

INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Óptica de raios X otimizada para estudo de
dispositivos nanoestruturados com fontes compactas
de radiação

Gaspar Darin Filho

Orientador: Prof. Dr. Sergio Luiz Morelhão

Dissertação apresentada para a obtenção
do Grau de Mestre em Física

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sergio Luiz Morelhão (IFUSP)

Prof^a. Dr^a. Vera Lúcia Mazzocchi (IPEN)

Prof^a. Dr^a. Márcia Carvalho de Abreu Fantini (IF-USP)

São Paulo

2014

"À
minha avó
Assunção Vasques
(1940-2012)."

Agradecimentos

Agradeço...

Primeiramente ao professor Sérgio Morelhão pela incrível contribuição neste trabalho. O qual mostrou grande seriedade, paciência, profissionalismo e transparência diante de todas discussões científicas. Também sou grato pela grande amizade desenvolvida ao longo desses 4 anos de trabalho, pois muitas vezes recebi conselhos e orientações além do carácter científico.

Aos membros da banca Vera Lúcia Mazzocchi (IPEN) e Márcia Carvalho de Abreu Fantini (IF-USP), pelas sugestões essenciais de revisão implementadas na versão final deste trabalho.

Em especial à minha família à minha mãe, meu pai, minha irmã, Jucymara, Gaspar e Marina, por sempre apoiar minhas decisões, por mais complicadas que pareçam ser. À minha noiva, Érika, por ter deixado minha vida mais feliz; aos meus sogros, Sr. Vilmar e D. Lúcia; às minhas cunhadas, Loreine e Nathália; aos meus padrinhos e tios Jucelena e Dida, Jussara e Ailton.

Aos meus amigos da Universidade Fares P., Mateus "Vizinho", Eduardo "Vovô", Bruno M., Ricardo P., Bruno S., Carolita, Camila A., Caio G., Endi B., Wellgton "Caboclo", Salvador G., Zohrab A., Raul O., Valdir S., Cássio A., Tacio B., os quais tiveram grande influência em minha formação. Também aos amigos de infância Tiago, Luciano, Ramon, Lucas e Rafael "Branco", e respectivas companheiras, pelo imenso companheirismo por mais de 15 anos.

Também gostaria de agradecer à CAPES por ter me dado suporte financeiro neste trabalho.

E finalmente, professora Maria Helena e sensei Mori, os quais não terei chance de agradecê-los pessoalmente, e que se tornaram meus grandes exemplos de vida.

Resumo

Nanotecnologia é o conjunto de conhecimentos acumulados pelo homem que permite controlar a produção de estruturas com uma ou mais dimensões nanométricas. Desde seus primórdios na década de 70, a nanotecnologia tem estado em constante ascensão, encontrando uma diversidade enorme de aplicações, como por exemplo em medicina e na indústria optoeletrônica. Por consequência, a demanda por equipamentos tanto de preparo como de caracterização/controla tem crescido exponencialmente. O uso da radiação X no estudo de dispositivos nanoestruturados tem sido, em grande parte, possível graças as fontes síncrotrons com feixes intensos. Mas a disponibilidade desses laboratórios de alta tecnologia está aquém da crescente demanda das pesquisas em nanotecnologia, as quais precisam de técnicas de análise estrutural rápidas e de fácil acesso para otimização e controle da produção de dispositivos nanoestruturados. Com foco nessa falta por técnicas de análise estrutural, esta dissertação tem como objetivo avaliar quais parâmetros básicos de nanodispositivos, com substratos monocristalinos, podem ser investigados por meio de técnicas de difração de raios X utilizando fontes compactas de radiação, bem como avaliar as limitações instrumentais.

Abstract

X-ray radiation has provided a powerful tool for analyzing the structure of materials at atomic scale. While many are fascinated with the perspectives offered by advanced X-ray sources, the practical aspects of these perspectives in the actual and future scenery of nanotechnology needs to be discussed. Nanotechnology, i.e. the capacity of controlling matter at atomic-molecular scales and manufacturing structures with dimensions of a few tens of nanometers, has provided a constant challenge for structural analysis via X-ray techniques. The great diversity of materials and methods derived from nanotechnology is generating a huge demand for time of analysis, much beyond of that can be supplied by synchrotron facilities worldwide. In optimizing nanostructured materials and devices processing methods, fast and easy-access techniques to control and characterization are required. Microscopy and spectroscopy techniques are very important in this scenery, but they have intrinsic limitations that have justified the search for high-resolution techniques of structural analysis, such as those obtained by diffraction of X-rays. The use of X-radiation in the study of nanostructured device has been possible by synchrotron sources due to the high intense beams. But the availability of these high tech laboratories falls short of the growing demand for nanotechnology research. In this context, this dissertation intend evaluate which basic parameters of nanodevices with single crystal substrates can be investigated by techniques of X-ray diffraction using compact radiation sources as well how to evaluate the instrumental limitations .

Sumário

Resumo	4
Abstract	5
1 Interação dos Raios X com a matéria	8
1.1 Raios X - ondas e fótons	8
1.2 Espalhamento de Raios X	9
1.2.1 Espalhamento por um elétron	9
1.2.2 Espalhamento por um átomo	13
1.2.3 Espalhamento por um cristal	14
1.2.4 Espalhamento por um plano atômico	19
1.3 Efeitos de forma	20
2 Linha de luz com fonte convencional de radiação	23
2.1 Equipamentos	23
2.1.1 Tubo comercial de Cu	23
2.1.2 Detector unidimensional	25
2.1.3 Difratorômetro	28
2.1.4 Monocromador	29
2.1.5 Amostra teste	29
2.2 <i>RADS</i> [®] - Rocking-curve Analysis by Dynamical Simulation	30

<i>SUMÁRIO</i>	7
3 Instrumentação	31
3.1 Ajuste das fendas de incidência	31
3.2 Geometria dispersiva e não-dispersiva	35
3.3 Geometria de alta resolução (HDXRD)	37
4 Medidas de XRD	39
4.1 Varreduras $\theta - 2\theta$ em amostras de GaAs monocristalino	42
4.2 Mapas de espaço recíproco - RSM	46
4.2.1 Aspecto tridimensional	51
5 Medida de parâmetros	57
5.1 Monocristais	57
5.1.1 Função para ajuste de curvas simétricas e assimétricas	61
5.1.2 Valores experimentais angulares de β e resultados de parâmetros de rede	63
5.2 Características dos cristais: relaxado ou tensionado	66
6 Conclusão	71
A Absorção de raios X	72
A.1 Atenuação do feixe de raios X em ar seco	72
A.2 Atenuação do feixe de raios X em ar úmido	74
B Variações nas condições experimentais	76
B.1 Variação angular do feixe	76
B.2 Variação da intensidade do feixe	78
B.3 Dilatação mecânica da fonte	78
Referências Bibliográficas	80

Capítulo 1

Interação dos Raios X com a matéria

Desde que foram descobertos por W.C. Röntgen em 1895, os raios X têm sido de extrema importância tanto em medicina -a radiografia de raios X foi precursora de muitas técnicas de imagens não invasivas atualmente em uso- como no desvendamento da estrutura atômica da matéria, abrangendo desde simples compostos inorgânicos até complexos sistemas de macromoléculas biológicas. O fenômeno de interferência das ondas eletromagnéticas, dá origem a padrões de difração que permitem obter informações sobre as dimensões da rede de difração gerando um dado padrão. O espectro eletromagnético na faixa dos raios X engloba comprimentos de onda da ordem de 1 \AA , o que é da mesma ordem das distâncias interatômicas num sólido. Pelo fato da matéria se ordenar em estruturas periódicas, conhecidas como cristais, temos então redes de difração tridimensionais e uma radiação eletromagnética capaz de resolver as distâncias entre os átomos nos cristais, ou seja, capaz de determinar os parâmetros da rede cristalina.

1.1 Raios X - ondas e fótons

Numa onda eletromagnética, a direção de propagação do feixe é perpendicular ao campo elétrico e ao campo magnético da onda, como o esquema representado na figura 1.1.

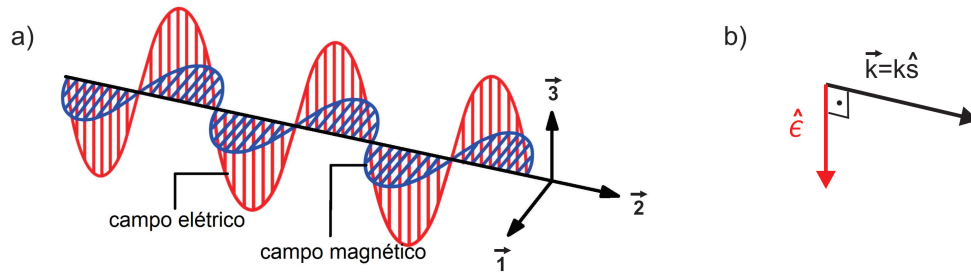


Figura 1.1: a) Esquema de uma onda EM, b) representação dos vetores $\hat{\epsilon}$ e \mathbf{k} .

A evolução espaço-temporal de uma onda plana polarizada numa dada direção \hat{s} com direção de vibração $\hat{\epsilon}$ do campo elétrico e vetor de onda $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{s}$ ao longo da direção de propagação \hat{s} , é escrito na forma, [1]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{\epsilon}E_0e^{i(\omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}, \quad (1.1)$$

onde \mathbf{r} é a posição, E_0 e ω são amplitude e frequência de oscilação do campo elétrico, respectivamente. Da clássica relação da Mecânica Quântica é possível relacionar a energia \mathcal{E} do fóton com a frequência de oscilação ω de seu campo elétrico.

$$\mathcal{E} = \hbar\omega = \frac{\hbar c}{\lambda}$$

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{\hbar c}{\mathcal{E}} = \frac{12,398}{\mathcal{E}[\text{KeV}]}$$

1.2 Espalhamento de Raios X

1.2.1 Espalhamento por um elétron

Quando um átomo é submetido a um campo elétrico, aqui raios X, somente os elétrons são capazes de vibrar e irradiar uma onda eletromagnética, pois a frequência dos

raios X é tão alta que a oscilação dos prótons é desprezível, devido à massa inercial do núcleo. Portanto o espalhamento de um elétron é definido como a unidade elementar de espalhamento de raios X. A seguir veremos como calcular a intensidade espalhada por um único elétron. A equação 1.1 descreve o comportamento de uma onda em uma perspectiva clássica, pois em Mecânica Quântica um feixe monocromático está associado à energia de cada fóton com valor $\hbar\omega$. A intensidade clássica do feixe é dada pela energia que atravessa uma certa área por unidade de tempo. Porém quando se trabalha com Raios X, a intensidade é dada somente em fótons por segundo. Outra coisa a ser levada em conta é a dimensão do detector. Sendo assim, multiplicando a intensidade clássica pela área do detector e dividindo pela energia do fóton, temos a intensidade total do feixe de raios X.

$$I = \frac{\text{intensidade clássica } \left(\frac{J}{m^2s}\right) \cdot \text{área do detector}}{\hbar\omega(\text{energia do fóton})}$$

O detector de Raios X é um contador de fótons que mede a intensidade espalhada por unidade de tempo dentro de um determinado ângulo sólido. A seção-de-choque diferencial de espalhamento por um elétron,

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = r_0^2 P \quad (1.2)$$

depende unicamente do raio clássico do elétron, $r_0 = 2,818 \cdot 10^{-5} \text{Å}$, e do fator de polarização P. Dentro de um pequeno ângulo sólido $\Delta\Omega$, um elétron que é submetido a um fluxo Φ de fótons por segundo e espalha a intensidade

$$I_e = \Phi \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \Delta\Omega = \Phi r_0^2 P \Delta\Omega \quad (1.3)$$

dada em fótons por segundo, ou contagens por segundo (cps) [1].

Fator de polarização

O fator de polarização (FP) depende apenas da fonte de Raios X e da posição de observação da radiação espalhada. Para o cálculo do FP é preciso utilizar equações deduzidas a partir da descrição Clássica de radiação de um dipolo elétrico; as definições necessárias dos vetores utilizados nas equações estão representados na figura 1.2.

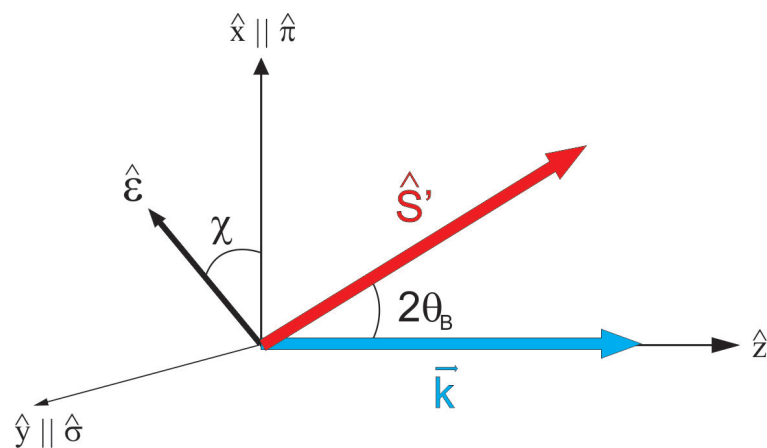


Figura 1.2: Base definida para cálculo do fator de polarização, sendo $\hat{\pi}$ o vetor unitário na direção x e $\hat{\sigma}$ em z .

Como exemplo, iremos adotar para os cálculos um monocromador composto por apenas um cristal sulcado.

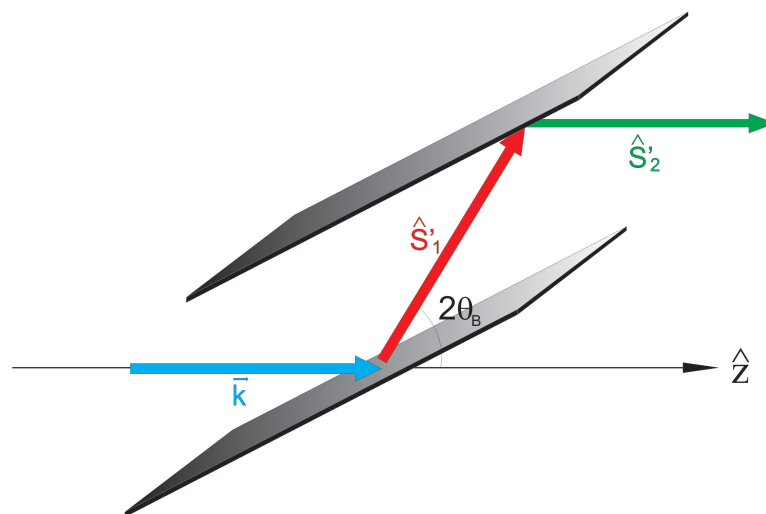


Figura 1.3: Esquema ilustrativo das reflexões do monocromador

O fator de polarização $P = |\vec{p}|^2 e^-$ obtido a partir de

$$\vec{p} = \hat{s}' \times (\hat{\varepsilon} \times \hat{s}') \quad (1.4)$$

onde $\hat{\varepsilon} = (\cos \chi \hat{x} - \sin \chi \hat{y})$ e \hat{s}' o vetor da radiação espalhada. No caso de um monocromador de duas reflexões, a radiação é espalhada duas vezes, assim deve-se aplicar a equação 1.4 seguidamente, sendo \hat{s}'_1 radiação espalhada da primeira reflexão e \hat{s}'_2 da segunda:

$$\vec{p}_1 = \hat{s}'_1 \times (\hat{\varepsilon} \times \hat{s}'_1) \quad (1.5)$$

$$\vec{p}_2 = \hat{s}'_2 \times (\vec{P}_1 \times \hat{s}'_2) \quad (1.6)$$

onde o feixe incidente é definido como $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{s}$, sendo $\hat{s} = [0, 0, 1]$. Assim, a projeção do primeiro vetor espalhado fica $\hat{s}'_1 = [\sin 2\theta_{Bragg}, 0, \cos 2\theta_{Bragg}]$ e o segundo $\hat{s}'_2 = [0, 0, 1]$.

Portanto

$$\vec{p}_1 = [\cos \chi \cos^2 2\theta_{Bragg}, -\sin \chi, -\frac{1}{2} \cos \chi \sin 4\theta_{Bragg}] \quad (1.7)$$

sendo \vec{p}_1 a polarização da primeira reflexão. E finalmente

$$\vec{p}_2 = [\cos \chi \cos^2 2\theta_{Bragg}, -\sin \chi, 0] . \quad (1.8)$$

A intensidade de radiação espalhada após a segunda reflexão é

$$I \propto \cos^2 \chi \cos^4 2\theta_{Bragg} + \sin^2 \chi \quad (1.9)$$

e utilizando a propriedade:

$$\langle \cos^2 \chi \rangle = \langle \sin^2 \chi \rangle = \frac{1}{2} . \quad (1.10)$$

Deste modo a intensidade da radiação não-polarizada pode ser expressa da forma:

$$I_{nao-pol.} \propto \frac{1}{2}(1 + \cos^4 2\theta_{Bragg}) . \quad (1.11)$$

1.2.2 Espalhamento por um átomo

No capítulo anterior foi calculado o espalhamento por um elétron, de modo análogo, iremos considerar que um átomo espalha como diversos elétrons espalhando simultaneamente, o que gera um padrão definido pela interferência de todos os elétrons que o compõe. Contudo os elétrons atômicos são descritos por funções de onda $\Psi(\vec{r})$ e a densidade eletrônica como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n |\Psi_n(\vec{r})|^2 \quad (1.12)$$

que é o somatório sobre os n elétrons [1]. E a integral sobre todo o átomo resulta no número atômico Z , ou seja, $\int \rho(\mathbf{r})dV = Z$. O resultado acima é válido para autofunções normalizadas

$$\int |\Psi_n(\vec{r})|^2 dV = 1 . \quad (1.13)$$

A radiação espalhada por um átomo resulta da interferência de cada contribuição de diferentes elementos de volume da distribuição eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. A fim de avaliar a intensidade do espalhamento, leva-se em conta a relação de fase entre a onda incidente e as ondas espalhadas por cada elemento de volume. Assim diferença de fase entre os campos espalhados por dois elementos de volume separados por \mathbf{r} é dado por:

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} . \quad (1.14)$$

A equação 1.14 nada mais é que o produto escalar entre a posição do elemento \mathbf{r} e o vetor de espalhamento $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$, que é definido pela diferença entre vetor de onda incidente e espalhado. Para o espalhamento elástico, ou seja, não existe variação entre comprimentos

de onda incidente e espalhado, temos que $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, portanto

$$|\mathbf{Q}| = 2|\mathbf{k}|\sin\theta_{Bragg} = (4\pi/\lambda)\sin\theta_{Bragg}. \quad (1.15)$$

Então um elemento de volume dV na posição \mathbf{r} irá contribuir com uma quantidade proporcional a $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ do campo espalhado, com fase dada por $e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}$. Assim o campo total espalhado por um átomo, por número de elétrons, é

$$f^0(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{r} \quad (1.16)$$

onde $f^0(\mathbf{Q})$ é chamado de fator de forma atômico ou fator de espalhamento, e no limite quando Q tender a 0, todos os elementos de volume estarão espalhando em fase, assim

$$f^0(\mathbf{Q} = 0) = Z. \quad (1.17)$$

Esse resultado é válido longe da borda de absorção do átomo. Porém à medida em que a energia do fóton incidente se aproxima da borda, o valor de f^0 necessita de correção.

O fator de forma total de um átomo é dado por

$$f(Q, \mathcal{E}) = f^0(Q) + f'(\mathcal{E}) + if''(\mathcal{E}) \quad (1.18)$$

onde f' e f'' são tabelados em função da energia.

1.2.3 Espalhamento por um cristal

A condição geométrica de difração por um cristal é dada pela *Lei de Bragg*,

$$m\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.19)$$

onde m é um número inteiro, d a distância interplanar, λ o comprimento de onda incidente e θ o ângulo de incidência. A lei de Bragg apenas fornece os ângulos onde a difração (ou espalhamento coerente) ocorrem, mas não quantifica as intensidades. Estas estão associadas ao fator de estrutura da célula unitária.

Célula unitária

A estrutura atômica dos cristais são descritas pela repetição periódica da posição dos átomos, cujo elemento de repetição é a célula unitária, figura 1.4. A posição das

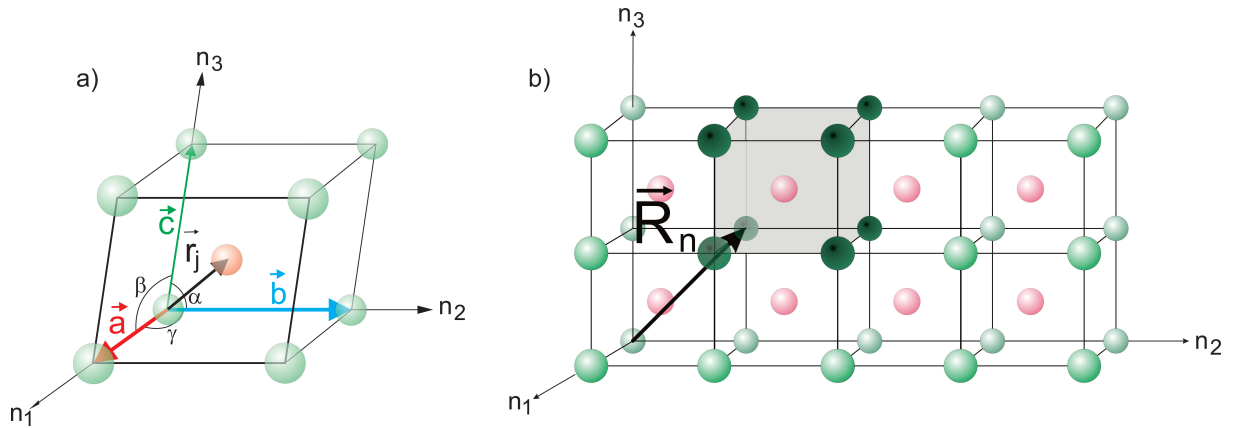


Figura 1.4: a) Representação de uma célula unitária com vetor posição do átomo \mathbf{r}_j e b) um cristal com vetor posição da célula unitária \mathbf{R}_n .

células unitárias é dada pelo vetor de translação \mathbf{R}_n

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad (1.20)$$

onde n_i são números inteiros, e \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} são os vetores arestas da célula unitária. Sendo as posições dos átomos dentro do célula unitária

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c} \quad (1.21)$$

descrita em termos das coordenadas fracionárias x_j , y_j e z_j .

Fator de estrutura

A amplitude total espalhada por um cristal, em unidade de elétrons, é dada pela soma das amplitudes espalhadas pelos átomos multiplicadas pelo fator de fase, ou seja,

$$F_{cristal}(\mathbf{Q}) = \sum_A f_A(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_A} \quad (1.22)$$

onde A é cada átomo do cristal, f_A é o fator de espalhamento atômico, isto é, a amplitude do campo elétrico, em unidades de elétron, espalhadas por cada átomo, e \mathbf{r}_A é a posição do átomo A . Podemos reescrever as posições dos átomos em termos das células unitárias, isto é,

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r}_j + \mathbf{R}_n \quad (1.23)$$

de modo que

$$F_{cristal}(\mathbf{Q}) = \sum_{r_j} f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \sum_{R_n} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n} \quad (1.24)$$

onde a primeira somatória é o fator de estrutura da célula unitária e o segundo é a relação de fase entre todas as células unitárias. O termo em exponencial do segundo somatório (equação 1.24) está em condição de interferência construtivas, do espalhamento de todas as células unitárias da rede cristalina, quando

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi \times n \quad (1.25)$$

onde n é um número inteiro. Os vetores recíprocos

$$\mathbf{Q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (1.26)$$

satisfazendo a condição 1.25 tem os números h, k, l inteiros e os vetores arestas da célula unitária recíproca do cristal são dados por

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}. \quad (1.27)$$

Assim,

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3) = 2\pi \times n, \quad (1.28)$$

onde n_1, n_2 e n_3 são números inteiros. Uma vez que,

$$\mathbf{a} \cdot [\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*] = [2\pi, 0, 0], \quad \mathbf{b} \cdot [\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*] = [0, 2\pi, 0], \quad \text{e}$$

$$\mathbf{c} \cdot [\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*] = [0, 0, 2\pi]. \quad (1.29)$$

Com a definição da rede recíproca do cristal, equação 1.27, o fator de estrutura do cristal pode ser calculada seguinte maneira

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{r_j} f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} = \sum_{r_j} f_j(\mathbf{Q}) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} = F_{hkl}. \quad (1.30)$$

Célula unitária dos cristais: Si e GaAs

Os cristais de Si e GaAs cristalizam de forma semelhante, e sua composição é dada por um sistema de duas células unitárias do tipo fcc (cúbica de face centrada) distanciadas por $1/4$ da diagonal de um cubo em relação ao outro, ver figura 1.5. Os ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e parâmetros de rede $a = b = c$ do Si é $5,4309\text{Å}$ e do GaAs $5,6534\text{Å}$. As simetrias dessa célula unitária leva aos fatores de estrutura resumidos na tabela 1.1.

