

SBI-IFUSP



WALTER ESTEVES DE CASTRO JR.

**ESTUDO DE DOADORES TÉRMICOS EM  
MONOCRISTAIS DE SILÍCIO CZOCHRALSKI**



*Dissertação de mestrado apresentada  
ao Instituto de Física da Universidade  
de São Paulo.*

*[Handwritten signature]*  
Orientadora: Profa. Dra. Vivian Stojanoff

SÃO PAULO  
1988

530.41  
C355e

M  
e. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação  
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Castro Jr., Walter Esteves de  
Estudos de doadores térmicos em monocristais de silício Czochralski. São Paulo, 1988.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.  
Instituto de Física. Departamento de Física Experimental.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido.  
Orientador: Profa. Dra. Vivian Stojanoff

Unitermos: 1.Silício; 2.Doadores térmicos e novos;  
3.Espalhamento difuso de raios-X.

USP/IF/SBI - 52/88



Agradeço à minha orientadora, Dra. Vivian Stojanoff, pela orientação, incentivo e dedicação a este trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Ao terminar este trabalho desejo expressar meu sincero reconhecimento

- a todos os meus professores e colegas que contribuíram para a minha formação profissional;
- à Dra. Lia Queiroz do Amaral pelo apoio dado durante a realização do mesmo;
- ao Dr. Diomar da Rocha Santos Bittencourt pela amizade e apoio;
- ao Dr. César Cusatis, da Universidade Federal do Paraná, por permitir a utilização do difratômetro de cristal duplo de seu laboratório e pela ajuda durante as medidas;
- ao Prof. Irineu Mazaro, da Universidade Federal do Paraná, pela ajuda no alinhamento do difratômetro;
- ao Prof. Adnei Melges de Andrade, do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP, pelas facilidades na caracterização das amostras;
- ao Carlos Alberto Martins de Carvalho pela ajuda no alinhamento do difratômetro e pelos cálculos teóricos da largura a meia altura.
- ao Douglas Anderson Pereira Bulla que, como colega e companheiro, muito contribuiu com discussões no andamento deste trabalho;
- ao Eduardo L.A. Macchione pela automatização do difratômetro;
- aos meus colegas do Grupo de Cristalografia do IFUSP pela amizade e apoio durante a realização do mesmo;
- ao Sr. Sérgio Alexandre da Silva e ao pessoal administrativo do IFUSP;

- ao Sr. Rubens Forcemo e ao pessoal da oficina mecânica do IFUSP pela confecção dos suportes das amostras e do monocromador;
- ao Sr. João Carlos de Lima e à Sra. Vera Lúcia Alves Antunes, do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP, pela ajuda na caracterização das amostras;
- ao Waldenes F. Japyassu Filho, e à Cilaine Verônica Teixeira pela ajuda na confecção das figuras e revisão deste trabalho;
- à Olga Lorena Montecinos Gatica, pelo esmerado trabalho datilográfico;
- à Universidade do Amazonas pelo investimento na minha formação profissional;
- e à todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## R E S U M O

Neste trabalho são estudados os defeitos induzidos termicamente em monocristais de silício Czochralski dopados por difusão durante o crescimento com boro. Em específico, foram estudados cristais dopados com diferentes concentrações ( $1 \times 10^{19}$ ,  $4,5 \times 10^{17}$  e  $3,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ), crescidos na direção  $\langle 100 \rangle$  e submetidos a tratamentos térmicos em  $450$  e  $650^\circ\text{C}$  por  $2,8,32$  e  $128\text{h}$ . Foram empregadas medidas de resistividade e as reflexões  $(220)$  e  $(400)$  na análise do perfil de linha de reflexão de Bragg e do espalhamento difuso de raios X de alta resolução, próximo à reflexão de Bragg, que permite um estudo dos agregados de defeitos presentes, caracterizando-os quanto à natureza e dimensões de seus respectivos campos de deformação.

### ABSTRACT

Bragg line profile and diffuse x-ray scattering have been employed for the study of point defects and their interaction with oxygen during the formation of thermal donors and new donors in boron doped Czochralski Silicon. The (400) and (220) reflections of lightly, medium and heavily doped wafers submitted to thermal treatments between 450 and 650°C for time intervals from 2 to 128h were used in this investigation.

The defects were characterized according to their nature and long range displacement field.

## Í N D I C E

	Pág.
I - INTRODUÇÃO.....	1
II- Defeitos em Si Tratado Termicamente.....	4
II.1 - Defeitos induzidos.....	4
II.2 - Precipitados de Oxigênio.....	8
II.2.1 - Doadores Térmicos (300 a 450°C).....	11
II.2.2 - Doadores Novos (650°C).....	16
III - Espalhamento Difuso de raios X próximo à reflexão de Bragg.....	20
III.1 - EDRX para defeitos pontuais.....	21
III.2 - EDRX devido a agregados ("clusters") de defeitos pontuais.....	26
IV - Amostras e Arranjos Experimental.....	31
IV.1 - Descrição das Amostras.....	31
IV.2 - Arranjo experimental.....	33
IV.2.1 - Condições experimentais e características do cristal monocromador.....	33
IV.2.2 - Levantamento dos perfis de linha.....	36
IV.3 - Programas de análise.....	37
V - Resultados e Discussão.....	39
V.1 - Perfil de linha de uma reflexão de Bragg.....	39
V.2 - EDRX próximo a uma reflexão de Bragg.....	45
V.3 - Discussões e Conclusões.....	50
VI - Conclusão.....	53

## INTRODUÇÃO

Talvez nenhum elemento da tabela periódica tenha sido tão estudado nestas últimas décadas quanto o silício. Isto se deve à moderna tecnologia de fabricação dos dispositivos semicondutores que está em parte baseada em monocristais de Si altamente perfeitos. A crescente miniaturização e, ao mesmo tempo, a necessidade de circuitos integrados cada vez mais complexos e eficientes tem motivado o estudo básico da presença de defeitos nestes monocristais utilizados como substrato. Hoje em dia, já são crescidos monocristais de Si altamente perfeitos, livres de defeitos macroscópicos, como discordâncias e falhas de empilhamento, mas uma grande quantidade de defeitos pontuais como vacâncias, átomos intersticiais e/ou substitucionais ainda são formados durante o crescimento do cristal e também durante o processamento das lâminas de Si. Isto tem sido motivo para que as pesquisas tanto teórica quanto experimental procurem descobrir a origem, característica e efeito que estes defeitos têm sobre as propriedades físicas do cristal. Os defeitos pontuais são divididos em dois grupos: os gerados pela introdução de impurezas proposicionais (B, Ga, Sb, P, etc) e não proposicionais (C e O), substitucionais e intersticiais, e os gerados por processos térmicos, vacâncias e auto-intersticiais (defeitos induzidos).

A formação dos chamados microdefeitos (MD), por aglomeração de defeitos pontuais presentes em equilíbrio térmico durante o crescimento do cristal e, também, os gerados durante o processamento das lâminas, tem sido motivo de intensas pesquisas pois questões básicas sobre estes defeitos ainda não estão bem esclarecidas. Diversos modelos têm sido propostos para explicar a formação dos MD; fundamentalmente dois fatores concorrem para sua formação, tipo e concentração de impurezas, e condições de cres

cimento. Atualmente, são identificados os MD-A, B, C e D, além de precipitados, particularmente de oxigênio.

