

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Investigação de Interações Hiperfinas em Silício Puro
e Silício NTD pela Técnica de Correlação Angular
 $\gamma - \gamma$ Perturbada

Moacir Ribeiro Cordeiro

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre
em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear
- Aplicações.

Orientador: *Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari*

SÃO PAULO

2007

Agradecimentos

Gostaria de agradecer muito a todos que de maneira direta ou indireta participaram na elaboração deste trabalho. Em especial, agradeço:

- a **Deus** sem o qual nada somos e nada podemos;
- ao **Dr. Artur Wilson Carbonari** pela orientação, direcionamento e oportunidade de realização deste trabalho;
- à **Minha família** meu pai (Moacir), minha mãe (Clemildes) e minhas irmãs (Sabrina e Juliana) por todo o apoio, amor e carinho desde sempre.
- à **Roberta** por todo o amor, carinho e paciência durante a realização deste trabalho;
- aos **Amigos** Luciano, Fábio, Gabriel e Márcio pelas discussões e por terem colaborado para que estes anos de trabalho fossem tão agradáveis e engraçados;
- aos **Amigos** Roberto, Gildo, André, Daniela e Rodolfo por todas as discussões e bons momentos;

Moacir R. Cordeiro

Investigação de Interações Hiperfinas em Silício Puro e Silício NTD pela Técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada

Moacir Ribeiro Cordeiro

RESUMO

O presente trabalho realiza a investigação de interações hiperfinas em amostras de silício monocristalino através da técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada (CAP), baseada em interações hiperfinas. Para a realização das medidas, utilizou-se núcleos de prova radioativos de $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ que decaem através da cascata gama 177-245keV com nível intermediário de 245keV ($I = \frac{5}{2}^+$, $Q = 0.83b$, $T_{1/2} = 84.5ns$).

As amostras foram confeccionadas utilizando vários métodos de inserção de núcleos de prova, possibilitando maior compreensão acerca dos impactos gerados por cada um destes métodos nas medidas CAP. As técnicas de implantação iônica, difusão e evaporação foram cuidadosamente investigadas ressaltando-se suas particularidades. Realizou-se então, um estudo acerca das concentrações de defeitos intrínsecos em função de vários processos de tratamento térmico. Finalmente, foi feita uma análise comparativa para os vários métodos de inserção dos núcleos de prova.

Realizou-se, também, medidas CAP em silício monocristalino dopado com fósforo através do processo NTD. A altíssima uniformidade de dopagem associada a este método aliada à inexistência de medidas para este tipo de material ressaltam a relevância dos resultados obtidos. Estes resultados são então comparados com os resultados da literatura para amostras dopadas através de métodos convencionais apresentando-se as respectivas conclusões.

Investigation of Hyperfine Interactions in Pure Silicon and NTD Silicon by means of Perturbed Angular $\gamma - \gamma$ Correlation Spectroscopy

Moacir Ribeiro Cordeiro

ABSTRACT

In the present work, a microscopic investigation of hyperfine interactions in single crystal silicon samples was carried out by means of Perturbed Angular $\gamma - \gamma$ Correlation technique (PAC), which is based in hyperfine interactions. In order to achieve these measurements, it was used $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ radioactive probe nuclei, which decay through the well known γ cascade 177-245keV with an intermediate level of 245keV ($I = \frac{5}{2}^+$, $Q = 0.83b$, $T_{1/2} = 84.5ns$).

The samples were prepared using different probe nuclei insertion methods, making possible to increase our understanding on the impact generated by each of these techniques in PAC measurements. Ion implantation, diffusion and evaporation were carefully investigated giving emphasis on its characteristics and particularities. Then, it was made a study about the concentration of intrinsic defects as function of several annealing processes. Finally, a comparative analysis was made for all these probe nuclei insertion methods.

This work also accomplished PAC measurements in single crystal silicon doped with phosphorus by means of NTD method, carried out in a research nuclear reactor. The extremely high doping uniformity allied to the non-existence of previous measurements in these materials emphasize the importance of the results obtained. These results are then compared with literature results for samples doped by conventional methods presenting the respective conclusions.

Sumário

1	Introdução	1
2	Materiais Semicondutores	3
2.1	Panorama geral sobre aplicações tecnológicas de materiais semicondutores .	3
2.2	Breve histórico do desenvolvimento da tecnologia de semicondutores	4
2.3	Propriedades dos materiais semicondutores	4
2.3.1	Propriedades estruturais do silício	5
2.3.2	Defeitos em semicondutores	6
2.3.3	Dopagem	7
2.3.4	Tipos de semicondutores	7
2.4	Técnicas de investigação de materiais semicondutores	9
2.4.1	Aspectos relevantes e requisitos no estudo de materiais semicondutores	9
2.4.2	Técnicas não-nucleares	9
2.4.3	Técnicas nucleares com radioisótopos	10
3	Interações Hiperfinas	12
3.1	Interações hiperfinas em um átomo livre	12
3.2	Interação hiperfina magnética	13
3.3	Interação hiperfina elétrica	14
3.3.1	Análise quantitativa	14
3.3.2	Gradiente de Campo Elétrico	15
3.3.3	Desdobramento dos níveis nucleares	17
4	Correlação Angular Perturbada	19
4.1	Introdução	19

4.2	Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Não Perturbada	20
4.2.1	Alinhamento dos spins nucleares	20
4.3	Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada	22
4.3.1	Interação magnética	23
4.3.2	Interação elétrica	23
4.3.3	Materiais Monocristalinos	24
4.3.4	Interações Dinâmicas	25
5	Metodologia Experimental	26
5.1	Aparato Experimental	27
5.1.1	Espectrômetro de Correlação Angular	27
5.1.2	Evaporadora	29
5.1.3	Dispositivo de irradiação de cristais no reator de pesquisas IEA-R1 do IPEN	30
5.1.4	Forno de Resistência	31
5.1.5	Sistema de Alto Vácuo	31
5.2	Materiais e Processos	31
5.2.1	Núcleos de Prova	31
5.2.2	Silício Monocristalino	33
5.2.3	Método Float-Zone	33
5.2.4	Silício Dopado com Fósforo	34
5.2.5	Método de Dopagem por Transmutação com Nêutrons (NTD) . . .	34
5.3	Preparação das Amostras	36
5.3.1	Introdução dos Núcleos de Prova	36
5.3.2	Difusão	36
5.3.3	Evaporação	37
5.3.4	Implantação Iônica	37
5.4	Tratamento dos dados de CAP	39
6	Resultados Experimentais	41
6.1	Medidas de CAP em silício monocristalino pelo método de implantação iônica	41
6.2	Medidas de CAP em silício monocristalino pelo método de evaporação . . .	46

6.3	Medidas de CAP em silício monocristalino pelo método de difusão	50
6.4	Medidas de CAP em silício monocristalino pelo método de evaporação (<i>2º processo</i>)	53
7	Discussão dos Resultados	57
7.1	Implantação Iônica	57
7.2	Evaporação	62
7.3	Difusão	64
7.4	Evaporação (<i>2º processo</i>)	65
7.5	Discussão comparativa entre diferentes processos	66
7.5.1	Observação de sítios	66
7.5.2	Ocupação de sítios pelos núcleos de prova	67
7.5.3	Viabilidade dos processos propostos no trabalho	67
8	Conclusões e Perspectivas	71
	Bibliografia	71

Capítulo 1

Introdução

Nas últimas décadas, tem-se observado um crescente interesse por parte do meio acadêmico no estudo das interações hiperfinas, baseadas na interação entre momentos nucleares e campos eletromagnéticos extranucleares, com a finalidade de investigação das propriedades eletrônicas dos materiais. Dentre várias técnicas existentes, a técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada (CAP) vem encontrando grandes possibilidades de aplicação em diversos segmentos de física da matéria condensada.

A técnica em questão, utiliza-se de núcleos de prova radioativos que decaem através de uma cascata $\gamma - \gamma$, sendo estes incorporados nas amostras a serem estudadas. Neste contexto, uma série de metodologias foram desenvolvidas com a finalidade de produzir e introduzir estes núcleos de prova radioativos em amostras, onde cada metodologia apresenta suas vantagens e desvantagens, ressaltando-se a importância da compreensão das particularidades e dos impactos causados por cada uma destas técnicas. Implantação iônica, difusão e evaporação constituem algumas possíveis técnicas para inserção destes núcleos de prova.

Neste trabalho, propõe-se a investigação dos impactos causados por cada uma destas técnicas nas medidas de Correlação Angular Perturbada em materiais semicondutores monocristalinos. Assim, espera-se atingir uma melhor compreensão acerca das concentrações de defeitos e de impurezas dopantes, aspectos que são de extrema criticidade no que diz respeito à utilização destes materiais em aplicações tecnológicas.

Este trabalho também se propõe a realizar a investigação de interações hiperfinas em silício monocristalino dopado através do método NTD, realizado em um reator nuclear

de pesquisas. Este processo confere altíssima uniformidade de dopagem e será comparado às técnicas tradicionais de dopagem. Estas medidas se mostram relevantes, uma vez que não há menção na literatura de medidas realizadas para materiais confeccionados através deste método.

A presente dissertação, começa por apresentar algumas características principais envolvendo materiais semicondutores bem como um panorama geral de suas aplicações e um histórico acerca das técnicas que têm sido utilizadas para o estudo destes materiais. Em seguida, apresenta-se um pouco da teoria envolvendo interações hiperfinas com ênfase nas interações hiperfinas de natureza elétrica. A partir destes conceitos, apresenta-se a técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada, seguida da descrição dos materiais e processos utilizados na confecção das amostras, bem como do aparato experimental utilizado para a realização das medidas CAP.

A partir da apresentação da metodologia experimental, os resultados obtidos são então apresentados e discutidos de maneira sistemática, sendo confrontados com os resultados da literatura, possibilitando a interpretação física das medidas experimentais. Finalmente, são apresentadas as conclusões do trabalho, ressaltando-se suas contribuições e apresentando as perspectivas para futuros trabalhos nesta mesma área.

Capítulo 2

Materiais Semicondutores

2.1 Panorama geral sobre aplicações tecnológicas de materiais semicondutores

Diodos laser, supercondutores de alta temperatura, nanotubos de carbono e amplificadores de fibra ótica são apenas algumas das aplicações científicas e tecnológicas baseadas em materiais cristalinos nas últimas décadas. Tais aplicações de alta tecnologia demandam um controle altamente preciso das propriedades, concentrações de impurezas e densidade de defeitos cristalinos em volumes muito pequenos de material. Neste contexto, as tecnologias de *microchips* se encontram baseadas em materiais semicondutores monocristalinos de alta pureza e qualidade, cujas características dependem fortemente dos detalhes envolvidos em seu processo de fabricação.

O progresso na tecnologia de semicondutores tem sido guiado, nas últimas décadas, por duas linhas fundamentais: o desenvolvimento de novos materiais com características ópticas e elétricas únicas, e a redução do tamanho dos constituintes individuais de um componente integrado. Estes requisitos tem enfatizado fortemente a importância do entendimento e investigação acerca das propriedades dos materiais semicondutores, seus defeitos e impactos das técnicas comumente utilizadas em sua confecção.

2.2 Breve histórico do desenvolvimento da tecnologia de semicondutores

A Física, bem como a tecnologia de semicondutores, situa-se entre as áreas do conhecimento que obtiveram mais rápido avanço causando forte impacto no meio científico e na sociedade. As primeiras observações envolvendo propriedades de materiais semicondutores datam de 1875, ano em que foram observadas algumas propriedades envolvendo retificação e fotocondução em selênio. Diodos de silício para a detecção de ondas de rádio são descritos em 1906. Em 1935, retificadores e fotodetores de selênio bem como diodos de silício para detecção de radio já se encontravam disponíveis no mercado [1].

Mas foi o desenvolvimento de radares pouco antes da segunda guerra mundial que despertou grande interesse no estudo do silício e do germânio uma vez que estes materiais eram os mais apropriados para a confecção de *mixers* e detetores utilizados nestes circuitos. Em 1947, tem-se a construção do primeiro transistor (Bell Laboratories) utilizando germânio policristalino. E finalmente, em 1959, é desenvolvido (Texas Instruments) o primeiro processo de fabricação de circuitos integrados (CI), que permitiam a síntese de vários elementos de circuito em uma única lâmina de material semicondutor [2]. Esta descoberta possibilitou todo o posterior avanço da indústria eletrônica digital e a revolução dos microcomputadores, utilizando graus de integração cada vez mais elevados e fazendo com que os materiais semicondutores se tornassem objeto de crescente interesse por parte dos meios científico e tecnológico.

2.3 Propriedades dos materiais semicondutores

De modo geral, um cristal semicondutor puro torna-se isolante próximo ao zero absoluto. As propriedades semicondutoras características destes cristais são em geral oriundas das impurezas, excitações térmicas, defeitos da rede ou desvio de suas composições químicas nominais. Materiais semicondutores possuem resistividade elétrica à temperatura ambiente geralmente na faixa de 10^{-2} a 10^9 ohm-cm. Estes valores de resistividade, de maneira geral, apresentam forte dependência em relação à temperatura.

2.3.1 Propriedades estruturais do silício

A rede espacial do silício, bem como a do germânio, é cúbica de face centrada (a mesma do diamante). Uma base primitiva de dois átomos idênticos em $000; \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ está associada a cada ponto da rede [3], conforme indicado na figura (2.1).

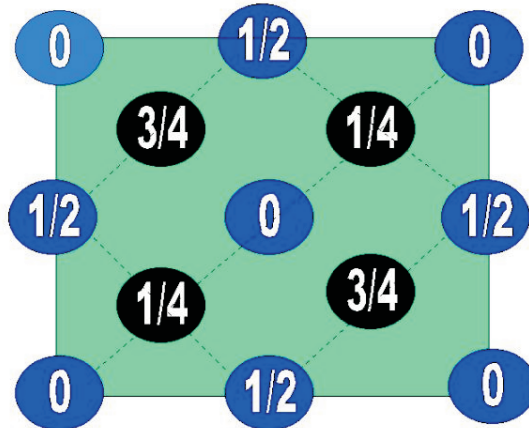


Figura 2.1: Posições atômicas na célula unitária da estrutura de silício projetadas sobre a face de um cubo. As frações denotam a altura acima da base em unidades da aresta do cubo. Os pontos 0 e $\frac{1}{2}$ fazem parte da rede fcc. Os pontos $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ se encontram em uma rede similar localizada a uma distância de um quarto da diagonal do cubo. Com uma rede fcc, a base consiste de dois átomos idênticos em $000; \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$.

O arranjo tetraédrico da estrutura está representado na figura (2.2).

Cada átomo possui quatro vizinhos mais próximos, além dos quais existem doze vizinhos mais próximos. Existem oito átomos num cubo unitário. O silício e o germânio cristalizam-se nesta estrutura, com parâmetros de rede dados por 5,43 e 5,65 respectivamente.

Para efeito de visualização, a estrutura do diamante pode ser entendida como duas estruturas fcc separadas uma da outra por uma distância de um quarto ao longo da diagonal do cubo.

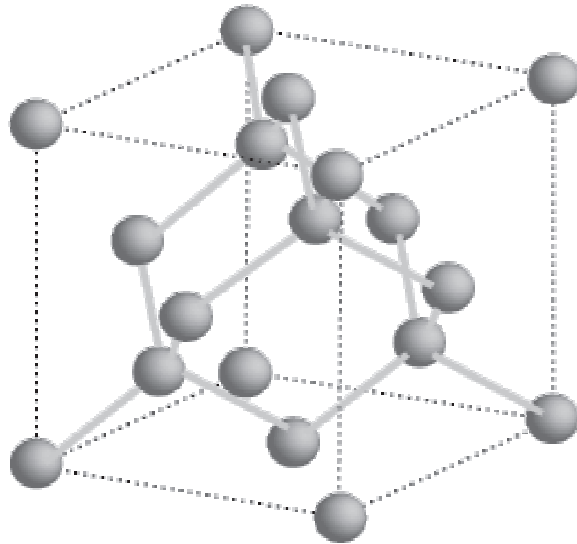


Figura 2.2: Estrutura cristalográfica do silício, mostrando o arranjo tetraédrico.

2.3.2 Defeitos em semicondutores

Nenhum material é perfeito. Todos os sólidos cristalinos em equilíbrio térmico a temperaturas finitas apresentam defeitos pontuais intrínsecos bem como impurezas. Em materiais semicondutores, os defeitos podem exercer diferentes tipos de influência. Os defeitos em cristais podem degradar a performance de um componente de estado sólido ou até mesmo comprometer sua utilização dependendo de suas propriedades químicas e elétricas. Assim, o papel dos defeitos cristalinos, bem como o entendimento e o controle dos mecanismos que promovem sua formação, tem se tornado objeto de crescente interesse por parte do meio acadêmico.

A importância dos materiais monocristalinos de alta qualidade na tecnologia de semicondutores tem sido a força propulsora no desenvolvimento das tecnologias de confecção e estudo destes materiais. Neste contexto, o estudo sistemático de defeitos em materiais semicondutores se mostra altamente relevante e grandes esforços têm sido realizados, nas últimas décadas, na investigação de defeitos nestes materiais.

Nos semicondutores, as propriedades óticas e elétricas são significativamente alteradas se 1 dentre 10^9 átomos é substituído por um defeito, o que corresponde a uma concentração de defeitos da ordem de 10^{14}cm^{-3} .

2.3.3 Dopagem

Certas impurezas e imperfeições afetam drasticamente as propriedades ópticas e elétricas de um semicondutor. Estas propriedades podem ser significativamente alteradas através da inserção controlada e intencional de determinadas impurezas. Como exemplo [3], a adição de boro ao silício, na proporção de 1 átomo de boro para 10^5 átomos de silício, provoca um aumento de um fator 10^3 na condutividade do silício puro à temperatura ambiente.

O processo de dopagem é um passo fundamental na confecção dos materiais semicondutores que se destinam a aplicações tecnológicas. Propriedades como energia do *gap* (distância em energia entre as bandas de valência e de condução), resistividade, etc, dependem fortemente da natureza e concentração dos elementos dopantes. As técnicas convencionais de dopagem como a difusão e a implantação iônica produzem concentração de dopantes altamente inhomogêneas e defeitos na rede cristalina.

A qualidade de um material semicondutor também depende criticamente da natureza e concentração de defeitos eletricamente ativos presentes no material semicondutor. Os átomos dopantes devem estar em sítios regulares da rede livres de defeitos para serem eletricamente ativos. Os processos de dopagem sempre incluem riscos, como por exemplo, o surgimento de defeitos intrínsecos através do processo de implantação iônica.

2.3.4 Tipos de semicondutores

Consideremos, por exemplo, o efeito de impurezas no silício e no germânio. Como visto anteriormente, estes elementos cristalizam-se com a estrutura do diamante. Cada átomo forma quatro ligações covalentes, cada uma delas ligando os átomos vizinhos mais próximos, correspondendo à valência química quatro.

Se um átomo de valência igual a cinco, tal como o fósforo, for colocado na rede, existirá um elétron de valência proveniente do átomo de impureza, libertado depois que ocorrer o estabelecimento das quatro ligações covalentes, isto é, depois que o átomo de impureza se acomodar na estrutura com a menor perturbação possível. Os átomos de impurezas capazes de fornecer um elétron denominam-se doadores. O semicondutor intrínseco dopado com impurezas doadoras é chamado semicondutor tipo n.

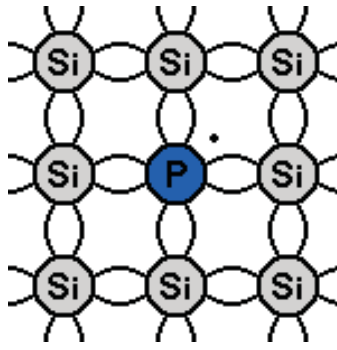


Figura 2.3: Silício dopado com fósforo (tipo n).

Da mesma forma que um elétron pode estar ligado a uma impureza pentavalente, um buraco pode estar ligado a uma impureza trivalente no germânio e no silício. As impurezas trivalentes tais como B, Al, Ga, In são denominadas aceptoras ou receptoras pois as mesmas podem receber elétrons da banda de valência, deixando buracos nesta banda. Quando ionizamos um receptor, liberamos um buraco, o qual requer um fornecimento de energia. Semicondutores dopados com impurezas aceptoras são comumente chamados semicondutores tipo p.

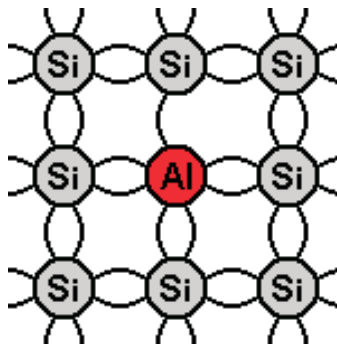


Figura 2.4: Silício dopado com alumínio (tipo p).

As propriedades eletrônicas dos materiais semicondutores são fortemente determinadas por pequenas frações de elétrons excitados à banda de condução bem como buracos na banda de valência. Estes elétrons devem encontrar-se em níveis de energia próximos ao limite inferior da banda de condução, enquanto os buracos devem estar confinados nas proximidades do limite superior da banda de valência [4].