Índices hkl	$h+k+l$	F_{hkl}	$ F_{hkl} ^2$
Pares	$(2n+1)2$	$4(f_{\text{Ga}}-f_{\text{As}})$	$16(f_{\text{Ga}}-f_{\text{As}})^2$
	$4n$	$4(f_{\text{Ga}}+f_{\text{As}})$	$16(f_{\text{Ga}}+f_{\text{As}})^2$
Ímpares	$(4n+3)$	$4(f_{\text{Ga}}-if_{\text{As}})$	$16(f_{\text{Ga}}^2+f_{\text{As}}^2)$
	$(4n+1)$	$4(f_{\text{Ga}}+if_{\text{As}})$	$16(f_{\text{Ga}}^2+f_{\text{As}}^2)$
Mistos	n	0	0

Tabela 1.1: Fator de estrutura do GaAs em diferentes combinações de hkl com n sendo inteiro. Para Si, $f_{\text{Ga}} = f_{\text{As}} = f_{\text{Si}}$.

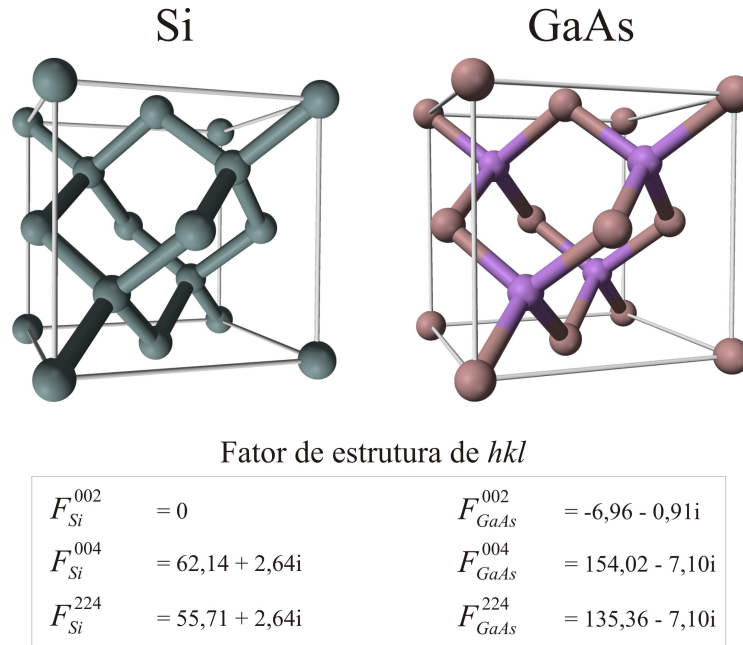


Figura 1.5: À esquerda, célula unitária do cristal de Si e à direita do GaAs, onde os átomos de Ga são da cor vermelha e As são roxo [2].

1.2.4 Espalhamento por um plano atômico

Na equação 1.14 vimos que a diferença de fase entre o espalhamento de dois átomos depende do produto escalar dos vetores separação, r_{AB} , e recíproco, \mathbf{Q} , isto é $\Delta\phi = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{AB}$. Estando os átomos distribuídos num plano, todos os vetores separação serão perpendiculares à direção normal ao plano. Portanto, para que o espalhamento coerente do plano ocorra é necessário que o vetor \mathbf{Q} seja paralelo à normal, condição em que $\Delta\phi = 0$. Esta condição implica no espalhamento especular, ou seja, ângulos de

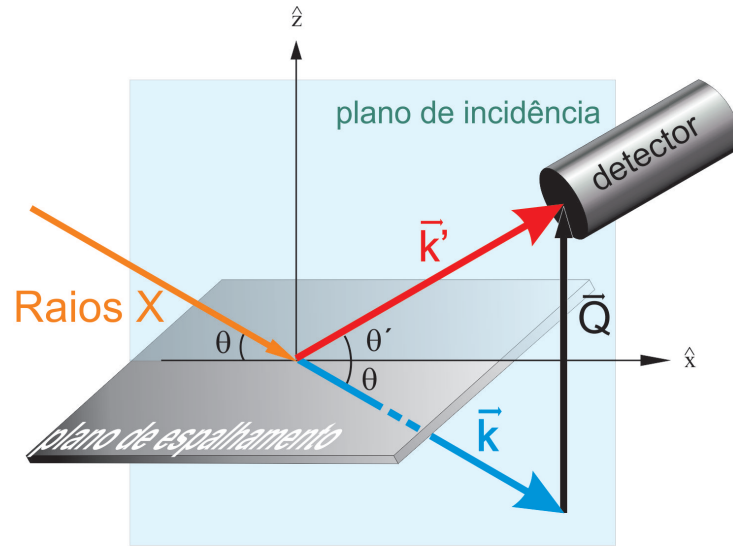


Figura 1.6: Definição do vetor recíproco \mathbf{Q}

incidência e espalhamento iguais. No plano de incidência podemos escrever os vetores de onda incidente

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} [\cos\theta \hat{x} - \sin\theta \hat{z}], \quad (1.31)$$

e espalhado

$$\mathbf{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} [\cos\theta' \hat{x} - \sin\theta' \hat{z}], \quad (1.32)$$

como ilustrado na figura 1.6. Assim o vetor recíproco será dado por

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} [(\sin\theta' + \sin\theta)\hat{z} + (\cos\theta' - \cos\theta)\hat{x}], \quad (1.33)$$

demonstrando a condição de espalhamento especular ocorrendo quando $\theta = \theta'$, ou $\mathbf{Q} = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta$. Todos os elétrons no plano de espalhamento espalham em fase quando $\theta = \theta'$.

A fim de reescrever a equação 1.33 em termos dos ângulos instrumentais, onde o ângulo de incidência é chamado de ω e a posição do detector é 2θ , temos a relação

$$2\theta = \omega + \theta' \implies \theta' = 2\theta - \omega$$

e desse modo obtem-se:

$$Q_z = \frac{2\pi}{\lambda} [\text{sen}(2\theta_B - \omega) + \text{sen}(\omega)] \quad (1.34)$$

$$Q_x = \frac{2\pi}{\lambda} [\text{cos}(2\theta_B - \omega) - \text{cos}(\omega)] . \quad (1.35)$$

1.3 Efeitos de forma

Vejamos agora como é dado o espalhamento por um cristal fino, que pode ser compreendido como infinitas células unitárias em duas direções, e por um número inteiro na outra direção. Utilizando a equação 1.24 e o valor do produto escalar $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi(hm + kn + lp)$ teremos

$$F_{hkl} = \sum_{r_j} f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \sum_{R_n} e^{i2\pi(hm+kn+lp)}$$

reescrevendo a equação acima nas condições de um cristal fino, e substituindo a primeira somatória pelo fator de estrutura de hkl da célula unitária, obtemos

$$F_{hkl} = F_{cel.un.} \sum_{n_1}^{N_1} e^{(i2\pi h)n_1} \sum_{n_2}^{N_2} e^{(i2\pi k)n_2} \sum_{n_3}^N e^{(i2\pi l)n_3}$$

onde $F_{cel.un.}$ é definida como a primeira somatória da equação 1.24, n_1, n_2, n_3 e N representam o número de células unitárias em cada direção do cristal, sendo $N \ll N_1, N_2$.

A última somatória apresenta solução analítica, e com algumas manipulações algébricas, temos que

$$\sum_{n_3=0}^{N-1} e^{(i2\pi l)n_3} = \frac{1 - e^{i2\pi l N}}{1 - e^{i2\pi l}} = e^{i\pi l(N-1)} \frac{\text{sen}(\pi l N)}{\text{sen}(\pi l)} .$$

Portanto a intensidade espalhada por um cristal fino é dada por

$$I \propto N_1^2 N_2^2 \left| \frac{\text{sen}(\pi l N)}{\text{sen}(\pi l)} \right|^2 |F_{hkl}|^2 .$$

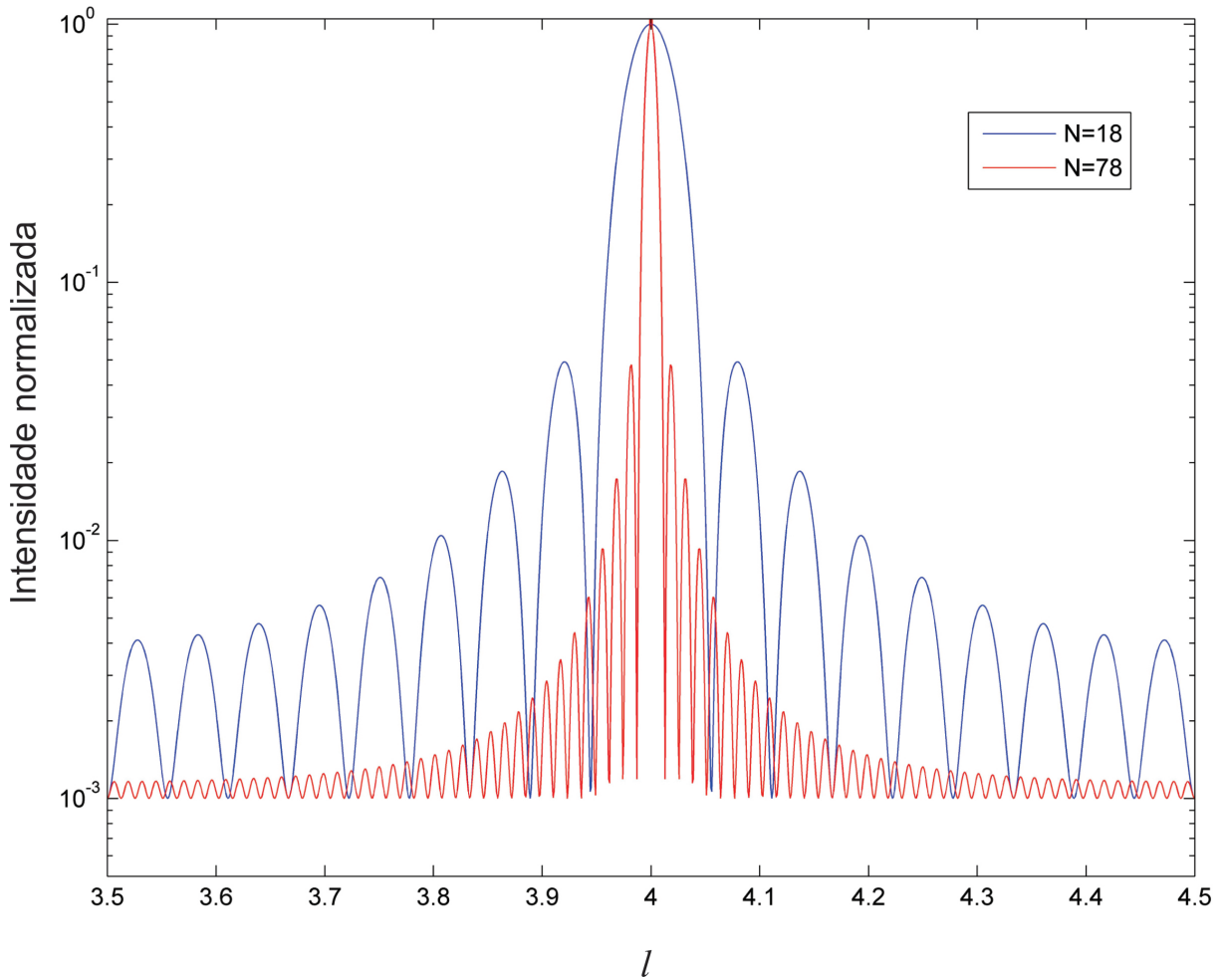


Figura 1.7: Simulação para o números de plano atômicos iguais a 18 e 78, onde l representa a direção do plano perpendicular à superfície da amostra.

A relação entre a espessura do cristal, em cada direção, e o número de células unitárias

é dado por

$$t = N \cdot a$$

onde t é a espessura do cristal, N o número de células unitárias e a o parâmetro de rede da célula unitária na direção especificada. Sendo $a = 5,6534\text{Å}$ para o GaAs, assim

$$t_{GaAs}^{N=18} = 10,176nm \quad e \quad t_{GaAs}^{N=78} = 44,097nm .$$

A figura 1.7 mostra o padrão de interferência gerado por camadas finas, onde o período das franjas está diretamente relacionada à espessura da camada cristalina. Portanto, o período das franjas revelará a espessura de camadas finas, e quando depositadas sobre um substrato monocristino, a fase entre as franjas e o pico do substrato, revelará a distância entre ambos.

Capítulo 2

Linha de luz com fonte convencional de radiação

No cenário atual da nanotecnologia, a alta intensidade das fontes de radiação síncrotron tem desempenhado papel fundamental. Porém, sua única desvantagem é o tempo de uso restrito a poucos dias no ano, pois a demanda é muito superior ao suporte que cada linha de luz é capaz de proporcionar. Assim, o avanço nas pesquisas pode ficar, de certa forma, dependente da disponibilidade destes equipamentos. E baseado nesta questão, esta dissertação tem como objetivo investigar quais informações relevantes são possíveis de se obter com fontes compactas de radiação, classificando e quantificando os métodos que podem ser úteis para caracterização de dispositivos nanoestruturados.

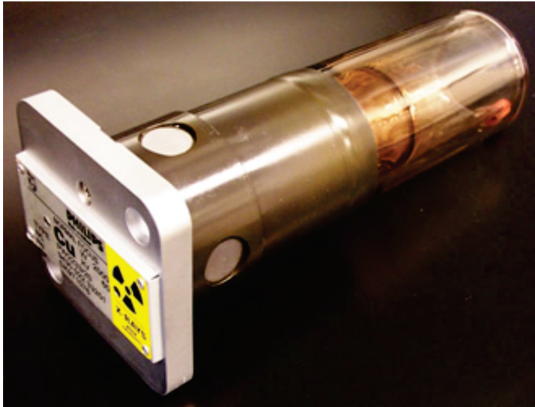
2.1 Equipamentos

2.1.1 Tubo comercial de Cu

O tubo de raios X utilizado neste estudo é do modelo PW 2213/20, foco fino (0,4x8mm), versão A, anodo de Cu (com características descritas na figura 2.1). A potência máxima do tubo é 1500W. O sistema foi refrigerado independentemente dos outros

CAPÍTULO 2. LINHA DE LUZ COM FONTE CONVENCIONAL DE RADIAÇÃO²⁴

equipamentos do laboratório, em busca de se obter o comportamento mais estável possível, e se manteve na temperatura de $20 \pm 1^\circ C$.



Material do Anodo	$\lambda_{K\alpha_1}$	$\lambda_{K\alpha_2}$
Cu	1,54056 Å	1,54439 Å
Foco	Tipo de foco	Dimensão do foco
Linha	NF (Foco Normal)	10mm X 1mm
Diâmetro da janela do feixe	Espessura da janela do feixe	Potência
14mm	300mm	45 kV/ 30mA

Figura 2.1: Tubo de Cu comercial de raios X, à esquerda, e características, à direita.

O espectro de emissão de radiação do tubo de Cu é representado na figura 2.2. A figura é formada por três curvas, sendo a vermelha, a que representa o espectro excitado na tensão de 50kV, verde em 25 e roxo em 8kV.

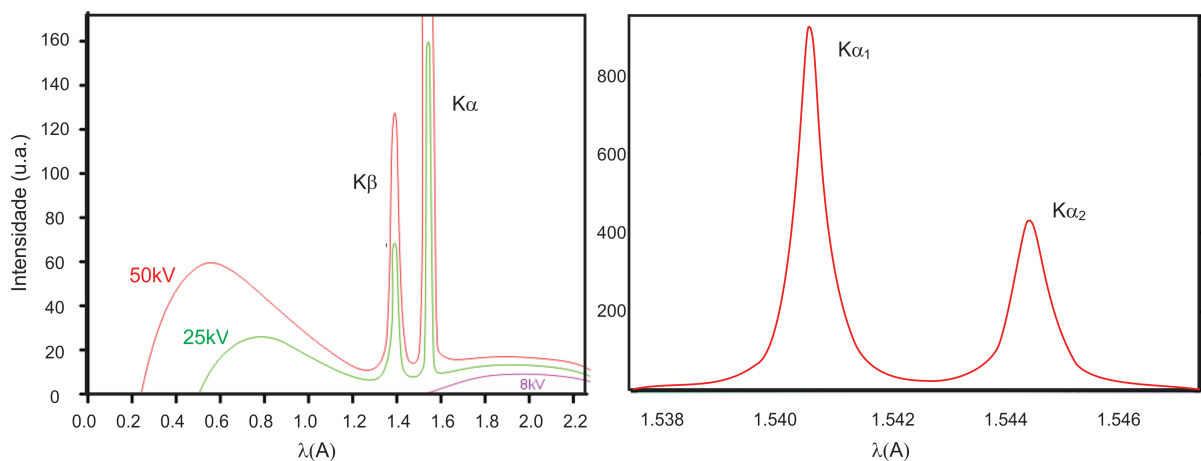


Figura 2.2: Espectro irradiado pelo tubo de Cu comercial de raios X, à esquerda, e em detalhes as energias $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, à direita. [7]

Neste estudo será utilizado feixe monocromático na energia $K\alpha_1$, com valor $1,54056\text{Å}$, pois é a radiação emitida mais intensa. Veremos adiante em maiores detalhes como essa distinção é feita.

2.1.2 Detector unidimensional

A emissão de luz em consequência da absorção de energia é uma propriedade presente na maioria dos materiais. Sabemos que quando um átomo perde elétrons fica em estado excitado, e um dos mecanismos para retornar ao estado estável envolve a emissão de luz. Nos detetores cintiladores é justamente esta luz emitida que permite a detecção de partículas ionizantes, no caso fótons de raios X. Portanto para um material se tornar utilizável como cintilador, deve-se reunir propriedades como: converter a energia cinética de partículas absorvidas em fótons, com boa eficiência; a quantidade de fótons gerados deve ser linearmente proporcional à energia absorvida; ser transparente aos fótons por ele gerados, de modo que a luz possa ser transmitida a um dispositivo capaz de captá-la; o processo de emissão deve ter curta duração, para que seja viável a contagem de partículas. Estas propriedades restringem os cintiladores a alguns materiais já bem conhecidos, como cristais orgânicos, líquidos e plásticos, cristais inorgânicos, vidros e gases. Nesse estudo foi utilizado um detector OMB Oxford, que consiste em um cristal cintilador de NaI(Tl), tubo fotomultiplicador e pré-amplificador montados em uma peça cilíndrica. E está ligado a uma unidade de processamento Cyberstar X2000 também Oxford.

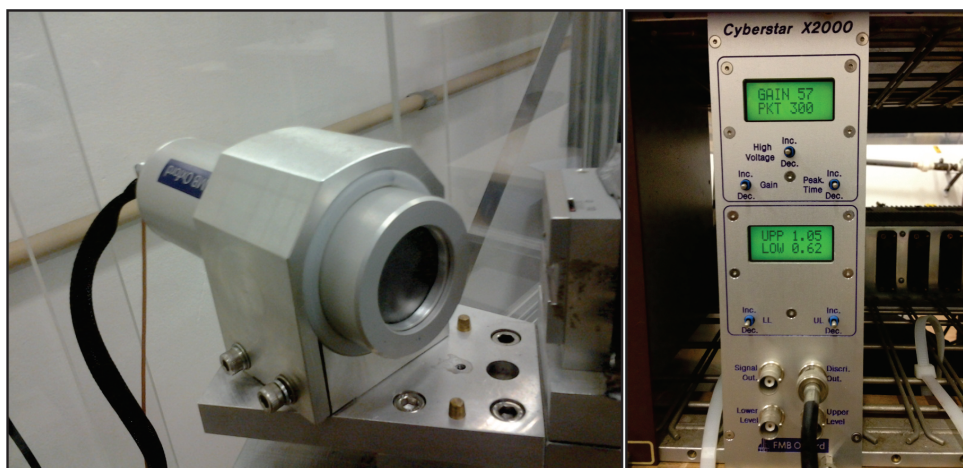


Figura 2.3: Detector fixo ao braço do difratômetro (à esquerda) e unidade de processamento Cyberstar (à direita).

Nível de ruído de fundo

Nesta seção serão estudadas algumas das configurações da unidade de processamento Cyberstar. A tabela apresentada na figura 2.4 distingue quais valores estão apropriados para medidas de Raios X na energia de 8keV. Tais dados foram obtidos com o feixe de radiação desligado, de modo que o objetivo do teste foi minimizar as contagens de pulsos que não estejam relacionados aos raios X. A figura 2.5 mostra os sinais eletrônicos que chegam do detector. O sistema possui três ajustes: UPPER, o qual possui a função de discriminar pulsos cujos sinais se superpõe; LOWER, discrimina os pulsos com altura inferior aos produzidos pelos fótons de raios X; e GAIN, que amplifica os pulsos gerados pela fotomultiplicadora. Esses ajustes são essenciais devido a baixa intensidade da fonte, que demanda longas medições, tornando o sistema extremamente dependente da razão sinal/ruído.

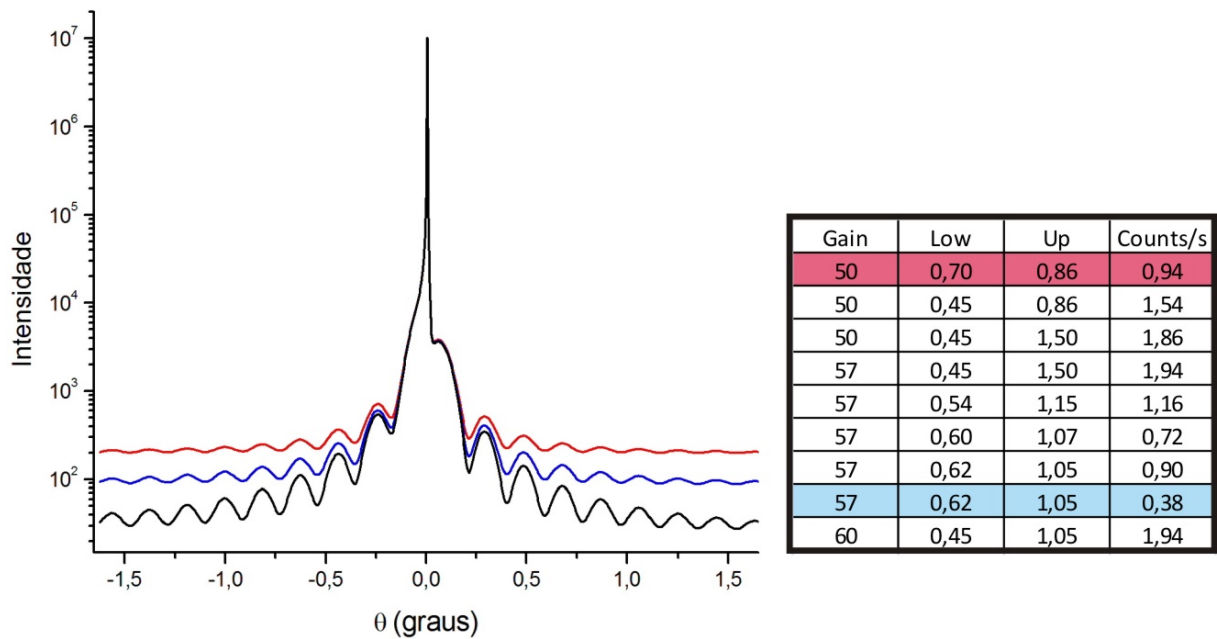


Figura 2.4: Simulação de uma curva de difração com franjas para diferentes níveis de ruído (à esquerda): simulação com ruído menor que 0,1 cps (linha preta); melhor (linha azul) e pior (linha vermelha) ajustes do nível de ruído. Tabela com várias configurações da interface do detector (à direita).