Os dois principais métodos de crescimento de monocristais de Si são: fusão zonal (FZ) e Czochralski (CZ). Os monocristais de Si - CZ são utilizados, principalmente, como substrato dos circuitos integrados de forma que atualmente mais de 80% dos monocristais de Si são crescidos pelo método Czochralski.

Os fenômenos de formação de MD termicamente induzidos devem ser investigados em conexão com as duas principais impurezas não propositais: C e O, presente no silício. É certo que tanto a existência do C como do O se faz necessária para a formação de MD (Kishino e col., 1979).

O oxigênio é a principal impureza não proposital presente em Si - CZ sendo incorporado preferencialmente na forma intersticial. Suas influências sobre a performance dos dispositivos podem ser benéficas ou deletérias. Dentre as primeiras está o aumento da resistência mecânica da lâmina devido a redução na mobilidade dos deslocamentos e a absorção de defeitos e impurezas ("gettering intrínseco"). No entanto, o oxigênio gera defeitos na rede e/ou falhas de empilhamento durante os processos térmicos, além de alterar o valor esperado para a resistividade com a formação de precipitados doadores durante estes processos (Claeys, 1983). Já o C é incorporado preferencialmente na posição substitucional, influenciando a concentração, arranjo e, principalmente, a estabilidade dos MD (Kolbesen e Col., 1982).

O objetivo deste trabalho é o estudo de defeitos induzidos por tratamentos térmicos (recozimentos) em Si-CZ, dopados por difusão durante o crescimento com três diferentes concentrações de boro. Particularmente, pretende-se contribuir para a caracterização dos dois tipos de precipitados doadores do O atualmente conhecidos: os formados entre 300 a 500°C, chamados de do

dores térmicos ("thermal donors"), TD, e os formados entre 620 a 750°C, chamados de doadores novos ("new donors"), ND. Serão empregadas técnicas de raios X (análise do perfil de linha de reflexões de Bragg e espalhamento difuso próximo a um ponto da rede recíproca), e medidas de resistividade. Conjuntamente, está sendo feito um estudo através da microscopia eletrônica de transmissão ("transmission electron microscopy", TEM) na Siltec Silicon Co. (Califórnia, EUA) dentro de um programa de colaboração mútua entre o Laboratório de Cristalografia do IFUSP e a Siltec Silicon Co.

A análise do perfil de linha de reflexões de Bragg (PL) pode dar diversas informações sobre o estado de defeitos. Esta técnica é muito empregada no estudo quantitativo de defeitos em policristais. Para os monocristais, essa técnica restringe-se a casos específicos ou a análises qualitativas pois não existe ainda uma teoria que explique todas as alterações no perfil devido a tipos genéricos de defeitos (Pimentel, 1983).

O espalhamento difuso de raios X próximo à reflexão de Bragg (ED), em situação de alta resolução, permite a caracterização de defeitos pontuais e seus agregados ("clusters") quanto a natureza, dimensões e localização na rede (Dederichs, 1973).

Para o estudo das impurezas eletricamente ativas, um dos métodos mais empregados é a medida da resistividade que é proporcional à concentração de impurezas eletricamente ativas. Pretende-se com isso, verificar a influência dos precipitados doadores (TD e ND) no valor esperado para a resistividade.

Na sequência deste trabalho serão apresentadas considerações sobre os defeitos em SI-CZ tratado termicamente (Capítulo II), a teoria do espalhamento difuso próximo à reflexão de Bragg (Capítulo III), as características das amostras, e a descrição do arranjo experimental e da obtenção dos dados (Capítulo IV), a análise e discussão dos resultados (Capítulo V) e por fim, é feita uma apresentação das principais conclusões deste trabalho (Capítulo VI).

## C A P Í T U L O I I

## DEFEITOS EM Si TRATADO TERMICAMENTE

O desenvolvimento acelerado da tecnologia dos dispositivos semicondutores tornou necessário o crescimento de monocristais de Si bastante perfeitos, livres de defeitos macroscópicos, como discordâncias e falhas de empilhamento. A crescente miniaturização e, ao mesmo tempo, a necessidade de circuitos integrados cada vez mais complexos e eficientes, exige um controle cada vez mais rígido da presença de imperfeições na rede cristalina dos monocristais de Si utilizados em sua fabricação. Essas imperfeições são geradas por uma grande quantidade de defeitos pontuais como vacâncias, impurezas substitucionais e/ou intersticiais que são formados durante o crescimento do cristal e também durante o processamento das lâminas de Si. Pode-se dividir os defeitos pontuais em dois grupos: os gerados pela introdução de impurezas propositais (B, Ga, Sb, P, etc) e não propositais (C e O), substitucionais e intersticiais, e os gerados por processos térmicos, vacâncias e auto-intersticiais (defeitos induzidos).

## II.1 - DEFEITOS INDUZIDOS

A formação dos chamados microdefeitos ("swirl defects"), MD, por aglomeração de defeitos pontuais que estão presentes em equilíbrio térmico durante o crescimento do cristal e, também, os gerados durante o processamento das lâminas utilizadas como substrato dos dispositivos semicondutores, tem sido motivo de intensas pesquisas. Apesar dos esforços, questões básicas sobre estes defeitos ainda não estão bem esclarecidas e diversos têm sido os modelos que procuram explicar a formação dos MD com a origem e tipo de defeitos pontuais. Uma revisão destes modelos pode ser

encontrada no trabalho de Stojanoff (Stojanoff, 1984).

Atualmente são identificados os MD-A, B, C e D. O MD-A (50000 - 50nm) tem natureza intersticial, o MD-B (80 - 50nm) ainda não tem uma natureza bem determinada, sabendo-se apenas que exhibe um campo de deformação do tipo vacância (de Kock e col., 1979), o MD-C (< 50nm) tem características semelhantes às do MD-B (de Kock e col., 1979) e o MD-D, menor que o MD-C, bastante diferente dos anteriores distribui-se homogeneamente no cristal (Sitnikova e col., 1984).

O processo de dopagem produz efeitos na concentração de MD, podendo mesmo alterar o tipo de MD formado. Além da dopagem, existem os efeitos causados pelas condições de crescimento do cristal.

O boro quando incorporado em monocristais de Si puro se localiza substitucionalmente na rede como impureza aceitadora. Como o raio covalente do B ( $0,88 \text{ \AA}$ ) é menor que o raio covalente do Si ( $1,17 \text{ \AA}$ ), sua presença na rede do Si pode provocar contração no parâmetro de rede e dar origem a deformações elásticas. Soares (Soares, 1980) estudou através da análise de diagramas de pseudo-Kossel, monocristais de Si-CZ dopados por difusão durante o crescimento com diferentes concentrações de B, e verificou que as distâncias interplanares são diferentemente afetadas pelo processo de dopagem. Recentemente, Scheffler (Scheffler, 1984) verificou que para altas concentrações de B ( $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), há uma contração na rede e, para baixas concentrações, há uma expansão na rede do Si.

Investigando a influência da dopagem sobre a formação de MD em Si-CZ, de Kock e col. concluíram que os efeitos da dopagem podiam ser explicados em termos da formação de complexos resultantes da atração coulombiana entre os dopantes e os defeitos pontuais térmicos carregados presentes no cristal (de Kock col., 1979 e 1980). A taxa de formação dos MD-A e MD-B pode ser aumen-

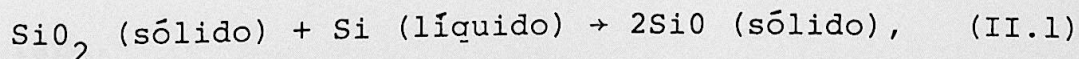
tada pela presença do B e do C (Kolbesen, 1985), ao passo que a supressão dos MD-B e C em cristais de Si dopados com B sugere que a concentração de átomos de C na solução é reduzida a níveis abaixo de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  devido a formação de carbetos estáveis, particularmente o  $\text{B}_4\text{C}$  (Kolbesen, 1982).