2.4 Técnicas de investigação de materiais semicondutores

2.4.1 Aspectos relevantes e requisitos no estudo de materiais semicondutores

Os avanços na tecnologia de semicondutores dependem do progresso no conhecimento e no controle dos defeitos nestes materiais. O ponto chave no controle das propriedades elétricas dos semicondutores está na influência do processo de dopagem e tratamento térmico do material semiconductor sobre o grau de ativação elétrica dos dopantes. Além disso, os mecanismos que causam compensação ou passivação dos dopantes devem ser bem estabelecidos.

Limites inferiores típicos para a condutividade de semicondutores dopados intencionalmente correspondem a uma concentração da ordem de 10^{16}cm^{-3} . Como concentrações similares de defeitos poderiam, em princípio, compensar ou passivar estes átomos dopantes, técnicas analíticas que se proponham a investigar semicondutores devem ser sensíveis a concentrações de impurezas e de defeitos da ordem de 10^{16}cm^{-3} .

2.4.2 Técnicas não-nucleares

Existem várias técnicas de investigação de materiais semicondutores com diferentes níveis de sensibilidade à concentração de defeitos. A maior parte dos métodos analíticos comumente usados são constituídos por técnicas ópticas e elétricas.

Dentre estas destacam-se [5]: medidas de efeito Hall, DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy), espectroscopia de fotoluminescência (PL) [6], que são sensíveis a baixas concentrações de defeitos, porém não fornecem informações microscópicas sobre a identidade química dos defeitos intrínsecos (vacâncias, pares de Frenkel, etc.) e extrínsecos (impurezas dopantes, impurezas introduzidas de maneira não-intencional). Em contrapartida, técnicas experimentais adequadas para a identificação química de defeitos frequentemente não são sensíveis a concentrações de defeitos da ordem de 10^{16}cm^{-3} . Algumas das técnicas disponíveis não possibilitam investigações de defeitos em concentrações abaixo de 10^{18}cm^{-3} .

Algumas técnicas de ressonância magnética, ressonância paramagnética nuclear (EPR) e ressonância dupla nuclear-elétron (ENDOR) constituem excessões capazes de identificar a natureza química dos defeitos em baixos níveis de concentração, com a restrição de que o defeito esteja envolvido em um centro paramagnético [5]. Neste contexto, a utilização de isótopos radioativos (abordada adiante) abre caminho para novas técnicas analíticas, aumentando a sensibilidade de métodos já existentes, ou mesmo conferindo capacidade de identificação química a técnicas que antes não possuíam tais características.

2.4.3 Técnicas nucleares com radioisótopos

A física nuclear tem desenvolvido uma grande variedade de técnicas experimentais para a detecção de partículas, radiação gama e interação de momentos nucleares com campos eletromagnéticos externos, fato que possibilitou seu emprego no estudo de física da matéria condensada com grande sucesso [7].

As aplicações de isótopos radioativos em experimentos de física do estado sólido [8] datam de aproximadamente 80 anos atrás, quando os primeiros experimentos de difusão com radiotraçadores foram realizados. Mas foi em 1957, com a descoberta do efeito Mossbauer, que a possibilidade de utilização de isótopos radioativos em física do estado sólido tornou-se imediatamente evidente, e grandes esforços começaram a ser realizados neste sentido. Técnicas hiperfinas, como a Correlação Angular Perturbada, foram utilizadas durante décadas em física nuclear para a determinação de propriedades nucleares como momentos magnéticos e momentos de quadrupolo de estados nucleares excitados. Posteriormente, estas técnicas foram aplicadas também com sucesso no estudo de física do estado sólido.

Neste contexto, através do emprego de núcleos radioativos, a capacidade de detecção de sinais oriundos de baixas concentrações de impurezas tornou-se uma importante vantagem, sobretudo na caracterização de propriedades de semicondutores e superfícies.

O uso de técnicas nucleares com radioisótopos [9], permite portanto um aperfeiçoamento na investigação de defeitos em semicondutores tanto em relação à sensibilidade quanto à capacidade de identificação de sua natureza química. Como exemplo destas técnicas, podemos citar: Espectroscopia Mössbauer, Channeling e $\beta - NMR$.

Dentre as várias técnicas existentes, ressalta-se neste trabalho a técnica de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (CAP) que mede a interação hiperfina local no sítio do átomo de prova radioativo e é capaz de identificar a natureza dos defeitos de modo similar às técnicas EPR e ENDOR, entretanto, sem a exigência de um centro paramagnético e restrições a baixas temperaturas.

Os primeiros estudos sistemáticos de defeitos em semicondutores utilizando átomos de prova radioativos iniciaram-se no começo da década de 80 [5], utilizando espectroscopia Mössbauer, seguidos por experimentos de $\beta - NMR$ e CAP. Em meados da década de 90, utilizou-se também a combinação de isótopos radioativos com outras técnicas como DLTS e PL para o estudo de defeitos em materiais semicondutores.

Vale mencionar que muitas das técnicas mencionadas anteriormente não são mutuamente excludentes, uma vez que estas técnicas são sensíveis a diferentes tipos de defeitos, e podem fornecer diferentes tipos de informação sobre as propriedades relacionadas aos defeitos.

Dentre estas técnicas, se mostram particularmente relevantes ao nosso estudo as que se baseiam em interações hiperfinas, assunto a ser abordado no capítulo a seguir.

Capítulo 3

Interações Hiperfinas

3.1 Interações hiperfinas em um átomo livre

A fim de entendermos convenientemente as interações nucleares em sólidos, se faz necessário que tenhamos certa compreensão no que diz respeito a átomos livres. Em um átomo livre, a interação entre as componentes orbital e de spin do elétron produzem a estrutura fina, que dá origem aos multipletos $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. A estrutura hiperfina corresponde ao posterior desdobramento causado pelo acoplamento de \mathbf{J} com o spin nuclear \mathbf{I} , onde os níveis são descritos pelo momento angular total $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$.

O desdobramento dos níveis \mathbf{F} pode ser causado por interações de natureza magnética ou elétrica. Formalmente, pode-se descrever as interações hiperfinas a partir da seguinte Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = A\mathbf{I}\cdot\mathbf{J} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=0}^{k_{max}} \mathbf{F}^{(k)} \cdot \mathbf{Q}^{(k)} \quad (3.1)$$

Onde o primeiro termo corresponde à interação de dipolo magnético e o segundo termo corresponde à interação elétrica. Os símbolos $\mathbf{F}^{(k)}$ e $\mathbf{Q}^{(k)}$ correspondem aos operadores para um campo de ordem k produzido por cargas eletrônicas e distribuições de cargas elétricas nucleares respectivamente. Neste trabalho será dada maior ênfase ao termo de quadrupolo elétrico ($k=2$). Termos de maior ordem (octupolo magnético e hexadecapular elétrico) oferecem contribuições muito pequenas podendo ser desconsiderados para efeito de nossas investigações.

3.2 Interação hiperfina magnética

A interação hiperfina magnética relaciona-se com a energia do momento de dipolo nuclear $\mu = \mu_N g_N \mathbf{I}$ sob a ação de um campo \mathbf{B}_{hf} , chamado campo hiperfino magnético o qual é produzido por elétrons:

$$E_{\text{mag}} = -\mu \cdot \mathbf{B}_{\text{hf}} \quad (3.2)$$

Onde μ_N é o magneton nuclear e g_N o fator giromagnético.

A magnitude do campo hiperfino magnético (\mathbf{B}_{hf}) visto por um núcleo em um átomo livre pode ser razoavelmente intensa (da ordem de centenas de Tesla). Voltando à equação (3.2), temos que os autovalores da Hamiltoniana de Interação hiperfina magnética podem ser expressos da seguinte forma:

$$E_m = -g\mu_N B_z m \quad (3.3)$$

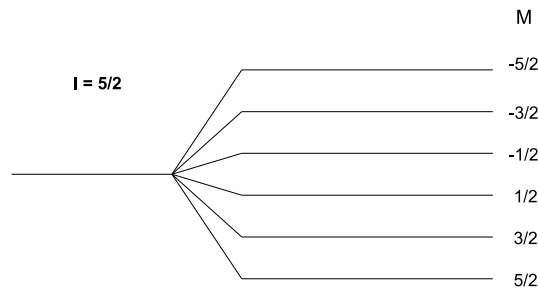


Figura 3.1: Desdobramento do nível nuclear do estado intermediário de spin $\frac{5}{2}$ devido a um campo hiperfino magnético.

Observa-se, então, que a interação magnética produz um desdobramento Zeeman do nível intermediário com frequência de Larmor dada por:

$$\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = -g \frac{\mu_N}{\hbar} B_z \quad (3.4)$$

Em [10], encontra-se uma revisão sobre as contribuições ao campo hiperfino magnético. Na investigação envolvendo materiais semicondutores típicos, observa-se apenas interações de natureza elétrica, que serão melhor detalhadas a seguir.

3.3 Interação hiperfina elétrica

A interação hiperfina elétrica é um efeito puramente eletrostático e advém do fato de que o núcleo é não-pontual. Para um núcleo de simetria esférica esta diferença resulta em um deslocamento (shift) de energia cuja magnitude depende da sobreposição de cargas elétricas e nucleares.

Núcleos com spin $\mathbf{I} \geq 1$ possuem momento de quadrupolo elétrico que descreve o desvio do núcleo em relação à simetria perfeitamente esférica. Se um núcleo como este se encontra em uma região de campo elétrico inhomogêneo, a energia eletrostática torna-se dependente da orientação do spin nuclear \mathbf{I} em relação ao eixo de simetria do campo elétrico, o que leva a um desdobramento dos níveis de energia.

3.3.1 Análise quantitativa

A energia eletrostática da distribuição nuclear de cargas $\rho(\mathbf{r})$ em um potencial elétrico $\phi(\mathbf{r})$ pode ser escrita como [11]:

$$E_{el} = \int \rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})dr \quad (3.5)$$

Onde $\int \rho(\mathbf{r})dr = Ze$, que é a carga nuclear total. A fim de calcularmos E_{el} , podemos expandir o potencial elétrico em uma série de Taylor ao redor de $r=0$:

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_0 + \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\delta\phi}{\delta x_{\alpha}} \right)_0 x_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^3 \left(\frac{\delta^2\phi}{\delta x_{\alpha}\delta x_{\beta}} \right)_0 x_{\alpha}x_{\beta} + \dots \quad (3.6)$$

x_{α} e x_{β} ($\alpha, \beta=1,2,3$) são as coordenadas retangulares. Introduzindo o potencial expandido dentro da integral (3.5):

$$E_{el} = E_0 + E_1 + E_2 + \dots \quad (3.7)$$

Para o primeiro termo da expansão:

$$E_0 = \phi_0 \int \rho(\mathbf{r})dr = \phi_0 Ze \quad (3.8)$$

Que corresponde à energia de Coulomb de um núcleo pontual de carga Ze . Contribui para o potencial da rede cristalina, possui o mesmo valor para qualquer isótopo do elemento.

Ao segundo termo corresponde:

$$E_1 = \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\delta\phi}{\delta x_\alpha} \right)_0 \int \rho(r) x_\alpha dr \quad (3.9)$$

Representa uma interação de dipolo elétrico entre o campo elétrico e o momento de dipolo elétrico nuclear. Devido à paridade ímpar do integrando seu valor esperado é nulo ($E_1 = 0$)

Para o terceiro termo:

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^3 \left(\frac{\delta^2\phi}{\delta x_\alpha \delta x_\beta} \right) \int \rho(r) x_\alpha x_\beta dr \quad (3.10)$$

Onde $\left(\frac{\delta^2\phi}{\delta x_\alpha \delta x_\beta} \right) = \phi_{\alpha,\beta}$ é um gradiente de campo elétrico representado por um tensor 3×3 . Este tensor pode ser diagonalizado por meio de uma escolha apropriada de um sistema de coordenadas ($\alpha = \beta$):

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \phi_{\alpha\alpha} \int \rho(r) x_\alpha^2 dr \quad (3.11)$$

Utilizando $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$ podemos dividir a equação acima em dois termos:

$$E_2 = \frac{1}{6} \sum_{\alpha} \phi_{\alpha\alpha} \int \rho(r) r^2 dr + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \phi_{\alpha\alpha} \int \rho(r) \left(x_\alpha^2 - \frac{r^2}{3} \right) dr \quad (3.12)$$

O primeiro termo da relação acima $E^{(2,0)}$ é chamado termo de monopolo e pode ser reescrito como:

$$E^{(2,0)} = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (3.13)$$

Que depende de $\langle r^2 \rangle$ (raio quadrático médio). O termo $E^{(2,0)}$ descreve a interação de um núcleo não pontual com a densidade eletrônica. O segundo termo da relação (3.12) corresponde ao termo de quadrupolo elétrico:

$$E^{(2,2)} = \frac{e}{6} \sum_{\alpha=1}^3 V_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} \quad (3.14)$$

Onde $V_{\alpha\alpha}$ ou (V_{zz}) é o maior componente do tensor gradiente de campo elétrico (GCE) diagonalizado.

3.3.2 Gradiente de Campo Elétrico

O gradiente de campo elétrico (GCE) depende, em geral, da simetria da distribuição de cargas eletrônicas próximas ao núcleo e possui valor nulo para distribuições com simetria esférica ou cúbica.

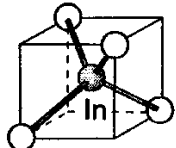
O GCE é dado pela segunda derivada espacial do potencial eletrostático do sólido, sendo que seus componentes V_{ij} formam uma matriz 3X3, como se pode observar na parte de cima da figura a seguir.

Electric Field Gradient

$$V_{ij} \sim \sum_q \frac{3q}{r^5} \begin{pmatrix} x^2 - \frac{r^2}{3} & xy & xz \\ xy & y^2 - \frac{r^2}{3} & yz \\ xz & yz & z^2 - \frac{r^2}{3} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix}$$

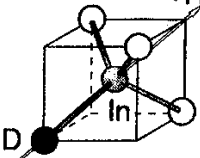
$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } \sum_i V_{ii} = 0 \\ \text{b) } |V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \\ \text{c) } \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} = \eta \end{array} \right\} \begin{array}{l} \rightarrow v_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \\ \rightarrow \eta \end{array}$$

○ Si - atoms



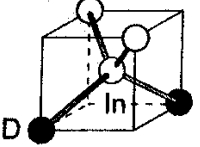
$\begin{pmatrix} 0 & & \\ & 0 & \\ & & 0 \end{pmatrix}$

$V_{zz} = 0$



$\begin{pmatrix} -\frac{1}{4} & & \\ & -\frac{1}{4} & \\ & & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

$V_{zz} = \frac{1}{2}, \eta = 0$
 $V_{zz} \parallel \langle 111 \rangle$



$\begin{pmatrix} 0 & & \\ & -\frac{1}{2} & \\ & & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

$V_{zz} = \frac{1}{2}, \eta = 1$

Figura 3.2: Desdobramento do nível nuclear do estado intermediário de spin

Portanto, o GCE em um sólido ou molécula é um tensor. Logo, o tensor GCE pode ser diagonalizado e representado em seu sistema de eixos principais por suas componentes V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} , onde todas as componentes podem ser não-nulas. Porém, devido à condição $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, o GCE pode ser completamente definido por apenas dois parâmetros: V_{zz} que relaciona-se com a intensidade do tensor GCE e $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$, chamado parâmetro de assimetria, que descreve o desvio do GCE em relação à simetria axial.

Na investigação de defeitos em materiais semicondutores, o valor do GCE observado experimentalmente relaciona-se diretamente com o tipo de defeito aprisionado próximo ao sítio do núcleo de prova radioativo.

A parte inferior da figura 3.2, apresenta três ambientes possíveis para uma rede cristalina de silício com um núcleo de prova. No primeiro, não há defeitos na vizinhança imediata do núcleo de prova e, por simetria, as 3 componentes do tensor são idênticas, implicando em $V_{zz} = 0$. No segundo, um defeito D está aprisionado próximo ao núcleo de prova, dando origem a um GCE não-nulo ($V_{zz} = 1/2$, em unidades arbitrárias) com simetria axial ($\eta = 0$). Já no terceiro ambiente, dois defeitos D estão na vizinhança do núcleo de prova, implicando em um GCE não-nulo e sem simetria axial ($\eta = 1$).

Para arranjos com simetria axial, como em um agrupamento hexagonal compacto, espera-se valores de $V_{zz} \neq 0$ e $\eta = 0$.

3.3.3 Desdobramento dos níveis nucleares

Podemos descrever o Hamiltoniano da interação elétrica em função de V_{zz} e η :

$$H_{el} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (3.15)$$

Onde define-se os operadores $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$. Para um caso de GCE axialmente simétrico ($\eta = 0$) os autovalores da interação de quadrupolo elétrico são:

$$E_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz} \quad (3.16)$$

A interação provoca o desdobramento dos níveis de energia, sendo a diferença de energia entre dois níveis dada por:

$$\Delta E_m = E_m - E_{m'} = \hbar\omega = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} |m^2 - m'^2| \quad (3.17)$$

Onde define-se:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (3.18)$$

Portanto, a menor frequência de transição entre subníveis \mathbf{m} é:

Para \mathbf{I} inteiro:

$$\omega_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 3\omega_Q \quad (3.19)$$

Para I semi-inteiro:

$$\omega_0 = \frac{6eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 6\omega_Q \quad (3.20)$$

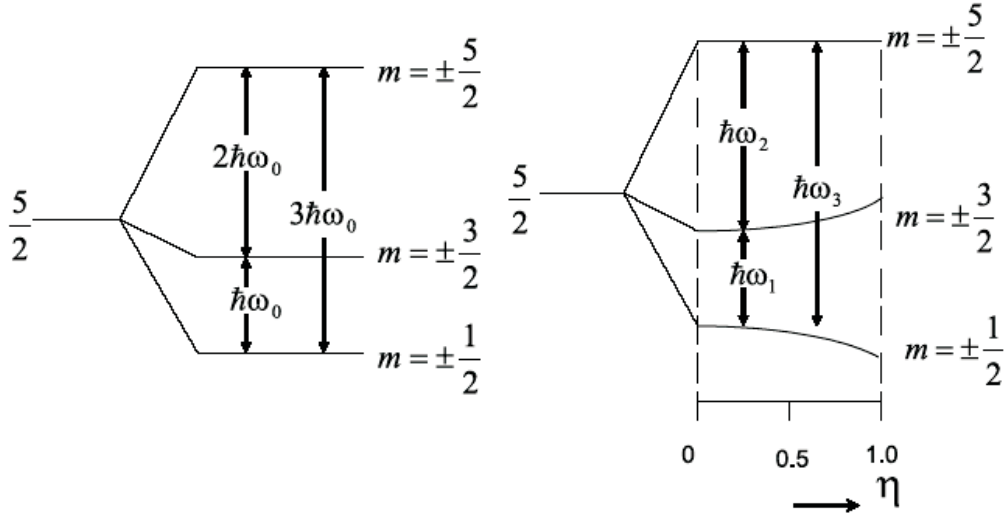


Figura 3.3: Desdobramento do nível nuclear do estado intermediário de spin $\frac{5}{2}$ devido a um GCE com $\eta = 0$ e $\eta \neq 0$ respectivamente.

As outras frequências observáveis constituem-se de múltiplos inteiros destes valores. Define-se, então, a frequência de interação quadrupolar ν_Q da seguinte forma:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (3.21)$$

Esta frequência é apresentada normalmente como uma medida da interação de quadrupolo elétrico, sendo utilizada muitas vezes como medida indireta do gradiente de campo elétrico.

A Hamiltoniana deve ser diagonalizada para cada valor de η pois os operadores de momento angular $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ projetam transições entre subestados m diferentes e, como consequência, as frequências de transição ω_n variam com o valor de η .

Técnicas baseadas em interações hiperfinas tem sido utilizadas com grande sucesso no estudo de materiais semicondutores. Dentre estas, ressalta-se a técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada, assunto a ser abordado no capítulo a seguir.

Capítulo 4

Correlação Angular Perturbada

A correlação angular existente entre radiações nucleares emitidas por núcleos radioativos é um fato amplamente conhecido em espectroscopia nuclear. A existência deste tipo de correlação surge como consequência das conservações de momento angular e de paridade do núcleo. Sua utilização em outras áreas da Física encontrou grande aceitação devido à possibilidade de estudo das perturbações ocorridas em padrões de correlação devido a interações eletromagnéticas externas ao núcleo radioativo. Estas perturbações poderiam fornecer informações a respeito das distribuições eletrônicas na vizinhança dos núcleos radioativos.

Neste contexto, apresenta-se a técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada (CAP).

4.1 Introdução

A existência de uma correlação angular entre duas radiações gama emitidas em cascata por um núcleo excitado foi apontada inicialmente por Dunworth [12] em 1940. No mesmo ano, foi apresentada por Hamilton [13] a primeira descrição teórica a respeito do mesmo fenômeno. Em 1946, Goertzel [14] sugere a possibilidade de perturbações extranucleares na correlação gama-gama. Considera-se, porém, que o primeiro experimento de Correlação Angular Perturbada (CAP) tenha sido realizado por Frauenfelder [15] em 1951.

Em 1953, Abragam e Pound [16] publicaram um artigo que pela primeira vez apresentava um tratamento minucioso da teoria de Correlação Angular Perturbada. Este trabalho mostrou-se de relevância imediata para a área de estrutura nuclear uma vez que

a correlação angular consistia em uma técnica adequada para o estudo e determinação de propriedades dos níveis nucleares (como spins), além de fornecer informações sobre o momento angular carregado pelos raios gama.