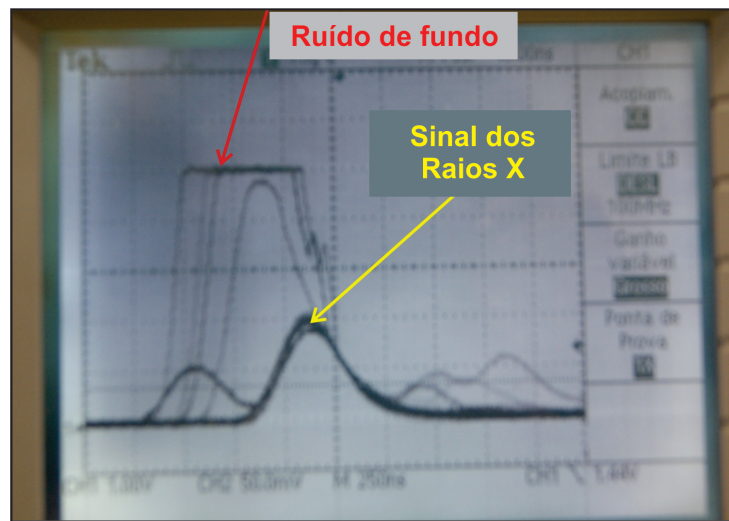


Figura 2.5: Foto da tela do osciloscópio conectado ao sinal do cintilador enquanto este monitora o feixe de Raios X.

Da tabela à direita na figura 2.4, temos que a melhor combinação dos parâmetros (menor ruído eletrônico) está em azul com *setup* em Ganho=57/Low=0,62V/Up=1,05V e a pior em vermelho. O gráfico à esquerda na figura 2.4 mostra uma simulação de uma curva de difração a fim de exemplificar o efeito do ruído na resolução das franjas geradas por uma camada de 30nm de espessura. De acordo com a especificação técnica do sistema de detecção, o nível mínimo esperado de ruído seria 0,2cps na energia de 6 keV. Conseguimos 0,4cps na energia de 8 keV.

2.1.3 Difratorômetro

Neste estudo foi utilizado um difratômetro de 3 círculos motorizados do fabricante HUBER, figura 2.6, controlado via software SPEC. Ambos similares aos utilizados em estações de luz síncrotron.

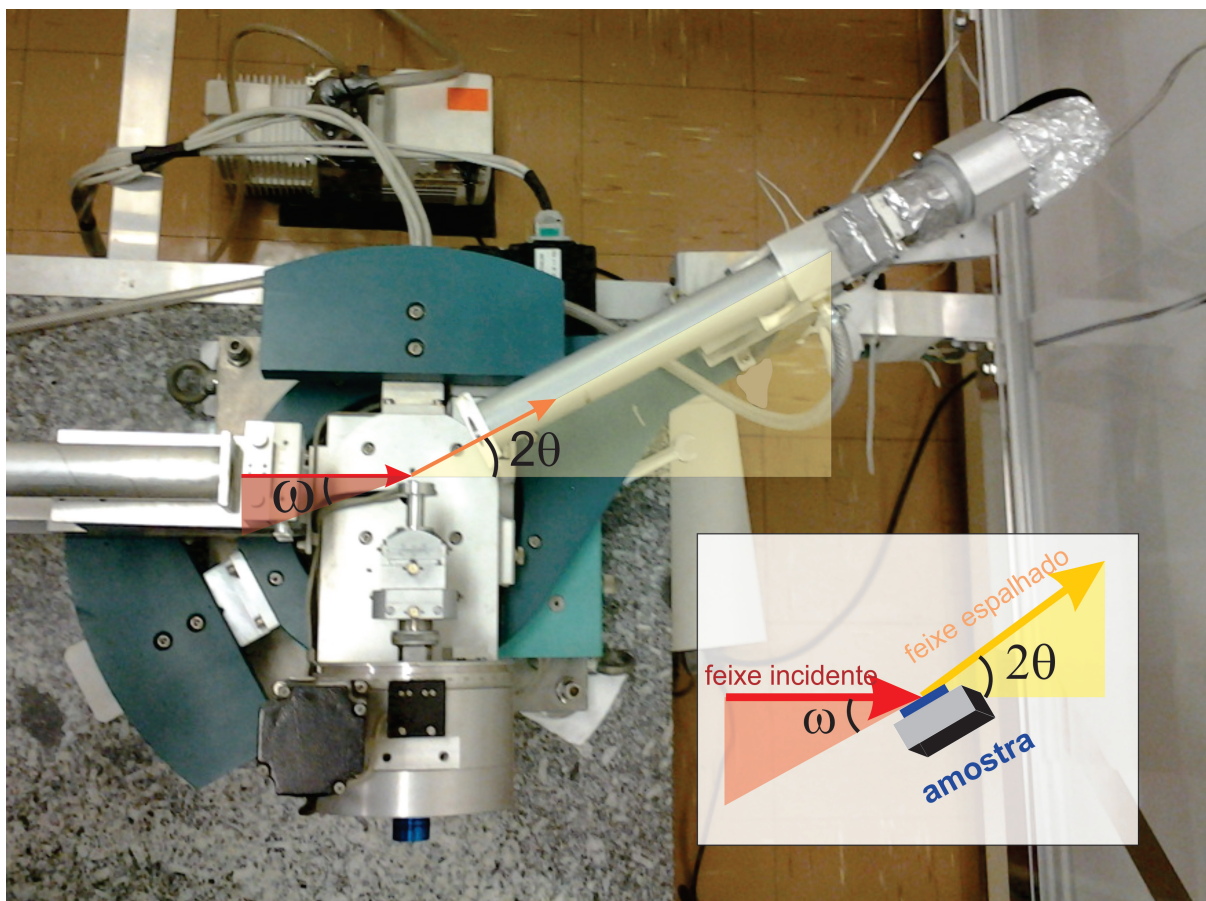


Figura 2.6: Difratorômetro de 3 círculos HUBER

2.1.4 Monocromador

O monocromador é um dispositivo óptico, à base de cristais, que restringe o espectro de emissão da fonte pela difração de raios X. As configurações mais comuns são formadas por um ou dois cristais sulcados, de modo que a direção do feixe monocromático seja a mesma do feixe incidente, como mostrado na figura 2.7. Neste estudo, o monocromador utilizado foi um cristal sulcado de Ge com faces (220).

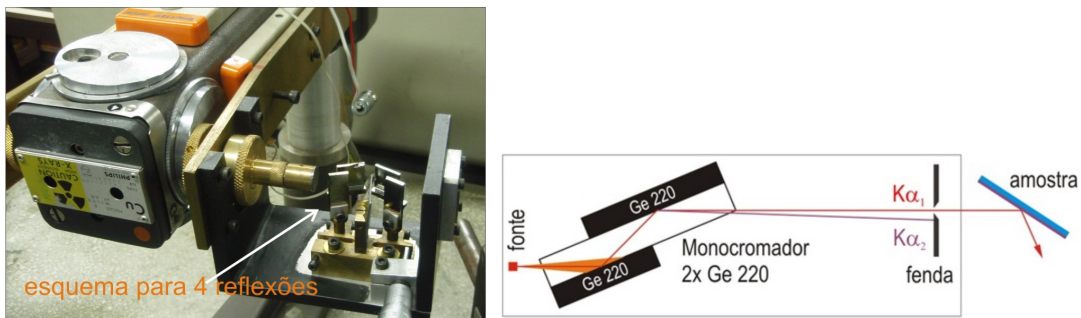


Figura 2.7: Monocromadores sulcados de Ge (220). À esquerda, configuração de 4 reflexões (2 cristais sulcados). À direita, configuração de duas reflexões (um cristal sulcado) e fenda para eliminar radiação $K_{\alpha 2}$.

2.1.5 Amostra teste

A amostra adotada para testes é uma super-rede de GaAs/ $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ /GaAs crescida no Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS), Instituto de Física da USP, sob a coordenação do Prof. Dr. Alain André Quivy. Detalhes da estrutura nominal da amostra estão representadas na figura 2.8. A escolha desta amostra foi com o intuito de testar a resolução da instrumentação de raios X aos picos satélites da super-rede. Estes dispositivos têm sido comumente utilizados na indústria optoeletrônica para a fabricação de "lasers de cascata", dentre outras características ligada aos poços quânticos exclusivos da estrutura [5].

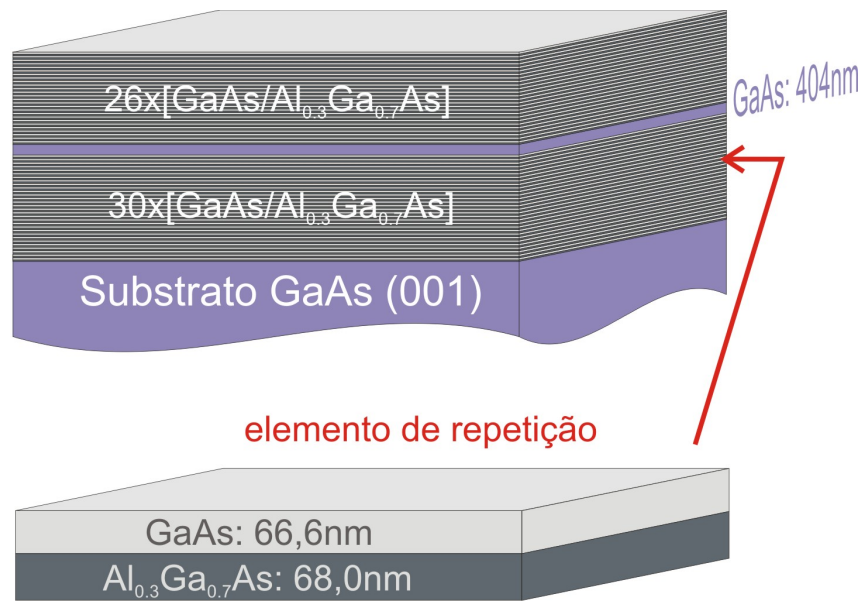


Figura 2.8: Estrutura nominal da amostra teste.

2.2 RADS[®] - Rocking-curve Analysis by Dynamical Simulation

O programa RADS utilizado na simulação das curvas de *rocking*, está baseado nas equações da Teoria Dinâmica da difração de raios X, onde os principais parâmetros de entrada relativos à amostra são composição, espessura e estado de relaxação das camadas depositadas sobre um substrato monocristalino. Além disso permite incluir espalhamento difuso gerado pela amostra. Os valores dos parâmetros de entrada são otimizados com auxílio de um algoritmo genético, cujo código fonte em Matlab está disponível na referência [5]. A qualidade do ajuste da curva simulada com a experimental pode ser verificada através de três funções de comparação: desvio quadrático médio (χ^2); desvio logarítmico médio; e desvio absoluto médio. A escolha de uma função de comparação depende de qual parte da curva, máximo dos picos ou perfil de baixa intensidade, terá maior peso na otimização dos parâmetros de ajuste.

Capítulo 3

Instrumentação

3.1 Ajuste das fendas de incidência

Posicionadas entre o monocromador e amostra está um conjunto de fendas verticais e horizontais. Como o plano de incidência do difratômetro está na posição horizontal, como mostrado na figura 3.1, a fenda relativa à esta mesma direção é ajustada para eliminar a radiação $K_{\alpha 2}$, enquanto que a fenda vertical é útil para limitar o feixe dentro da área da amostra, evitando contribuições indesejadas do porta amostra.

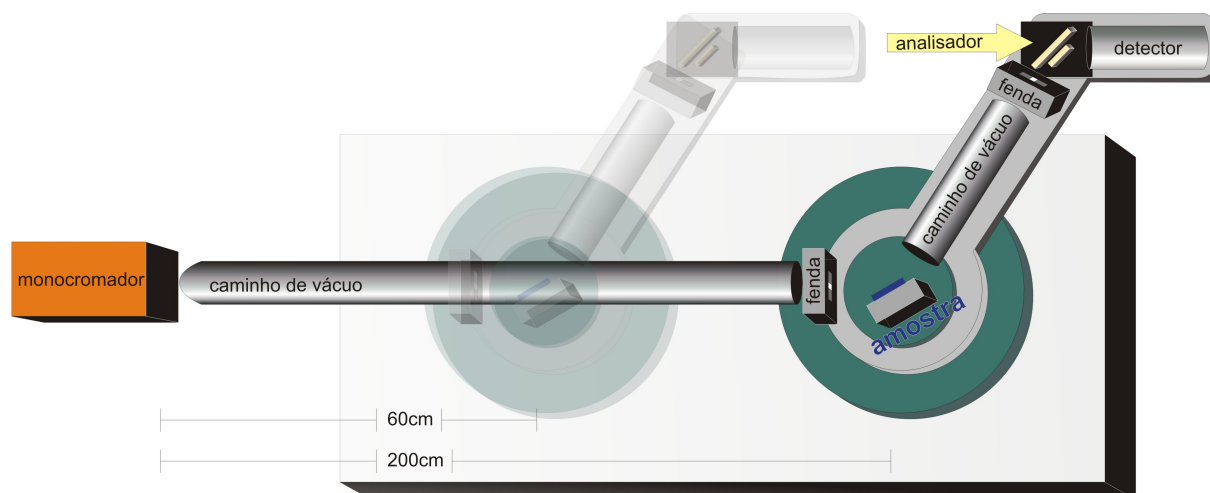


Figura 3.1: Arranjo em geometria de alta-resolução (HRXRD) com plano de espalhamento horizontal.

Fenda vertical

Para otimização da fenda vertical (ver figura 3.2) toma-se como referência o máximo da intensidade de uma reflexão com fenda aberta, e depois fecha-se a fenda até reduzir a intensidade a 80%. Em amostras tensionadas a fenda vertical é importante para controlar a resolução das curvas de intensidade, como mostrada na figura 3.3. É possível limitar a área iluminada da amostra, selecionando a região de maior ou menor tensão.

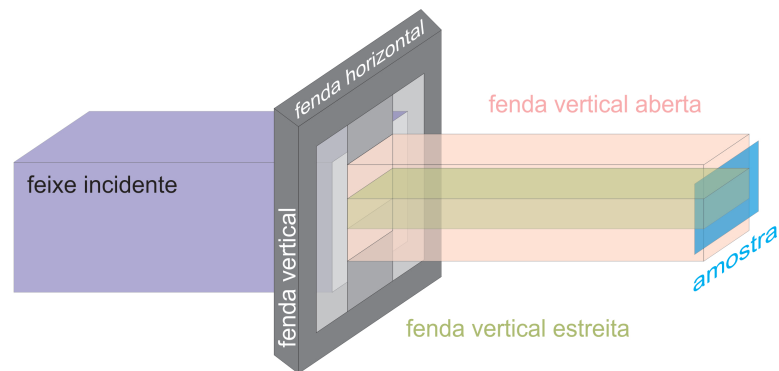


Figura 3.2: Esquema do aceite da fenda vertical

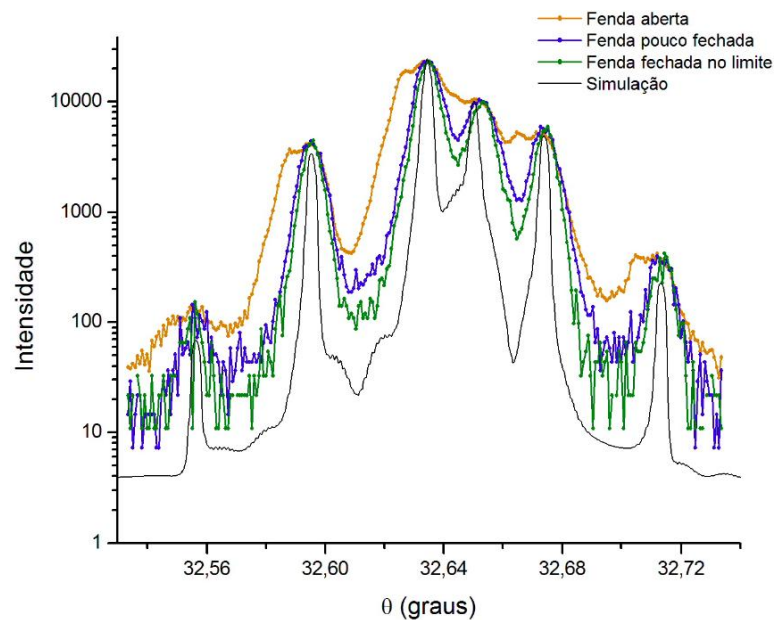


Figura 3.3: Varreduras θ na amostra teste, reflexão 004

Fenda horizontal

A análise do efeito de fenda horizontal é necessária a fim de mostrar como o feixe foi monocromatizado, e principalmente se a geometria adotada neste estudo possui as dimensões necessárias para que as radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ sejam medidas separadamente. Ao bloquear uma delas teremos um feixe monocromático. A separação angular entre as energias emitidas, pode ser calculada pela derivada da Lei de Bragg 1.19,

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{2d \cos\theta \Delta\theta}{2d \sin\theta} = \cotan\theta \Delta\theta, \quad (3.1)$$

a qual relaciona diretamente a variação, $\Delta\theta$, no ângulo de Bragg com a diferença $\Delta\lambda$ no comprimento de onda.

Para o cálculo do ângulo de Bragg, é necessário calcular a distância interplanar, em nosso caso um cristal cúbico, que é dada por

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

onde h , k e l são os índices de Miller da reflexão e a o parâmetro de rede. Assim, para a reflexão (220) do Ge

$$d = \frac{5.64613}{\sqrt{8}} = 1,99621 \text{ \AA}, \quad (3.3)$$

levando ao ângulo de Bragg

$$\theta = \arcsen\frac{\lambda}{2d} = \arcsen(0,385888) = 22,69890^\circ. \quad (3.4)$$

No caso das radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ onde $\Delta\lambda/\lambda = 2,5 \times 10^{-3}$, estas radiações emergem do monocromador separadas de $\Delta\theta = 1 \text{ mrad}$ ou $\simeq 0,06^\circ$, ou seja

$$\Delta\theta = \tan\theta \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \tan(22,7^\circ) \frac{1,544446 - 1,540627}{1,540627} = 0,05941^\circ \simeq 1 \text{ mrad.} \quad (3.5)$$

Usando um caminho de vácuo de comprimento $x = 200 \text{ cm}$ (ver figura 3.4) e pela relação geométrica

$$y = x \tan\Delta\theta$$

temos que a separação das radiações é de $2,074 \text{ mm}$. Assim é possível eliminar uma delas com uma fenda horizontal. Já o primeiro arranjo, possuía o caminho de vácuo mais curto, aproximadamente 60 cm , deste modo não era possível separar as linhas espectrais $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, pois a distância entre elas é de apenas $0,62 \text{ mm}$.

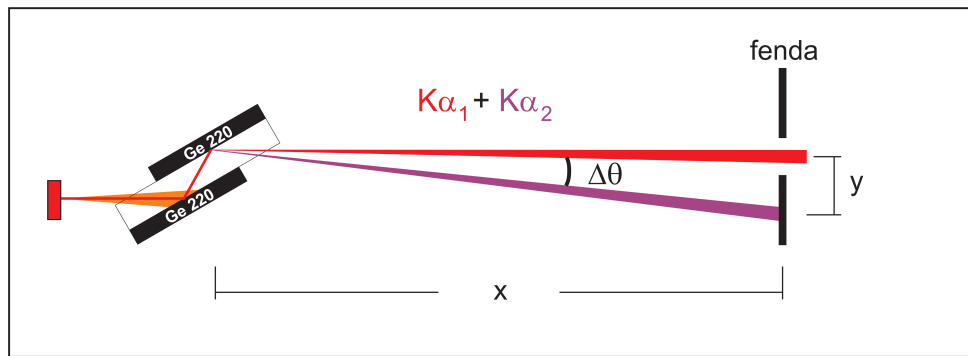


Figura 3.4: Sistema monocromatizador formado por cristal sulcado e fenda horizontal.

As características ópticas de um feixe monocromático são especificadas em termos dos comprimentos de coerência longitudinal e transversal

$$C_L = \frac{\lambda}{2} \frac{E}{\Delta E} \quad \text{e} \quad C_T = \frac{\lambda}{2\delta}.$$

A linha $K_{\alpha 1}$ tem energia de $8047,7 \text{ eV}$ ($\lambda = 1,540627 \text{ \AA}$), e largura espectral de $\Delta E = 2,11 \text{ eV}$ [4], enquanto que $\delta = 13,1''$ [9] é a largura intrínseca da reflexão 220 do Ge para esta energia, figura 3.5.

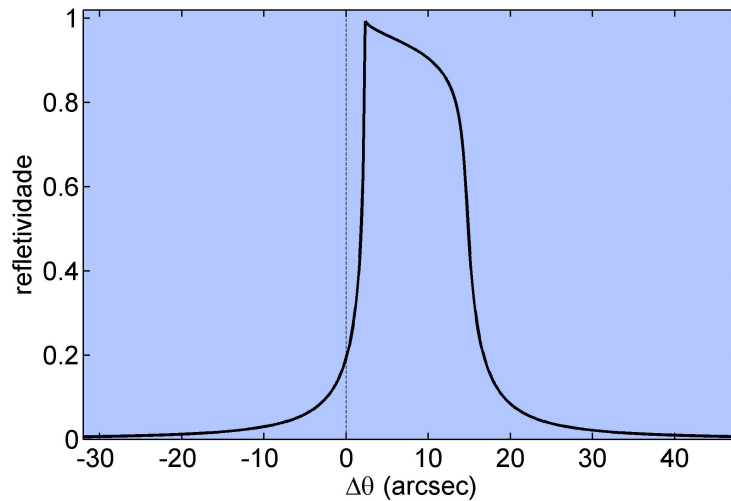


Figura 3.5: Curva de refletividade intrínseca do Ge 220.

Assim chegou-se aos valores

$$C_L = 0,3\mu\text{m} \quad \text{e} \quad C_T = 1,2\mu\text{m}.$$

3.2 Geometria dispersiva e não-dispersiva

As montagens mais utilizadas para as técnicas em estudo nesta dissertação, são as chamadas de Duplo-Cristal (DC) e Triplo-Eixo (TE). O arranjo DC é composto por um monocromador, nesse caso um cristal sulcado de alta perfeição, Ge (220), e o cristal a ser analisado (amostra). Deste modo o feixe é espalhado por três planos cristalinos, sendo extremamente sensível a alguns parâmetros como: separação angular entre os picos das camadas e substrato, alargamento dos mesmos e franjas de interferência, os quais serão analisados para caracterização das amostras. Pelo fato de estarmos usando um monocromador de duas reflexões paralelas, existe uma correlação entre ângulo e energia. Isto torna a montagem bastante sensível ao arranjo dispersivo e não-dispersivo da amostra em relação aos planos do monocromador. No arranjo não-dispersivo (ver item a) da figura 3.6) a largura mínima de uma curva de varredura da amostra seria a largura intrínseca da reflexão do monocromador. No outro caso, arranjo dispersivo (item b) da figura 3.6)

a largura mínima é determinada pela largura espectral da linha K_{α_1} . Numa amostra

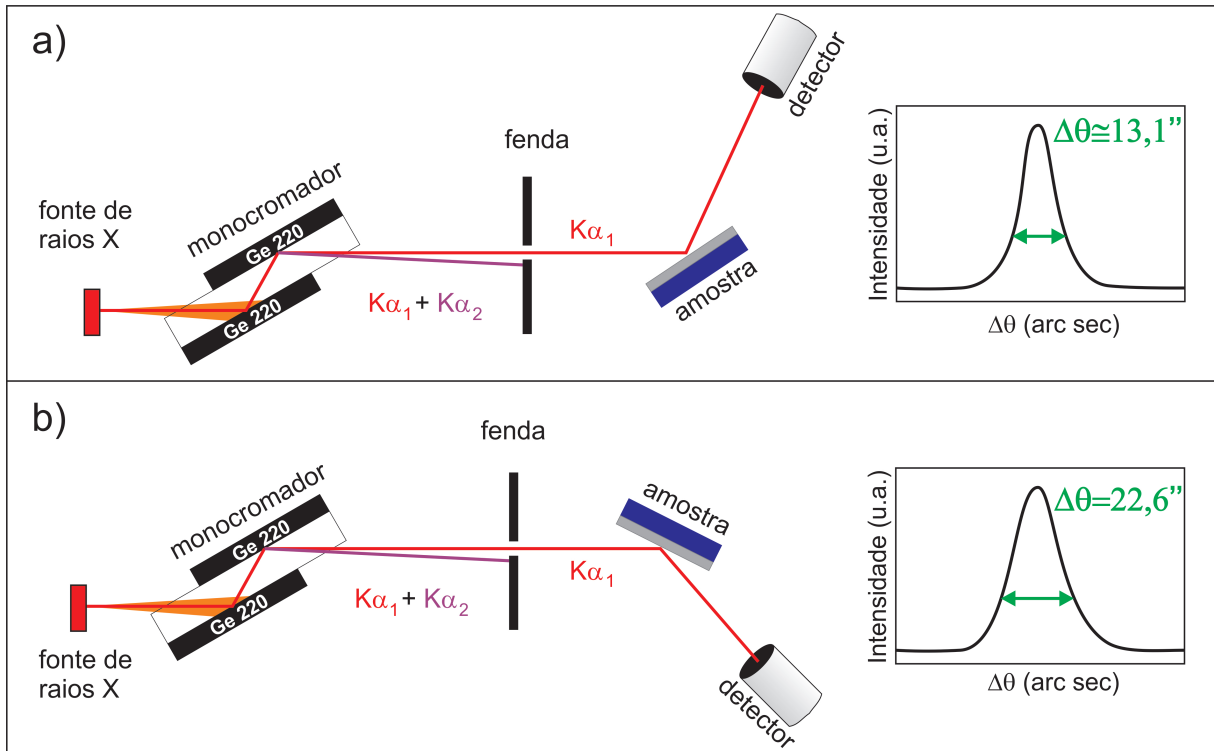


Figura 3.6: a) Arranjo não-dispersivo (plano da superfície do monocromador é paralelo com o da amostra) onde a largura da curva de varredura é determinada pela largura intrínseca da reflexão, da ordem de $13''$ para a reflexão Ge 220. b) Arranjo dispersivo, cuja largura da curva é dominada pela largura espectral que pela equação 3.5 fornece $22,6''$.

com satélites de super-redes, o efeito do arranjo na resolução das franjas é claramente visualizado, como mostrado na figura 3.7.

