrogenada. Como o espectro do substrato com a superfície não-hidrogenada sobrepõe-se com o espectro para a superfície hidrogenada, somente um deles foi graficado na figura 3.8. A concordância entre os dois espectros está associada à profundidade de fuga para os fotoelétrons gerados com $h\nu = 6.02$ eV. Essa profundidade é tal que permite uma maior contribuição dos elétrons associados a estados de volume, do que a contribuição dos elétrons associados a estados de superfície, ao sinal de fotoemissão. Ou seja, nesse caso, o espectro reflete estados de volume, não sendo afetado pela superfície. Como relativamente a estados de volume nossos materiais são os mesmos, este é um resultado esperado. Porém, na região próxima ao corte devido ao nível de vácuo, as duas curvas apresentam uma pequena variação associada à diferença da superfície. Basicamente, uma teve a superfície hidrogenada a outra não, isso muda a energia do nível de vácuo. Mesmo sendo uma propriedade da superfície, o nível de vácuo, pode ser determinado em um espectro associado ao volume.

A energia de análise E_R pode ser qualquer uma acima de E_{Vac} . A primeira energia candidata é a do máximo do espectro, geralmente utilizada porque maximiza o número de contagens e permite obter bons espectros de LEYS-CFS. Porém, na fase inicial desse trabalho foi realizado um extenso estudo sobre a influência da energia de análise no espectro final de LEYS-CFS. O resultado mais importante obtido é que, quanto mais próxima a energia de análise está da energia do nível de vácuo, maior será a resolução em energia do espectro, e, portanto, na determinação de E_V . Esse resultado pode ser entendido notando que o nível de vácuo cancela uma parte dos elétrons fotogerados pela radiação, que apresenta uma distribuição gaussiana, mesmo após monocromatizada.

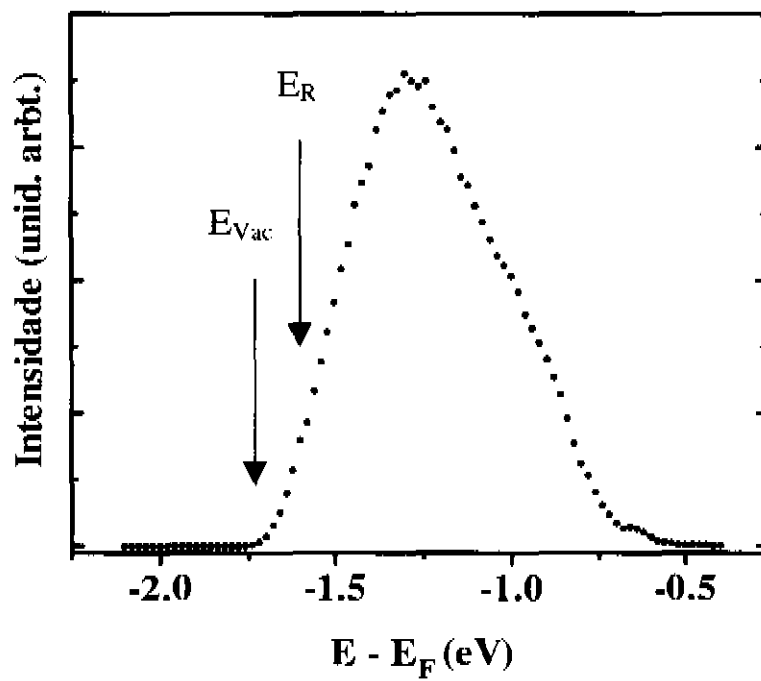


Figura 3.8: Espectro de fotoemissão $h\nu = 6.02$ eV. E_{Vac} é o nível de vácuo e E_R é a energia de análise que utilizamos no CFS-YS

De uma forma geral, podemos dizer que a energia de análise utilizada no LEYS-CFS foi escolhida de forma a obter a melhor relação “sinal ruído”. No caso dessa superfície, o valor adequado resultou ser aproximadamente 0.2 eV acima do nível de vácuo, como indicado na fig. 3.8.

3.4 Análise da Superfície do c-Si utilizando LEYS-CFS

Na seção 3.2 , a energia de análise escolhida para obter o espectro de LEYS-CFS foi 0.2 eV acima do nível de vácuo. Para um valor tão baixo de energia cinética, a conservação da componente tangente à superfície do momento cristalino, impõe que, ao atravessar a barreira de potencial na superfície, os fotoelétrons emitidos estejam distribuídos dentro de um ângulo sólido de abertura muito limitado⁶. Para uma função trabalho de 4.8 eV, a eq. 1.13 define um cone de fuga de abertura próxima a 10° , o que implica numa seleção não só em energia, como em k do estado inicial.

Os espectros de LEYS-CFS obtidos para os substratos de silício hidrogenado e não-hidrogenado são mostrados na fig.3.9. Seguindo o espectro em escala linear (a) vemos que existe um incremento rápido na emissão para energia de fóton ≈ 5.3 eV, resultando numa borda *quase* linear, seguido de uma estrutura a 6.0 eV. Comparando os espectros das duas superfícies (hidrogenada e sem hidrogenação), vemos que estes são similares, com uma emissão ligeiramente maior no caso da superfície não hidrogenada. A diferença entre os dois espectros é revelada claramente na representação logarítmica devido ao alto *range* dinâmico dessa nova versão de

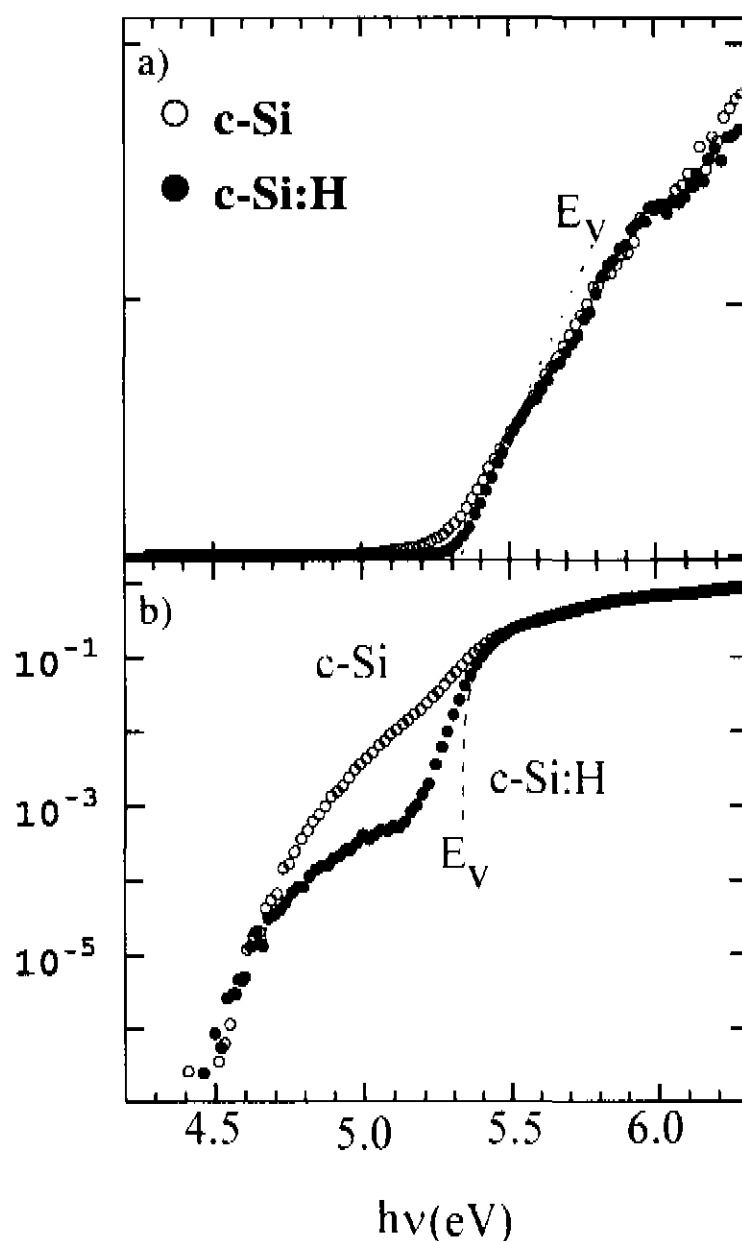


Figura 3.9 : Espectro de fotoemissão usando a técnica de CFS para duas superfícies de Si com diferentes tratamentos (a) em escala linear e (b) em escala logarítmica

fotoemissão, onde a evolução da intensidade do sinal pode ser seguido por várias ordens de magnitude. No espectro mostrado na fig. 3.9(b) vemos que a intensidade de emissão da superfície hidrogenada decresce drasticamente para energias de fótons $h\nu < 5.5$ eV com uma dependência exponencial com a energia até $h\nu = 5.2$ eV. Para energias $h\nu < 5.2$ eV ocorre uma estrutura larga de intensidade baixa que decresce até $h\nu = 4.5$ eV. No caso da superfície não hidrogenada, ocorre

um aumento (relativo à superfície hidrogenada) na emissão para energias $h\nu < 5.2$ eV devido à contribuição da banda associada aos defeitos intrínsecos de superfície, claramente vistos no espectro de UPS da fig. 3.2. Nos espectros de LEYS-CFS, a intensidade dessa banda relativa à emissão da borda da banda de valência associada a estados de volume, resulta menor que no espectro de UPS. Isto se dá devido à profundidade de fuga dos elétrons que contribuem para o espectro de LEYS-CFS ser aproximadamente 10 vezes maior que a profundidade de fuga para o caso dos elétrons que contribuem para o espectro de UPS. O aumento rápido da intensidade de emissão para $h\nu > 5.3$ eV pode ser atribuído a transições indiretas da borda da banda de valência, enquanto o sinal a mais baixas energias ($h\nu < 5.3$ eV), a transições dos estados de defeitos de superfície e de volume.⁶ Inspeccionando a estrutura de banda do Si representada na fig. 3.10, vemos que algumas transições diretas excitadas pelos fótons nesse intervalo de energia tem o estado final localizado abaixo do nível de vácuo ($E_{vac} - E_V = 5.1$ eV). Nessa figura, é mostrada a posição da energia escolhida para analisar os fotocélrons, E_R , a única transição direta que pode ser observada nesse espectro, está marcada nessa figura com uma flecha, cuja diferença em energia entre os dois extremos vale 6.0 eV. Portanto, nós sugerimos que essa transição gera a estrutura localizada a $h\nu = 6.0$ eV na fig.3.9.

A dcterminação de E_V no espectro de fotoemissão é feito por extrapolação linear a energia zero da região entre 5.2 e 5.5 eV. O resultado obtido no caso da superfície hidrogenada é:

$$E_F - E_V = (0.67 \pm 0.02 \text{ eV})$$

A determinação de E_V foi realizada em vários substratos de Si hidrogenados. O erro

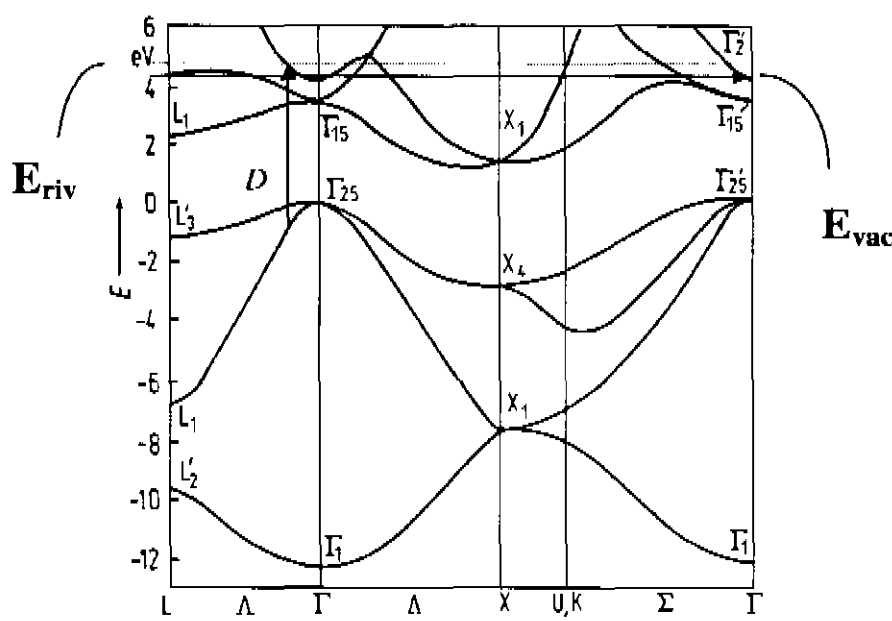


Figura 3.10: Estrutura de bandas do Si. E_{vac} nível de vácuo e E_R a energia de análise Adaptada da ref.[4] (Tight-Binding).

sistemático é pequeno e vem reduzido quando determinamos a descontinuidade de banda na interface pela diferença entre a borda da banda de valência do filme e do substrato. O topo de banda de valência está localizado a 0.67 eV abaixo do nível de Fermi. A função trabalho ϕ e o limiar de emissão são determinados utilizando as eqs. 1.2 e 1.3, e o espectro mostrado na fig. 3.8; estes valem respectivamente 4.8 e 5.1 eV.

A distância ($\text{Si } 2p_{3/2} - E_v$) que será utilizada na determinação da descontinuidade da banda de valência utilizando o método discutido na seção 2.3.1 vale 98. 66 eV.

3.5 Conclusões

Com a análise realizada nesse capítulo, determinamos os parâmetros que caracterizam a superfície do substrato de c-Si. Esses parâmetros, representados na fig. 1.2, são apresentados na tabela 3.1, utilizaremos estes na determinação da descontinuidade de banda.

E_v (eV)	ϕ (eV)	I (eV)	$\text{Si}2p_{3/2}$ (eV)	$E_v - \text{Si}2p_{3/2}$ (eV)
0.67	4.8	5.1	99.33	98.66

Tabela 3.1 Parâmetros do c-Si(100), ϕ função trabalho, I limiar de emissão, $\text{Si}2p_{3/2}$ é a energia de ligação do nível de caroço e $E_v - \text{Si}2p_{3/2}$, é a distância entre a borda da banda e o nível de caroço.

¹ L. Ley: “Photoemission and Optical Properties”, in Topics of Applied Physics, Ed. by J.D.Joannopoulos and G. Lucovsky (Springer-Verlag) vol 56 (1984)

² J. Tersoff Phys. Rev. B 30 4874 (1985)

³ T. Sakurai and H. Hagstrum Phys. Rev B 14, 1593 (1976)

F.J. Himpsel, P. Heimann, T. C. Chiang and D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. 45, 1112 (1980)

⁴ W. Mönch Semiconductpr Surfaces and Interfaces Springer Series in Surface Science 26 (1996)

⁵ S. Hüfner em “Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications” Springer Series in Solid-State Sciences (1996)

⁶ L Di gaspare, G. capellini, C. Chudoba, M. Sebastiani and F. Evangelisti Appl. Surf. Sci. 104/105 595 (1996)

Análise das Interfaces

a-Si_{1-x}C_x/c-Si(100)

4.0 – Considerações Gerais

Dentro do esquema da determinação da descontinuidade de banda ΔE_v utilizando LEYS-CFS existem dois procedimentos para obter ΔE_v :

- a) identificação das duas bordas das bandas de valência por extrapolação na mesma curva, conforme discutido na seção 2.3.1, ou;
- b) através do ajuste do espectro de LEYS-CFS, obtido na interface utilizando a soma do espectro de LEYS-CFS de um filme espesso, crescido nas mesmas condições do filme fino que forma a heterojunção, com o espectro de LEYS-CFS do substrato de Si.

Nesse último procedimento, a distância relativa entre as bordas das bandas de valência determinados no espectro do substrato e no espectro do filme espesso é o único parâmetro de ajuste; a distância entre essas duas bordas é justamente o valor de ΔE_v procurado. Para realizar o procedimento de soma o espectro relativo ao substrato é obtido em um filme espesso $\geq 60 \text{ \AA}$ de forma a não conter contribuições de elétrons do substrato.

Iniciamos esta seção analisando as características dos filmes espessos cujos espectros de LEYS-CFS utilizaremos para ajustar os espectros de LEYS-CFS das interfaces. Para efeito de comparação, determinaremos ΔE_v utilizando também os métodos apresentados no capítulo 2.

4.1- Filmes a-Si_x C_{1-x} (x = 0 - 50 %)

O filme de a-Si:H, foi depositado utilizando a técnica de PE-CVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) no regime de alta diluição com hidrogênio e baixa potência¹. Os filmes depositados nesse regime apresentam uma excelente qualidade¹, sendo esta definida basicamente pela baixa densidade de defeitos dentro do *gap*. O hidrogênio aumenta a mobilidade das espécies que formam o filme na superfície, além de provocar *etching* de radicais SiH₂, SiH₃, etc, geralmente indesejáveis. Devido à baixa potência utilizada na decomposição do silano, o plasma contém somente radicais neutros, o que evita a degradação do filme em crescimento causada pela colisão de íons energéticos com a superfície do filme.

O mesmo regime de potência e alta diluição com hidrogênio foi utilizado para a deposição dos filmes de $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$. Utilizamos uma mistura composta de $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$. Nesse regime não ocorre a decomposição primária do metano; as moléculas de CH_4 são decompostas pela interação com radicais de silano que foram decompostos em colisões inelásticas com elétrons energéticos. O carbono é incorporado principalmente como $-\text{CH}_3$, não sendo observado ligações do tipo C-C. O máximo de carbono que se incorpora no filme¹ é 40%. Para obter o filme com 50 % de carbono, foi necessário aumentar a quantidade de metano ativado no plasma, portanto, para aumentar a taxa de ativação de CH_4 utilizamos um regime de potência onde obtínhamos espécies ionizadas de SiH_4 que, quando aceleradas, pela diferença de potencial entre os eletrodos, colidem inelasticamente com as moléculas de CH_4 , aumentando a quantidade de carbono disponível no plasma. Nesse regime a potência é maior que no regime anterior, porém, não ocorre a decomposição total da molécula de CH_4 . O número de colisões de íons de SiH_4 com a superfície do filme é muito pequeno, pois a quantidade de moléculas de SiH_4 é pequena comparada à quantidade de moléculas de CH_4 . As moléculas de SiH_4 colidem com as moléculas de CH_4 inelasticamente, não chegando a bombardear o substrato com energia cinética relativamente alta. Dessa forma, embora o filme seja depositado com um parâmetro diferente, podemos incluí-lo na série, pois não ocorre a incorporação do carbono como C-C (carbono ligado a carbono).

A temperatura do substrato utilizada para a deposição das ligas de carbono, foi de 250°C . No caso da interface c-Si/a-Si:H, ao depositar o estrato, obtivemos um filme de silício ordenado em condições de deposição utilizadas normalmente para o a-Si:H. A espessura da camada ordenada varia com a temperatura de deposição, e, para baixa temperatura de crescimento (70°C) esta é drasticamente reduzida. O crescimento desse tipo de camada ordenada está de acordo com os resultados obtidos por Eaglesham e colaboradores². Esses pesquisadores obtiveram camadas epitaxiais de Si com espessura de 10 - 30 Å, depositando, sobre superfícies de Si(100) de excelente qualidade, à temperatura ambiente, utilizando a técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE). A coincidência de nossos resultados com aqueles obtidos pelos citados pesquisadores confirma a excelente qualidade da superfície de Si que fomos capazes de produzir.

Na seção 1.6.1, mostramos que, os espectros de fotoemissão obtidos utilizando $h\nu = 1486\text{ eV}$ permitem obter informações dos níveis de caroço, sobre o ambiente químico e a qualidade cristalina do filme.

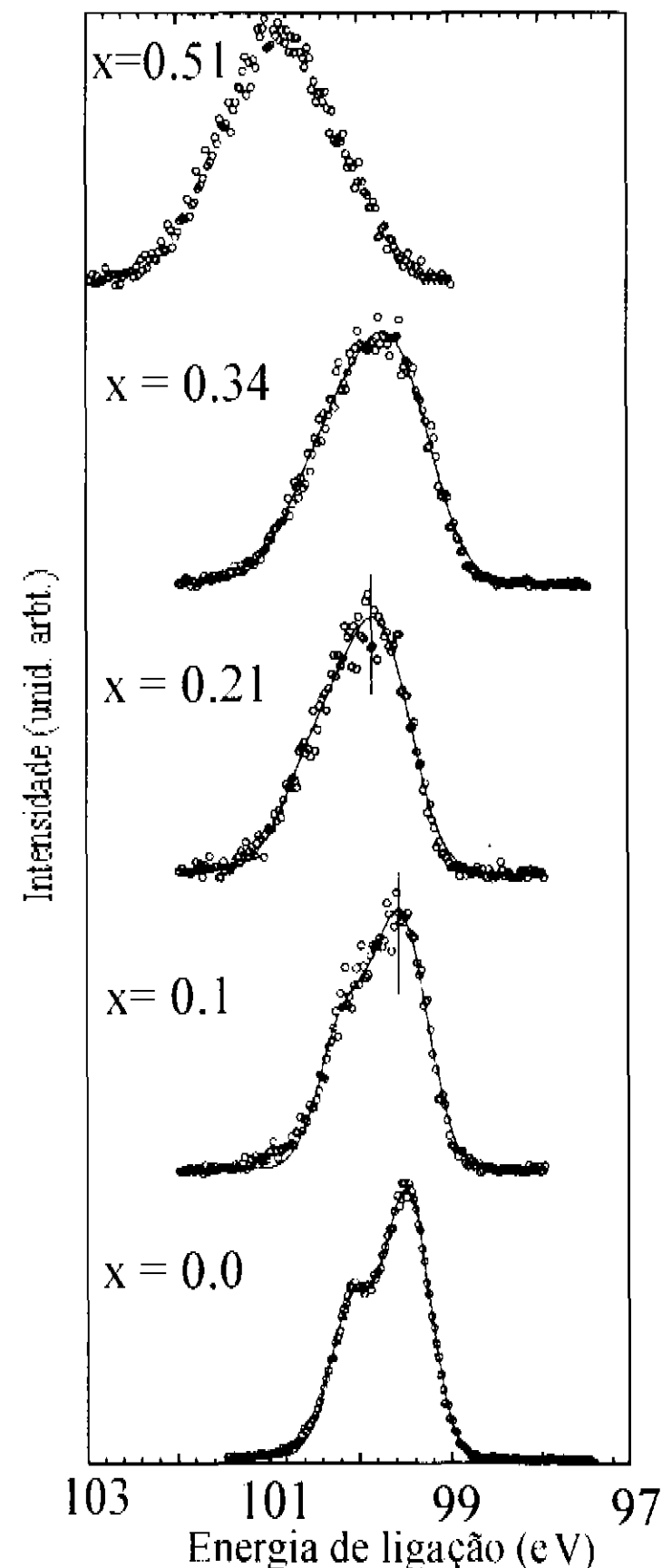


Figura 4.1: Espectro de XPS ($h\nu = 1460$ eV) associado ao nível de caroço Si2p para os filmes $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$

Uma alteração na distribuição de carga nos estados de valência do átomo altera o potencial dos elétrons de caroço. Essa alteração reflete-se no espectro de XPS pelo deslocamento, em energia da estrutura associada ao nível de caroço. Para o filme de $a\text{-Si:H}$, L. Ley e colaboradores³ mostraram que o efeito da desordem no espectro do nível de caroço Si2p, é um alargamento simétrico do espectro e que o hidrogênio, devido à sua baixa coordenação, relaxa a rede levando a uma redução na flutuação do ângulo das ligações, reduzindo a largura da linha. Na fig. 4.1, que mostra o espectro de XPS em alta resolução dos níveis 2p de caroço do Si das ligas $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$, para várias concentrações de C, podemos observar que o espectro de XPS do nível de caroço Si 2p do filme com $x = 0$ é mais largo que o espectro associado ao filme de silício cristalino mostrado na figura 3.4, além disso, podemos notar uma cauda pronunciada na região de altas energias, associada ao deslocamento químico produzido pela ligação Si-H.

A inclusão de C no filme aumenta a desordem topológica gerando o alargamento simétrico das linhas associadas ao espectro dos níveis de caroço Si 2p, além de produzir drásticas mudanças no ambiente químico do Si. Essas

mudanças manifestam-se para baixas concentrações de carbono como uma cauda bem visível na região de mais alta energia do espectro do nível de caroço Si2p. Um outro efeito do aumento da concentração de C é a perda da estrutura originada na interação spin-órbita devido ao aumento da desordem. Para $x = 0.51$, existe uma banda única deslocada para mais alta energia, associada a ligações Si-C e Si-H.

O nível de caroço 1s associado ao C é intrinsecamente simétrico e apresenta somente um pico. A assimetria que observamos no espectro do nível de caroço C 1s, mostrado na figura 4.2, está associado às diversas ligações que o C pode fazer na liga $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, tais como Si-C, C-C, Si-H e C-H. O sistema que utilizamos não tinha resolução (350 meV) para separar as componentes associadas às ligações C-H e C-C. Porém, como utilizamos o regime de baixa potência e alta diluição com hidrogênio para a deposição dos filmes, podemos descartar a existência de ligações C-C e associar a forma de linha do nível de caroço 1s do C às ligações Si-C (componente localizada a mais baixa energia) e C-H (componente localizada a mais alta energia).

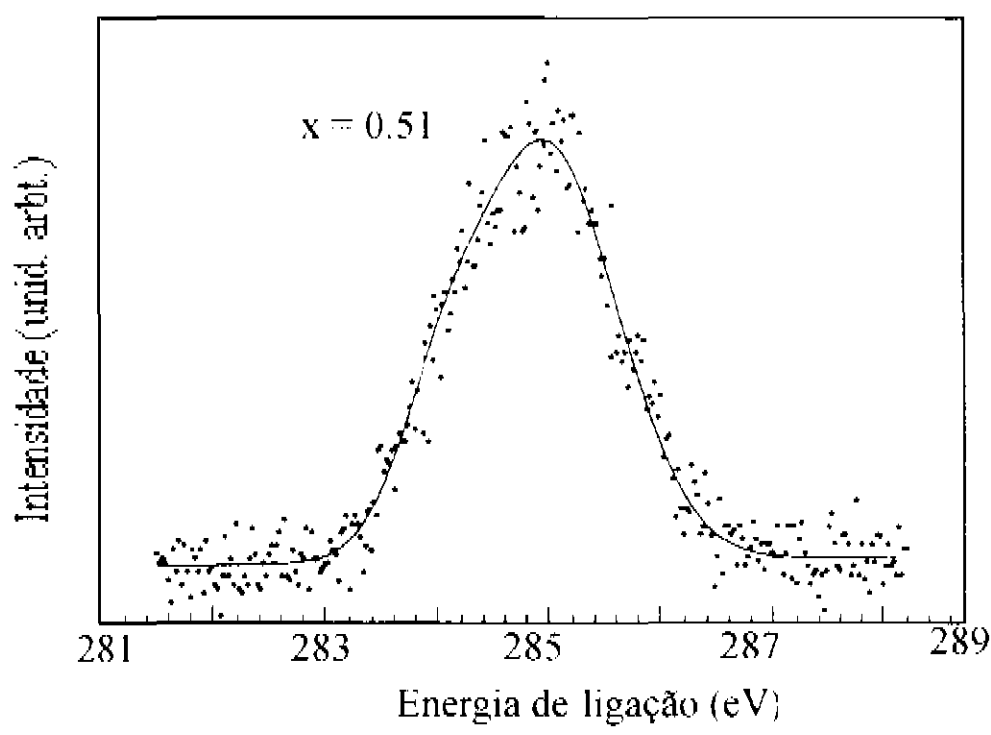


Figura 4.2: Espectro do nível de caroço C1s para os filmes $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$

A concentração relativa dos elementos que formam as ligas foi obtida utilizando a eq.1.40 e os espectros dos níveis Si2p e C1s.

4.2 - Banda de Valência:

Na seção 4.1, assumimos que os filmes amorfos que estamos estudando, apresentam ordenamento químico, baseados, no fato da molécula de metano não ser totalmente dissociada no

plasma. Nesta seção, confirmaremos, baseados na análise da banda de valência dos filmes, que a nossa suposição de ordenamento químico está correta.

A evolução da curva da distribuição de energia da banda de valência como uma função da concentração de carbono, obtida por XPS, é mostrada na fig. 4.3.

Para $x = 0$ as estruturas presentes no espectro de XPS estão associadas às ligações Si-Si e Si-H.

Na fig. 4.4 temos a comparação entre as densidades de estados da banda de valência obtida teoricamente para o a-Si, e densidade para o c-Si⁴. Podemos ver que estas são similares e estendem-se por 15 eV. A banda de valência da fase cristalina é composta por 3 estruturas: o pico à mais baixa energia, tem caráter p, à mais alta energia, tem caráter s e o pico

localizado entre estes tem caráter misto s-p. O efeito da desordem no Si traduz-se na banda de valência com a incorporação do pico s-p pelos dois picos extremos e da hidrogenação com a retração da borda da banda de valência.

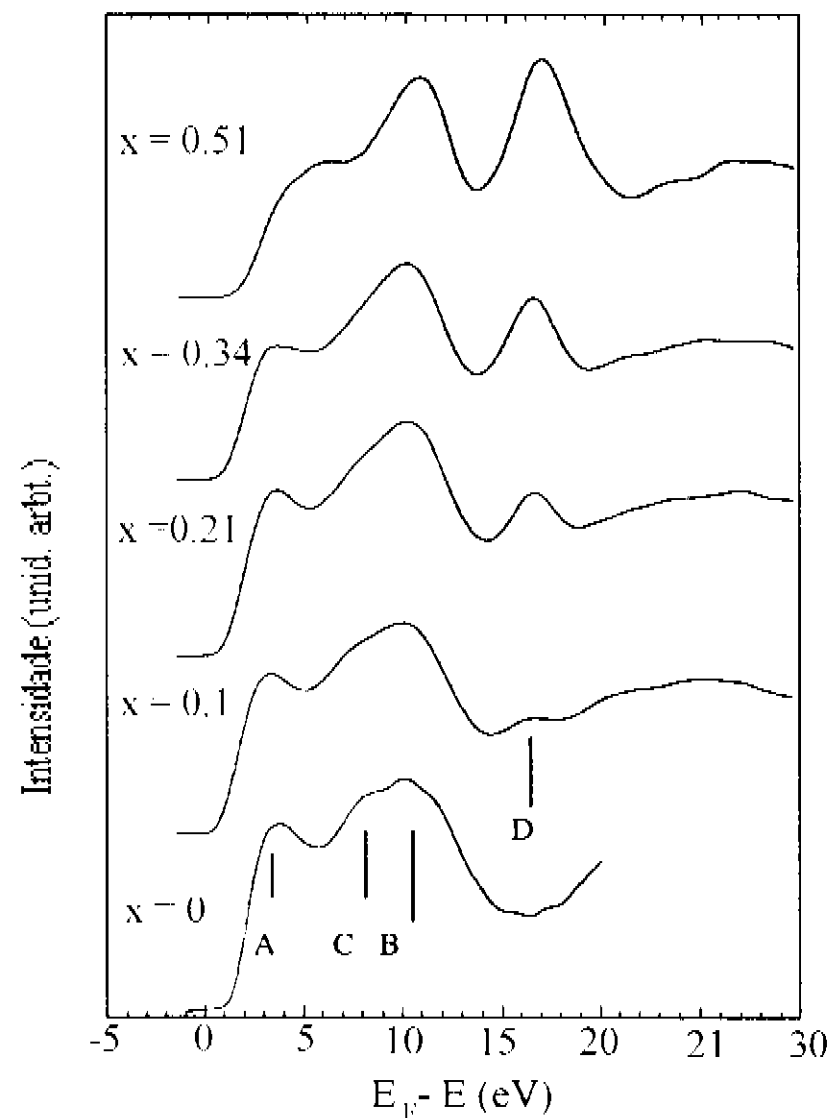


Figura 4.3: Espectro de XPS da banda de valência do a-Si_xC_xH mostrando a evolução da curva da distribuição de energia da banda de valência como uma função da concentração de carbono.