Os efeitos causados pelas condições de crescimento do cristal sobre a formação de MD tem como parâmetros fundamentais: a taxa de crescimento do cristal, as flutuações na taxa de resfriamento e no gradiente de temperatura na interface sólido-líquido, a forma da interface de crescimento e o diâmetro do cristal crescido. Atualmente, cristais com diâmetros  $> 75\text{mm}$  são usualmente livres de MD.

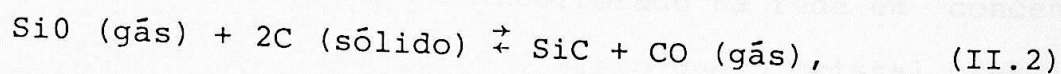
Em cristais de Si-CZ com concentração de dopantes abaixo de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , serão formados os MD-A, B e C quando a velocidade de crescimento ( $v_c$ ) do cristal for menor ou igual a  $1\text{mm/min}$ . Para  $v_c > 2\text{mm/min}$ , a formação do MD-A é suprimida, mas os MD-B e C ainda ocorrem. Por outro lado, quando os cristais são dopados com B ou Ga em concentrações acima de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , somente os MD-A numa concentração  $\sim 10^{15}$  a  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  são observados. Novamente, os MD-A serão eliminados quando  $v_c > 2\text{mm/min}$  (Kolbesen, 1982).

Os fenômenos de formação de MD termicamente induzidos devem ser investigados em conexão com as duas principais impurezas não propositais: C e O, presentes em monocristais de Si crescidos pelo método Czochralski (CZ). É certo que tanto a existência do C como do O se faz necessária para a formação de MD (Kishino e col., 1979).

Como é bem conhecido, o O no Si-CZ é incorporado ao cristal através do cadinho de quartzo que dissolve-se no Si fundido segundo a reação (Liaw, 1979):



Durante o crescimento do cristal os átomos de O interrompem uma ligação de Si-Si e formam uma configuração não linear Si-O-Si, com o oxigênio em posição intersticial. Já o C incorporado preferencialmente na posição substitucional tem como fonte principal o Si policristalino de partida, e sua presença no cristal deve-se provavelmente à reação (Claeys, 1981):



Em cristais de Si livres de defeitos macroscópicos, o  $C_s$  incorporado durante o crescimento irá influenciar a concentração, o arranjo e, principalmente, a estabilidade dos MD. A concentração típica do C no Si é da ordem de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Para concentrações maiores, há um aumento na tendência dos MD em tornarem-se defeitos cristalinos estáveis (precipitados) e falhas de empilhamento ("stacking faults"), que surgem durante os processos de fabricação dos dispositivos em altas temperaturas (Kolbesen e col., 1982).

O C e o O interagem fortemente no Si-CZ. Em cristais ricos em O e contendo C, vários tipos de complexos C-O têm sido identificados por espectroscopia de infravermelho (IV). Ambos, o C e o O, quando incorporados à rede cristalina durante o crescimento apresentam-se inicialmente eletricamente inativos. No entanto, em contraste com o O, as pesquisas têm mostrado que o C não forma qualquer tipo de doador ou receptor durante tratamentos térmicos (Kolbesen, e col. 1982).

Além do O, o C é a impureza do Si mais discutida, principalmente por sua influência sobre a precipitação do O. Entretanto, seu papel exato na nucleação e estabilização dos núcleos formados nos estágios iniciais da precipitação do O ainda não está claro.

## II.2 - PRECIPITADOS DE OXIGÊNIO

Atualmente cerca de 80% dos monocristais de Si são crescidos pelo método Czochralski. Isto deve-se principalmente à simplicidade do método e ao custo relativamente baixo.

O oxigênio é a principal impureza não proposital presente em cristais de Si-CZ sendo incorporado na rede em concentrações da ordem de  $10^{18}$  átomos/cm<sup>3</sup>. Visto que o cristal crescido é essencialmente livre de defeitos estruturais como deslocamentos e falhas de empilhamento, o sistema está termodinamicamente numa configuração de não-equilíbrio, e durante os subsequentes tratamentos térmicos a que são submetidas as lâminas, haverá a formação de precipitados de O supersaturado existente na rede do Si.

As influências do O sobre a performance dos dispositivos são devidas a (Claeys, 1983):

- (i) mudança na resistividade devida a geração de precipitados doadores,
- (ii) redução da mobilidade de discordâncias geradas por tensões térmicas,
- (iii) curvamento da lâmina,
- (iv) geração de defeitos,
- (v) eficiência no processo de absorção de defeitos e impurezas ("gettering" intrínseco).

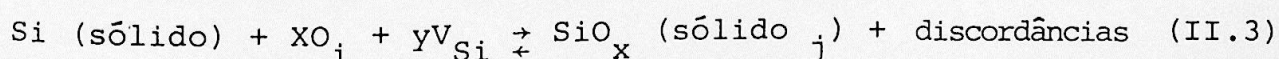
A cinética de precipitação do O no Si-CZ depende, entre outros fatores, da qualidade do material de partida, história térmica do cristal, temperatura e ambiente de recozimento, e concentração de C (Claeys, 1981). A formação de precipitados de O é suprimida quando a concentração de oxigênio intersticial ( $O_i$ ) é menor que  $5 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>. Logo, a concentração de  $O_i$  em cristais de

Si-CZ é um parâmetro de suma importância, sendo dado pelo balanço do equilíbrio termodinâmico que consiste em considerar a (Walitzki e col., 1986):

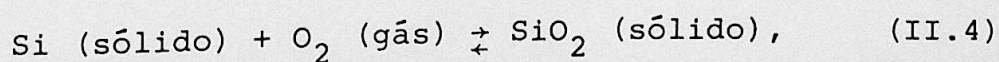
- (i) dissolução do cadinho,
- (ii) convecção devida ao gradiente de temperatura e às rotações relativas do cristal e do cadinho,
- (iii) evaporação na forma Si-O e sua incorporação ao cristal.

A precipitação do O no Si-CZ começa através dos processos de nucleação. O fenômeno de nucleação pode ser descrito pela nucleação homogênea de O supersaturado na ausência de C (Inoue e col., 1981). No entanto, verificou-se que o C em concentrações acima de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  resulta num processo de nucleação heterogênea (Schaake e col., 1981). A nucleação de precipitados de O pode ser suprimida em cristais de Si-CZ ricos em C se apenas o processo de nucleação homogênea ocorrer. Entretanto, tem sido observado que o C aumenta a precipitação do O. Isto comprova a suposição de que as duas nucleações não somente ocorrem simultaneamente mas, estritamente, competem entre si (Wada e col., 1986).

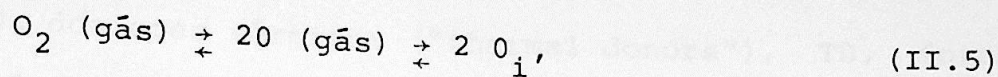
Tratamentos térmicos do Si-CZ na faixa de temperatura de 400 a  $1200^{\circ}\text{C}$ , causam o surgimento de precipitados de acordo com a reação (Tiller e col., 1986):



onde  $\text{V}_{\text{Si}}$  é a vacância do Si e  $j$  refere-se ao tipo de fase do precipitado. Esta é a forma mais geral da reação familiar:



onde deve ser considerada a reação adicional:



de forma a dar o balanço termodinâmico necessário ao processo de precipitação.