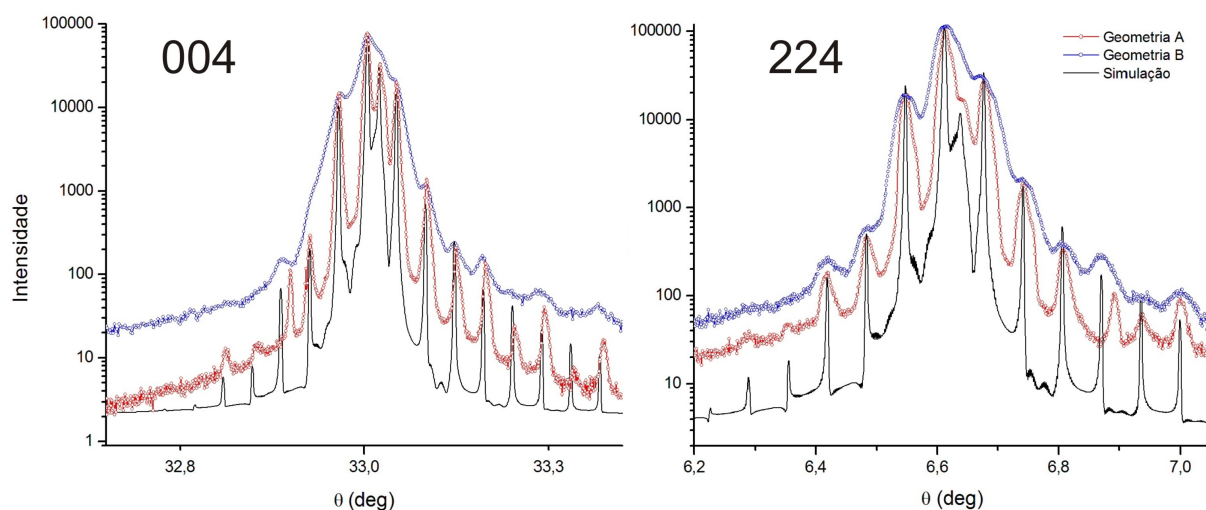


Figura 3.7: Curvas de varredura θ , com detector aberto, (*Rocking curves*) das reflexões a) 004 e b) 224 em geometria não-dispersiva (vermelho) e dispersiva (azul).

3.3 Geometria de alta resolução (HDXRD)

Na análise estrutural de dispositivos é necessário ter recursos para distinguir efeitos responsáveis pelo alargamento das curvas de reflexão, sendo os mais comuns mosaicidade e tensão na rede. Isto é possível quando se discrimina a direção do feixe difratado, por exemplo, utilizando fendas de espalhamento antes do detector ou cristal analisador. O arranjo com a presença de monocromador e analisador é chamado de geometria de alta-resolução, ou simplesmente HDXRD (do inglês *High Definition X-ray Diffraction*).

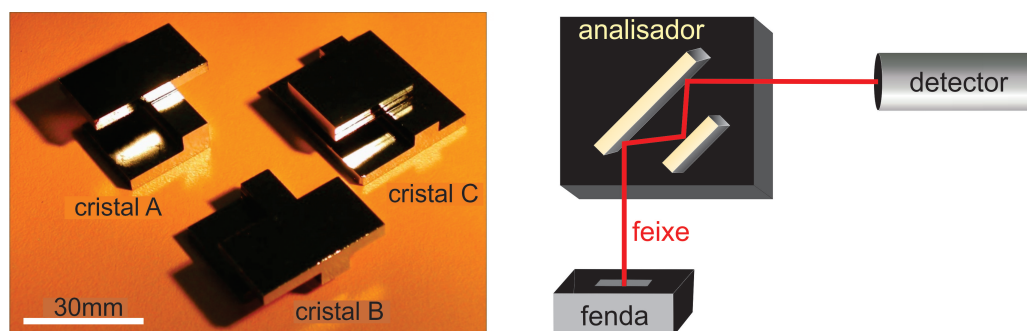


Figura 3.8: À esquerda, cristais A e B de Ge (220) em arranjo para 2 reflexões, e cristal C para 3 reflexões. À direita, figura esquema para 3 reflexões

Os testes realizados com fenda e analisador, mostrados na figura 3.9, indicam que embora exista um ganho em resolução com o analisador, a perda de sinal e consequente elevação do ruído, torna desvantajoso o uso do analisador face à fenda, neste sistema de baixa intensidade. O movimento combinado do ângulo de incidência na amostra com o ângulo do detector permitem o mapeamento do espaço recíproco de acordo com as equações 1.35 e 1.34. Este movimento é necessário na caracterização do estado de relaxação de um filme epitaxial.

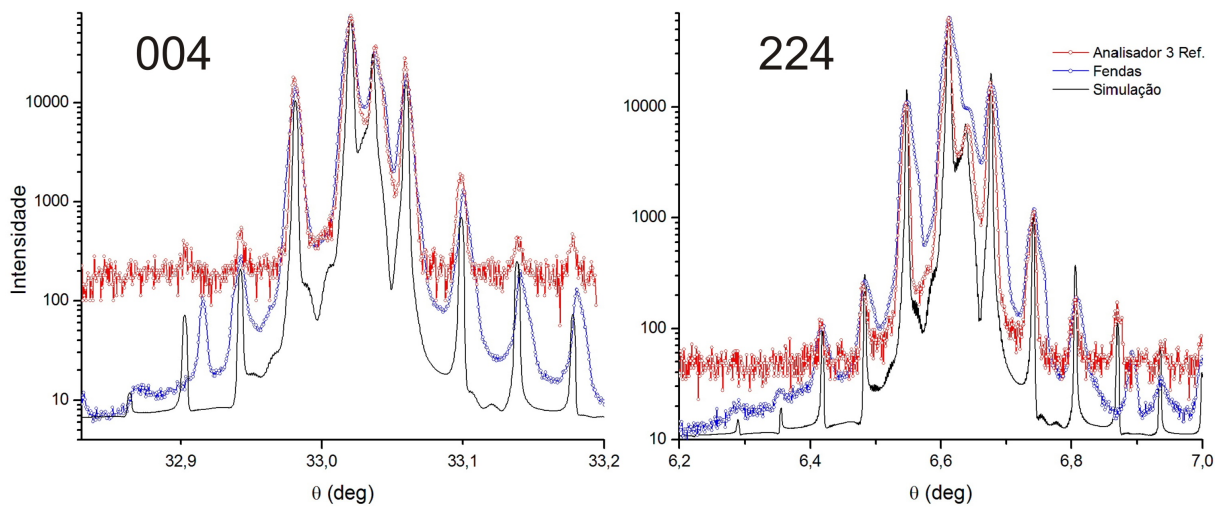


Figura 3.9: Varreduras no espaço recíproco ao longo de Q_z , (mostrando somente ângulo de incidência ω , equação 1.34, com fenda no detector ou cristal analisador).

Capítulo 4

Medidas de XRD

Atualmente diversas técnicas são utilizadas na caracterização de sistemas nanoestruturados, dentre as principais estão microscopia eletrônica e de força atômica. Métodos que utilizam raios X, quando aplicáveis, têm as vantagens da natureza não-destrutiva e de coletar dados em volumes ou áreas macroscópicas, fornecendo assim valores médios dos sistemas, ao contrário das técnicas de microscopia que analisam nanoestruturas individuais. Nos sistemas epitaxiais, mapeamento bidimensional da distribuição de intensidade em torno de um nó recíproco, ou simplesmente, mapeamento do espaço recíproco (RSM, abreviatura do termo em inglês *reciprocal space mapping*), e curvas de varredura com detector aberto (RC, *rocking-curve*) são geralmente utilizados para investigar propriedades estruturais de filmes tais como: inclinação relativa das redes cristalinas, tensões residuais, composição e mosaicidade. Os RSM possibilitam o estudo da transição de uma rede cristalina completamente tensionada (acomodação elástica da tensão), até um estado de total relaxação (introdução de defeitos na interface filme/substrato). A análise de filmes nanométricos e tensões em superfície modificadas, utilizando fontes convencionais de radiação, nem sempre é possível devido à baixa intensidade do feixe. Aqui iremos mostrar um caso de filme nanométrico que pode ser investigado por meio de simples RC e RSM e, no próximo capítulo, demonstraremos que medidas do parâmetro de rede no plano da superfície podem ser realizadas com acurácia comparável àquela obtida pela mesma técnica

usando radiação síncrotron.

A relevância das pesquisas em GaAs

Há muito tempo o arseneto de gálio (GaAs) tem sido especulado como material do futuro, mas esse futuro continua distante. Na verdade, dificilmente outro semicondutor, independente de suas propriedades, conseguirá superar a comercialização de Si. A abundância de Si e suas vantagens para crescimento proporcionam inúmeras aplicações em microeletrônica. Com o grande desenvolvimento da utilização do Si e comparando o alto custo dos outros materiais, os semicondutores alternativos deverão encontrar seu espaço onde suas propriedades físicas sejam indispensáveis. O semicondutor de GaAs é a maior promessa como alternativa ao Si, devido às suas propriedades particulares em optoeletrônica e dispositivos de alta velocidade. Devido a essas propriedades, o GaAs absorve e emite luz facilmente, tornando-se superior ao Si em lasers e LEDs, por exemplo. Além disso, seus elétrons possuem grande mobilidade que resulta em maior velocidade de processamento em circuitos microeletrônicos. Outra vantagem é que sua estrutura possibilita semicondutores com outras estruturas, tais como $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, possam ser crescidas sobre o substrato de GaAs. Variando as frações x e y , pode-se obter propriedades bastante específicas. Atualmente, o GaAs é o semicondutor mais adequado para a fabricação de componentes em microeletrônica. Assim, pesquisas em todos os aspectos da tecnologia do GaAs é necessária, e continuará sendo por décadas [3].

Amostras

O conjunto de amostras estudado nesse trabalho constituiu-se essencialmente de dispositivos opto-eletrônicos baseados em QD (Quantum Dots) auto-organizados de InAs crescidos em substratos de GaAs(001) por meio de epitaxia de feixe molecular (MBE do inglês Molecular Beam Epitaxy). O conjunto possui três amostras: substrato de GaAs; uma monocamada (1 MC, também nomeada como *wet layer*) de InAs crescida sobre subs-

trato de GaAs, com camada tampão de mesmo material do substrato; e 2,4 MC crescida nas mesmas condições citadas anteriormente. Com isto, foi possível também testar a sensibilidade do sistema para a formação de pontos (dots) em dispositivos nanoestruturados, pois as duas amostras em que há InAs, tem-se as condições limites para a formação dos QD. O processo de formação das ilhas está intrinsicamente relacionado ao mecanismo de acomodação de tensão proveniente do descasamento das redes do InAs com GaAs. A partir das condições de crescimento das amostras (tabela 4.1) foi feita a simulação do espalhamento da estrutura via RADS, o qual mostra resultados claramente distintos entre as três amostras (ver figura 4.1). O maior desafio nesta etapa portanto é verificar se o sistema possui resolução e nível de ruído adequados para a medição de parâmetros na ordem de nanômetros.

Amostra (#)	Tampão (espessura)	Camada Wet (espessura)	QDs (Densidade superficial)	QDs (taxa de deposição)	Sobre-camada (espessura)
1	-	-	-	-	-
2	200nm	1,0MC	-	-	30nm
3	200nm	2,4MC	200QDs/ μm^2	0,007MC/s	30nm

Tabela 4.1: Especificações das amostras #1 (substrato de GaAs), #2 (substrato de GaAs com uma camada Wet de InAs e tampão de 30nm) e #3 (substrato de GaAs com 2,4 MC de InAs e tampão de 30nm), maiores detalhes estruturais adiante no tópico 4.1.

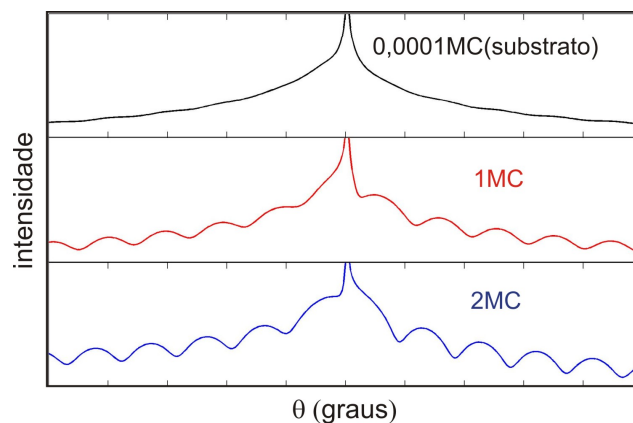


Figura 4.1: Esquema teórico do padrão das reflexões com diferentes espessuras de monocamadas de InAs

4.1 Varreduras $\theta - 2\theta$ em amostras de GaAs monocristalino

As varreduras apresentadas neste capítulo foram realizadas após a otimização de todas as condições apresentadas anteriormente. Em resumo, o aparato utilizado foi com caminho de vácuo de aproximadamente 2 metros, radiação incidente $K_{\alpha 1}$, potência do gerador 40kV e 30mA (na temperatura de $20 \pm 1^\circ C$), fenda do detector com abertura de 0.5mm e nível de ruído de 0,4 contagens por segundo.

Amostra #1

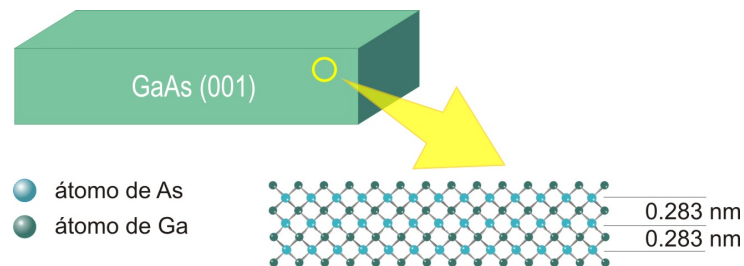


Figura 4.2: Esquema de monocamadas ao longo da direção [001] no GaAs

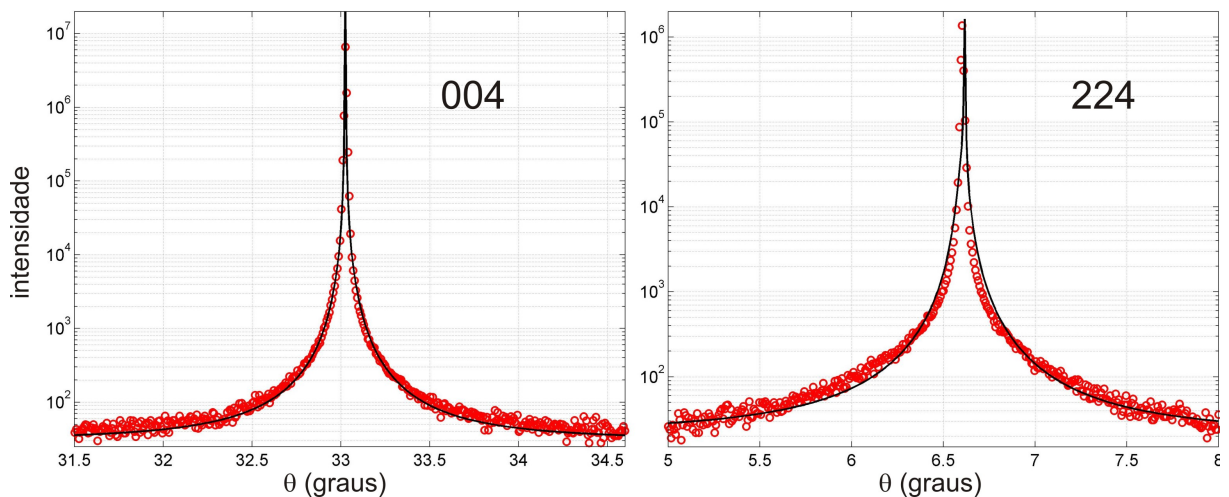


Figura 4.3: Varredura $\theta - 2\theta$ ao longo de Qz da amostra de substrato de GaAs nas reflexões 004, à esquerda, e 224 à direita.

Como a amostra em análise é um monocristal de GaAs, ou seja um cristal perfeito, seu pico de difração é único e está bem definido em valor angular. É possível ver na figura 4.3 que o resultado experimental foi totalmente compatível com a simulação. A forma e largura do pico nas reflexões e a simulação apresentam diferenças mínimas, ou seja, está em acordo com Teoria Dinâmica da Difração de Raios X, cuja principal característica observada é a forma lorentziana da curva. Outro aspecto positivo neste resultado é a relação entre a intensidade do pico e nível de ruído de fundo, cerca de 10^6 mais intenso.

Amostra #2

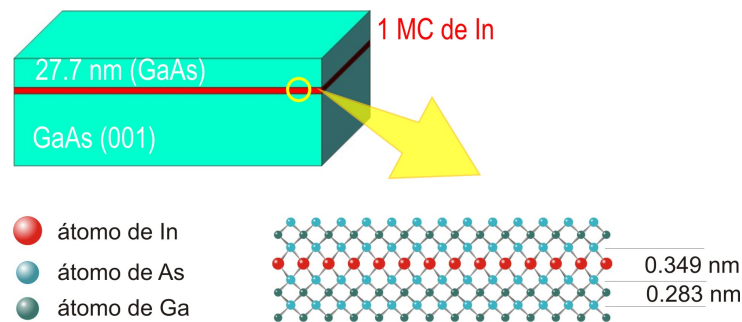


Figura 4.4: Esquema da amostra #2 com 1MC de InAs na interface entre a rede do substrato e da camada tampão (≈ 30 nm GaAs.)

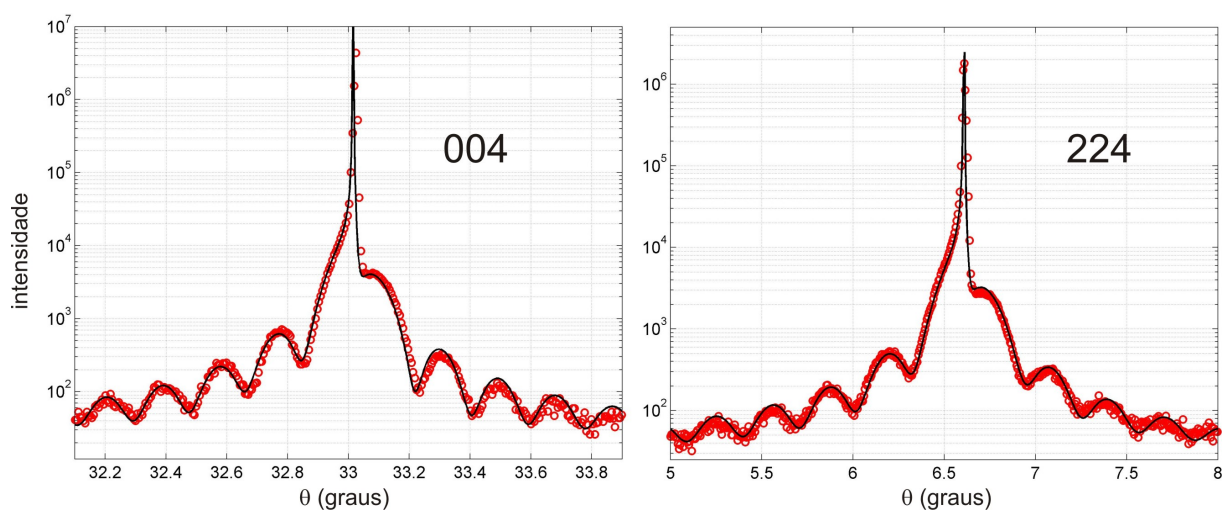


Figura 4.5: Varreduras $\theta - 2\theta$ ao longo do Qz da amostra #2.

Novamente a relação sinal-ruído apresentou-se satisfatória, pois tanto o pico de difração do substrato quanto as franjas de interferência, relativas à monocamada de InAs, estão bem definidas. Além disso, a resolução angular do sistema também permitiu a separação das franjas. Deste modo foi possível caracterizar a monocamada de InAs com espessura de $3,49 \text{ \AA}$ enquanto a da camada tampão é de $27,7 \text{ nm}$. A seguir, a caracterização da mesma amostra com fonte de alta intensidade de raios X [5]. Comparando ambas as camadas e

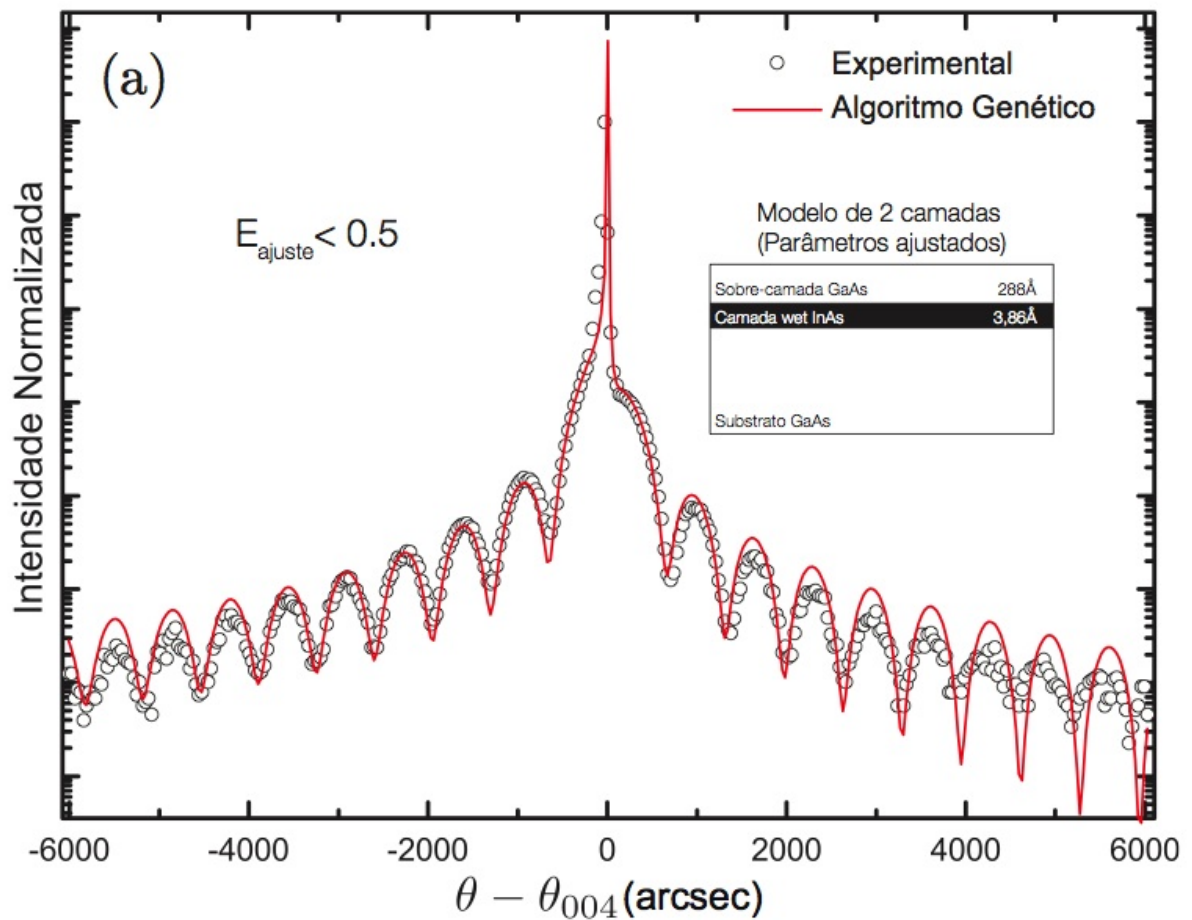


Figura 4.6: Varreduras $\theta - 2\theta$ ao longo do Qz da amostra #2 com fonte de radiação de alta intensidade. Maiores detalhes em [5].

espessuras, temos que a discrepância entre espessuras é cerca de $0,4 \text{ \AA}$ da MC e 1 nm da camada tampão.