Comparando o espectro do filme de a-Si:H com a curva DOS calculada (fig.3.3), podemos identificar os dois picos extremos, marcados como A (caráter p) e B (caráter s). Comparando o espectro para $x = 0$ com o mostrado na fig. 4.3, vemos que a ligação do Si-H gera uma estrutura intensa na região 8 eV, isto nos leva a associar a estrutura C, à emissão de elétrons dos átomos de Si que participam das ligações da Si-H.⁹

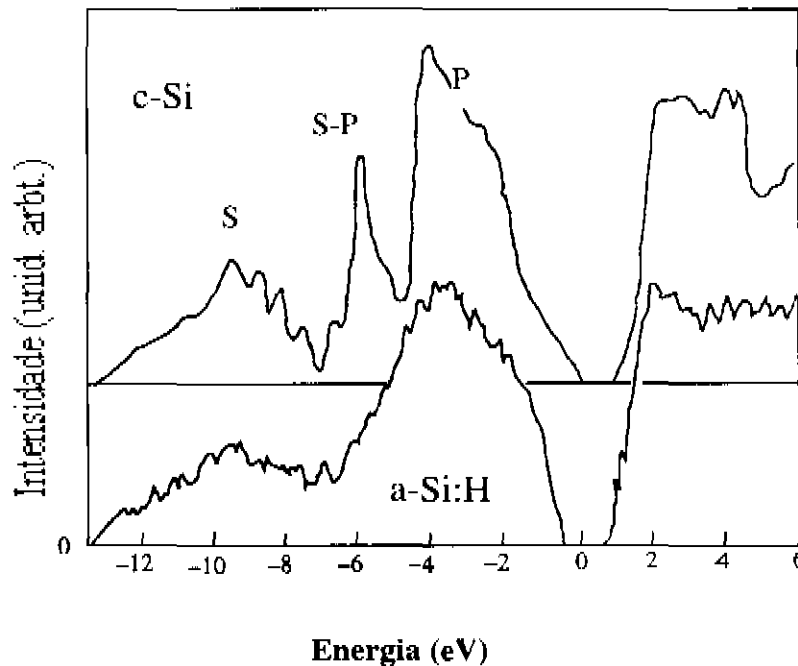


Figura 4.4: Densidade de estados calculada para o c-Si e para o a-Si:H [ref .4]
(Tight-binding)

Para o filme com $x = 0.1$, ocorre uma pequena mudança na forma e nas intensidades relativas das três estruturas principais da curva de distribuição de energia (EDC) do a-Si:H, além da aparição de uma nova banda de emissão na região de 17 eV (banda D). Seguindo a literatura⁵, essa estrutura está associada à emissão de elétrons provenientes do carbono nas ligações Si-C.

Para maiores concentrações de carbono, a EDC da banda de valência desenvolve um perfil de linha com 3 picos. Na fig. 4.5, temos o espectro da banda de valência do SiC cristalino; comparando este, com o espectro dos dois filmes amorfos, para os quais a concentração de Carbono aproxima-se da estequiometria⁵, podemos notar que estes se assemelham. Os espectros dos filmes amorfos, apresentam estruturas alargadas; comportamento intrínseco do estado amorfo. Na literatura⁵, a estrutura a 16 eV é associada a elétrons provenientes das ligações Si-C e C-H₃.

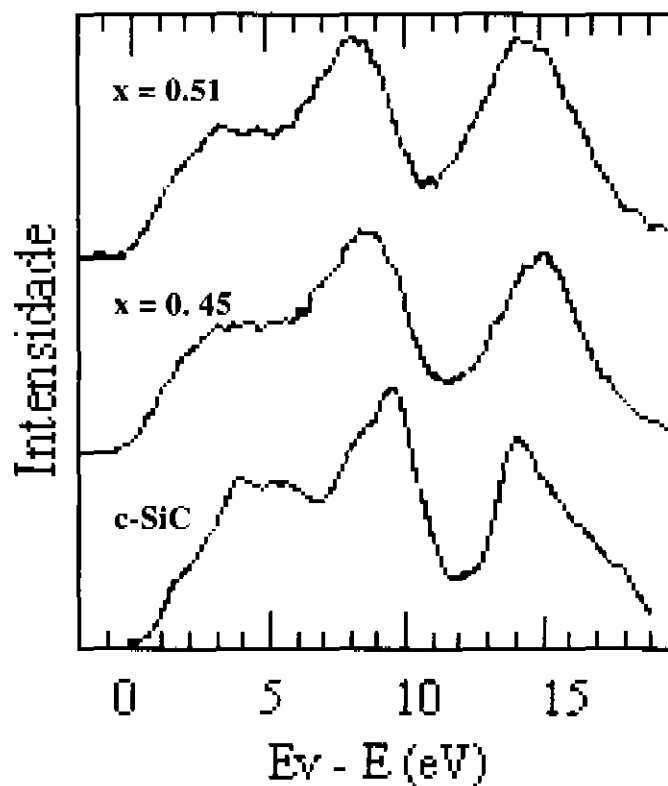


Figura 4.5: Comparação entre o espectro de PES da banda de valência de duas amostras de $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$ próximas à estequiometria a) e b) e c) espectro de um SiC Cristalino [ref 5].

A fig. 4.6 mostra a comparação entre a DOS da banda de valência teórica para o filme cristalino de SiC e a DOS calculada (Tight-binding) considerando um filme de $\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ amorfo com $x = 0.5$ que apresenta desordem química (40-50 % de ligações C-C homonucleares)⁵. Comparando os espectros nessa figura, vemos que o efeito da desordem química é alargar a

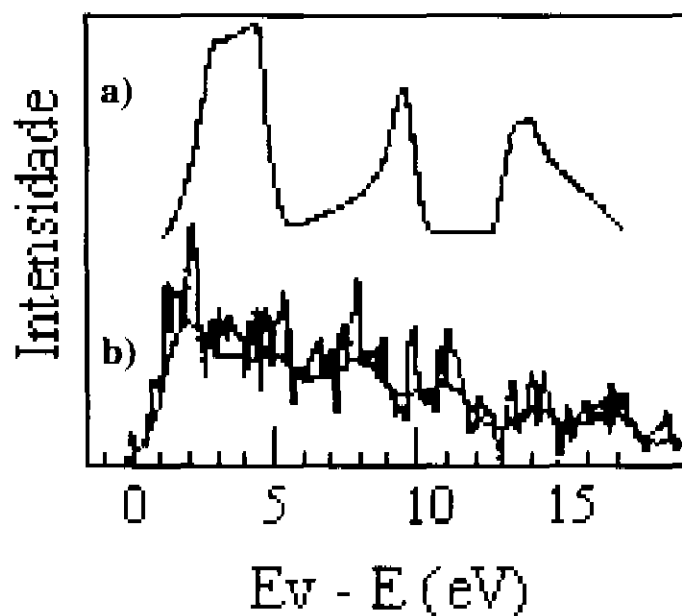


Figura 4.6: Densidade de Estados de banda de valência teórica a) para o SiC cristalino e b) para o filme com desordem química na ligação C-C (ref.5).

estrutura com 3 picos. Comparando esses espectros com os espectros apresentados na fig. 4.2, vemos que a forma de linha do material com ordenamento químico é muito semelhante a DOS dos filmes com $x = 0.3$ e $x = 0.5$

O resultado da análise feita no parágrafo anterior é mais uma indicação que estamos trabalhando com filmes que apresentam átomos de Si e C quimicamente ordenados na rede amorfa (isto é, a distribuição que favorece a aparição de ligação Si-C e desfavorece as ligações homonucleares). Como temos muitos radicais Si-H_n (n=1, 2 e 3) e C-H₃, a fonte de desordem química é originada na distribuição pelas ligações com átomos de hidrogênio.⁵

Na próxima seção determinaremos os parâmetros que serão utilizados para determinar a descontinuidade de banda.

4.3 - Estudo dos Filmes por UPS ($h\nu = 6.0$ eV)

Dos espectros de fotoemissão ($h\nu = 6.02$ eV) da banda de valência dos filmes de a-Si_xC_{1-x} que são mostrados na fig. 4.7, podemos notar um gradual deslocamento para mais baixa energia do nível de vácuo com o aumento da concentração de carbono no filme. Este deslocamento está associado a mudança na estrutura eletrônica do material.

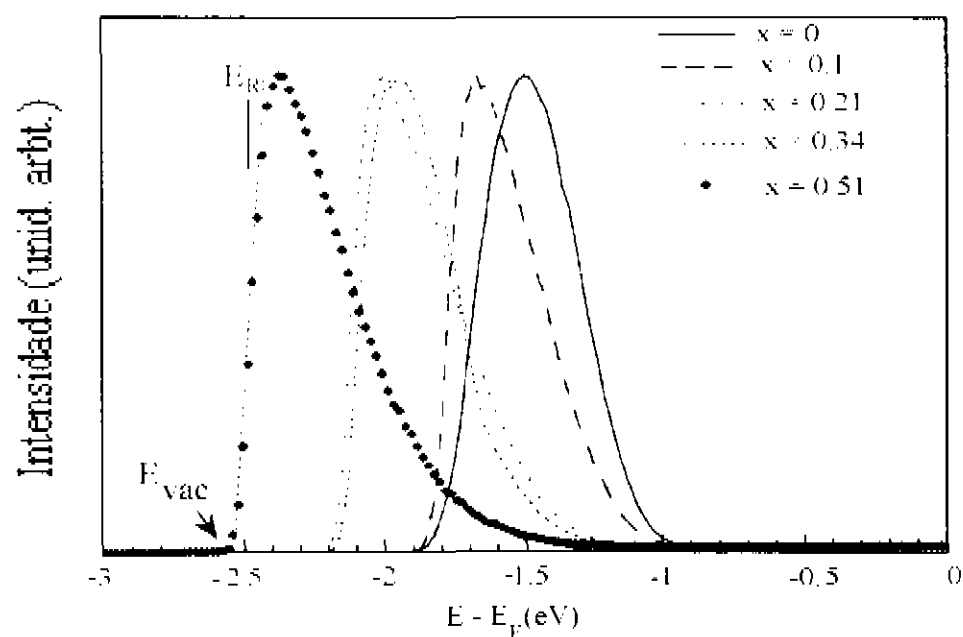


Figura 4.7: Espectro de UPS (6.02 eV) dos filmes de a-Si_xC_{1-x}

Utilizando o valor do nível de vácuo E_{vac} referido ao nível de Fermi, calculamos através das eqs. (1.2) e (1.3), o limiar de emissão $I = [6.02 - (E_{vac} - E_V)]$ (eV) e a função trabalho $\phi = [6.02 - E_{vac}]$ (vide fig. 4.7). Os resultados obtidos para os filmes estudados são mostrados na tabela 4.1.

4.4 – Determinação da Posição da Borda da Banda de Valência (LEYS-CFS)

Para determinar a posição da borda da banda de valência dos filmes de $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$, utilizamos os espectros obtidos por LEYS-CFS que são mostrados na fig.4.8. Esses espectros podem ser divididos em 4 regiões distintas:

- uma com comportamento linear acima da borda de E_v ,
- uma com comportamento do tipo exponencial, com energia característica E_U , devido a estados associados a desordem entre E_v (1.1 eV) e 0.8 eV,
- uma estrutura dentro do gap típica de estados de defeito,
- um corte a E_F devido à função de distribuição de Fermi.

A banda de defeitos define a posição do nível de Fermi. Os estados que dão origem a esta banda são os provenientes das ligações pendentes. Os estados na região com decaimento

exponencial estão associados à desordem na matriz amorfa. O topo da banda de valência é definido no material amorfo por uma extrapolação linear à energia zero da região localizada a $E_F - E > 1.2$.⁶

A inclusão de carbono na liga causa um deslocamento do topo da banda de valência 1.1 eV, no caso do $a\text{-Si:H}$, e, no caso da liga com 50% de carbono de 1.81 eV. O deslocamento é devido à substituição das ligações Si-Si pelas ligações Si-C. Além disso, a inclusão do carbono também causa um aumento no valor da cauda de Urbach, que está relacionado ao aumento de desordem topológica. Na tabela 4.1, estão resumidos os parâmetros obtidos nas seções 4.1, 4.3 e 4.4, que caracterizam os filmes de

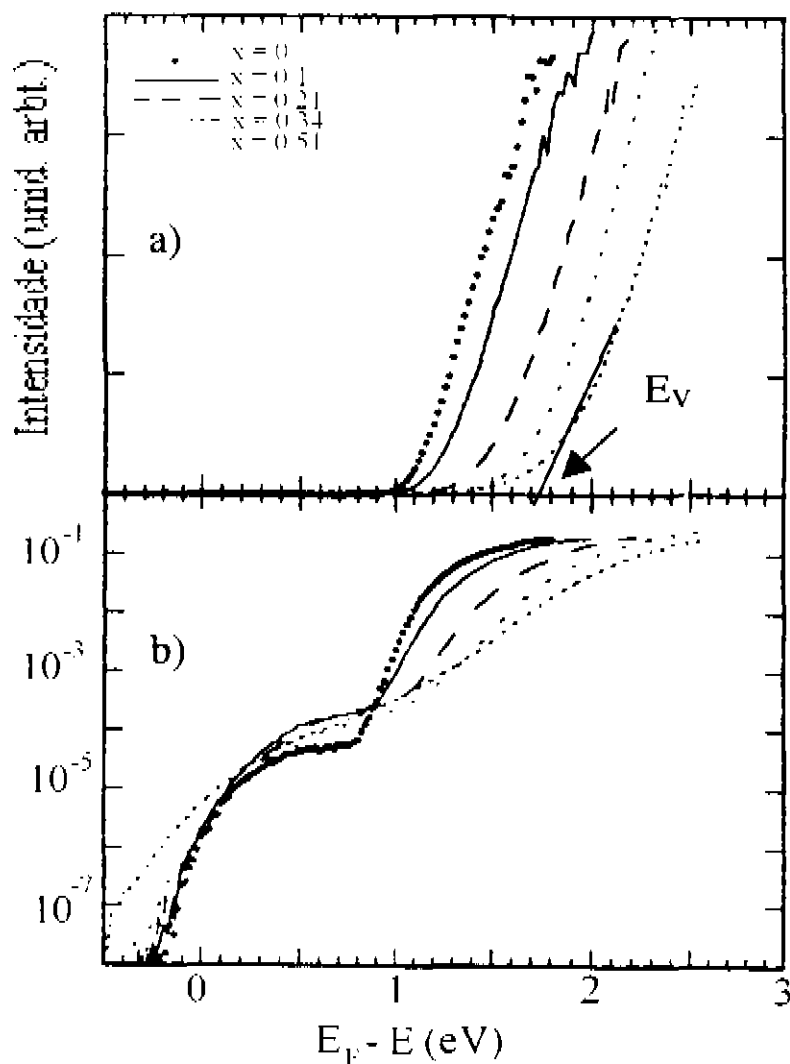


Figura 4.8: Espectro de CFS-YS dos filmes espessos de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$; (a) em escala linear e (b) em escala logarítmica.

$a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$.

	$x = 0$	$x = 0.1$	$x = 0.21$	$x = 0.34$	$x = 0.51$
$E_v(\text{eV})$	1.1	1.22	1.47	1.65	1.81
$E_u(\text{meV})$	54	75	96	126	179
$I(\text{eV})$	5.32	5.41	5.32	5.52	5.30
$\phi(\text{eV})$	4.22	4.19	3.85	3.87	3.49
$E_g(\text{eV})$	1.72	1.82	1.9	2.12	2.3
$\chi(\text{eV})$	3.6	3.5	3.42	3.4	3.0
$(\text{Si } 2p_{3/2} - E_v) (\text{eV})$	98.36	98.32	98.31	97.97	98.84

Tabela 4.1: Parâmetros dos filmes E_v , topo da banda de valência, E_u energia de Urbach, I limiar de emissão, ϕ função trabalho, E_g gap de energia⁷, χ afinidade eletrônica, e, na última linha, a distância ente a borda da banda de valência e o nível de caroço Si2p.

Dos resultados apresentados na tabela 1 podemos notar que o limiar de emissão, I , para todos os filmes mantêm-se constante, ao redor de 5.4 eV, enquanto a função trabalho ϕ e a afinidade eletrônica χ diminuem com o aumento da concentração de carbono. O baixo valor da afinidade eletrônica em materiais à base de carbono, com ligações sp^3 , deriva fundamentalmente das ligações eletrônicas⁸; esse fato explicaria a diminuição da afinidade eletrônica. Este ponto ainda está aberto na literatura e não temos condições de afirmar o quanto da afinidade eletrônica é devido à característica do volume e o quanto à característica dos átomos de carbono localizados na superfície.

4.5 - Determinação da Descontinuidade de Banda ΔE_v

Nessa seção determinaremos a descontinuidade de banda na heterojunções a-Si_xC_{1-x}/c-Si:H. Os espectros de LEYS-CFS da interface a-Si:H/c-Si, do substrato c-Si e do filme espesso a-Si:H são mostrados na fig.4.9. A linha contínua nesta figura representa a combinação linear dos espectros de CFS do substrato de silício cristalino (linha pontilhada) e do filme espesso de silício amorfo hidrogenado (linha tracejada). Como discutido na seção 4.0, os parâmetros de ajuste são a intensidade relativa entre os dois espectros, e a distância entre as bordas das bandas de valência do filme e do substrato, determinadas independentemente. Esse método reproduz de forma muito acurada a região de emissão dos estados de banda de valência (fig. 4.9 (a)). O valor de ΔE_v obtido foi de 0.44 eV.

A banda de defeitos dentro do gap, para o filme amorfo é maior que na interface. Isto pode ser explicado da seguinte forma: no espectro do filme espesso temos toda a contribuição ao espectro devido a elétrons proveniente do filme amorfo; ao contrário, no caso da interface como a espessura do filme que forma a heterojunção é menor que o livre caminho médio do elétrons, uma parte dos elétrons que contribuem ao espectro provem do filme cristalino, onde não temos defeitos, ou seja, analisamos uma menor região com defeitos. A pendência da curva (cauda de Urbach) no caso do filme é maior, esse efeito também está associado à espessura do filme analisado. A superfície do c-Si apresenta uma banda de defeitos ligeiramente maior que a interface; esse resultado é devido à saturação das ligações pendentes na superfície do c-Si, o que diminui o número de defeitos na interface. Os filmes amorfos apresentam muito menos defeitos na superfície que os filmes cristalinos, devido à ausência de ligações pendentes saturadas presença do hidrogênio.

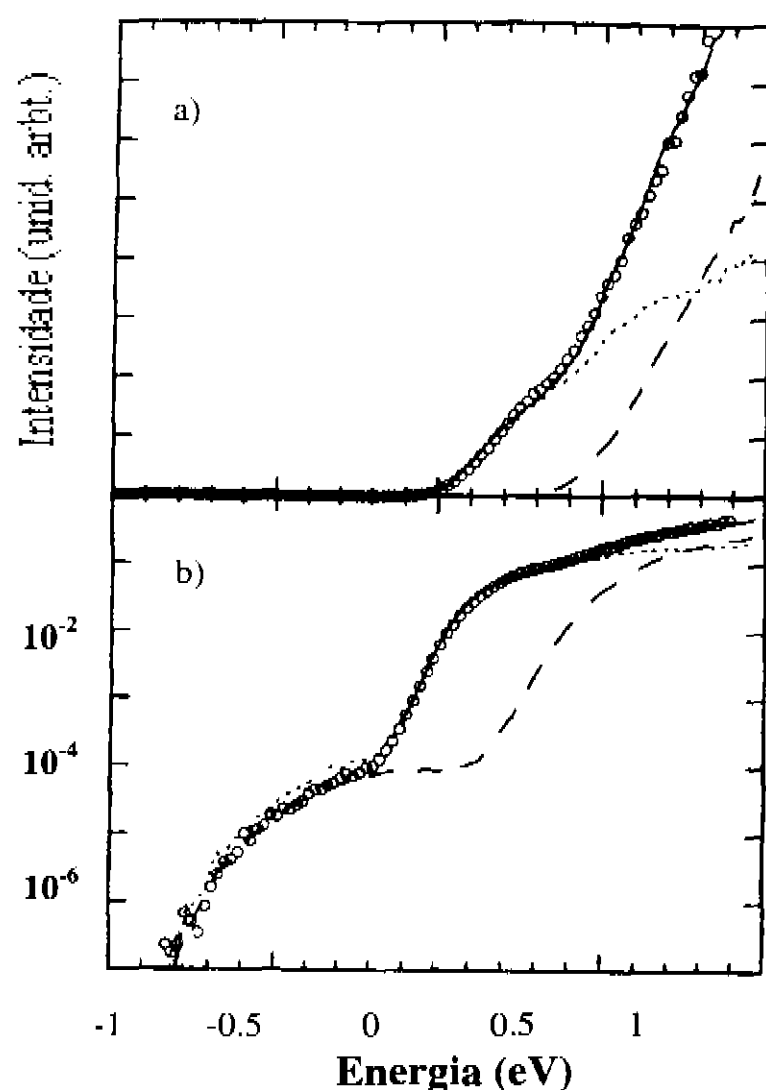


Figura 4.9: Espectro de CFS da heterojunção a-Si:H/c-Si(100) (a) Escala linear (b) escala logarítmica. A linha pontilhada é a curva experimental para a superfície c-Si(100) a linha tracejada para o a-Si:H, essas linhas são utilizadas para reproduzir o espectro experimental da heterojunção.

A determinação de ΔE_v na interface pode ser feita diretamente no espectro de LEYS-CFS da interface c-Si/a-Si:H. A curva de LEYS-CFS (fig.4.10) apresenta duas regiões, cada uma das quais pode ser ajustada por uma reta com pendentes diferentes. A região A é formada pelos elétrons emitidos da borda da banda do c-Si, e a região B pela soma dos elétrons provenientes do substrato (c-Si) com aqueles provenientes do estrato (a-Si:H). A descontinuidade ΔE_v é dada pela diferença entre o topo da banda de valência c-Si obtida pela extrapolação linear a zero da curva da região A e a energia onde inicia a mudança de pendente da primeira região (essa energia define a borda da banda de valência do a-Si:H). Essa mudança de pendente se deve ao início da emissão de

elétrons proveniente do filme que se somam aos provenientes do substrato de c-Si, modificando a pendente da curva da região A. O valor de ΔE_v obtido nesse caso é 0.44 eV, estando de acordo com o obtido utilizando o procedimento de soma discutido anteriormente.

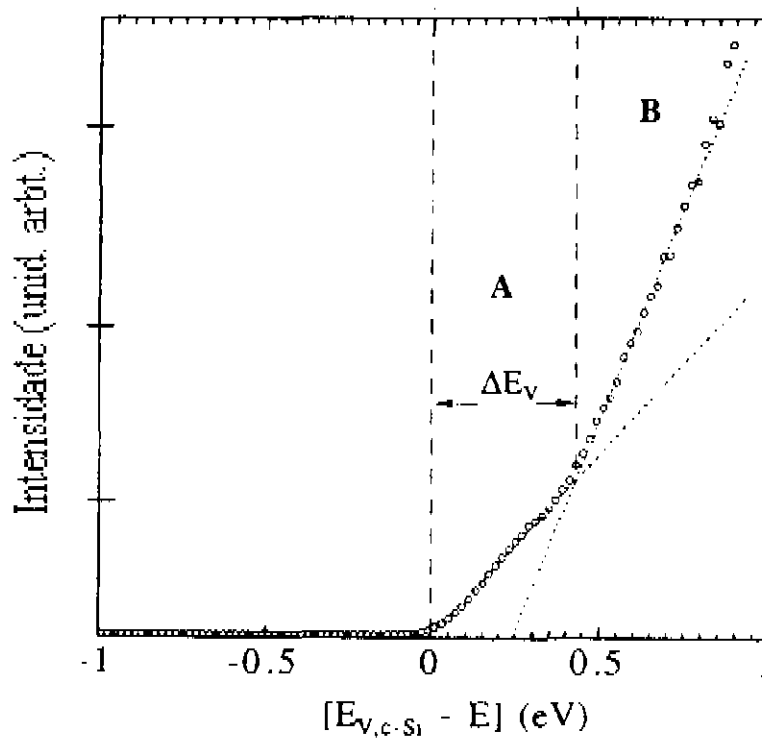


Figura 4.10: Espectro de CFS da heterjunção a-Si:H/c-Si(100). ΔE_v é a descontinuidade de banda de valência

Para a determinação da descontinuidade de banda de valência nas interfaces das heterojunções formadas pela ligas amorfas de $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ com o substrato de c-Si, utilizamos o procedimento descrito anteriormente. No caso da ligas, com o aumento da concentração de carbono, ocorre um deslocamento progressivo da borda da banda do filme amorfo em relação à borda do c-Si. Como a borda da banda de valência do c-Si $E_{v\text{Si}}$ permanece fixa, a descontinuidade de banda ΔE_v cresce com a incorporação de C, devido ao deslocamento da borda da banda de valência do filme $E_{v\text{SiC}}$.

O resumo dos valores das descontinuidades de banda de valência ΔE_v que obtivemos, utilizando a técnica de LEYS-CFS, são apresentados na linha 2 da tabela 4.2. Para efeito de comparação os valores de ΔE_v calculados pelos procedimentos indiretos, explicados no capítulo II, são também apresentados.

A borda da banda de valência foi determinada nos espectros de UPS e a monitoração do *band bending*, induzido pela presença da interface foi obtida utilizando o espectro de XPS dos níveis de caroço. A distância relativa entre o nível de caroço Si2p e a borda da banda de valência

E_{Vc-Si} do substrato de Si vale 98.66 eV. Utilizando o XPS obtemos a posição do nível de caroço na interface, $Si2p = 99.26$ eV, podemos assim calcular a posição da borda da banda na interface:

$$E_v^{int} = 99.26 - 98.66 = 0.60 \text{ eV}$$

e a descontinuidade ΔE_v será:

$$\Delta E_v = E_v^{filme} - 0.6.$$

Utilizando os valores de E_v^{filme} obtidos utilizando espectro de UPS, calculamos os valores de ΔE_v mostrados na linha 3 da tabela 4.2. Os valores de ΔE_v calculados utilizando os níveis de caroço, método mostrado na seção 2.3.1, são mostrados na linha 4 da tabela 4.2. Comparando os valores de ΔE_v determinados utilizando esse último procedimento, com os com os valores determinados utilizando os procedimentos apresentados anteriormente, notamos que estes discordam. Associamos esta ao efeito da formação do dipolo na interface que tornam falsos os valores obtidos para $(E_{cl}^{filme} - E_v^i)$ (ver seção 2.3.1).

[C]	0%	10%	25%	35%	50%
(1) $\Delta E_v(\text{eV})$	0.44	0.56	0.73	0.78	0.97
(2) $\Delta E_v(\text{eV})$	0.44	0.56	0.72	0.75	1.00
(3) $\Delta E_v(\text{eV})$	0.39	0.48	0.66	0.83	0.92
(4) $\Delta E_v(\text{eV})$	0.47	0.50	0.62	1.05	0.56

Tabela 4.2: Descontinuidade da banda de valência calculada utilizando os procedimentos descritos no capítulo II (1) mediante extrapolação linear da dupla borda; (2) mediante o ajuste do espectro da interface com a curva experimental dos filmes espessos; (3) mediante UPS convencional; (4) utilizando as posições dos níveis de caroço determinados com XPS.

O pequeno desvio entre os valores de ΔE_v apresentados nas linhas 1, 2 e 3 da tabela 4.2 está associado à dificuldade de realizar a extrapolação para a determinação da borda da banda de valência nos espectros de UPS. Esses espectros exaltam excessivamente os estados de superfície; podemos considerar tal indeterminação um limite intrínseco do procedimento.

O resumo das grandezas físicas que caracterizam uma heterojunção: a função trabalho ϕ , o limiar de emissão I e a descontinuidade de banda ΔE_v , esquematizadas na fig. 1.2, determinadas para as interfaces em estudo, são mostradas na tabela 4.3.

[C]	0%	10%	25%	35%	50%
$\Delta E_V(\text{eV})$	0.44	0.56	0.73	0.78	0.97
$I(\text{c-Si}) (\text{eV})$	5.08	4.98	4.76	4.60	4.41
$I(\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x) (\text{eV})$	5.52	5.53	5.43	5.38	5.38
$\Delta E_V(\text{eV})$	0.44	0.55	0.76	0.78	0.97
$\phi(\text{eV})$	4.23	4.40	4.12	3.97	3.55

Tabela 4.3: Parâmetros das heterojunções a-Si_{1-x} C_x:H/c-Si(100) determinados utilizando a técnica de fotoemissão e esquematizadas na figura 1.2.

4.6 - Discussão

Os valores da descontinuidade de banda de valência ΔE_V determinados por LEYS-CFS mostrados na tabela 4.2, aumentam gradualmente com o aumento da concentração de carbono no filme. Cada por cento de carbono incluído no filme contribui com um fator de 10 meV para a descontinuidade de banda de valência. Podemos utilizar a relação:

$$\Delta E_V(x) \approx \Delta E_V(0) + 1.0 \times$$

para ajustar os valores de ΔE_V obtidos experimentalmente, onde x é a concentração de carbono no filme.