Por causa do volume molar do  $SiO_2$  ser 2,2 vezes maior que o volume molar do Si, a formação de precipitados  $SiO_x$  requer a presença de espaços vazios na rede (vacâncias) de forma a reduzir as tensões para limites aceitáveis. Uma fonte adicional de vacâncias é dada via reação envolvendo o Si substitucional,



a qual produz um Si intersticial na rede. Espera-se que as reações (II.3) e (II.6) ocorram simultaneamente (Tiller e col., 1986).

O surgimento de precipitados do O é muito importante na tecnologia dos dispositivos semicondutores, pois os efeitos produzidos por eles vão desde os benéficos, atuam como "absorvedores" de impurezas (geralmente metálicas) além de aumentar a resistência mecânica das amostras, até os deletérios como a formação de precipitados eletricamente ativos os quais alteram o valor esperado para a resistividade.

Atualmente, estão bem determinados duas faixas de temperatura em que os precipitados doadores são formados:

- (i) de 300 a 500°C formam-se os chamados doadores térmicos ("thermal donors"), TD, e
- (ii) de 620 a 750°C são formados os doadores novos ("new donors"), ND.

### II.2.1 - Doadores térmicos (300 a 500°C)

Os doadores térmicos ("thermal donors"), TD, foram descobertos há 34 anos atrás, e somente com o trabalho de Fuller (Fuller e Logan col., 1957) foi estabelecido que eles são produzidos numa solução supersaturada de pequenos agregados de O após tratamentos térmicos de Si entre 300 a 500°C. A temperaturas mais baixas nenhum indício de uma diminuição da concentração de  $O_i$  foi observado (Bourret, 1984). Estes agregados são eletricamente ativos existindo atualmente um grande volume de dados experimentais. Os seguintes fatos experimentais sobre os TD estão bem estabelecidos:

- (a) a taxa de formação inicial dos TD é proporcional à quarta potência da concentração inicial de  $O_i$  (Kaiser e col., 1958) e é máximo em 450°C, atingindo o valor  $10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Kolbesen, 1985). Dados recentes indicam o valor 3,5 ao invés de 4 para a potência (Mathiot, 1987);
- (b) a concentração máxima de TD é proporcional à terceira potência da concentração inicial de  $O_i$  (Kaiser e col., 1958). As maiores concentrações medidas são  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ;
- (c) os TD podem ser aniquilados em recozimentos a temperaturas acima de 500°C e por técnicas de recozimento rápido ("rapid thermal annealing");
- (d) altas concentrações de C ( $> 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) inibem a formação de TD. A concentração de TD é inversamente proporcional à concentração de C (Bean e Newman, 1972);
- (e) os TD são doadores duplos e medidas feitas por espectroscopia de IV indicam nove espécies diferentes de TD (Oeder e col., 1983). Recentemente Gregorkieurcz e col. (Gregorkieurcz e col., 1988) identificaram o décimo TD por técnicas de ressonâncias.

- (f) doadores térmicos uma vez ionizados foram identificados por Griffin e col (Griffin e col., 1986). Segundo estes autores os cinco doadores observados apresentam energia de ionização menor que os TD conhecidos até então.

O modelo cinético proposto por Kaiser, Frish e Reiss, KFR (Kaiser e col., 1958) foi capaz de explicar os primeiros dados experimentais obtidos para os TD, mas falha em não prever os fatos mais recentes relacionados com os TD. De acordo com esse modelo, os TD são formados por agregados de quatro átomos de  $O_i$  produzindo um complexo  $SiO_4$ , o qual exibe a atividade doadora. Um quinto átomo de  $O_i$  que se agrega ao complexo destrói a atividade doadora (Kaiser e col., 1958).

O papel fundamental do O na formação dos TD é assumido com base nas seguintes observações experimentais (Van Wezep e col., 1986):

- (i) os TD são criados somente em Si rico em O;
- (ii) a cinética de formação dos TD é descrita pela dependência com a potência da concentração de O;
- (iii) a formação dos TD é acompanhada por uma diminuição da concentração de O.

Diversos modelos têm sido propostos incorporando parte dos novos dados experimentais e tentando vencer as dificuldades encontradas no antigo modelo KFR. Todos eles assumem o envolvimento de O e podem ser classificados como os baseados no (Bourret, 1984):

- (a) oxigênio molecular,  $O_2$
- (b) oxigênio substitucional,  $O_s$
- (c) oxigênio intersticial,  $O_i$  e/ou silício intersticial,  $Si_i$

Modelo de "Gosele e Tan" (Al) (Gosele e Tan, 1983)

Neste modelo cinético, a reação de duas moléculas de  $O_2$  forma um complexo  $O_4$ , o qual é doador. Como no modelo KFR, um quinto átomo de O adicional destrói a atividade doadora. Apesar da boa concordância com os dados cinéticos, o modelo não oferece uma explicação natural para os dados obtidos por espectroscopia de IV e dá uma dependência não realística da difusão do  $O_2$  a baixas temperaturas.

Modelo de "Henry, Farmer e Meese" (A2) (Henry e col., 1984)

Como no anterior, os autores propuseram algumas estruturas baseadas num par de moléculas de  $O_2$  fracamente ligadas formando um complexo doador. Além de não incorporar os dados obtidos por espectroscopia de IV, a simetria proposta para o complexo doador ainda é motivo de discussão.

Modelo de "Helmreich e Sirtl" (B1) (Helmreich e Sirtl, 1977)

De acordo com este modelo, os TD são gerados pela difusão de vacâncias em direção aos  $O_i$ , deslocando o átomo de O a uma posição substitucional ( $O_s$ ), o qual forma o complexo doador. Apesar da atividade doadora dupla ser esperada com base no modelo, este não é capaz de explicar a multiplicidade de níveis de energia observados para os TD.

Modelo de "Keller" (B2) (Keller, 1984)

O autor propõe como modelo estrutural para os TD, um  $O_s^{++}$  mais 3 átomos de  $O_i$  nas suas vizinhanças, cada qual ligado a dois átomos de Si vizinhos na rede formando 3 estruturas  $Si-O_i-Si$ . O caráter doador duplo se origina do centro  $O_s^{++}$ , e as diferentes maneiras de introduzir os átomos de  $O_i$  com relação ao  $O_s^{++}$  gera a multiplicidade nos níveis de energia observada para os TD. O ponto fraco do modelo consiste em não conseguir explicar as observações experimentais de que o número médio de átomos de O por TD varia durante o tratamento térmico.

Modelo de "Pajot, Compain, Lerouille e Clerjoud" (C1) (1983)

O TD é um complexo  $\text{Si}(\text{O}_i)_n$  contendo um par ativo  $(\text{Si}-\text{O})_i$  e cada um dos nove tipos de TD observados é associado com um valor diferente de  $n$ . A "molécula"  $(\text{Si}-\text{O})_i$  é mais móvel que o  $\text{O}_i$  e isto explica a alta mobilidade aparente do  $\text{O}_i$  a temperatura de  $450^\circ\text{C}$ .

