UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Desenvolvimento e aplicação da câmara
topografica de Lang

VICTOR HUGO ETGENS

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Quí-
mica de São Carlos para ob-
tenção do título de MESTRE
em FÍSICA APLICADA

Orientador: Ireno Denicoló

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - São Paulo

1988

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
VICTOR HUGO ETGENS APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI
DADE DE SÃO PAULO, EM 09 DE março DE 1988.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Ireno Denicoló Orientador

Dr. Antonio Ricardo Droher Rodrigues

Dr. Iris C. Linares de Torriani

*Dedico esta dissertação
a Marília e ao meu pai*

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Ireno Denicoló pela orientação segura e dedicada ao longo de todo o trabalho.

Aos professores Dr. José P. Andreeta e Dr. Antonio Caliri pelas valorosas discussões.

A prof. Dr. Cristina Terrile pelo apoio e dedicação demonstrada principalmente nos períodos mais obscuros.

Aos pesquisadores da Telebrás que permitiram a realização de algumas medidas constantes neste trabalho no CPqD-Campinas.

Ao Antonio Carlos Hernandez pelo fornecimento das amostras de TGS utilizadas e pela sua amizade .

Ao Dr. Cesar Cusatis e ao Irineu Mazaro pelo apoio nas medidas realizadas com o difratômetro de duplo eixo.

Aos engenheiros eletrônicos L. F. de Matteo Ferraz e V. Bertucci Neto pelo auxílio na parte eletrônica.

Aos técnicos Geraldo Frigo, Roberto Bueno e Cássio pelo apoio nas diversas partes deste trabalho.

Aos técnicos Claudio, Fukuara e João pelas montagens eletrônicas.

A todos os funcionários da biblioteca, em especial a Ana M. M. da Cunha pela constante amizade e apoio.

Aos professores, funcionários e colegas que contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao Valmor, Itamar e Airton, pela amizade.

A Fatima pela sua amizade e coleguismo.

A Maria do Carmo pela amizade e pelo auxílio na redação

final deste trabalho.

A Carla Cristina pela perseverança e motivação que serviram de ponto inicial para este trabalho.

Ao CNPq pela bolsa fornecida ao longo deste trabalho.

INDICE

RESUMO	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUÇÃO..	3
CAPÍTULO I - TEORIA DE RAIOS X	5
1.1 - Equações de Laue e Bragg	5
1.2 - O início da teoria dinâmica	8
1.3 - Topografia de raios x	9
1.3.1 - Resolução topográfica	14
1.3.2 - Resolução e tempo de exposição.....	17
1.4 - Formação de contraste	20
1.5 - Contraste de defeitos	24
CAPÍTULO II - DESENVOLVIMENTO DE UMA CÂMARA DE LANG	25
CAPÍTULO III - APLICAÇÃO DA TOPOGRAFIA NO ESTUDO DE	
MONOCRISTAIS DE SILÍCIO	34
3.1 - Introdução	34
3.2 - Microdefeitos	35
3.3 - Decoração de defeitos	36
3.3.1 - Decoração de defeitos em silício utili-	
zando cobre	36
3.3.2 - Morfologia dos precipitados de cobre ..	37
3.4 - Análise topográfica de monocristais de	
silício	38
3.5 - Implementação da decoração	43
3.5.1 - Microscopia de infravermelho	44
3.5.2 - Primeiros resultados	45
3.6 - Discussão	51

CAPÍTULO IV - TOPOGRAFIA DE RAIOS X APLICADA AO ESTU-	
DIO DE MONOCRISTAIS DE TGS	53
4.1 - Introdução.....	53
4.2 - Defeitos	54
4.3 - Preparação de amostras e topografias ..	56
4.4 - Conclusões	61
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	63
APÊNDICE I	63
APÊNDICE II	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fig. 1 - Geometria associada a difração de Bragg	7
Fig. 2 - Montagem básica da câmara de Lang	11
Fig. 3 - Arranjo esquemático da topografia por reflexão..	12
Fig. 4 - Arranjo esquemático da topografia por transmis- são	12
Fig. 6 - Projeção topográfica limitada	14
Fig. 8 - Detalhe do feixe incidente sobre a amostra	18
Fig. 9 - Divergência do feixe incidente	21
Fig.10 - Deformação causada por uma camada tensionante ..	22
Fig.11 - Vista frontal da câmara de Lang	28
Fig.12 - Vista lateral da câmara de Lang	29
Fig.13 - Varredura angular no modo transmissão	30
Fig.14- Topografia ilustrando problemas na câmara	31
Fig.15- Goniômetro	31
Fig.16- Sistema de monitoramento	32
Fig.17- Topografias mostrando defeitos devidos ao poli- mento	39
Fig.18- Topografia de um silício com discordâncias	39
Fig.19- Topografia de um silício sem discordâncias	40
Fig.20- Topografia de um silício crescido no IFQSC	41
Fig.21- Ampliação da fig. 16	41
Fig.22- Topografia de um cristal dopado	42
Fig.23- Orientação das amostras decoradas	43
Fig.24- Precipitados de cobre (microscopia de IV)	46
Fig.25- Tamanho dos precipitados em função da profundi- dade	47
Fig.26- Topografia de uma amostra decorada	48

Fig.27- Espectro obtido no difratmetro de duplo cristal	49
Fig.28- Topografia do TGS (cristal 1)	58
Fig.29- Topografia do TGS-não atacada (cristal 2)	58
Fig.30- Topografia do TGS atacado.	59
Fig.31- Topografia do TGS (cristal 3)	61

LISTA DE TABELAS

Tabela I	- Separação do dubleto $K \alpha$ para algumas reflexões no silício	16
Tabela II	- Largura da curva de reflexão devido a largura natural de linha para reflexões no silício	17.
Tabela III	- Critério do contraste gerado em função de $\vec{g} \cdot \vec{H}$	23
Tabela IV	- Reflexões e ângulo de Bragg para radiação $Mo K \alpha$ no TGS	56
Tabela V	- Dados do crescimento dos cristais de TGS estudados	57

RESUMO

Este trabalho trata do estudo de monocristais utilizando difração de raios x. Foi desenvolvida uma câmara topográfica de raios x (câmara de Lang) a qual foi aplicada ao estudo de monocristais de silício e de sulfato de triglicina. No estudo de monocristais de silício, abordou-se detalhadamente a técnica de decoração de defeitos utilizando cobre como agente decorador. Foram analisadas topografias obtidas de ambos os cristais visando uma descrição qualitativa da perfeição cristalina dos mesmos.

ABSTRACT

The purpose of this work is to study single crystals using x-ray diffraction techniques. An x-ray topographic camera (Lang camera) was developed and applied to study silicon and triglicine sulfate single crystals. Copper decoration was used to reveal defects in silicon crystals. The topographies obtained from both crystals were analysed for an qualitative description of their crystalline perfection.

- INTRODUÇÃO-

O uso da difração de raios x para o estudo das características estruturais de monocristais vem intensificando-se nos últimos anos. Isto deve-se principalmente ao desenvolvimento de técnicas de crescimento de monocristais que permitem a obtenção de cristais com elevada perfeição cristalina e a utilização de fontes de raios x de elevada potência (geradores de ânodo rotatório, fontes sincrotron).

O presente trabalho tem por objetivos fundamentais o desenvolvimento de uma câmara topográfica de raios x (de Lang) para o estudo de monocristais e, sua aplicação no estudo de dois monocristais: silício e sulfato de triglicina (TGS). Os atuais métodos de crescimento de monocristais de silício permitem a obtenção de cristais livres de macrodefeitos, tornando particular seu estudo. Se por um lado os cristais de silício podem ser obtidos praticamente perfeitos sob o ponto de vista estrutural, o mesmo não ocorre com a maioria dos cristais. Os cristais de TGS possuem normalmente um grande número de defeitos que são gerados durante o crescimento.

Este trabalho foi sub-dividido da seguinte maneira:

Cap. I - Contém uma visão geral da teoria de raios x, tais como cálculos de resolução e tempo de exposição das topografias, formação de contraste de defeitos cristalinos, etc.

Cap. II - Apresenta detalhes da Câmara de Lang que foi desenvolvida e, aspectos mais relevantes de sua construção.

Cap. III - Partindo da descrição dos defeitos e micro-defeitos característicos à monocristais de silício, são apresentadas e analisadas topografias de cristais de várias

procedências . Abordamos também a técnica de decoração de defeitos utilizando cobre como agente decorador.

Cap. IV - São apresentadas características gerais (defeitos e propriedades) dos cristais de TGS. Em seguida, são apresentadas e analisadas as topografias dos cristais estudados.

Segue-se então a conclusão e sugestões para futuros trabalhos.

- CAPITULO I-

-TEORIA DE RAIOS X-

A descoberta da difração de raios x em cristais por Laue, Frendrich e Knipping em 1912 (1) representou o início dos estudos envolvendo interações entre os raios x e a matéria. Laue (2) sugeriu a possibilidade de se utilizar cristais como grades de difração para os raios x, seguindo a hipótese de que os raios x eram ondas eletromagnéticas de baixo comprimento de onda (λ). Os experimentos poderiam ser então interpretados como provenientes da difração das ondas eletromagnéticas por uma grade de difração.