A inclusão de Carbono no filme leva à substituição da ligações Si-Si por ligações Si-C, gerando um alargamento do gap⁷ e aumentando a diferença $\Delta E_g = [E_g^{\text{amorfo}} - E_g^{\text{c-Si}}]$. Parte desse alargamento está associado ao deslocamento da borda da banda de valência e uma outra parte da banda de condução. A contribuição ao alargamento do gap pode ser calculada considerando os valores de E_g , o *gap* óptico. Para filmes depositados com parâmetros similares aos que estudamos nesse trabalho, S.H. Baker⁷ obteve experimentalmente os valores de E_g mostrados na tabela 4.1. Utilizando o valor do gap para o Si cristalino $E_g^{\text{c-Si}} = 1.12 \text{ eV}$ ⁹ e os valores de E_g mostrados na tabela 4.1, calculamos os valores para ΔE_g ($\Delta E_g = \Delta E_V + \Delta E_C$) e ΔE_C mostrados na tabela 4.4. A figura 4.11 mostra a variação de ΔE_V , ΔE_g e ΔE_C com a concentração de carbono no filme. Podemos notar que a inclusão de carbono no filme influencia quase exclusivamente a descontinuidade da banda de valência, pois ΔE_C permanece aproximadamente constante.

[C]	x = 0	X = 0.10	x = 0.25	x = 0.35	x = 0.50
$\Delta E_v(\text{eV})$ (a)	0.44	0.56	0.73	0.78	0.97
$\Delta E_g(\text{eV})$ (b)	0.6	0.7	0.8	1.0	1.2
$\Delta E_c(\text{eV})$ (c)	0.16	0.14	0.07	0.22	0.23

Tabela 4.4: Descontinuidade de banda de valência e condução: (a) resultados experimentais obtidos nesse trabalho, (b) descontinuidade de gap; (c) diferença entre (b) - (a).

A relação entre as descontinuidades de banda de valência e de *gap* vale $\frac{\Delta E_v}{\Delta E_g} \approx 0.8$, ou seja, 80 % de ΔE_g distribui-se na banda de valência dentro do intervalo das concentrações de carbono considerada.

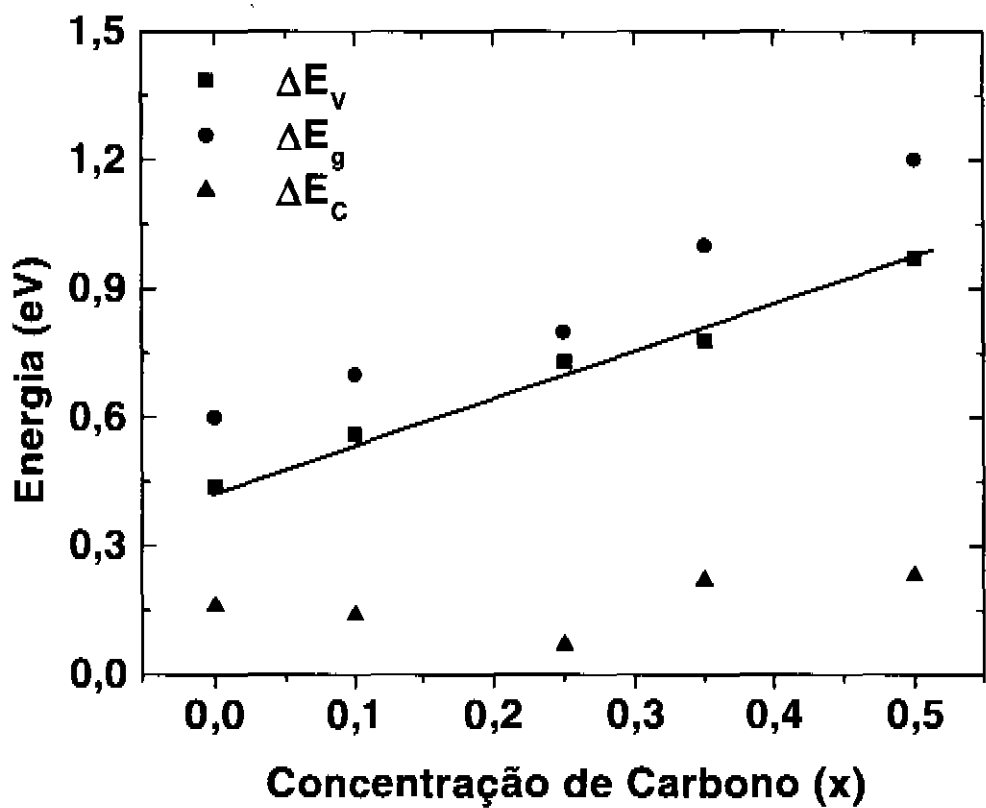


Figura 4.11: Variação de ΔE_v , ΔE_c e ΔE_g com a concentração de carbono

Comparando as tabelas 4.1 e 4.2, podemos notar que o limiar de emissão *I* do filme amorfo na interface, e do filme amorfo espesso, coincidem dentro de uma indeterminação característica de ± 0.1 eV na determinação de *I*, e permanecem constante (5.4 ± 0.1 eV) para todas as concentrações de carbono. Esse resultado é uma evidência de que, na heterojunção, o

estrato é o responsável pelas características do potencial de superfície, não sendo influenciado pela presença da interface.

A imprecisão em considerar a descontinuidade natural como o valor de ΔE_v pode ser verificada com os valores de ΔE_v que obtivemos. Na figura 4.12 vemos a comparação entre $\Delta I(x) = I^{\text{filme}}(\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}) - I^{\text{filme}}(\text{c-Si}) \approx 5.4 - 5.05 = 0.35 \text{ eV}$ e $\Delta E_v(x)$ obtido no espectro de LEYS-CFS, os dois valores divergem para todas as concentrações analisadas. Para explicar a divergência dos valores de $\Delta I(x)$ e $\Delta E_v(x)$ é necessário segundo a eq. 2.8, considerar a transferência de carga na interface. O efeito do dipolo criado é da ordem de 0.1 eV para $x = 0$ e aumenta com a concentração de carbono até um valor $\approx 0.6 \text{ eV}$ para $x = 0.5$.

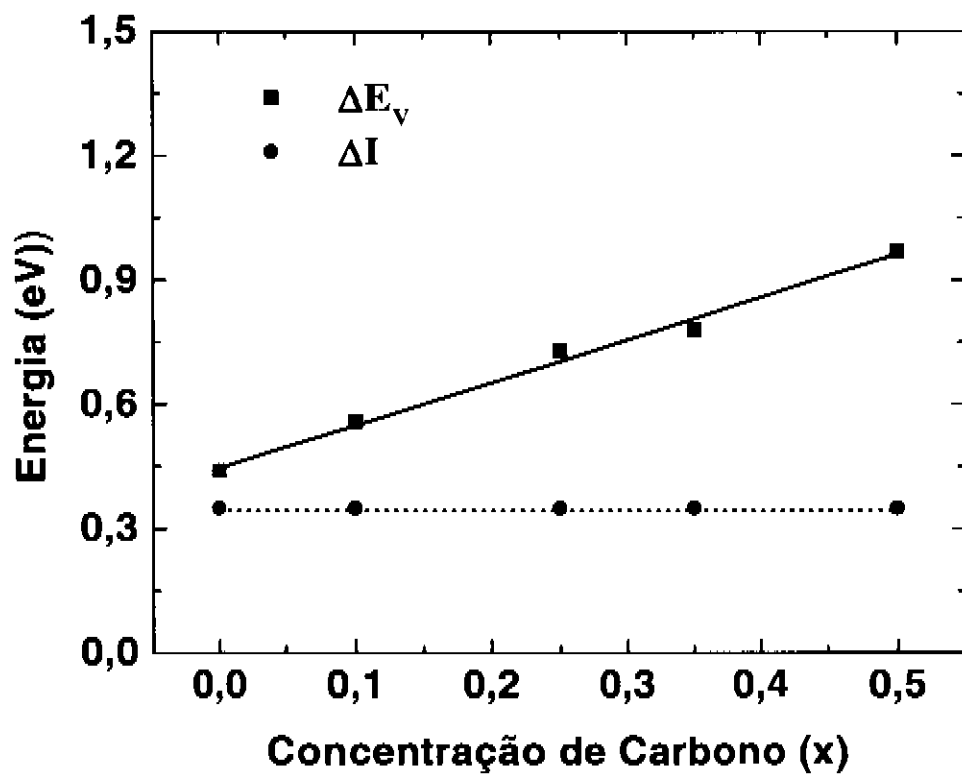


Figura 4.12: Comparação entre a variação do potencial de ionização na interface com a variação de ΔE_v com a concentração de Carbono no filme $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}$

4.7 Conclusões

Os valores encontrados na literatura para a descontinuidade de banda na interface a-Si/c-Si variam desde $\Delta E_v = 0$ eV, para a banda de valência, até $\Delta E_c = 0$ eV, para a banda de condução, existindo uma série de trabalhos que apresentam valores nesse intervalo¹⁰. O único trabalho teórico que calcula a descontinuidade de banda ΔE_v nesta interface obteve $\Delta E_v \approx 0.2$ eV considerando uma interface cujo filme amorfo contém aproximadamente $\approx 11\%$ de Hidrogênio¹¹. Segundo esse trabalho, a inclusão de hidrogênio no filme provoca um deslocamento do topo da banda de aproximadamente 0.04 eV para cada % de hidrogênio introduzido. Isto implica dizer que uma heterojunção com descontinuidade de 0.44 eV como a que estamos estudando, deve conter 17% de hidrogênio no filme de a-Si:H. Tal valor é compatível com uma concentração de hidrogênio ao redor de 15%, típica dos materiais amorfos depositados por PE-CVD utilizando parâmetros de crescimento similares aos nossos.

A literatura sobre a heterojunção a-Si_{1-x}C_x:H/c-Si é ainda menor que a encontrada para a heterojunção a-Si/c-Si. Somente dois trabalhos que utilizam medidas de transporte para a determinação da descontinuidade de banda de valência ΔE_v são apresentados na literatura¹⁰. Os valores reportados naqueles trabalhos estão em desacordo com os nossos valores. Porém, as interfaces analisadas naqueles não eram perfeitamente limpas, o que torna os dados não reproduzíveis e não confiáveis.

Na literatura não foi relatado estudo teórico da descontinuidade de banda de valência nas heterojunções a-Si_xC_{1-x}/c-Si. Existe somente um trabalho teórico realizado considerando a interface c-SiC/c-Si realizado por J. Robertson¹² utilizando a teoria de Tersoff¹³ (ver seção 2.2) onde o valor calculado para descontinuidade de banda de valência foi 0.85 eV. Podemos comparar o valor da descontinuidade de banda de valência na interface c-SiC/c-Si, com o valor para a interface amorfa a-Si_{0.5}C_{0.5}/c-Si, pois o alinhamento de bandas deveria depender somente da ligação química de cada constituinte¹². O valor que determinamos utilizando LEYS-CFS para a descontinuidade de banda na interface a-Si_{0.5}C_{0.5}/c-Si é $\Delta E_v = 0.97$ eV; 0.12 eV maior que o valor calculado. Associamos esta diferença à presença de hidrogênio no filme amorfo, pois como foi discutido na seção 3.1, este atua deslocando a borda da banda de valência para energias menores.

Na discussão dos resultados obtidos na heterojunção c-Si/c-SiC, na qual o estrato não contém hidrogênio, veremos que o valor da descontinuidade de banda de valência é menor que no caso do estrato amorfo hidrogenado, o que verifica nossa suposição.

-
- ¹ I. Solomon, M. P. Schmidt, e H. Tran-Quoc Phys Rev. B 38 9895 (1988)
² D.J. Eaglesham, H.J. Gossmann, and M. Cerullo, Phys. Rev. Lett. 65, 1227 (1990)
³ L. Ley, J. Reichardi e R.L. Johnson Phys. Rev. Lett 49, 1664 (1982)
⁴ R. Biwas e D. R. Hamamm Phys. Rev. B 36, 6434 (1987)
⁵ M. DE Seta, S. L. Wang, F. Fumi e F. Evangelisti Phys. Rev. B 47, 7041 (1993)
⁶ M. Sebastiani, L. Di Gaspare, G. Capellini, C. Bittencourt e F. Evangelisti Phys. Rev. Lett. 75, 3352 (1995)
⁷ S. H. Baker, W. E. Spear and R. A. G. Gibson Phil. Mag. B, 62, 213 (1990)
⁸ J. Robertson Diamond and Related Materials 5, 797 (1996)
⁹ W. Mönch em “Semiconductor Surfaces and Interfaces” Springer Series in Surface Sciences 26
¹⁰ C. Bittencourt and F. Alvarez em “Properties of Amorphous Silicon and its alloys” edited by T. Scale, University of Sheffield, UK – EMIS Datareviews Series (1998)
¹¹ C. G. Van de Walle and L.H. Yang J. 13, 1635 (1995)
¹² J. Robertson J. Non-Cryst. Solids 97-98, 863 (1987)
¹³ J. Tersoff Phys. Rev. B 30, 4874 (1985)

Análise da Interface

c-SiC/c-Si(100)

5.1 - Introdução

Nesse trabalho desenvolvemos, também, um estudo na interface c-SiC/c-Si. Essa interface, tornou-se nos últimos anos objeto de muito estudo, devido à importância desta na otimização do processo de deposição de filmes de diamante sobre substratos de Si.

O diamante é um material importante devido às suas características físicas e suas propriedades mecânicas. Recentemente, a deposição de filmes de diamante sobre silício tornou-se possível¹; porém, o processo de nucleação e a formação da interface diamante/substrato ainda é um tema aberto. O único ponto comum na literatura é que na interface entre o diamante e o substrato de Si forma-se uma camada de SiC. Muitos pesquisadores afirmam que para depositar, um filme de diamante com boa qualidade sobre um substrato de Si, é necessário a formação prévia de uma camada de SiC²; esse procedimento é denominado carbonização da superfície³. Essa camada, chamada por vários pesquisadores de *camada de acomodação*, tem como papel acomodar a grande diferença entre o parâmetro de rede do diamante e do silício (40 %).

Nesse capítulo propomos um novo método para carbonizar a superfície do Si, e, analisamos os estados eletrônicos da camada carbonizada obtida utilizando o método proposto.

5.2 - Carbonização da superfície do Si

Na literatura são apresentados diversos procedimentos de carbonização²⁻⁴. O ponto em comum entre eles é que, na carbonização a temperatura do substrato de Si ($T_S = 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$) é maior que a temperatura para a deposição do filme de diamante ($T_D = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$). A alta temperatura do substrato é necessária para que ocorra a decomposição, por ativação térmica, da molécula do metano. O aquecimento do substrato de Si a alta temperatura gera defeitos como as deslocções; um outro efeito muito indesejável é a redistribuição de dopantes. I. Solomon e colaboradores⁵ mostraram que os filmes de a-Si_xC_{1-x} obtidos por PE-CVD, utilizando o regime de baixa potência, apresentam uma baixa densidade de defeitos. F. Alvarez e colaboradores⁶ utilizando alta diluição de Hidrogênio (>95%) no plasma de CH₄ e SiH₄ obtiveram filmes de a-Si_xC_{1-x} de excelente qualidade. No capítulo IV, mostramos que os filmes de a-SiC depositados utilizando a combinação das propostas de I. Solomon com a de F. Alvarez, ou seja, utilizando, o regime de baixa potência e alta diluição de hidrogênio, permite a deposição de filmes de excelente qualidade.

Com o objetivo de reduzir a temperatura do substrato de Si no processo de carbonização, propomos a utilização de um plasma de metano com alta diluição de hidrogênio ($\approx 97\%$) obtido em regime de baixa potência; esse plasma será a fonte de carbono. Mais especificamente, nossa proposta é gerar radicais neutros de CH_4 (CH_3 e CH_2) no plasma de $\text{H}_2 + \text{CH}_4$, como fonte de carbono, pois verificamos experimentalmente que a temperatura para decompor esses radicais é muito mais baixa ($\approx 850^\circ\text{C}$) que a temperatura para decompor termicamente a molécula de CH_4 . Utilizando os radicais, a temperatura do substrato de Si no processo de carbonização pode ser reduzida. A utilização de radicais neutros de CH_4 , e não de íons de CH_4 , visa evitar espécies no plasma que possam ser aceleradas pelo campo elétrico entre os eletrodos, e cheguem na superfície com alta energia cinética, colidindo com a superfície e danificando-a.

A fig. 5.1 mostra a morfologia obtida por microscopia de força atômica de duas superfícies de Si após a carbonização com o procedimento que estamos propondo. Podemos notar que a nucleação gera ilhas. A auto-polarização do plasma utilizado na carbonização da superfície de Si mostrado na fig. 5.1(a) era de -360 V e para a superfície mostrada na fig. 5.1(b) era 0 V ; os outros parâmetros de crescimento foram mantidos constantes. Na fig. 5.1(a) podemos notar que as ilhas formadas na superfície apresentam uma forma arredondada. Levando o auto-bias do plasma a 0 V (fig. 5.1b), a superfície das ilhas deixam de ter a aparência arredondada e apresentam, crescimento em eixos cristalográficos. A análise por difração de elétrons (Reflection High Energy Electron Diffraction – RHEED) dessas duas superfícies mostrou que o filme da fig.5.1(a) apresentava uma superfície amorfizada, onde não foi possível registrar nenhum padrão de difração; observou-se somente um fundo difuso, característico de um material amorfo. A superfície obtida com auto-bias de 0 V (fig.5.1(b)), ao contrário do caso anterior, apresentava uma figura de difração RHEED com spots bem definidos associados ao crescimento tridimensional. Acreditamos que o responsável pela amorfização da superfície sejam os íons de H_2 que, acelerados pela descarga, interagem com a superfície do filme

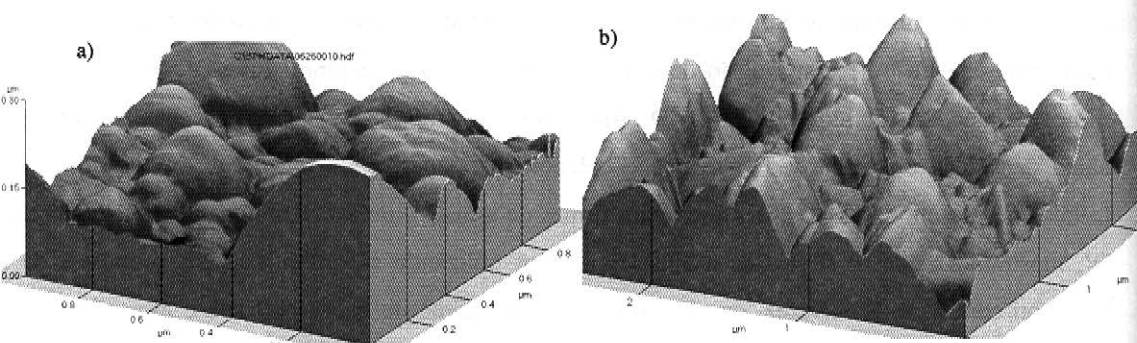


Figura 5.1: a) Morfologia obtida por AFM de uma superfície carbonizada com auto-bias -360 V e b) com auto-bias 0 V .

a 980 °C, e a amorfizam. A amorfização era somente a nível de superfície, pois os espectros de XPS dos níveis de caroço (C1s e Si2p) dos dois filmes eram iguais e justificavam a nossa suposição de estar crescendo c-SiC com o procedimento proposto. A fim de obter filmes com superfícies cristalinas utilizamos o auto-bias igual a zero em todas as amostras carbonizadas.

Para estudar a nucleação do SiC no processo de carbonização da superfície, crescemos três séries de amostras. Os parâmetros de crescimento das amostras são mostrados nas tabelas 5.1, 5.2 e 5.3. O auto-bias nas três séries foi mantido a 0V e a potência de RF da ordem de 2W. Mais adiante ficará claro a escolha dos parâmetros de crescimento destas três séries.

Série I	T (°C)	ϕ (CH ₄ + H ₂) (sccm)	ϕ (H ₂) (sccm)	ϕ (SiH ₄ + H ₂) (sccm)	Tempo de carbonização
639C	980 °C	4.0	20	0	2 Seg.
640C	980 °C	4.0	20	0	6 Seg.
641C	980 °C	4.2	20	0	18 Seg.
643C	980 °C	4.2	20	0	1min. 18 Seg
644C	980 °C	4.2	20	0	50 Seg.
645C	980 °C	4.2	20	0	10 Seg.
649C	980 °C	4.2	20	0	13 min.

Tabela 5.1: Parâmetros utilizados na carbonização da superfície do Si (série I). A potência da RF era de 2 W, o auto-bias zero. T temperatura do substrato de Si, ϕ (CH₄ + H₂) fluxo da mistura de metano diluído a 97% em hidrogênio e ϕ (H₂) fluxo de hidrogênio.

Série II	T °C	ϕ (CH ₄ + H ₂)	ϕ (H ₂)	ϕ (SiH ₄ + H ₂)	Tempo
646C	1000 °C	4.2	20	0.6	10 min.
647C	970 °C	4.2	20	0.6	1 Seg.
648C	970 °C	4.2	20	0.7	8 min.
650C	970 °C	4.2	20	0.7	30 min.
652C	970 °C	4.2	20	0.7	18 Seg.
657C	1000 °C	4.2	20	0.7	1min. 30 Seg.
659C	1050 °C	4.2	20	0.7	1min. 30 Seg.

Tabela 5.2: Parâmetros utilizados na carbonização da superfície do Si (série II). A potência da RF era de 2 W, o auto-bias zero. T temperatura do substrato de Si, ϕ (CH₄ + H₂) fluxo da mistura de metano diluído a 97% em hidrogênio, ϕ (SiH₄ + H₂) fluxo da mistura de silano diluído a 97 % de hidrogênio e ϕ (H₂) fluxo de hidrogênio.

Série III	T °C	ϕ (CH ₄ + H ₂)	ϕ (H ₂)	ϕ (SiH ₄ + H ₂)	Tempo
651C	970 °C	4.2	20	1.8	30 min.
653C	970 °C	4.2	20	1.8	3 min.
654C	970 °C	4.2	20	1.8	1 min.
655C	970 °C	4.2	20	1.8	20 min.
656C	970 °C	4.2	20	1.8	18 Seg.
658C	960 °C	4.2	20	1.8	45 Seg.
660C	1050 °C	4.2	20	1.8	30 min.
661C	1050 °C	4.2	20	1.8	20 Seg.
662C	950 °C	4.2	20	1.8	30 min.
663C	850 °C	4.2	20	1.8	30 min.
664C	850 °C	4.2	20	1.8	20 Seg.
665C	850 °C	4.2	20	1.8	15 min.
666C	850 °C	4.2	20	1.8	5 min.
667C	750 °C	4.2	20	1.8	30 min.
668C	750 °C	4.2	20	1.8	15 min.
669C	750 °C	4.2	20	1.8	5 Seg.
670C	750 °C	4.2	20	1.8	5min

Tabela 5.3: Parâmetros utilizados na carbonização da superfície do Si (série III). A potência da RF era de 2 W, o auto-bias zero. T temperatura do substrato de Si, ϕ (CH₄ + H₂) fluxo da mistura de metano diluído a 97% em hidrogênio, ϕ (SiH₄ + H₂) fluxo da mistura de silano diluído a 97 % de hidrogênio e ϕ (H₂) fluxo de hidrogênio.

5.3 – Carbonização com plasma de metano + Hidrogênio (Série I)

5.3.1 - Propriedades Cristalográficas e Morfologia da Superfície Carbonizada

Para estudar o estágio inicial do crescimento do SiC sobre o substrato de Si(100), utilizando o método de carbonização proposto, depositamos uma série de amostras com intervalos de 4-8 seg., iniciando com uma superfície carbonizada por 2 segundos. A morfologia das superfícies carbonizadas foram analisadas por microscopia de força atômica. A fig. 5.2 mostra imagens de 2.5 x 2.5 μm^2 obtidas com o microscópio de força atômica após 18, 50, 78 e 780 seg. de carbonização da superfície do Si. Fica claro que temos nucleação em ilhas, no entanto, nas superfícies carbonizadas por um período inferior a 10 seg. não foi possível observar a formação delas através da análise por AFM.

Após 50 seg. de carbonização (fig. 5.2 (b)) a maior parte da superfície do substrato está recoberta por ilhas de SiC. Na lateral da fig. 5.2 é mostrada uma escala da altura associada às estruturas encontradas na superfície. A parte mais escura da escala representa a linha de base, e a mais clara, a ponta das ilhas de SiC. Não é possível definir uma linha base no caso da série I, pois entre as ilhas formam-se vales devido à migração do Si para a superfície; em outras palavras, temos uma escala da altura entre os picos das ilhas e o fundo dos vales.

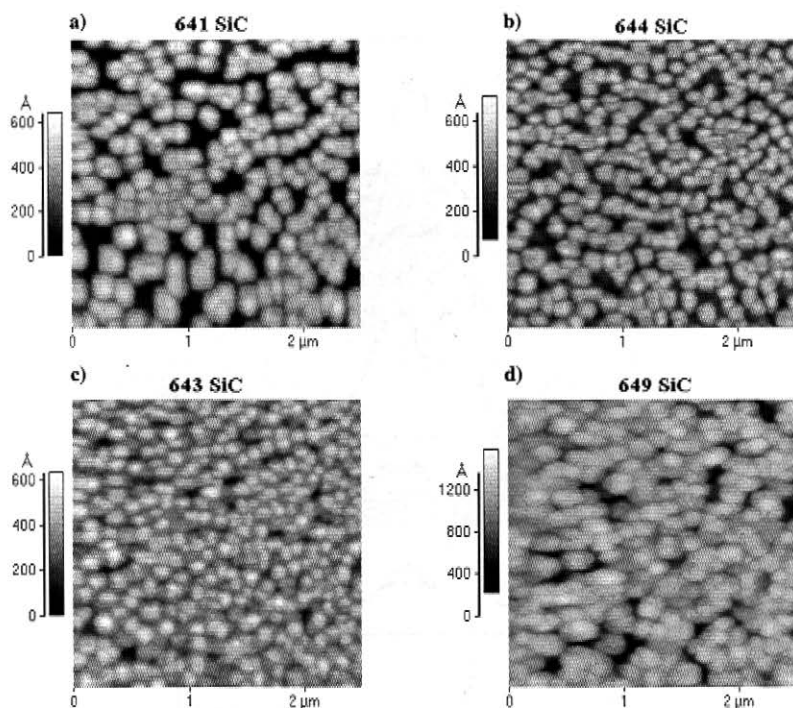


Fig. 5.2: Imagens $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ obtidos com o microscópio de força atômica mostrando a morfologia da superfície após (a) 18, (b) 50, (c) 78 e (d) 780 seg. de deposição.

Os espectros¹ de XPS ($h\nu = 1486 \text{ eV}$) do nível de caroço Si2p das amostras cuja morfologia é mostrada na fig. 5.2, são apresentados na fig. 5.3. A dupla componente centrada a aproximadamente 99 eV, é originada pelos elétrons provenientes dos átomos de Si do substrato, a componente centrada a 101 eV é gerada pelos elétrons provenientes dos átomos de Si ligados a átomos de carbono localizados nos centros de nucleação. A intensidade relativa entre a componente do nível de caroço Si2p associada à emissão de elétrons do Si localizado no substrato, e a componente gerada pela emissão dos elétrons dos átomos de Si localizados nas ilhas de SiC, diminui lentamente com o

¹ Na seção 5.4 estes espectros serão discutidos com mais critério.

aumento do tempo de carbonização; esse comportamento é característico de filmes que crescem em ilhas⁷. No espectro de XPS da superfície carbonizada por 13 minutos, a componente Si 2p associada à emissão dos átomos do substrato ainda pode ser notada. Esse fato indica que mesmo para longo tempo de carbonização o substrato não está totalmente recoberto, ou que, mesmo totalmente recoberto, ainda existem ilhas com altura menor que a profundidade de escape dos elétrons originados no substrato.

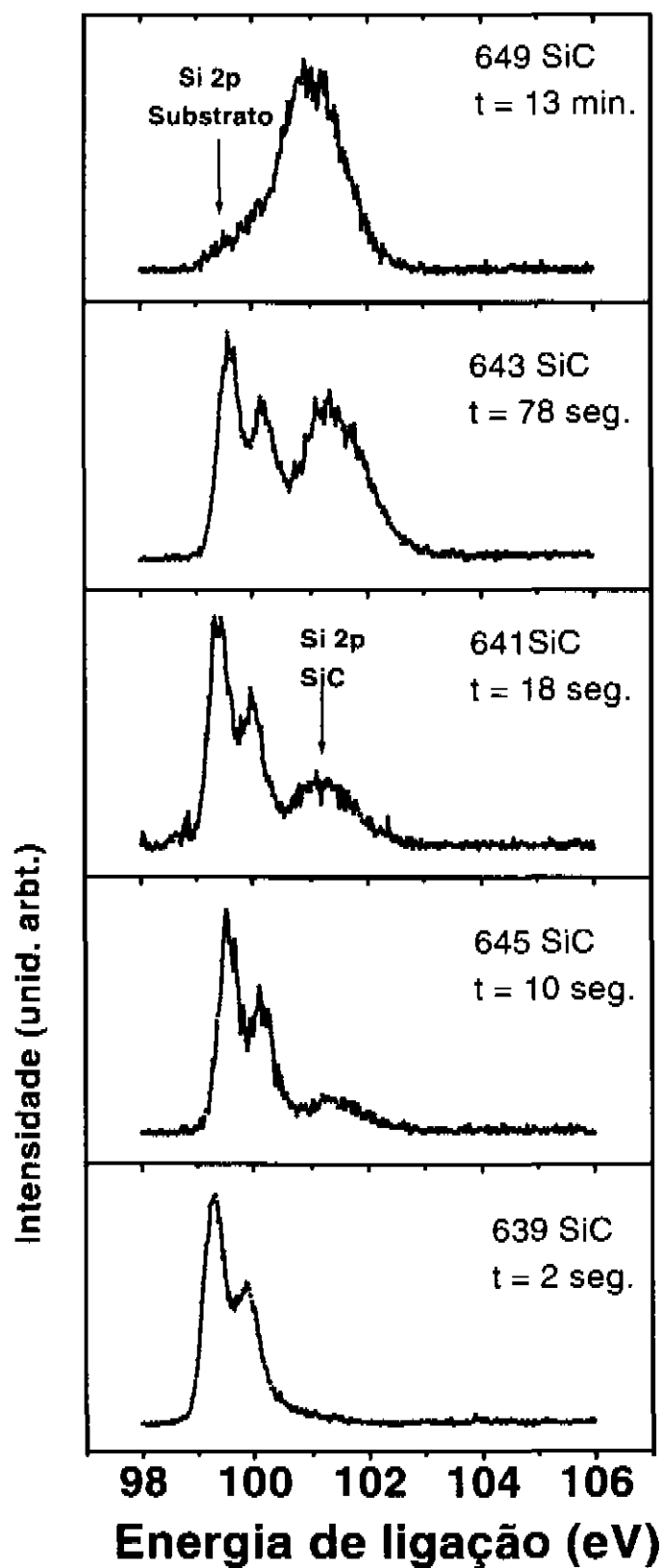


Figura 3 Espectro de XPS do nível de caroço Si 2p

As propriedades cristalográficas das ilhas foram investigadas por difração de elétrons de alta energia (RHEED), indicando que elas apresentam estrutura cristalina do SiC independente da sua dimensão e estão alinhadas com o substrato. Os padrões RHEED das superfícies carbonizadas por períodos inferiores a 78 seg. apresentam dois conjuntos de spots: um associado à difração das ilhas de c-SiC e outro associado à difração do substrato de Si. O padrão de difração RHEED típico para estas superfícies é mostrada na fig. 5.4. A existência de dois conjuntos de spots no padrão de difração RHEED confirma a associação feita anteriormente de que entre as ilhas o substrato não está recoberto por SiC. Para as superfícies carbonizadas por mais de 78 seg., somente os spots associados às ilhas de c-SiC são observados indicando que o substrato deveria estar completamente recoberto.