Modelo de "Newman, Oates e Livingston" (C2) (Newman e col., 1983)

Este modelo é uma extensão do anterior, onde os autores confirmaram a alta mobilidade da "molécula"  $(\text{Si}-\text{O})_i$  e deram, a princípio, uma explicação para a origem dos átomos de  $\text{Si}_i$ : o precipitado  $\text{SiO}_x$  é por si só uma fonte de intersticiais. Para este modelo, a formação de TD não é a única maneira de agregar átomos de O. A formação de complexos estáveis do tipo  $\text{C}-\text{O}-\text{Si}_i$  ocorreria paralelamente à produção dos TD, sendo apenas estes últimos a possuírem atividade doadora. O modelo carece de uma proposta estrutural mais detalhada e de uma confirmação quantitativa dos mecanismos de formação dos TD.

Modelo de "Oehrlein" (C3) (Oehrlein, 1983)

De acordo com este modelo, os TD são predominantemente formados por complexos  $\text{SiO}_3$  em vez de complexos  $\text{SiO}_4$ , proposto primeiramente no modelo KFR, quando o tempo de recozimento for menor que 100h. Também os complexos  $\text{SiO}_n$ ,  $n \neq 3$  e  $4$ , podem ser estruturas possíveis para os TD.

Modelo de "Snyder e Corbett" ou "YLID" (C4) (Snyder e Corbett, 1984)

Utilizando cálculos "ab initio" de aglomerados moleculares contendo átomos de  $\text{O}_i$  para estudar uma configuração de silício-oxigênio "YLID", os autores propuseram que os TD seriam formados pelo "YLID" de silício-oxigênio estabilizado por átomos de  $\text{O}_i$  adicionais.

Modelo de "Ourmazd, Schroter e Bourret" (C5) (Ourmazd e col., 1984)

Foi um dos primeiros a incorporar simultaneamente os dados estruturais, elétricos e cinéticos relativos aos TD. Segundo os autores, o TD é um aglomerado de átomos de  $O_i$  em torno de um átomo de Si divalente, deslocado de sua posição substitucional para uma posição "quase-intersticial" ao longo da direção  $\langle 001 \rangle$ . A atividade elétrica do TD está associada à presença desse átomo de Si no centro do aglomerado. A multiplicidade de TD observados pode ser explicada pelas diferentes maneiras dos átomos de  $O_i$  serem incorporados ao agregado. A destruição da atividade elétrica do TD ocorre pela emissão do átomo de Si central, formando um  $Si_i$  e relaxando as tensões devidas à agregação.

Modelo de "Mathiot" (C6) (Mathiot, 1987)

É um modelo baseado na aglomeração de auto-intersticiais gerados durante o primeiro estágio da precipitação do O, que consiste na formação de um complexo  $O_2$  com a geração de um auto-intersticial, para cada molécula  $O_2$  formada. Os TD consistem de aglomerados de auto-intersticiais e a multiplicidade de TD observados é explicada pela possibilidade de um número crescente de auto-intersticiais poder ser incorporado ao aglomerado. O modelo descreve acuradamente os dados cinéticos e dá uma fácil interpretação dos efeitos do C sobre a formação dos TD.

Os modelos colocados anteriormente nos dão uma certa impressão de confusão, e isto deve-se ao fato de que as pesquisas sobre os TD envolvem muitos parâmetros e diversas são as técnicas experimentais utilizadas para estudá-los. Apesar de tudo, é evidente o interesse tecnológico pelos TD que por serem eletricamente ativos, mudam o valor esperado para a resistividade; por exemplo, um cristal de Si-CZ crescido numa atmosfera de argônio, do tipo p (concentração de buracos livres  $\sim 2$  a  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ),

e concentração de oxigênio e carbono,  $8 \times 10^{17}$  e  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente, determinada por espectroscopia de IV, após um tratamento térmico à  $450^{\circ}\text{C}$  por 1 hora, foi convertido em tipo n (concentração de elétrons livres  $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  à 300 K) (Daluda e col., 1987). Além disso, para longos tempos de recozimento, os TD aparentemente tornam-se interagentes e formam grandes complexos que têm propriedades muito complicadas (Gaworzewski, 1979).

### II.2.2 - Doadores novos ( $650^{\circ}\text{C}$ )

Em 1977, dois grupos de investigadores: Cappere col. e Liaw e col., publicaram trabalhos onde relatam o aparecimento de "doadores extras" em cristais de Si-CZ submetidos a tratamentos térmicos em temperaturas  $> 650^{\circ}\text{C}$ . Nesta época, já havia sido estabelecido que recozimentos acima de  $500^{\circ}\text{C}$  aniquilavam os TD gerados em  $450^{\circ}\text{C}$ . No entanto, os processos usuais de estabilização dos doadores não eram capazes de eliminar completamente os TD, e com a finalidade de aniquilar os TD residuais, Kanamori e Kanamori (Kanamori e Kanamori, 1979) prolongaram o tratamento térmico a  $650^{\circ}\text{C}$  e observaram que doadores extras eram produzidos por longos tratamentos nesta temperatura. Como o comportamento destes doadores era inteiramente diferente do observado para os TD, Kanamori e Kanamori denominaram estes doadores de doadores novos ("new donors"), ND. As principais características dos ND são (Kolbesen, 1985):

- (a) As taxas de formação e aniquilação dos ND são mais baixas do que as dos TD, e dependem significativamente da concentração de  $O_i$  e do  $C_s$ . A máxima concentração de ND é da ordem de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  em cristais do tipo p e uma ordem de grandeza menor em cristais do tipo n.
- (b) Um pré-recozimento entre  $450$  e  $550^{\circ}\text{C}$  aumenta drasticamente a criação de ND.

- (c) Os ND são destruídos por recozimento em temperaturas acima de  $1000^{\circ}\text{C}$
- (d) A energia de ativação da formação dos ND depende da temperatura de recozimento, sendo mais baixa que a dos TD.

Alguns modelos foram propostos na tentativa de descrever a formação e estrutura dos ND. Um dos primeiros foi proposto antes dos ND terem sido estabelecidos por Kanamori e Kanamori em 1979. É um modelo altamente especulativo devido a Capper e col., 1977) que procuraram explicar o surgimento destes doadores, observados por eles quando recoziam amostras de Si-CZ do tipo n em  $650^{\circ}\text{C}$  por algumas dezenas de horas. De acordo com o modelo, os ND surgem quando alguns complexos de O de baixa ordem ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_3$ ), resultantes da aniquilação dos TD, se acumulam em unidades  $\text{SiO}_4$ , as quais exibem a atividade doadora. Grinshtein e col. (Grinshtein e col., 1978), entretanto, propuseram que os ND são originários da dissociação de complexos eletricamente inativos  $\text{SiO}_n$  ( $n > 4$ ) em formas mais simples.

Kanamori e Kanamori (1979) relacionaram a geração de ND com a presença do C e do O, tendo o O um papel fundamental, já que os ND não foram observados em cristais de silício crescidos por fusão zonal (Si-FZ) em qualquer temperatura de recozimento, mesmo quando dopados com C. Dentre os efeitos do C, observaram que alta concentração de C promove a geração de ND, mas o C não é essencial porque cristais de Si-CZ com pouco C também produzem ND na mesma quantidade que em cristais com muito C se são pré-recozidos entre  $470$  e  $550^{\circ}\text{C}$ . Concluíram, portanto, que o C não é parte constituinte dos ND mas que age como um catalizador na reação de formação dos ND. Para Oehrlein e Corbett (Oehrlein e Corbett, 1983) o fato de um pré-recozimento à  $470^{\circ}\text{C}$  aumentar a taxa de formação dos ND, sugere que eles envolvem os centros formados à  $470^{\circ}\text{C}$  e possuem mais átomos de que os TD.