1.1 - EQUAÇÕES DE LAUE E BRAGG:

Podemos definir uma grade de difração linear como uma linha reta onde o poder de espalhamento é uma função periódica da posição i.e.:

$$\vec{\Psi}(x) = \vec{\Psi}(x + N_1 \cdot \vec{a}_1) \text{ , onde:} \quad (1)$$

Onde: N_1 =inteiro

$\vec{a}_1$ =período da rede.

A incidência de uma onda eletromagnética plana monocromática sobre a grade de difração dará origem a espalhamento em todas as direções, produzido pelos constituintes da rede. Porém, máxima difração ocorrerá apenas nas direções

onde a diferença de caminho entre a onda incidente e difratada corresponder a um número inteiro de comprimento de onda. Isto vincula os vetores de onda incidente $\vec{k}_0$ e $\vec{k}$ da onda difratada através da equação:

$$\vec{a}_1 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = H, \quad (2)$$

Onde: $H = \text{inteiro}$

$$\vec{k}_0 = 1/\lambda \cdot \vec{u}_0$$

$$\vec{k} = 1/\lambda \cdot \vec{u}$$

Os vetores $\vec{u}_0$ e $\vec{u}$ representam as direções de incidência e de difração, respectivamente. No caso tridimensional, o poder de espalhamento passa a ser função de tripla periodicidade, ou seja:

$$\vec{\Psi}(\vec{r}) = \vec{\Psi}(\vec{r} + N_1 \cdot \vec{a}_1 + N_2 \cdot \vec{a}_2 + N_3 \cdot \vec{a}_3) \quad (3)$$

A grade tridimensional apresenta uma rede com parâmetros $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$. A condição para que máxima difração ocorra é que cada componente do vetor de onda satisfaça a equação (2), ou seja:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot (\vec{k}_{HKL} - \vec{k}_0) &= H \\ \vec{a}_2 \cdot (\vec{k}_{HKL} - \vec{k}_0) &= K \\ \vec{a}_3 \cdot (\vec{k}_{HKL} - \vec{k}_0) &= L \end{aligned} \quad (4)$$

As equações (4) são chamadas equações de Laue, podendo serem escritas vetorialmente como:

$$\vec{k}_{HKL} - \vec{k}_0 = \vec{B} \quad (5)$$

Onde: $\vec{B} = \vec{B}_{HKL} = H\vec{b}_1 + K\vec{b}_2 + L\vec{b}_3$, sendo $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$ vetores da rede recíproca. O vetor $\vec{B}$ da rede recíproca está associado com os máximos na difração e, as quantidades H, K e L podem ser interpretados como os índices de Müller da família de planos cristalinos normais a $\vec{B}$. Considerando uma família de planos normais a $\vec{B}$ (fig 1), observamos que a máxima reflexão ocorrerá para valores específicos do vetor de onda incidente. Considerando a igualdade de ambos os lados da equação (5) bem como a geometria associada na fig.(1), ficamos com:

Fig. 1 - Geometria associada com a condição de máxima intensidade na difração de uma onda incidente $\vec{k}_0$ em um cristal (ref.2).

$$2 \cdot \sin \theta_B / \lambda = |\vec{k}_{HKL} - \vec{k}_0|$$

$$1/d_{HKL} = |\vec{B}|$$

Usando (5)

$$1/d_{HKL} = 2 \cdot \sin \theta_B / \lambda$$

(6)

A equação (6) é conhecida como equação de Bragg.

A teoria desenvolvida a partir de então tornou-se conhecida como teoria geométrica se apenas as direções dos feixes são levadas em conta e, teoria cinemática se também são estimadas as intensidades. Esta teoria levava em conta apenas a interação de cada átomo com as ondas primárias (ou refratadas) pelo cristal. A interação de cada átomo com o campo de ondas induzido no cristal pelo espalhamento coletivo de todos os outros átomos e a interação entre as ondas difratadas com as refratadas, particularmente importante quando os cristais estudados são de boa qualidade, são desprezados. Desta forma a teoria cinemática não leva em conta a conservação de energia, desprezando a perda de energia do feixe incidente devido a excitação de novas ondas no cristal.

1.2 - O INÍCIO DA TEORIA DINÂMICA:

Para resolver os problemas apresentados pela teoria cinemática, Darwin(3) propôs uma teoria na qual o espalhamento de várias ondas era interpretado como espalhamento múltiplo. A reflexão dos raios x ocorria com a passagem da onda incidente através dos planos cristalinos sucessivos e sua reflexão múltipla. Darwin obteve então a forma correta para reflexão de um cristal perfeito que espalha não só no ângulo de Bragg mas em um intervalo angular finito.

Após, Edwal (4) considerou a problema do cálculo do índice de refração do meio cristalino, tomando uma analogia com a ótica visível. O cristal foi assumido como sendo constituído

por osciladores localizados nas posições atômicas de rede, que interagem com as ondas eletromagnéticas incidentes. A vibração dos osciladores, o início e a propagação das ondas elementares induzidas por estes em um cristal infinito são investigados como um problema das vibrações próprias de um sistema não forçado. A autoconsistência do sistema é manifesta no fato de cada oscilador vibrar sob ação do campo de ondas formado pela superposição das ondas elementares de todos os demais osciladores. Desta forma, a existência do campo de ondas requer um acoplamento entre os osciladores. A correspondência entre a vibração dos osciladores e o campo de ondas comum formam a condição determinante do índice de refração (n). Na referência (42) encontra-se um excelente trabalho que permite uma visão geral da TD e, para um maior aprofundamento, sugerimos o livro do Azaroff (46).

1.3 - TOPOGRAFIA DE RAIOS X

A topografia de raios x foi inicialmente proposta por Berg (5) em 1931, o qual realizou a primeira topografia de raios x utilizando um cristal amostra de sal. Após posicionar o cristal na condição de Bragg, Berg colocou um filme próximo à superfície do cristal de maneira a gravar o feixe difratado pelo cristal.

A topografia de raios x recebe este nome devido ao fato do feixe de raios x que sofre difração na amostra cristalina apresentar uma estrutura fina, que formará a imagem ou mapa do cristal, após ser gravado em uma emulsão fotográfica.

Barrett(5) em 1945 aprimorou a técnica desenvolvida por

Berg e aplicou-a ao estudo de cristais metálicos. Nesta época porém, apesar dos intensos trabalhos no sentido de se investigar a sub-estrutura cristalina utilizando técnicas de ataque químico, decoraço e microscopia eletrnica de transmisso, pouca atenço foi demonstrada pela tcnica de Berg-Barrett. Apenas em 1957 com o aperfeiçoamento da cmara topogrfica de transmisso por Lang (6) e ao desenvolvimento da cmara de duplo cristal, em 1958 por Bouse (7) foi que as tcnicas de microscopia por difraco de raios x (ou tcnicas topogrficas) passaram a ser amplamente empregadas na anlise de cristais.

A cmara de Lang a mais conhecida e utilizada cmara topogrfica, possuindo sensibilidade para contrastes de orientao (da ordem de 5.10^{-4} radianos) (6) e de extino.

Trs peçs fundamentais fazem parte do equipamento necessrio para a realizao da topografia de um monocristal:

- a) Gerador de raios x.
- b) Cmara de Lang .
- c) Sistema de aquisio de dados (eletrnico ou fotogrfico).

A formao da imagem ocorrer quando houver difraco do feixe monocromtico de raios x incidente na amostra cristalina obedecendo a lei de Bragg, pelos planos cristalinos escolhidos, conforme mostra a figura 2.

Fig. 2- Formação da imagem em uma topografia por transmissão (ref.9).

A divergência horizontal do feixe é limitada pela fenda de saída (D). A divergência deve ser tal que permita ao cristal atuando como monocromador, separar na difração, apenas a radiação característica escolhida. A divergência vertical é controlada através da distância cristal- fonte.

São possíveis duas geometrias para a topografia de raios x: reflexão e transmissão.

a) Reflexão-(geometria de Bragg) - Caracteriza-se pelos feixes incidente e difratado encontrarem-se na mesma face do cristal. Este modo permite a observação da região próxima a superfície do cristal (fig 3). A geometria de Bragg é adequada para o estudo de filmes finos crescidos sobre um substrato ou, para a análise de defeitos induzidos por processos térmicos (análises de superfície).

Fig. 3- Arranjo esquemático da topografia por reflexão (ref.14)

Fig. 4- Arranjo esquemático da topografia por transmissão (ref. 14).

b) Transmissão-(geometria de Laue)- Neste caso, os feixes incidente e difratado encontram-se em faces opostas do cristal.

Este modo permite a observação de defeitos em todo o volume cristalino (fig. 4).

O feixe colimado incide sobre a amostra cristalina e é difratado. A fenda de saída bloqueia o feixe direto e a radiação de fluorescência, permitindo que o feixe difratado atinja a emulsão fotográfica. Caso um defeito ou centro de tensões esteja presente na região banhada pelo feixe de raios x, a interação deste com a distorção local da rede fará com que haja uma variação da intensidade local do feixe difratado, produzindo então um contraste observável na emulsão fotográfica.