Na década de 60, cresce o interesse por experimentos investigando campos locais gerados pelas próprias amostras. A inserção de isótopos emissores-gama como impurezas em materiais magnéticos abriu caminho para uma série de novas aplicações, que motivadas diretamente por problemas de física do estado sólido, tornaram-se independentes dos interesses da física nuclear abrangendo uma gama cada vez maior de aplicações nas décadas seguintes, dentre elas: magnetismo em sólidos, defeitos em metais, semicondutores, superfícies, interfaces, etc.

4.2 Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Não Perturbada

O princípio básico da correlação angular consiste no fato de que, para fótons oriundos de um núcleo radioativo, existe uma dependência do ângulo θ entre o eixo de spin nuclear e a direção de emissão da radiação, expressa através de uma função probabilidade de emissão $W(\theta)$.

Para um conjunto de núcleos dispostos aleatoriamente no espaço, o padrão de radiação obtido é isotrópico. Faz-se então necessária a utilização de algum recurso a fim de obter-se um padrão anisotrópico que possibilite a posterior obtenção dos parâmetros hiperfinos.

4.2.1 Alinhamento dos spins nucleares

Para a realização das medidas de CAP, a obtenção de um padrão anisotrópico é conseguida através da seleção de um subconjunto de núcleos com seus spins alinhados em relação a uma direção de observação escolhida. Tal alinhamento pode ser conseguido, por exemplo, submetendo os núcleos a temperaturas baixas (próximas ao zero absoluto) mediante a aplicação de campos magnéticos intensos.

Tendo em vista as evidentes limitações do método mencionado acima, como a impossibilidade de medidas a temperaturas mais altas, a técnica CAP obtém um conjunto de spins alinhados fazendo uso de núcleos que decaem através da emissão de uma cascata $\gamma - \gamma$ conforme mostrado na figura (4.1):

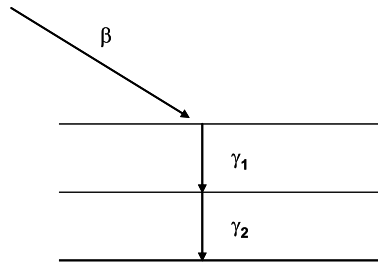


Figura 4.1: Parte de um esquema de decaimento nuclear. O decaimento beta leva à população de um estado excitado do núcleo-filho com subsequente decaimento para o estado fundamental via estado intermediário. γ_1 e γ_2 são emitidos em cascata.

A figura (4.2) ilustra como a informação da direção do spin nuclear \mathbf{I} pode ser obtida através da detecção de dois raios gama em coincidência:

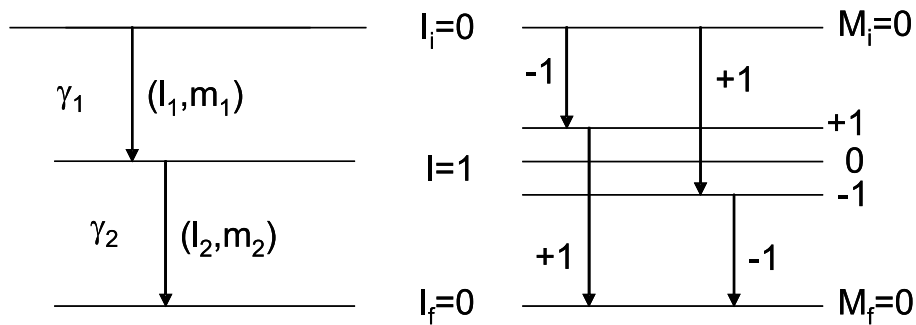


Figura 4.2: Esquema simplificado de decaimento de um núcleo com seus parâmetros relevantes da cascata $\gamma - \gamma$.

No exemplo simplificado acima [5], temos dois raios gama com momentos angulares (l_1, l_2) de tal forma que $l_1 = l_2 = 1$ conforme a sequência 0-1-0 dos três spin nucleares (I_i , I e I_f). Para um ângulo relativo Θ_0 , ambos os raios gamas são detectados por detectores gama ajustados para as energias E_{γ_1} e E_{γ_2} como mostrado na figura 4.3. Através da escolha de um eixo de quantização z^* que liga o núcleo emissor ao detector 1, a distribuição angular resultará que para núcleos no estado intermediário ($I=1$) os subníveis M não estarão igualmente populados (apenas os estados com $M = \pm 1$ estariam populados devido à conservação de momento angular) levando a um padrão anisotrópico com um conjunto de spins nucleares alinhados ao longo da direção z^* (eixo de quantização).

O alinhamento existe, para um subconjunto de núcleos selecionados pela detecção de γ_1 no detector 1. Sem esta condição de coincidência teríamos uma distribuição isotrópica.

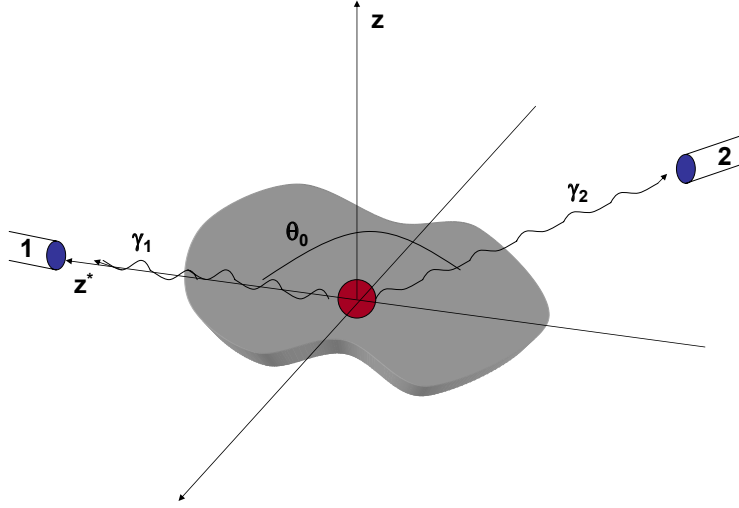


Figura 4.3: Arranjo experimental para a detecção de uma correlação $\gamma - \gamma$.

A probabilidade de coincidência normalizada (correlação angular) é então uma função de Θ . Para cada par de fótons $\gamma_1 - \gamma_2$ de uma mesma cascata, num dado elemento de ângulo sólido $d\Omega$, teremos a função correlação angular expressa da seguinte forma:

$$W(\Theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos\Theta) \quad (4.1)$$

Onde k é par e $0 < k < \min(2I, 2L_1, 2L_2)$, com L_1 e L_2 sendo respectivamente os momentos angulares de γ_1 e γ_2 . $P_k(\cos\theta)$ é o polinômio de Legendre de ordem k e A_{kk} são os coeficientes da correlação angular gama-gama.

Usualmente, somente dois coeficientes são necessários para descrever a função correlação angular. Normalizando a expressão em relação a A_{00} , obtem-se:

$$W(\Theta) = 1 + A_{22}P_2(\cos\Theta) + A_{44}P_4(\cos\Theta) \quad (4.2)$$

4.3 Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada

Se o núcleo emissor da cascata γ da seção anterior, estiver inserido dentro de um material (usualmente um sólido cristalino), os momentos nucleares passam então a interagir com os campos eletromagnéticos gerados pela distribuição de cargas ao seu redor. Se a meia-vida do nível intermediário da cascata gama for longa o suficiente, a interação hiperfina

entre os momentos nucleares e os campos eletromagnéticos provoca um realinhamento no spin do nível intermediário. Com a mudança de direção do spin, a população dos subestados \mathbf{m} é alterada, ocorrendo então mudanças na direção de emissão de γ_2 bem como uma modulação na função correlação angular, que passa a ser perturbada pela interação hiperfina e pode ser representada por:

$$W(\Theta, t) = G_{kk}(t)A_{kk}P_k(\cos\Theta) \quad (4.3)$$

Onde $G_{kk}(t)$ é a função de perturbação, cuja forma depende do tipo de interação (magnética ou elétrica) e da simetria dos campos locais.

A detecção dos campos elétricos e magnéticos se torna possível porque o núcleo de prova em seu estado intermediário possui um momento de quadrupolo elétrico \mathbf{Q} e um momento de dipolo magnético μ . A interação entre os momentos nucleares e os campos locais separa os subníveis \mathbf{m} pertencentes ao spin \mathbf{I} do nível intermediário.

4.3.1 Interação magnética

O realinhamento do spin nuclear com o campo local provoca um movimento de precessão do spin ao redor do campo hiperfino magnético. Como resultado, a interação hiperfina provoca transições entre os subníveis \mathbf{m} com frequência ω determinada pela diferença ΔE de energia dos subníveis ($\Delta E = \hbar\omega$). Esta frequência de transição ω dos spins alinhados altera a função correlação angular por meio do fator de perturbação $G_{kk}(t)$, que pode ser escrito como:

$$G_{kk}(t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}(E_m - E_{m'})t\right] \quad (4.4)$$

4.3.2 Interação elétrica

A interação quadrupolar separa o nível intermediário em subníveis duplamente degenerados, cujas energias dependem do parâmetro de assimetria η . Os autovalores de energia E_m são dados diretamente pela Hamiltoniana. A interação elétrica pode ser descrita através de seu fator de perturbação dado por:

$$G_{kk}(t) = \sum_n S_{kn} \cos(\omega_n t) \quad (4.5)$$

As amplitudes S_{kn} de cada frequência ω_n dependem do spin \mathbf{I} e são normalizadas. Seus valores são tabelados em função de η . Para o caso de spin $I = \frac{5}{2}$, $\eta = 0$ e $k = 2$ o fator de perturbação é dado por:

$$G_{22}(t) = S_{20} + S_{21} \cos(\omega_1 t) + S_{22} \cos(\omega_2 t) + S_{23} \cos(\omega_3 t) \quad (4.6)$$

Onde as frequências de transição são $\omega_1 = \omega_0$, $\omega_2 = 2\omega_0$ e $\omega_3 = 3\omega_0$, com ω_0 dado pela equação (3.20). No caso em que $\eta \neq 0$, a menor frequência de transição é dada por:

$$\omega_1 = 4\sqrt{7}\omega_Q(3 + \eta^2)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \left(\frac{1}{3} \arccos \beta \right) \quad (4.7)$$

Com β e α dados por:

$$\beta = 80 \frac{(1 - \eta^2)}{\alpha^3} \quad (4.8)$$

$$\alpha = \left[\frac{28}{3} (3 + \eta^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.9)$$

4.3.3 Materiais Monocristalinos

Os efeitos que decorrem dos campos locais gerados por materiais monocristalinos consistem principalmente em alterações das amplitudes S_{kn} (apresentadas na equação 4.5). As mudanças nos valores destas amplitudes podem ser relativamente grandes a ponto de que algumas das frequências não sejam visíveis nos espectros de perturbação.

Devido à relação de dependência entre a orientação do GCE e a da rede cristalina, torna-se possível relacionar as amplitudes obtidas nos espectros com a respectiva orientação cristalográfica da rede. Observa-se este efeito de modulação das amplitudes S_{kn} à medida que os detetores são posicionados paralelamente em relação às diferentes direções da rede ($\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, *etc*). Os valores relativos às frequências de interação permanecem independentes da direção adotada.

4.3.4 Interações Dinâmicas

Se o tensor gradiente de campo elétrico sofrer alterações em sua magnitude ou em sua orientação durante a janela de tempo do núcleo de prova (tempo de vida do estado intermediário), observa-se uma relaxação dinâmica do spin. Neste caso, uma fórmula explícita para $G(t)$ depende de detalhes do processo dinâmico. A teoria que descreve este tipo de interação assume a ocorrência de flutuações randômicas entre diferentes estados, com probabilidades de transição dependentes apenas do tempo e não dos estados previamente ocupados. Quando um átomo de prova está sujeito a interações dinâmicas, observa-se uma flutuação do GCE bem como uma relaxação na função de perturbação que pode ser aproximada por:

$$G_{kk}(t) = \Gamma_{kk}(t)e^{-\lambda_k t} \quad (4.10)$$

Onde Γ_{kk} representa a taxa de transição entre dois diferentes estados do tensor gradiente de campo elétrico. No regime de flutuação lenta ($\Gamma_{kk} \ll 1$), $\Gamma_{kk}(t)$ equivale à perturbação estática. Já no regime de flutuação rápida ($\Gamma_{kk} \gg 1$), $\Gamma_{kk}(t)$ relaciona-se com a média temporal do GCE flutuante (ver referência [17] para mais detalhes).

A intensidade da interação dinâmica relaciona-se então com o parâmetro λ , que provoca o decrescimento exponencial dos espectros no tempo.

Maiores detalhes sobre a Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada podem ser encontrados na referência [18].

Capítulo 5

Metodologia Experimental

O procedimento experimental deste trabalho foi realizado basicamente em três etapas principais:

1. Preparação das amostras e inserção dos núcleos de prova
2. Medida das amostras no espectrômetro de correlação angular perturbada
3. Tratamento dos dados experimentais para a obtenção dos parâmetros investigados

Na primeira etapa, as amostras foram confeccionadas utilizando-se o método de dopagem por transmutação com nêutrons e os métodos de introdução do núcleo de prova: implantação iônica, difusão e evaporação (detalhados adiante). Em seguida, as amostras a serem estudadas, com o núcleo de prova já incorporado, foram medidas no espectrômetro de correlação angular $\gamma - \gamma$ perturbada segundo as situações experimentais desejadas para a completa realização do experimento.

Por fim, os dados foram analisados em um microcomputador utilizando-se programas desenvolvidos especialmente para o ajuste e extração dos parâmetros das interações hiperfinas observadas. A seguir, neste capítulo, será apresentado o aparato experimental disponível, os materiais utilizados e os processos envolvidos na preparação das amostras estudadas neste trabalho.

5.1 Aparato Experimental

Descrevemos a seguir, os aparatos disponíveis em laboratório para a confecção das amostras e realização das medidas desenvolvidas neste trabalho.

5.1.1 Espectrômetro de Correlação Angular

Para a realização das medidas, foi utilizado o espectrômetro de correlação angular $\gamma - \gamma$ diferencial em tempo (CAPDT) do Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN. O espectrômetro é constituído de 4 detectores cintiladores de fluoreto de bário (Ba_2F) associados a um sistema eletrônico para medidas de coincidências $\gamma - \gamma$ atrasadas.

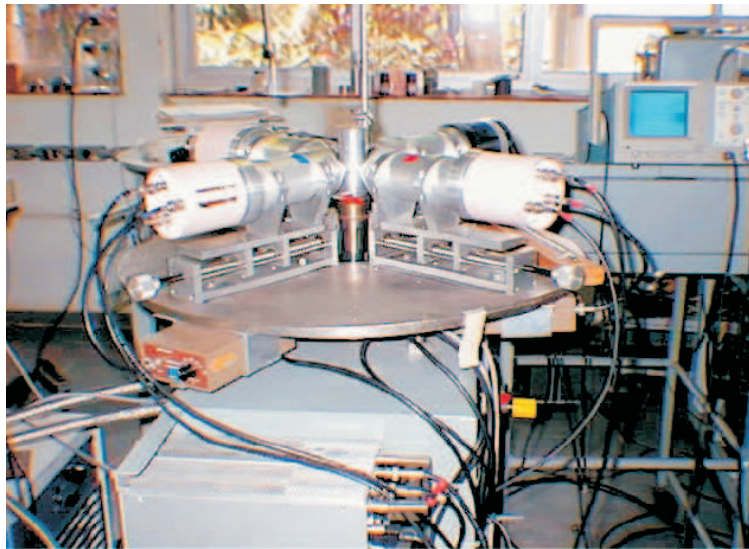


Figura 5.1: Espectrômetro de correlação angular formado por 4 detectores de BaF_2 .

O sistema eletrônico associado ao espectrômetro utiliza configuração *lento-rápido* (figura 5.2), possibilitando a obtenção de 12 espectros de coincidência $\gamma - \gamma$ atrasadas, sendo 4 espectros com detectores segundo um ângulo de 180° e 8 espectros para ângulos de 90° .

Cada um dos detectores produz dois sinais de saída para as radiações γ_1 e γ_2 (relativos à cascata γ do núcleo de prova). Na saída dos detectores, temos:

- **Dinodo:** fornece um pulso positivo proporcional à energia dos raios gama.
- **Anodo:** produz um sinal que carrega informações relativas ao tempo de chegada dos fótons no detector.

Os pulsos relacionados a estes dois tipos de informação são analisados em dois ramos distintos do sistema eletrônico: ramo de energia (*lento*) e ramo de tempo (*rápido*) para cada detetor do sistema eletrônico.

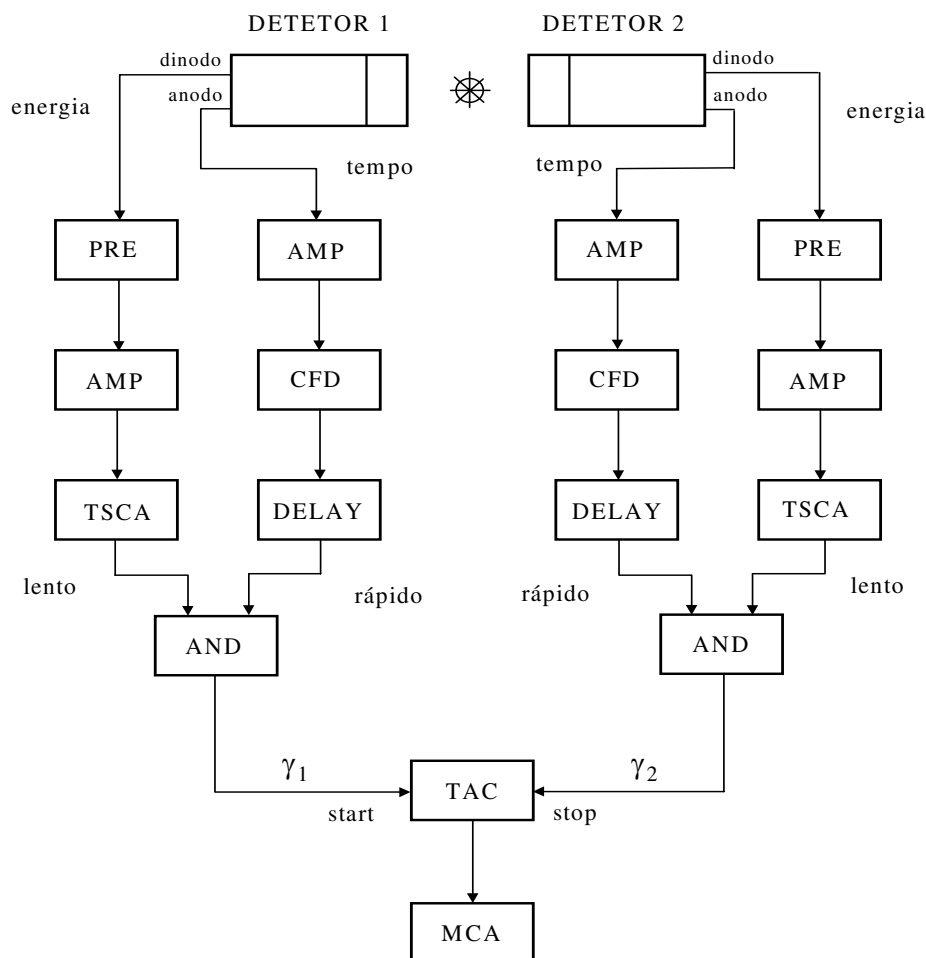


Figura 5.2: Sistema eletrônico associado ao espectrômetro com configuração lento-rápido.

Ramo lento

O sinal de energia extraído do dinodo passa inicialmente por um pré-amplificador (PRE) seguido de um amplificador de espectroscopia (AMP). O sinal de saída é então aplicado a dois analisadores monocanal (TSCA) onde são selecionadas as energias da região de interesse do espectro (fotopicos dos raios γ_1 e γ_2 do núcleo de prova). Desta forma, cada detetor pode dar origem a um sinal de *start* ou *stop* conforme a detecção do primeiro ou segundo gama da respectiva cascata.

Ramo rápido

O sinal de tempo vindo do anodo da fotomultiplicadora é processado pelo discriminador de fração constante (CFD), que gera um pulso correlacionado com o instante em que o raio gama é detectado (marca de tempo).

Coincidência

A partir dos pulsos gerados nos dois ramos são feitas coincidências entre o sinal *rápido* e o sinal *lento*. Porém, antes de efetuar-se a coincidência, o sinal do ramo rápido é atrasado através de um DELAY de modo a compensar o intervalo de tempo necessário para a análise do sinal em energia.

O pulso resultante da coincidência entre o sinal *lento* e o sinal *rápido* (AND) é então designado como *start* se corresponder à primeira radiação γ_1 da cascata, ou designa-se *stop* se corresponder à segunda radiação γ_2 da cascata. Os sinais são então enviados a um conversor de tempo em amplitude (TAC), onde o pulso de saída é proporcional à diferença de tempo entre a chegada dos pulsos de *start* e *stop*.