Bourret (Bourret, 1984) sugeriu que os ND estão sempre correlacionados com o fenômeno de precipitação de grandes precipitados  $\text{SiO}_x$ , estando os ND associados com armadilhas na interface Si- $\text{SiO}_x$ . Holzlein e col. (Holzlein e col., 1984) estabeleceram um modelo baseado na interface Si- $\text{SiO}_x$ , onde o caráter ND do defeito pode ser explicado pela carga positiva fixa associada ao precipitado. Para Saminadayar e col. (Saminadayar e col., 1984), os dados experimentais existentes até esta época são consistentes com o caráter doador dos estados de interface ou com os precipitados óxidos carregados.

Henry e col. (Henry e col., 1986), propuseram um modelo em que os ND são resultantes da inversão de carga que ocorre próxima dos precipitados de sílica, onde uma carga positiva  $Q$  existe na interface Si/ $\text{SiO}_2$  e esta, por sua vez, induz uma carga negativa na superfície do semiconductor. Em um semiconductor do tipo p, um grande valor de  $Q$  leva ao aparecimento de uma camada de inversão, convertendo-o em tipo n. O modelo explica vários dos resultados experimentais e reduz o problema dos ND ao controle das propriedades elétricas da superfície interna dos precipitados formados durante a precipitação do O.

Mesmo não existindo um modelo definitivo que explique a cinética de formação dos ND e, ao mesmo tempo, que esteja de acordo com todos os dados experimentais, alguma coisa já se sabe a respeito da natureza dos ND. Bourret e col. (Bourret e col., 1984), através de técnicas de microscopia eletrônica de alta resolução (HREM), observaram que dois tipos de precipitados coexistem após prolongado recozimento em  $650^\circ\text{C}$ : de um lado, longos defeitos cristalinos em forma de tiras ("ribbon-like defects"), associados com dipolos de natureza intersticial e do outro, pequenos pontos pretos ("black dots"), os quais correspondem a grande parte da precipitação do O. Aumentando a temperatura de recozimento para  $870^\circ\text{C}$ , observaram que os pontos pretos aumenta-

vam de tamanho e formavam plaquetas amorfas ("amorphous platelets") de  $\text{SiO}_2$  ao longo dos planos (100). Bergholz e col. (Bergholz e col., 1986), investigando a precipitação do O em cristais de Si-CZ, recozidos a  $635^\circ\text{C}$ , por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), absorção de infravermelho e medidas de resistividade, encontraram três tipos de precipitados:

- (i) em forma de tiras,
- (ii) plaquetas amorfas de  $\text{SiO}_2$  e
- (iii) alguma evidência de pequenos precipitados esféricos ou poliédricos.

Hahn e col. (Hahn e col., 1988), utilizando microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para estudar os efeitos da alta dopagem com B sobre a precipitação do O em amostras de Si-CZ, não conseguiram observar qualquer precipitado formado a  $650^\circ\text{C}$ , mesmo para tempos de recozimento de 128h. Entretanto após prolongado recozimento a  $800^\circ\text{C}$ , precipitados amorfos de  $\text{SiO}_2$  em forma de plaquetas ao longo dos planos (100) foram detectados.

## C A P Í T U L O I I I

## ESPALHAMENTO DIFUSO DE RAIOS X PRÓXIMO À REFLEXÃO DE BRAGG

Segundo a lei de Bragg, se um feixe monocromático de raios X incide num plano cristalográfico de um cristal, somente haverá difração quando o ângulo entre o feixe e esse plano satisfizer a equação:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ Sen}\theta,$$

onde  $n$  é um número inteiro qualquer que dá a ordem de reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente no cristal e  $d_{hkl}$  é a distância interplanar entre os planos cujos índices de Miller são  $(hkl)$ . A presença de defeitos pontuais, bem como de seus agregados ("clusters") irá alterar a periodicidade da rede cristalina, produzindo espalhamento difuso (ED) de raios X em regiões próximas a pontos de rede recíproca.

O estudo do espalhamento difuso em cristais devido a defeitos tem sido explorado desde 1945, quando Eckstein (1945) e Huang (1947) formularam a teoria do ED de raios X próximos à reflexão de Bragg para cristais com discordâncias. Essa teoria foi depois tratada por Cochran (1956), e um grande número de trabalhos sobre o assunto foi publicado desde então. A forma como a teoria é abordada atualmente está sumarizada em trabalhos como os de Dederichs (1973), Trinkaus (1971, 1972 e 1973) e no livro de Krivoglaz (1969).

A teoria do ED desenvolvida por esses autores apóia-se na teoria cinemática da difração de raios X. Duas hipóteses básicas são consideradas: (a) defeitos distribuídos aleatoriamente afetam a distribuição de intensidades de maneira análoga à agitação térmica; (b) para pequenas concentrações de defeitos, a rede

é um meio elástico com centros de distorção nas posições dos defeitos (Huang, 1947).

### III.1 - EDRX PARA DEFEITOS PONTUAIS

Uma onda de raios X incidente sobre um cristal é espalhada individualmente em todas as direções por cada átomo do cristal. Sejam  $\vec{k}_0$  e  $\vec{k}_1$  vetores de onda de raios X que representam a onda incidente e espalhada, respectivamente. O vetor espalhamento,  $\vec{k} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1$ , é definido como sendo:

$$|\vec{k}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta,$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X utilizados e  $2\theta$ , o ângulo de espalhamento.

A onda de raios X espalhada por um átomo  $m$  em  $\vec{r}_m$  tem amplitude  $f_m(\vec{k})$ , chamada de fator de espalhamento atômico do átomo, e uma fase relativa dada por  $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_m)$  em relação a uma onda espalhada por um átomo situado em  $\vec{r}_m = 0$ . A intensidade total de raios X espalhados por um cristal perfeito é dada por (Peisl, 1976):

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{k}) = \left| \sum_m f_m(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_m) \right|^2. \quad (\text{III.1})$$

Em termos de transformadas de Fourier, um cristal finito (C) pode ser descrito por (Cochran, 1956, Pimentel e Caticha-Elis, 1975):

$$T_C(\vec{k}) = T_L(\vec{k}) F(\vec{k}), \quad (\text{III.2})$$

onde  $T_L(\vec{k})$  e  $F(\vec{k})$  são as transformadas de Fourier do fator de forma e dos componentes da célula unitária, respectivamente. A in-

tensidade total espalhada pelo cristal fica, portanto,

$$I_{\text{Bragg}}(\vec{k}) = |T_L(\vec{k})F(\vec{k})|^2. \quad (\text{III.3})$$

Introduzindo um defeito  $\Delta$  no cristal perfeito (C), um cristal imperfeito (C +  $\Delta$ ) é obtido, o qual é descrito por:

$$T_{C + \Delta}(\vec{k}) = T_C(\vec{k}) + T_{\Delta}(\vec{k}), \quad (\text{III.4})$$

onde  $T_{\Delta}(\vec{k})$  é a transformada de Fourier (TF) do defeito.

Em relação a um cristal perfeito (C), os raios X espalhados por um cristal com defeito (C +  $\Delta$ ) sofre mudanças tanto na direção quanto na intensidade, já que os diversos tipos de defeitos pontuais em geral alteram a ordem de empacotamento da rede cristalina, alterando o volume da mesma e, por conseguinte, o ângulo de difração. Esta mudança é expressa pela identidade (Peisl, 1976):

$$\frac{\Delta a}{a} = - \cotg \theta_D \cdot \Delta \theta_B,$$

sendo  $\Delta \theta_B$  o desvio angular em relação ao ângulo de Bragg ( $\theta_B$ ) e  $\theta_D$  o ângulo de difração observado.