Amostra #3

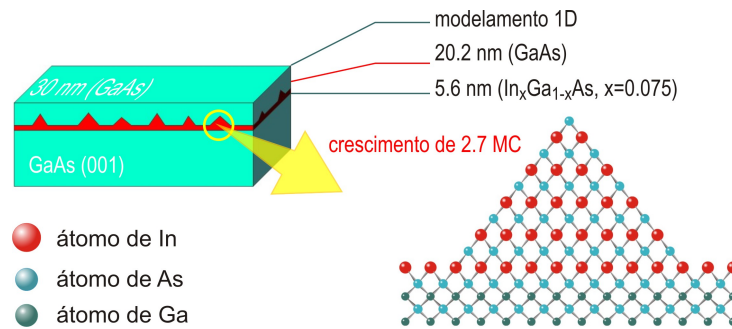


Figura 4.7: Esquema da amostra #3 com suposta formação de QD de InAs

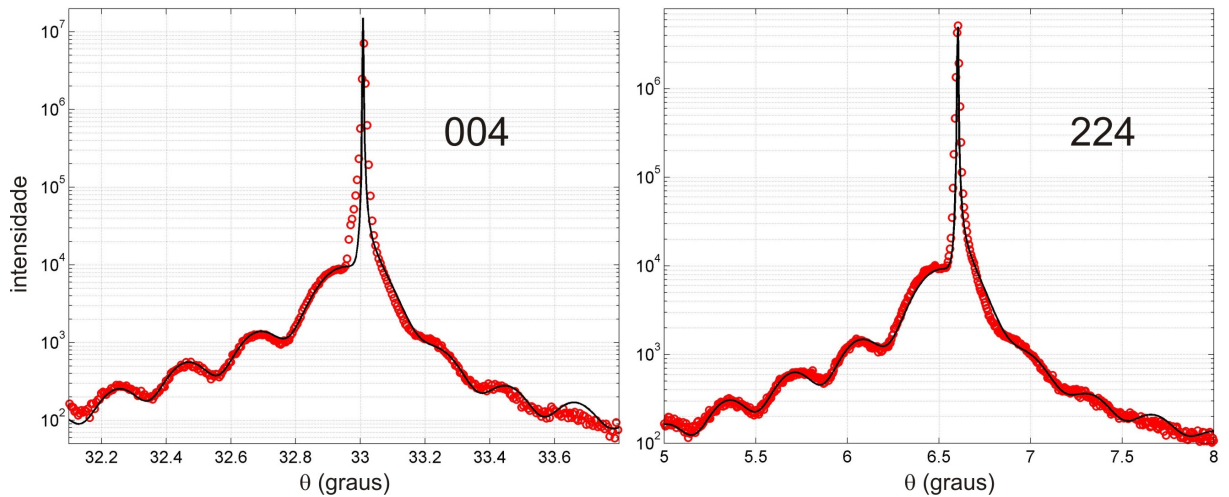


Figura 4.8: Varreduras $\theta - 2\theta$ ao longo do Qz da amostra #3.

E por fim, a amostra em que existe a formação de QD (taxa de deposição referente a 2,7 MC), também foi caracterizada. Apresentando camadas de: InAs espessura 5,6 Å e tampão de 20,2 nm. O modelo que o "software" calculou apresenta pequenas diferenças com relação aos dados experimentais, pois o modelamento do RADS é unidimensional, e nesta amostra com formação dos QD existe variação lateral de composição. Portanto, podemos concluir que a utilização deste sistema experimental novamente foi satisfatória, e que a única dificuldade de caracterização deste tipo de amostra está estritamente ligada à sua estrutura ou modelamento matemático.

4.2 Mapas de espaço recíproco - RSM

Os Mapas de Espaço Recíproco, ou apenas RSM, (do inglês *Reciprocal Space Maps*) contém diversas informações a respeito da estrutura do filme fino e também do substrato, através do monitoramento do vetor recíproco \mathbf{Q} . Algumas informações qualitativas são possíveis de serem extraídas com evidências bem simples de serem analisadas, como por exemplo posição do pico de intensidade. Entretanto para se obter informações quantitativas com grande precisão já não é tão simples. Através de mapas ao redor das reflexões simétricas ou assimétricas determina-se experimentalmente valores de mosaicidade, tensão, relaxamento, coerência, perfeição, rupturas e falhas da rede cristalina [16]. Porém, como este estudo tem foco principal na instrumentação, iremos avaliar somente se o sistema terá condições de realizar medidas deste tipo. A fim de selecionar a região do espaço recíproco de monitoramento e obter os limites angulares de modo prático foi desenvolvida uma rotina em Matlab, que através das equações 1.35 e 1.34, retorna os valores procurados (ver figura 4.9).

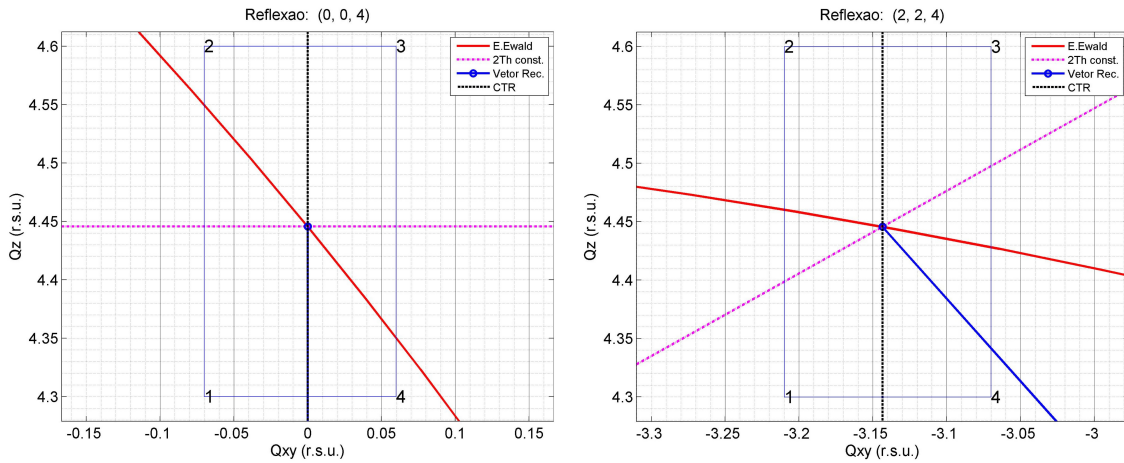


Figura 4.9: Simulação da região do RSM das reflexões 004 e 224

Na figura 4.9 o retângulo formado pelos pontos formam a região de estudo, e os valores angulares referentes aos pontos 1, 2, 3 e 4 foram calculados através da rotina Matlab, com valores de respectivamente, (30,8329; 63,6575), (33,4113; 68,6844), (35,1164; 68,6812) e (32,6779; 63,6545) para a reflexão [0 0 4]; a linha vermelha representa a esfera de Ewald; linha pontilhada rosa é sempre perpendicular ao vetor de difração (linha azul), que é a direção do alargamento se existir mosaicidade na amostra; e finalmente, linha pontilhada preta é a linha do CTR (do inglês *Crystal truncation rod*) é a região onde há distribuição de intensidade ao longo da direção perpendicular da superfície à amostra.

RSM - Amostra #1

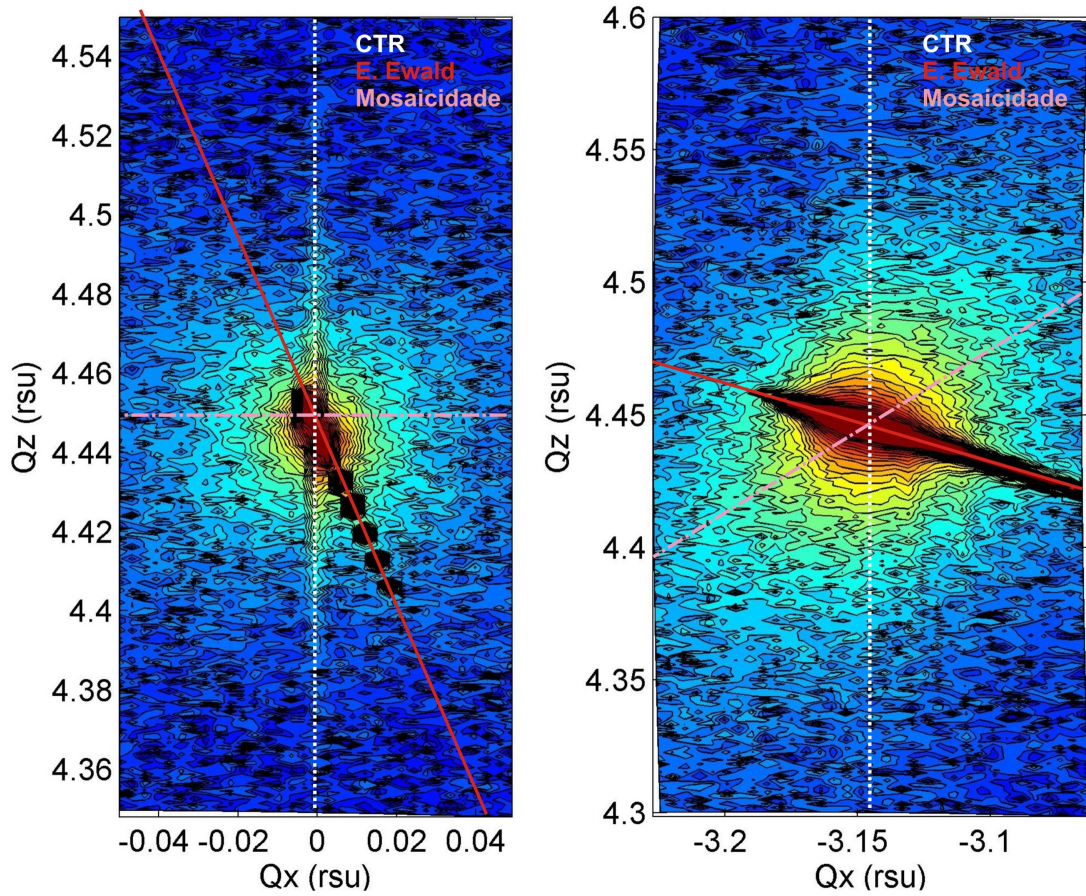


Figura 4.10: RSM das reflexões 004, à esquerda, e 224, à direita, substrato GaAs #1.

Com o sistema otimizado foi possível visualizar claramente o efeito da largura da fenda no detector, que ocorre devido a distribuição de intensidade difratada sobre a esfera de Ewald. Essa distribuição de intensidade é máxima, na exata condição de Bragg. Outra informação que se mostrou nítida foi a direção do CTR, principalmente em amostras com estruturas depositadas, ver figuras 4.11 e 4.12. Já o efeito da mosaicidade não se destaca, pois o substrato monocristalino é considerado um sistema perfeito. O efeito do espalhamento difuso também aparece no RSM em ambas as reflexões, representado na cor azul clara.

RSM - Amostra #2

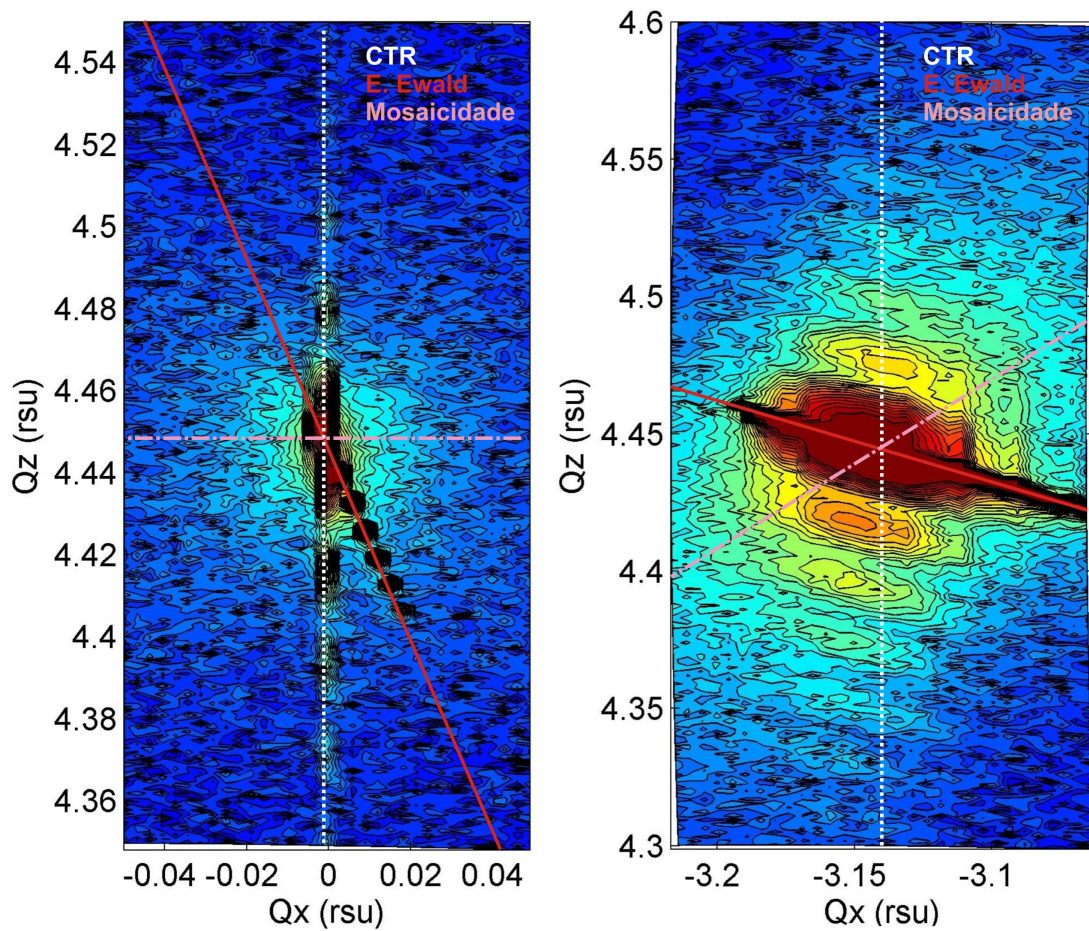


Figura 4.11: RSM das reflexões 004, à esquerda, e 224, à direita, amostra #2.

O resultado referente a ambas as reflexões da amostra Wet Layer também destacou os picos de CTR e o efeito da geometria. Já a mosaicidade e espalhamento difuso se tornaram mais evidentes do que na amostra de substrato GaAs, pois é um sistema menos perfeito, devido às diferenças entre parâmetros de rede do GaAs e InAs.

RSM - Amostra #3

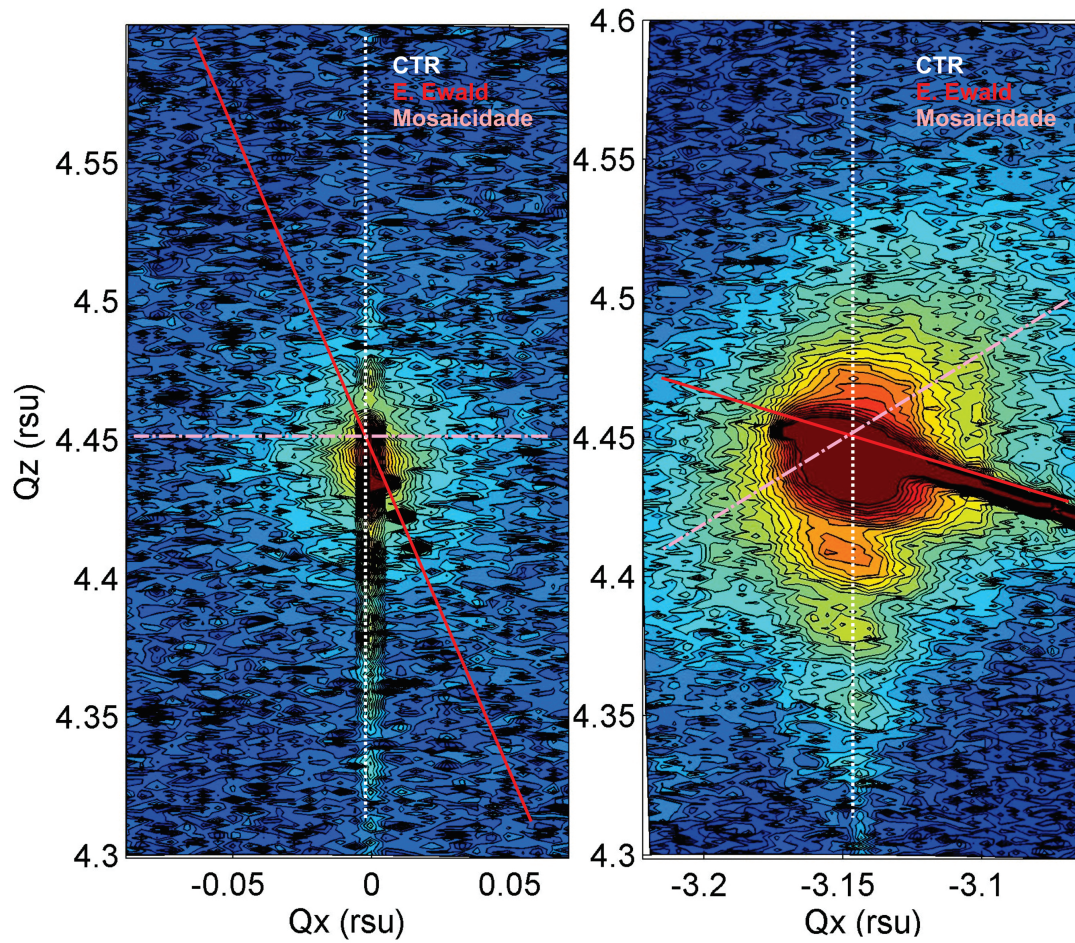


Figura 4.12: RSM das reflexões 004, à esquerda, e 224, à direita, amostra #3.

Este sistema com 2,4 MC de InAs está mais afetado pela sua imperfeição. Esta característica se mostra pelo espalhamento difuso mais intenso (amarelo) e atingindo uma maior área da figura. A intensidade elevada também aparece sobre as linhas teóricas da Esfera de Ewald e CTR, o que torna o arranjo experimental capaz de revelar informações da ordem nanométrica.

4.2.1 Aspecto tridimensional

Amostra #1

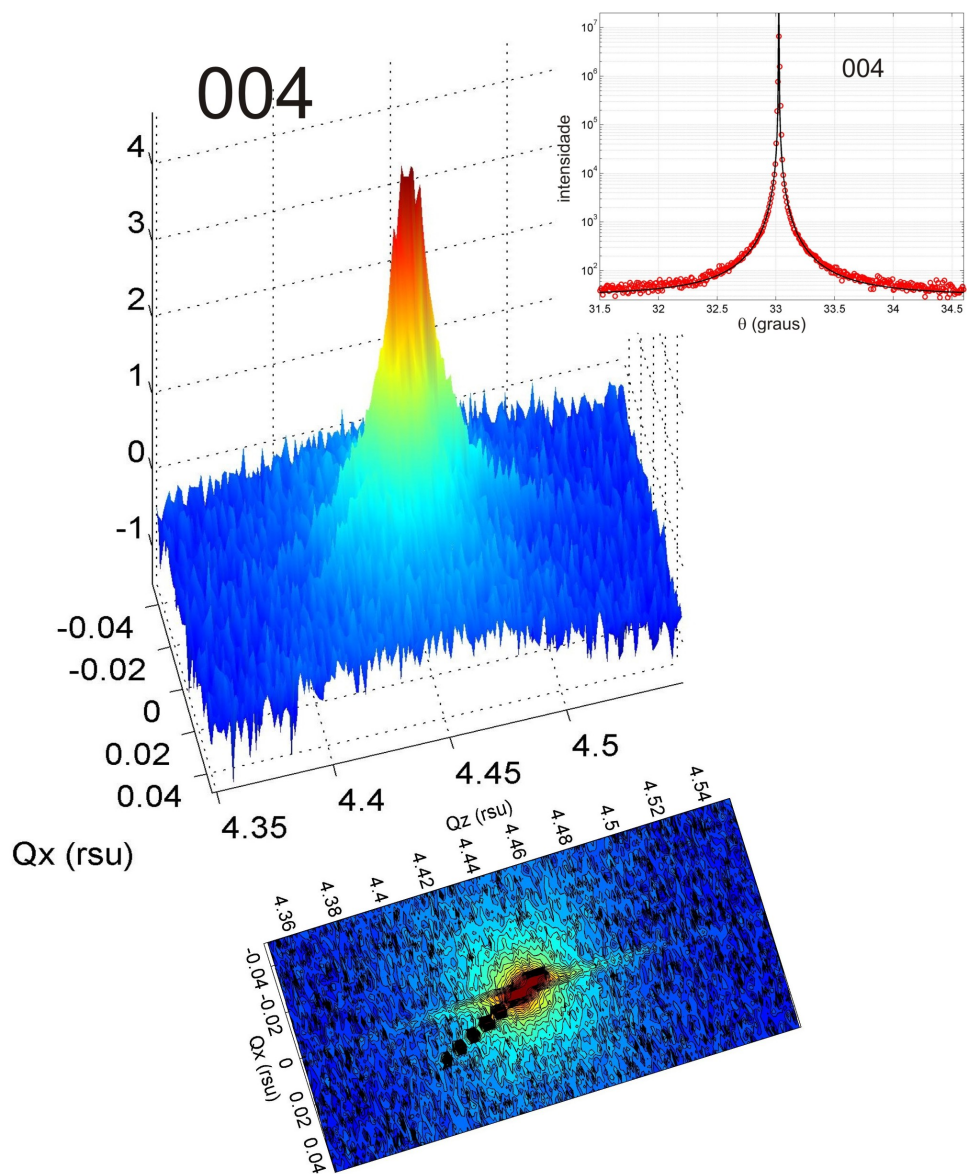


Figura 4.13: RSM da reflexão 004 da amostra sobre o substrato de GaAs #1.