O sinal de saída do TAC é então aplicado ao roteador [19], que o envia para uma das 12 entradas multiplexadas do analisador multicanal (MCA) de acordo com a combinação dos detetores que originaram a coincidência gama. É efetuada então a conversão do sinal analógico em digital (ADC) e seu resultado é armazenado em uma região de memória do MCA. Os dados armazenados em memória dão origem aos 12 espectros de coincidência gama-gama atrasadas que posteriormente serão processadas para a obtenção dos parâmetros relativos à interação hiperfina.

5.1.2 Evaporadora

Para a confecção das amostras, utilizou-se uma máquina evaporadora (Edwards modelo Auto 306) constituída de um sistema de alto vácuo (bombas rotatória e difusora), sistema de controle microprocessado com sequências de operação pré-programadas, e fontes de tensão e corrente acopladas para controle do processo de evaporação.

5.1.3 Dispositivo de irradiação de cristais no reator de pesquisas IEA-R1 do IPEN

Um dispositivo que permite a irradiação de monocristais de silício [20] com 4 polegadas de diâmetro e até 50cm de comprimento está instalado junto ao núcleo do reator IEA-R1 do IPEN, nas posições ocupadas por refletores. Este dispositivo é constituído de uma guia que permanece fixa junto ao núcleo do reator e um recipiente cilíndrico cuja tampa está presa a uma longa haste de alumínio (ver figura 5.3). A haste é acoplada a um motor fixo acima da superfície da piscina do reator. Os cristais de silício (dois tarugos com 25cm de comprimento cada) são colocados dentro do recipiente que é posto em giro pelo motor a uma velocidade de cerca de 2 rpm, com o objetivo de se obter uma irradiação homogênea na direção radial do cristal. A homogeneidade axial é obtida através da inversão de posição dos cristais após a metade do tempo de irradiação. O controle da irradiação é feito por meio de dois detectores colocados junto ao dispositivo e dois monitores de cobalto que são colocados junto aos cristais durante a irradiação.

Testes realizados mostraram excelente qualidade na dopagem com uniformidades radial e axial adequadas e precisão de dopagem (razão entre resistividade alvo e resistividade final obtida) menor do que 3%.

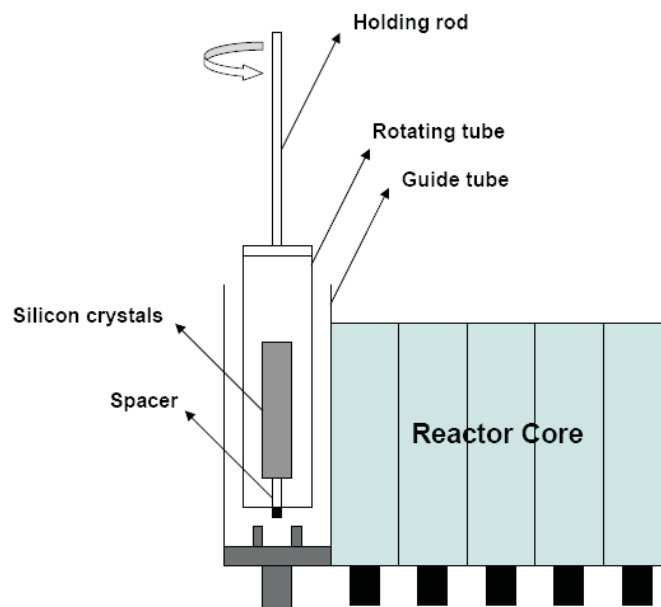


Figura 5.3: Vista lateral do dispositivo de irradiação de cristais de Si no reator IEA-R1.

5.1.4 Forno de Resistência

Dois fornos de resistência com tubos de alumina que permitem aquecimentos de até 1100°C foram utilizados. Um deles, de aquisição comercial, possui abertura de cerca de 5cm com controlador automático de temperatura em rampas. O outro, desenvolvido pelo próprio laboratório, possui abertura de cerca de 2cm, onde o controle de temperatura é feito com o uso de termopar com fonte de corrente bem estabilizada.

5.1.5 Sistema de Alto Vácuo

Foram utilizados neste trabalho, dois sistemas de alto vácuo constituídos por um conjunto de bomba rotativa mais bomba difusora, que permitiam a evacuação dos tubos de sílica nos quais eram introduzidas as amostras para tratamento térmico.

5.2 Materiais e Processos

A seguir, descrevemos os principais materiais utilizados neste trabalho bem como os processos pelos quais eles são obtidos.

5.2.1 Núcleos de Prova

Para que se possa utilizar a técnica de correlação angular perturbada se faz necessário o emprego de núcleos de prova, que além de atender as exigências inerentes à técnica (mencionadas no capítulo 3) ainda devem possuir afinidade química com o elemento que ocupa o sítio no qual se deseja observar as interações hiperfinas.

Para que um dado núcleo de prova seja adequado para a realização de medidas CAP, ele deve satisfazer certas condições. Dentre elas:

- A vida média do estado intermediário da cascata gama τ determina a janela de tempo durante a qual a precessão de spin pode ser observada. Por razões técnicas, τ deve situar-se entre 10ns e 1000ns.
- Como a intensidade das interações hiperfinas é proporcional à magnitude dos momentos de dipolo magnético e de quadrupolo elétrico, valores altos destas grandezas são altamente desejáveis para a detecção de campos pouco intensos.

- Valores altos para os coeficientes de correlação angular (A_{kk}) são adequados por proporcionar maiores amplitudes de modulação que, por sua vez, proporcionam maior facilidade na observação das frequências de interação.
- O tempo de vida do núcleo pai também é importante, pois ele determina o tempo disponível para a realização de experimentos CAP.

Os requisitos acima mencionados restringem consideravelmente a lista de isótopos radioativos adequados para utilização em experimentos CAP. No presente trabalho utilizou-se o núcleo $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ apresentado a seguir.

$^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

O ^{111}In é obtido através da irradiação de ^{109}Ag com dêuterons em um ciclotron, com posterior separação química dos átomos de In radioativos da matriz de prata.

O ^{111}In decai, através do processo de captura eletrônica, com meia-vida de 2,81 dias, para o estado excitado $\frac{7}{2}^+$ do ^{111}Cd , que então decai para o estado fundamental através da cascata gama 171-245 keV. O estado intermediário da cascata gama tem meia-vida de 84ns e momento de quadrupolo elétrico $Q = 0,83b$. Na figura a seguir, é apresentado o esquema de decaimento simplificado do ^{111}In .

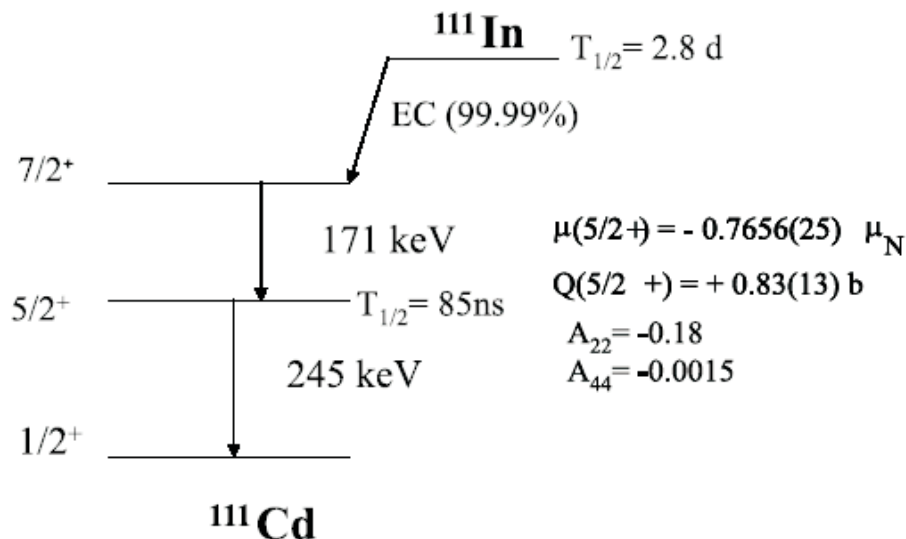


Figura 5.4: Esquema simplificado do decaimento em cascata $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

A partir dos requisitos principais para os núcleos de prova CAP já mencionados, pode-se afirmar que o núcleo $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ constitui um dos núcleos mais convenientes para medidas de correlação angular perturbada, tendo sido largamente utilizado nos estudos CAP envolvendo materiais semicondutores.

5.2.2 Silício Monocristalino

As amostras de silício monocristalino utilizadas neste trabalho foram obtidas comercialmente (Shin-Etsu Handotai) e consistiam em lâminas de silício ultra-puro obtidas pelo processo Float-Zone, que possibilita a obtenção de amostras de silício monocristalino altamente homogêneas. As lâminas, de aproximadamente $0,5\text{mm}$ de espessura, foram cortadas em amostras de $3\text{mm} \times 3\text{mm}$.

5.2.3 Método Float-Zone

No método "Float Zone", uma barra de silício policristalina suportada verticalmente é aquecida e fundida localmente, por zonas, por meio de uma bobina aquecedora de rádio-freqüência que se desloca lentamente ao longo da barra partindo da extremidade onde se encontra a semente. A movimentação da bobina de RF estabelece a estrutura cristalina da semente ao mesmo tempo que purifica o silício.

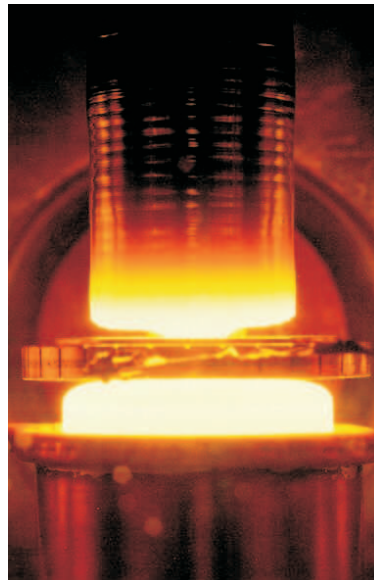


Figura 5.5: Processo Float-Zone

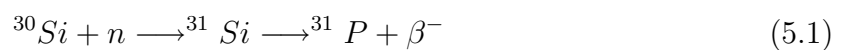
5.2.4 Silício Dopado com Fósforo

Neste trabalho foram utilizadas amostras de silício tipo N dopadas com fósforo através do processo NTD (Neutron Transmutation Doping). As amostras foram irradiadas no reator IEA-R1 do IPEN. Segue, abaixo, alguns detalhes da técnica em questão.

5.2.5 Método de Dopagem por Transmutação com Nêutrons (NTD)

Nos métodos convencionais, a dopagem se dá através da incorporação de pequenas quantidades de dopante (da ordem de ppba) no estágio de fundição e crescimento do monocristal. O fósforo, no entanto, devido a seu coeficiente de distribuição baixo, não se difunde com facilidade pelo cristal, resultando em grandes variações de concentração e inomogeneidades na dopagem. Neste contexto, a técnica de dopagem por transmutação com nêutrons (NTD) produz semicondutores do tipo N com variações muito pequenas nos valores de resistividade.

O processo NTD consiste na irradiação do cristal de silício com neutrons térmicos em um reator nuclear. O método baseia-se nos fenômenos nucleares de captura de um neutron por um determinado elemento químico e conseqüente transmutação do elemento resultante em outro por meio da emissão de uma partícula β . A reação básica do processo pode ser descrita por:



Como a irradiação do cristal no reator pode ser feita de modo bastante homogêneo, a dopagem resultante é, de fato, bastante homogênea. Para efeito de comparação, métodos tradicionais de dopagem produzem variações de até 30% na concentração de dopantes, enquanto no método NTD pode-se conseguir variações em torno de 0,5%. O número de átomos dopantes n_{NTD} por unidade de volume produzidos pela transmutação no material semicondutor é dado por:

$$n_{NTD} = N_0 \sigma_c \Phi t \quad (5.2)$$

Onde N_0 é o número de átomos por cm^3 de um certo isótopo do material semicondutor inicial, σ_c é a seção de choque de captura de nêutrons para este isótopo e Φt é a dose de nêutrons incidente. Segue, na tabela abaixo, os valores experimentais obtidos:

Tabela 5.1: Valores dos parâmetros experimentais envolvidos no cálculo de n_{NTD} para as amostras de silício dopado.

n_{NTD}	N_0	σ_c	ϕ	t
(cm^{-3})	(cm^{-3})	(cm^2)	($n.cm^2.s^{-1}$)	(s)
$1,025.10^{15}$	$1,543.10^{21}$	$0,11.10^{-24}$	$2,69.10^{13}$	224460

O valor de N_0 utilizado na tabela acima foi calculado através da relação:

$$N_0 = \frac{N_A}{M} \rho \quad (5.3)$$

Onde N_A é o número de avogadro, M é a massa molar e ρ é a densidade do material. Porém, vale mencionar que o valor de N_0 utilizado nos cálculos também leva em conta a abundância isotópica do ^{30}Si (3,09%).

Convém mencionar o fato de que o valor da concentração n_{NTD} de átomos de fósforo em nossas amostras é considerado baixo, estando próximo aos limites inferiores de dopagem utilizados comercialmente. Em [5], é mencionado que a técnica CAP possui sensibilidade a concentrações a partir de $10^{13}cm^{-3}$, de modo que a técnica utilizada se mostra adequada para o estudo das amostras irradiadas.

A resistividade ρ do Silício tipo N com uma concentração n de átomos de fósforo por cm^3 pode ser escrita como:

$$\rho = (n\mu_e q_e)^{-1} \quad (5.4)$$

Onde μ_e é a mobilidade dos elétrons na rede cristalina e q_e é a carga do elétron. A concentração final de átomos de fósforo n_f no cristal de silício é dada pela soma da concentração inicial n_i do material de partida com a concentração produzida pela transmutação com nêutrons:

$$n_f = n_i + n_{NTD} \quad (5.5)$$

Combinando as equações (5.2), (5.4), (5.5) a relação entre a dose de nêutrons Φt ($neutron/cm^2$) recebida pelo cristal e a resistividade final ρ_f obtida pode ser escrita:

$$\Phi.t = K \left[\frac{1}{\rho_f} - \frac{1}{\rho_i} \right] \quad (5.6)$$

Onde ρ_i é a resistividade inicial do material de partida e K é um parâmetro característico de cada reator. A determinação experimental precisa do valor de K é essencial para o controle da concentração de dopantes na irradiação de semicondutores. Em [21] encontram-se informações mais detalhadas sobre a utilização do método NTD.

5.3 Preparação das Amostras

O processo de preparação das amostras neste trabalho, envolveu algumas etapas. Inicialmente, as amostras eram limpas utilizando-se álcool isopropílico. Em seguida, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos com o objetivo de remover eventuais impurezas da superfície das amostras. A seguir, realizou-se a introdução dos núcleos de prova (segundo os métodos mencionados adiante). Finalmente, as amostras foram seladas em vácuo em ampolas de quartzo e submetidas a tratamentos térmicos variados, com a finalidade de restaurar danos produzidos durante o processo de introdução dos núcleos de prova, bem como possibilitar a investigação das relações entre os processos de tratamento térmico e os defeitos observados na análise dos espectros CAP.

A seguir, são apresentados os diferentes processos de introdução de núcleos de prova utilizados neste trabalho.

5.3.1 Introdução dos Núcleos de Prova

Um importante aspecto envolvido nos experimentos CAP consiste na escolha do método de introdução dos núcleos de prova nas amostras a serem estudadas. Os diferentes métodos devem ser relacionados com seus impactos e conseqüências, que poderão ser observadas posteriormente nos espectros CAP obtidos.

5.3.2 Difusão

A introdução dos núcleos de prova de ^{111}In em algumas das amostras estudadas, foi feita através da difusão térmica de cloreto de índio (InCl_3) em solução de metanol com alta atividade específica. A utilização, nestes experimentos, de cloreto de índio em solução de metanol (ao invés de água) se mostra particularmente adequada a fim de se evitar contaminação das lâminas de silício por hidrogênio.

5.3.3 Evaporação

Outro processo adotado em nossa metodologia experimental foi o de inserção dos núcleos de prova através da evaporação de ^{111}In em uma máquina evaporadora. Neste processo, as amostras foram preparadas pelo método "electron-beam" em uma máquina evaporadora Edwards modelo Auto 306.

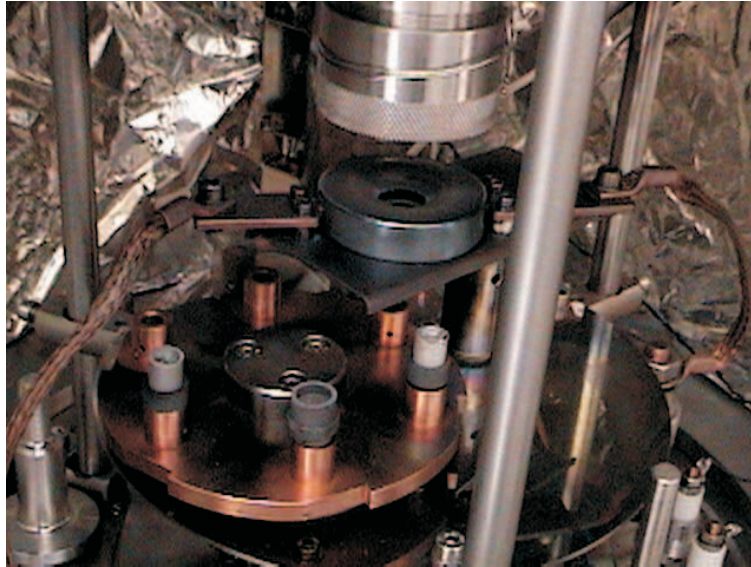


Figura 5.6: Arranjo "electron-beam"

A técnica "electron-beam" [22] consiste na aplicação de um campo elétrico entre um filamento de tungstênio e a amostra que será submetida à evaporação. A amostra se encontra acondicionada em um cadinho de carbono ou tântalo com ponto de fusão maior que o da amostra a ser evaporada. Com o filamento aquecido, os elétrons da superfície do filamento são arrancados e acelerados em direção à amostra. O feixe de elétrons transfere sua energia para o material a ser evaporado, aumentando assim sua temperatura. Desta forma, a amostra é evaporada e depositada no substrato acima do filamento localizado no centro geométrico da evaporadora.

5.3.4 Implantação Iônica

Neste trabalho, foi utilizado o método de implantação iônica de núcleos em recuo após reação nuclear com ions pesados [23], produzido no acelerador de partículas da Australian National University (ANU Pelletron 14UD).

Este método utiliza reações nucleares com íons pesados para produzir o núcleo de interesse, que devido à sua alta energia de recuo, sai do alvo e pode ser implantado em um substrato colocado atrás do alvo. Neste método, é necessário que o produto da reação possua alta energia de recuo para que o mesmo possa sair do alvo e ser implantado adequadamente na amostra. O arranjo pode ser visto na figura (5.7). Esta técnica já tem sido utilizada com sucesso para a implantação de ^{111}In em amostras semicondutoras [24].

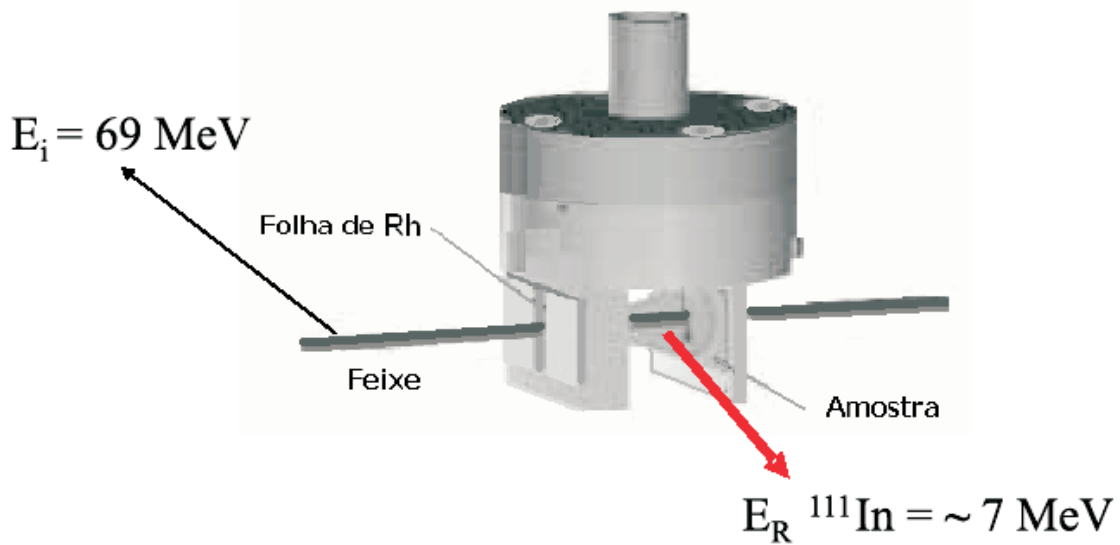


Figura 5.7: Câmara de reação para a produção de ^{111}In por recuo

Na confecção das amostras estudadas por este processo, foi utilizada como alvo uma folha fina de Rh bombardeada com feixe de ^{12}C de 69 MeV [25]. São então produzidos os núcleos de ^{111}Sn ($T_{1/2} = 35 \text{ min}$) e ^{111}Sb ($T_{1/2} = 1,3 \text{ min}$) através das seguintes reações:



Estes núcleos são produzidos com altas energias de recuo (aproximadamente 7 MeV) e posteriormente decaem para o núcleo de prova ^{111}In desejado. Algumas vantagens óbvias destas reações são as altas abundâncias naturais de ^{12}C e ^{103}Rh (98,9% e 100% respectivamente) e as energias de recuo relativamente altas dos núcleos produzidos.