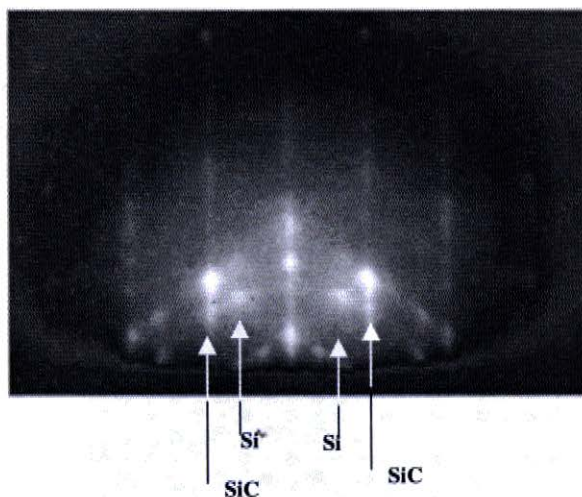


Figura 5.4 Padrão RHEED da superfície de Si (100) após 18 seg. de carbonização

Através de medidas de AFM não foi possível observar a formação de ilhas de SiC na superfície de Si carbonizada por 2 e 6 seg., porém o padrão de difração RHEED destas superfícies apresenta o conjunto de spots associados à reflexão de elétrons na superfície das ilhas de c-SiC, e o conjunto de spots associados à reflexão na superfície de Si. Esse resultado permite afirmar que a nucleação em ilhas ocorre desde os primeiros segundo de carbonização, embora, estas apresentem dimensões muito pequenas, para serem observadas na análise da morfologia, utilizando o microscópio de força atômica (AFM).

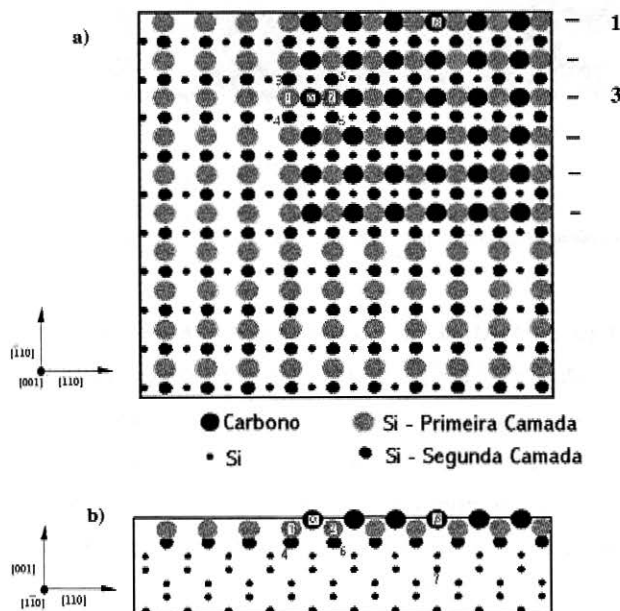
O mecanismo de formação da ilhas de SiC é discutido na próxima seção.

5.3.2 Análise das Mudanças Estruturais na Superfície do Si devido à Carbonização

Para compreender o mecanismo de crescimento das ilhas, utilizamos os resultados do trabalho desenvolvido por Kitabate e colaboradores³.

As mudanças estruturais da superfície do Si(001) durante a carbonização foram simuladas por Kitabate e colaboradores³. O resultado deste trabalho reproduz as mudanças estruturais na superfície do Si(001) causadas pela interação com átomos de carbono.

A configuração atômica inicial utilizada para essa simulação é mostrada na fig.5.5: uma rede cristalina de silício com a superfície orientada (001) e átomos de carbono sobre uma determinada região da superfície de Si. A célula computacional é formada por 800 átomos da rede de Si distribuídos em 8 camadas de planos (001) com dimensões 10 x 10 átomos e 36 átomos de carbono localizados na superfície do Si(001). Essa célula computacional permite observar as mudanças nas configurações atômicas da região carbonizada e da região não carbonizada.



A disposição dos átomos na superfície de Si, terminada a simulação do processo de carbonização, é mostrada na fig. 5.6; os átomos da superfície de Si deslocam-se nas direções $[110]$ e $\bar{[110]}$. Esse deslocamento, está associado à formação das ligações Si-C; como o parâmetro de rede do Si é $5.43 \text{ \AA}$, para a formação do SiC cujo parâmetro de rede é $4.36 \text{ \AA}$, os átomos da superfície de Si deslocam-se. Os átomos localizados na linha 3 (fig. 5.6(a)) podem ser considerados, como representativos dos átomos da região interna dos núcleos da área carbonizada e a análise da disposição final destes, dá informação sobre as mudanças estruturais na região interna dos núcleos de SiC. O átomo de Si, indexado pelo número 1 na fig. 5.6, que antes da carbonização estava ligado aos átomos de Si (3) e (4), após a carbonização está ligado aos átomos de Si (5) e (6) (fig.5.6a). Na fig.

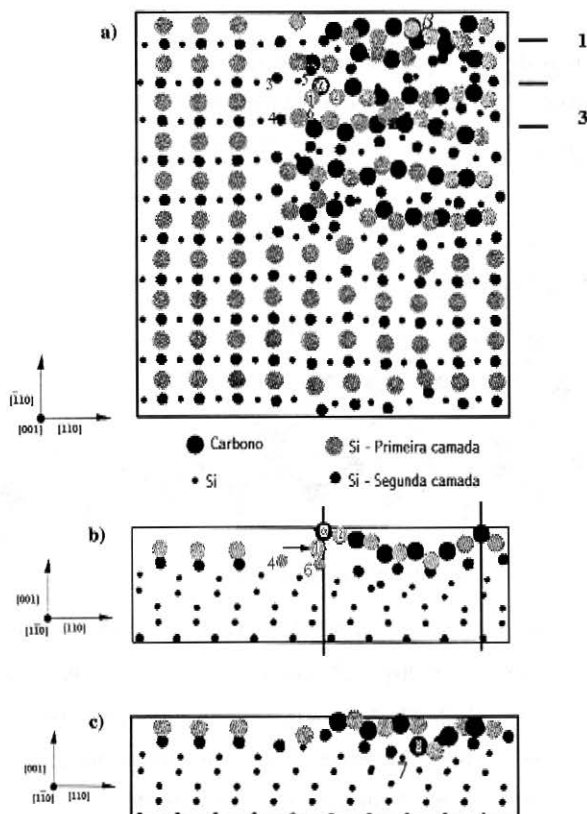


Figura 5.6: Configuração final da disposição dos átomos na superfície de Si a) vista de topo b) vista lateral da linha $[110]$ da rede do Si c) vista lateral da linha $[110]$ da rede do Si na borda da região carbonizada [ref. 3]

5.6(b), é mostrada a configuração dos átomos da linha 3 na direção [110]; após a carbonização, podemos notar que o espaço de 6 átomos de silício que participam das ligações Si-C na superfície, coincide com o espaço de 5 átomos de Si na rede de Si. Esse resultado é uma outra prova da contração da camada superficial de Si na região carbonizada. O comportamento na direção [110] é o mesmo que na direção [110]; a contração nessas duas direções é a responsável pela formação dos sítios de nucleação tridimensionais que dão origem à formação das ilhas epitaxiais de c-SiC sobre a superfície de c-Si que são observadas nas medidas de AFM e RHEED.

O diagrama do processo de nucleação das ilhas é mostrado na fig. 5.7. Podemos ver nesta, que a contração da rede do c-Si, que gera os grãos de SiC, leva à formação de espaços não carbonizados (fig. 5.7) entre os grãos de SiC; são essas regiões não recobertas as responsáveis pelo conjunto de spots no padrão de difração RHEED, associado ao substrato de Si. A região não recoberta é formada por camadas mais internas de Si, que ainda não interagiram com os átomos de C. Continuando a carbonização, essas camadas capturam o átomo de carbono e contraem-se novamente. O processo de carbonização resulta na formação de uma estrutura em degraus (fig. 5.7).

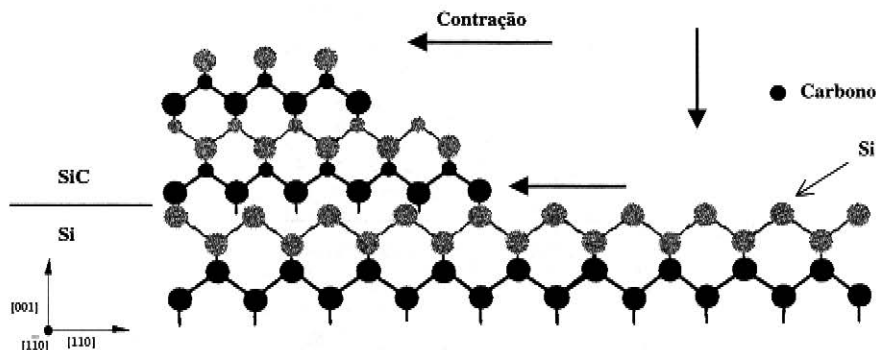


Fig.5.7: Nucleação das ilhas de SiC na superfície do Si(001) [ref.3].

A linha 1 da fig. 5.6(a) representa a borda da região carbonizada; essa linha considerada na direção [110] é mostrada na fig.5(c). A disposição dos átomos vista nessa figura mostra que na região da borda, além da contração da rede do Si, ocorre a difusão do átomo de carbono, chamado β , dentro da rede do Si. Esse átomo difunde-se e passa a interagir com o átomo de silício 7, que na configuração inicial (figura 5.5 (b)) não interagira com os átomos de carbono. Comparando as figs. 5.6(b) e 5.6(c) torna-se óbvio que a difusão do átomo de carbono na rede do c-Si ocorre somente na borda da região carbonizada, ou seja, não ocorre difusão através da camada de SiC.

5.3.3 – Discussão do Mecanismo de Crescimento do SiC

Os resultados da simulação realizada por Kitabate discutidos na seção 5.3.2, indicam que a formação das ilhas de SiC está associada a processos de difusão. A temperatura utilizada na simulação foi de ≈ 900 °C. Para essa temperatura o coeficiente de difusão do átomo de carbono na rede do SiC é da ordem de $D_C^{SiC} = 1 \times 10^{-16}$ cm² / s, e o coeficiente de difusão do átomo de silício na rede do SiC é da ordem de $D_{Si}^{SiC} = 5 \times 10^{-19}$ cm² / s. Comparando com os valores dos coeficientes de difusão dos átomos de carbono e de Si em Silício, respectivamente, $D_C^{Si} = 2.6 \times 10^{-14}$ cm² / s e $D_{Si}^{Si} = 5.3 \times 10^{-10}$ cm² / s, podemos sugerir que após formada uma monocamada de SiC, esta atua como uma barreira para a difusão, tanto para os átomos de Si como para os átomos de Carbono. Esses valores explicam a observação de difusão somente pelas laterais da região carbonizada.

Ao difundir na rede do Si pelas bordas da região carbonizada, o átomo de carbono destrói a configuração da rede do Si ao redor do caminho da difusão. Os átomos de Si das regiões que foram danificadas, tem alta probabilidade de migração para a superfície⁸. Esse aumento da probabilidade de migração está associado à redução da energia de ativação para a migração devido à mudança da configuração da rede. A migração preferencial na direção da superfície está associada à relaxação desta que cria uma diferença de potencial entre o volume e a superfície.⁸

Ao chegar à superfície, o átomo de Si que migrou tem basicamente duas escolhas: ligar-se a um átomo de Si da superfície que tem uma ligação pendente, ou ligar-se a um átomo de carbono e permanecer nos centros de nucleação. Como a interação entre os átomos nos centros de nucleação excede a interação entre os átomos de Si na camada superficial, o átomo que chegou à superfície liga-se preferencialmente aos átomos do centro de nucleação, o que leva à formação das ilhas; esse tipo de crescimento também é chamado Volmer-Weber⁹.

A existência de regiões não recobertas e/ou de ilhas com altura inferior ao livre caminho médio do elétron, para um longo período de carbonização da superfície, como no caso da amostra 649, confirma que a interação entre os átomos dos centros de nucleação é grande. Como os radicais de CH₄ chegam à superfície com baixa energia de ativação térmica, esperávamos que estes formassem, com os átomos de Si que migram para a superfície, novas ilhas; porém, pelos resultados de XPS e AFM vemos que tanto os átomos de Si como os de C são atraídos pelos centros de nucleação, e, ao invés de formarem novas ilhas, contribuem para o aumento da dimensão das existentes.

Baseados nos resultados apresentados, podemos dizer que a carbonização da superfície de Si executada, segundo o nosso procedimento cria cristais de SiC sobre a superfície do Si com uma interface abrupta entre o substrato de Si e as ilhas de SiC, e não uma *buffer layer*.

5.3.4 – Propostas para modificar o mecanismo de crescimento da camada de acomodação no procedimento proposto neste trabalho

Idealmente no processo de carbonização da superfície deveríamos obter uma *buffer layer*, nesta seção propomos formas de modificar o mecanismo de crescimento da camada carbonizada.

Da análise da fig. 5.6(b), chegamos à conclusão de que o espaço entre 6 átomos de Si no filme de SiC corresponde ao espaço entre 5 átomos de Si na rede de Si; como discutido na seção 5.3.1, isso implica na contração de algumas camadas próximas da superfície do Si. A contração das camadas superficiais do substrato de Si é a responsável pela formação da estrutura em degraus que gera uma interface “espacialmente” não abrupta. Com o objetivo de diminuir o efeito da formação da estrutura em degraus na interface, sugiro a introdução de átomos de Ge no processo de carbonização, com a esperança de que a introdução deste átomo no filme de SiC tenha como efeito diminuir o *misfit* de 20% entre o substrato e o filme. Como não existe na literatura atual um estudo sistemático sobre a liga ternária SiCGe para uma concentração alta de carbono (> 10%), não tenho condições de sugerir a quantidade de átomos de Ge que poderia ser introduzido, de forma a inibir ou diminuir a contração da superfície de Si e não afetar a distribuição de estados eletrônicos do SiC.

Infelizmente não foi possível verificar a validade dessa proposta devido ao tempo disponível do sistema, porém, acredito que esta seja válida baseado nos resultados apresentados na literatura sobre a epitaxia de Ge sobre Si na presença de alguns átomos de Carbono. Neste caso, a função dos átomos de Carbono é diminuir o *misfit* de 4.2 % entre o filme de Ge e o substrato de Si. Estudos na liga ternária SiGeC para baixas concentrações de carbono (<1%) começam a ser apresentados na literatura¹⁰. Conforme mostrado por M. Kim¹¹, para uma concentração tão baixa de C, não existe influência deste nos estados eletrônicos do Ge.

Podemos, a partir deste ponto, estender a proposta original deste trabalho e investir na otimização da morfologia da camada de acomodação. Com o aumento do tempo de carbonização, ou seja, aumentando a área recoberta pelas ilhas, a difusão dos átomos de carbono no substrato diminui, e, como consequência direta, a migração de átomos de Si para a superfície, torna-se menos efetiva, pois as ilhas coalescem, o que diminui o número de bordas livres para a difusão dos átomos de carbono dentro da rede do silício. O efeito da formação dessa barreira para difusão do átomo de

carbono é a formação de uma camada rica em carbono na superfície das ilhas de SiC. A presença dessa camada foi observada na amostra 643 carbonizada por 78 segundos. Outros pesquisadores¹² reportaram a ocorrência desta camada. A sua formação está associada ao seguinte: após recoberta uma grande área da superfície do substrato temos uma barreira quase total para a difusão. Como os átomos de C não podem difundir no substrato e, conseqüentemente, os átomos de Si não migram para a superfície, não existe mais a fonte de átomos de Si para formar ligações Si-C. Sem ter átomos de Si com quem ligar-se, os átomos de carbono passam a fazer ligação entre si, formando-a. Para evitar a formação dessa camada, sugerimos a introdução de uma pequena quantidade de Si no plasma, que serviria como fonte de Si para a formação das ilhas de SiC após a formação da barreira de difusão. Um outro efeito esperado é a diminuição da profundidade e da largura dos vales entre as ilhas, que são gerados pela migração dos átomos de Si para a superfície; além disso, o recobrimento de toda a área da superfície deve ocorrer antes em períodos de carbonização inferiores a 78 segundos, como no caso da série I.

A fig. 5.8 mostra a morfologia de 3 superfícies de Si após ≈ 20 segundos de carbonização; a temperatura do substrato dos filmes a, b e c eram as mesmas, porém elas foram carbonizadas com fluxos da mistura $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$, onde a concentração de hidrogênio era aproximadamente 97 %, respectivamente iguais a: 0, 0.6 e 1.7 sscm; o que corresponde a 0, 0.07 e 0.4 % de SiH_4 no plasma. A nucleação em ilhas foi observada nas três superfícies, independentemente da concentração de SiH_4 no plasma. O padrão de difração RHEED destas assemelham-se, diferindo somente na intensidade. Todos apresentam os dois conjuntos de spots; um associado ao substrato e o outro as ilhas de SiC, a diferença nos padrões está na intensidade dos spots associado ao substrato de Si; os spots das superfícies carbonizadas na presença de SiH_4 eram menos intensos, indicando que temos uma

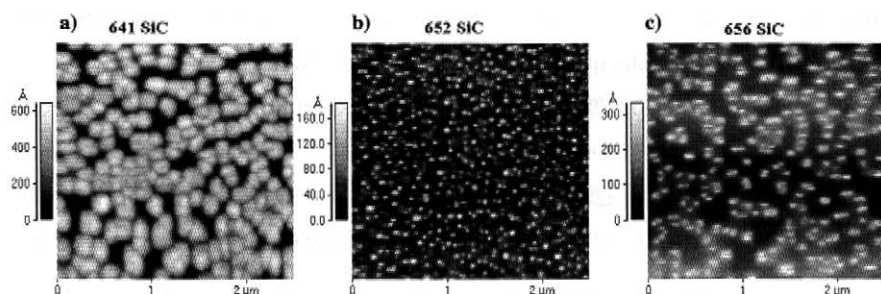


Figura 5.8: Imagens $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ obtidas como o microscópio de força atômica mostrando a morfologia da superfície após 20 seg. de carbonização obtida com diferentes concentrações de SiH_4 no plasma a) 0 %, b) 0.07 % e c) 0.48 %.

modificação na taxa de recobrimento da superfície.

Na lateral da fig. 5.8 é mostrada uma escala associada à distância pico-vale referente às estruturas presentes na superfície. A distância pico-vale máxima no caso da carbonização sem SiH_4 no plasma (fig. 5.8 (a)) é de 600 Å, na superfície carbonizada com 0.07 % de SiH_4 no plasma (fig. 5.8 (b)) esta distância é muito menor (160 Å), porém, o número de ilhas na superfície é muito maior. Devido a uma dificuldade intrínseca do processo de reprodução nas imagens mostradas na fig. 5.8, é difícil notar que na fig. 5.8(b) existe uma grande quantidade de ilhas cuja distância pico-vale é próxima a 20 Å. Considerando a área recoberta por essas ilhas de 20 Å de altura, a superfície da fig. 5.8(b) tem uma área maior recoberta por ilhas de SiC, que a superfície mostrada na fig. 5.8(a). A diferença na morfologia dessas duas superfícies pode ser explicada da seguinte forma: no primeiro instante de carbonização formam-se os núcleos de c-SiC que darão início à formação das ilhas. Na superfície carbonizada com o plasma que contém átomos de Si, o número de núcleos formados é muito maior, pois existe uma quantidade maior de átomos Si disponível para a formação instantânea dos núcleos de SiC; uma parte é proveniente do substrato e outra do plasma. Formados os núcleos, inicia-se a formação das ilhas. A superfície da fig. 5.8(b) é formada por um número maior de núcleos de SiC que no caso da superfície mostrada na fig. 5.8 (a), ou seja, existe um número maior de bordas para a difusão dos átomos de carbono. Como a concentração de átomos de carbono no plasma foi mantida constante nas três séries, o aumento do número de bordas para a difusão leva a um crescimento (aumento da altura das ilhas) muito mais lento das ilhas, pois os átomos de carbono são divididos entre um número maior de ilhas (bordas) que no caso da série de amostras (I). O aumento do número de núcleos instantâneos de c-SiC, explica a diminuição na intensidade dos spots associados ao substrato de Si no padrão RHEED das superfícies carbonizadas com SiH_4 no plasma, comparada com a intensidade dos spots associados ao substrato no padrão RHEED, obtido na superfície da série de amostras (I). Nessa série, os núcleos instantâneos de SiC, recobrem a superfície diminuindo a área do substrato, que contribui para o padrão RHEED.

A concentração de 0.07% de SiH_4 no plasma é muito pequena para aumentar a taxa de crescimento das ilhas e influencia somente na formação dos núcleos instantâneos de SiC. A introdução de uma quantidade tão pequena de átomos de Si no plasma, modifica a taxa de formação instantânea de núcleos de SiC, não a taxa de crescimento das ilhas, pois a quantidade de átomos de Si gerados pela difusão de átomos de carbono no substrato é muito maior. Podemos sugerir, comparando a altura das estruturas nas superfícies 641SiC (fig. 5.8 (a)) e 652 SiC (5.8 (b)), que a taxa de formação das ilhas é muito menor no caso da superfície 652SiC.

A superfície mostrada na fig. 5.8 (c) foi carbonizada por um plasma com 0.4% de SiH_4 , mantendo todos os outros parâmetros fixos. Comparando as dimensões das ilhas formadas nesta superfície (fig. 5.8 (c)) com as dimensões das ilhas mostradas na fig. 5.8(b) vemos que a introdução de 0.4 % de SiH_4 no plasma modifica a taxa de crescimento das ilhas; a concentração de 0.4% de SiH_4 no plasma começa a ser uma fonte considerável de átomos de Si. A fig. 5.9 apresenta a vista lateral das superfícies (direção [110]) mostradas na fig. 5.8. Considerando o intervalo de 1 μm , vemos que na superfície da amostra 641 SiC o número de estruturas é muito menor que na superfície das outras amostras, e, que a distância pico-vale é maior. Esses resultados vêm a confirmar que o número de núcleos instantâneos aumenta com a introdução de SiH_4 no plasma e diminui a distância

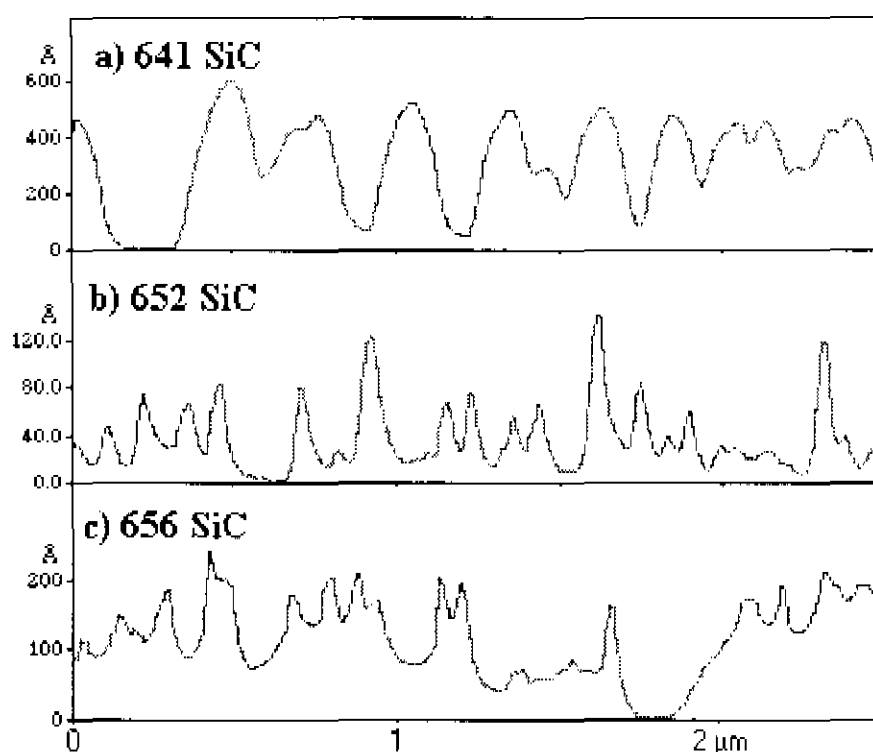


Figura 5.9: Vista lateral (direção [110]) das superfícies de Si (100) carbonizadas mostradas na fig. 5.8.

pico-vale.

Da análise dos espectros de XPS ($h\nu = 1486 \text{ eV}$) do nível de caroço $\text{Si}2p$ das amostras cuja morfologia da superfície é mostrada na fig. 5.8, podemos também obter informações sobre o crescimento, estes são mostrados na fig. 5.10. A razão entre a intensidade da componente B, associada à emissão de elétrons das ilhas de SiC e a intensidade da componente A associada à emissão de elétrons dos átomos de Si do substrato é muito menor para as superfícies carbonizadas com a presença de SiH_4 no plasma, amostras 652SiC e 656 SiC. Este resultado confirma que a

presença de SiH_4 no plasma, nas concentrações estudadas, diminui o tempo de crescimento das ilhas, embora, aumente a área recoberta por núcleos instantâneos

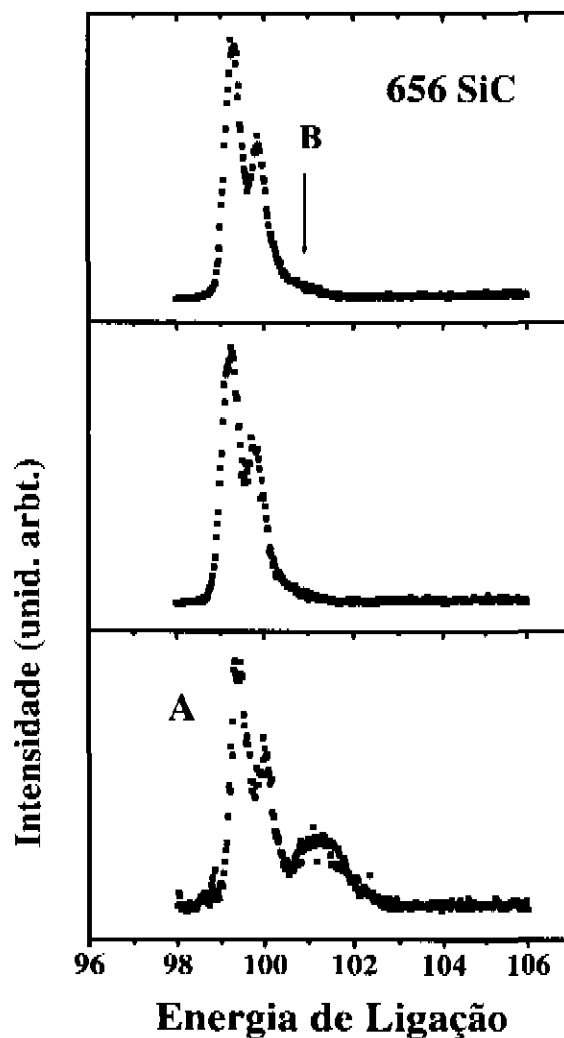


Figura 5.10: Espectro de XPS do nível de caroço Si 2p

Veremos na seção 5.5, que a adição de 0.4 % de SiH_4 no plasma para a carbonização da superfície de Si, inibe a formação da camada rica em carbono na superfície das ilhas de c-SiC.

5.3.5 Relação entre a temperatura do substrato no processo de Carbonização e a morfologia da camada de acomodação.

Para a série III foi realizado um estudo da influência da temperatura do substrato na morfologia do filme. Devido à dificuldade de reprodução das figuras de difração RHEED, somente as conclusões da influência da temperatura na dinâmica de crescimento das ilhas serão apresentadas.

Como a difusão dos átomos de carbono no substrato de Si é muito reduzida pela diminuição da temperatura, isso gera uma diminuição drástica no tempo de crescimento das ilhas. A formação de ilhas é observada somente após 20 segundos de carbonização. O padrão de difração RHEED para as

superfícies carbonizadas por mais de 300 segundos apresenta, além dos spots das ilhas de c-SiC, um fundo muito difuso, associado à formação de um material amorfo. Diminuindo o ângulo de incidência do feixe de elétrons de forma a analisar a camada mais superficial das ilhas, ao invés de spots, o padrão de difração era formado por anéis, que em padrões de difração RHEED é característica de materiais policristalino⁷. Esse comportamento não foi observado para as amostras carbonizadas a 970 °C. Com a diminuição da temperatura a espessura crítica do material diminui.

Os resultados discutidos suportam a nossa explicação da formação da ilhas estar associado ao processo de difusão. Devido a problemas com o sistema de transferência das amostras entre certas estações de análise, não foi possível realizar um estudo da influência da temperatura nos estados eletrônicos próximos à borda da banda de valência.

Nas próximas seções analisaremos os estados eletrônicos da camada de acomodação obtida com os parâmetros da série I.

5.4 - Análise dos Estados Eletrônicos da camada de acomodação (Série I)

Os estados eletrônicos da camada de acomodação foram analisados por espectroscopia de fotoemissão. Utilizando os espectros de LEYS-CFS, determinamos a descontinuidade de banda de valência entre as ilhas de SiC e o substrato de Si.