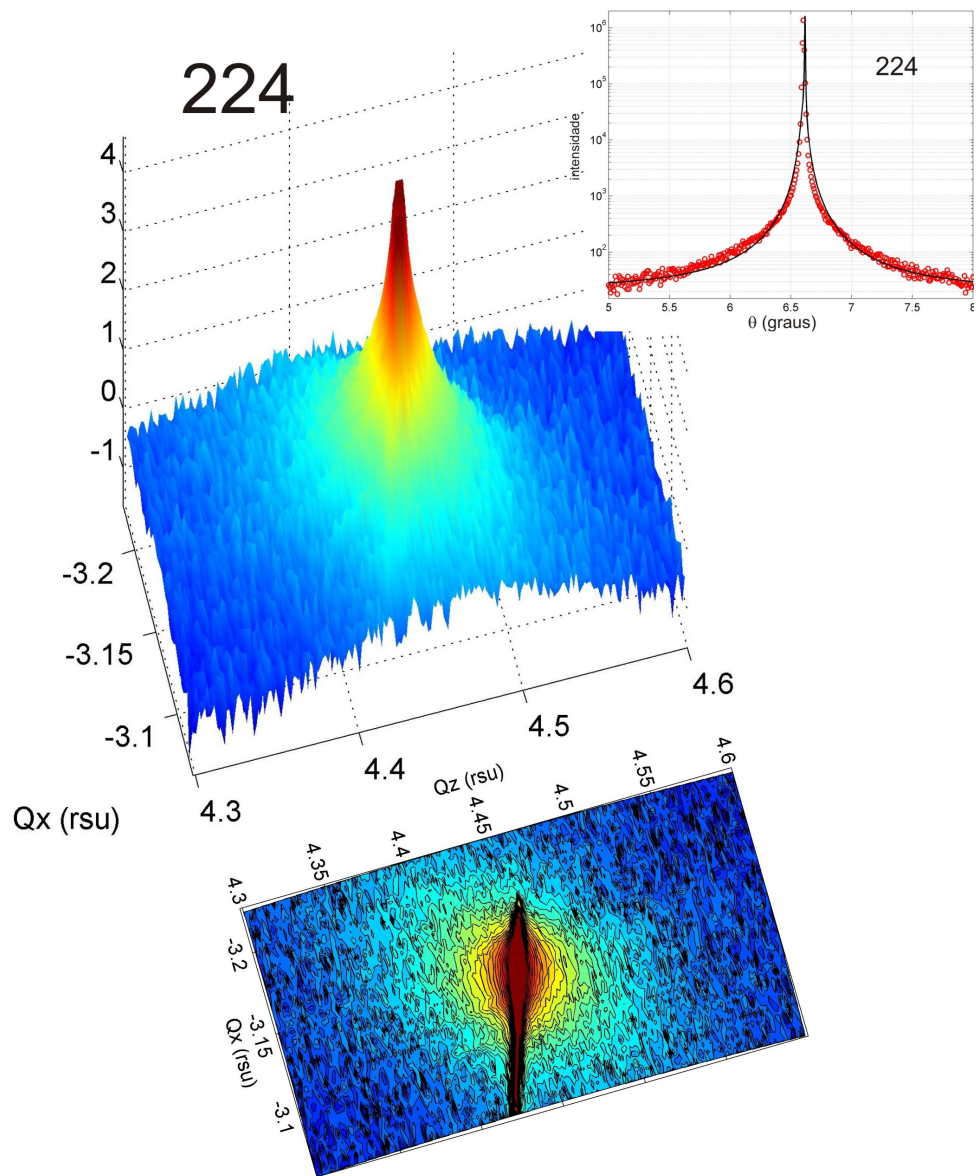


Figura 4.14: RSM da reflexão 224 da amostra sobre o substrato de GaAs #1.

Amostra #2

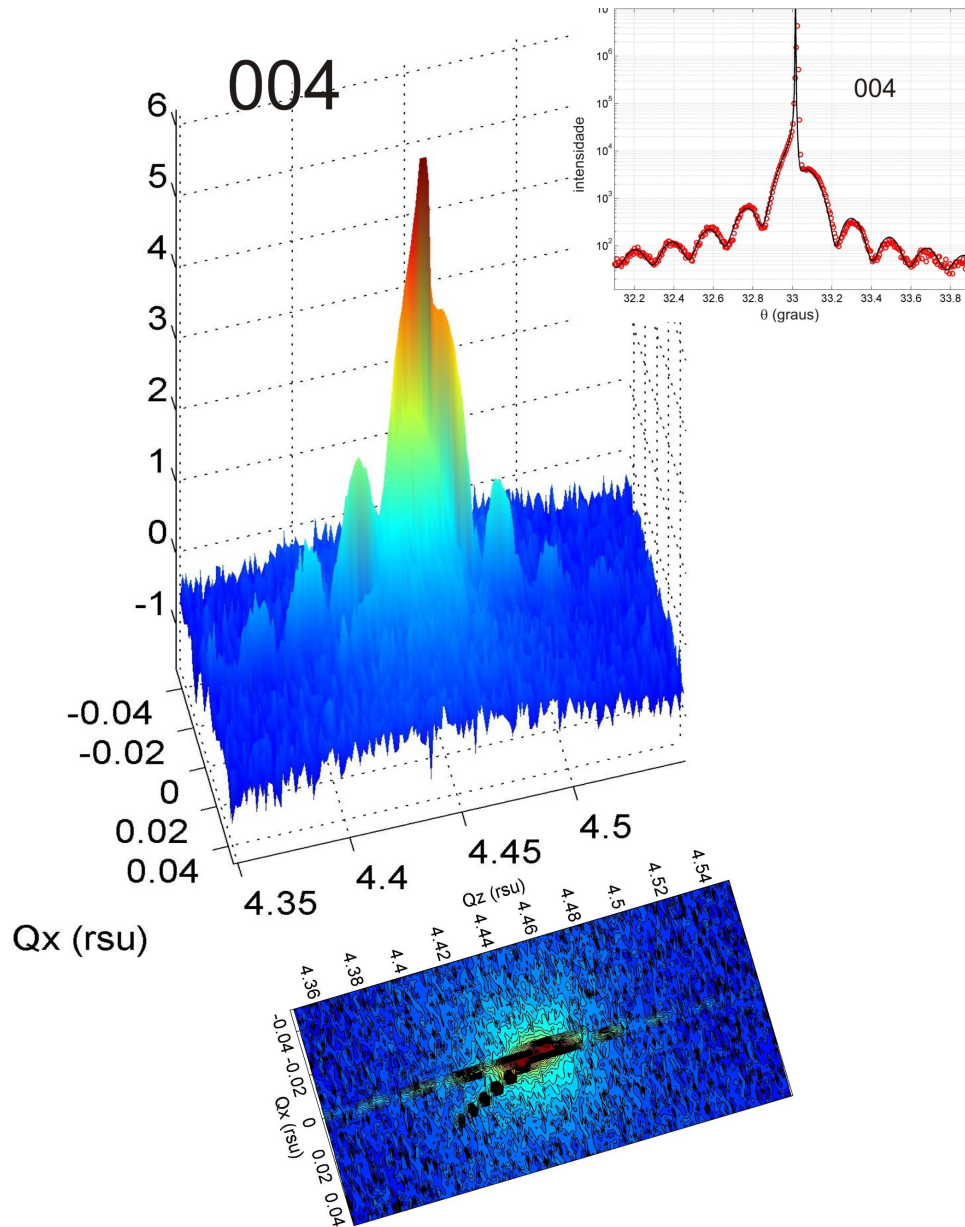


Figura 4.15: RSM da reflexão 004 da amostra #2.

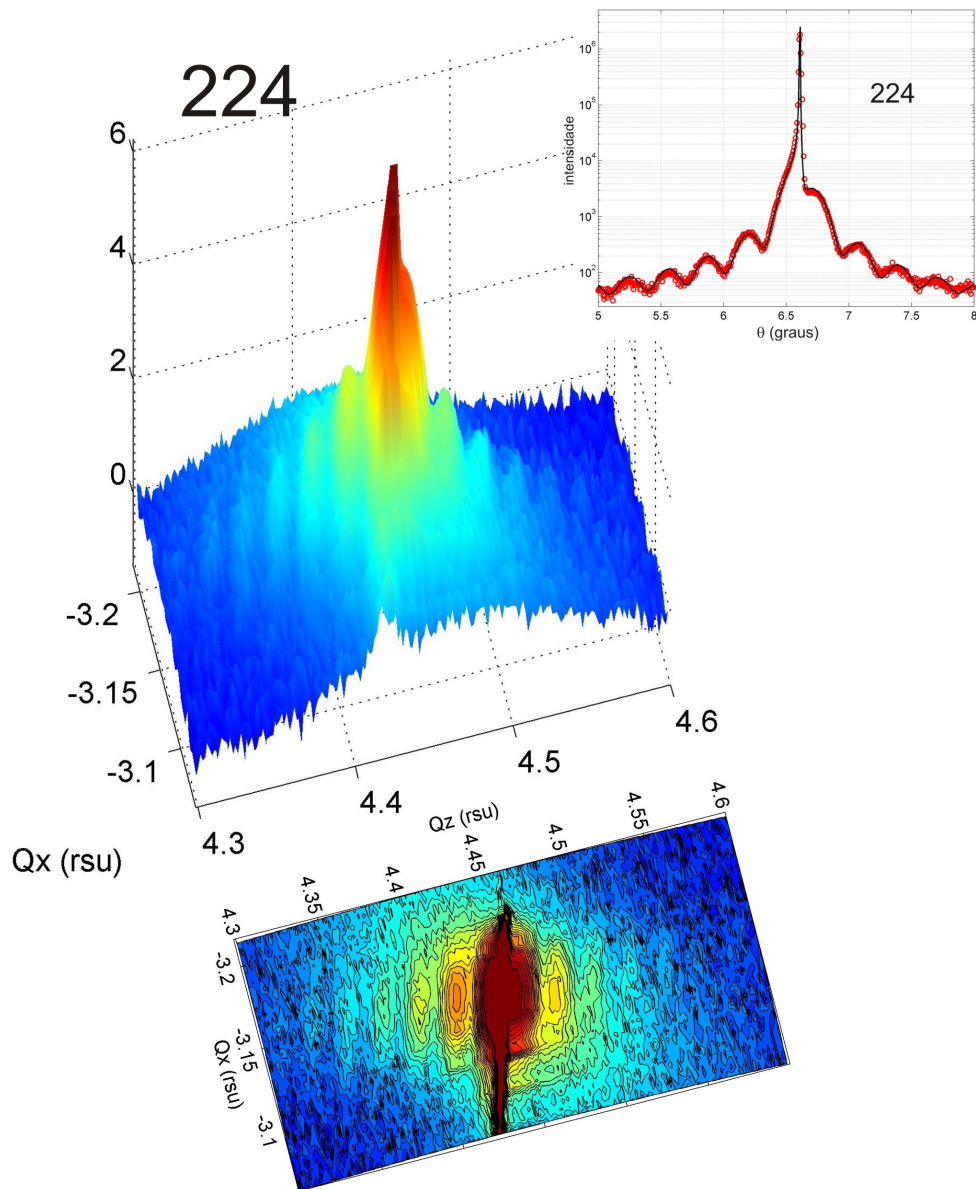


Figura 4.16: RSM da reflexão 224 da amostra #2.

Amostra #3

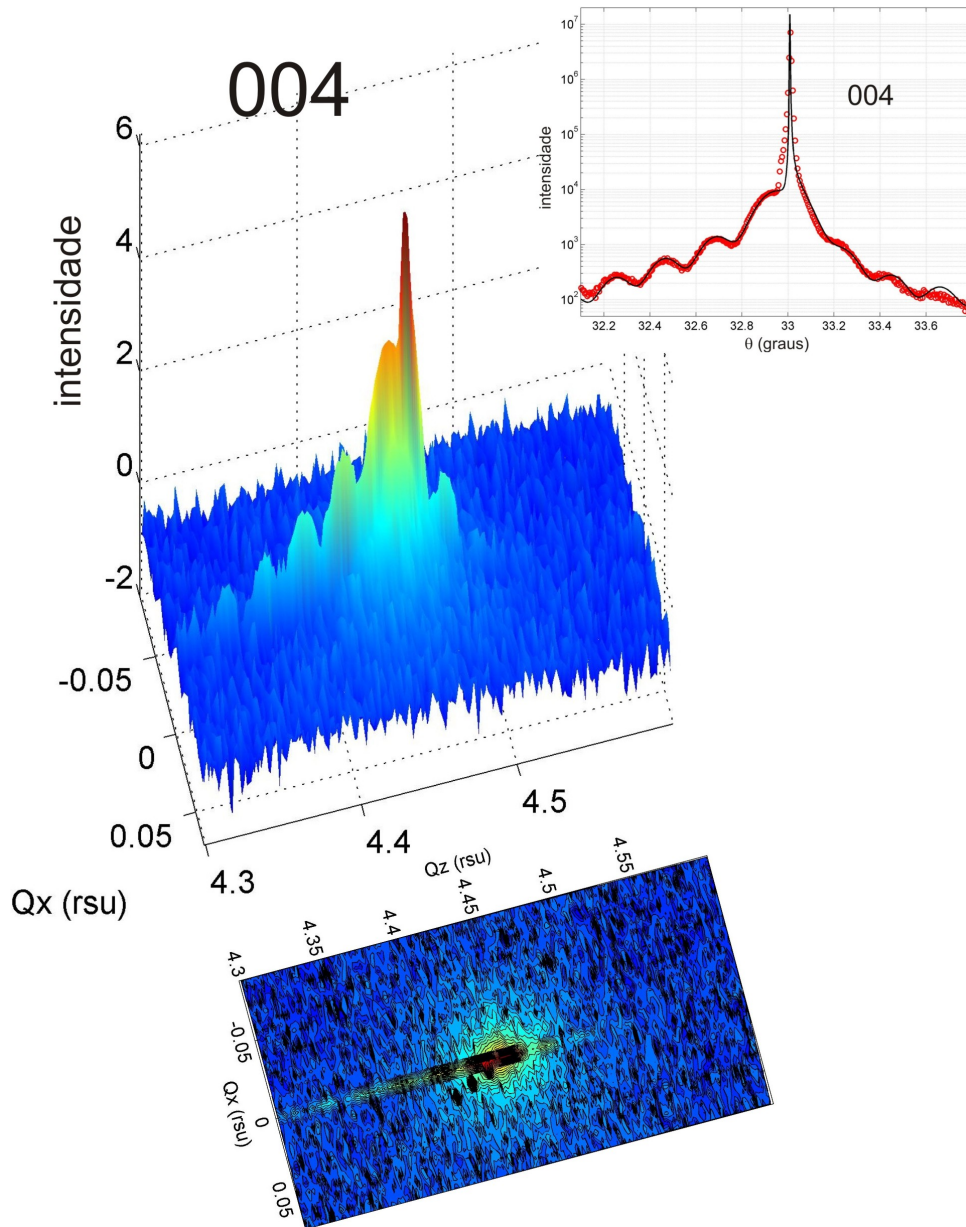


Figura 4.17: RSM da reflexão 004 da amostra #3.

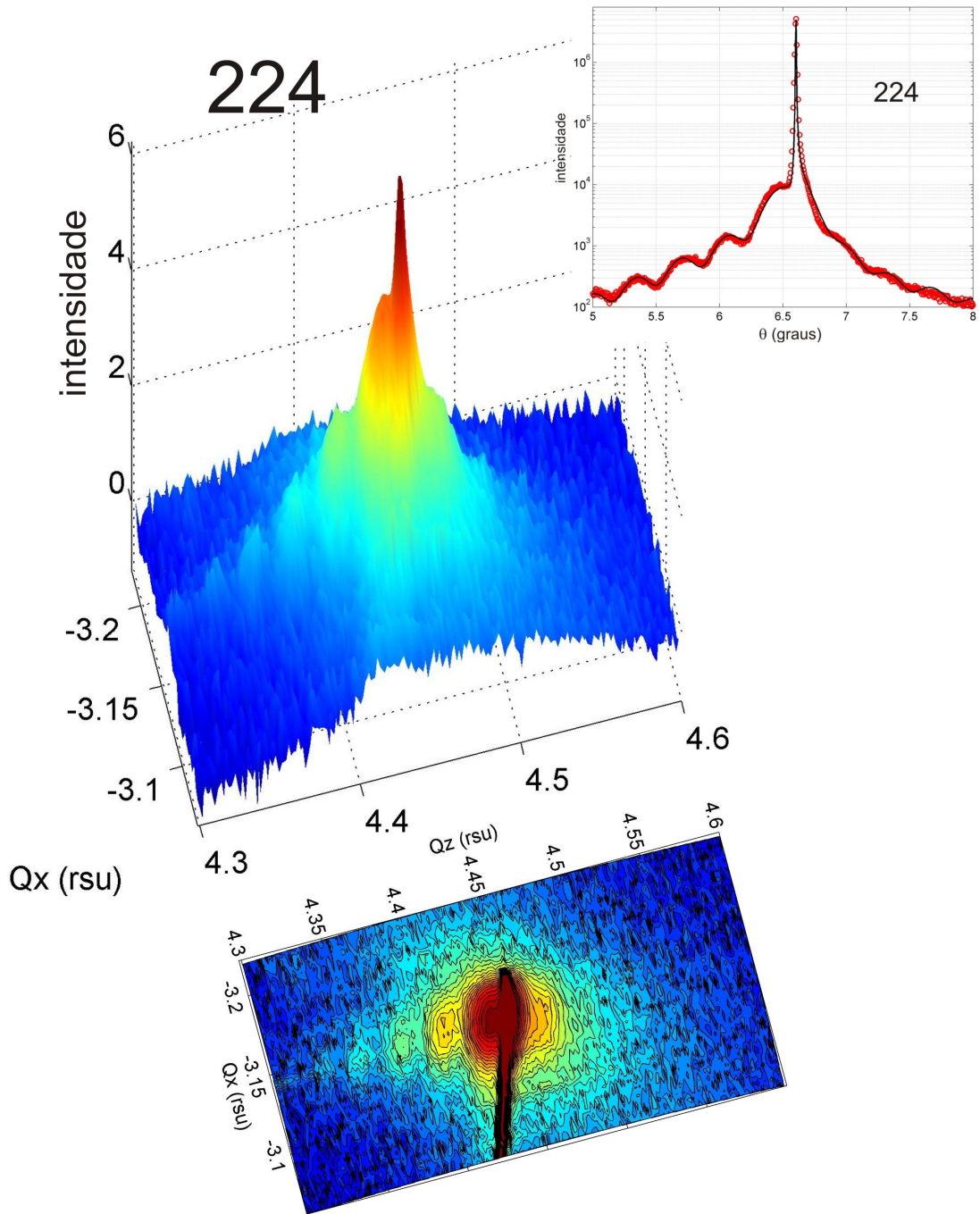


Figura 4.18: RSM da reflexão 224 da amostra #3.

Capítulo 5

Medida de parâmetros

Parâmetros de rede são variáveis termodinâmicas dos sistemas cristalinos, mas são também sujeitos a variações da composição, ou seja, são também variáveis químicas. Medidas ultra precisas de parâmetros de rede servem para monitorar variações ínfimas de tensão ou composição na rede cristalina. Neste capítulo, investigar-se-á a acurácia das medidas de parâmetro de rede pela técnica da varredura Renninger com radiação convencional (tubo de raios X). Com radiação síncrotron e instrumentação adequada a acurácia em $\Delta a/a$ com esta técnica chega a 10^{-6} [5]. Analisaremos amostras padrões (substratos comerciais) de GaAs (001) e Si (001); lembramos que silício monocristalino pode ser obtido com alto grau de perfeição cristalina e é o mais comum em toda a indústria eletrônica, sendo uma grande vantagem comercial, pois a abundância deste material é muito superior às alternativas atuais. Por fim, como um teste prático da sensibilidade da instrumentação em realizar varreduras Renninger, amostras de Si (001) com superfície modificada através da implantação de carbono por imersão em plasma são estudadas.

5.1 Monocristais

A mecânica utilizada na realização das medidas também pode ser avaliada através de varreduras que aferem diretamente a precisão dos parâmetros, já conhecidos, do

monocristal. A medida consiste em realizar varreduras através de reflexões que apresentem a condição de difração múltipla (DM), o qual satisfaz simultaneamente a condição de Bragg para dois ou mais conjuntos de planos atômicos no cristal. A observação da DM ocorre somente quando os eventos dentro do cristal difratam na direção do detector. Para um caso de 3 feixes, ver figura 5.1. Onde \mathbf{k}_0 é o vetor de onda incidente, \mathbf{k}_p é o vetor

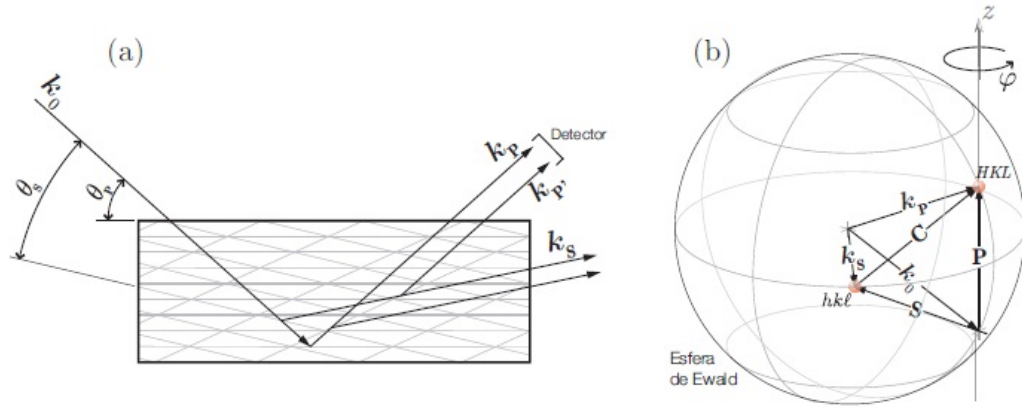


Figura 5.1: Representação geométrica da difração múltipla de 3 feixes (a) esquema planar no espaço direto e (b) no espaço recíproco (esfera de Ewald)[5].

espalhada pelo plano primário p , \mathbf{k}_s é o vetor espalhado pelo plano secundário s , θ_p é o ângulo de Bragg da condição de difração primária e θ_s da secundária.

No experimento foi utilizada a reflexão 002 primária ($\mathbf{P}=002$) e como secundária reflexões da família $\{11\}1$, onde $\{11\} = 11, 1\bar{1}, \bar{1}1$ e $\bar{1}\bar{1}$ ($\mathbf{S}=hk1$, sendo $h=\pm 1$ e $k=\pm 1$). Cada reflexão secundária fornece duas condições de DM totalizando oito condições para cada medida completa do parâmetro de rede, veja figura 5.2. Havendo a necessidade de se expressar o vetor de onda incidente \mathbf{k}_0 , descrito a seguir pela equação 5.4, em termos dos ângulos instrumentais (ângulo de incidência θ e de rotação φ), de acordo com o sistema de coordenadas xyz da figura 5.3, onde γ é o ângulo entre as reflexões \mathbf{P} e \mathbf{S} , e ψ a diferença na coordenada φ , ver figura 5.3. O sistema instrumental de coordenadas é criado da seguinte forma:

$$\hat{x} = \hat{y} \times \hat{z} \quad (5.1)$$

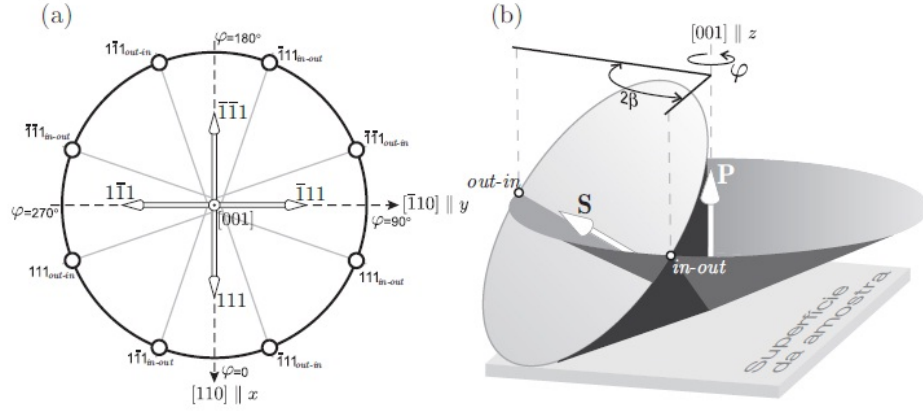


Figura 5.2: (a) Representação esquemática (vista do topo) das 8 posições de DM escolhidas para a determinação do parâmetro de rede. Cada reflexão secundária possui um par de posições de ψ onde ocorre a DM. (b) Esquema de cones de Bragg das reflexões primária e secundária: a intersecção dos cones denota condição de DM [5].

$$\hat{y} = \frac{\mathbf{P} \times \mathbf{M}}{|\mathbf{P} \times \mathbf{M}|} \quad (5.2)$$

$$\hat{z} = \frac{\mathbf{P}}{|\mathbf{P}|} \quad (5.3)$$

onde \mathbf{M} é uma direção cristalográfica que estará contida no plano xz (plano de incidência primário) quando $\varphi = 0$.