5.4 Tratamento dos dados de CAP

Ao término da realização de um experimento CAP, são obtidos 12 espectros de coincidência que se encontram armazenados em um multicanal. Estes 12 espectros são obtidos para cada combinação de detetores nos quais são armazenados tanto coincidências verdadeiras como coincidências acidentais (indesejadas). Os espectros tem a seguinte forma:

$$C(\theta, t)_{exp} = N_0 \cdot exp\left(-\frac{t}{\tau_N}\right) W(\theta, t) + B \quad (5.9)$$

Onde τ_N é a vida média do estado intermediário, $W(\theta, t)$ a função correlação angular dependente do tempo e B a contagem de fundo devido às coincidências acidentais de raios gamas não-correlacionados (que não pertencem ao mesmo núcleo).

A contagem de fundo se manifesta na forma de uma reta na base do espectro de coincidência, pois tem a mesma probabilidade de ocorrência em todos os canais. O valor de B é determinado como a média aritmética das contagens armazenadas na região antes do tempo zero e na região posterior a aproximadamente 10 meias-vidas do estado intermediário. O valor de B é então subtraído do espectro medido obtendo-se um espectro de coincidências verdadeiras.

$$C(\theta, t) = C(\theta, t)_{exp} - B \quad (5.10)$$

Feita a subtração das coincidências acidentais dos dados adquiridos, é então calculada a função de perturbação experimental utilizando as diversas combinações de detetores. Assim, se obtém a curva $R(t)$ dada por uma combinação de espectros de coincidência [26]:

$$R(t) = A_{22}G_{22} = 2 \left[\frac{\overline{C(180^\circ, t)} - \overline{C(90^\circ, t)}}{\overline{C(180^\circ, t)} + 2\overline{C(90^\circ, t)}} \right] \quad (5.11)$$

Onde:

$$\overline{C(180^\circ, t)} = \sqrt[4]{\prod_{i=1}^4 C(180^\circ, t)} \quad (5.12)$$

$$\overline{C(90^\circ, t)} = \sqrt[8]{\prod_{i=1}^8 C(90^\circ, t)} \quad (5.13)$$

Através da utilização da equação (5.11) as diferentes eficiências dos detetores gama podem ser canceladas. Além disso, o fator de decaimento exponencial $exp(-t/\tau)$ também é eliminado.

As curvas $R(t)$ obtidas para as interações hiperfinas foram ajustadas pelos programas FITLAST ou DEPACK [27] baseados em algoritmos de regressão não-linear. Segue, na equação 5.14, a expressão utilizada na função de ajuste para extração dos parâmetros hiperfinos.

$$R(t) = A_{22}G_{22}(t) = A_{22} \sum_i f_i G_{22}^i(t) \quad (5.14)$$

Onde:

$$G_{22}(t) = S_{20} + \sum_{n=1}^3 S_{2n} \cos(\omega_n t) \exp\left(-\frac{\omega_n^2 \tau_R^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{\omega_n^2 \delta^2 t^2}{2}\right) \quad (5.15)$$

Sendo ω_n as frequências primárias, S_{2n} as respectivas amplitudes associadas às frequências, f corresponde às frações para cada sítio, τ_R é a resolução em tempo e δ corresponde ao parâmetro de distribuição das frequências.

Finalmente, de posse do espectro $R(t)$ e de sua transformada de Fourier, as frequências ω_n associadas a um GCE se tornam visíveis, possibilitando a extração dos parâmetros hiperfinos desejados.

Capítulo 6

Resultados Experimentais

Neste capítulo, serão apresentados os resultados experimentais obtidos através das medidas de correlação angular $\gamma - \gamma$ perturbada para os materiais semicondutores estudados. Os resultados serão apresentados para cada um dos métodos de inserção de núcleos de prova, relativos aos materiais semicondutores puros e dopados, possibilitando no próximo capítulo uma discussão detalhada bem como a interpretação física dos resultados experimentais.

6.1 Medidas de CAP em silício monocristalino pelo método de implantação iônica

Amostras de silício monocristalino dopadas pelo processo NTD, foram irradiadas no acelerador de partículas da Australian National University (ANU Pelletron 14UD) a fim de inserirmos os núcleos de prova (^{111}In) pelo processo de implantação iônica conforme descrito no capítulo anterior.

Terminado o processo, realizou-se uma medida em temperatura ambiente (as implanted) a fim de verificarmos os tipos de defeitos presentes imediatamente após a irradiação, bem como as quantidades de defeitos envolvidas no processo em questão. Posteriormente, foram realizados vários processos de tratamento térmico a diferentes temperaturas. Ao término de cada processo de annealing, realizou-se medidas à temperatura ambiente, a fim de compreendermos os mecanismos envolvidos bem como o impacto dos processos de tratamento térmico nas quantidades e concentrações de defeitos.

Os espectros de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada para silício dopado com fósforo (NTD) medidos em temperatura ambiente após tratamento térmico em várias temperaturas são apresentados na figura (6.1)

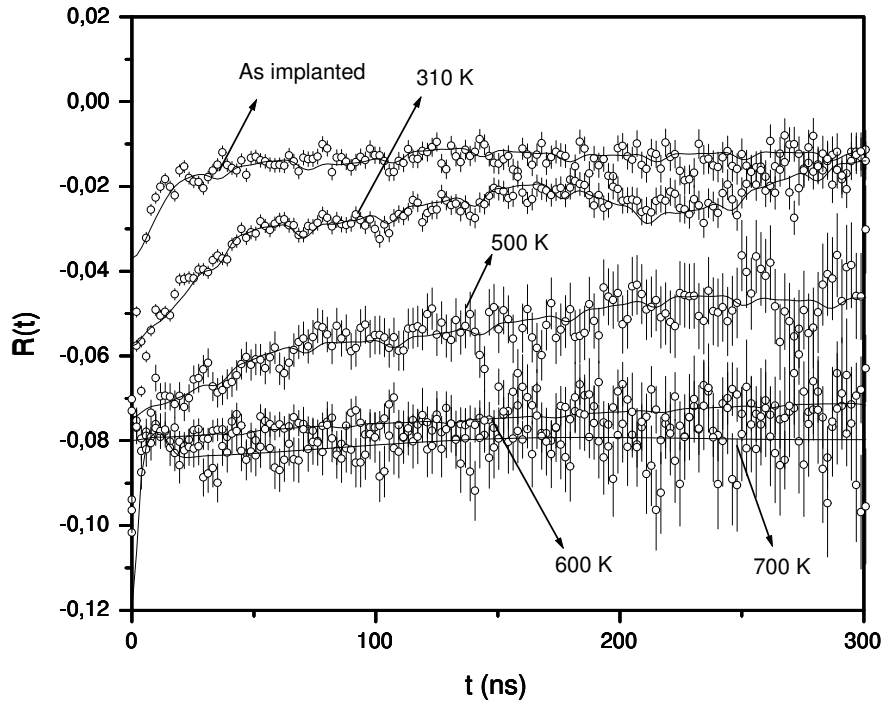


Figura 6.1: Espectros de silício NTD medidos à temperatura ambiente para algumas temperaturas de annealing, com núcleo de ^{111}In inserido pelo método de implantação iônica.

É possível observar nos espectros apresentados, um típico processo de recuperação dos danos produzidos pelo processo de implantação. O impacto das técnicas convencionais de implantação iônica é amplamente conhecido no que diz respeito à produção de defeitos intrínsecos no material irradiado. Os espectros se mostram cada vez mais próximos de uma linha horizontal conforme a temperatura aumenta (comportamento esperado para um cristal de simetria cúbica como o silício), indicando a ocorrência de um ordenamento gradual durante o processo de tratamento térmico.

Na figura 6.2, são apresentados individualmente os espectros para as temperaturas medidas experimentalmente. Os ajustes bem como a análise dos dados foram realizados através do software DEPACK.

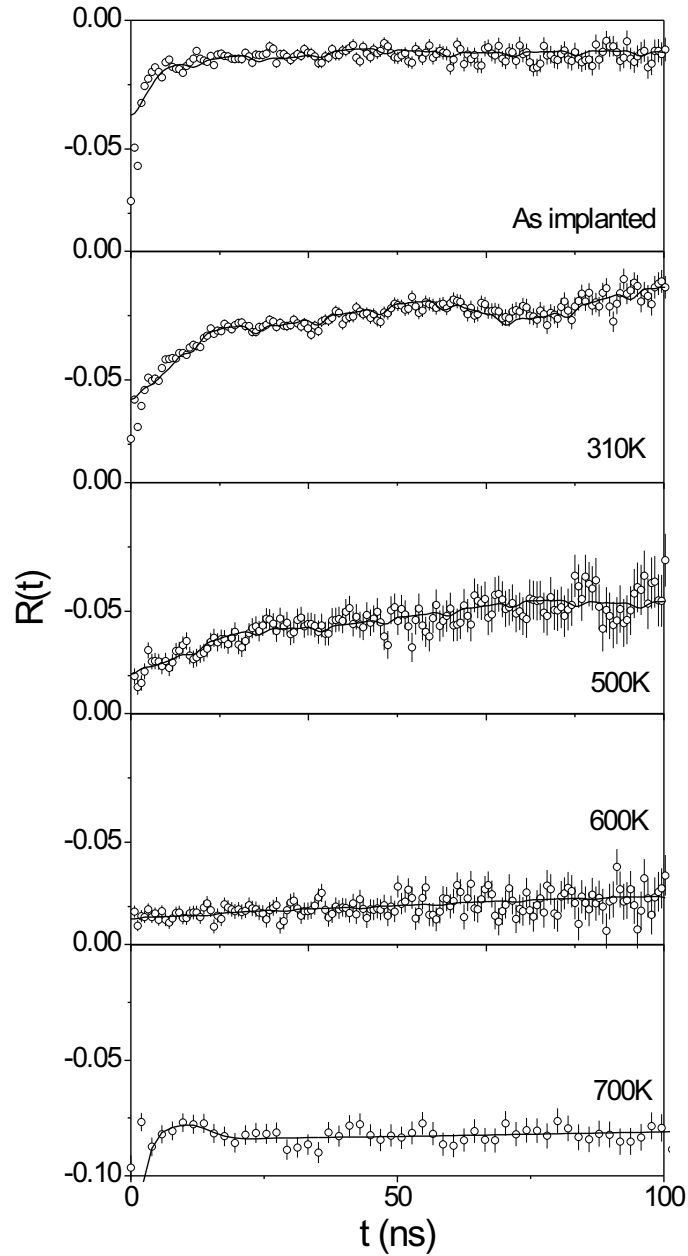


Figura 6.2: Espectros de silício NTD medidos à temperatura ambiente para algumas temperaturas de annealing, com núcleo de ^{111}In inserido por implantação iônica.

Os resultados apontam a existência de três frequências distintas associadas respectivamente a sítios substitucionais, dopantes e vacâncias conforme será discutido detalhadamente no capítulo seguinte. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes para os espectros são apresentados na tabela (6.1).

Tabela 6.1: Parâmetros hiperfinos obtidos através dos ajustes das medidas CAP para silício dopado com fósforo. ν_Q é a frequência quadrupolar elétrica. A coluna fração (%) corresponde à percentagem de ocupação do sítio pelo núcleo de prova. O valor de η é nulo para todas as frequências.

Temperatura (K)	$\nu_Q(MHz)$			fração(%)		
	Substitucional	Dopante	Vacância	Substitucional	Dopante	Vacância
As implanted	12,7 (2)	185,5 (5)	67,7 (1)	35%	6%	59%
310K	5,5 (1)	189,5 (1)	29,3 (1)	44%	6%	50%
500K	3,5 (2)	186,1 (2)	21,9 (1)	63%	5%	32%
600K	4,4 (2)	153,6 (1)	17,1 (1)	72%	7%	21%

Observando os resultados da tabela é possível verificar o efeito do tratamento térmico na restauração dos danos provocados pela irradiação. Após a irradiação, observou-se que aproximadamente 60% dos núcleos de prova se encontravam em sítios associados a vacâncias, número que decresceu consideravelmente com o aumento da temperatura de annealing. Como consequência deste decréscimo, observou-se um significativo aumento da fração substitucional, indicando de fato, o efeito de restauração dos defeitos produzidos pelo processo de implantação. Observa-se, também, que as frações associadas ao sítio de fósforo se mantiveram praticamente inalteradas durante o procedimento experimental.

Para a temperatura de annealing à 700K, os resultados apontam para a ocorrência de mudanças significativas nas frações, com o surgimento de uma frequência dominante de aproximadamente 250MHz com fração de 91%, sendo o restante correspondente a sítios substitucionais. Devido à ausência de medidas para esta amostra a temperaturas acima de 700K, não foi possível obtermos um melhor entendimento a respeito da natureza destas mudanças. Para as medidas realizadas, vale mencionar que o parâmetro δ associado à distribuição das frequências encontrou-se entre 4% e 14% para sítios substitucionais.

Os aspectos apresentados acima podem ser observados na figura 6.3, onde temos o comportamento das frequências e das frações como função da temperatura.

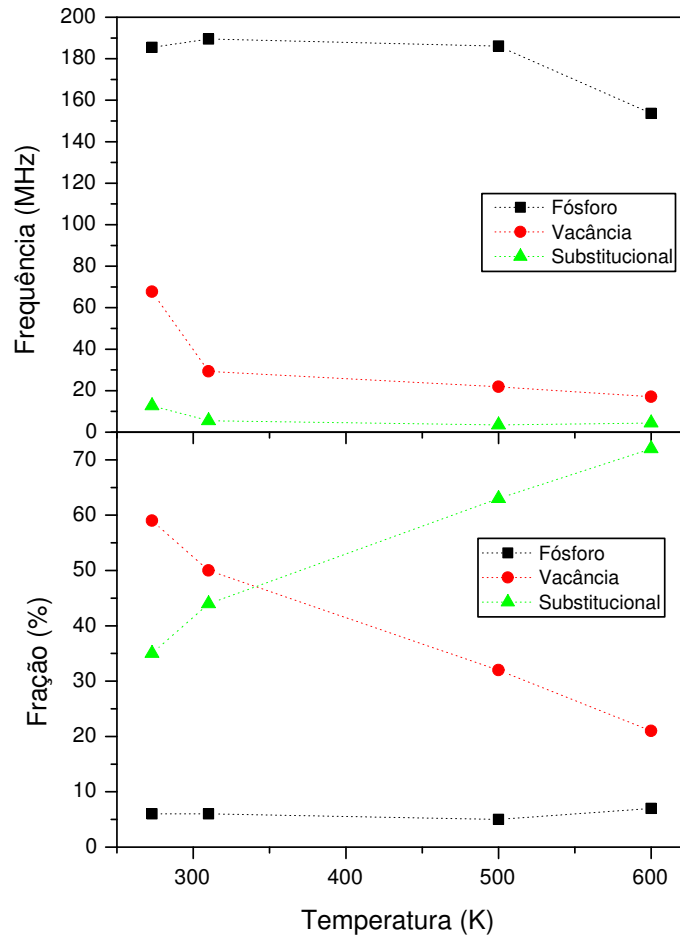


Figura 6.3: Comportamento das frequências e frações para os três sítios em função da temperatura.

As frequências para os três tipos de sítios se mostram bastante próximas de resultados obtidos por outros processos de dopagem já reportados na literatura e serão discutidos detalhadamente no capítulo seguinte. A partir do gráfico das frações também se vê de maneira clara a diminuição de sítios associados a vacâncias e o correspondente aumento de sítios substitucionais.

A fim de podermos comparar o comportamento do silício dopado pelo processo NTD com o comportamento do silício intrínseco, uma amostra de silício sem dopagem foi submetida a um processo de implantação iônica e posteriormente foram feitas medidas à temperatura de 310K. Na figura 6.4, apresentamos os espectros de silício puro e dopado respectivamente.

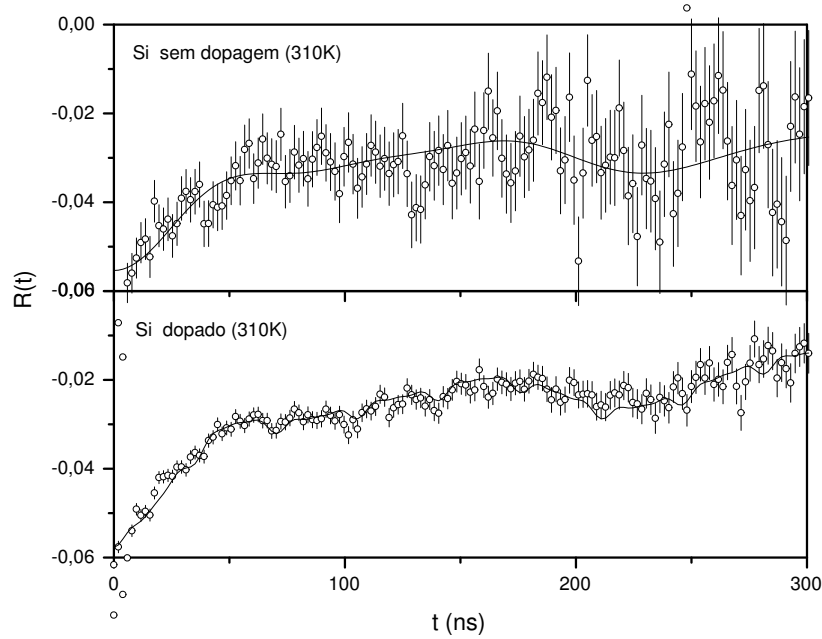


Figura 6.4: Espectros de silício puro e dopado à temperatura de 310K.

Conforme esperado, observamos que os dois espectros mostraram-se similares com amplitudes e frequências praticamente iguais, com exceção da frequência mais alta associada ao sítio dopante de fósforo. Este sítio que se mostra presente no espectro de silício dopado não aparece na amostra de silício puro, mais uma vez confirmando a hipótese de que este sítio relaciona-se de fato ao sítio do fósforo inserido como material dopante.

6.2 Medidas de CAP em silício monocristalino pelo método de evaporação

Amostras de silício monocristalino dopadas através do método NTD foram submetidas a um processo de evaporação conforme descrito no capítulo anterior. Neste processo de confecção, realizou-se a evaporação de uma camada fina de ^{111}In sobre a superfície da amostra de silício. Posteriormente, foi feita uma nova evaporação de uma camada extra de silício sobre a camada de ^{111}In , a fim de assegurarmos a permanência dos núcleos de prova no interior do material da amostra.

Terminada a confecção da amostra, a mesma foi submetida a dois processos de tratamento térmico a temperaturas diferentes, de maneira a tornar possível a investigação acerca do impacto de diferentes tratamentos térmicos na estrutura apresentada pelo material. Antes e depois de cada processo, foram realizadas medidas de CAP apresentadas a seguir. Os dois processos de tratamento térmico estão representados na figura 6.5.

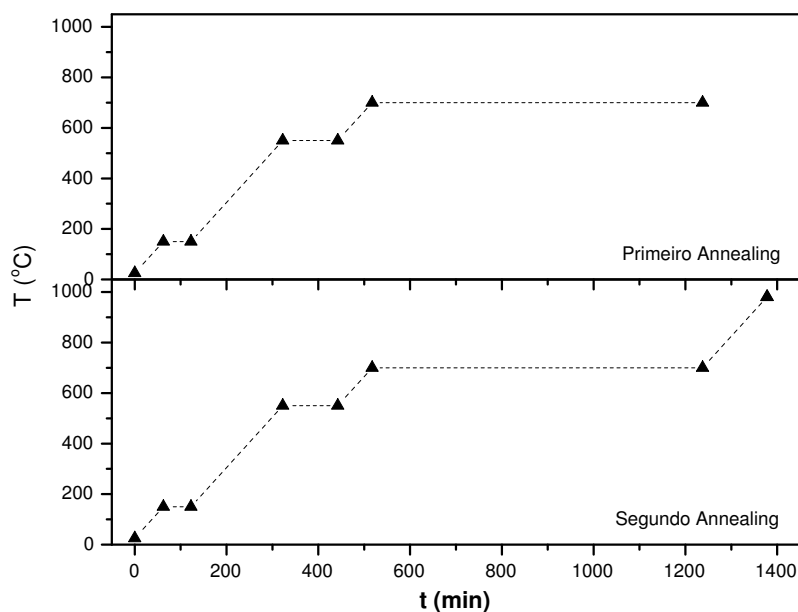


Figura 6.5: Gráficos de temperatura em função do tempo para os tratamentos térmicos realizados.

No primeiro processo, a temperatura foi elevada a uma taxa de $2^{\circ}C$ por minuto até atingir uma temperatura de $150^{\circ}C$ onde a amostra permanece durante 60 minutos. A seguir, a temperatura foi elevada novamente com taxa de $2^{\circ}C$ por minuto até a temperatura de $550^{\circ}C$ onde a amostra permanece por 120 minutos. Finalmente, a temperatura foi elevada com a mesma taxa até a temperatura de $700^{\circ}C$ onde a amostra permanece durante 720 minutos.