Para uma distribuição estatística de defeitos com pequenas concentrações, pode-se considerar que cada átomo no cristal é afetado por um único defeito  $\delta_j$ , de maneira que:

$$\Delta = \sum_{j=1}^n \delta_j. \quad (\text{III.5})$$

As posições atômicas,  $\vec{R}_m = \vec{r}_m + \vec{u}_m^d$ , sofrem flutuações  $\vec{u}_m^d$ , em torno de suas posições médias,  $\vec{r}_m$ , devido à interação com o campo de deslocamento estático produzido pelos defeitos introduzidos no cristal. A intensidade espalhada pelo cristal com defeito é:

$$I(\vec{k}) = |T_{C + \Delta}(\vec{k})|^2, \quad (\text{III.6})$$

onde  $T_{C + \Delta}(\vec{k}) = T_M(\vec{k}) + \left| T_{\Delta}(\vec{k}) - (1/N)T_L(\vec{k})T_{\Delta}(\vec{h}) \right|$ ; sendo  $T_M(\vec{k})$  a TF do cristal homogeneamente expandido,  $N$  o número de células unitárias no cristal e  $\vec{h}$  o vetor a um ponto da rede recíproca (Cochran, 1956). A intensidade de espalhamento difuso é dada subtraíndo-se da Eq. (III.6) a intensidade de Bragg (III.3):

$$I_{\Delta}(\vec{k}) = \left| T_{\Delta}(\vec{k}) - (1/N)T_L(\vec{k})T_{\Delta}(\vec{h}) \right|^2.$$

A intensidade difusa devida aos  $n$  defeitos (III.5) é:

$$I_{\Delta}(\vec{k}) = \left| \sum_{j=1}^n T_{\delta j}(\vec{k}) - \sum_{j=1}^n (1/N)T_L(\vec{k})T_{\delta j}(\vec{h}) \right|^2.$$

Considerando-se (Cochran, 1956):

$$T_{\delta j}(\vec{k}) = \sum_m \left| f'(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_m) - f(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_m) \right|,$$

onde  $f'(\vec{k})$  e  $f(\vec{k})$  são fatores de espalhamento atômico de um átomo em  $\vec{R}_m$  e  $\vec{r}_m$  no cristal com defeitos ( $C + \Delta$ ) e no cristal perfeito ( $M$ ), respectivamente. Pode-se escrever, para pequenas concentrações de defeitos, a intensidade de espalhamento difuso como:

$$I_{\Delta}(\vec{k}) = C |F(\vec{k})|^2,$$

onde  $C$  é a concentração de defeitos e

$$F(\vec{k}) = f_D(\vec{k}) + f(\vec{k}) \sum_m \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_m) \left| \exp(i\vec{k} \cdot \vec{u}_m) - 1 \right|. \quad (\text{III.7})$$

Deve-se ressaltar que o resultado da expressão (III.7) é válido para baixas concentrações de defeitos já que uma avaliação de  $I_{\Delta}(\vec{K})$  para concentrações arbitrárias é muito complicada (Krivoglaz, 1969; Dederichs, 1971).

O primeiro termo à direita da igualdade em (III.7) representa o fator de espalhamento do defeito, e para cada espécie particular de defeito pontual tem-se um certo fator de espalhamento:

$$f_D(\vec{K}) = \begin{cases} -f(\vec{K}) & \text{(vacâncias)} \\ f_I(\vec{K}) - f(\vec{K}) & \text{(impurezas substitucionais)} \\ f_I(\vec{K}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_I) & \text{(impurezas intersticiais)} \\ f(\vec{K}) [2 \cos \vec{K} \cdot \vec{r}_I - 1] & \text{(auto-intersticiais divi-} \\ & \text{dos - "Split interstitials")} \end{cases}$$

sendo  $f_I(\vec{K})$  o fator de espalhamento da impureza e  $\vec{r}_I$  a posição do intersticial ou do auto-intersticial.

Se o vetor de espalhamento  $\vec{K}$  é muito próximo a um vetor  $\vec{h}$  da rede recíproca (condição de Bragg) pode-se escrever  $\vec{K} = \vec{h} \pm \vec{q}$ , onde  $\vec{q}$  mede o desvio da reflexão de Bragg e é muito pequeno quando comparado com  $\vec{h}$ . Neste caso, pode-se substituir  $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_m)$  por  $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_m)$  e  $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{u}_m)$  por  $\exp(i\vec{h} \cdot \vec{u}_m)$  em (III.7) e de acordo com Dederichs (1973) e Ehrhart e col. (1979),

$$F(\vec{K}) = f_D(\vec{K}) - f(\vec{K}) \sum_m |1 - \cos(\vec{h} \cdot \vec{u}_m)| + if(\vec{K})\vec{h} \cdot \vec{u}(\vec{q}),$$

onde  $\vec{u}(\vec{q})$  é a TF do campo de deslocamento estático  $\vec{u}_m$ ,

$$\vec{u}(\vec{q}) = \sum_m \vec{u}_m \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_m). \quad \text{(III.8)}$$

Com isto, a intensidade de espalhamento difuso pode ser reescrita como:

$$I_{\Delta}(\vec{K}) = C |f(\vec{K})|^2 \left| \frac{f_D(\vec{K})}{f(\vec{K})} - \frac{\sum}{m} |1 - \cos(\vec{h} \cdot \vec{u}_m)| + i\vec{h} \cdot \vec{u}(\vec{q}) \right|^2.$$

Mas,  $\sum_m |1 - \cos(\vec{h} \cdot \vec{u}_m)| = \frac{L(\vec{K})}{C}$ , onde  $L(\vec{K})$  é o fator de Debye-Waller devido aos deslocamentos estáticos  $\vec{u}_m$  e  $\frac{L(\vec{K})}{C}$  representa o número efetivo de átomos por defeito que espalham totalmente fora de fase (Ehrhart e col., 1979). Sendo assim,

$$I_{\Delta}(\vec{K}) = C |f(\vec{K})|^2 \left| \left( \frac{f_D(\vec{K})}{f(\vec{K})} - \frac{L(\vec{K})}{C} \right) + i\vec{h} \cdot \vec{u}(\vec{q}) \right|^2. \quad (\text{III.9})$$

O quadrado do primeiro termo da expressão (III.9) compreende a intensidade do espalhamento Laue devido ao próprio defeito e àquela dos átomos fortemente deslocados nas vizinhanças do defeito ( $\propto (-L(\vec{K})/C)$ ). O quadrado do segundo termo representa a intensidade de espalhamento devida à parte de longo alcance do campo de deslocamento do defeito ( $\propto \vec{u}(\vec{q})$ ) e é conhecida como intensidade Huang:

$$I_H(\vec{K}) = C |f(\vec{K})|^2 |\vec{h} \cdot \vec{u}(\vec{q})|^2. \quad (\text{III.10})$$

como o campo de deslocamento é proporcional a  $r^{-2}$ , então  $\vec{u}(\vec{q})$  varia com  $q^{-1}$ , e portanto,  $I_H(\vec{K}) \propto q^{-2}$ .