5.4.1 - Espectroscopia de fotoemissão utilizando raio X (XPS)

Nos espectros de XPS ($h\nu = 1486$ eV) das superfícies carbonizadas, além da estrutura associada à emissão dos níveis de caroço Si2p e C 1s, observamos satélites associados a estes. Esses satélites são gerados por perdas plasmônicas; os fotoelétrons na sua viagem entre o ponto onde foram fotoexcitados e a superfície, interagem com os elétrons de valência, gerando oscilações coletivas da nuvem eletrônica com frequência:

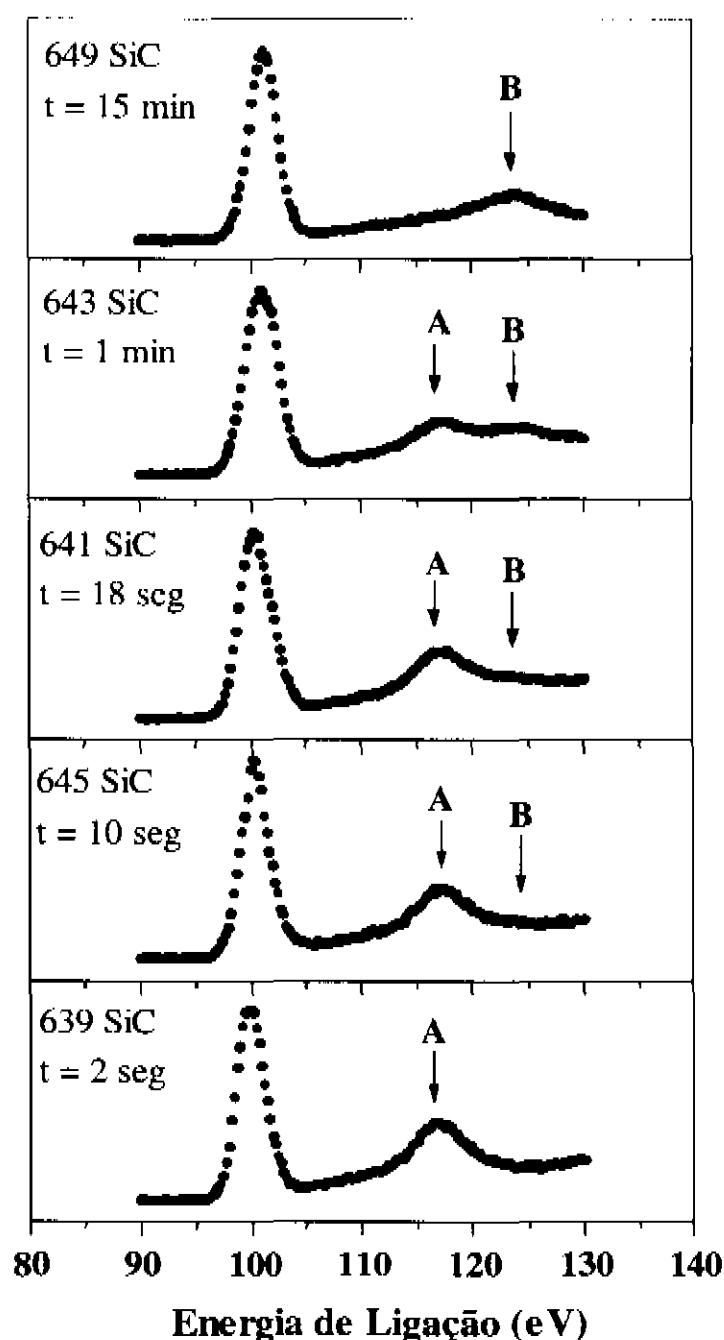
$$\omega_p^2 \approx \frac{4\pi N_v e^2}{m} \quad (5.1)$$

onde N_v é a densidade de elétron de valência e m a massa do elétron livre. Os fotoelétrons, para gerar a oscilação com a frequência dada pela equação 5.1, perdem energia igual a $E_p = \hbar \omega_p$, e a energia cinética destes fotoelétrons reduz-se a $E_k = h\nu - E_B - E_p$. Como a densidade de elétrons de valência do

c-SiC vale $\approx 37 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ e no c-Si vale $\approx 24 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ os satélites, devido à excitação dos plamons, aparecem deslocados de 17 eV para o c-Si e de 22.5 eV para o SiC.¹³

A fig. 5.11 mostra o espectro de XPS de superfícies de Si para diversos tempos de carbonização (resolução 450 meV), a estrutura mais intensa é originada pela emissão de elétrons do nível de caroço Si2p. No espectro de XPS da amostra 639, carbonizada por 2 seg. além da estrutura devido a emissão de elétrons do nível de caroço centrada em 100 eV, existe uma de menor intensidade deslocada de 17 eV na direção de maior energia de ligação; essa estrutura (chamada A) está associada aos plasmons de valência dos átomos de Si nas ligações Si-Si do substrato¹³. Como a área do substrato recoberta pelas ilhas de SiC é muito pequena, devido ao tempo que esta amostra foi carbonizada, o espectro de XPS não é influenciado pela presença das poucas ilhas de baixa estatura.

A influência da carbonização no espectro de XPS pode ser notada no espectro da amostra 643 carbonizada por 78 segundos, onde, além da estrutura deslocada de 17 eV da estrutura principal, existe uma outra deslocada de 22.5 eV (chamada B) na direção de mais alta energia de ligação. Esta



V-18
Figura 5.11: Espectro de XPS do nível de caroço Si 2p para as amostras da série I

estrutura B, está associada aos plasmons de valência do c-SiC, cuja frequência característica é 22.5 eV.¹³ A existência das estruturas A e B simultaneamente no mesmo espectro de XPS pode ser explicada com o seguinte argumento: como aos 78 segundos a superfície do Si, não está completamente recoberta pelas ilhas de SiC, a estrutura A é gerada pelos elétrons que escapam do material pelas áreas não recobertas pelas ilhas, e a estrutura B pelos elétrons provenientes das ilhas.

No espectro de XPS da amostra 649 SiC, além da estrutura associada à emissão dos elétrons de caroço do nível Si2p centrada a 100 eV, existe somente a estrutura B. Como foi discutido anteriormente, a superfície dessa amostra está quase totalmente recoberta por ilhas de c-SiC, cuja altura é muito maior que o livre caminho médio do elétron gerado no substrato; esse fato impede que a estrutura A seja observada.

A análise do espectro de XPS do nível de caroço do carbono C1s permite obter informação mais precisas sobre a natureza do material que forma as ilhas. Como os átomos de carbono pertencem somente às ilhas, não existe a influência do elemento do substrato no espectro de XPS do nível de caroço do carbono. A energia do plasmon associado às ligas de $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$ varia com a concentração de

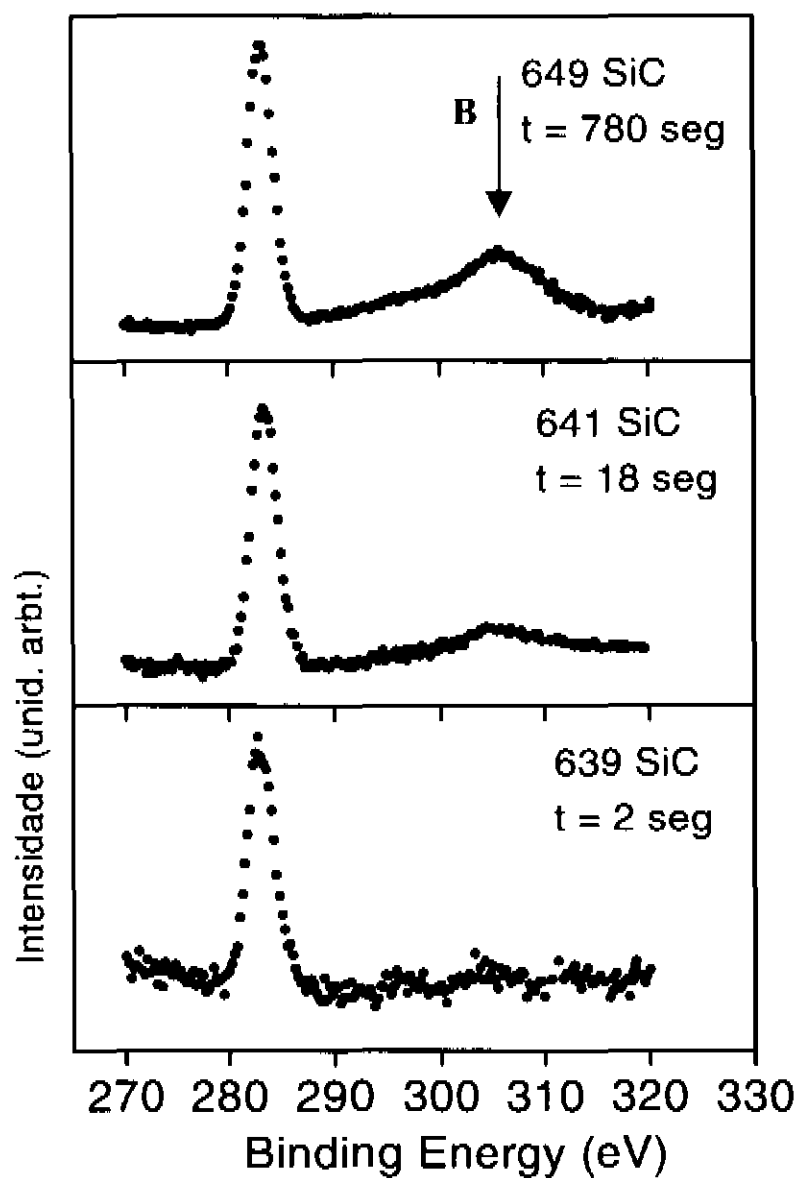


Figura 5.12: Espectro de XPS do nível de caroço C1s

carbono e para $x = 0.5$, $E_p = 21.5$ eV.¹³ No espectro de XPS do nível de caroço C 1s mostrado na figura 5.12, além da estrutura gerada pela emissão de elétrons do nível de caroço C1s centrada a 282.5 eV, somente o plasmon a 22.5 eV é observado, ou seja, a energia de plasmon característica do filmes de c-SiC. Esse resultado é mais uma indicação de que estamos depositando o material estequiométrico e que a interface, entre as ilhas e o substrato é abrupta.

No espectro da amostra 639 mostrado na fig. 5.12 a estrutura associada com o plasmon não é observada, pois, além de uma pequena área do substrato recoberta pelas ilhas, estas apresentam uma altura muito pequena, contribuindo pouco ao espectro.

Os espectros de XPS dos níveis de caroço C1s e Si2p obtidos com maior resolução (350 meV) são mostrados na fig. 5.13. Para efeito de comparação, o espectro de XPS do nível de caroço do substrato Si 2p é mostrado na parte inferior da figura. Com o aumento da resolução é possível discriminar a dupla estrutura gerada pela interação spin-órbita no nível de caroço Si 2p centrado em 99 eV.

A distância em energia entre a posição do nível de caroço C1s e do nível de caroço Si2p nas ligas de c-SiC é da ordem de 182.1 eV.¹⁴ Considerando o nível de carbono C1s, cuja posição em energia é esperada a 283.1 eV¹⁵, a componente do nível de caroço Si2p no filme de c-SiC aparece a 101 eV (chamada Si2p SiC). É importante lembrar que é a diferença em energia entre os picos é a grandeza mais confiável neste tipo de análise.

Para 2 segundos de deposição (amostra 639), a contribuição da estrutura associada à emissão do nível de caroço dos átomos do substrato ao espectro de XPS, é muito mais marcante que a emissão dos átomos de Si que pertencem às ilhas de SiC. A emissão associada ao Si localizado nas ilhas pode ser notada somente pela aparição de uma pequena cauda à direita da estrutura associada ao nível Si 2p do substrato. Após a carbonização dessa superfície, notamos um deslocamento de 0.1 eV na posição do nível de caroço Si2p do substrato, e a localização da componente Si_{p3/2} passa ser 99.32 eV. Esse deslocamento se deve a um diferente *pinning* do nível de Fermi.

No espectro de XPS do filme 641, a estrutura associada à emissão dos átomos de Si localizados nas ilhas a 101 eV é muito mais marcante que no caso anterior. A diferença de 2.34 eV entre a energia de ligação dos elétrons no nível Si2p dos átomos no substrato e Si2p dos átomos de Si nas ilhas de SiC deve-se à mudança do ambiente químico do átomo de Si.

Aumentando o tempo de deposição, a estrutura Si2pSiC torna-se mais evidente, como mostra o espectro de XPS da amostra 649 SiC (fig.5.13).

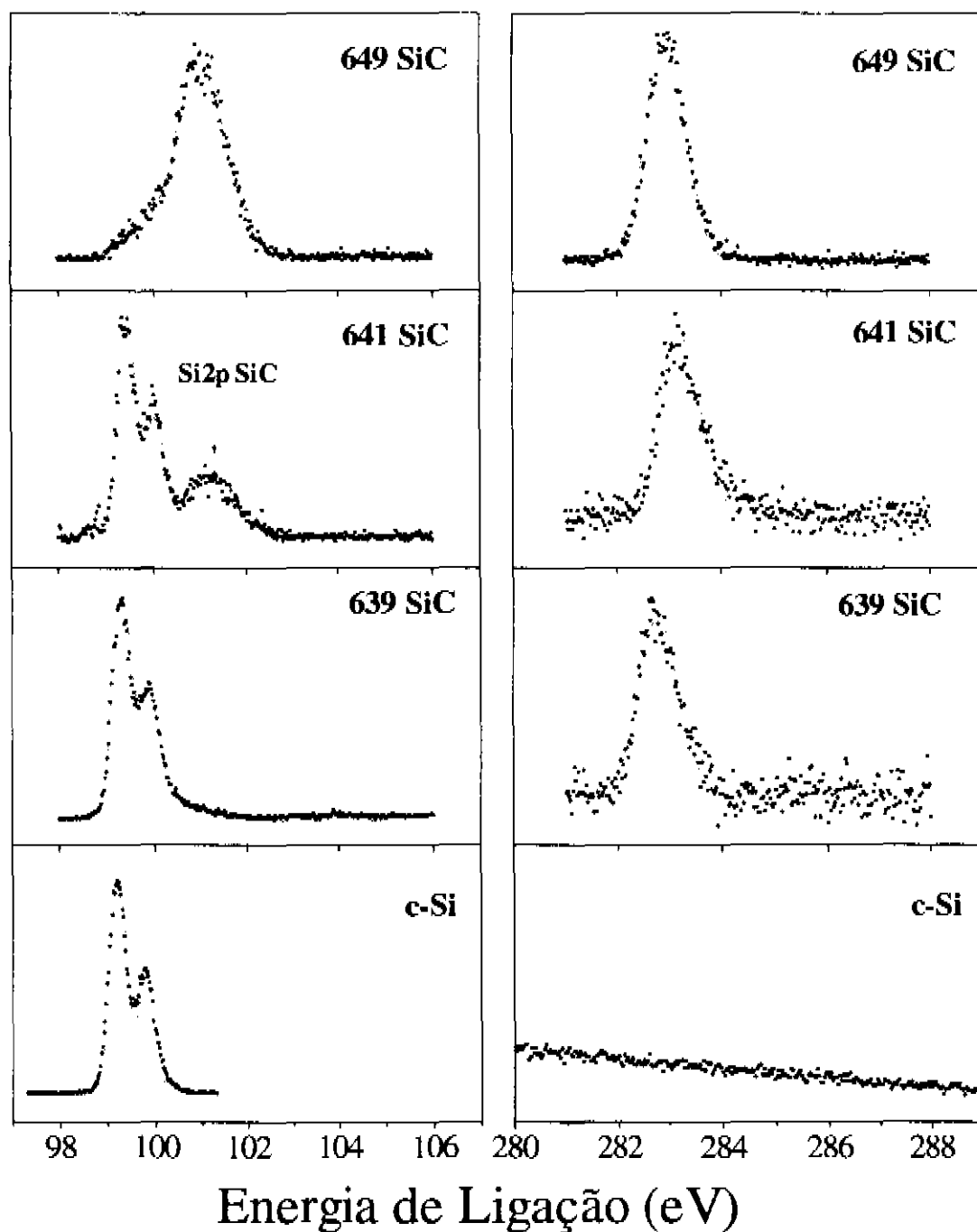


Figura 5.13: Na coluna a esquerda temos o nível de caroço do Si para diversos tempos de carbonização da superfície do substrato de Si. O nível de caroço do carbono C1s é mostrado na coluna à direita.

5.4.2 - Banda de Valência

A emissão do nível de caroço é completamente consistente com a evolução do espectro da banda de valência, mostrada na fig. 5.14. Os espectros de XPS da banda de valência das superfícies carbonizadas foram obtidos utilizando $h\nu = 1486$ eV e resolução de 450 meV. Em cada espectro, o valor de E_v , posição da borda da banda de valência em relação ao nível de Fermi E_F , é obtido pela extrapolação linear a zero da região próxima à borda da banda de valência de E_v^{XPS} .

Para efeito de comparação, na parte inferior da fig.5.14 é mostrado o espectro de XPS da banda de valência do substrato de Si. Na seção 3.1 vimos que este é formado por três estruturas predominantes: a estrutura A está associada a contribuições dos orbitais p, a estrutura B a contribuições dos orbitais hibridizados sp e a estrutura C a contribuições dos orbitais s. O espectro do filme 639 exibe a mesma forma de linha do c-Si, porém como existe uma quantidade muito pequena de ilhas de SiC para dois segundos de carbonização da superfície, a influência destas no espectro é muito pequena, a indicação da existência da ligação Si-C está na presença da estrutura D, associada à emissão de elétrons C(s) na ligação C(s)-Si(s) e no aumento da diferença em energia $E_V - E_F$.

O espectro de XPS da banda de valência da amostra 641, carbonizada por 18 segundos, é formado por uma mistura das estruturas associadas ao substrato de Si e com as estruturas a 9 e 14 eV típicas da densidade de estados do SiC (fig. 5.14). A primeira é originada pelos orbitais Si 3s, Si3p e C2p, e a última dos orbitais Si 3s e C2s da banda de valência do SiC.

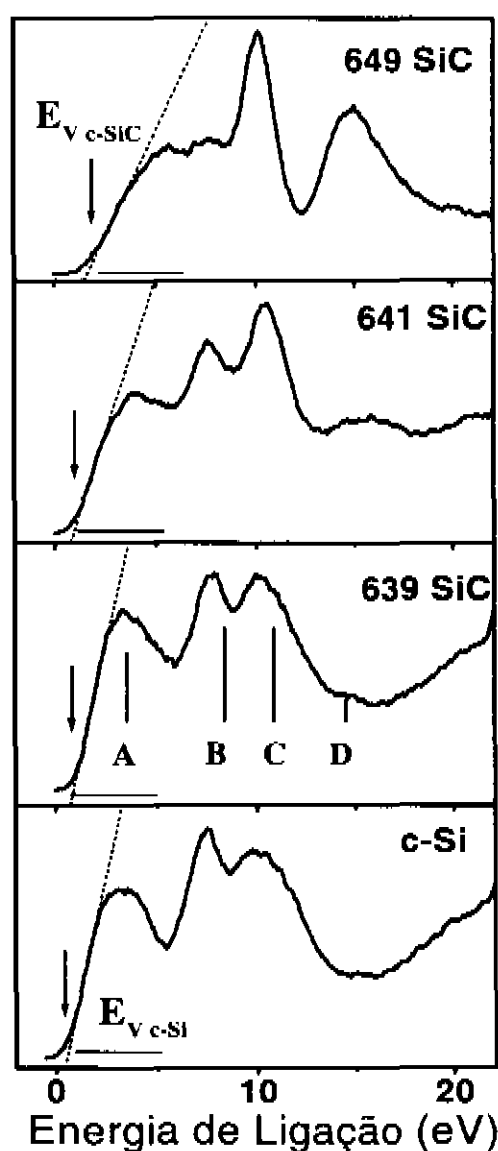


Figura 5.14 Espectro da banda de valência obtida com $h\nu = 1486$ eV. No quadro inferior temos o espectro do substrato de Si cristalino, nos outros quadros apresenta-se a evolução da banda de valência do SiC com o tempo de deposição do filme

No espectro de XPS da banda de valência da amostra 649, a estrutura da banda de valência do SiC está completamente desenvolvida. O espectro é idêntico ao da fig. 4.5 para o caso de um cristal, e está em concordância com a estrutura de banda calculada (fig. 4.6). A extrapolação linear da borda da banda nesse caso vale 1.4 eV. A distância entre este e o nível de caroço C1s é 281.6 eV em concordância com o valor recentemente reportado por Long e colaboradores ¹⁵. Os resultados apresentados confirmam a nossa suposição da estequiometria na composição das ilhas.

5.5 – Análise dos estados eletrônicos localizados próximo a borda da banda de valência utilizando LEYS-CFS.

Na seção 2.3.3, vimos que os espectros de banda de valência obtidos utilizando LEYS-CFS apresentam maior resolução que os obtidos utilizando outras técnicas, devido a este fato, utilizaremos estes para analisar a evolução dos estados próximos da borda da banda de valência da superfície carbonizada. Os espectros de CFS-YS para as superfícies carbonizadas por um tempo superior a 780

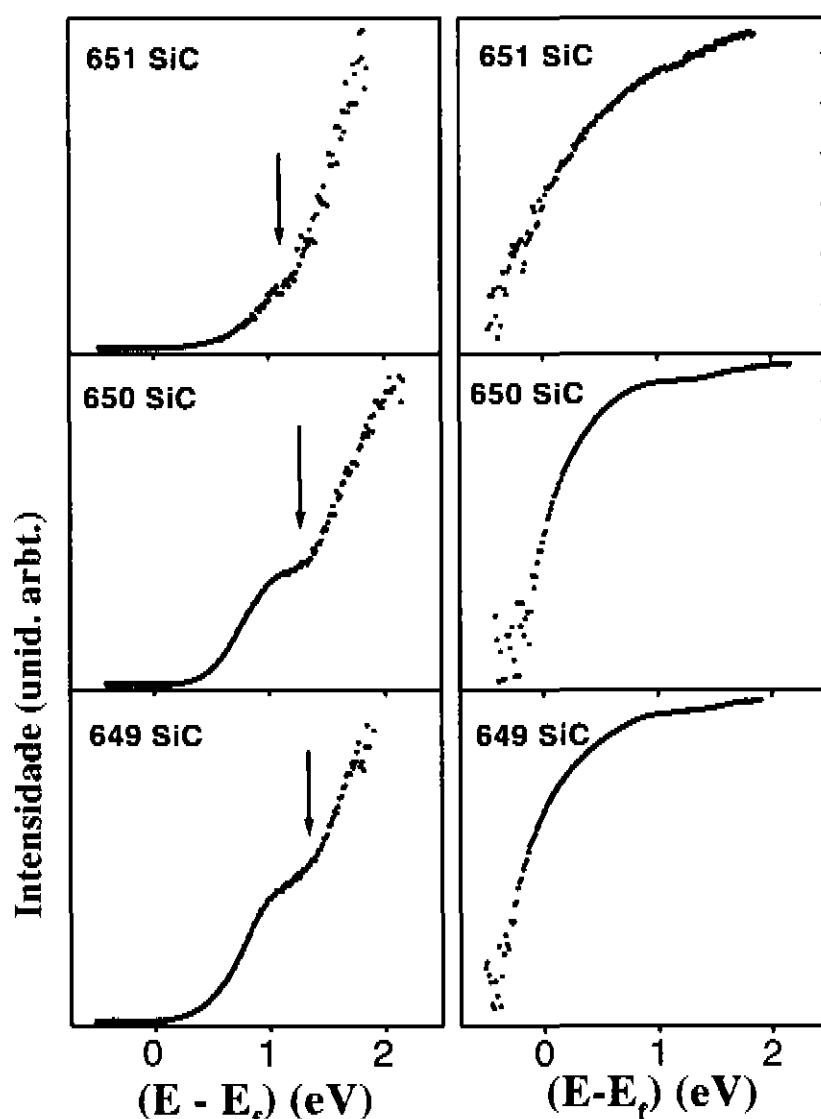


Figura 5.15: Espectro de CFS-YS para os filmes espessos.

segundos e variando a concentração de SiH_4 , são mostrados na fig. 5.15. Nos blocos à esquerda, os espectros são mostrados em escala linear, e nos blocos a direita, em escala logarítmica. Nos espectros das amostras 650SiC e 649 SiC nota-se claramente uma estrutura larga centrada a 1 eV. Na escala logarítmica essa estrutura corresponde a uma banda de estados que se estendem até o nível de Fermi. Nos gráficos mostrados em escala linear, fica claro que esta estrutura diminui com a introdução de SiH_4 no plasma .

A posição da borda da banda de valência determinada utilizando o espectro de XPS E_v^{xps} para esses filmes, está marcada com uma seta nos espectros da fig. 5.15; a posição de E_v^{xps} é 1.3 eV para as amostras 650 e 651, e 1.4 eV para a amostra 649. Para os filmes 649 e 650 podemos notar que E_v^{xps} coincide com o início do comportamento linear do espectro, que se estende por toda a região de mais alta energia do espectro.

Segundo H. Hoehst¹⁶, a estrutura larga vista no espectro de LEYS-CFS, está associada a estados gerados pelas ligações sp^2 de uma camada de carbono localizada na superfície das ilhas. Para as superfícies carbonizadas utilizando o procedimento proposto, essa superfície rica em carbonos seria originada pela inibição da difusão de átomos de carbono no substrato.

Na seção 5.3.4 propomos que uma forma de inibir a formação dessa superfície seria a adição de uma pequena quantidade de SiH_4 no plasma usado para a carbonização. O espectro de LEYS-CFS da amostra 651, carbonizada com 0.4% de SiH_4 no plasma de carbonização, mostra a diminuição drástica do número dos estados gerados pelas ligações sp^2 dos átomos de carbono localizados na superfície o que confirma a validade da nossa proposta.

Por que os estados associados à camada rica em carbono, localizados na superfície das ilhas aparecem no espectro de LEYS-CFS e não aparecem nos espectros de XPS, embora a profundidade de análise das duas técnicas sejam comparáveis ? Simplesmente porque a técnica de CFS-YS é muito mais sensível aos estados próximos à borda da banda que a técnica de XPS.

5.6 – Análise da Interface por LEYS- CFS

Toda a análise desenvolvida até aqui foi realizada para caracterizar a camada de acomodação obtida pelo procedimento de carbonização que propomos, e, é válida independente da morfologia da camada carbonizada. Porém, o objetivo principal desse trabalho, é a determinação da descontinuidade de banda entre a camada de acomodação e o substrato de Si. Como foi mostrado na seção 5.1, a

camada carbonizada tem uma nucleação em ilhas. De uma forma esquemática a morfologia da superfície carbonizada é mostrada na fig. 5.16(a).

Podemos ponderar se o procedimento para determinação de ΔE_v pela técnica de LEYS-CFS que desenvolvemos, continua válido em estruturas como a apresentada na fig.5.16(a). Como influenciam os elétrons provenientes da região não recoberta do substrato pelas ilhas, na medida de ΔE_v ?

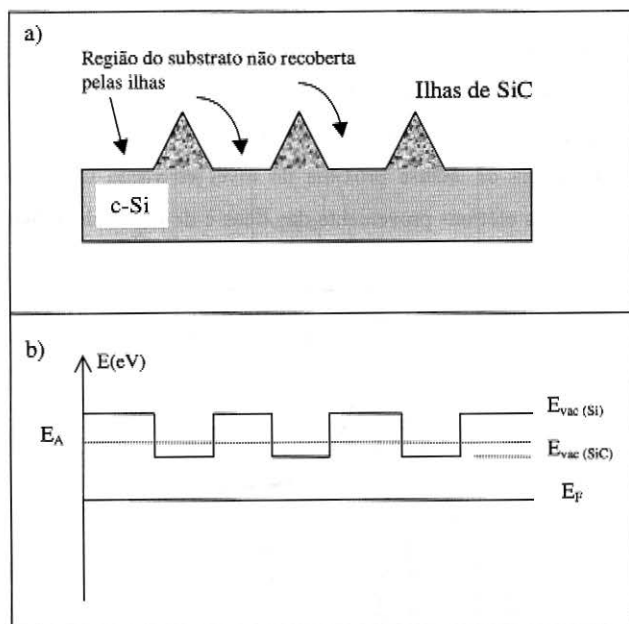


Figura 16 a) Digrama da morfologia da interface da heterojunção c-SiC/c-Si b) diagrama do nível de vácuo na superfície.

Na seção 1.1 mostramos como determinar a energia do nível de vácuo a partir dos espectros de UPS a 6.02 eV. Retornamos ao filme amorfo (capítulo IV), pois nesse caso o filme recobre completamente o substrato. Na figura 5.17, são mostrados os espectros de UPS a 6.02 eV, para a interface a-Si_{0.5}C_{0.5}/c-Si, para o filme espesso a-Si_{0.5}C_{0.5} e para a superfície do substrato de c-Si, antes da deposição do filme. A energia do nível de vácuo está marcada por uma seta nos espectros de UPS a 6.02 eV (fig. 5.17), comparando os 3 espectros nota-se que a energia do nível de vácuo na interface é igual a do filme. O espectro associado à interface apresenta uma largura muito maior que o espectro associado ao filme espesso. O aumento da largura no caso do espectro da interface se deve à contribuição dos elétrons do substrato. Como temos uma interface formada por um filme cuja

espessura é menor que o livre caminho médio do elétron, os elétrons do substrato contribuem para o espectro de UPS a 6.02 eV da interface, alargando-o na região próxima ao nível de Fermi. Nessa região de energia, a densidade de estados da liga a-Si_{0.5}C_{0.5} é muito menor comparada à densidade de estados do c-Si; dessa forma, a emissão dos elétrons localizados no substrato contribui efetivamente para o espectro da interface, originando o aumento da intensidade na região de baixa energia. O nível de vácuo do substrato está localizado em uma energia menor que o do filme e logo também o da interface. Escolhendo a energia de análise próxima ao nível de vácuo do filme, os elétrons gerados no substrato, sem o epistrato amorfo, não são contados.

Baseando-se nos espectros de UPS a 6.02 eV para a superfície carbonizada e para o substrato de Si, mostrados na figura 5.18 podemos fazer o mesmo raciocínio que no caso do epistrato amorfo, ou seja: escolhendo a energia de análise próxima do nível de vácuo da superfície carbonizada, estamos contando somente os elétrons proveniente das ilhas e da região do substrato abaixo destas.