No segundo processo, a amostra foi submetida ao mesmo tratamento aplicado ao processo anterior acrescido de uma elevação final a uma taxa de $2^{\circ}C$ por minuto até atingir a temperatura de $980^{\circ}C$ onde a amostra permanece durante 1 minuto até que o processo fosse finalizado. A seguir, apresentamos os espectros medidos em temperatura ambiente antes e depois de cada um dos processos de tratamento já mencionados.

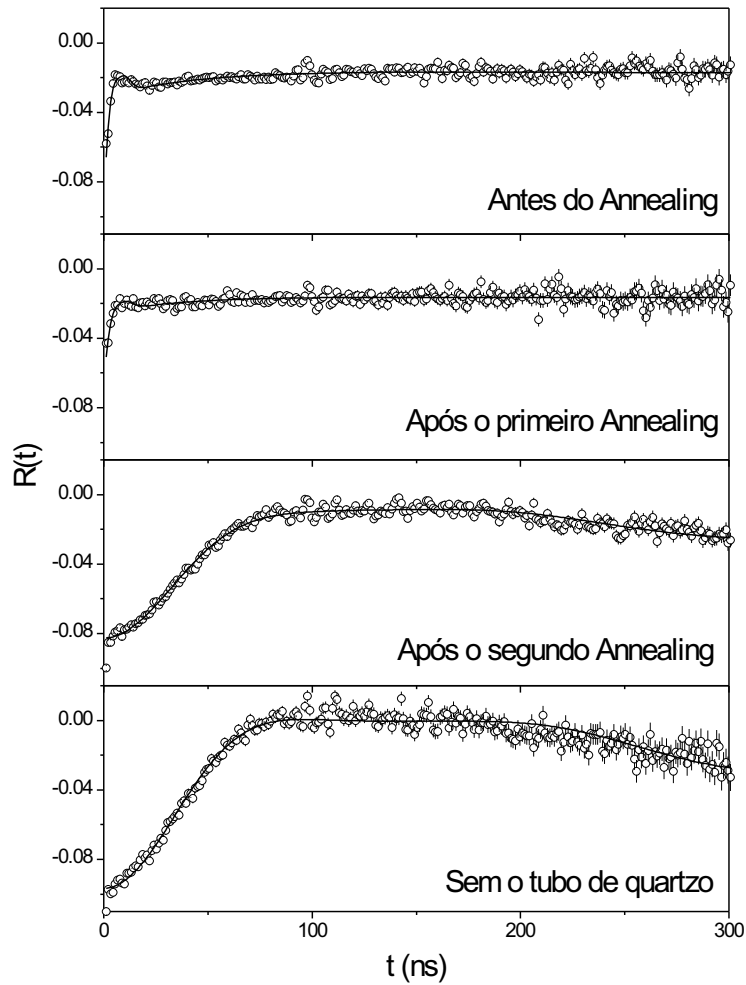


Figura 6.6: Espectros de perturbação para a amostra de silício NTD medidos à temperatura ambiente, antes e após os processos de tratamento térmico.

Foram realizadas medidas antes e depois de cada um dos processos de annealing, sendo realizada também uma quarta medida em que a amostra foi retirada do tubo de quartzo a fim de verificarmos a possibilidade de haver ocorrido contaminação do tubo de quartzo pelos núcleos de prova, fato este que não se verificou.

Os resultados apontam para a existência de duas frequências: uma frequência baixa associada a sítios substitucionais e outra frequência mais alta, até então desconhecida, que será discutida em detalhes no capítulo seguinte. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes para os espectros são apresentados na tabela 6.2.

Tabela 6.2: Parâmetros hiperfinos obtidos através dos ajustes das medidas CAP para silício NTD com núcleos inseridos através do método de evaporação. O valor de η é nulo para todas as frequências.

	$\nu_Q(MHz)$		fração (%)	
	Substitucional	Sítio	Substitucional	Sítio
Antes annealing 1	13,1 (5)	286,9 (1)	18%	82%
Após annealing 1	14,4 (5)	247,2 (1)	17%	83%
Após annealing 2	18,1 (1)	-	100%	-
Sem tubo de quartzo	18,9 (1)	-	100%	-

Através da tabela, pode-se observar claramente os impactos dos dois tratamentos térmicos realizados na amostra. Inicialmente, apenas 18% dos núcleos de prova se encontravam em sítios substitucionais, com o restante encontrando-se em sítios desconhecidos. Após o primeiro tratamento térmico, não se pode notar quaisquer diferenças significativas em relação às frações e frequências observadas.

Porém, após o segundo processo de annealing, pode-se observar grandes mudanças: A frequência mais alta, associada ao sítio desconhecido, desaparece, enquanto praticamente todos os núcleos de prova passam a ocupar sítios substitucionais. Estas mudanças se mostram altamente relevantes, uma vez que os dois processos de tratamento térmico foram iguais com exceção feita a uma última etapa onde a temperatura foi elevada de $700^{\circ}C$ para $980^{\circ}C$ no segundo annealing. Esta última etapa parece apontar no sentido da ocorrência de algum tipo de ordenamento ou mesmo de uma migração dos núcleos de prova para posições substitucionais nesta região de temperatura (ver discussão detalhada no capítulo seguinte).

Vale mencionar que os valores do parâmetro δ associado à distribuição das frequências encontrou-se entre 26% e 60%. Os aspectos discutidos acima também podem ser facilmente observados através das transformadas de Fourier dos espectros de perturbação apresentados na figura 6.7.

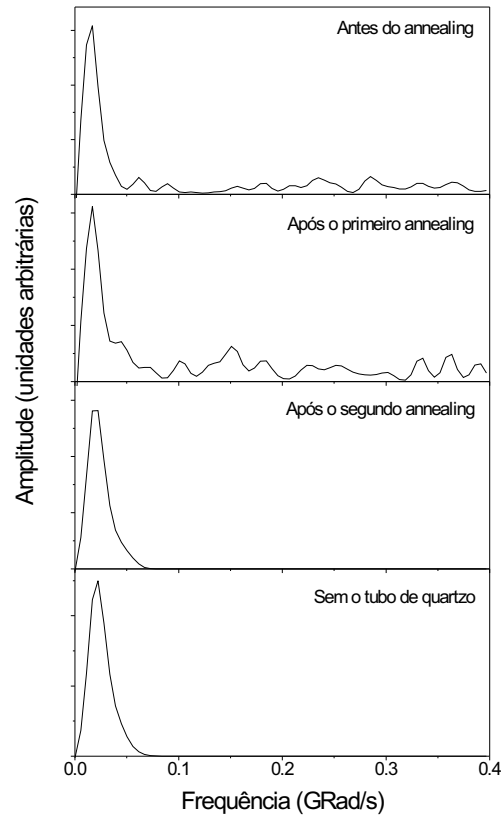


Figura 6.7: Transformada de Fourier dos espectros de perturbação para a amostra de silício NTD antes e após os processos de tratamento térmico.

Observamos, mais uma vez, o processo de filtragem das frequências mais altas após o segundo annealing. Também é interessante observarmos o efeito de modulação das amplitudes espectrais em amostras monocristalinas, conforme apresentado na seção 3.3.3 (detetor paralelamente posicionado em relação à orientação de rede $\langle 111 \rangle$)

6.3 Medidas de CAP em silício monocristalino pelo método de difusão

Amostras de silício monocristalino dopadas pelo processo NTD foram submetidas a um processo de difusão conforme descrito no capítulo anterior. Neste processo, os núcleos de prova foram inseridos através da difusão térmica de cloreto de índio ($InCl_3$) em solução de metanol com alta atividade específica.

Terminada a confecção da amostra, realizou-se medidas em temperatura ambiente a fim de verificarmos os tipos de defeitos produzidos pelo processo de inserção dos núcleos de prova. Em seguida, foram realizadas medidas em temperaturas variadas a fim de compreendermos a influência da temperatura nas percentagens de ocupação dos diferentes sítios pelos núcleos de prova.

Os espectros de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada para silício dopado com fósforo (NTD) medidos em várias temperaturas são apresentados na figura 6.8.

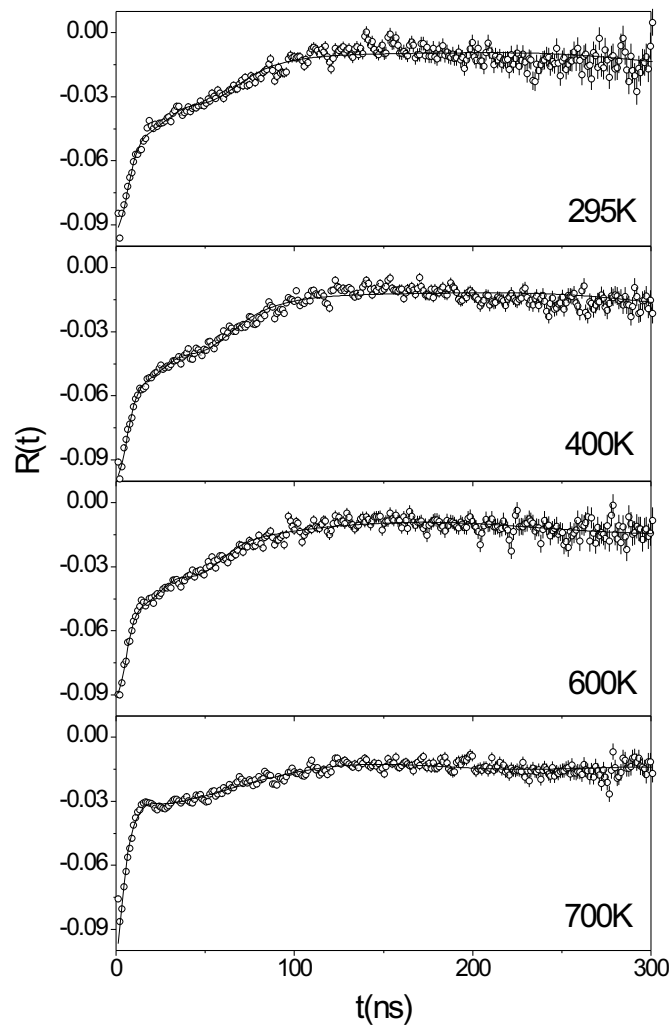


Figura 6.8: Espectros de perturbação para a amostra de silício NTD com núcleos de prova inseridos pelo método de difusão para várias temperaturas.

Os resultados apontam para a existência de duas frequências distintas. Uma frequência mais baixa, associada a sítios substitucionais em silício, e uma frequência um pouco mais alta, até então desconhecida, que apresenta forte atenuação e será discutida em detalhes no capítulo seguinte. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes para os espectros são apresentados na tabela 6.3.

Tabela 6.3: Parâmetros hiperfinos obtidos através das medidas CAP para silício NTD com núcleos inseridos através do método de difusão. η é nulo para todas as frequências.

Temperatura (K)	$\nu_Q(MHz)$		fração (%)	
	Substitucional	Sítio	Substitucional	Sítio
295K	13,8 (1)	95,0 (5)	54%	46%
400K	13,8 (1)	101,7 (1)	56%	44%
600K	14,7 (1)	116,1 (1)	60%	40%
700K	10,9 (1)	106,2 (4)	19%	81%

De acordo com a tabela, é possível verificar o efeito da temperatura no que diz respeito às frequências e frações para os dois sítios. Após a difusão, observa-se que pouco mais de 50% dos núcleos de prova se encontram em sítios substitucionais, enquanto o restante encontra-se em um outro sítio, por hora, desconhecido. Até as proximidades da temperatura de 600K, pode-se observar um ligeiro aumento, pouco pronunciado, na fração substitucional acompanhado de um pequeno decréscimo na fração do outro sítio. Efeitos mais interessantes parecem ocorrer a partir da temperatura de 600K. Na medida realizada para a temperatura de 700K, observa-se uma brusca alteração nas frações dos dois sítios, com acentuado aumento da fração desconhecida para 81%, acompanhado de forte decréscimo da fração substitucional para 19%. Estes resultados parecem apontar no sentido de uma migração dos núcleos de prova para regiões mais próximas à superfície da amostra, ocorrendo a temperaturas entre 600K e 700K, conforme será discutido no capítulo seguinte. Os valores para o parâmetro δ encontraram-se entre 36% e 57%.

Os aspectos discutidos podem ser observados através dos gráficos de frequência e fração dos sítios em função da temperatura, conforme apresentado na figura 6.9.

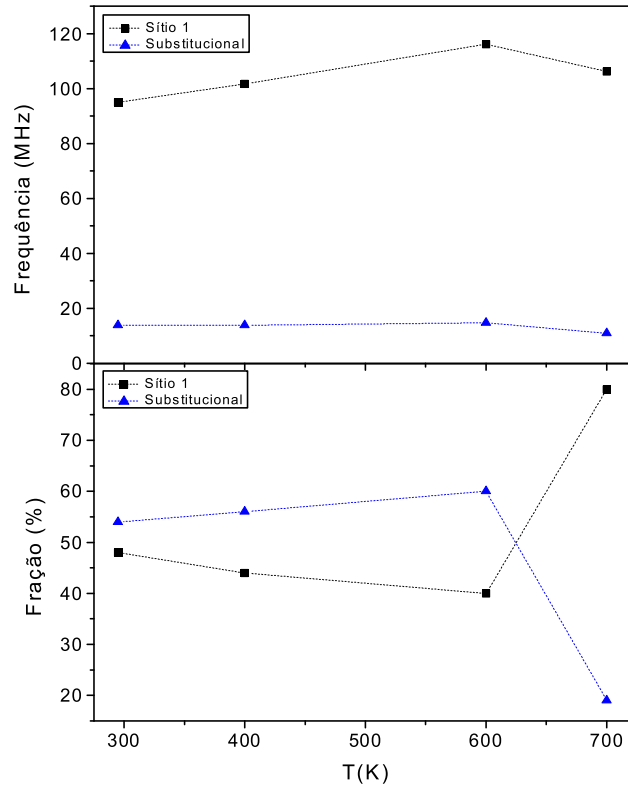


Figura 6.9: Comportamento das frequências e frações para os dois sítios em função da temperatura.

Através dos gráficos, pode-se também observar que na faixa de temperaturas investigada não ocorrem alterações significativas nos valores das frequências de interação quadrupolar para os dois sítios estudados.

6.4 Medidas de CAP em silício monocristalino pelo método de evaporação (*2º processo*)

A fim de atingir um maior conhecimento acerca do impacto das técnicas de inserção de núcleos de prova nas quantidades e concentrações de defeitos, o presente trabalho propôs a realização do método de evaporação com uma ligeira adaptação em relação à evaporação já realizada na seção (5.2).

Nesta adaptação, realizou-se a introdução dos núcleos de prova através da deposição de gotas de $InCl_3$ em solução de metanol sobre a superfície da amostra de silício tal como descrito no capítulo anterior. Em seguida, realizou-se a evaporação de uma fina camada de silício sobre a amostra contendo os núcleos de prova recém-inseridos. A execução deste procedimento tinha por objetivo evitar que os núcleos de prova se encontrassem em posições muito próximas à superfície da amostra.

Terminada a confecção da amostra, realizou-se uma medida à temperatura ambiente, seguida de várias medidas em temperaturas crescentes a fim de podermos investigar o efeito da temperatura na distribuição e concentrações dos defeitos para este método de inserção.

Os espectros de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada para a amostra de silício monocristalino medido em várias temperaturas são apresentados na figura 6.10. Os resultados apontam para a existência de duas frequências distintas, uma frequência mais baixa, bem conhecida da literatura, usualmente associada a sítios substitucionais em silício, e uma frequência mais alta, a princípio não identificada, que será discutida em detalhes no capítulo seguinte. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes para os espectros são apresentados na tabela 6.4.

Tabela 6.4: Parâmetros hiperfinos obtidos através dos ajustes das medidas CAP para silício NTD com núcleos inseridos através do método de difusão e posterior evaporação.

Temperatura (K)	$\nu_Q(MHz)$		fração(%)	
	Substitucional	Sítio	Substitucional	Sítio
295K	8,7 (2)	183,2 (2)	7%	93%
423K	6,6 (1)	197,9 (4)	7%	93%
527K	6,0 (1)	228,8 (1)	8%	92%
576K	6,0 (1)	279,4 (1)	7%	93%
773K	3,0 (2)	406,4 (1)	4%	96%
980K	7,6 (3)	346,9 (2)	19%	81%
1020K	3,0 (3)	207,4 (1)	23%	77%

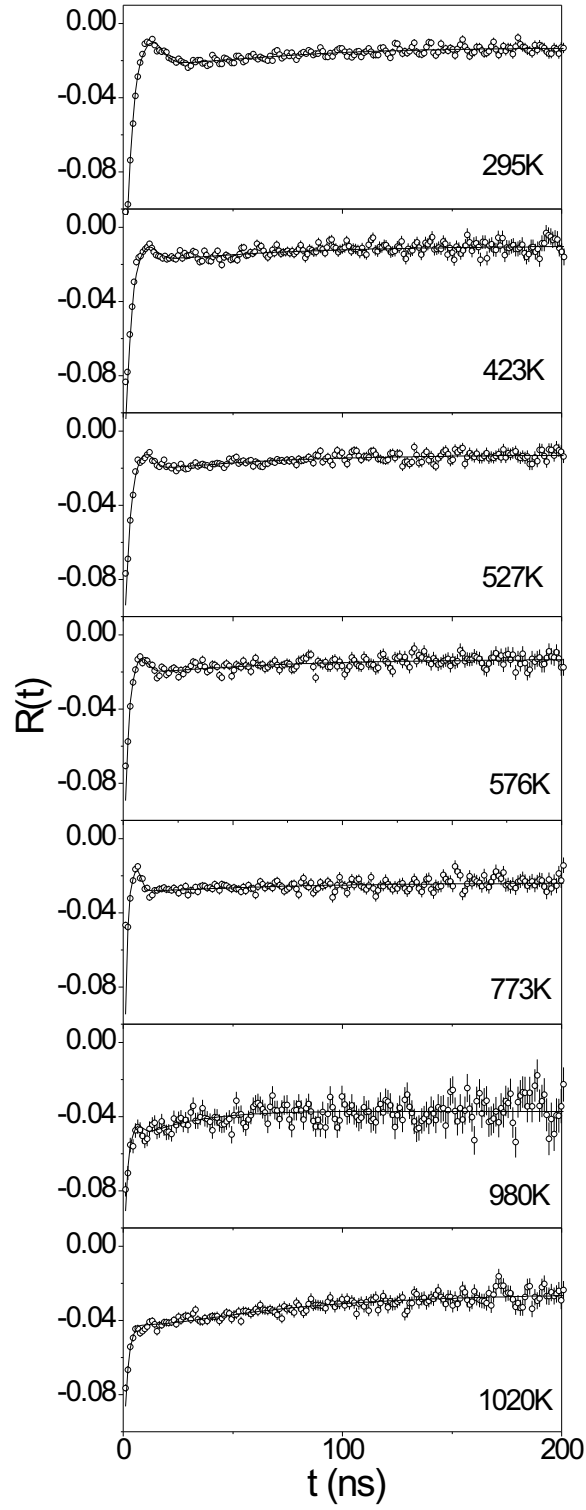


Figura 6.10: Espectros de perturbação para a amostra de silício monocristalino.

De acordo com a tabela, é possível observar o efeito da temperatura nas frequências e nas frações para os dois sítios. À temperatura ambiente, observa-se que uma fração muito pequena (7%) dos núcleos de prova se encontram em sítios substitucionais. Até a temperatura de 773K, não notamos mudanças significativas nas frações, porém, a partir de 980K nota-se uma alteração mais perceptível com aumento da fração substitucional para aproximadamente 20%. Isto parece indicar uma migração dos núcleos de prova para posições substitucionais, conforme será discutido no próximo capítulo. Os valores para o parâmetro δ encontraram-se 62% e 88%.

Estes aspectos, podem ser mais facilmente observados através dos gráficos de frequência e de fração em função da temperatura, conforme apresentado na figura 6.11.

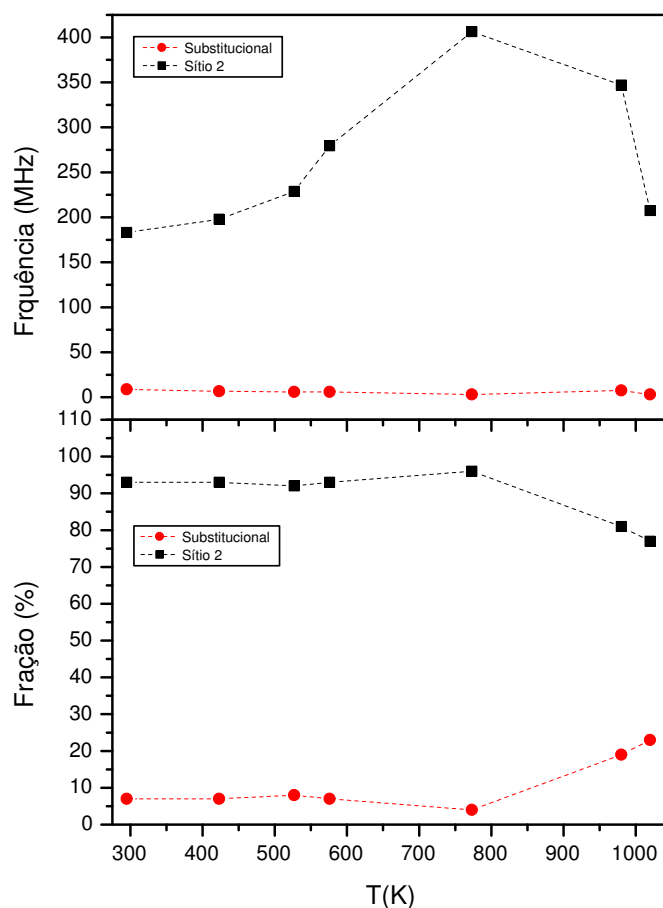


Figura 6.11: Comportamento das frequências e frações em função da temperatura.