A seção topográfica do cristal permite localizar a profundidade na qual encontra-se o defeito. Porém, se desejarmos analisar uma região maior do que a permitida pela seção topográfica, é necessário que translademos a amostra e o filme sincronizadamente, de maneira que os mesmos desloquem-se frente ao feixe incidente. A imagem então obtida, chamada de projeção topográfica, possibilita a visualização da distribuição dos defeitos em toda a amostra cristalina. Porém, perde-se a possibilidade de localizar a profundidade na qual o defeito se encontra(18). Se limitarmos o feixe difratado através de uma fenda de saída de abertura variável, poderemos analisar os defeitos existentes a uma certa profundidade no cristal, sem a influência dos defeitos que se encontram em outras profundidades. Isto se faz necessário quando são indesejáveis os defeitos da superfície cristalina e não é possível eliminá-los.

Fig. 6- Projeção topográfica limitada (ref. 17).

1.3.1 - RESOLUÇÃO TOPOGRAFICA

Os cálculos apresentados a seguir são válidos para os casos de projeção e seção topográficas (9).

1.3.1-a RESOLUÇÃO VERTICAL

Nas topografias obedecendo a geometria de Laue (transmissão), os planos cristalinos difratantes são essencialmente verticais, não existindo praticamente difração na direção vertical. A resolução é dada então por:

$$Z = L \cdot V / D \quad \text{onde:} \quad (7)$$

$$1/Z = \text{resolução}$$

$$L = \text{distância cristal-filme}$$

$$V = \text{altura projetada da fonte}$$

$$D = \text{distância cristal-filme}$$

Fig. 7- Geometria do feixe na direção vertical (ref.9).

1.3.1-b RESOLUÇÃO HORIZONTAL

Entre os fatores associados à resolução horizontal, os mais significantes são:

a) Difração simultânea do duplete $K \alpha$: Normalmente, em experimentos que necessitam o uso de radiação aproximadamente monocromática, usa-se a difração da linha característica $K \alpha$ devido a sua grande intensidade. Porém, a linha $K \alpha$ é uma linha que apresenta uma estrutura fina, sendo formada por um duplete no qual uma das linhas ($K \alpha_2$) tem a metade da intensidade da outra ($K \alpha_1$). É necessária a separação deste duplete, no caso das topografias, sob pena da formação de duas imagens na emulsão fotográfica, o que acarreta na perda de resolução. A separação do duplete é feita utilizando-se o cristal amostra como monocromador e tornando a fenda de saída suficientemente estreita, de maneira a controlar a divergência angular do feixe. Se a separação do duplete estiver ocorrendo, a varredura angular próxima a θ_B mostrará dois picos correspondentes a $K \alpha_1$ e $K \alpha_2$ (ver fig13, pg.30).

TABELA I

Separação angular do duplete K α para algumas reflexões no silício (ref. 9).

			Planos de reflexão					
			(111)		(220)		(440)	
			$\Delta\theta(\text{rad})$	$\Delta x(\mu\text{m})$	$\Delta\theta(\text{rad})$	$\Delta x(\mu\text{m})$	$\Delta\theta(\text{rad})$	$\Delta x(\mu\text{m})$
Linha	$\lambda(\text{\AA})$	$\Delta\lambda_{\alpha_1\alpha_2}$						
Mo K α	0,71	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	7	$1,1 \cdot 10^{-3}$	11	$2,4 \cdot 10^{-3}$	24
Cu K α	1,54	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	6	$1,2 \cdot 10^{-4}$	12	$3,3 \cdot 10^{-3}$	33

b) Largura natural de linha: É um fator limitante para a resolução topográfica e, é impossível contornar o problema usando fontes convencionais de raios x. A emissão de raios x nestas fontes é de baixa intensidade, não permitindo o uso de monocromadores eficientes. Isto só é possível com fontes de alta potência (como ânodo rotatório e sincrotron).

A diferenciação da eq. 6 leva-nos a:

$$\Delta\theta = \tan \theta_s \cdot \Delta\lambda/\lambda \quad (8)$$

Esta equação permite que para um dado $\Delta\lambda/\lambda$, seja calculada a largura da curva de reflexão devido a largura natural da linha característica. A tabela II apresenta valores de $\Delta\lambda/\lambda$ (K α) para as radiações de Cu e Ag e as correspondentes larguras da curva de reflexão para algumas reflexões no silício.

TABELA II

Largura da curva de reflexão devido a largura natural de linha, para algumas reflexões no silício (ref 9).

	Cu K α			Ag K α		
Reflexão	$\Delta\lambda/\lambda = 4.10^{-4}$			$\Delta\lambda/\lambda = 5.10^{-4}$		
	θ	$\Delta\theta_{\alpha_1}(\text{rad})$	$\Delta x(\mu\text{m})$	θ	$\Delta\theta_{\alpha_1}(\text{rad})$	$\Delta x(\mu\text{m})$
(220)	23,6	$1,7.10^{-4}$	1,7	8,4	$7,3.10^{-5}$	0,7
(111)	14,2	$1,0.10^{-4}$	1,0	5,1	$4,5.10^{-5}$	0,4
(440)	53,4	$5,3.10^{-4}$	5,3	16,9	$1,5.10^{-4}$	1,5

* Δx fornece a perda de resolução que a largura natural de linha acarreta na imagem final, para distância amostra-filme de 10 mm.

1.3.3- RESOLUÇÃO E TEMPO DE EXPOSIÇÃO (ϕ):

As condições de alta resolução e baixo tempo de exposição são concorrentes, no caso de análises topográficas. Pode-se, no entanto, otimizar o sistema, compensando de maneira adequada as duas variáveis. Isto é importante devido ao alto tempo de exposição que uma topografia necessita em um gerador convencional (potência de 1 KW), que é de 20 a 50 horas, dependendo do cristal e de seu tamanho. Os cálculos apresentados a seguir, fornecem uma visão dos vários fatores a serem levados

em conta.

Considerando um feixe de raios x de largura H e altura V incidente sobre uma amostra cristalina como mostra a fig. 8. A intensidade dI correspondente a uma pequena área dx. dy do feixe incidente, será dada pela equação (8).

$$dI = P / (HL^2V) dx dy \quad (8)$$

onde: P = potência total da fonte

H = largura horizontal do feixe

V = altura do feixe

L = distância amostra-fonte

Fig. 8 - Esquema detalhado do feixe incidente na amostra, para a geometria de Lang (ref. 9).

Integrando a eq. (8), ficamos com:

$$I = \int_{-v/2}^{+v/2} dy \int_{x_1}^{x_2} dx \quad P / HL \quad v$$

$$I = P / HL \int_{x_1}^{x_2} dx = P (x_2 - x_1) / HL \quad (9)$$

Definindo então a fração do feixe incidente $\Delta\theta$ que o cristal difratará:

$$(x_2 - x_1) / L = \Delta\theta \quad (10)$$

$\Delta\theta$ = aceitância do cristal para difração.

$$I = P \Delta\theta / HL \quad (11)$$

Uma vez que o tempo de exposição de uma chapa fotográfica é função inversa da intensidade do feixe incidente, temos que:

$$t_0 = H L / (\Delta\theta P) \quad (12)$$

Isto vale para seção topográfica.

Para o caso da projeção topográfica, onde a amostra e filme são movimentados, ficamos com:

$$t = t_0 R \cos\theta / M \quad (13)$$

onde: R = distância transladada do cristal

M = largura da fenda de saída.

Para aproveitar toda a largura do feixe incidente sobre a amostra, devemos fazer com que M seja igual a H. Fazendo isso, a condição para que ocorra a separação entre $K \alpha_1$ e $K \alpha_2$ passa a ser, desprezando a distância entre a fenda de saída e a amostra:

$$H = M < L \cdot \Delta\theta (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (14)$$

Nos tubos de raios x convencionais, o foco ponto para uma inclinação de 6 graus do colimador, apresenta um tamanho de (0,4x0,4) mmz. Desta forma, tomando H como 0,4 mm., para a reflexão (111) do silício (ver tab. I), temos que L deve ser maior que 570 mm..

1.4 - FORMAÇÃO DO CONTRASTE

Em uma topografia, as discordâncias são observadas no filme como imagens escuras sobre um fundo cinza. Este contraste pode ser explicado se observarmos as duas regiões cristalinas distintamente: uma do cristal perfeito que difrata dinamicamente e outra, a região de imperfeições que assemelha-se a um cristal mosaico e difrata cinematicamente. A divergência do feixe incidente é da ordem de $1,2 \cdot 10^{-3}$ radianos. Um cristal quase perfeito seleciona, na difração apenas alguns segundos de arco (11) (fig. 9).

Fig. 9 - Ilustração da divergência do feixe incidente sobre a amostra e largura do mesmo que o cristal perfeito difrata (área sombreada) (ref. 11).

Um cristal livre de defeitos produzirá no filme, uma imagem cinza uniforme. Em um cristal imperfeito, a deformação dos planos cristalinos circundantes ao mesmo, promoverá a difração de uma largura maior do feixe incidente. Isso produzirá uma imagem mais escura destas regiões. Uma análise simples como esta, não pode ser usada para explicar fenômenos mais complicados, como o contraste branco e preto. Estes requerem um maior conhecimento da teoria dinâmica (12).

A teoria cinemática assume que os feixes incidente e difratado não interagem, somente sofrem o fenômeno físico da absorção, expressa pela equação (13).

$$I = I_0 \exp (-\mu \cdot t) \quad (13)$$

Onde: I_0 = intensidade inicial do feixe

I = intensidade final

μ = coeficiente de absorção linear da amostra

t = espessura da amostra

Esta equação é válida para os feixes cinemáticos existentes no cristal, indicando que os raios x apresentam uma baixa penetração nos materiais devido ao decaimento exponencial da intensidade do feixe transmitido.