Nesse sistema de coordenadas o vetor de onda incidente \mathbf{k}_0 é dado como

$$\mathbf{k}_0 = -|\mathbf{k}_0|(\cos\theta\cos\varphi, \cos\theta\sin\varphi, \sin\theta) \quad (5.4)$$

e o vetor secundário \mathbf{S} como

$$\mathbf{S} = |\mathbf{S}|(\sin\gamma\cos\psi, \sin\gamma\sin\psi, \cos\gamma). \quad (5.5)$$

Lembrando a forma vetorial da Lei de Bragg e tomando $\mathbf{G} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}_0$ como um vetor recíproco qualquer, temos que

$$\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{G} = -\frac{\mathbf{G} \cdot \mathbf{G}}{2} \quad (5.6)$$

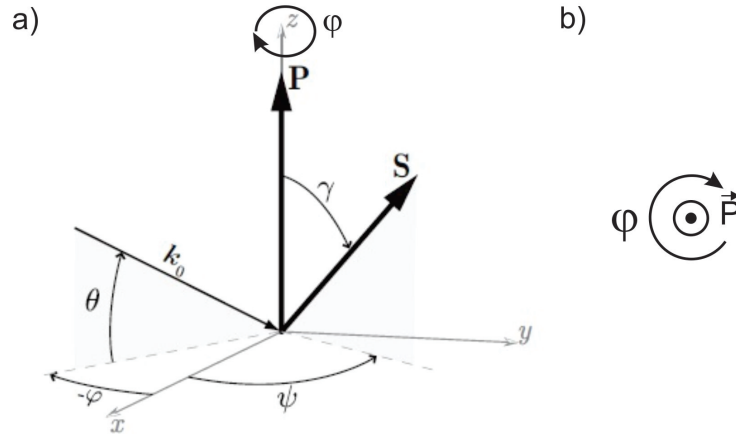


Figura 5.3: a) Sistemas de coordenadas instrumentais, tendo $\hat{z} // \hat{P}$ e $\hat{x} // \hat{M}$, onde M é a referência cristalográfica. b) Sentido da rotação para condições in-out/out-in, dado pela equação 5.10.

onde $|\mathbf{G}| = 2\pi/d_{hkl}$ e $|\mathbf{k}_0| = k = 2\pi/\lambda$. E substituindo em 5.6, temos

$$\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \cos(90 + \theta_{hkl}) = -\frac{2\pi}{2d_{hkl}} \Rightarrow 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda. \quad (5.7)$$

Aplicando esta equação ao vetor \mathbf{S} ,

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{S} &= k|\mathbf{S}|(\cos\theta \cos\varphi \sin\gamma \cos\psi + \cos\theta \sin\varphi \sin\gamma \sin\psi + \sin\theta \cos\gamma) \\ &= k|\mathbf{S}|[\cos\theta \sin\gamma \cos(\varphi - \psi) + \sin\theta \cos\gamma] = k|\mathbf{S}| \sin \theta_S \end{aligned} \quad (5.8)$$

a qual fornece

$$\cos(\varphi - \psi) = \cos\beta = \frac{\sin \theta_S - \sin \theta \cos\gamma}{\cos\theta \sin \gamma} \quad (5.9)$$

onde, 2β corresponde à diferença entre dois ângulos de azimute

$$\varphi_{out-in} = \psi - \beta \quad e \quad \varphi_{in-out} = \psi + \beta \quad (5.10)$$

onde o ponto recíproco secundário (apontado pelo vetor \mathbf{S}) toca a esfera de Ewald.

5.1.1 Função para ajuste de curvas simétricas e assimétricas

A medida dos valores dos azimutes será feita através do ajuste das curvas usando uma função paramétrica, ver detalhes em [6]. A figura 5.4 mostra o ajuste de picos de DM para curvas simétricas e assimétricas.

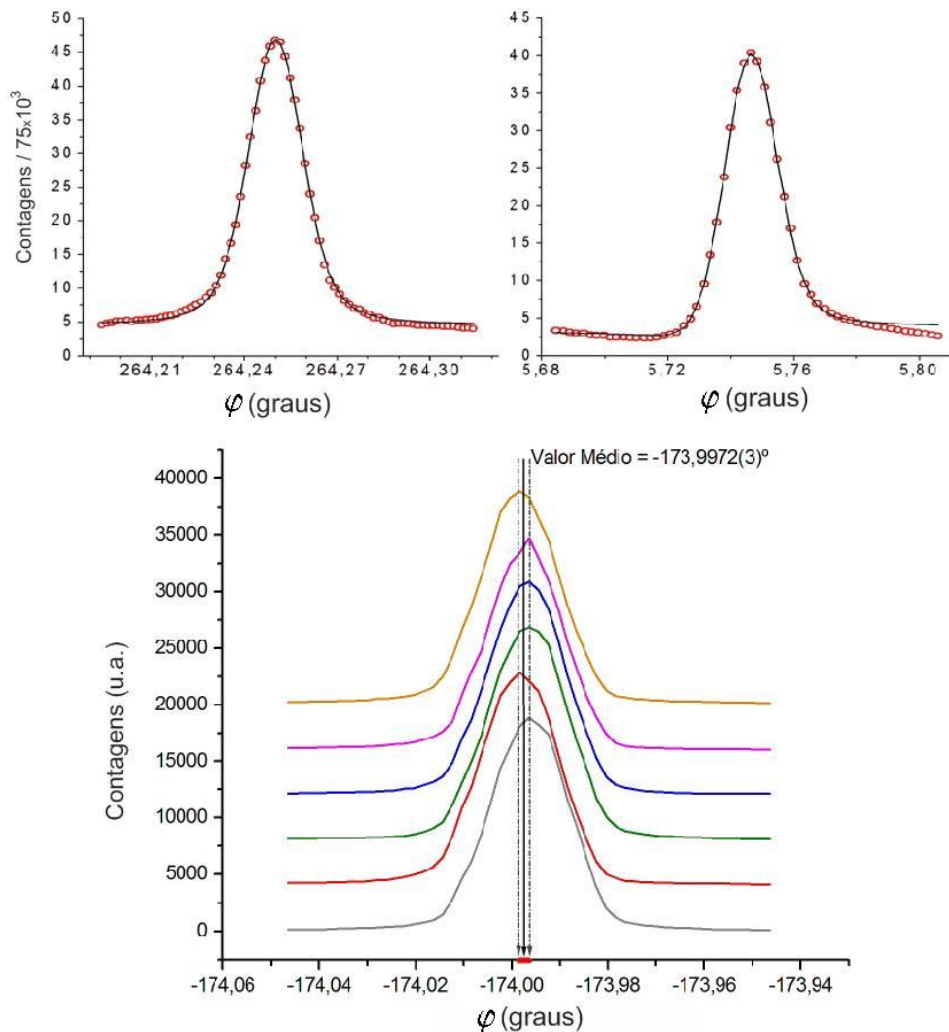


Figura 5.4: Acima: ajuste dos picos de DM, à esquerda, exemplo de curva simétrica e à direita, assimétrica. Abaixo: Medidas da reflexão secundária, com intensidades separadas para melhor visualização.

A técnica para determinar o erro instrumental foi determinada pelo método da repetição. Com detector e motor de ângulo θ fixos, foram feitas varreduras ao longo do ângulo φ com movimento do motor no sentido horário. Porém para haver a repetição da medida, o motor teve que voltar ao início do ângulo de varredura, o que proporciona um movimento anti-horário. Assim, para aquisição destes dados houve o movimento do motor em ambos os sentidos, o que pode diminuir a precisão dos resultados. Como estamos buscando medidas ultra-precisas de parâmetros de rede, foi feito um teste utilizando apenas um sentido de rotação (erro mecânico do goniômetro) a fim de comparar os erros associados.

Erro mecânico do goniômetro

Como caracterização do sistema experimental, foi testado também o intervalo em falso do passo dos motores do goniômetro, e portanto verificar se esta limitação influencia a precisão dos parâmetros de rede. Assim, foram feitas varreduras de modo que o motor se movimenta sempre no mesmo sentido, e comparou-se a posição do mesmo pico de intensidade após uma volta completa, ver figura 5.5. O sistema apresentou um desvio intrínseco do motor de $\Delta\theta = 0,0003^\circ$ que é da mesma ordem o erro estatístico angular 10^{-4} .

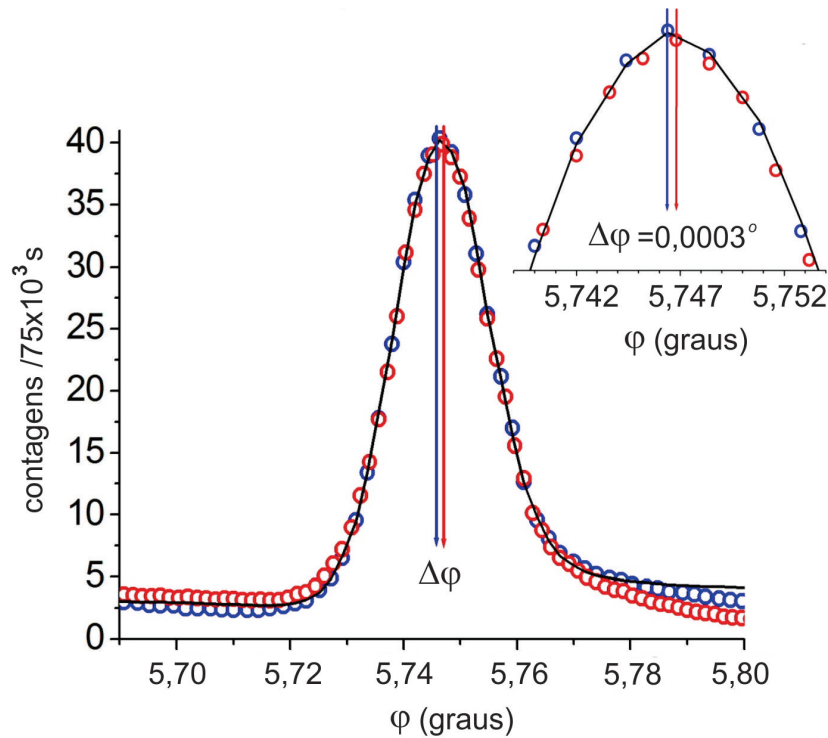


Figura 5.5: Pontos em azul é relativo à primeira varredura e em vermelho após uma volta completa. O ajuste das curvas está representada na linha em preto.

5.1.2 Valores experimentais angulares de β e resultados de parâmetros de rede

Utilizando as equações 5.9 e 5.10 foi possível calcular os valores de β (em graus) na família 111 de DM. Foram realizadas, em média, 6 varreduras. Infelizmente algumas não foram aproveitadas devido a limitações de estabilidade do sistema (ver Apêndice B), pois as medidas levavam cerca de 14h na totalidade.

Monocristal de GaAs

Os valores de β apresentaram erro angular na ordem de 10^{-4} , o que é comparável aos resultados obtidos em fontes de luz síncrotron [5]. A fim de se calcular os parâmetros de rede referentes a estes ângulos β , foi utilizada as relações 5.9 e 5.10 de forma inversa, de modo que os valores de parâmetros de rede relativos aos valores de β obtidos experimen-

	111		-1-1 1		-1 1 1		1 -1 1	
	φ out-in	φ in-out	φ out-in	φ in-out	φ out-in	φ in-out	φ out-in	φ in-out
	-84,25510	84,25070	95,74511	-95,74990	5,74706	174,25139	185,74399	-5,74874
	-84,25127	84,25024	95,74225	-95,74726	5,74466	174,25206	185,74323	-5,74695
	-84,25063	84,24845	95,74381	-95,74655	5,74661	174,25053	185,74311	-5,74875
	-84,25194	84,24912	95,74219	-95,74462	5,74466	174,25067	185,74373	-5,74594
	-84,23684	84,24968	95,74190	-95,74747	5,74479	174,25291	185,74444	
β	84,25449(36)		84,25300(41)		84,25524(67)		84,25064(71)	
β médio	84,25375(38)				84,25294(69)			

Figura 5.6: Valores de β na amostra do substrato de GaAs

talmente são mostrados na figura 5.7. A combinação dos pares de reflexões coplanares

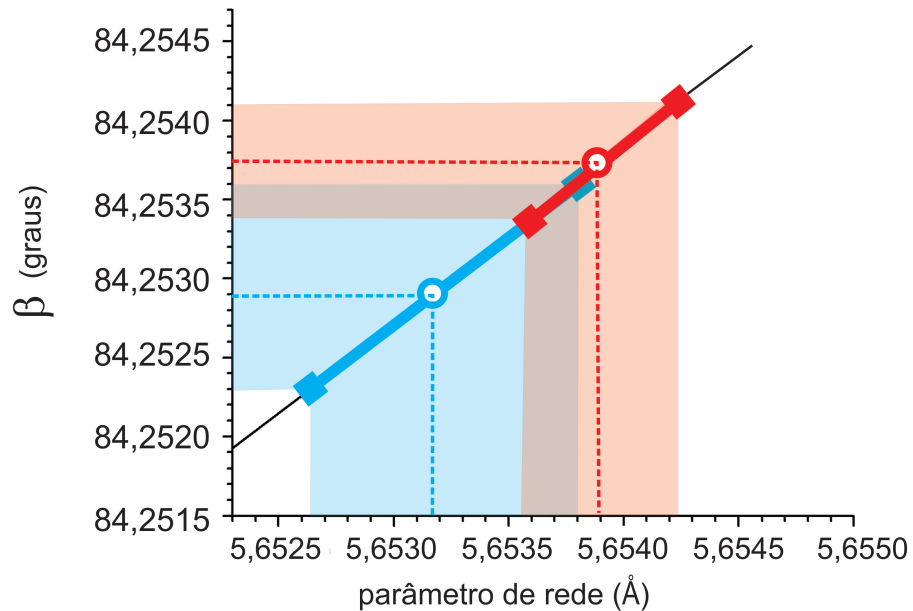


Figura 5.7: Valores de parâmetros de rede na amostra do substrato de GaAs.

111 e -1-11 gera o ponto vermelho na figura 5.7, já o par -111 e 1-11, gera o ponto azul. Ambos valores experimentais, com respectivas margens de erro, estão compatíveis com o valor de referência 5,6534 Å. Valor médio experimental $a_{GaAs} = 5,6535(8)$ Å.

Monocristal de Si

	111		-1-1 1		-1 1 1		1 -1 1	
	φ out-in	φ in-out	φ out-in	φ in-out	φ out-in	φ in-out	φ out-in	φ in-out
	-83,99738	83,99784	-96,00392	96,00473	6,00473	173,99774	-173,99627	-6,00218
	-83,99659	83,99762	-96,00467	96,00485	6,00631	173,99728	-173,99854	-6,00050
	-83,99527	83,99697	-96,00278	96,00585	6,00323	173,99807	-173,99690	-6,00116
	-83,99794	83,99696	-96,00375	96,00360	6,00360	173,99713	-173,99707	-6,00109
	-83,99742	83,99842	-96,00453	96,00588	6,00696	173,99796	-173,99831	-6,00036
	-83,99746	83,99925	-96,00466	96,00646	6,00495	173,99736	-173,99725	-5,99862
β	83,99753(36)		83,99546(31)		83,99635(28)		83,99753(31)	
β médio	83,99742(33)				83,99649(30)			

Tabela 5.1: Valores de β na amostra do substrato de Si.

Novamente o erro calculado esteve na quarta casa decimal, mas desta vez com menor amplitude. Ambos valores experimentais estão compatíveis com o valor de referência

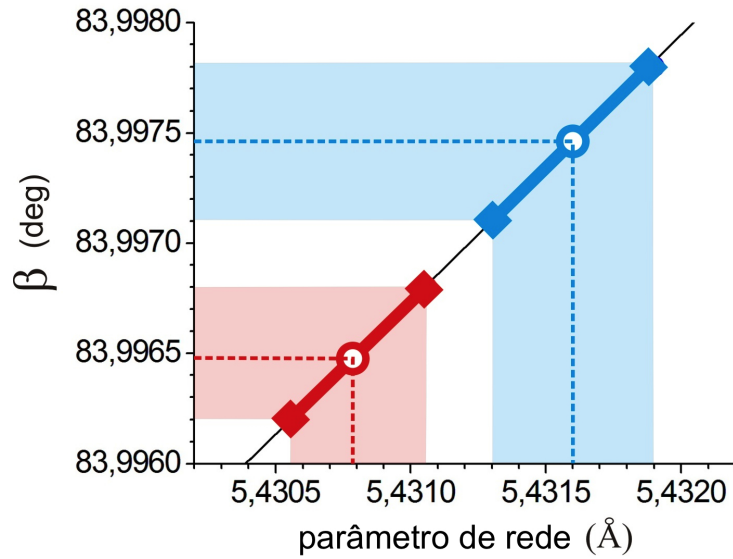


Figura 5.8: Valores de parâmetros de rede na amostra do substrato de Si.

5,430710 Å [10]. Valor médio experimental $a_{Si} = 5,4312(4)$ Å.

5.2 Características dos cristais: relaxado ou tensionado

As amostras de Si e GaAs têm superfície polidas por processos mecânico-químico e não devem apresentar, a princípio, tensões residuais. As pequenas discrepâncias entre os valores medidos e de referência são muito próximos do erro experimental. Isso impede que exista alguma tensão residual induzida pelo processo de polimento. Outros processos de superfície, por exemplo, implantação iônica de baixa energia, devem produzir tensões que podem ser detectadas com o método. Aqui testaremos a superfície de Si com implantação de C. O esquema da deformação tetragonal de células unitárias cúbicas está representada na figura 5.9. O esquema de forças atuante na rede cristalina é descrita pela lei de Hooke

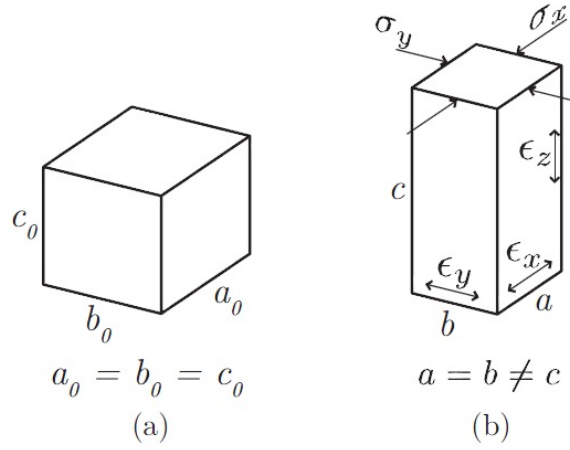


Figura 5.9: a) Cúbica relaxada e b) tetragonal tensionada.

tridimensional, como descrito nas equações abaixo:

$$\epsilon_x = \frac{1}{E_Y} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] \quad (5.11)$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E_Y} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)] \quad (5.12)$$

$$\epsilon_z = \frac{1}{E_Y} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] \quad (5.13)$$

onde ϵ_i é a deformação e σ_i a tensão aplicada nas respectivas direções $i = x, y$ ou z . E_Y e ν correspondem ao módulo de Young e razão de Poisson do material. No caso da deformação tetragonal,

$$\sigma_x = \sigma_y \equiv \sigma_{\parallel} \quad e \quad \sigma_z = 0. \quad (5.14)$$

Substituindo a equação 5.14 em 5.11, 5.12 e 5.13, obtem-se:

$$\epsilon_x = \epsilon_y \equiv \epsilon_{\parallel} = \frac{\sigma_{\parallel}}{E_Y}(1 - \nu), \quad (5.15)$$

$$\epsilon_z \equiv \epsilon_{\perp} = -\frac{2\nu}{E_Y}\sigma_{\parallel}, \quad (5.16)$$

e portanto

$$\epsilon_{\perp} = -\frac{2\nu}{1 - \nu}\epsilon_{\parallel}. \quad (5.17)$$

A equação 5.17 permite escrever parâmetros da rede tensionada em função apenas da deformação no plano, ou seja

$$a = b = a_0(1 + \epsilon_{\parallel}) \quad (5.18)$$

$$c = a_0(1 + \epsilon_{\perp}) = a_0\left(1 - \frac{2\nu}{1 - \nu}\epsilon_{\parallel}\right). \quad (5.19)$$

Com os parâmetros da rede tetragonal dados em função da deformação no plano, pode-se agora calcular o valor de β em função dessa deformação, ou seja,

$$\beta(\epsilon_{\parallel}) = \beta_0 + \epsilon_{\parallel}\left(\frac{\partial\beta}{\partial\epsilon_{\parallel}}\right)_{\epsilon_{\parallel}=0} \quad (5.20)$$

onde β_0 pode ser um valor nominal ou um valor experimental, o qual será usado como valor de referência na determinação das deformações no plano em um conjunto de amostras. O valor de $(\partial\beta/\partial\epsilon_{\parallel})_{\epsilon_{\parallel}=0} = 23,406^\circ$ é obtido para a razão $a_0/\lambda = 4,2479$ e $\nu_{Si} = 0,311$ (razão de Poisson do Si em 300K). Desta forma, foram obtidos valores de deformação apresentados na seção seguinte.

Interface DLC/Si

Carbono sintético, conhecido como DLC (do inglês, *diamond-like carbon*), é um material com propriedades similares ao diamante -boa condutividade térmica, alta dureza, alta velocidade de saturação e alta tensão de ruptura dielétrica- e, portanto, um excelente material para muitas aplicações em revestimento de superfícies. O grande desafio para a utilização tecnológica deste material está em depositá-lo sobre um substrato de alta qualidade sem introdução de defeitos na interface [13], minimizando assim a tendência de delaminação dos filmes. Na tentativa de obter interfaces de boa qualidade, íons de carbono são implantados por imersão em plasma num substrato monocristalino de silício, criando um gradiente de composição Si:C na superfície que antecede o crescimento do filme de DLC. Aqui, analisamos a deformação na superfície de silício em uma amostra com implantação de carbono.

	111		-1-1 1		-1 1 1		1-1 1	
	φ out-in	φ in-out	φ out-in	φ in-out	φ out-in	φ in-out	φ out-in	φ in-out
	-84,00206	83,99873	-96,00498	96,00079	6,00187	173,99631	-174,00300	-6,00192
	-84,00150	83,99844	-96,00299	96,00060	6,00214	173,99603	-174,00303	-5,99885
	-84,00188	83,99909	-96,00423	96,00080	6,00250	173,99687	-174,00175	-5,99887
	-84,00174	83,99874	-96,00323	96,00112	6,00236	173,99707	-174,00250	-5,99839
	-84,00135	83,99979	-96,00289	96,00232	6,00218	173,99741	-174,00153	-5,99902
	-84,00116	83,99934	-96,00310	96,00163	6,00453	173,99724	-174,00133	-6,00059
β	84,00135(30)		83,99720(18)		83,99756(15)		84,00032(09)	
β médio	83,99928(24)				83,99894(12)			

Tabela 5.2: Valores de β amostra de Si com implantação iônica de carbono.

Os valores de deformação ϵ_{\parallel} medidos, refletem em um parâmetro de rede experimental $a_{SiC} = 5,4328(2)\text{\AA}$.

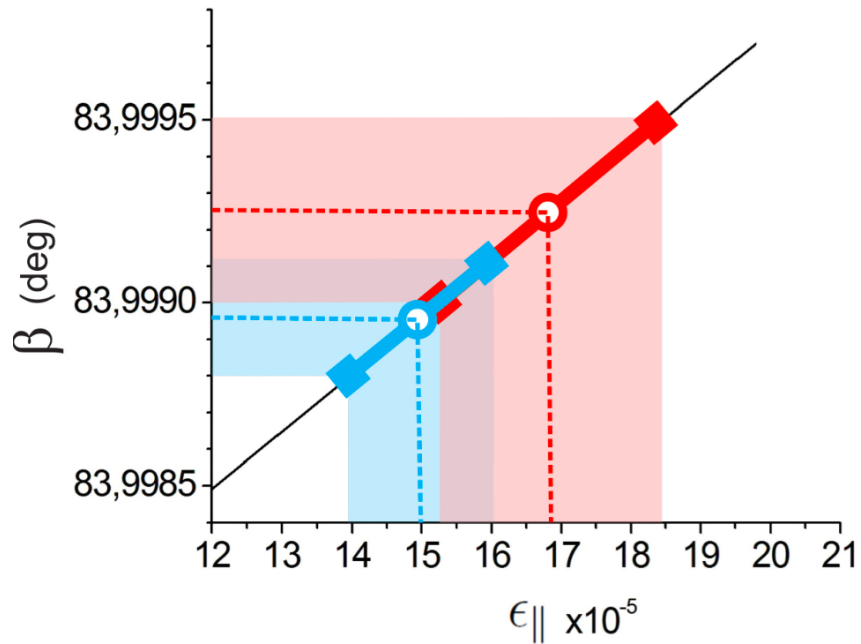


Figura 5.10: Valores de variação de deformação da rede cristalina na amostra de SiC.