De acordo com a figura, também se observa que o sítio desconhecido se mostrou sujeito a grandes variações em sua frequência para a região entre 700K e 900K.

Capítulo 7

Discussão dos Resultados

No capítulo anterior, apresentamos as medidas experimentais realizadas nos materiais semicondutores estudados neste trabalho através da técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada. No presente capítulo será realizada uma discussão dos resultados anteriormente apresentados, bem como a interpretação física dos resultados, comparando com os resultados já conhecidos da literatura. A discussão será realizada inicialmente para cada um dos métodos de inserção dos núcleos de prova, e posteriormente, será feita uma análise comparativa levando-se em conta os diferentes processos de inserção.

7.1 Implantação Iônica

Investigações a respeito de interações hiperfinas em silício dopado com átomos de fósforo foram realizadas no passado [28], [29], [30] utilizando núcleos de prova de ^{111}In . Inicialmente, Wichert (1986) estudou através da técnica de CAP os pares In-P em silício identificando sua frequência de interação quadrupolar característica (179MHz), confirmada posteriormente por cálculos teóricos [31]. Neste mesmo trabalho, foi sugerida a existência de uma interação intensa (trapping) entre o núcleo de prova acceptor (In) e o dopante doador (P) em semicondutores elementais.

Posteriormente, Wichert e Swanson estudaram os diferentes tipos de defeitos em silício tipo-n para vários elementos dopantes bem como suas concentrações em função da temperatura e de diferentes processos de tratamento térmico. Segue na tabela 7.1, as características para o sítio do fósforo em silício de acordo com a literatura.

Tabela 7.1: Parâmetros hiperfinos para o par Cd-P obtidos da literatura [28], [31]. O Gradiente de Campo Elétrico para o par possui orientação $\langle 111 \rangle$.

Complexo	ν_Q (MHz)	Vzz_{exp} ($10^{21}V/m^2$)	Vzz_{teo} ($10^{21}V/m^2$)	Eb (eV)
$^{111}Cd - P$	179	$\pm 8,9$	-10,0	0,7

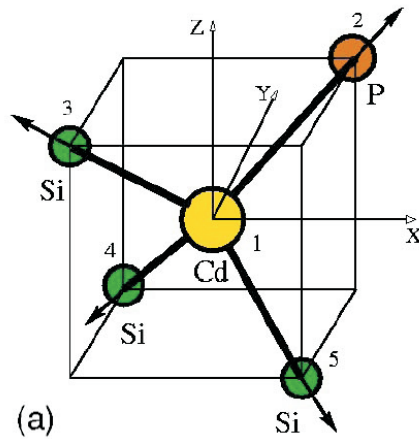


Figura 7.1: Configuração correspondente ao complexo Cd-P estudado nas vizinhanças do núcleo de Cd.

Estudos relevantes também foram realizados no que diz respeito à investigação acerca dos danos produzidos pelos processos convencionais de implantação iônica. Em 1977, Kaufmann [32] realizou um experimento PAC pioneiro sobre o comportamento do silício implantado com ^{111}In em função de diversos processos de annealing. Sielemann [33] discutiu técnicas de trapping utilizando a afinidade química entre núcleos de prova e defeitos intrínsecos para o estudo sistemático de defeitos induzidos por radiação. Bezakova [24], detalhou o impacto dos processos de annealing na concentração de defeitos. A principal frequência relacionada a defeitos produzidos pelo processo de implantação em amostras de silício é associada a vacâncias de rede. Hohler [34] [37], através de cálculos teóricos [36], demonstrou que as configurações de vacâncias tradicionais eram instáveis no silício havendo uma relaxação da estrutura em favor de uma configuração "split-vacancy" com frequência característica de 29MHz que coincidia com medidas experimentais anteriores.

Segue, na figura 7.2, a estrutura determinada para vacâncias em silício:

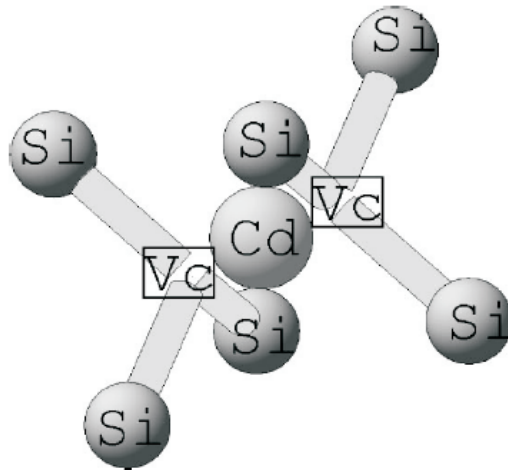


Figura 7.2: Configuração Cd-split vacancy [34].

No presente trabalho, foram identificados três diferentes sítios: sítios associados ao elemento dopante (fósforo), sítios substitucionais e sítios associados a vacâncias. O valor encontrado para a frequência quadrupolar do sítio do fósforo (185MHz) se mostrou próximo dos valores já apresentados em literatura. Entretanto, o valor encontrado para a frequência associada à vacâncias inicialmente se mostrou bastante distante (67MHz) dos valores já apresentados em medidas experimentais anteriores (29Mhz) [29] e cálculos teóricos (28MHz) [34]. Esta discrepância é possivelmente originada pela desordem inicial causada pelo processo de irradiação, uma vez que o método de implantação produz diferentes tipos de defeitos, tornando bastante difícil a identificação de um tipo de defeito particular [29].

Porém, a 310K a amostra já apresentava para sua frequência um valor estável idêntico ao apresentado pela literatura (29MHz).

Quanto às frações, o baixo valor encontrado para a fração associada ao fósforo (7%) deve-se certamente à baixa concentração de dopantes existente em nossa amostra (abaixo de $10^{-16}cm^{-3}$) aliada à dopagem altamente uniforme produzida pelo processo NTD.

Um aspecto interessante que também pode ser analisado refere-se à queda observada no valor da frequência associada ao fósforo para temperaturas entre 500K e 600K. Os valores de frequência, que até a temperatura de 500K se situavam próximos a 185MHz, apresentam o valor de 153,6MHz a 600K. Uma hipótese a ser verificada, seria a possível

formação de aglomerados "clusters" de material dopante que justificariam a mudança expressiva no valor da frequência. Contudo, esta hipótese foi rapidamente afastada devido ao fato de que as formações de clusters reportadas em literatura inevitavelmente apresentam complexos do tipo $Cd - P_2$ que possuem parâmetros de assimetria η não-nulo ($\eta = 0.71$). Estes sítios com η não-nulo não foram observados em nossas medidas experimentais.

A interpretação física para este tipo de comportamento parece relacionar-se com um trabalho de Ahtziger e Witthuhn (1993) [37]. Neste trabalho, observou-se forte dependência da frequência associada ao sítio dopante com a temperatura, e foi então proposto, que estas mudanças poderiam ser explicadas através de alterações dinâmicas na configuração eletrônica do complexo Cd-P. Estas alterações eletrônicas seriam causadas por processos de relaxação que tem origem na captura eletrônica do ^{111}In para o ^{111}Cd e pela ocorrência de flutuações de equilíbrio entre os estados de carga $|1\rangle$ e $|2\rangle$ associados à $(Cd - P)^-$ e $(Cd - P)^0$ respectivamente. Estes fenômenos seriam dirigidos pela concentração de dopantes e temperatura da amostra conforme é mostrado na figura 7.3.

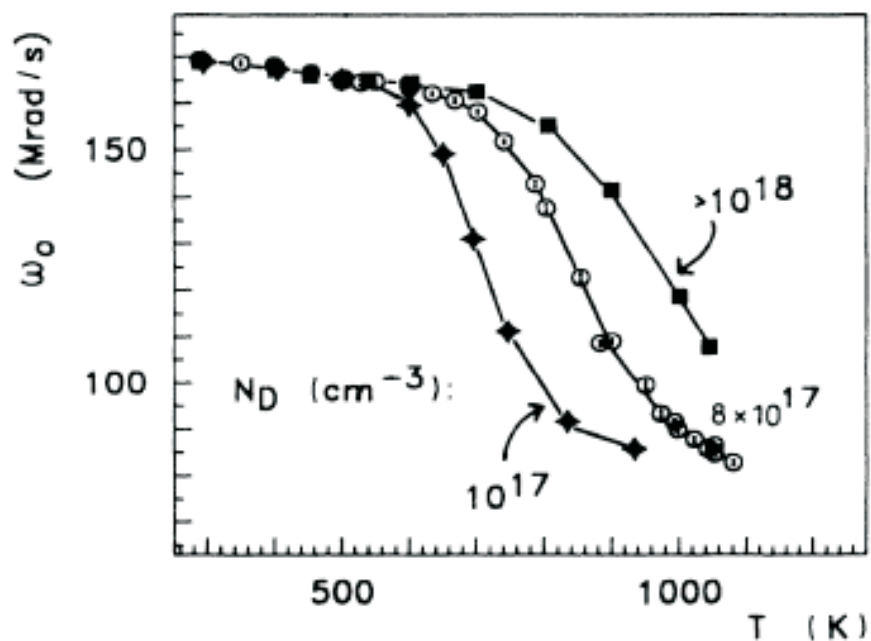


Figura 7.3: Dependência da frequência com a temperatura para os pares Cd-P. Os dados estão apresentados para diferentes concentrações de dopantes N_D . Retirado de Ahtziger e Witthuhn (1993) [37]

É relevante lembrarmos que neste trabalho as amostras foram dopadas com concentrações da ordem de 10^{15}cm^{-3} . De fato, observando a figura 7.3 e comparando com nossos resultados, é possível notar que a queda no valor da frequência para as nossas medidas se dá para temperaturas ligeiramente menores do que as apresentadas pelas curvas do gráfico, confirmando o fato de que as amostras usadas possuem baixas concentrações de dopantes (abaixo de 10^{17}cm^{-3}).

Conforme mencionado anteriormente, os resultados apresentaram um evidente processo de recuperação dos danos produzidos pelo processo de implantação. O processo de annealing dos danos induzidos pela irradiação é refletido pelo aumento da fração de núcleos de ^{111}In em sítios substitucionais livres de defeitos e sua correspondente diminuição na fração dos sítios associados a defeitos pontuais (vacâncias).

Aparentemente, não se tem conhecimento de trabalhos que tenham realizado medidas de correlação angular perturbada em silício dopado pelo método NTD. Nota-se nas medidas deste trabalho que a recuperação dos danos produzidos pela irradiação se dá de forma idêntica, com a particularidade de que devido às dopagens altamente uniformes envolvidas no processo NTD se torne mais difícil a observação de sítios associados ao elemento fósforo se comparado às técnicas tradicionais de dopagem. Também ressalta-se a inexistência, neste trabalho, de sítios associados a "clusters" de dopantes já reportados em outros trabalhos. Este fato é facilmente entendido levando-se em conta as características do processo NTD e consiste, de fato, em uma das grandes vantagens deste processo.

Vale enfatizarmos, aqui, a relevância científica dos dados obtidos e a aplicabilidade tecnológica do processo de dopagem NTD. A técnica tradicional de dopagem de silício com fósforo por difusão apresenta aspectos bastante negativos, como o baixo valor do coeficiente de distribuição do fósforo em silício (0,35), que faz com que o fósforo não se difunda bem pelo cristal. Outros elementos dopantes do tipo N possuem coeficientes de distribuição ainda menores do que o fósforo. Do ponto de vista tecnológico, a grande variação na dopagem limita os valores de tensão e corrente que podem ser aplicados a dispositivos de estado sólido, além de reduzir desempenho e durabilidade destes componentes. Portanto, a possibilidade de realizar a irradiação de cristais de silício de modo altamente homogêneo em um reator nuclear, oferece inúmeras vantagens, especialmente na fabricação de dispositivos semicondutores de alta potência.

7.2 Evaporação

Conforme mencionado anteriormente, foram preparadas amostras através da evaporação de uma camada fina de ^{111}In sobre a superfície da amostra de silício seguida de posterior evaporação de uma camada extra de silício. Não se tem notícia, na literatura, de medidas de CAP realizadas em semicondutores através deste processo de inserção dos núcleos de prova, ressaltando a relevância dos resultados obtidos.

Investigações a respeito de interações hiperfinas em amostras de silício intrínseco foram realizadas no passado utilizando núcleos de prova de ^{111}In . Sendo o silício um material cuja estrutura possui simetria cúbica, espera-se que os núcleos de ^{111}In em posições substitucionais permaneçam em sítios não-perturbados no que diz respeito a interações hiperfinas elétricas. Entretanto, cabe aqui mencionar que até hoje uma situação completamente não-perturbada nunca foi reportada em silício intrínseco com índio independentemente das temperaturas e durações dos processos de annealing. Pasquevich e Viandem [38], realizaram uma série de medidas de CAP em silício intrínseco e apontaram a existência de uma frequência baixa (próxima de 20MHz) associando-a a sítios substitucionais. Várias hipóteses foram então levantadas a fim de explicar este comportamento, e Casali [39] através de cálculos teóricos estudou os efeitos de relaxação em uma estrutura de silício com Cádmiu propondo a existência de um mecanismo Jahn-Teller dinâmico que provocaria um gradiente de campo elétrico similar ao encontrado experimentalmente.

Esta frequência, a partir de então, passou a ser extensivamente associada a sítios substitucionais em silício, constituindo-se em um elemento intensamente observado em nossas medidas.

No presente trabalho, foram identificadas duas frequências: a primeira mais baixa (18MHz), facilmente associada aos sítios substitucionais descritos acima. Já a segunda frequência, próxima de 247MHz, aparentemente não possui qualquer menção na literatura, sendo tratada no capítulo anterior apenas como uma frequência desconhecida. Porém, nesta seção, cabe uma análise um pouco mais detalhada para este sítio.

A primeira hipótese a ser investigada para explicar esta frequência consiste na hipótese de sítios intersticiais de Cd em silício. Pasquevich [38], menciona em seu trabalho que alguns experimentos de implantação na década de 70, apresentavam evidências de sítios substitucionais e intersticiais para cádmio em silício.

Cordeiro e Carbonari [40], em recente trabalho também haviam associado uma frequência mais alta a núcleos de prova em sítios intersticiais. Entretanto, experimentos de Channeling [41] e Espectroscopia Mossbauer mostraram evidências muito fortes de que átomos de In em uma estrutura de silício ocupam predominantemente sítios substitucionais. A fim de corroborar esta idéia, cálculos teóricos para possíveis sítios intersticiais [34] apresentam uma frequência característica de cerca de 400MHz, frequência esta que não foi observada em nossas medidas experimentais. Sendo assim parece razoável abandonar-se o argumento de sítios intersticiais investigando outras possibilidades para esta frequência até então desconhecida.

O fato de que a frequência mais alta encontrada em nossas medidas não tenha sido reportada na literatura aliada ao fato de que não há registros de experimentos com núcleos inseridos por evaporação, parece apontar no sentido de que esta frequência esteja de alguma forma relacionada ao processo de inserção dos núcleos de prova. Sendo assim, duas possibilidades parecem destacar-se: uma delas seria a produção de novos tipos de defeitos pelo processo de evaporação. Outra possibilidade seria a de que os núcleos de Índio estivessem muito próximos à superfície da amostra (uma vez que a espessura da camada evaporada é muito fina). Isto explicaria os altos valores para o parâmetro de distribuição desta frequência, uma vez que não haveria uma frequência única muito bem definida para estes sítios.

De acordo com os valores apresentados em nosso trabalho e levando em conta a hipótese anterior, inicialmente aproximadamente 80% dos núcleos de prova encontravam-se em regiões próximas à superfície da amostra e apenas 20% dos núcleos se encontravam em posições substitucionais. O primeiro processo de annealing a $700^{\circ}C$ não promoveu quaisquer mudanças nesta configuração. Entretanto, após o segundo processo de annealing à temperatura de $980^{\circ}C$, observa-se que praticamente todos os núcleos de prova aparecem em posições substitucionais. Este comportamento se mostra bastante relevante, e parece indicar que durante o segundo processo de annealing houve um grande processo de migração dos núcleos de prova de regiões próximas à superfície da amostra para sítios substitucionais livres de defeitos.

Parece relevante apontarmos o fato de que Wichert [29] menciona que em certa medida experimental o cádmio difundiu para fora da amostra a temperaturas próximas de

950K. Em nossas medidas parece ter ocorrido o contrário: o cádmio teria penetrado em regiões mais interiores à amostra para esta faixa de temperaturas. Aparentemente, estas informações nos levam a crer que para esta região de temperaturas o núcleo de cádmio ganha grande mobilidade dentro da estrutura de silício podendo entrar ou sair da amostra dependendo de maiores particularidades (conforme será mencionado mais adiante).

7.3 Difusão

Conforme mencionado anteriormente, foram preparadas amostras utilizando-se o processo de difusão dos núcleos de prova de ^{111}In em amostras de silício monocristalino. Vale ressaltar que não se tem notícia, na literatura, de muitos experimentos PAC em semicondutores envolvendo inserção de núcleos de prova por difusão, uma vez que o método de implantação tornou-se a referência utilizada no estudo destes materiais.

Pasquevich e Viandem (1986) mencionam em seu trabalho [38], que alguns experimentos PAC em silício realizados no final da década de 70 envolvendo difusão não foram bem sucedidos no que diz respeito à observação das frequências de interação características. Porém, as medidas realizadas no presente trabalho apontam de maneira bastante clara, a existência de sítios substitucionais com frequências idênticas às observadas através dos processos de implantação e evaporação, evidenciando a possibilidade de observação destes sítios através do método de difusão.

Nas medidas realizadas, foram identificadas duas frequências: uma frequência mais baixa, facilmente associada a sítios substitucionais em silício, e outra frequência mais alta, já discutida anteriormente, associada a núcleos de prova próximos à superfície da amostra.

De acordo com os valores obtidos, observa-se que inicialmente pouco mais de 50% dos núcleos de prova se encontravam em posições substitucionais livres de defeitos, enquanto o restante permanecia em regiões mais próximas à superfície. Estas frações de ocupação permaneceram sem alterações bruscas até às proximidades de 700K onde grande parte dos núcleos de prova (81%) migraram para regiões mais próximas à superfície da amostra. Estes resultados aparentam ser de grande relevância, uma vez que o comportamento é contrário ao observado para as amostras evaporadas da seção anterior. Nas amostras estudadas por evaporação, os núcleos de prova migravam para regiões mais inter-

nas da amostra com o aumento de temperatura. Também se mostra relevante mencionar que o comportamento obtido para a amostra difundida parece estar bastante de acordo com uma observação feita por Wichert [29] onde o cádmio se difundia totalmente para fora da amostra a temperaturas próximas de 950K.

Os comportamentos opostos no que diz respeito à migração dos núcleos de prova dentro da estrutura do material para diferentes medidas, parece mais uma vez indicar a inexistência de um padrão rígido que descreva a migração destes núcleos, implicando que esta migração seja dependente de alguns fatores mais particulares como o método de inserção dos núcleos de prova, a profundidade segundo a qual o núcleo de prova é inserido na amostra, ou mesmo de características mais específicas dos processos de tratamento térmico realizados.

7.4 Evaporação (*2º processo*)

Conforme mencionado no capítulo anterior, foram preparadas amostras de silício através da inserção de gotas de ^{111}In sobre a superfície da amostra e posterior evaporação de uma camada extra de silício. Não se tem notícia na literatura, de medidas CAP realizadas em semicondutores através deste processo, ressaltando-se a relevância dos resultados obtidos.

Em nossas medidas, foram identificadas duas frequências semelhantes às frequências já discutidas para os outros métodos de inserção. Os resultados mostram que inicialmente a maior parte dos núcleos de prova se encontram próximos à superfície da amostra (93%), enquanto uma pequena fração se encontra em sítios substitucionais (7%). Estas frações permanecem praticamente inalteradas até as proximidades de 800K, onde observa-se um lento aumento na fração substitucional e correspondente decréscimo da fração associada ao outro sítio. O comportamento obtido para este processo de inserção de núcleos de prova se mostra semelhante ao comportamento obtido para o primeiro processo de evaporação com núcleos de prova migrando para posições substitucionais com o aumento da temperatura.

7.5 Discussão comparativa entre diferentes processos

Nesta seção, será realizada uma discussão comparativa entre os vários processos de inserção dos núcleos de prova, a fim de entendermos melhor as diferenças e semelhanças envolvidas, bem como os impactos associados a cada um dos processos de inserção destes núcleos.

7.5.1 Observação de sítios

Um aspecto importante das medidas realizadas relaciona-se à observação das frequências associadas a cada um dos sítios em silício. Portanto, cabe aqui, uma análise do sítio associado ao elemento fósforo.