Bormann (13) observou que para cristais com baixa densidade de defeitos, o feixe dinâmico é transmitido através de cristais espessos ($\mu t = 20$), onde pela eq.(15) o feixe cinemático seria extinto devido a absorção. Este fenômeno ficou conhecido como transmissão anômala ou, efeito Bormann.

Pening e Polder (14) descreveram as trajetórias deste modo de baixa absorção, como um fluxo de energia ao longo dos planos (hkl) normais a superfície da amostra, como é mostrado na fig. (10).

Fig. 10- Ilustração da deformação causada por uma camada tensionante depositada sobre um substrato (ref. 11).

Ao chegar a superfície de saída do cristal, o feixe

transmitido anormalmente separa-se em uma componente difratada (D) e uma componente direta (FD). No caso de amostras perfeitas, a intensidade das duas componentes é igual e a imagem será cinza uniforme .

Quando uma camada tensionante é depositada sobre um substrato perfeito , as tensões locais da rede produzirão uma diferença de intensidade entre os dois feixes . Aparecerão listas escuras e claras correspondentes as regiões B e A da cristal (fig. 10), respectivamente.

O contraste branco e preto dependerá da curvatura local do substrato e da direção do vetor de difração $\vec{g}$. O vetor tensionamento $\vec{H}^*$ é definido como sendo normal a borda da camada depositada com sentido para fora da mesma (fig. 10). Analisando a interação entre $\vec{g}$, $\vec{H}^*$ e o contraste resultante, podemos obter dados importantes sobre a forma do tensionamento de um cristal.

A tab. III resume a aplicação das relações de contraste em camadas tensionantes (filmes finos) em um substrato (critério $\vec{g} \cdot \vec{H}^*$).

TABELA III

Critérios de contraste gerado como função de $\vec{g} \cdot \vec{H}^*$ (ref.11).

	contraste no filme	tensionamento
$\vec{g} \cdot \vec{H}^* > 0$	escuro	compressivo
$\vec{g} \cdot \vec{H}^* < 0$	claro	compressivo
$\vec{g} \cdot \vec{H}^* > 0$	claro	distensivo
$\vec{g} \cdot \vec{H}^* < 0$	escuro	distensivo

* - $\vec{H}^*$ não é vetor da rede recíproca.

1.5 - CONTRASTE DE DEFEITOS

As distorções na rede cristalina associadas a discordâncias apresentam seu caráter direcional descrito pelo vetor de Burgers ($\vec{b}$) e pela direção da linha de discordâncias ($\vec{u}$).

O mecanismo de interação entre as discordâncias e o feixe de raios x é o mesmo que no caso das camadas tensionantes, descrito no parágrafo anterior.

O tensionamento anisotrópico dos planos cristalinos circundantes à linha de discordância, é responsável pelo contraste observado. A intensidade local do feixe difratado dependerá da orientação dos vetores $\vec{b}$ e $\vec{u}$ da discordância e do vetor de difração $\vec{g}$, para a reflexão escolhida (11). A condição de mínimo contraste para discordâncias em cunha é que $\vec{b} \cdot \vec{g} = 0$ (15).

CAPITULO II

- DESENVOLVIMENTO DE UMA CAMARA DE LANG -

Como já foi mencionado, a câmara de Lang é a mais conhecida e utilizada técnica topográfica de raios x. Mesmo não possuindo a elevada resolução da microscopia eletrônica, a topografia de raios x, em particular a câmara de Lang, é um instrumento fundamental para avaliar a qualidade cristalina de monocristais. Algumas de suas aplicações são: na caracterização de processos de crescimento de cristais (1a); no estudo de processos mecânicos que envolvem tensionamento da rede em monocristais (1a); no controle de qualidade da fabricação de dispositivos eletrônicos (1a); etc.

A seguir abordaremos detalhadamente as partes componentes da câmara de Lang. No apêndice II encontram-se os esquemas detalhados de construção da câmara desenvolvida em nosso trabalho. As vistas lateral e frontal são encontradas nas figuras (11) e (12).

A câmara de Lang é formada basicamente pelas seguintes partes:

- a- sistema de colimação;
- b- mesa divisora;
- c-sistema de translação da amostra e filme;
- d- goniômetro;
- e- porta-filmes e fendas.

a) Mesa divisora:

A mesa divisora permite posicionar angularmente a amostra frente ao feixe incidente, de maneira que a mesma encontre-se satisfazendo a condição de Bragg para a reflexão escolhida. É necessário uma mesa divisora que apresente uma boa precisão angular, de maneira a permitir a separação entre $K \alpha_1$ e $K \alpha_2$. Construiu-se uma mesa divisora mecânica que apresenta menor divisão de escala de 2,9 segundos de arco, adequada para as necessidades acima descritas.

b) Sistema de colimação:

A partir dos cálculos apresentados na seção 1.3, optamos pelo uso de um colimador de 100 cm., que permite uma divergência adequada do feixe incidente para a maior parte dos experimentos.

Visando atenuar o efeito da absorção do ar, foi feito um sistema de bombeamento do ar de dentro do colimador, permitindo que se trabalhe com pressões de 10^{-2} Torr. Este procedimento é justificado uma vez que a absorção do feixe pelo ar é maior, na medida em que aumenta o comprimento de onda da radiação incidente. A fenda de saída do colimador possui abertura fixa sendo que o porta fendas permite facilmente a sua troca. Isto é necessário para adequar a abertura da mesma as necessidades do experimento que deseja-se realizar. Foram confeccionadas várias fendas usando chumbo, com aberturas de 0,1 a 0,6 mm.

A fig. (13) mostra a varredura angular efetuada com a câmara desenvolvida, na reflexão (440) do silício, usando radiação $Mo K \alpha$. O cristal amostra utilizado foi um silício FZ (ver capt III) livre de discordâncias.

O colidor apresenta internamente um revestimento de

chumbo para impedir o vazamento de radiação para o ambiente.

c) Sistema de translação:

Sobre o sistema de deslocamento linear vão posicionados cristal e filme. É necessário que o sistema tenha uma boa estabilidade, não permitindo rotações indesejáveis perpendicularmente a direção de movimento, que possam tirar o cristal da condição de Bragg durante a translação. Outro fator importante que deve ser observado é que o sistema de translação permita a análise de cristais com diâmetros grandes (o sistema construído permite uma translação de 100 mm.).

O sistema desenvolvido apresenta uma base ("carrinho") apoiada por rolamentos lineares, sobre eixos retificados. A translação do carrinho é realizada por um motor de passo (49 passos por volta) acoplado a um sistema usando um eixo sem-fim (com rosca de 26 linhas por polegada). Para eliminar a folga existente entre o eixo sem-fim e o carrinho, foi utilizado inicialmente um sistema de tração utilizando molas. Porém, as topografias obtidas apresentavam listas verticais (fig. 14) características de problemas de uniformidade no deslocamento. O mesmo foi eliminado com a adoção de um sistema de tração por força constante (peso).

O motor de passo é acoplado a um circuito eletrônico que permite o ajuste de sua velocidade.

d) Goniômetro

Foi usado um goniômetro com um único eixo que possibilita o alinhamento dos planos cristalinos, com o feixe incidente (fig. 15). Isto simplificou muito o problema da construção e precisão do goniômetro.

Fig. 11- Vista frontal da câmara de Lang.

Fig. 12 - Vista lateral da câmara de Lang.

Fig. 13 - Varredura angular obtida na câmara de Lang no modo transmissão, na reflexão 440 do silício, usando radiação Mo K α .

Fig. 14 - Topografia de um cristal de silício livre de discordâncias (FZ) na reflexão 220 , Mo K α_1 .

Fig. 15 - Goniômetro para ajuste entre os planos cristalinos e o feixe difratado.

e) Porta filmes e fendas:

O porta filmes desenvolvido permite o monitoramento da

intensidade do feixe difratado pelo cristal, mesmo durante a realização do experimento. O processo de carregar e retirar o filme é efetuado com grande simplicidade.

A fenda de saída (fig. 11) é ajustada através de 3 micrômetros, que lhe conferem ampla liberdade para o posicionamento adequado bem como para a realização de projeções topográficas limitadas.

O cristal é preso no porta amostra através de um material adesivo (dependendo do tipo de cristal, usa-se cola ou cera de abelha derretida). Este é fixado no goniômetro.

A detecção do feixe difratado é feita usando um cristal de Na I (iodeto de sódio) dopado com tálio, acoplado a uma fotomultiplicadora. A figura 16 mostra o sistema de monitoramento utilizado.

Fig. 16 - Esquema em bloco do sistema de detecção do feixe de raios X.

A resolução final da câmara de Lang pode chegar, em condições ideais, a 2 micrometros (μ). Esta resolução final depende, no entanto, do filme utilizado para a gravação do topograma. Utilizamos em nosso trabalho, um filme de alta resolução da AGFA (Struturix D-2), com tamanho médio de grãos de 0,23 micrometros. A revelação foi efetuada usando apenas um dos lados da emulsão no filme, sendo o outro coberto por uma fita adesiva para impedir sua revelação. Isto é necessário para que não ocorra dupla imagem, uma vez que os raios x incidem com inclinação sobre o filme. Os filmes de alta resolução apresentam o inconveniente de aumentarem o tempo de exposição.