Deformação comparada: SiC x Si

Os resultados experimentais de deformação nos cristais de Si e SiC, mostram-se claramente distintos. Pois enquanto o erro associado é inferior a $2 \cdot 10^{-5}$, a diferença de deformação das amostras é de 10^{-4} , ou seja, cinco vezes superior. Deste modo, foi possível quantificar a resposta da estrutura cristalina decorrente do processo de implantação do C. Além disso, foi corroborado que a deformação $\epsilon_{||}$ deve possuir valor nulo para redes cristalinas relaxadas. Os valores de deformação $\epsilon_{||}$ medidos, refletem em alteração significativa no parâmetro de rede, valor médio experimental $a_{SiC} = 5,4328(2)\text{\AA}$, enquanto o substrato sem implantação iônica $a_{Si} = 5,4312(4)\text{\AA}$.

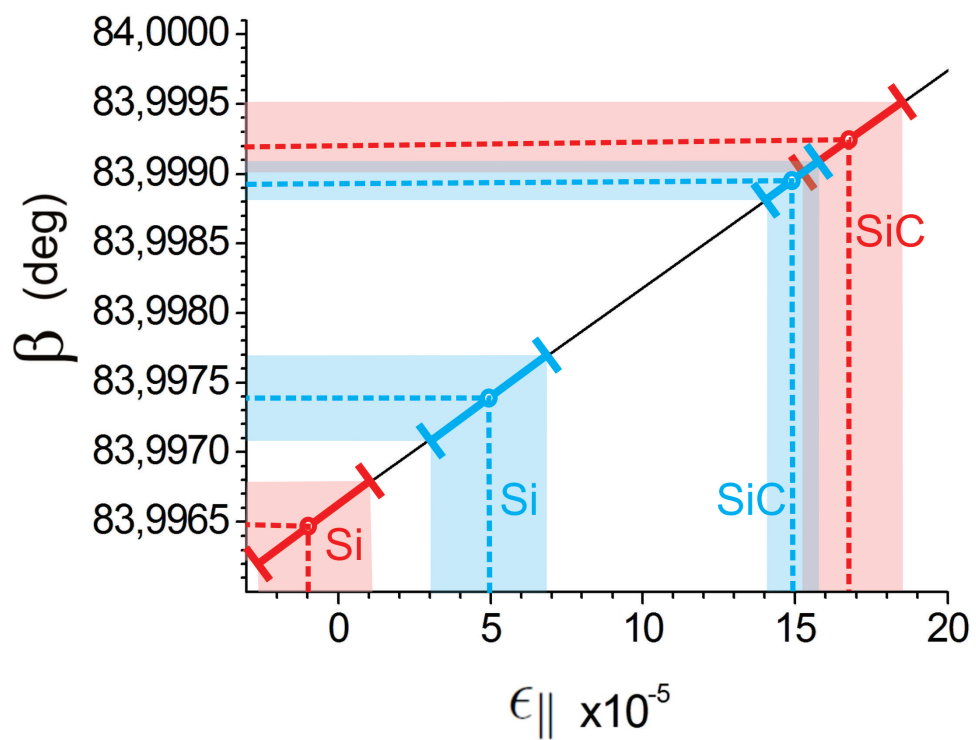


Figura 5.11: Comparação entre resultados das amostras de Si e SiC.

Capítulo 6

Conclusão

A linha de luz explorada neste estudo mostrou resultados bastantes satisfatórios, pois foi possível realizar medidas de deformação, através de varreduras Renninger, com precisão na ordem de $\epsilon_{\perp} \approx 10^{-5}$ (ver figura 5.11) e parâmetros de rede a com precisão de 10^{-4}Å . Neste trabalho foi possível quantificar a diferença entre os parâmetros de rede do monocristal de Si e SiC, que possui carbono implantado em sua estrutura. Além disso, com informações da ordem de nanômetros, monocamadas em substratos monocristalinos foram caracterizadas com informações de espessura, tensão, espalhamento difuso e composição. E com resultados tão positivos, pode-se concluir que este arranjo experimental, após a otimização de cada componente e geometria, está apto a ser utilizado para pesquisas similares a esta, apresentada neste trabalho.

Apêndice A

Absorção de raios X

Para a caracterização da influência de agentes externos nas medidas foram feitos cálculos de absorção em diferentes condições de ambiente no laboratório. Sendo uma delas em dias extremamente seco e outro com precipitação. Pois, existindo variação de absorção do meio, provavelmente haverá mudanças na intensidade do feixe, gerando ruído experimental.

A.1 Atenuação do feixe de raios X em ar seco

O ar seco a nível do mar é composto basicamente, por oxigênio, nitrogênio e argônio, além de outros componentes em menores concentrações. A tabela A.1 mostra a composição detalhada [17]. Além destes componentes, o ar atmosférico contém uma fração em vapor d'água que varia em função das condições climáticas, veremos a seguir como essa fração pode alterar a absorção de Raios X. A relação empírica que descreve a atenuação da radiação em função do meio em que se propaga é dada pela lei de Beer-Lambert, nesse caso raios X percorrendo uma coluna de ar, e é expressa pela equação A.1:

$$I = I_0 e^{-\mu_{ar}x} \quad (\text{A.1})$$

Composição do ar seco à temperatura de 15°C e pressão de 101325Pa			
Molécula	Símbolo	Massa molecular (g/mol)	n _i / n (%)
Nitrogênio	N ₂	28	78,0841
Oxigênio	O ₂	32	20,9476
Argônio	Ar	40	0,9341
Dióxido de Carbono	CO ₂	44	0,0314
Néon	Ne	20,2	0,0018
Metano	CH ₄	16	0,0002
Hélio	He	4	0,0005
Criptônio	Kr	83,8	0,0001
Hidrogênio	H ₂	2	0,00005
Xenônio	Xe	131,2	0,000009

Tabela A.1: Composição do ar seco [17].

onde I é a intensidade do feixe atenuado, I_0 é a intensidade inicial, x é o espaço que o feixe percorreu e μ_{ar} é a constante de atenuação do ar. E pode ser calculada como:

$$\mu_{ar} = \rho_{ar} \sum_n (\mu/\rho)_n \omega_n . \quad (\text{A.2})$$

O índice n da equação A.2 representa cada componente do meio, a razão (μ/ρ) é chamada de coeficiente de atenuação de massa, ω_n é a fração em massa do respectivo componente. Considerando somente os principais componentes do ar: nitrogênio (78%), oxigênio (21%) e argônio (1%), a densidade do ar seco à temperatura de 298K e à pressão de $10^5 Pa$, por metro cúbico, pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{10^5}{8,314 \cdot 298} = 40,36 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (\text{A.3})$$

onde n é o número de mols [mol], V o volume total [m^3], P a pressão [Pa], R a constante universal dos gases perfeitos, possui valor de $8,314472 [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$ [15], e T a temperatura dada em K . Assim, os valores de fração em massa de cada componente é $75 : 23 : 1,4$ de $N_2 : O_2 : Ar$, e o valor do coeficiente de atenuação do ar seco pode ser calculado

Para o ar seco:		
Nitrogênio	40,36 x 78% = 31,5mol m-3 x 28g mol-1	=881,5g m-3
Oxigênio	40,36 x 21% = 8,48mol m-3 x 32g mol-1	=271,2g m-3
Argônio	40,36 x 1% = 0,404mol m-3 x 40g mol-1	=16,1g m-3
Total ar seco:	1168,8g m-3 = 1,17kg m-3	

Tabela A.2: Densidade do ar seco [17].

analogamente à equação anteriormente descrita.

$$\begin{aligned}
 \mu_{ar} &= \rho_{ar} \sum_n (\mu/\rho)_n \omega_n \\
 &= 1,1688 \left[\underbrace{(0,744)0,754}_{N_2} + \underbrace{(1,15)0,232}_{O_2} + \underbrace{(11,6)0,0138}_{Ar} \right] \\
 &= 1,154 m^{-1}
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

Então, a cada metro de ar seco o feixe é atenuado em 68,5% , pois $I/I_0 = e^{-1,154} = 0,315$.

A.2 Atenuação do feixe de raios X em ar úmido

Em condições normais, o teor de vapor d'água na atmosfera varia entre 0 a 4 percentual. Então o ar úmido terá 4% de água, e mantendo a relação de 78 – 21 – 1 em concentração, os demais componentes terão: Utilizando os valores de concentração

Nitrogênio	78 x 0,96	=74,88%
Oxigênio	21 x 0,96	=20,16%
Argônio	1 x 0,96	=0,96%
Água		= 4%
Total:	100%	

Tabela A.3: Composição (aproximada)do ar úmido [17].

encontrados acima, temos que a densidade da água em atmosfera úmida é apresentada na tabel A.4. Assim, o valor do coeficiente de atenuação do ar úmido é calculado da seguinte maneira, com valores de fração em massa 74 : 23 : 1,3 de $N_2 : O_2 : Ar$ como resultado

Para o ar úmido (4% água):		
Nitrogênio	$40,36 \times 74,9\% = 30,2 \text{ mol m}^{-3} \times 28 \text{ g mol}^{-1}$	$= 846,2 \text{ g m}^{-3}$
Oxigênio	$40,36 \times 20,2\% = 8,14 \text{ mol m}^{-3} \times 32 \text{ g mol}^{-1}$	$= 260,4 \text{ g m}^{-3}$
Argônio	$40,36 \times 0,96\% = 0,387 \text{ mol m}^{-3} \times 40 \text{ g mol}^{-1}$	$= 15,5 \text{ g m}^{-3}$
Água	$40,36 \times 4\% = 1,61 \text{ mol m}^{-3} \times 18 \text{ g mol}^{-1}$	$= 29,1 \text{ g m}^{-3}$
Total ar seco:	$1151,2 \text{ g m}^{-3} = 1,15 \text{ kg m}^{-3}$	

Tabela A.4: Densidade do ar úmido [17].

anterior:

$$\begin{aligned}
 \mu_{ar} &= \rho_{ar} \sum_n (\mu/\rho)_{N,O,Ar,H_2O} \omega_n \\
 &= 1,1512 \left[\underbrace{(0,744)0,735}_{N_2} + \underbrace{(1,15)(0,2262 + 0,0225)}_{O_2+H_2O} + \underbrace{(11,6)0,0135}_{Ar} \right] \\
 &= 1,139 \text{ m}^{-1}
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

Então, a cada metro de ar úmido o feixe é atenuado em 67,9% , pois $I/I_0 = e^{-1,139} = 0,320$. Como ambos os valores de atenuação foram na margem de 70%, foi de extrema importância que os feixes incidente (espalhado) percorresse o caminho até a amostra (detector) em vácuo.

Apêndice B

Variações nas condições experimentais

Durante o período de experimentação, alguns problemas ocorreram com grande frequência, sendo as principais, perda do alinhamento e queda de intensidade do feixe. Muitas vezes estes fatos só puderam ser reportados devido ao longo período de aquisição dos dados, pois muitas das medidas duravam mais de 20 horas. Portanto despertou-se um interesse em desvendar quais as origens desses problemas, se eram sistemáticos, e se haveria algum modo de saná-los.

B.1 Variação angular do feixe

O primeiro teste realizado teve o intuito de verificar a variação angular do feixe direto. Sendo assim, foi monitorada a posição dos picos de radiação $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, utilizando fendas apenas no detector de modo que as radiações estivessem separadas em ângulo, ver figura B.1.

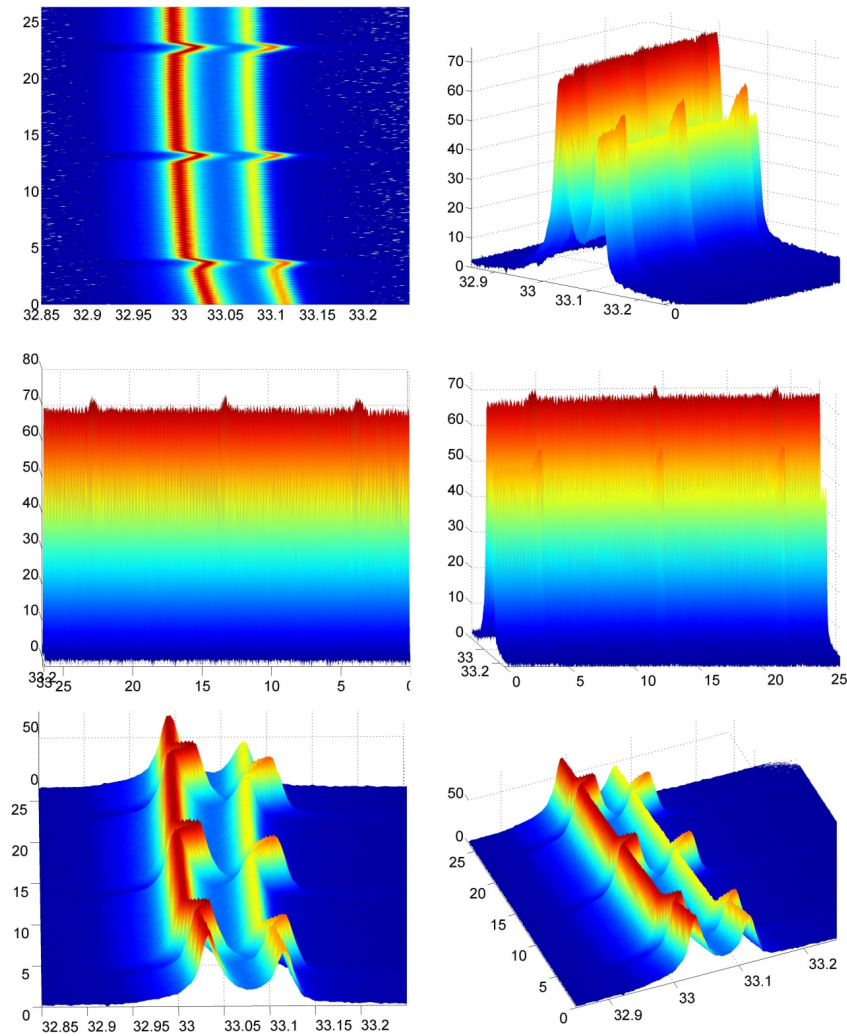


Figura B.1: Diagramas para estudo da variação angular do feixe em diferentes perspectivas.

Após as primeiras cinco horas de teste, o sistema parece estar mais estabilizado, apesar de ainda apresentar um desvio à esquerda, com valores angulares decrescentes. Pois anteriormente a isto, houve variação mais acentuada. Outro distúrbio notável é uma oscilação "curta" e brusca que ocorre a cada cerca de 10 horas. A grande curiosidade é que a posição do pico retorna, praticamente, na mesma posição que ao início desta oscilação. Este pode estar relacionado com a dilatação mecânica da fonte, pois havia uma variação na temperatura de refrigeração, mas foi feito o cálculo, como veremos adiante na seção B.3, e não apresentou valores suficientes.

B.2 Variação da intensidade do feixe

Outra forma de caracterizar o feixe utilizado, foi monitorando sua variação de intensidade diretamente, ou seja, sem amostra e sem a utilização de fendas.

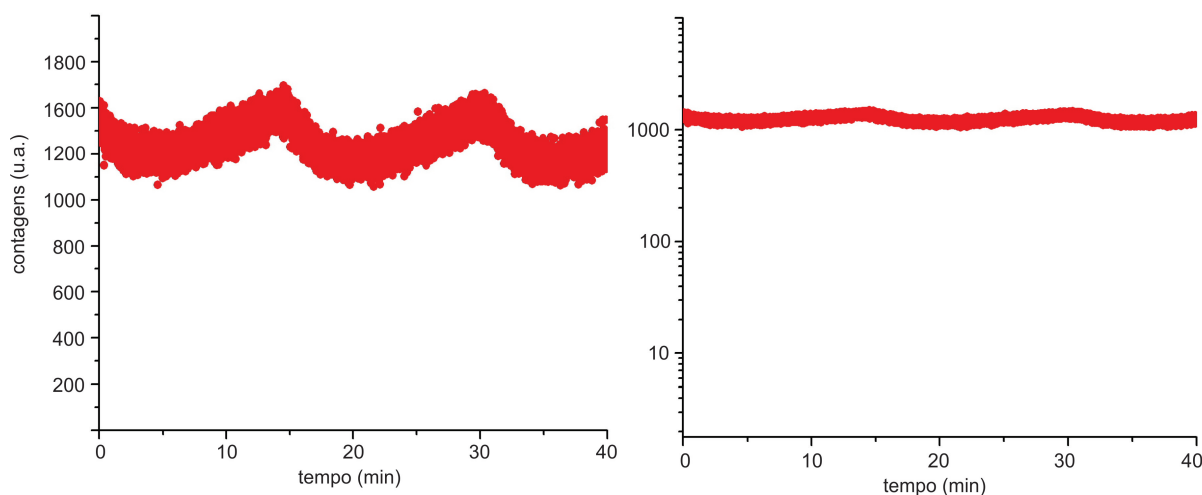


Figura B.2: Variação de intensidade do feixe direto, à esquerda escala normal, à direita logarítmica.

Nota-se claramente uma oscilação na taxa de contagem, com período de 18 minutos e variação cerca de 10%. Porém, medidas de intensidade dos raios X são comumente apresentadas em escala logarítmica, e assim, esta variação não influencia de maneira significativa os resultados. Este período registrado é exatamente o mesmo do ciclo de funcionamento do "chiller" utilizado para refrigeração do gerador de alta tensão. A temperatura da água foi definida para trabalhar em torno de 20°C , havendo uma tolerância de 1°C para acionamento ou desligamento do compressor do "chiller".

B.3 Dilatação mecânica da fonte

Como visto anteriormente, a intensidade do feixe varia com a temperatura do gerador, portanto iremos averiguar se este fato pode ser a causa na mudança angular da direção do feixe, seção B.1. Foi calculada a expansão linear da base por onde a água

circula para refrigerar o tubo de Cu, com uma variação de $2^{\circ}C$ na temperatura.

Varição Linear

Para estimar a dilatação da base do tubo de raios X, foi utilizada a relação clássica

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta \theta \quad (\text{B.1})$$

onde ΔL é a variação do comprimento, L_0 é o comprimento inicial, $\Delta \theta$ é a variação da temperatura e α é o coeficiente de dilatação linear. A base possui $31,7\text{ cm}$, e como não há informações precisas a respeito do material que a compõe, foi utilizado os coeficientes lineares dos três componentes mais prováveis, $\alpha_{Cu} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}C^{-1}$, $\alpha_{Al} = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}C^{-1}$ e $\alpha_{Fe} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}C^{-1}$. Assim temos que

$$\Delta L_{Cu} = 31,7 \cdot 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot 2 = 0,0011\text{ cm}$$

$$\Delta L_{Fe} = 31,7 \cdot 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot 2 = 0,0008\text{ cm}$$

$$\Delta L_{Al} = 31,7 \cdot 2,3 \cdot 10^{-5} \cdot 2 = 0,0015\text{ cm}.$$

Esse valor projetado no sistema fonte-goniômetro, $L = 200\text{ cm}$, gera um desvio de:

$$\tan \theta_{Cu} = \frac{0,0011}{200} \Rightarrow \theta = 1,134''$$

$$\tan \theta_{Fe} = \frac{0,0008}{200} \Rightarrow \theta = 0,825''$$

$$\tan \theta_{Al} = \frac{0,0015}{200} \Rightarrow \theta = 1,547''.$$

E como podemos perceber, os resultados acima mostram que a dilatação sofrida pela base, não é suficiente pra gerar a variação notada na seção B.1.

Referências Bibliográficas

- [1] ALS-NIELSEN, J., MCMORROW, D. - ELEMENTS OF MODERN X-RAYS. 2 EDIÇÃO, ilustrada, integral. John Wiley and Sons, 2011. 1119970156, 9781119970156.
- [2] BROZEL, M. R. and STILLMAN, G. E. (1996). Properties of Gallium Arsenide. IEEE Inspec. ISBN 0-85296-885-X.
- [3] ELLIS, A. B. et al. STUDY OF N-TYPE GALLIUM ARSENIDE-BASED AND GALLIUM PHOSPHIDE-BASED PHOTOELECTROCHEMICAL CELLS - STABILIZATION BY KINETIC CONTROL AND CONVERSION OF OPTICAL ENERGY TO ELECTRICITY. Journal of the American Chemical Society, v. 99, n. 9, p. 2848-2854, 1977 1977. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1977DD30900002 >.
- [4] FAESSLER, A. BEARDEN,JA - X-RAY WAVELENGTHS. Naturwissenschaften, v. 54, n. 4, p. 100, 1967 1967. ISSN 0028-1042. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A19678930000031 >.
- [5] FREITAS, R. O. - DIFRAÇÃO BRAGG-SUPERFÍCIE NO ESTUDO DE SISTEMAS EPITAXIAIS BASEADOS EM PONTOS QUÂNTICOS InAs/GaAs. 2011. 142f. Tese (Doutorado em Física), Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

- [6] FREITAS, R. O. et al. - SYNCHROTRON X-RAY RENNINGER SCANNING FOR STUDYING STRAIN IN INAS/GAAS QUANTUM DOT SYSTEM. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, v. 204, n. 8, p. 2548-2554, Aug 2007. ISSN 0031-8965. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000249065000007 >.
- [7] GORGL, R. et al. ENERGY-DISPERSIVE MEASUREMENT AND COMPARISON OF DIFFERENT SPECTRA FROM DIFFRACTION X-RAY TUBES. *X-Ray Spectrometry*, v. 24, n. 4, p. 157-162, Jul-Aug 1995. ISSN 0049-8246. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1995RJ99200002 >.
- [8] HUBBELL, J. H. CITATION CLASSIC - ATOMIC FORM-FACTORS, INCOHERENT-SCATTERING FUNCTIONS, AND PHOTON SCATTERING CROSS-SECTIONS. *Current Contents/Engineering Technology and Applied Sciences*, n. 2, p. 14-14, Jan 9 1989. ISSN 0011-3395. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1989R442700001 >.
- [9] MORELHAO, S. L. - FUNDAMENTOS DA FÍSICA DE RAIOS X. 1 EDIÇÃO, ilustrada, integral. Ed. Blucher, 2014. ISBN: 9788521207542
- [10] O'MARA, W. C. et al - HANDBOOK OF SEMICONDUCTOR SILICON TECHNOLOGY. William Andrew; 1 edition (January 14, 1990).ISBN-10: 0815512376.ISBN-13: 978-0815512370.
- [11] SALVADORI, M. C. et al. INTERFACE TAILORING FOR ADHESION ENHANCEMENT OF DIAMOND-LIKE CARBON THIN FILMS. *Diamond and Related Materials*, v. 25, p. 8-12, May 2012. ISSN 0925-9635. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000304736900004 >.
- [12] SANDS, D. E. - INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY (2010). Vol. B, ch. 3.1, pp. 404-409 [DOI:10.1107/97809553602060000768].

- [13] SHELEPIN, N. et al. THE WAYS OF SILICON CARBIDE USAGE IN FIELD-EMISSION DEVICES: THE TECHNOLOGICAL ASPECT. 2013 IEEE XXXIII International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO), p. 177-180, 2013 2013. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000325186800040 >.
- [14] SHEPHERD, J. A.; SOBOTKA, S. E.; WILLIAMS, M. B. THIN-FILM NaI(TL) SCINTILLATORS FOR HIGH-RESOLUTION LARGE-AREA IMAGING OF SOFT X-RAYS. Conference on X-Ray Detector Physics and Applications II, 1993, San Diego, Ca. 1993 Jul 13-14. p.109-120.
- [15] TAYLOR, B. N.; COHEN, E. R. RECOMMENDED VALUES OF THE FUNDAMENTAL PHYSICAL CONSTANTS - A STATUS-REPORT. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, v. 95, n. 5, p. 497-523, Sep-Oct 1990. ISSN 1044-677X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1990ET22800001 >.
- [16] ULYANENKOVA, T. et al. CHARACTERIZATION OF SiGe THIN FILMS USING A LABORATORY X-RAY INSTRUMENT. Journal of Applied Crystallography, v. 46, p. 898-902, Aug 2013. ISSN 0021-8898. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000322032300011 >.
- [17] WALLACE, J. M., HOBBS, P. V. Hobbs - ATMOSPHERIC SCIENCE: AN INTRODUCTORY SURVEY - Elsevier. Second Edition, 2006. ISBN 978-0-12-732951-2.