Parece relevante mencionarmos o fato de que o sítio associado ao fósforo foi observado somente nas medidas onde se utilizou o método de implantação iônica, não sendo observado para os outros métodos de inserção. Já foi mencionado neste trabalho o fato de que a concentração de dopantes em nossas amostras é bastante pequena (da ordem de 10^{15}cm^{-3}), o que certamente dificultou a observação destes sítios. As baixas frações de sítios de fósforo nas medidas de implantação iônica (7%) certamente refletem estes aspectos, porém estes aspectos não parecem explicar a inexistência destes sítios para outras medidas. Uma hipótese na tentativa de justificar este comportamento pode ser construída levando-se em conta a diferença de profundidade de inserção dos núcleos de prova, uma vez que no processo de implantação, os núcleos produzidos com alta energia de recuo adentram mais em relação à amostra se comparado às técnicas de difusão e evaporação. Sendo assim, nestes processos, os núcleos muito próximos à superfície encontrariam maior dificuldade para ocupar sítios associados ao elemento fósforo.

Em relação às outras frequências observadas, os processos de inserção de núcleos de prova propostos neste trabalho (difusão e evaporação) se mostraram convenientes no que diz respeito à observação de sítios substitucionais contrariando observações anteriores [38]. Em contrapartida, estes processos apontaram a existência de uma frequência desconhecida, associada a núcleos próximos à superfície da amostra, que não encontram paralelo em medidas utilizando o método de implantação iônica. A frequência associada a defeitos de rede (vacâncias) foi observada apenas nas amostras implantadas, fato este que era esperado levando-se em conta as características do processo de implantação iônica.

7.5.2 Ocupação de sítios pelos núcleos de prova

Um aspecto bastante interessante em nossas medidas relaciona-se às frações de ocupação dos diferentes sítios pelos núcleos de prova. Nas diferentes medidas, foi possível observar grandes variações nas frações de ocupação em função da temperatura e dos processos de annealing. Neste contexto, as modificações nos valores das frações puderam ser entendidas a partir dos movimentos de migração dos núcleos de prova no interior das amostras. No gráfico a seguir, são apresentadas as frações associadas a sítios substitucionais para cada um dos métodos de inserção de núcleos de prova em função da temperatura.

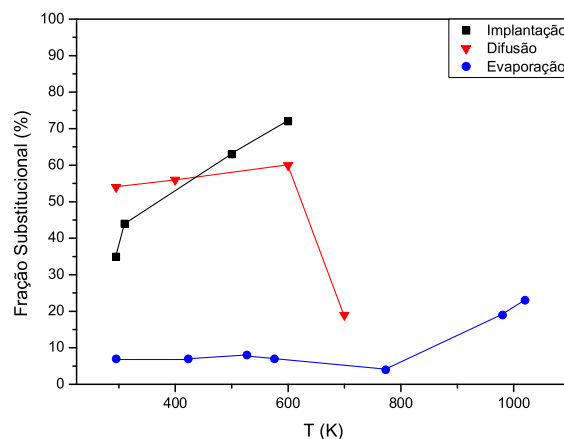


Figura 7.4: Frações substitucionais em função da temperatura para os vários processos.

7.5.3 Viabilidade dos processos propostos no trabalho

Conforme mencionado anteriormente, o processo de implantação iônica tornou-se a referência para estudos PAC em materiais semicondutores. Devido à possibilidade, de se controlar de maneira bastante precisa a quantidade de núcleos de prova introduzidos no material, bem como a profundidade de penetração dentro das amostras, este processo apresenta de fato grandes vantagens, permitindo excelente visualização e análise dos resultados obtidos mesmo para concentrações muito pequenas de dopantes. A produção de defeitos intrínsecos no material parece não comprometer a eficácia do método, uma vez que observou-se um claro processo de recuperação dos defeitos em função das temperaturas de annealing. Algumas considerações podem ser feitas a partir do gráfico abaixo.

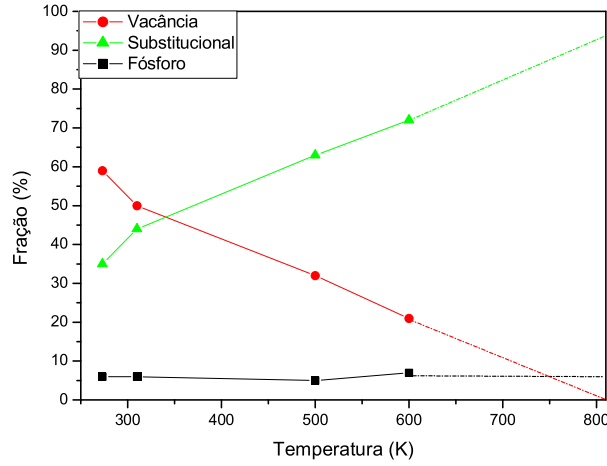


Figura 7.5: Frações de ocupação para amostra de silício com núcleos inseridos pelo método de implantação iônica

A ausência de medidas para temperaturas superiores a $700K$, não nos permite saber com exatidão a temperatura onde os defeitos intrínsecos seriam completamente removidos da amostra. Mas podemos inferir de maneira aproximada, observando que a partir de $310K$ o comportamento das frações para cada sítio parece seguir um comportamento linear. Supondo um comportamento também linear para temperaturas acima de $700K$, observa-se que para temperaturas próximas a $800K$ os defeitos produzidos pela irradiação seriam completamente removidos.

O valor de temperatura encontrado acima parece estar de acordo com os resultados apresentados por Wichert [29] mostrados na tabela a seguir:

Tabela 7.2: Comparação entre os valores da literatura e do presente trabalho para o sítio associado a vacâncias de rede.

Trabalho	ν_Q (MHz)	η	T annealing (K)
Wichert	28	0	750
Este trabalho	29	0	800

A última coluna da tabela refere-se à temperatura necessária para remover completamente os defeitos associados às vacâncias.

Os valores dos parâmetros δ de distribuição também podem ser analisados comparativamente de acordo com os métodos de introdução dos núcleos de prova conforme apresentado na figura 7.6.

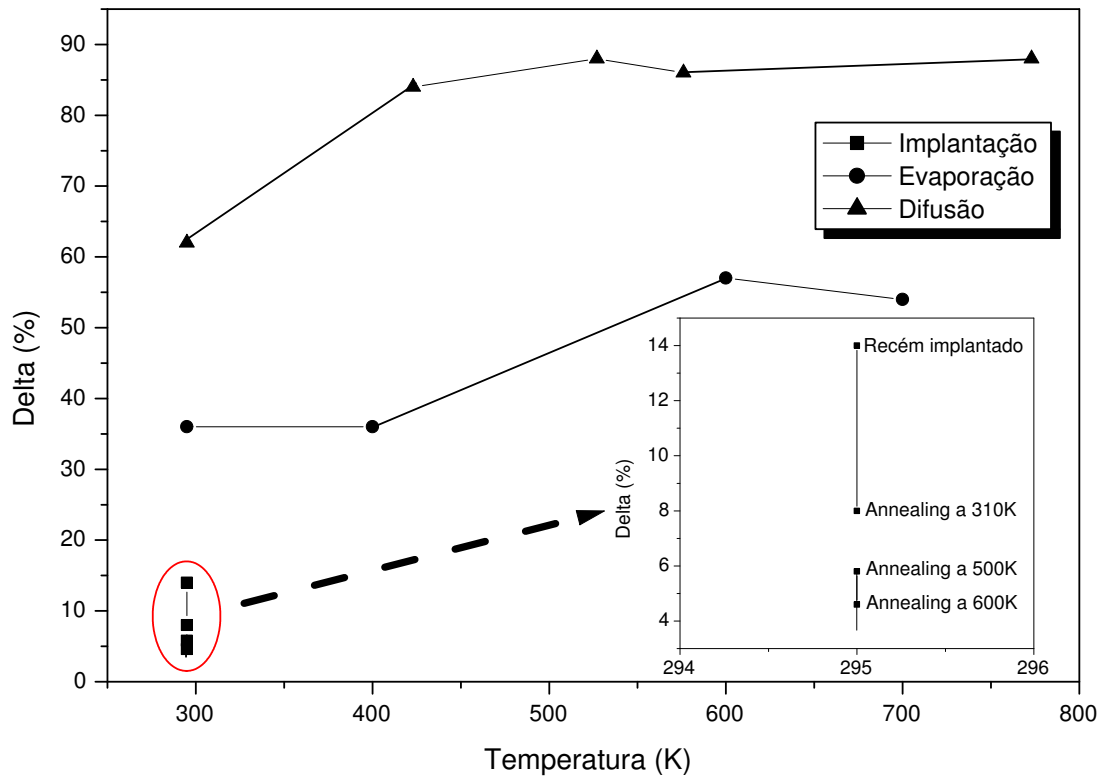


Figura 7.6: Parâmetro δ em função da temperatura (sítios substitucionais) para diferentes processos de inserção dos núcleos de prova.

É possível observar a partir do gráfico, que o parâmetro δ para o processo de implantação iônica é consideravelmente inferior aos valores apresentados pelos outros processos, ressaltando mais uma vez as vantagens da implantação iônica. Os processos de difusão e evaporação apresentaram valores bastante elevados para o parâmetro de distribuição, fato que poderia ser esperado uma vez que os núcleos de prova não são inseridos com suficiente profundidade, localizando-se em grande parte nas proximidades da superfície das amostras, conforme já discutido no capítulo anterior.

Em relação aos processos de difusão e evaporação propostos no presente trabalho, é possível concluir que eles se mostraram convenientes ao estudo dos sítios substitucionais em silício. Estes processos também se mostraram ferramentas adequadas à observação dos movimentos migratórios dos núcleos de prova no interior das amostras de silício estudadas. Porém, para o estudo de amostras com baixas concentrações de dopantes, como as estudadas neste trabalho, estes métodos não possibilitaram a observação e o estudo dos sítios associados a elementos dopantes.

Os processos de evaporação e difusão podem consistir, de fato, em alternativas mais acessíveis para a realização de experimentos CAP em materiais semicondutores, uma vez que nem sempre pode-se contar com as facilidades oferecidas por aceleradores e implantadores para a realização das medidas.

Capítulo 8

Conclusões e Perspectivas

Os materiais semicondutores tornaram-se objeto de crescente interesse nas últimas décadas em função da grande variedade de aplicações envolvendo estes materiais. No presente trabalho realizou-se a investigação de interações hiperfinas em materiais semicondutores através da técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada. As investigações basearam-se em duas linhas principais:

- Investigação de interações hiperfinas em silício monocristalino dopado através do processo NTD. Comparação com os resultados já conhecidos da literatura para processos convencionais de dopagem.
- Análise sistemática das características de vários processos de inserção de núcleos de prova bem como seus impactos nas medidas CAP em silício.

A fim de atingir os objetivos propostos acima, foram preparadas amostras através da irradiação de cristais de silício em reator nuclear e posterior inserção dos núcleos de prova conforme descrito no capítulo 4.

Os resultados das medidas de CAP para silício NTD apresentaram, de maneira geral, características e comportamento em função da temperatura próximos aos resultados da literatura para outros processos de dopagem. No entanto, algumas diferenças interessantes merecem ser mencionadas:

- Devido às concentrações de dopantes tradicionalmente baixas e alta uniformidade de dopagem associada ao processo NTD, as frequências associadas ao elemento dopante tornam-se mais difíceis de serem observadas em relação a outros processos.

- As medidas em silício NTD revelaram a inexistência de sítios associados a clusters de material dopante, muito reportadas na literatura, indicando uma das grandes vantagens deste processo.

A estas medidas, sucedeu-se a análise em relação aos seguintes métodos de inserção de núcleos de prova: implantação, difusão e evaporação.

O método de implantação, bastante utilizado no estudo de semicondutores, apresentou excelentes resultados. Neste método, observou-se o processo de recuperação de danos causados pelo processo de irradiação refletido pela diminuição de sítios associados a defeitos de rede e o correspondente aumento de sítios substitucionais livres de defeitos. Os valores encontrados se mostraram em completo acordo com resultados já reportados em literatura.

Com o método de difusão, foi possível observarmos sítios substitucionais contrariando algumas observações feitas em outros trabalhos. Porém não foi possível observarmos a frequência associada ao elemento fósforo. Nas medidas realizadas, observou-se uma frequência não mencionada anteriormente na literatura. Após o estabelecimento de algumas hipóteses, esta frequência foi, então, associada a núcleos de prova próximos à superfície da amostra. As medidas revelaram a possibilidade do estudo de movimentos migratórios dos núcleos de prova dentro da estrutura do material semiconductor.

O método de evaporação produziu resultados semelhantes aos resultados encontrados através do processo de difusão. Porém, com o aumento da temperatura, observou-se um padrão migratório contrário ao observado no processo de difusão. Este comportamento parece indicar que os movimentos de migração destes núcleos dependem de maiores particularidades envolvendo o processo de inserção dos núcleos de prova e os processos de tratamento térmico realizados. É relevante mencionarmos que este processo de evaporação não possui descrição em literatura ressaltando a importância dos resultados obtidos.

Os processos de difusão e evaporação se mostraram úteis, uma vez que forneceram informações relevantes e podem ser mais facilmente utilizados sem a dependência da utilização de um acelerador ou implantador. Porém, estes processos certamente não são capazes de substituir o processo de implantação uma vez que este processo apresenta melhores resultados além de evidenciar aspectos que não podem ser observados pelos outros métodos.

Como possíveis perspectivas futuras, podemos mencionar o estudo de materiais semicondutores compostos das famílias III-V e II-VI que têm encontrado muitas aplicações recentes em vários segmentos tecnológicos. Outro aspecto de crescente interesse relaciona-se ao estudo de materiais semicondutores magnéticos, com grandes possibilidades de aplicação em segmentos emergentes de física da matéria condensada. Para o estudo destes materiais, mais uma vez a técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada apresenta-se como ferramenta adequada, possibilitando o desenvolvimento de estudos futuros que aumentem a compreensão a respeito destes materiais.

Bibliografia

- [1] YOUNG, J.; SHANE, R. **Material Processes**. New York, United States: Marcel Dekker, 1985.
- [2] RUNYAN, W.; BEAN, K. **Semiconductor integrated circuit processing technology**. San Diego, United States: Addison-Wesley Publishing Company 1990.
- [3] KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 5^a Ed. Rio de Janeiro, Brasil: Guanabara Dois RJ, 1978.
- [4] ASHCROFT, W. **Solid State Physics**. College HRW 1976.
- [5] STAVOLA, M. **Identification of defects in Semiconductors**. Semiconductors and Semimetals vol.51B. San Diego, United States: Academic Press 1999.
- [6] HENRY, M.; DEICHER, M.; MAGERLE, R.; McGLYNN, E.; STOTZLER, A. Photoluminescence analysis of semiconductors using radioactive isotopes. **Hyperfine Interactions**, 129, p.443-460, 2000.
- [7] DEICHER, M. Applications of radioactive ion beams to solid-state physics. **Eur. Phys. J. A**, 15, P.275-280 2002.
- [8] FORKEL-WIRTH, D. Radioactive ion beams in solid state physics, **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, 356, p.2137-2162, 1998.
- [9] SCHATZ, G.; WEIDINGER, A.; GARDNER, J. **Nuclear Condensed Matter Physics**. Chichester, England: John Willey and Sons 1996.
- [10] OLIVEIRA, I.; GUIMARÃES, A. Interações Hiperfinas, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.22, n.3, p.353-359, 2000.

- [11] KARLSSON, E. **Solid State Phenomena**. Oxford, Great Britain: Clarendon Press, 1995.
- [12] DUNWORTH, J. The application of the method of coincidence counting to experiments in nuclear physics. **Rev. Sci. Instr.**, v.11, n.16, 1940.
- [13] HAMILTON, D. On directional correlations of successive quanta, **Phys. Rev.**, v.58, p.122-131, 1940.
- [14] GOERTZEL, G. Angular Correlation of gamma-rays. **Phys. Rev.**, v.70, p.897-909, 1946.
- [15] FRAUENFELDER, H. Influence of the atomic shell on nuclear angular correlations. **Phys. Rev.**, v.82, p.549-550, 1951.
- [16] ABRAGAM, A.; POUND, R. Influence of electric and magnetic fields on angular correlations. **Phys. Rev.**, v.92, p.943-961, 1953.
- [17] FORKER, M.; HERZ, W.; SIMON, D. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A**, v.337, 534, 1994.
- [18] KARLSSON, K.; MATTHIAS, E.; SIEGBAHN, K. **Perturbed Angular Correlations**. Amsterdam, Holland: North-Holland, 1965.
- [19] DOMIENIKAN, C. **Uma interface eletrônica para aquisição de 12 espectros de coincidências gama-gama atrasadas**. 2001. Dissertação(Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [20] CARBONARI, A.; PUGET, M. **Dopagem de silício monocristalino grau eletrônico com fósforo pela irradiação com neutrons no reator IEA-R1**. São Paulo, Brasil: Publicação IPEN 321, 1990.
- [21] HALLER, E.; PALAIO, N.; RODDER, M. **Neutron Transmutation Doping of Semiconductor Materials**. New York, United States: R.D.Larrabee, 1984.
- [22] LAPOLLI, A. **Investigação de interações hiperfinas em compostos intermetálicos binários**. 2003. Exame de Qualificação(Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

- [23] CABRERA-PASCA, G. **Implantação de ^{111}In em ligas de Heusler Pd_2MnZ ($\text{Z}=\text{Sn},\text{Sb},\text{Ge},\text{In}$) usando reações nucleares com ions pesados: Medida de campo hiperfino magnético pela espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada.** 2005. Dissertação(Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [24] BEZAKOVA, E. Tese(Doutorado) - Australian National University, Camberra, Australia. 1998.
- [25] CABRERA-PASCA, G. Implantation of ^{111}In in the Heusler Alloys Pd_2MnZ ($\text{Z}=\text{Sn},\text{Sb},\text{Ge},\text{In}$) following heavy ion nuclear reactions: Measurement of magnetic hyperfine field using PAC spectroscopy. **Brazilian Journal of Physics**, v.35, p.767-770, 2005.
- [26] ARENDS, A. Data reduction methodology for Perturbed Angular Correlation experiments. **Hyperfine Interactions**, v.8, p.191-213, 1980.
- [27] LINDGREN, B. Depack - A data analysis program for DPAC. **Hyperfine Interactions**, (C) 1 part II, p.613, 1996.
- [28] SWANSON, M.; WICHERT, T.; QUENNEVILLE, A. Detection of In-P and In-Sb atom pairs by perturbed angular correlation. **Appl. Phys. Letters**, v.49(5), p.265-267, 1986.
- [29] WICHERT, T.; DEICHER, M.; GRUBEL, G.; KELLER, R.; SCHULZ, N.; SKUDLIK, H. Indium-Defect Complexes in Silicon Studied by Perturbed Angular Correlation Spectroscopy. **Appl. Phys. A**, v.48, p.59-85, 1989.
- [30] WICHERT, T.; SWANSON, M. Perturbed angular correlation studies of dopant atom interactions in silicon. **J. Appl. Phys.**, v.66(7), p.3026-3037, 1989.
- [31] CASALI, R.; CARAVACA, M. Pairing and hyperfine interactions of Cd-P complexes in silicon. **Physical Review B**, v.67, 2003.
- [32] KAUFMANN, E.; KALISH, R.; NAUMANN, R.; LIS, S. Annealing behaviour of In implanted in Si studied by perturbed angular correlation. **Journal of applied Physics**, v.48, n.8, 1977.

- [33] SIELEMANN, R. Study of intrinsic defects in semiconductors with radioactive probes. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B**, v.146, p.329-340, 1998.
- [34] HOHLER, H.; ATODIRESEI, N.; SCHROEDER, K.; ZELLER, R.; DEDERICHS, P. Cd-vacancy and Cd-interstitial complexes in Si and Ge. **Physical Review B**, v.70, 2004.
- [35] HOHLER, H.; ATODIRESEI, N.; SCHROEDER, K.; ZELLER, R.; DEDERICHS, P. Vacancy complexes with oversized impurities in Si and Ge. **Physical Review B**, v.71, 2005.
- [36] BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; FABER, W.; LUITZ, J. Calculation of electric field gradients in solids: How theory can complement experiment. **Hyperfine Interactions**, v.126, p.389-395, 2000.
- [37] ACHTZIGER, N.; WITTHUHN, W. Perturbed-Angular-Correlation Spectroscopy of the fluctuating Hyperfine Interaction at Cd-donor pairs in silicon: An approach to electronic transitions at impurities in semiconductors. **Physical Review B**, v.47, n.12, 1993.
- [38] PASQUEVICH, A.; VIANDEN, R. Temperature dependence of the hyperfine interactions of ^{111}Cd in silicon. **Physical Review B**, v.35, p.1560-1564, 1987.
- [39] CASALI, R.; CARAVACA, M.; RODRIGUES, C. Local relaxations and electric-field gradient at the Cd site in heavily doped Si: Cd. **Physical Review B**, v.54, n.23, 1996.
- [40] CORDEIRO, M.; CARBONARI, A.; SAXENA, R. Study of defects in Silicon by means of Perturbed Angular $\gamma-\gamma$ Correlation Spectroscopy. **International Nuclear Atlantic Conference (INAC)**, CD 2005.
- [41] LINDNER, G.; HOFSSASS, H.; WINTER, S.; BESOLD, B.; RECKNAGEL, E.; WEYER G.; PETERSEN, J. Direct Evidence for Substitutional Ion-Implanted Indium Dopants in Silicon. **Physical Review Letters**, v.57, n.18, p.2283-2286, 1986.