Em algumas topografias, foi utilizada a emulsão nuclear da ILFORD, L-4. Esta, tem tamanho médio de grão de 0,14 micrometros e espessura de emulsão de 50 micrometros. A emulsão nuclear apresenta uma alta densidade, o que torna seu tempo de exposição menor do que o necessário para o filme da AGFA. Porém, seu custo elevado e a demora do processo de revelação tornam seu uso restrito.

O processo e a composição dos produtos necessários para revelar a emulsão nuclear são fornecidos no apêndice I.

-CAPITULO III-

-APLICAÇÃO DA TOPOGRAFIA NA ESTUDO DE MONOCRISTAIS DE SILÍCIO-

3.1 - INTRODUÇÃO

O silício tem sido, provavelmente, o material mais estudado nos últimos quarenta anos. O desenvolvimento e sucesso da indústria eletrônica encontra-se profundamente ligado ao silício. O aperfeiçoamento das técnicas de crescimento de silício monocristalino permite que sejam obtidos cristais com elevada perfeição cristalina, livre de macrodefeitos (discordâncias). Porém, grande quantidade de defeitos pontuais (vacâncias, átomos intersticiais, etc.) ainda são gerados durante o crescimento.

Os microdefeitos (MD), que são defeitos pontuais em equilíbrio térmico (25), foram observados tanto em cristais crescidos por zona flutuante (FZ), como por Czockralski (CZ) (20). Formam encontrados microdefeitos de tamanhos e origens diferentes: MD-A, MD-B, MD-C e MD-D, os quais serão descritos de maneira detalhada no próximo item. A origem, estrutura e influência destes defeitos nas propriedades do silício não foram ainda totalmente esclarecidas. Recentemente, impurezas contaminantes como carbono e oxigênio, vem recebendo atenção como possíveis interagentes e/ou formadoras de MD (26).

A observação dos MD utilizando topografia de raios x só é possível quando os mesmos são decorados por impurezas metálicas. Isto porque os MD não produzem deformação suficiente na rede cristalina que gere contraste para sua observação

através das topografias realizadas com câmara de Lang.

3.2- MICRODEFEITOS:

A existência de pequenos defeitos (microdefeitos), em monocristais livres de discordâncias, foi relatada por Plaskett (24) em 1965. Normalmente, estes defeitos encontram-se distribuídos em forma espiral ao longo da direção de crescimento do cristal.

Durante o crescimento, a região da interface líquido-sólido apresenta uma certa concentração de vacâncias e átomos intersticiais. A medida em que o cristal "puxado", a região que se afasta da interface sofre uma redução de temperatura. Isto provoca a supersaturação local das vacâncias e intersticiais e consequentemente, sua precipitação. Os defeitos então formados foram chamados de microdefeitos (25). Os MD são classificados de acordo com seu tamanho e origens como:

MD-A- são anéis de discordâncias de natureza intersticial, com tamanho variando de 0,5 a 50 μm (26);

MD-B- Sua estrutura permanece motivo de estudo. Sabe-se que geram campos de tensão na rede do tipo vacância (21). Estes, são bem menores que os MD-A, com tamanho de 50 a 80 nanômetros.

Recentemente, foram descobertos mais dois tipos de MD: MD-C e MD-D. Estes são menores que os anteriores e encontram-se, ao que tudo indica, distribuídos uniformemente em todo o cristal (28).

A formação dos MD está relacionada com a velocidade de crescimento do cristal e, com a concentração de impurezas no

fundente ("melt").

3.3- DECORAÇÃO DE DEFEITOS:

A decoração de defeitos tem o objetivo de tornar visível o defeito que se pretende estudar usando uma determinada técnica de observação. A mesma foi iniciada quando observou-se a capacidade que as discordâncias apresentam em favorecer a precipitação de impurezas, ao longo delas (25).

A decoração é realizada normalmente, difundindo-se uma impureza específica no cristal, a alta temperatura. Em seguida, realiza-se um rápido resfriamento da amostra. O resfriamento provoca a precipitação das impurezas ao longo das discordâncias ou dos defeitos. São relatadas decoração de discordâncias em halogenetos de prata, halogenetos alcalinos (28), silício (29), etc. No caso do silício, os agentes decoradores normalmente utilizados são o lítio e o cobre (30). Após a difusão de lítio ou cobre (amostras decoradas), pode-se utilizar a topografia de raios x e a microscopia de infravermelho (IV) para a observação de discordâncias, precipitados de carbono (30) e oxigênio (31) e microdefeitos (32).

3.3.1- DECORAÇÃO DE DEFEITOS EM SILÍCIO UTILIZANDO COBRE:

O cobre é um importante agente decorador no silício, principalmente devido ao seu elevado coeficiente de difusão ($D_0 = 0,0047 \exp(-043 \text{ eV/KT}) \text{ cm}^2/\text{s.}$) (33). O cobre é também uma impureza contaminante importante, encontrada mesmo em

monocristais de silício ultrapuros. Sua presença causa profundos efeitos estruturais e elétricos nas propriedades do Si (34).

Na decoração, o cobre é difundido na amostra cristalina em temperaturas entre 800 e 1300 C, por tempos de trinta minutos a cinco horas, sendo então realizando um rápido resfriamento da amostra (em torno de 100 C/s). Isto provoca a supersaturação e precipitação do cobre. Esta precipitação é profundamente influenciada pela matriz cristalina, sendo que a nucleação ocorre preferencialmente nos defeitos cristalinos.

O defeito é transformado pela atmosfera de impureza metálica criada ao seu redor (25). Se for conhecida previamente a interação existente entre o cobre e os vários tipos de defeitos pode-se avaliar a densidade e a região onde encontram-se os mesmos na amostra cristalina.

Além de discordâncias, Fiermans (31) observou que os precipitados de carbono e oxigênio servem como centros nucleadores para o cobre. O cobre prende-se provavelmente a centros Si O₂ e Si C. Petroff (32) descobriu que o cobre nucleia nos diversos tipos de MD. Isto gera o contraste de tensão necessária para sua observação usando topografia de raios x.

3.3.2- MORFOLOGIA DOS PRECIPITADOS DE COBRE:

O cobre apresenta na rede cristalina do silício, precipitados com formas bem definidas e constantes, ao longo de certas direções cristalográficas. Basicamente, formam-se agulhas ao longo das direções $\langle 110 \rangle$. Estas apresentam-se isoladas ou, formando estruturas complexas com várias agulhas centradas,

conhecidas como "rosetas". Os precipitados crescem igualmente ao longo das seis possíveis direções $\langle 110 \rangle$ (20). As agulhas podem apresentar comprimentos de 1 a 100 micrometros e são compostas por pequenas partículas esferóides quando visualizadas através da microscopia eletrônica (35). O tamanho das "rosetas" é aparentemente influenciado pela quantidade de cobre difundido e pelo tempo e temperatura de difusão.

3.4 - ANÁLISE TOPOGRÁFICA DE MONOCRISTAIS DE SILÍCIO

Estudou-se amostras de várias procedências, crescidas pelos métodos CZ e FZ, livres ou não de macrodefeitos (discordâncias). O silício cristaliza com a mesma rede do diamante, apresentando parâmetro de rede $a = 5,43 \text{ \AA}$ (a 25 °C) (25).

Para a preparação das amostras, primeiro foi feita a orientação e corte na direção escolhida, ficando as mesmas com espessura não superior a 2 mm. Após, foi feito um polimento mecânico fino em ambas as faces, seguido por um ataque químico. O ataque químico é necessário para a remoção da camada tensionada formada pelo polimento mecânico. A solução de ataque utilizada foi uma mistura de ácido acético (CH_3COOH), ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO_3), na proporção respectiva de 15:3:5.

As figs. 17 (a e b) mostram duas topografias da mesma amostra de silício, FZ livre de discordâncias, antes e após o ataque químico. Podemos visualizar o grande número de defeitos causados na superfície da amostra pelo polimento mecânico (a); removidos após o ataque químico (b). As tensões (maior intensidade de raios x) aparecem como regiões claras (contraste negativo).

Fig. 17- Topografias feitas na reflexão 220, Mo K α ,após polimento mecânico(a) e após ataque químico(b) .

Na fig. 18, mostramos a topografia de uma amostra de silício crescida na direção $\langle 100 \rangle$, pelo método CZ, na Escola Politécnica - USP- São Paulo. A lâmina foi cortada na direção perpendicular a direção de crescimento. Pode ser observada uma grande densidade de discordâncias em toda a amostra.

Fig. 18- Topografia feita na reflexão 111, com radiação Mo K α de uma amostra CZ com discordâncias (contr. negativo).

As discordâncias (regiões de maior intensidade de raios x) aparecem como linhas claras (contraste negativo).

A fig. 19 é a topografia de um cristal FZ, crescido na Polônia, livre de discordâncias segundo o fabricante. Não é observável nenhum macrodefeito na amostra.

Fig. 19 - Topografia na reflexão 220, radiação Mo K α_1 , de um cristal livre de discordâncias (FZ).

Já a fig. 20 é a topografia de um cristal de silício, crescida pelo método CZ no Grupo de Física dos Cristais- USP- São Carlos. Pode-se observar um grande número de discordâncias geradas durante o crescimento. A máquina de crescimento usada é semelhante a da Escola Politécnica (fig. 18). A maior densidade de defeitos parece concentrar-se nas bordas do cristal. No centro, existem duas regiões com menor densidade de defeitos, acima e abaixo da região central. A fig. 21 mostra uma ampliação da fig. 20 (região A) feita no microscópio.