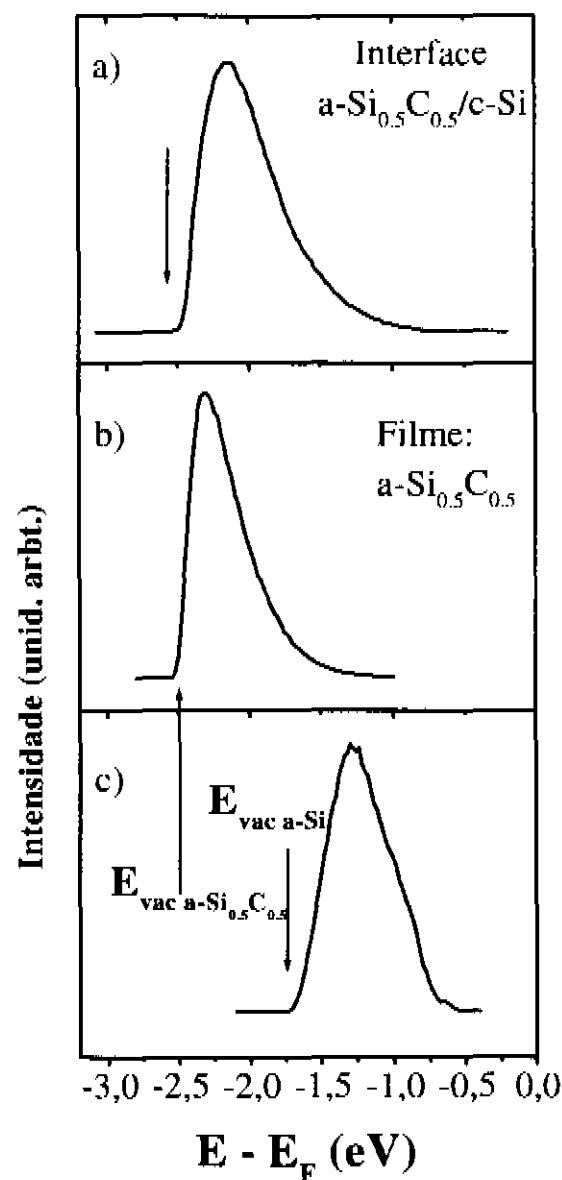


Figura 5.17 Espectro de UPS ($h\nu = 6.02$ eV) a) Superfície de Si b) filme de a-Si_{0.5}C_{0.5} e c) interface a-Si_{0.5}C_{0.5}/c-Si

Os elétrons da região não recoberta pelas ilhas não são fotoemitidos para energia menor que $E_{vac\ c-Si} \approx 2.0\text{ eV}$ e a energia de análise é menor que esta $\approx 2.3\text{ eV}$.

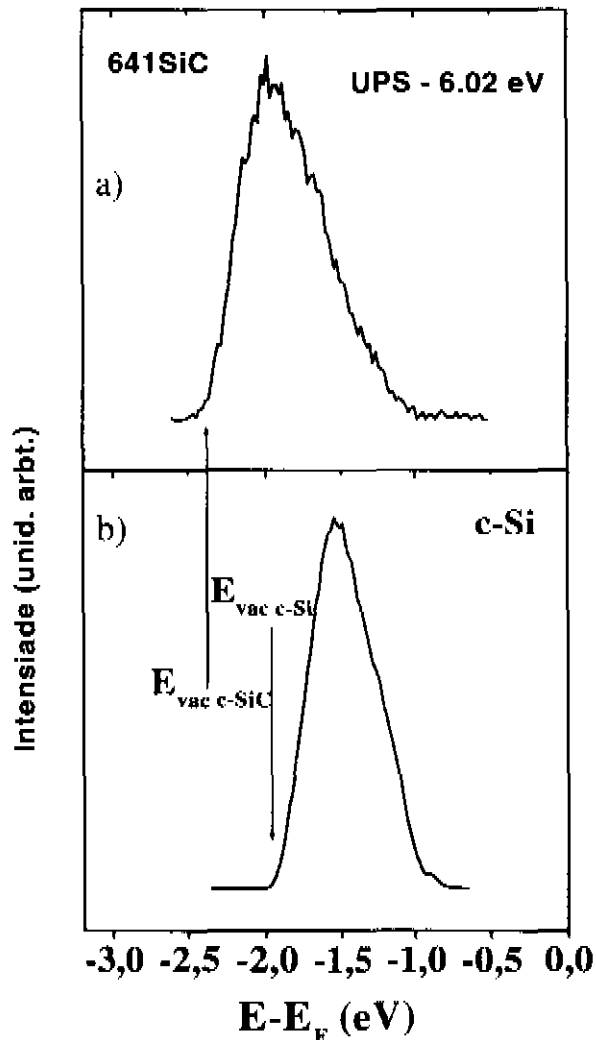


Figura 18 Espectro de UPS ($h\nu = 6.02\text{ eV}$) a) Superfície do Substrato de c-Si e b) Superfície carbonizada por 18 seg.

A escolha da energia de análise entre o nível de vácuo do substrato e do filme permite excluir a contribuição de elétrons provenientes do substrato de Si que estejam na área não coberta, e somente elétrons do Si localizados abaixo das ilhas contribuem para o espectro de LEY-CFS da superfície carbonizada. Esse tipo de interpretação para a determinação de ΔE_v , em interfaces com o crescimento Volmer-Weber, não foi notificado ainda na literatura, sendo um outro ponto original deste trabalho. Selecionamos a região de análise com a escolha de E_A conforme mostrado no esquema da fig. 5.16(b), abaixo do nível de vácuo do SiC e acima do nível de vácuo do Si.

Os espectros da borda da banda de valência obtidos por LEYS-CFS para a determinação da descontinuidade de banda na interface são mostrados na fig. 5.19. Na coluna da esquerda, temos a representação em escala linear, e na coluna da direita, em escala logarítmica. Na figura 5.19 (a) e 5.19 (d) mostra o espectro de CFS de um Si cristalino com superfície (100) hidrogenado, onde se determina a posição da borda da banda de valência do substrato.

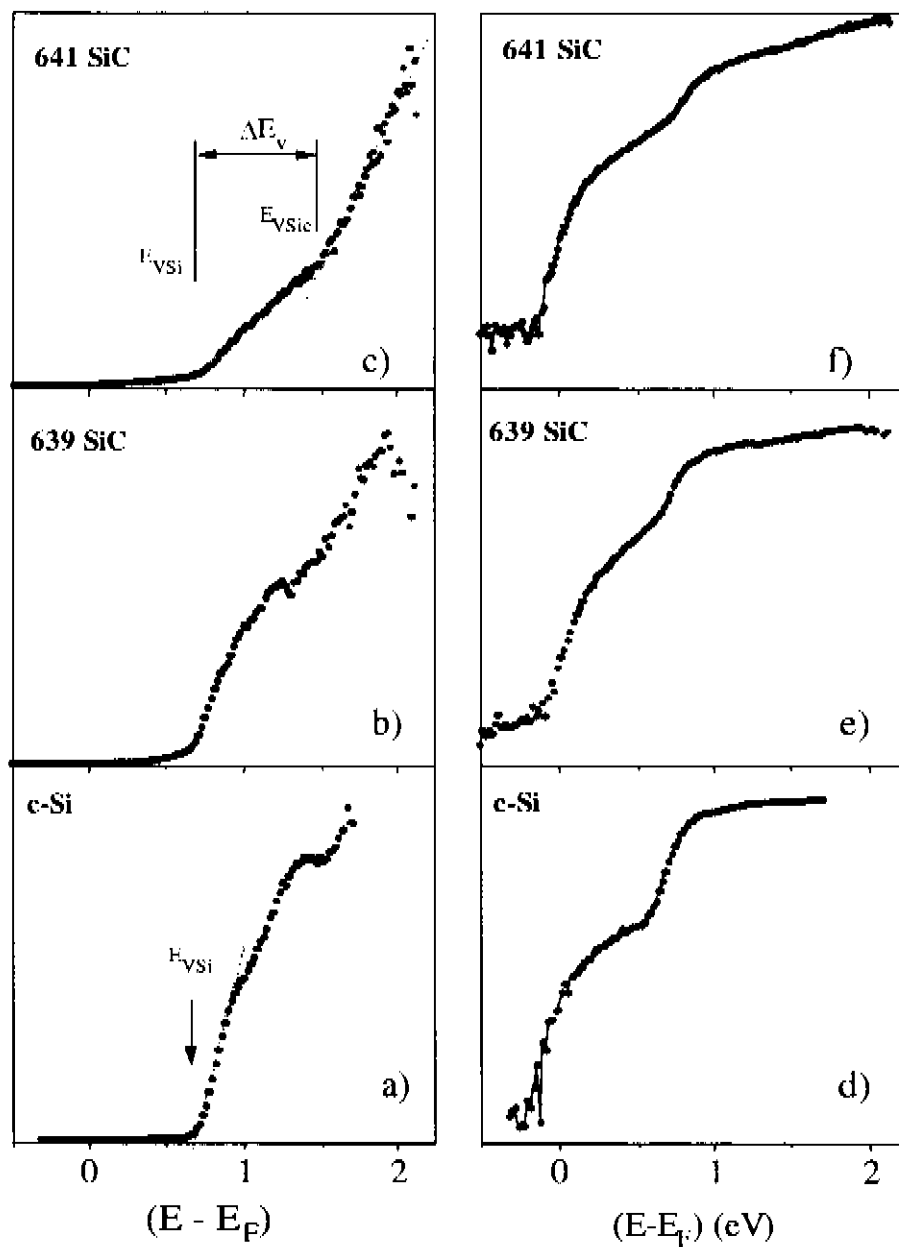


Figura 5.19: Espectros de CFS utilizados na determinação de ΔE_v na interface c-SiC/Si(100)

O espectro de LEYS-CFS para o filme depositado por 2 segundos é mostrados na fig. 5.19 (d) e 5.19 (e). A influência do sinal do substrato ainda é muito grande e no espectro de CFS em escala linear é difícil de ser desacoplar da contribuição da camada carbonizada. Na escala logarítmica podemos notar um aumento na emissão na região de baixas energias, e, também, na pendente da cauda de Urbach.

Os espectros de LEYS-CFS em escala logarítmica e linear do filme depositado por 18 segundos são mostrados nas fig. 5.19(c) e 5.19(f). No espectro em escala linear é possível identificar sem ambigüidade as duas bordas, uma associada à emissão do substrato e a outra, à mais alta energia, associada às ilhas de SiC. A descontinuidade de banda de valência pode ser determinada diretamente neste espectro. Nós utilizamos dois procedimentos para determinar esses. No primeiro, as duas

bordas foram ajustadas por uma função linear, os valores obtidos foram $E_V(\text{Si}) = 0.69 \text{ eV}$ para a borda do c-Si e $E_V(\text{SiC}) = 1.46 \text{ eV}$ para a borda do c-SiC e a descontinuidade é 0.77 eV .

No segundo procedimento, onde o espectro da heterojunção foi ajustado com uma combinação linear do espectro experimental do substrato de c-Si e do espectro de LEYS-CFS do c-SiC obtido para a amostra espessa 651, utilizando o deslocamento relativo entre eles como o único parâmetro de ajuste. O deslocamento em energia dos dois espectros dá diretamente o valor da descontinuidade de banda de valência; o valor obtido para ΔE_V é 0.7 eV . As duas determinações estão em concordância dentro da resolução da técnica.

A descontinuidade de banda de valência ΔE_V determinada na interface SiC/c-Si é 0.77 eV ; como temos uma resolução de 0.08 meV , esse valor está de acordo com o calculado teoricamente por Robertson¹⁷ $\Delta E_V = 0.85 \text{ eV}$ (tabela 2.1) levando em conta a formação de dipolos na interface. O valor relatado por Robertson¹⁷ para a descontinuidade de banda, não levando em consideração a formação do dipolo, é 2.65 eV .

5.7 - Conclusão:

Com o procedimento proposto realizamos a carbonização do substrato de c-Si utilizando uma temperatura próxima à temperatura de deposição do diamante. A nucleação da camada de carbonização ocorre em ilhas.

A formação da camada rica em carbono, que como relatada na literatura é uma característica do processo de carbonização, foi inibida com a introdução de SiH_4 no plasma de carbonização.

Com uma nova interpretação na escolha da energia de análise, a técnica que propomos para a determinação de ΔE_V em interfaces, pode ser utilizada para a determinação de ΔE_V em interfaces que apresentam crescimento tipo Volmer-Weber.

Medimos a descontinuidade de banda de valência da heterojunção SiC/c-Si usando LEYS-CFS. O valor de ΔE_V $0.77 \text{ eV} \pm 0.08 \text{ eV}$ está em concordância com as predições teóricas utilizando o método de Tersoff¹⁸. Mostramos que o efeito de dipolo de interface deve ser considerado de forma que o valor de ΔE_V determinado esteja de acordo com a teoria existente.

- ¹ X. Jing and C.P. Klages, *Diam. Relat. Mater.* 2, 1112 (1993)
- ² T. Suzuki, M. Yagi e Shibuki *Appl. Phys. Lett.* 64, 557 (1994)
- B. R. Stoner, S. R. Sahaïda, J. P. Bade P. Southworth, and P. J. Ellis, *J. Mater. Res.* 8, 1334 (1993)
- H. Maeda, M. Irie, K. Kusakabe, and S. Morooka, em “Advances in New Diamond Science and Technology” editado por S. Saito, N. Fujimori, O. Fukunaga, M. Kamo, K. Kobashi and M. Yashikawa (MYU, Tokyo, 1994) p. 153
- A. Itoh e H. Matsunami *Crit. Review in S. St. And Mat. Sci* 22, 111 (1997)
- ³ M. Kitabatake, M. Deguchi e T. Hirao *J. Appl. Phys.* 74, 4438 (1993)
- ⁴ S. Nishino, J. ^a Powell and H. ^a Will *Appl. Phys. Lett* 42, 460 (1983)
- ⁵ I. Solomon, M.P. Schimidt, C. S  n  maud e M. Driss Khodja *Phys. Rev. B* 18, 13263 (1988)
- ⁶ F. Alvarez, M. Sebastiani, F. Pozzilli, P. Fiorini e F. Evangelisti *J. Appl. Phys.* 71, 267 (1991) e referências contidas neste.
- ⁷ H. L  th em “Surfaces and Interfaces of Solid Materials “ Springer study edition (1996)
- ⁸ M. Kitabatake, P. Fons and J. E. Greene *J. vac. Sci. Technol. A* 9, 91 (1991)
- ⁹ A. Zangwill em “Physics at Surfaces” Cambridge University Press (1996)
- ¹⁰ L. Hoffmann, J.C. Bach, B. Bech Nielsen, P. Leary, R. Jones e S.   berg *Phys. Rev. Lett* 55, 11167 (1997)
- K. Eberl, S.S. Iyer, J.C. Tsang, M.S. Goorsky and F.K. Legoues *J. Vac. Sci. Technol. B* 10, 934 (1992)
- C.K. Seal, D. S. e S. K. Banerjee *Appl. Phys. Lett.* (1997)
- ¹¹ M. Kim e H.J. Osten *Appl. Phys. Lett.* 70, 2702 (1997)
- ¹² T. M. Parril e V. M. Bermudez *Sol. State Comm.* 63, 231 (1987)
- L. I. Johansson, F. Owman e P. Martensson *Phys. Rev. B* 53, 13793 (1996)
- J. M. Powers, A. Wander, P. J. Rous, M. A. Van Hove e G. A. Somorjai *Phys. Rev. B* 44, 11159 (1991)
- P. Badziag *Phys. Rev. B* 44, 11143 (1991)
- H. Hoechst, M. Tang, B. C. Johnson, J. M. Meese, G. W. Zajac e T. H. Fleisch *J. Vac Sci. Technol. A* 4, 1640 (1987)
- ¹³ Y. Katayama, T. Shimada e K. Usami *Phys. Rev. Lett.* 46, 1146 (1981)
- ¹⁴ Y. Katayama, K. Usami e T. Shimada *Phil. Mag. B* 43, 283 (1981)
- ¹⁵ J. P. Long, V.M. Bermudez e D.E. Ramaker *Phys Rev. Lett* 76, 991 (1996)
- ¹⁶ H. Hoechst, M. Tang, B. C. Johnson, J. M. Meese, G. W. Zajac e T. H. Fleisch *J. Vac Sci. Technol. A* 4, 1640 (1987)
- ¹⁷ J. Robertson *J. Non-Cryst. Solids* 97-98, 863 (1987)
- ¹⁸ J Tersoff *Phys Rev. B* 30, 4874 (1985)

Conclusões e Perspectivas

Capítulo VI – Conclusões Finais:

Neste trabalho, propomos um novo método, baseado na técnica de fotoemissão para a determinação da descontinuidade de banda de valência em heterojunções. Essa técnica, LEYS-CFS, mostrou ser uma poderosa ferramenta, também, para a análise dos estados eletrônicos localizados na região da borda da banda de valência; suas características principais são:

- a) os espectros refletem diretamente a densidade de estados de valência;
- b) a boa resolução e o alto intervalo dinâmico, permitem estudar os estados dentro do hiato de energia;
- c) o alto valor da profundidade de análise, torna essa técnica uma poderosa ferramenta para o estudo de interfaces, pois permite obter espectros onde os elétrons fotoemitidos do substrato contribuem para estes, mesmo que o epistrato seja relativamente espesso ($\approx 20 \text{ \AA}$).

Os espectros de LEYS-CFS para as interfaces que estudamos, resultam da soma dos elétrons fotoemitidos do substrato com os do filme. Como esses espectros refletem a densidade de estados da banda de valência, é possível individualizar diretamente a descontinuidade dessa banda; essa característica do LEYS-CFS permite determinar com boa precisão, valores pequenos de descontinuidade (< 1).

Utilizando XPS, UPS e LEYS-CFS, analisamos as interfaces $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}/c\text{-Si}$. Preliminarmente, caracterizamos o substrato de Silício cristalino e as ligas de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$. Os espectros de LEYS-CFS das ligas mostram que o aumento da concentração de carbono na liga, gera um deslocamento da borda da banda de valência; associamos este fato à substituição das ligações Si-Si por ligações Si-C. Para o intervalo de concentração de carbono estudado ($x = 0 - 50\%$), observamos que a borda da banda de valência regride de 1.1 eV para 1.8 eV. Um outro efeito, associado à introdução de carbono na liga, é o aumento da pendente da cauda de Urbach, devido ao aumento da desordem (topológica e química).

Dos dados de UPS, concluímos que o limiar de emissão I das interfaces é constante e igual ao valor das ligas espessas (5.4 eV). Esse resultado invalida a regra da afinidade eletrônica, segundo a qual $\Delta I = I(a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}) - I(c\text{-Si})$ coincide com a descontinuidade de banda de valência

e demonstra que devemos considerar a formação de dipolos na interface no alinhamento de bandas na interface. Utilizando os dados de LEYS-CFS, determinamos que a descontinuidade de banda de valência varia linearmente com x , enquanto a descontinuidade de banda de condução permanece constante e igual ≈ 0.2 eV.

Os valores da descontinuidade de banda de valência, calculados para as heterojunções a-Si/c-Si e a-Si_xC_{1-x}/c-Si apresentados na literatura, estão de acordo com os valores que determinamos.

Propomos, também, nesse trabalho, um novo método para a carbonização da superfície do Si, utilizando, uma temperatura inferior à reportada na literatura. Das medidas de RHEED e AFM, podemos afirmar que a formação da camada carbonizada ocorre por nucleação de ilhas de SiC cristalinas e orientadas com o substrato. O crescimento tridimensional ocorre devido à contração da superfície do Si nas direções Si($\bar{1}10$) e Si(110), quando esta interage com átomos de carbono e forma as ligações Si-C, nas condições de crescimento que foram utilizadas. Para medir a descontinuidade de banda nessa interface, com crescimento tipo Volmer-Weber, foi necessário dar uma nova interpretação aos resultados obtidos por LEYS-CFS, baseada na análise da posição do nível de vácuo da superfície livre e das ilhas de SiC. Dos dados de UPS, notamos que, dependendo da escolha da energia de análise, podemos excluir os elétrons provenientes das regiões do substrato não recobertas pelas ilhas de SiC, pois o nível de vácuo da superfície de silício livre se encontra acima do nível de vácuo das ilhas. Utilizando essa nova interpretação, determinamos o valor da descontinuidade de banda de valência, $\Delta E_V \approx 0.77$ eV, na interface c-SiC/c-Si. Esse resultado concorda com as previsões teóricas apresentadas na literatura.

Nos resultados de LEYS-CFS, para as superfícies carbonizadas por mais de 78 segundos, foi possível observar estados eletrônicos localizados próximos à borda da banda de valência, que foram associados a formação de uma camada rica em carbonos na superfície das ilhas. Segundo a nossa interpretação, essa camada é formada quando a difusão do carbono na rede de Si, que é o principal elemento na geração de átomos de Si para a formação da ilhas de SiC, é inibida pela diminuição de bordas livres para a difusão. Para inibir a formação dessa camada, sugerimos a introdução de uma pequena quantidade de SiH₄ no plasma, provocando uma modificação na taxa de crescimento das ilhas e no recobrimento da superfície. Dos dados de AFM, observamos a formação de um número maior de núcleos e a formação da camada rica em carbonos foi retardada.

As principais perspectivas deste trabalho são:

- a) estender a análise das interfaces a-Si_xC_{1-x}:H/c-Si até $x = 0$. A interface a-C:H/c-Si é de interesse atual, e muitos trabalhos estão sendo desenvolvidos. Diversas configurações do filme de carbono deveriam ser consideradas;
- b) otimizar o processo de carbonização, utilizando um terceiro elemento para diminuir a diferença entre os parâmetros de rede dos materiais que formam a interface c-SiC/c-Si, reduzindo o efeito da contração da superfície do silício. Um estudo sistemático da influência desse terceiro elemento, no alinhamento das bandas, deveria ser realizado de forma a encontrar a concentração mínima, para que a introdução deste não influenciasse no alinhamento das bandas;
- c) analisar outras heterojunções, com crescimento Volmer –Werber;
- d) estudar a contribuição de cada elemento da liga SiC aos estados de valência;
- ...

Apêndices

Apêndice A : Considerações Experimentais

A.1- Introdução

Um fator muito importante na espectroscopia de fotoemissão devido às energias de fóton utilizadas é a alta sensibilidade ao estado da superfície da amostra a ser analisada. Na fig. A1 vemos a dependência do livre caminho médio do elétron dentro do sólido com a energia cinética destes. Para as energias de fótons usadas normalmente na espectroscopia de fotoemissão, somente poucas camadas atômicas são acessadas. De forma a ter acesso ao maior número de camadas atômicas do filme devemos prevenir, ou pelo menos retardar, a formação de camadas de contaminantes na superfície, diminuindo o número de partículas livres dentro da câmara de análise. Adotando como limite aceitável uma taxa de contaminação de 0.05 atom layer , a cada 30 minutos a pressão dentro da câmara não deve ser maior que $5 \times 10^{-11} \text{ mbar}$. Outro fator importante, é que os elétrons devem percorrer uma longa distância (alguns centímetros) comparada ao seu livre caminho médio, entre a superfície da amostra da qual são fotoemitidos e o ponto onde são coletados pelo analisador. Esses dois fatores impõem que os experimentos de fotoemissão devam ser efetuados em um sistema de ultra alto vácuo (UHV), de forma a não comprometer a superfície da amostra com contaminações, e que o fotoelétron na sua viagem entre a superfície da amostra e o analisador encontre o menor número possível de moléculas para colidir, evitando assim modificar as três propriedades fundamentais que caracterizam o elétron fotoemitido: sua energia cinética, sua direção de emissão e a orientação do seu spin.

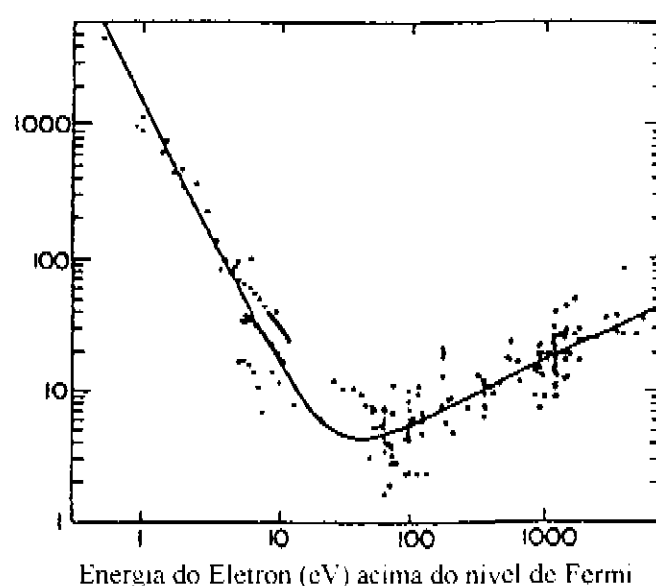


Figura A.1: Livre caminho médio do elétron em função da sua energia cinética¹

Neste capítulo apresento o sistema utilizado para obtenção dos resultados discutidos no trabalho. É importante o conhecimento de cada elemento ligado na câmara, sua operação, características e limites, de forma a obter o maior aproveitamento da potencialidade da espectroscopia de fotoemissão.

A.2 - Estação de Análise de Superfície:

O sistema usado era composto por várias câmaras conectadas entre si de forma a permitir a deposição e a análise *in situ* dos filmes, evitando a contaminação da superfície da amostra pelo contato com o ar. Como as câmaras devem suportar um gradiente de pressão entre o ambiente externo (760 torr) e o interno ($\approx 10^{-11}$ torr), estas são construídas em aço inoxidável pois esse material apresenta uma alta dureza e baixa pressão de vapor. As conexões nas câmaras são todas em cobre permitindo o *baking* do sistema. Neste procedimento, a câmara vem aquecida à temperatura de 150 °C, aumentando assim a taxa de dessorção das moléculas (principalmente vapor de água) absorvidas na superfície interna da câmara. O tempo que a câmara é mantida a essa temperatura varia com as suas dimensões e o sistema de bombeio. Foi adotado como procedimento esperar que a pressão da câmara estabilizasse por mais de três horas (para nossas câmaras o tempo era de aproximadamente 24 horas a 150 °C), após isto, a câmara era resfriada uniformemente evitando que as moléculas que são dessorbidas de uma região da câmara sejam absorvidas, numa outra região de menor temperatura. Depois desta operação, é possível obter pressões na escala de 10^{-11} torr. Para a análise dos gases residuais nas câmaras, o sistema possui um espectrômetro de massa acoplado ao sistema. Esses gases são essencialmente CO, H₂O, N₂ e H₂ com pressões parciais $< 10^{-11}$ torr.

Na fig. A.2, vemos o esquema de conexão das câmaras. Estas são divididas em dois conjuntos: as câmaras para análise e as câmaras para deposição de filmes finos. O caminho percorrido sistematicamente na estação de trabalho por uma amostra era o seguinte: o substrato, após passar por uma limpeza química, é introduzido no sistema via câmara de introdução (load lock), o sistema de vácuo dessa câmara, composto de uma bomba turbomolecular e de uma rotativa, permite que a pressão de 10^{-6} torr seja obtida em poucos minutos. Dessa câmara, o substrato é transferido para a câmara de deposição (PA-CVD) (pressão base $5 \cdot 10^{-8}$ torr). Na câmara sucessiva (CVD), onde é efetuada a limpeza térmica dos substratos, a pressão base é de $5 \cdot 10^{-11}$ torr obtida através de um sistema turbomolecular-turbomolecular-rotativa. Após a limpeza térmica, o substrato é transferido para a câmara de XPS, onde é efetuada a análise por XPS do grau de limpeza obtido na superfície do substrato. Os substratos cuja superfícies apresentem um grau de contaminação inferior à sensibilidade do sistema de análise XPS, aproximadamente três por mil, são transferidos para a câmara UPS,

equipada para a fotoemissão com luz ultravioleta (UV), fotoemissão em estado final (CFS) e difração de elétrons (RHEED), onde a superfície do substrato vem analisada por estas 3 técnicas. A pressão nas câmaras de análise é da ordem de 5.10^{-11} torr, obtida utilizando bombas iônicas em conjunto com sublimação de Titânio.

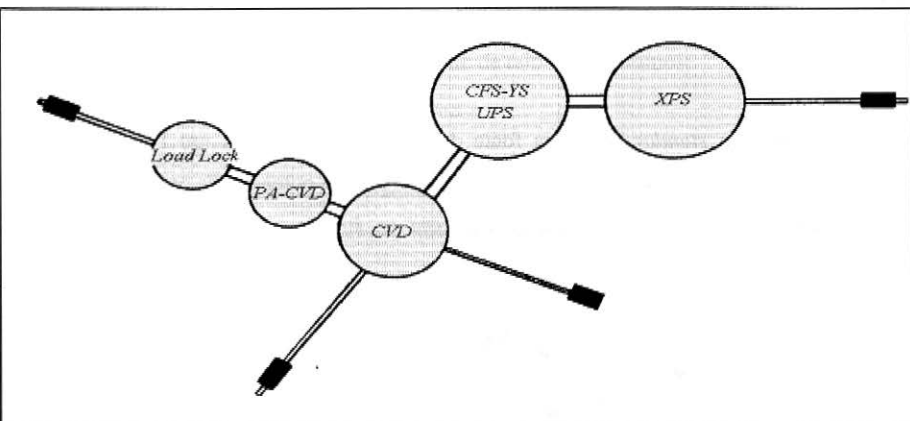


Figura A.2: Esquema da estação de trabalho (sistema de crescimento e análise)

Terminada a caracterização, o substrato é transferido para a câmara PA-CVD, onde o filme é depositado. Todas as câmaras são separadas por válvulas, e, por meio de manipuladores magnéticos, é possível transferir a amostra de uma câmara a outra sem que esta venha a contaminar-se.

A morfologia da superfície foi analisada por meio de um microscópio de força atômica (AFM).

Nas seções seguintes descrevo os elementos conectados a cada câmara.

A.3 - Câmaras de Análise:

A.3.1 - Câmara XPS

Conectado a esta câmara temos:

- fonte de raio X
- Monocromador de raio X
- Bomba iônica a triodo
- Bomba de sublimação de Titânio

- Medidor de pressão

A.3.1.1 - Fonte de Radiação:

A.3.1.1.1 - Fonte de Raio X:

O funcionamento *standard* de uma fonte de raio X, consiste em um filamento aquecido (cátodo) do qual os elétrons termoemitidos são acelerados (por um potencial da ordem de 5-20kV) em direção a um ânodo. Os elétrons, ao interagirem com os átomos que formam o ânodo, causam

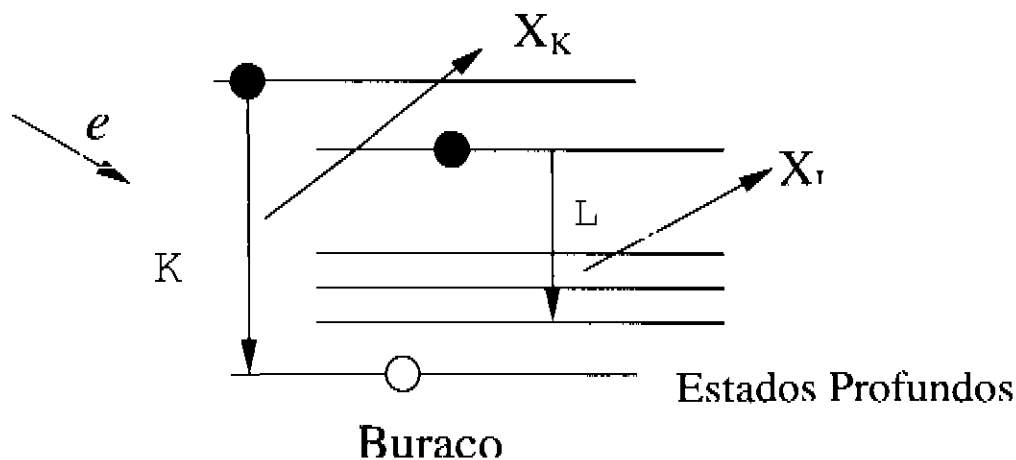


Figura A.3: Esquema da produção de raio X

ionização de níveis internos deste, criando pares elétron-buraco. A emissão de raio X é produzida na recombinação radiativa desses pares (fig.A.3). Os ânodos mais usados são os de Al (1486 eV) e Mg (1253.6 eV) devido à baixa reatividade química e pressão de vapor desses materiais, facilitando a fabricação e o manuseio desses.

As características da fonte de raio X (Perkin-Elmer Φ 04-500) por nós utilizadas são:

-Linha de emissão: formada do duplete não resolvido devido à transição $2p_{3/2,1/2} \rightarrow 1s$ (Al $K\alpha_{1,2} = 1486.6$ eV); a largura a meia altura desta linha é da ordem de 1.1 eV.

- Tensão de operação: 4 - 15 kV

- Ânodo: Alumínio

- Cátodo: Tungstênio

O aumento na resolução do sistema é obtido pela monocromatização da linha de emissão utilizando um monocromador de quartzo (Perkin-Elmer 3057). A emissão, após ser monocromatizada, apresenta uma forma de linha simétrica, com largura a meia altura da ordem de 0.35 eV. O procedimento para a monocromatização é discutida no próximo tópico.

A.3.1.1.2 - Monocromador de raio X

Ao monocromatizar a linha de emissão da fonte de raio X procuramos:

- seleccionar uma linha do duplete $K\alpha_{1,2}$
- eliminar os satélites
- remover o background proveniente da radiação bremsstrahlung

O esquema do monocromador é mostrado na fig. A.4. A dispersão em energia do raio X é obtida pela difração em um cristal de acordo com a relação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

onde: n = ordem da difração

λ = comprimento de onda

d = distância entre os planos atômicos do cristal

θ = ângulo de Bragg

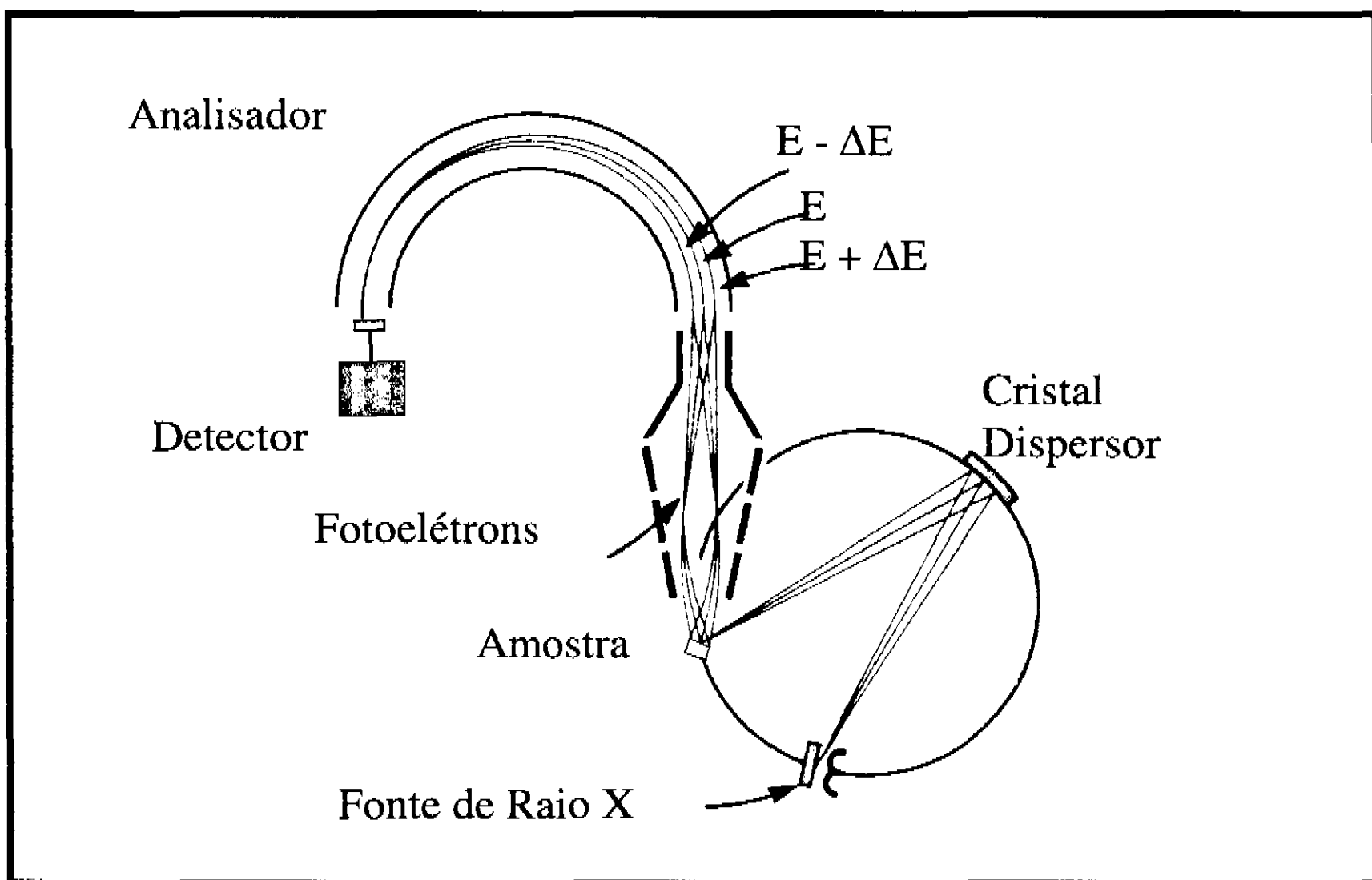


Figura A.4: Esquema da monocromatização do Raio X

No nosso caso, $\lambda = 0.83 \text{ nm}$, o cristal era quartzo $d = 0.425 \text{ nm}$ e o ângulo de Bragg de 78.5° .

A configuração do sistema de monocromatização que utilizamos é mostrado na fig. A.4. A fonte de raio X, a superfície do cristal (que segue a curvatura da esfera) e a amostra estão localizadas na superfície de uma esfera, chamada esfera de Rowland, de forma que o raio que é dispersado é refocalizado na superfície da amostra que está localizada em um outro ponto da esfera.

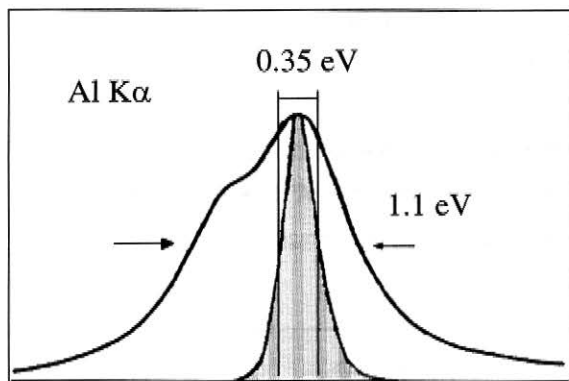


Figura A.5: Linha $K\alpha$ monocromatizada

Na fig. A.5 vemos o efeito da redução da largura a meia altura por monocromatização da linha $AlK\alpha$. A largura de linha obtida é de 0.35 eV .

A.4 - O Vácuo:

A pressão nesta câmara era mantida a 3×10^{-11} utilizando uma bomba iônica triodo combinada com sublimação de titânio.

A.4.1 - Bomba Iônica

O princípio de operação dessa bomba é mostrado na fig. A.6. A bomba Triodo consiste de três eletrodos. O cátodo é constituído de dois conjuntos paralelos de fitas retangulares de Titânio, igualmente espaçadas, formando uma grade. Entre as grades, está localizado o ânodo, que é composto por elementos ocos de aço com a forma cilíndrica, com o eixo perpendicular à grade de fitas de Titânio. O outro ânodo é a parede da bomba. Ambos os ânodos estão no potencial da terra e ao cátodo é aplicado um potencial negativo da ordem de alguns kV. Esses eletrodos são montados dentro de um campo magnético B da ordem de 10^4 Gauss. Pela ação combinada do campo elétrico e do campo magnético a uma pressão abaixo de 10^{-4} mbar, cria-se uma descarga dentro dos cilindros que compõem o ânodo. Os elétrons gerados na descarga permanecem armadilhados na direção do campo

magnético **B** entre os dois cátodos executando órbitas elípticas. O resultado desse armadilhamento é uma alta densidade eletrônica (10^{13} cm^{-3}) dentro de cada um dos cilindros que compõem o ânodo, aumentando assim a probabilidade de colisões ionizantes com as partículas neutras. As moléculas de gás, ao colidirem com esses elétrons, são ionizadas e pela ação do campo eletrostático, são aceleradas na direção do cátodo de titânio. A geometria deste é tal a favorecer um baixo ângulo de incidência dos íons na superfície interna da rede maximizando o processo de sputtering do titânio. A separação física e eletrostática do eletrodo *sputterado* e da superfície de deposição é responsável pelo material depositado não ser novamente *sputterado*.

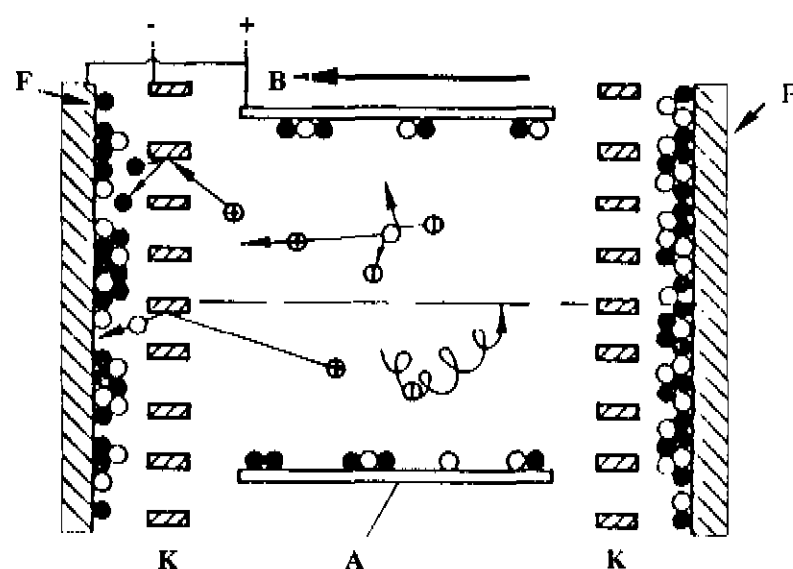


Figura A.6: Configuração de uma bomba iônica triodo. (A) ânodo, (K) cátodo, (F) alvo e B é o campo magnético.

As características do modelo da bomba iônica (Varian VacIon Plus 500 Combination Pump) utilizado são⁶:

Velocidade de bombeio: 410 l/s

Pressão máxima para o início da operação : 1×10^{-2} mbar

Pressão final: abaixo de 10^{-11} mbar

Volume interno: 36.2 litros

Temperatura máxima de *baking* : 350 °C

Material do cátodo: Titânio

Material do Ânodo: AISI 304 SST

⁶ Mais detalhes no manual Varian VacIon Plus 500 Combination Pump

A.4.2 Bomba de Sublimação de Titânio

O sistema de sublimação de Titânio era de filamento de forma que a alimentação desta fosse desligada entre o ciclo de sublimação, não adicionando um ponto de degasagem no sistema de vácuo. O ciclo por nós utilizado consta de uma evaporação de 50 segundos (35 segundos de evaporação e 15 segundos para o aquecimento do filamento) a cada 4 horas. Um ciclo como este produz um filme monomolecular de Titânio nas paredes da bomba de sublimação. Esse sistema pode ser operado com refrigeração a água ou à nitrogênio líquido.

Características:

- Velocidade de bombeio a 20 °C : nitrogênio 880 l/s
hidrogênio 1930 l/s
água 575 l/s
- Temperatura máxima de *baking* :400 °C
- Potência máxima para sublimação: 300 Watts
- Material do filamento: Tungstênio
- refrigeração: água

A.4.3 - Sistema de Detecção:

O sistema de detecção deve ser capaz de contar o número de elétrons emitidos da amostra e discriminar a sua energia cinética. O sistema utilizado era composto de um analisador de energia cinética dos elétrons e um detetor que os conta. O espectro da distribuição de fotoelétrons apresenta estruturas relacionadas ao estado químico dos elementos que constituem a amostra, as variações do estado químico refletem-se nas estruturas presentes no espectro, gerando muitas vezes apenas pequenos deslocamentos em energia das estruturas. A resolução em energia deve ser tal que sejamos capazes de resolver essas estruturas e seus eventuais deslocamentos, independente da energia cinética dos elétrons que as geram, ou seja devemos ter uma alta resolução absoluta ΔE (definida como a largura a meia altura do pico com energia cinética E) para todo o intervalo de energia cinética considerado no espectro. O procedimento para obter uma resolução em energia cinética ΔE constante é retardar os fotoelétrons a uma energia cinética constante (*pass energy*). Esse retardo é feito pelas lentes eletrostáticas localizadas no ingresso do analisador de energia cinética dos elétrons.

A.4.4 - Analisador de Energia Cinética

O analisador que utilizamos no sistema de raio X era um analisador hemisférico (Cocentral hemispheric analyser CHA). Ele é composto de dois eletrodos hemisféricos concêntricos com raios R_1 e R_2 , respectivamente aos potenciais $-V_1$ e $-V_2$, onde $V_2 > V_1$. O analisador atua como um filtro de banda, permitindo que somente os elétrons com uma determinada energia cinética cheguem ao detector. Na fig. A.7 vemos a trajetória com raio R_0 que o elétron que entra no analisador com uma velocidade tangencial a esta e uma energia E_0 deve seguir para ser contado. Essa trajetória está localizada em uma equipotencial V_0 localizada no ponto médio entre os dois eletrodos, de forma que o elétron que a percorre é focalizado no centro da fenda de saída. A relação entre o potencial do eletrodo e o desta trajetória é:

$$V_0 = \frac{(V_1 R_1 + V_2 R_2)}{2R_0} \quad (\text{A.1})$$

considerando a energia do elétron que percorre essa trajetória $E_0 = e V_0$, a eq. A.1 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E_0 = \frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} e \Delta V \quad , \quad (\text{A.2})$$

de forma abreviada $E = k e \Delta V$, onde k é uma constante relacionada aos raios dos hemisférios para o analisador utilizado neste trabalho $k = 0.56$. A seleção em energia cinética é feita variando o potencial entre os hemisférios. A resolução em energia do CHA é :

$$\Delta E = \frac{2W}{R_0} E_p \quad (\text{A.3})$$

W é a largura das fendas de entrada e saída do analisador, R_0 é o raio da trajetória do elétron a ser focalizado na fenda de saída e E_p é a energia de passagem. A resolução com a qual podemos seleccionar a energia de passagem com o analisador utilizado neste trabalho é: $\Delta E_p = 0.015 E_p$.

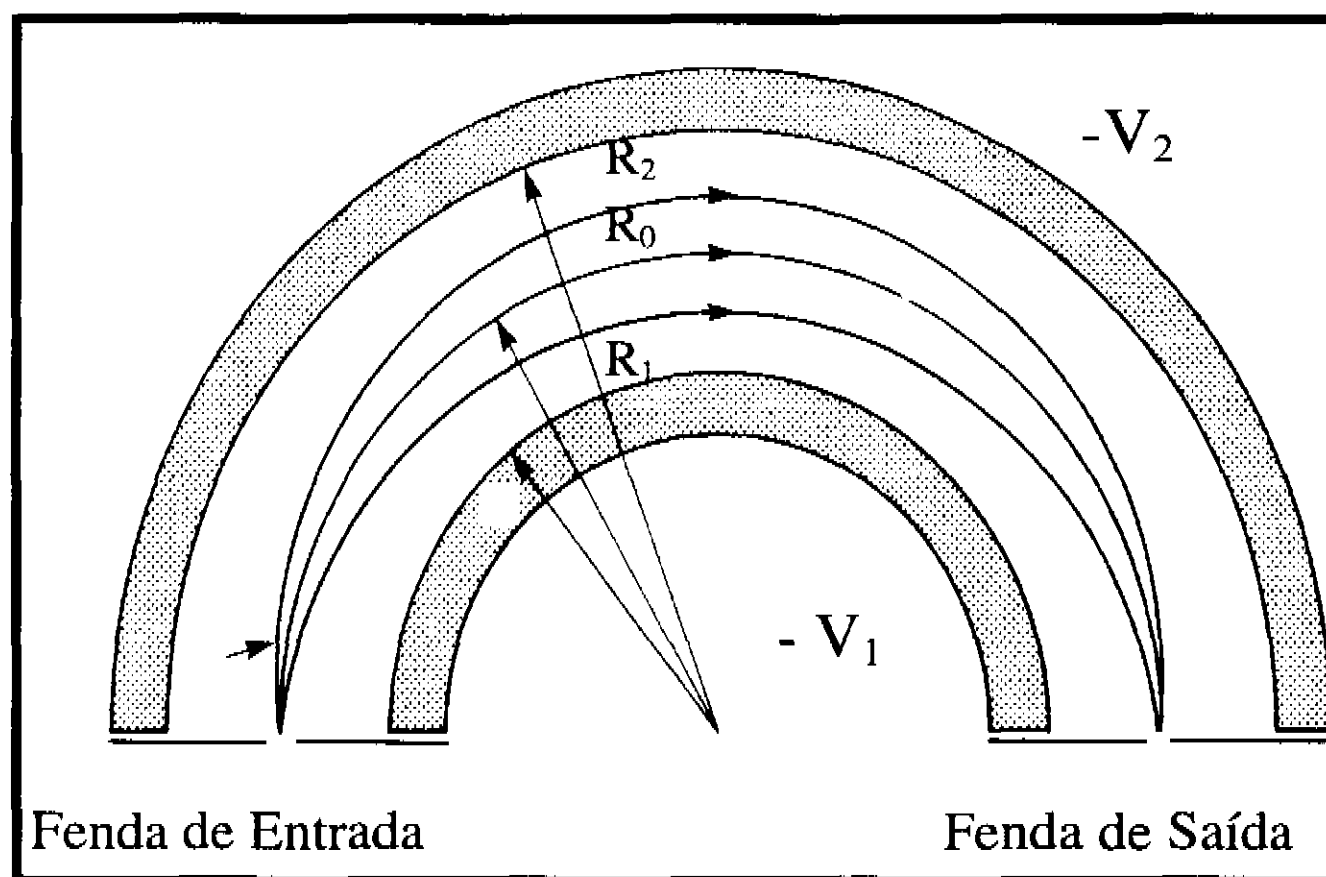


Figura A.7: Esquema de uma analisador esférico concêntrico

A.4.5 Detetor de Elétrons:

A contagem dos elétrons é realizada com um sistema de multicanal, constituída de uma matriz de channeltron (Channel electron multiplier) capaz de uma ampliação do sinal de 10^6 vezes (Position Sensitive Detector modelo Perkin-Elmer Φ 250).

A.5 - Câmara UPS

Na câmara UPS, eram realizadas as espectroscopias de fotoemissão na região do ultravioleta, espectroscopia de estado final e RHEED. Conectado a esta câmara temos:

Lâmpada de He

Lâmpada de Xe + Monocromador duplo

Bomba iônica a triodo

Canhão de elétrons + tela de fósforo

Medidor de pressão

A.5.1 Fonte de excitação

A.5.1.1 - Lâmpada de He

A lâmpada de Hélio foi utilizada como fonte de UV a 21.22 eV (HeI). Seu esquema é mostrado na fig. A.8; podemos dividi-la basicamente em duas regiões: uma pequena câmara indexada com o número 1 e um capilar de quartzo, conectando-a à câmara de análise (2). Os fótons com energia 21.22 eV são gerados no decaimento radiativo dos estados atômicos excitados dos átomos de He. A excitação desses átomos é obtida através da colisão destes com elétrons gerados na descarga elétrica que ocorre dentro da câmara (1), mantida a uma pressão de 500 mtorr de He, por uma bomba mecânica. O gás He antes de entrar nesta câmara, via uma válvula agulha que controla o fluxo de entrada de gás na lâmpada, passa por uma serpentina resfriada a 77 K; este, que age como uma armadilha para as possíveis impurezas presentes no gás que poderiam prejudicar o funcionamento da lâmpada. A radiação proveniente da câmara de descarga é introduzida na câmara de análise através de um capilar de quartzo (2), pois não existe material transparente a esta energia de fóton que possa ser utilizado para a fabricação de uma janela que separe a lâmpada da câmara de análise. Ee forma a não comprometer o vácuo da câmara de análise, uma bomba turbomolecular (3) age entre a câmara de descarga da lâmpada e a câmara de análise. Esse tipo de bombeio chamado diferencial é feito para impedir ou pelo menos diminuir o fluxo de He para a câmara. Para o sistema de bombeio que utilizamos, observamos um aumento de duas ordens de grandeza na corrente da bomba iônica conectada a essa câmara. Durante a análise, o medidor de pressão era desligado de forma a evitar a contaminação da superfície a ser analisada e a pressão era monitorada com a variação da corrente da bomba iônica.

Próximo à linha principal de He I (21.22 eV) está presente uma série de satélites à energia 23.09, 23.75 e 24.05 eV com uma intensidade de aproximadamente 1/50 relativa à linha principal; essas contribuições devem ser subtraídas na análise do espectro de UPS a 21.22 eV, pois adicionam incerteza na determinação da borda da banda de valência. A largura da linha He I é 3 meV, ou seja, a resolução dessa fonte de radiação é: $\Delta E_s \approx 3 \text{ meV}$

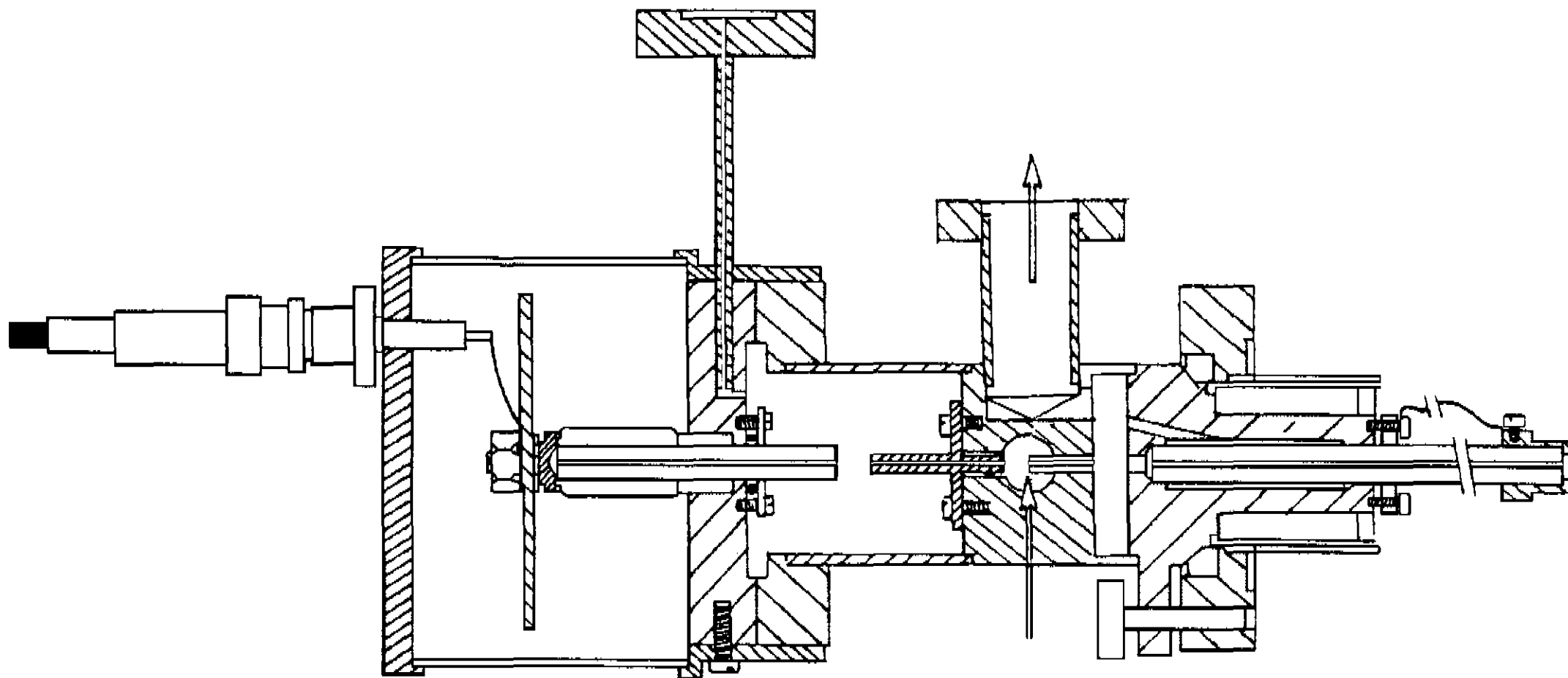


Figura A.8: Esquema da Lâmpada de He.

A.3.3.1.2 Lâmpada de Xênonio :

Como fonte de excitação para o UPS a 6.02 eV e para a espectroscopia de estado final utilizamos a emissão de uma lâmpada de arco de Xênonio com potência de 300 Watts.

A emissão da lâmpada de Xenônio tem a mesma origem da emissão da lâmpada de He, ambas provêm da recombinação radiativa dos níveis atômicos dos átomos de Xe que foram excitados pela colisão com elétrons gerados em uma descarga elétrica. Nesse caso, porém, a pressão interna da lâmpada é alta, o que implica numa emissão larga devido ao grande número de colisões. Essa lâmpada está localizada fora da câmara de análise e tem a sua emissão focalizada por um condensador óptico composto de 3 lentes de quartzo na fenda de entrada de um monocromador, cuja abertura pode ser regulada até 100 μm . A seleção do comprimento de onda é feita através da rotação simultânea controlada por um microcomputador, das duas grades de difração com 1200 linhas/mm; a variação mínima para o comprimento de onda é de 0.2 Å. O uso de um monocromador duplo reduz a contribuição da *stray light* e dos fantasmas. Dois espelhos côncavos eram utilizados para focalizar o feixe da fenda de saída do monocromador na superfície da amostra a ser analisada, localizada dentro da câmara através de uma janela de quartzo. O esquema de disposição de cada instrumento utilizado para a realização do UPS a 6.02 eV e da espectroscopia de estado final é mostrado na fig. A.9.

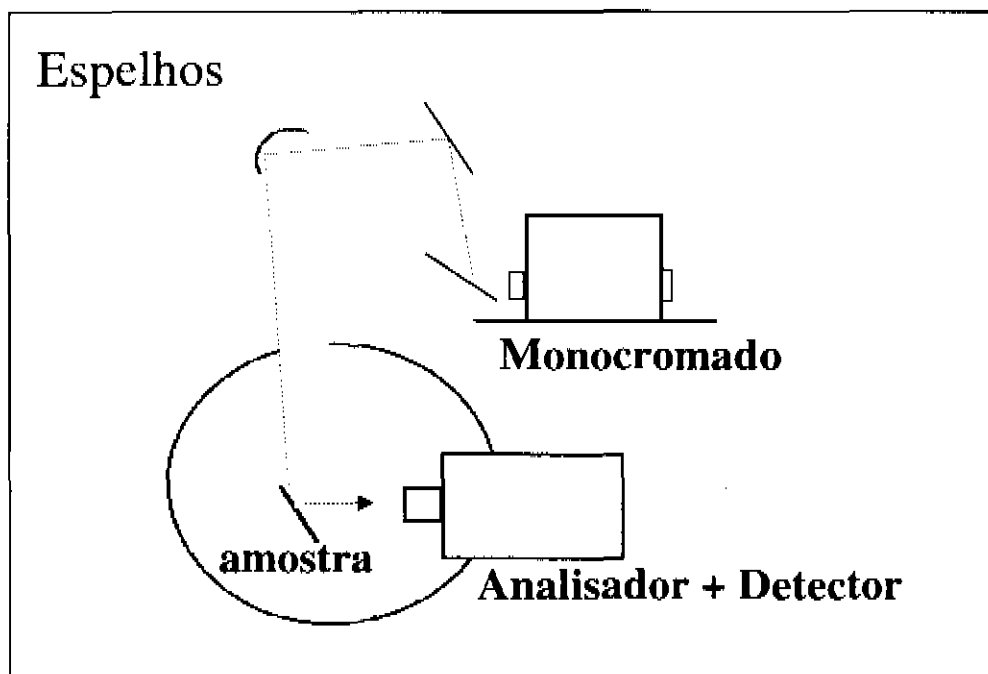


Figura A.9: Esquema do CFS

A dispersão em energia na saída do monocromador é dada por²:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda},$$

com $\Delta \lambda$ (nm) = 1.8 d (mm), onde d é a abertura da fenda.

No intervalo de energia utilizado (6.3 eV até 2.5 eV), a fonte introduz, usando a abertura da fenda d = 1mm, uma resolução máxima igual:

$$\Delta E_s = \frac{1.8}{h\nu} d E^2 = 58 \text{ meV}$$

A distribuição espectral da intensidade da lâmpada de Xenônio, mostrada na fig. A.10, foi obtida medindo o número de fótons incidentes para cada energia de análise com um fototubo posicionado dentro da câmara, no mesmo ponto onde a amostra era analisada de forma a reproduzir o sistema completo de transferência da luz para dentro da câmara. Do espectro mostrado na figura 10, vemos que a intensidade da lâmpada de Xe varia de 5 ordens de grandeza dentro do intervalo de energia por nós utilizado. De forma a obter uma medida absoluta do número de fotoelétrons em função da energia, devemos normalizar o espectro de CFS pelo espectro de emissão da lâmpada. Essa

normalização é feita dividindo o número de elétrons fotoemitidos a uma frequência ν , pelo valor do número de fótons incidente.

Comparando a distribuição da intensidade da lâmpada de Xe (fig. A.10) com a densidade de estados de um semicondutor (figura 1.1) vemos que a luz, apresenta maior intensidade justamente para as energias onde a densidade de estados ocupados é baixa e vice-versa. Essa característica dos sistemas lâmpada+monocromador+lentes permite obter medidas de DOS com um intervalo de 7 ordens de grandeza.

A fonte de Xenônio foi utilizada na análise de emissão no ultravioleta próximo, excitando a amostra com fótons de 6.02 eV; este valor foi escolhido como um compromisso entre o número de fótons com essa energia, de tal forma a obter espectros com uma boa relação sinal ruído e uma energia suficientemente elevada que permitisse a excitação de elétrons da borda da banda de valência, permitindo o estudo desta. O potencial de ionização dos materiais estudados era aproximadamente 5.4 eV, temos assim um intervalo de energia de análise de aproximadamente 0.6 eV abaixo da borda de valência.