Fig. 20 - Topografia na reflexão 220. Mo K α_1 , de um cristal crescido por CZ. Filme: emulsão nuclear (contraste negativo).

Fig. 21 - Ampliação da região A da topografia fig. 16 (contraste positivo).

A fig. 22 mostra um bom exemplo do contraste claro e escuro mencionado na seção de 1.4. É a topografia de um silício fornecido pela SID- Informática, no qual podemos ver campos locais de tensões associados provavelmente a difusão de dopantes (a lâmina sofreu processo para fabricação de dispositivos) (10). O cristal inicial foi fornecido pela Siltec, livre de discordâncias.

Fig. 22- Topografia feita na reflexão 220, Mo K α , de uma amostra que sofreu difusão de dopantes. Filme: Emulsão nuclear (contraste negativo).

3.5 - IMPLEMENTAÇÃO DA DECORAÇÃO:

Com o objetivo de implementar a decoração de defeitos, tornando possível a topografia de raios x (Lang) a visualização de microdefeitos, realizou-se um estudo preliminar sobre a mesma. Foi estudada a influência das variáveis: temperatura, tempo de difusão e quantidade de cobre depositada na superfície da amostra na precipitação do cobre, visando a familiarização com as técnicas de decoração.

O silício que foi utilizado em nosso estudo foi crescido por FZ, livre de discordâncias, procedente da Polônia, com resistividade inicial de $150 \Omega \text{ cm}$, crescido na direção $\langle 100 \rangle$. Para o estudo, foram cortadas amostras quadradas com 12 mm de lado e espessura de 1 mm e em seguida, foram lapidadas (acabamento grosso) (fig 23).

Fig. 23- Orientação das amostras usadas na decoração.

A deposição de cobre metálico sobre as amostras foi realizada em uma evaporadora Balzers. Foram depositadas camadas com espessuras de $50 \text{ \AA}$ a 0,5 micrometros. A difusão foi feita

em um forno com estabilidade térmica de dois graus (a 900 C), trabalhando com atmosfera de argônio em fluxo. Foram utilizadas temperaturas de difusão de 800, 900 e 1000 C e, tempos de difusão de uma a três horas. As amostras foram resfriadas ao ar ou colocadas sobre uma superfície fria.

3.5.1- MICROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV):

A microscopia de IV é um exame rotineiro empregado na análise de materiais transparentes ou semi-transparentes a radiações de comprimento de onda IV. Em nosso trabalho, a microscopia de IV foi empregada para determinar o tamanho e as formas dos precipitados de cobre. O microscópio de IV que utilizamos foi gentilmente cedido para o nosso estudo pelo CPqD da Telebrás (Campinas). O mesmo funciona de maneira análoga a um microscópio ótico comum, operando no modo transmissão. A imagem é processada em um Vidicon sendo então observada em uma tela de TV. As fotografias que obtivemos foram tiradas diretamente da tela da TV.

Antes de serem observadas na microscopia de IV, as amostras foram submetidas a um polimento fino (grau espelho) para diminuir os efeitos de espalhamento da radiação pela superfície da amostra. Isto melhorou a qualidade final da imagem.

Após foram realizadas medidas da resistividade das amostras utilizando um resistivímetro de quatro pontas (também pertencente ao CPqD-Telebrás), visando investigar a possível relação existente entre os precipitados (tamanho e número) e a resistividade.

As amostras que foram para a topografia de raios x

sofreram um desbaste químico, com a solução descrita na seção 2.3 .

3.5.2- PRIMEIROS RESULTADOS:

Através da microscopia de IV, obtivemos dados como: forma e tamanho dos precipitados, e distribuição em profundidade na amostra.

a) Forma dos precipitados: conforme descrito na literatura (29), os precipitados de cobre apresentam-se como agulhas ao longo das direções $\langle 110 \rangle$. Observamos o aparecimento da estrutura chamada "roseta" (fig. 24). Em algumas amostras, foi observado um alargamento das agulhas e a formação de precipitados de cobre sem forma definida.

b) Tamanho dos precipitados: mediu-se o comprimento e o alargamento das agulhas. Foi observado comprimentos de décimos de micrometros a 300 micrometros. Algumas amostras revelaram a existência de dois tipos de precipitados, a uma mesma profundidade na amostra: um de tamanho grande, com as agulhas finas e o outro pequeno, tendendo a forma esférica. Isto deve-se, provavelmente, a existência dos MD-A (grandes) e MD-B (pequenos) (32).

Fig. 24- Foto dos precipitados de cobre no silício, obtida por microscopia de infravermelho.

c) Distribuição em profundidade na amostra: esta análise foi possível graças ao microscópio de IV possuir um ajuste de foco muito sensível a profundidade. Observamos que o tamanho dos precipitados dependem da profundidade em que são observados na amostra. Os maiores precipitados concentram-se no centro da amostra e os menores na periferia (fig. 25).

A resistividade elétrica medida, ficou com seus valores entre 27 e 150 Ω .cm, dependendo da amostra. Nenhuma correlação entre os valores medidos e a forma e número dos precipitados foi observada.

Fig. 25- Distribuição do tamanho dos precipitados de cobre em função da profundidade, na amostra.

A fig. 26 mostra a topografia de uma amostra decorada, na qual foi depositada uma camada inicial de $0,2 \mu\text{m}$ de cobre e, sofreu difusão por duas horas a 1000°C . Podemos observar uma distribuição circular dos precipitados na borda do cristal. Tal distribuição encontra-se descrita na literatura citada, como relacionada com os MD-A e MD-B. As discordâncias originadas na borda do cristal, encontram-se fortemente decoradas pelo cobre.

Fig. 26 - Topografia de uma amostra decorada, na reflexão 220, usando radiação $\text{Mo K } \alpha_1$ (contraste negativo).

As amostras que sofreram difusão a 800 C não ficaram decoradas, havendo apenas precipitação do cobre sem forma definida. Isto limita a decoração com cobre a temperaturas de pelo menos 900 C.

Podemos então nos perguntar se o processo térmico ou a própria decoração não estaria induzindo a formação de novos defeitos por processo térmico ou, pela própria difusão do cobre. Para responder em parte a esta pergunta, fez-se uma análise dos cristais após o tratamento térmico e, após a decoração com cobre, em um espectrômetro de duplo cristal (38) no grupo de cristalografia da Universidade Federal do Paraná. Através da largura a meia altura do espectro obtido, é possível a análise qualitativa da formação de defeitos nas amostras. Os espectros obtidos são apresentados na fig. 27.

- Fig. 27 a -

-Fig. 27 b -

-Fig. 27 c -

Fig. 27 - Espectros obtidos no difratômetro de duplo cristal.

Como observamos, não houve um alargamento dos picos a meia altura. Isso significa que nenhuma quantidade significativa de macrodefeitos (em especial discordâncias) está sendo gerada. Uma pergunta que permanece refere-se a alteração da distribuição dos microdefeitos na amostra. Para responder a isso, necessitaríamos de uma análise bem mais cuidadosa, envolvendo o uso de um microscópio eletrônico de transmissão, não acessível em nosso estudo.

3.6 - DISCUSSÃO:

Os dados obtidos permitem que se formulem algumas conclusões:

1- O mecanismo de precipitação do cobre no silício é mais complexo do que era suposto. Ao que parece, o tempo de resfriamento da amostra é importante, sendo esta uma variável muito difícil de controlar.

2- O tamanho e formas dos precipitados pouco ou nada dependem da quantidade de cobre depositada na superfície da amostra antes da difusão. Isto não é surpresa se considerarmos que a solubilidade sólida do cobre no silício é baixa (aproximadamente 10^{18} átomos/cm³) (40). Apenas uma pequena quantidade do cobre depositado na superfície da amostra cristalina é difundida para o interior do silício.

3- A distribuição do tamanho dos precipitados em função da profundidade na amostra, evidencia a influência do tempo de resfriamento no processo de formação dos precipitados. A região próxima a superfície é a que sofre o maior gradiente térmico no resfriamento da amostra.

4- Não é possível associar a resistividade medida com a quantidade de cobre que precipitou no cristal. As causas para isso podem ser:

a) o cobre forma precipitados complexos no Si, de forma que nem todo o cobre metálico difundido entra no processo de condução;

b) o cobre pode formar ilhas metálicas que permanecem

isoladas dentro do semicondutor, devido a interface metal-semicondutor;

c) o resistivímetro de quatro pontas mede apenas a resistividade de capa (próxima da superfície). Para uma melhor avaliação, seria interessante o uso do efeito Hall.

A não dependência da forma e do tamanho dos precipitados relativamente a quantidade de cobre depositada na superfície da amostra ,motivou-nos ao uso de nitrato de cobre diluído aplicado diretamente sobre a superfície da amostra. Os resultados obtidos desta forma assemelham-se aos obtidos com o uso de cobre metálico evaporado.

TOPOGRAFIA DE RAIOS X APLICADA AO ESTUDO DE MONOCRISTAIS DE TGS

4.1 - INTRODUÇÃO:

Os cristais de TGS possuem propriedades e aplicações distintas do silício. Sua rede é formada por moléculas de composição orgânica, apresentando baixa resistência a tensões mecânicas quando comparada a cristais como o silício.