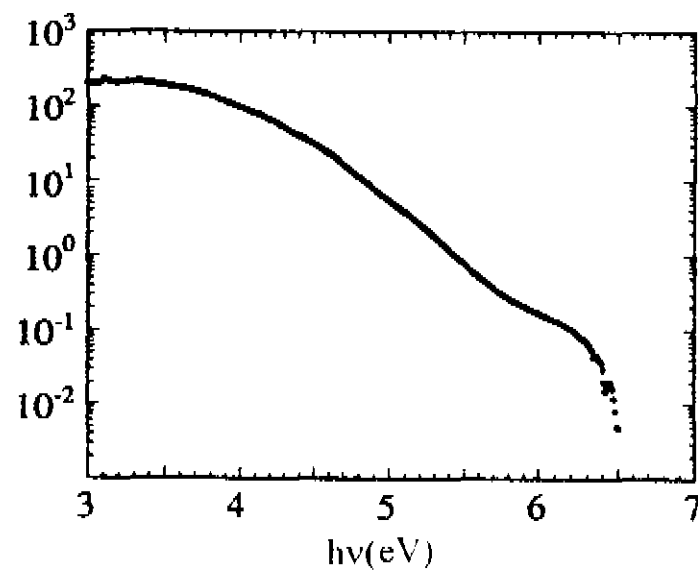


Figura A.10: Espectro de emissão da lâmpada de Xenônio

A.5.2- Sistema de Detecção

A.5.2.1- Analisador de elétrons:

O analisador de elétrons utilizado para a espectroscopia de UPS e de CFS foi um CMA (Cylindrical Mirros Analyzer) de duplo estágio. Os dois estágios desse analisador são compostos por dois cilindros coaxiais de raio R_1 interno e R_2 externo, dispostos como mostrado na fig. A.11.

Como devemos ter a mesma resolução independente da energia cinética dos elétrons, o analisador é operado na configuração de retardo. Nessa configuração, os elétrons, antes de entrar no analisador, vêm acelerados ou desacelerados a uma energia de passagem E_p constante, pela ação do campo elétrico produzido por duas grades hemisféricas concêntricas situadas na entrada do analisador. A grade externa está ao potencial da amostra, e a interna, ao potencial do cilindro interno V , a diferença de potencial entre essas grades é o potencial de retardo V_{ret} .

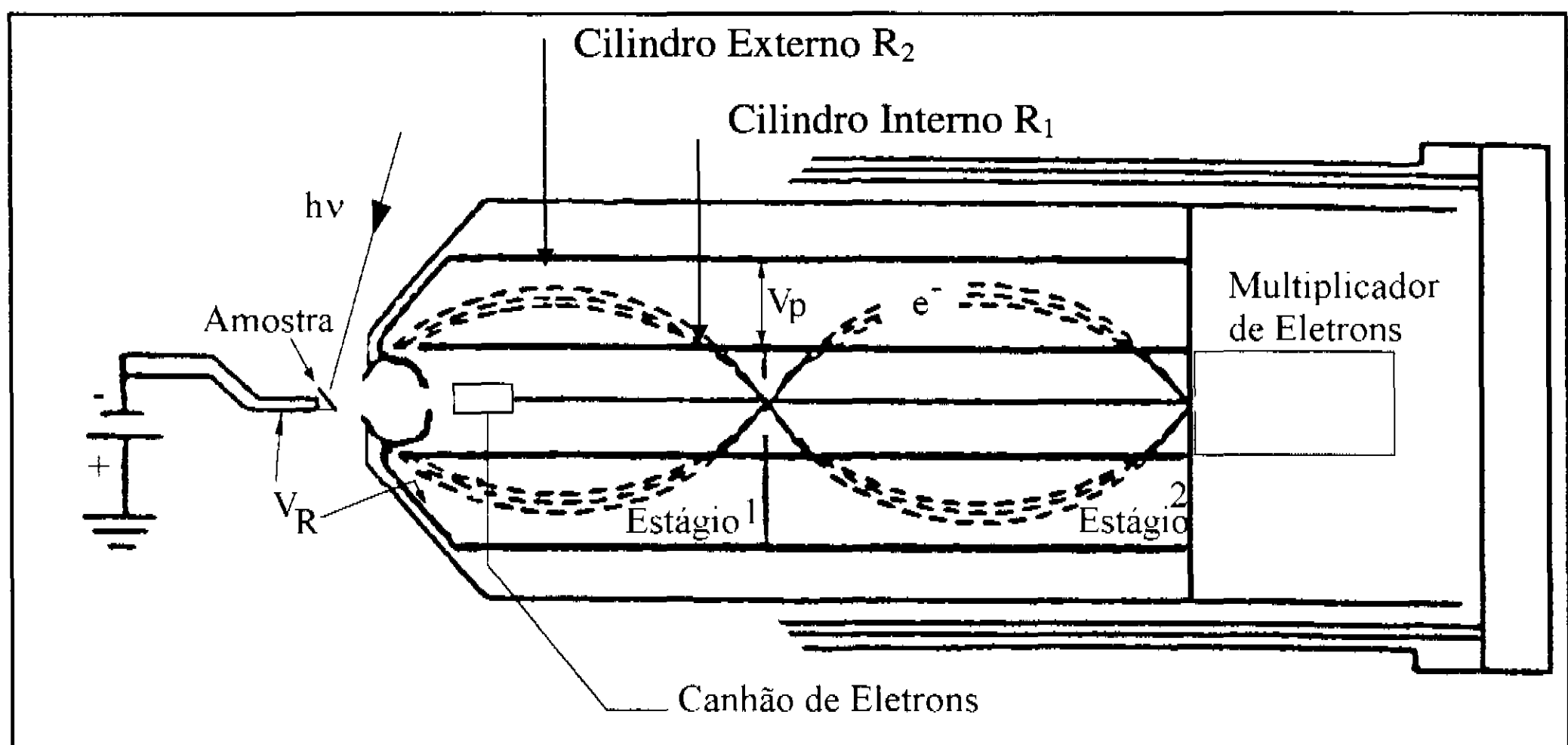


Figura A.11: Esquema do analisador cilíndrico de elétrons (CMA)

Variando o potencial V , aplicado no cilindro, obtemos a distribuição em energia dos fotoelétrons:

$$E_p = \frac{ke}{\ln \frac{R_1}{R_2}} \times V,$$

sendo k uma constante que depende da arquitetura do analisador. Para o sistema por nós usado (Perkin-Elmer $\Phi 15-255$ G) $E_p \approx 1.7 \times V$. A aquisição, ou seja, a análise em energia na configuração com retardo é feita variando a tensão de retardo V_{ret} . A resolução com a qual podemos selecionar a energia de passagem no analisador utilizado era de: $\Delta E_A = 0.006 \cdot E_p$ (eV)

Nas medidas de CFS e UPS a 6.02 eV a amostra era polarizada com 10 V. A polarização tem como objetivo diminuir o fundo de elétrons, pois no caso dessas medidas, os elétrons têm energia muito próxima dos radicais livres na câmara; estes, geram um fundo que impossibilita a medida; polarizando estamos acelerando os elétrons a energia cinética muito superior a dos radicais de *background*.

A.6 - Resolução em Energia :

Teoricamente, a resolução total do sistema “*excitação+analisador*” depende essencialmente de dois fatores : da resolução em energia de análise do analisador ΔE_A e da monocromaticidade da fonte de excitação ΔE_S , e é dada pela soma quadrática destas duas contribuições:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_S^2 + \Delta E_A^2}$$

Porém a resolução total real também é influenciada pela eletrônica de controle do analisador. Para o sistema de XPS, a resolução total em energia foi determinada medindo a largura do nível de caroço Si2p em alta resolução. Devemos deconvoluir a sua forma de linha utilizando uma lorentziana intrínseca e uma gaussiana de largura σ devido ao sistema de análise. A largura da gaussiana é essencialmente devido à indeterminação na definição de energia de passagem ΔE_p e da monocromaticidade da fonte de excitação ΔE_S . Temos então:

$$2\sigma = \sqrt{\Delta E_S^2 + \Delta E_A^2}$$

Na tabela A.1 temos os valores medidos da resolução em energia para diversas energias de passagem E_p dos elétrons . A energia de passagem $E_p = 4.45$ eV, permite somente a análise de linhas

muito intensas; no caso do silício, essa energia permite resolver o duplete spin-órbita e determinar de modo acurado a posição do nível energético. Para as medidas, de composição química e espessura, a energia de passagem escolhida foi $E_p = 178 \text{ eV}$ de forma a otimizar a relação sinal ruído.

A resolução da fotoemissão no ultravioleta e no CFS foi obtida medindo o nível de Fermi de um filme de ouro evaporado *in situ*. No caso do metal, o perfil do espectro de CFS e de UPS no nível de Fermi é dado pela da função de Fermi. O *fit* da curva experimental com a convolução de uma gaussiana ΔE , permite a obtenção da resolução do sistema. As resoluções experimentais obtidas para a espectroscopia de UPS são mostradas na tabela A.1, a contribuição dominante na degradação da resolução, neste caso, está associada ao poder de seleção da energia de passagem do analisador. No caso do CFS, o efeito da não monocromaticidade influi na resolução total da medida. As condições de trabalho (fenda do analisador, fenda do monocromador e energia de passagem) são otimizadas de forma a ter o maior número de contagem com a máxima resolução. Na tabela A.1 temos a resolução experimental, como função da energia de passagem e da abertura da fenda do monocromador. Um incremento na resolução do CFS pode ser obtido escolhendo a energia de análise muito próxima do nível de vácuo.

XPS ($\lambda_e = 25 \text{ }^0\text{A}$)		UPS 21.2 eV ($\lambda_e = 8 \text{ }^0\text{A}$)		CFS ($\lambda_e = 45 \text{ }^0\text{A}$)		
$\Delta E_s = 0.3 \text{ eV}$		$\Delta E_s = 3 \text{ meV}$				
$E_p \text{ (eV)}$	$\Delta E \text{ (eV)}$	$E_p \text{ (eV)}$	$\Delta E \text{ (meV)}$	d(mm)	$E_p \text{ (eV)}$	$\Delta E \text{ (meV)}$
4.45	0.34	20	120	1.0	10	80
8.95	0.38	10	70	1.0	5	70
17.95	0.45	5	50	0.5	5	60

Tabela A.1: Resolução Experimental das Espectroscopias

Ambos os analisadores de elétrons utilizados nas medidas foram calibrados medindo a função trabalho do filme de ouro evaporado *in situ*. A energia correspondente ao corte de Fermi fornece o valor da função trabalho do analisador, por meio da qual é possível individualizar nos espectros de fotoemissão uma escala de energia absoluta referida ao nível de Fermi do sistema amostra-analisador.

Na fig. A.12 temos em escala logarítmica uma medida de UPS a 21.2 eV e um espectro de CFS de um filme de ouro. A zona de decaimento exponencial corresponde ao corte de Fermi; no espectro de CFS estende-se por sete ordens de grandeza. Na curva de UPS o intervalo dinâmico

reduz-se a menos de duas ordens de grandeza, devido à presença de um fundo associado à não monocromaticidade da fonte de radiação. Tal contribuição é originada principalmente pela linha satélite a 23.09 eV e vem eliminada subtraindo do espectro original, o mesmo espectro deslocado de 1.87 eV na direção de mais alta energia e normalizado pela relação de intensidade entre a linha principal e o satélite secundário (1/50).

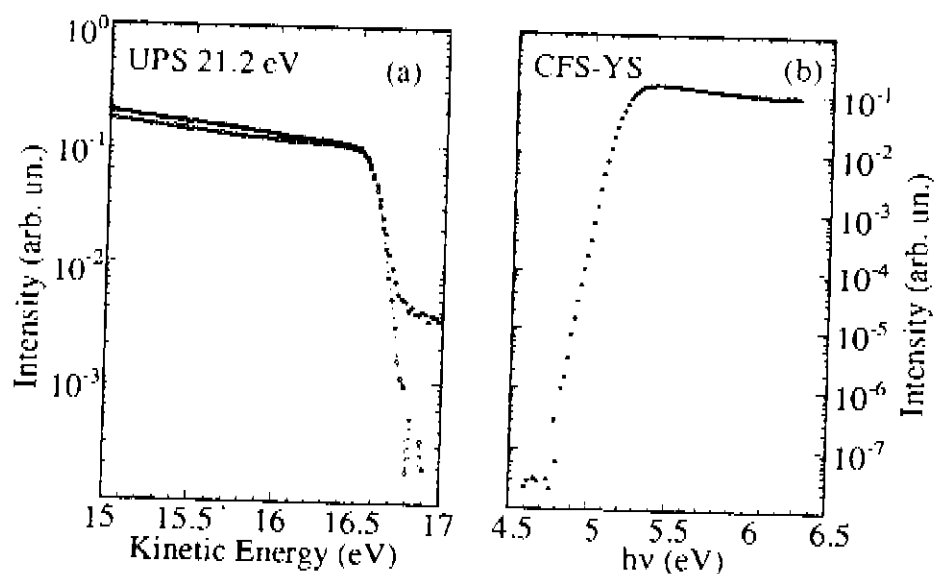


Figura A.12: Comparação do espectro de UPS com o espectro de CFS próximo ao nível de Fermi de um filme de ouro

A.7 - Reflexão de Elétrons (Reflection High-Energy Electron Diffraction RHEED)

O Equipamento para o estudo de difração de elétrons (RHEED) é composto de um canhão (RIBER 410) de elétrons e uma tela de fósforo na qual incidem os elétrons depois de serem difratados pela superfície da amostra. Essa tela é montada na superfície interna de uma flange com uma janela transparente, na superfície externa existe um suporte para conectar uma máquina *Polaroid* de forma a permitir o registro da figura de difração formada na tela. Vemos na figura 14 o diagrama desta técnica.

Utilizamos elétrons com energia cinética de 10 keV. O ângulo de incidência típico desta análise é $\theta \leq 5^\circ$. As lentes eletrostáticas colocadas na parte frontal do canhão de elétrons permitem a deflexão do feixe de elétrons em duas direções ortogonais entre elas; esses recursos permitem a análise de diferentes regiões da superfície do filme. O diâmetro mínimo do feixe era de cerca de 0.5 mm.

A tela para a revelação, com 8 cm de diâmetro, estava colocada a 25 cm da amostra e a 45 cm do canhão. Esta geometria foi escolhida de forma a permitir (utilizando elétrons de 10 keV incidindo na superfície (100) de semicondutores do grupo IV) a visualização na tela de uma figura de difração correspondendo à zona de Laue de ordem zero e de ordem um.

A.8 - Câmaras de deposição:

A.8.1 – Deposição por Vapor Químico (Chemical Vapor Deposition –CVD)

A câmara CVD é utilizada para a limpeza térmica do substrato e para a evaporação de ouro.

Conectada a ela temos:

- medidor de pressão
- pirômetro óptico
- passante elétrico com um braço retrátil, utilizado no aquecimento do substrato
- filamento de tungstênio para a hidrogenação
- filamento de tungstênio para a evaporação de ouro

A pressão nessa câmara era de 5×10^{-11} mantida por duas turbomoleculares* ligadas em série.

A.8.2 - Preparação do Substrato:

Como estamos interessados na determinação do alinhamento de bandas gerado na formação de uma heterojunção, para que a medida seja confiável, no plano da junção é necessário que existam somente ligações entre os átomos do substrato e do estrato. A contaminação, além de impossibilitar a determinação do real alinhamento, não permite a reprodução dos filmes.

* Essa bomba é composta basicamente de dois elementos: um rotor e um estator. O perfil das lâminas que constituem o rotor é tal que as partículas colidem com a superfície destas, girando à alta velocidade, adquirem a velocidade tangente a estas e são direcionadas para a saída da bomba, onde, de forma a retirar com maior eficiência as partículas é conectada uma bomba de vácuo mecânica. Essa bomba é constituída de um compartimento cilíndrico (estator) dentro do qual gira um rotor cuja palheta arrasta as partículas para a saída desta bomba

A dimensão dos substratos utilizados era de 8 por 20 mm obtido de um wafer de silício cristalino *floating zone* drogado com Boro (10^{16} cm^{-3}) de resistividade 4-6 Ωcm com a superfície polida opticamente orientada na direção (100).

O procedimento desenvolvido por nós para a limpeza dos substratos, de forma a reduzir a contaminação para um valor abaixo da sensibilidade da técnica (1/1000 com respeito a intensidade dos picos principais) e garantir uma superfície plana para a confecção de heteroestruturas, era dividido em duas etapas, uma *extra-situ*, onde utilizávamos produtos químicos (limpeza química) e a outra *in situ*, onde o substrato era aquecido dentro de uma câmara dedicada exclusivamente a este propósito (limpeza térmica). Essas duas etapas eram processadas da seguinte forma:

a) Limpeza Química:

1 - remover os resíduos de gordura e contaminações com partículas macroscópicas, pela imersão do substrato num becker contendo acetona aquecida a 60°C por 5 minutos em um ultrassom

2 - remover da acetona com etanol

3 - secar com um jato de nitrogênio

4 - montar no porta amostra utilizando luvas e pinças de Teflon de forma a evitar o contato do substrato com a pele humana.

5 - retirar possíveis partículas que caíram durante a montagem do substrato no porta - amostra com jato de N_2

6 - inserir o substrato no “load-lock” e transferir para a câmara de CVD

b) Limpeza Térmica:

1 - na câmara de CVD o substrato era primeiramente aquecido por aproximadamente 6 horas a uma temperatura de 550°C . Esse aquecimento é obtido por efeito Joule. A resistência medida entre os dois contatos elétricos do porta-amostra é de 1 $\text{M}\Omega$, essa resistência está associada ao óxido formado na superfície do substrato e dos contatos, pois devido às características do substrato, a resistência medida deveria ser somente $R = \frac{l\rho}{A} = 120 \Omega$, onde l é a distância entre os dois contatos, ρ (resistividade) e A a área do substrato. Para obter o aquecimento do substrato, devemos fluir uma corrente através deste; para isto, devemos evaporar o óxido formado na superfície. Devido a configuração do porta-amostra, o óxido na superfície do substrato tem o mesmo comportamento de um dielétrico entre as placas de um capacitor. Aplicando nos contatos do porta-amostra uma tensão

V, capaz de romper a rigidez dielétrica deste óxido, obtemos uma trajetória condutora entre os contatos. No ponto onde o óxido foi rompido, inicia-se o fluxo de uma corrente entre os contatos capaz de evaporar o óxido. Com a difusão do calor, todo o óxido da superfície é evaporado. É importante que os contatos elétricos sejam uniformes, pois a corrente deve fluir uniformemente no substrato de modo que não existam regiões desomogêneas em temperatura ao longo da superfície, o que poderia produzir um etching seletivo da parte do hidrogênio, levando à degradação da morfologia da superfície e à aparição de deslocamento no substrato.

2 - após 6 horas de aquecimento ($T = 550^{\circ}\text{C}$) a temperatura do substrato era reduzida em uma rampa de 2 minutos até a temperatura ambiente e então introduzia-se hidrogênio na câmara à pressão de 10^{-3} torr. Utilizando uma rampa de temperatura de 5 minutos, o substrato era aquecido até uma temperatura de 1100°C , e permanecia nessa temperatura por 20 minutos. De forma a obter uma hidrogenação efetiva da superfície do Si, um filamento de tungstênio que está localizado dentro da câmara é aquecido a 2000°C , ativando termicamente o H_2 (essa etapa é chamada Hidrogenação). Hidrogena-se a superfície para passivar as ligações pendentes, tornando assim a superfície do Si menos reativa à contaminação. Iniciávamos o procedimento de Hidrogenação quando a rampa de descida de temperatura, 5 minutos, estava a 4 minutos. O processo de Hidrogenação durava 6 minutos.

Depois do tratamento térmico, era verificado o grau de limpeza (XPS) e a reconstrução (RHEED) da superfície (no caso do Si (100) a reconstrução por nós obtida era a 2×1).

Terminada a limpeza e a caracterização do substrato passamos à deposição do filme.

A.9 - Deposição do filme

Dois procedimentos foram utilizados um para a deposição dos filmes: um para o filme amorfo e outro para a epitaxia do SiC. Em ambos os procedimentos, o substrato de silício cristalino vem transferido na câmara de PA-CVD, cuja pressão base é 5×10^{-8} torr; não observamos contaminação da superfície do Si dentro desta câmara. Isto está associado à prévia hidrogenação da superfície, o que a torna menos reativa.

A.9.1 - Deposição do filme amorfo

Para a deposição do filme amorfo, utilizamos a técnica de deposição de vapor químico assistida por plasma (PA-CVD) à baixa temperatura. O substrato está localizado no eletrodo de massa de um reator do tipo capacitivo, que pode ser aquecido até uma temperatura de 300 °C. O outro eletrodo está localizado paralelamente a 4 cm deste, ligado a um oscilador de rádio frequência (13.56 Mhz)* que permite gerar uma descarga no gás localizado entre os dois eletrodos. Os gases utilizados foram SiH₄, CH₄ e H₂ com diversas relações de fluxo dependendo da concentração de carbono desejada no filme; os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes amorfos estão resumidos na tabela A.2.

Temperatura (°C)	Pressão (mTorr)	Fluxo SiH ₄ (sccm)	Fluxo CH ₄ (CH ₄ +SiH ₄)	Potência (mW/cm ²)	Concentração %
250	200	10	0	30	0
270	500	3	0.5	60	10
270	400	2	0.75	60	21
270	400	2	0.86	60	34
270	480	0.7	0.97	150	51

Tabela A.2: A parâmetros de deposição das ligas amorfas de a-Si_{1-x}C_x:H.

Como estávamos interessados em obter materiais onde a densidade de estados dentro do *gap* fosse baixa, utilizamos o regime de baixa potência associado ao regime de alta diluição de H₂. Ambos os regimes separadamente mostraram melhorar consideravelmente as características do filme SiC. No regime de baixa potência, esta, está abaixo do limiar para a decomposição da molécula do metano e acima do limiar de decomposição da molécula de silano, não existe decomposição primária das moléculas de metano, somente para as moléculas de silano. O carbono é incorporado no sólido pela reação química das moléculas de CH₄ com os radicais ativos das moléculas de SiH₄ (SiH, SiH₂, SiH₃, H, etc.) produzidos na descarga.

* Esta é a frequência permitida pelas autoridades internacionais de comunicação.

A espessura do filme amorfo foi determinada analisando a relação entre a intensidade dos níveis de caroço Si2p e Ta4f XPS do filme depositado sobre uma barrinha de Tântalo colocada no porta-amostra junto com o substrato de Si. A velocidade de crescimento da liga a-Si_{1-x}C_x:H para os parâmetros de deposição utilizados era de 2 Å/s.

A.9.3 - Deposição da interface c-SiC/c-Si

Os filmes de SiC cristalinos foram depositados utilizando o mesmo sistema de deposição do filme amorfo, porém, neste caso, a temperatura do substrato foi variada de 750 a 1100 °C. O aquecimento do substrato era similar ao realizado na câmara CVD para a limpeza térmica.

Através da análise da morfologia da superfície por RHEED e AFM, notamos grande dependência da qualidade da superfície do filme com a *auto-polarização* do plasma. Para filmes depositados com alta temperatura e alto auto-bias, ocorreu uma total amorfização da superfície. Não era possível, portanto, observar o padrão de difração pois esse era um fundo difuso, embora o sinal de XPS, associado à emissão do nível de caroço do Si 2p ligado na ligação Si-C, mostrasse um perfil indicando um filme cristalino. Diminuindo a auto-polarização de -330 V para -60 V a figura de difração apresentou anéis sobrepostos a um fundo difuso, o que indica uma superfície policristalina. Observamos para a auto-polarização zero, a figura de difração da superfície do SiC epitaxial. A dependência da qualidade da superfície com a auto-polarização, pode ser melhor entendida analisando o gráfico mostrado na fig. A.13, onde vemos a forma de onda da tensão do gerador V_a e do alvo V_b. V_b apresenta uma forma senoidal deslocada para um valor negativo, cujo valor médio é conhecido como *DC offset*; e é positivo somente para uma pequena fração de cada ciclo, o que leva ao bombardeamento do substrato pelos íons presentes no plasma quase contínuo. Esse efeito, associado a temperatura do substrato pode ser o responsável pelo *sputtering* e/ou *etching* da superfície.

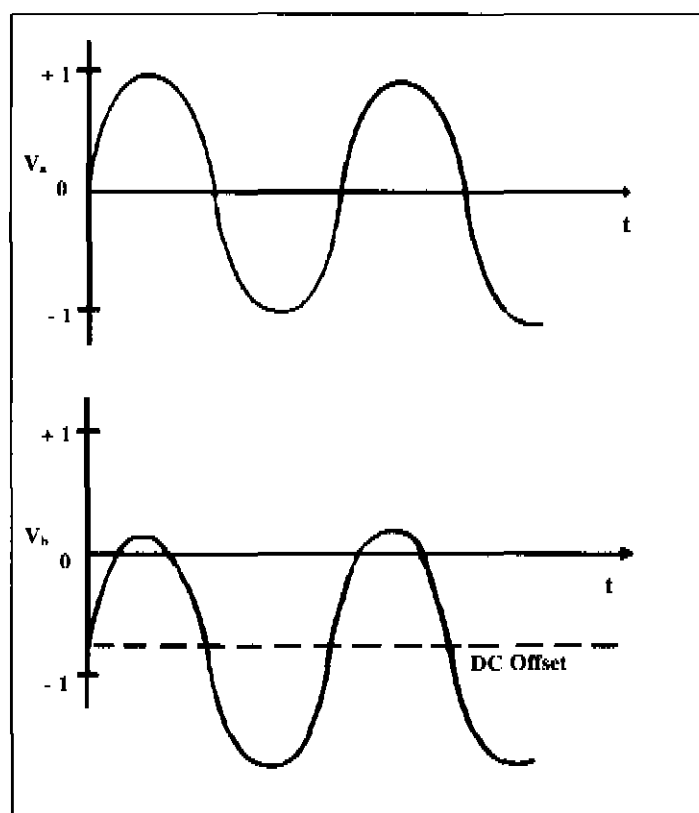


Figura A.13: Voltagem no gerados V_a e no alvo V_b

Devido à necessidade de altas temperaturas do substrato para o crescimento epitaxial, foi necessário modificar o auto-bias da descarga. Isso foi feito acoplando um circuito composto de um indutor e um capacitor, de forma a modificar a capacitância da nossa câmara e gerar um deslocamento do *DC offset*.

10 - Microscópio de Força Atômica:

A morfologia da superfície dos filmes c-SiC foi caracterizada “*extra situ*” através de medidas de microscopia de força atômica (Park Scientific Instruments). Esse microscópio sonda a superfície da amostra com uma pequena ponta, comprida cerca 2 microns e com um raio de curvatura de cerca $\approx 50 \text{ \AA}^0$, montada sobre um braço mecânico de comprimento compreendido entre 0.1 e 0.2 mm. A ponta vem aproximada da amostra ao ponto de entrar na região repulsiva da força de Van der Waals existente entre os átomos da ponta e aqueles da superfície da amostra. Tal repulsão gera uma deflexão do braço sobre o qual a ponta está montada. A deflexão é medida pelo deslocamento da trajetória de um feixe laser que toca a parte de trás do braço e é focalizado em um detetor de posição. Durante a varredura da ponta sobre a superfície do filme, a deflexão desta varia ao encontrar as asperezas da superfície (aumenta quando estamos sobre um pico, diminui em um vale). Isso provoca uma variação

da posição do ponto de incidência de feixe laser no PSPD que pilota o circuito de contra-reação que abaixa ou levanta a amostra, de modo a restaurar a deflexão (ou melhor, a força de repulsão) escolhida como referimento, as variações vêm registradas e representam a topografia da superfície.

¹ M.Cardona and L.Ley in Topics in Applied Physics volume 56 p 70

² A.N. Záidel, G.V. Ostróvskaya, Y. I. Ostrovski em “Técnica y Práctica de Espectroscopia” Editorial Mir Moscou (1970)

Apêndice B : Comunicações

- 1- Eletronic States and Valence band discontinuities on a-C/c-Si (100) heterojunction
C. Bittencourt, M. De Seta, F. Evangelisti and F. Alvarez submetido (9th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Nitrides and Silicon Carbides) (1998)
- 2 - “Valence band offsets of amorphous silicon-carbon alloys ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$) on crystalline silicon and hydrogenated amorphous silicon ($a\text{-Si:H}$)”by C.Bittencourt and F. Alvarez em “Properties of Amorphous Silicon and its alloys”edited by Tim Searle, University of Sheffield, UK – The Instituion of Electrical Engineers - EMIS Datareviews Series (1998) no prelo
- 3- Electronic States and Band lineups in c-Si(100)/ $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ heterojunctions
T.M.Brown, C. Bittencourt, M. Sebastiani and F. Evangelisti
Phys. Rev. B 15 9904 (1997)
- 4- Conductivity dependence on thickness of hydrogenated, amorphous silicon-carbon films
R.R Koropeccki, R.D. Arcc, R.H.Buitrago, C.Bittencourt and F. Alvarez, Thin Solid Films 295, 1, (1997)
- 5- Growth of SiC on SiC(001): morphology and electronic structure
C.Bittencourt, M De Seta and F. Evangelisti (Conferencia de Brescia – 1997)
- 6- Strati epitassiali di SiC su Si(100) : morfologia e struttura elettronica
C.Bittencourt, M. De Seta and F.Evangelisti. Conferência de Trento (1997)
- 7 - Low-Energy Yield Spectroscopy as a Novel Technique for determing band offsets: Application to the c-Si(100)/ $a\text{-Si:H}$ heteroestrucuture
M. Sebastian, L. Di Gaspare, G. Capellini, C.Bittencourt, and F. Evangelisti, Phys. Rev. Lett 18 3352 (1995).
- 8- Photoeetric – Yield Studies of c-Si/ $a\text{-Si:H}$ Interfaces
M. Sebastiani, L.Di Gaspare, C.Bittencourt and F.Evangelisti Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 209 vol.377 (1995)
- 9- Photoluminescence Studies on Silicon Carbon Alloys
C.Schmidt de Magalhães, C. Bittencourt, L.R. Tessler and F. Alvarez,
J. Non-cryst. Solids 164 –166 1027-1030 (1993)
- 10 - Growth and Characterization of type II / type I AlGaInAs/InP Interfaces
M.A. Sacilotti, P. Motisuke, Y. Monteil, P. Abraham, F. Iikawa, C.Montes, M. Furtado, L. Horiuchi, R.Landers, J. Morais, L. Cardoso, J. Decobert and B. Waldman
J. Cryst. Growth 24 589-595 (1992)
- 11- Complex Pulse Structure Emission from CO₂ Hollow-Cathode
R. Mendes, C.Bittencourt and C.Massone
IEEE – J. of Q. Elect. 25,9, 11975 (1989)