O cristal ferroelétrico sulfato de triglicina ou TGS como é normalmente conhecido, possui fórmula química $(\text{NH}_2 \text{ CH}_2 \text{ COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (41), cristalizando a temperatura ambiente no sistema monoclinico. A obtenção de monocristais é feita através do crescimento por solução aquosa (42), usando as técnicas de evaporação de soluto ou, de abaixamento lento da temperatura, sendo que as propriedades dos cristais obtidos por ambas as técnicas, são semelhantes.

A principal aplicação do TGS reside na construção de detetores de IV (44), usando seu coeficiente piroelétrico elevado a temperatura ambiente. A temperatura de transição ferroelétrica/ paraelétrica é de 49 C. Acima desta temperatura, o TGS exhibe a simetria do grupo espacial $P 2_1/m$. Abaixo desta temperatura, perde o espelho e passa para o grupo $P 2_1$, com eixo polar ao longo de $\vec{b}$. A notação de eixos utilizada é a de Hoshino (41).

Os parâmetros de rede do TGS a temperatura ambiente, são: $a = 9,41 \text{ \AA}$, $b = 12,64 \text{ \AA}$, $c = 5,73 \text{ \AA}$, com o ângulo $\beta = 110,23$ graus (41).

4.2 - DEFEITOS

O crescimento de cristais por solução aquosa não permite a obtenção de cristais com elevada perfeição cristalina, livres de defeitos (43). Porém, a otimização das condições de crescimento permite que sejam crescidos cristais de boa qualidade.

As propriedades dos cristais dependem diretamente da densidade de defeitos. Resultados experimentais (45) mostram que o aumento da densidade de defeitos provoca a diminuição da máxima permissividade elétrica do cristal. Os defeitos na rede cristalina atuam também nos fenômenos cooperativos, causando um processo de desordem que acarreta a diminuição da temperatura de transição de fase.

As diferentes velocidades de crescimento das várias faces cristalinas levam ao surgimento das pirâmides de crescimento. As pirâmides são caracterizadas por uma estrutura de estrias finas muito próximas. São originadas por pequenas variações (mais ou menos periódicas) no parâmetro de rede, devido a entrada de impurezas na estrutura durante o crescimento. Quando as discordâncias interceptam a região de contorno das pirâmides elas sofrem uma mudança de direção. Na rede do TGS, as discordâncias normalmente propagam-se em linha reta, sendo que a mudança de direção sofrida no contorno das pirâmides não é superior a 30 graus da direção original.

Pode-se inferir que a quantidade de defeitos existentes em um cristal de TGS encontra-se associada aos

seguintes fatores :

-Velocidade de crescimento - A densidade de discordâncias decai com a supersaturação e com a velocidade de crescimento, mesmo para velocidades de crescimento muito baixas.

-Qualidade da regeneração em torno da semente - As discordâncias originadas nesta região, desempenham um papel importante no número final de defeitos no cristal.

-Estabilidade térmica - Quanto maior a estabilidade térmica, menor o número de defeitos.

-Irregularidades ou acidentes nas condições de crescimento- Qualquer mudança abrupta (agitação, controle de temperatura, etc.) pode causar a formação de inclusões e o aparecimento de discordâncias.

-Pureza da solução "mãe"- Pequenas quantidades de impurezas tais como cromo e ferro induzem a formação de discordâncias.

A topografia de raios x vem sendo muito aplicada no estudo de defeitos em cristais crescidos por solução. A mesma permite a observação das pirâmides de crescimento, inclusões sólidas ou líquidas e discordâncias. O contraste das discordâncias dependerá da relação entre os vetores b e g (cap.I).

Na tabela IV são apresentados os ângulos de Bragg para algumas reflexões do TGS e a separação angular entre $K \alpha_1$ e $K \alpha_2$, para a radiação de molibdênio.

TABELA IV

Reflexões e ângulo de Bragg para radiação de $\text{MoK}\alpha$ no TGS

Reflexão	Distâncias entre planos (Å)	θ_B	$\Delta\theta \text{ K}\alpha_1\text{-K}\alpha_2$
220	4,41	4,61	$4,9 \cdot 10^{-4}$
020	6,32	3,22	$3,1 \cdot 10^{-4}$
002	2,69	7,58	$8,1 \cdot 10^{-4}$

4.3 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E TOPOGRAFIAS

Foram estudados três cristais crescidos pelo método de abaixamento lento da temperatura. Os três cristais foram crescidos em sequência, sendo que o cristal 1 foi o primeiro cristal a ser crescido.

O estudo concentrou-se em avaliar a qualidade dos mesmos com relação quantidade de defeitos e também em obtermos familiaridade com as técnicas de preparação de amostras de TGS.

A tabela V apresenta os dados relacionados ao crescimento dos cristais estudados. A velocidade média de crescimento foi tomada como sendo a taxa de aumento de massa por dia.

TABELA V

Dados* do crescimento dos cristais de TGS estudados

	CRISTAL		
	1	2	3
Supersaturação relativa	$2,75 \cdot 10^{-2}$	$9,95 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$
T inicial de crescimento (C)	45,0	42,0	36,1
Massa final (g)	24,606	8,122	12,724
Velocidade média (g/dia)	0,8202	0,3124	0,8483

* Dados fornecidos por A. C. Hernandez.

Uma amostra do cristal 1 foi obtida pela clivagem (a clivagem do TGS ocorre perpendicularmente ao eixo $\vec{B}$) do cristal na região próxima ao seu centro. A espessura inicial da lâmina obtida era de 1,5 mm. Foi realizado um desbaste químico utilizando uma solução de água e metanol por um tempo de 30 segundos, para remover a camada de tensão gerada pela clivagem. A fig. 28 mostra a topografia desta amostra, obtida na reflexão (400). Pode-se observar no centro da amostra, grandes inclusões (A) as quais geram tensões no seu interior originando desta forma um grande número de discordâncias. Estas propagaram-se por quase toda a amostra, ao longo das direções $\langle 001 \rangle$ e $\langle 101 \rangle$. Algumas discordâncias isoladas podem ser também observadas.

Fig. 28- Topografia na reflexão 400, Mo K α , da lâmina clivada do cristal 1 (contraste negativo).

No cristal 2 foi clivada uma amostra na região mediana entre o centro e a periferia do cristal. A mesma foi polida mecanicamente e partida em dois pedaços. Um deles foi submetido diretamente a topografia (fig. 29). O outro sofreu um ataque químico com água e metanol durante 1,5 minutos (fig. 30).

Podemos observar na figura 29 um grande número de defeitos causados pelo polimento mecânico. Nesta amostra fica difícil observar os defeitos originados pelo crescimento do cristal.

Fig. 29 - Topografia na reflexão 400, Mo K α da amostra do cristal 2, não submetida ao ataque químico (contraste negativo).

Na figura 30 podemos observar que as tensões causadas pelo polimento foram removidas. São bem visíveis, porém, as tensões devidas clivagem do cristal (A), que danificaram boa parte do mesmo.

Fig. 30- Topografia obtida na reflexão 400 , Mo K α_1 , da amostra submetida ao ataque químico, usando emulsão nuclear (contraste negativo).

São observadas algumas discordâncias isoladas. Segundo Petroff (47), os defeitos (B) são discordâncias decoradas com impurezas. Algumas regiões do cristal aparecem livres de defeitos.

A clivagem utilizada para o corte estava provocando tensões residuais nas amostras. O cristal 3 foi cortado usando uma serra diamantada, na espessura de 3,5 mm. O ataque químico utilizado nesta amostra reduziu a espessura de cada face em 0,6 mm, visando a remoção da camada de tensões provocada pelo

corte.

As figuras 31 a e b, são topografias da amostra nas reflexões simétricas (040) e (0 $\bar{4}$ 0). O tensionamento que aparece em (A) deve-se a clivagem daquele lado. Os defeitos observados na parte inferior do cristal (B) apareceram devido a colagem da amostra ter evitado que a solução de ataque atuasse nesta área

A linha vertical ao longo de C-D provavelmente originou-se devido as tensões existentes na interface de duas pirâmides de crescimento.

As discordâncias que são visíveis em (E) exemplificam a dependência do contraste das discordâncias com a orientação dos vetores $\vec{b}$ e $\vec{g}$. Quase todo o cristal aparece livre de defeitos.

Fig. 31 - Topografias nas reflexões 040 (a) e $0\bar{4}0$ (b), radiação Mo K α da amostra cortada e atacada do cristal 3 (contraste positivo).

4.4 - CONCLUSÕES

Os cristais analisados foram crescidos pelo mesmo sistema de crescimento e, em sequência.

No cristal 1 podemos observar grande quantidade de defeitos originados durante o crescimento. Os grandes precipitados presentes neste cristal devem-se provavelmente, a impurezas ou a composição incorreta da solução "mãe". Os precipitados geram um grande número de discordâncias que propagam-se por uma vasta região do cristal.

O cristal 2, crescido em uma solução "mãe" diferente, não apresenta grande quantidade de defeitos de crescimento. Porém, o processo de clivagem para a preparação da amostra gerou tensões que danificaram o cristal, fato facilmente observável nas topografias.

O cristal 3, crescido na mesma solução do cristal 2, é o melhor de todos do ponto de vista estrutural. Podemos observar que o corte da serra não causa deformações tão profundas na rede cristalina do TGS, como a clivagem. Apenas algumas discordâncias são visíveis na amostra.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O objetivo proposto, qual seja, desenvolver uma câmara topográfica de raios x (câmara de Lang) e aplicá-la ao estudo de monocristais de silício e TGS foi alcançado. Através das topografias obtida foi avaliada qualitativamente a perfeição cristalina dos cristais estudados.

As sugestões seguintes, visando futuros trabalhos, foram extraídas diretamente de nossa vivência diária com o equipamento (câmara de Lang) e com os materiais (Si e TGS):

a) Na câmara de Lang, seria interessante a construção de um sistema de deslocamento linear que dispensasse o uso de rolamentos lineares, aumentando assim a estabilidade do sistema. Uma sugestão seria o sistema descrito por Lang (48), onde o deslizamento efetua-se sobre uma cunha retificada.

b) A decoração de defeitos em silício utilizando cobre mostrou-se valiosa, tornando observáveis a topografia de raios x com câmara de Lang a distribuição dos MD no cristal. Seria interessante a construção de um forno para a difusão de amostras que possibilitasse a decoração de cobre em uma amostra grande (12 cm. de diâmetro), tornando possível assim a análise da distribuição de microdefeitos nas amostras normalmente utilizadas na indústria microeletrônica.

c) Para a preparação de cristais de TGS e de outros cristais crescidos por solução, sugerimos a construção de uma serra de fio lubrificada com um material abrasivo (água p. ex.), visando minimizar os defeitos causados durante o corte das amostras.

-APENDICE I-

Revelação da emulsão nuclear

A emulsão nuclear necessita certos cuidados no processo de revelação para que sejam aproveitadas todas as suas características.

O processo de revelação deve ser realizado em uma câmara escura com iluminação ambar. Na falta de filtros ambar adequados, pode-se utilizar uma lâmpada de cor ambar de pouca potência, filtrada com um papel amarelo escuro. A temperatura no local em que se efetuar a revelação não deve ultrapassar a 10 C. Nossa sugestão o uso de uma caixa grande com água e gelo onde coloca-se os recipientes com os produtos para revelação.

Os passos que devem ser seguidos na revelação são:

Inicialmente deixa-se o filme por 10 minutos em água destilada, seguindo então para a solução reveladora onde deve permanecer por um período de 15 a 30 minutos. O baixo tempo de exposição da emulsão pode ser compensado com o tempo de revelação. Porém, devem ser evitados tempos de revelação superiores a 30 minutos. O filme é colocado então em uma solução de água com algumas gotas de ácido acético por 5 minutos, para interromper o processo de revelação. A emulsão segue para o fixador onde permanece lavando por 1 hora em água destilada corrente. A secagem da lâmina deve ser feita ao ar, na temperatura ambiente.

As soluções usadas para a revelação (revelador e fixador) são preparados a uma temperatura de 50 C e possuem a seguinte composição:

Revelador

700 cms de água destilada
2,3 g. de metol
72 g. de sulfito de sódio anidro
56 g. de carbonato de sódio . 1H₂O
4 g. de brometo de potássio

Fixador

700 cm³ de água
300 g. de tiosulfato de sódio
30 g. de bisulfito de sódio.

APENDICE II

DESENHOS TECNICOS DA CAMARA DE LANG

INDICE

Desenhos da mesa divisora	67
Desenhos do sistema de translação linear	76
Desenhos do porta filmes	81
Desenhos do porta amostras	84
Desenhos da fenda ajustável	85
Desenhos do colimador	87
Desenho do porta fenda na saída do colimador	89

F. 10

DET. "A"

DET. "B"

DET. "C"

DET. "D"

CORTE - AB

PLATAFORMA DE
TRANSLAÇÃO

80 DENTES

R. LINEARES

CASSETTE DE
FILME

Rosca de 5/32"
prof. de 3.5 mm.

Rosca de 5/32"
prof. de 3.5 mm.

Mola Ø 4 mm
prof. nas peças = 5 mm

F. OJ

COLIMADOR

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- LAUE, M. v., FRIDRICH, P. & KNIPPING, P. Ann Physik, 41: 971, 1913.
- 2- ZACHARIASEN, W. H. Theory of x-ray diffraction in crystals. Dover Public., N Y, cap. I, 1945.
- 3- DARWIN, C. G. Phyl. Mag., 27: 315, 1914.
- 4- EDWALD, P. P. Ann. Physik, 54: 519, 1917.
- 5- BARRET, C. S. & MASSALSKI, I. B. Structure of metals and crystallographic methods, principles and data. Mc Graw-Hill, N Y, 1966.
- 6- LANG, A. R. Acta Metal., 5: 353, 1957.
- 7- BONSE, V. Z. Physik, 153: 278, 1958.
- 8- HILDEBRAND, G. J. Phys. & Sci. Instrum., 15: 1140-53, 1982.
- 9- TANNER, B. K. X-ray diffraction topography. Pergamon Press capt. 2, sec. 5, 1976.
- 10- TANNER, B. K. X-ray diffraction topography. Pergamon Press capt. 2, sec. 6, 1976.
- 11- ROIGONVI, G. A. & MILLER, D. J. Thin Solid Films, 51: 186-

216. 1976.

12- BATTERMAN, B. W. & COLE, H. Rev. of Mod. Phys., 36(3):
185-216, 1976.

13- BORRMAN, G. Z. Phys., 127: 297-323, 1950.

14- PENNING, P. & POLDER, D. Phil. Res. Rep., 16: 419-
1961.

15- GUILMAN, J. J. Micromechanics of flow in solids. Mc Graw-
Hill, cap. 4, 19 .

16- KOLBESEN, B. O. Characterization and properties of bulk
silicon II: processed silicon substrates. In Brazilian
School on semiconductor Physics, 2, Univ. de São Paulo.
1985. Procceding p. 882-910.

17- LANG, A. R. & POLCAROVA, M. Proc. Roy. Soc. A, 285: 297-
311, 1965.

18- SCHWUTTKE, G. H. J. Appl. Phys., 36(9): 2712-21, 1965.

19- DE KOCK, A. J. R. & WIJGERT, W. M. J. Crvst. Growth, 49 (4):
718-34, 1980.

20- DE KOCK, A. J. R. J. Electrochem. Soc., 118: 1861-66, 1971.

21- DE KOCK, A. J. R.; STACY, W. T & WITGERT, W. M. Appl.

Phys. Lett., 34(9):611-13, 1979.

- 22- ROESNOER, P. J. & VAN DER BOOM, M. M. B. J. Cryst. Growth,
53: 563-73, 1981.
- 23- STOJANOFF, V. Estudo de monocristais de silício dopados por
difusão durante o crescimento, com impurezas tipo "n".
USP - São Paulo, 1984.
- 24- RHODES, R. G. Imperfections and active centres in
semiconductors. Pergamon Press, 1964, capt.5.
- 25- DE KOCK, A. J. R. Crystal growth and materials. North
Holland, 1977. pg. 662-703.
- 26- HELDGES, J. M. & MITCHELL, I. W. Phil. Mag., 44 (351): 357-
88, 1953.
- 27- AMELINCKX, S. Phil. Mag., 1(3): 269-90, 1956.
- 28- DASH, W. C. J. Appl. Phys., 27(10): 1193-5, 1956.
- 29- DE KOCK, A. J. R. Phyl. Res. Rept. Suppl., 1, 1973.
- 30- FIERMANS, L. & VENNIK, J. Phys Stat. Sol., 21(2): 627- 35.
1972.
- 31- PETROFF, P. M. & DE KOCK, A. J. R. J. Cryst. Growth.
30(10): 117-24, 1975.

- 31- HALL, R. N. & RACETTE, J. H. J. Appl. Phys., 35(2): 379-97, 1964.
- 33- HU, S. M. & POPONIAK, M. R. J Appl. Phys., 43(5): 2067- 74, 1972.
- 34- THOMAS, D. J. D. Phys. Stat. Solidi, 3: 2263, 1973.
- 35- SCHUTTKE, G. H. J. Electrochem. Soc., 108(2): 163-7, 1961.
- 36- DAS, G. J. Appl. Phys., 44(10): 4459-67, 1983.
- 37- DU MOND, J. W. M. Phys. Rev., 52: 872-83, 1937.
- 38- KOHRA, K.; HASHIZUME, H. & YOSHIMURA, J. Jap. J. Appl. Phys., 9(9): 1029-38, 1970.
- 39- TRUMBORE, F. A. The Bell Syst. Techn. J., 205-233, 1960.
- 40- HOSHINO, S. ; OKAYA, Y. & PEPINSKY, R. Phys. Rev., 115 (2): 323-30, 1959.
- 41- KHAMSKII, E. V. Crystallization from solutions . Consultants Bureau, New York, 1969.
- 42- NOVOTNY, J. & NARAYEC, F. J. Cryst. Growth, 11 : 329-35, 1971.

- 43- LINES, M. E. & GLASS, A. M. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Clarendon Press, Oxford, 1979.
- 44- MALEK, Z. et al. Phys. Stat. Solidi (a), 11: 195- 206, 1972.
- 45- AZAROFF, L. et al. X- ray diffraction. Mc Graw Hill, 1974.
- 46- PETROFF, J. F. et. al, J. Cryst. Growth, 16: 131-141, 1972.
- 47- LANG, A. R. Acta Cryst., 12: 249-50, 1959.