A interferência entre o espalhamento Laue e o espalhamento Huang na expressão (III.9) originará um termo que dependerá de  $q^{-1}$ , introduzindo com isto uma assimetria na distribuição da intensidade difusa. Com isto, pode-se escrever a intensidade difusa como:

$$I_{\Delta}(\vec{K}) = I_S(\vec{K}) + I_{AS}(\vec{K}),$$

sendo  $I_S(\vec{K})$  a intensidade simétrica e  $I_{AS}(\vec{K})$  a assimetria dadas por:

$$I_S(\vec{K}) = I_H(\vec{K}) + C |f(\vec{K})|^2 \left| \frac{f_D(\vec{K})}{f(\vec{K})} - \frac{L(\vec{K})}{C} \right|^2 e$$

$$I_{AS}(\vec{K}) = -2C |f(\vec{K})|^2 \vec{h} \cdot \vec{u}(\vec{q}) \operatorname{Re} \left| \frac{f_D(\vec{K})}{f(\vec{K})} - \frac{L(\vec{K})}{C} \right|.$$

Para valores de  $q$ , tais que  $q \ll h e \vec{K} \cong \vec{h}$  (condição de Bragg), verifica-se que o termo simétrico do espalhamento difuso se reduz a (Dederichs, 1973):

$$I_S(\vec{K}) \cong I_H(\vec{K}) \propto q^{-2}.$$

Já para o termo assimétrico do espalhamento difuso, o qual resulta da interferência do espalhamento devido aos átomos longe do defeito (Huang) e aquele devido ao próprio defeito e dos átomos fortemente deslocados vizinhos ao defeito (Laue), uma análise da assimetria da distribuição de intensidade de espalhamento difuso, permitirá obter-se informações a respeito do tipo de defeito introduzido no cristal. Para campos de deslocamentos intensos e/ou reflexões de alta ordem, característicos de centros de compressão (intersticiais, por exemplo), observa-se que há uma maior intensidade difusa para ângulos maiores que o de Bragg. No entanto, para campos de deslocamentos fracos, característicos de centros de dilatação (vacâncias), haverá uma intensidade difusa maior para ângulos menores que o de Bragg.

### III.2 - EDRX DEVIDO A AGREGADOS ("CLUSTERS") DE DEFEITOS PONTUAIS

Finalmente, será levado em conta o efeito da aglomeração de defeitos pontuais no estudo do espalhamento difuso de raios X, o qual está intimamente relacionado com a própria estrutura interna destes defeitos.

Se  $n_{cl}$  defeitos pontuais se agregam para a formação de um "Cluster", então haverá uma diminuição na concentração de

defeitos na rede dada por

$$C_{cl} = \frac{C}{n_{cl}}.$$

Assumindo, como foi feito com os defeitos pontuais, que os "clusters" formados tenham uma distribuição estatística e forma aproximadamente esférica, de tal forma que o campo de deslocamento do agregado seja dado pela superposição linear dos campos de deslocamentos de cada defeito pontual fracamente interagente (modelo da superposição; Dederichs, 1973)

$$\vec{u}_{cl}(\vec{r}) = n_{cl} \vec{u}_m(\vec{r}), \quad (\text{III.11})$$

onde os campos de deslocamentos individuais isotrópicos são dados por (Ehrhart, 1978):

$$\vec{u}_m(\vec{r}) = \frac{v^{rel}}{4\pi\gamma} \frac{\vec{r}_m}{r_m^3},$$

onde  $v^{rel}$  é o volume de relaxação do defeito isolado e  $\gamma$  é a constante de Eshelby. O volume de relaxação do agregado será dado por:

$$v_{cl}^{rel} = n_{cl} v^{rel}. \quad (\text{III.12})$$

Para altas concentrações de defeitos pontuais no agregado deve-se levar em conta a relaxação do defeito, e que contribuem para o campo de deslocamento do agregado interações não lineares. Sendo assim, os defeitos pontuais podem colapsar e formar um anel de discordâncias ("dislocation loop"). O volume de relaxação do anel independe da forma e anisotropia do mesmo e é dado pelo volume ocupado pelos defeitos que o formaram; ou seja, também pode ser expresso pela Eq. (III.12), sendo positivo para anéis do tipo intersticial e negativo para vacâncias (Dederichs, 1970).

De maneira análoga à que foi feita com os defeitos pontuais, é possível escrever a intensidade de espalhamento difuso devida a um agregado formado por pequenas concentrações de defeitos, como a soma de um termo simétrico e outro assimétrico. Duas regiões distintas devem ser levadas em consideração: a externa ao "cluster" ( $q \ll 1/R_{cl}$ , sendo  $R_{cl}$  o raio do agregado), onde o campo de deslocamento é proporcional a  $q^{-2}$  e a interna ( $q \sim 1/R_{cl}$ ), onde o campo de deslocamento assume outro comportamento.

Para pequenos valores de  $q$  ( $q \ll 1/R_{cl}$ ), a intensidade de Huang é tal que (Ehrhart, 1978):

$$I_H^{cl}(K) \propto c_{cl} (v_{cl}^{rel})^2 \propto \frac{c}{n_{cl}} (n_{cl} v^{rel})^2 \propto n_{cl} c (v^{rel})^2,$$

indicando que a formação do agregado irá contribuir num aumento da intensidade Huang proporcional ao número de átomos no agregado ( $n_{cl}$ ), a qual depende ainda da concentração e do campo de deslocamento do agregado, que permanecerá proporcional a  $q^{-2}$ . Devido ao maior tamanho do "cluster" em relação aos defeitos pontuais, seu campo de deslocamento terá maior alcance, resultando num espalhamento difuso mais intenso e restrito a pequenos valores de  $q$ . Mesmo assim, o espalhamento direto pelo agregado é pequeno comparado com o espalhamento dos átomos deslocados, devido ao efeito dos fracos campos de deformação para pequenas densidades de defeitos no agregado.

Expressões análogas às obtidas para defeitos pontuais determinam o valor da intensidade Huang para um agregado; a saber:

$$I_H^{cl}(\vec{K}) = c_{cl} |f(\vec{K})|^2 |\vec{h} \cdot \vec{u}_{cl}(\vec{q})|^2,$$

onde  $\tilde{u}_{cl}(\vec{q}) = n_{cl} \tilde{u}_m(\vec{q})$ . Logo,

$$I_H^{cl}(\vec{K}) = n_{cl} c |f(\vec{K})|^2 |\vec{h} \cdot \tilde{u}(\vec{q})|^2.$$

Finalmente, de (III.10) conclui-se que:

$$I_H^{cl}(\vec{K}) = n_{cl} I_H(\vec{K}). \quad (\text{III.13})$$

Para grandes valores de  $q$  ( $q > 1/R_{cl}$ ), o espalhamento é determinado pelo campo de deslocamento devido ao núcleo do agregado e segundo Dederichs (1973), a intensidade de ED pode ser obtida por uma aproximação assintótica proporcional a  $q^{-4}$  (espalhamento de Stokes - Wilson):

$$I_{sw}(\vec{K}) \propto c |f(\vec{K})|^2 \phi(\vec{q}/q) \frac{1}{q}, \quad (\text{III.14})$$

onde  $\phi(\vec{q}/q)$  representa uma dependência angular. Sob certas condições, a função  $\phi(\vec{q}/q)$  pode divergir principalmente em regiões muito próximas ao núcleo do defeito. Neste caso, a intensidade de Stokes-Wilson pode apresentar dois comportamentos distintos:

$$I_{sw}(\vec{K}) \propto (1/q)^{10/3},$$

para regiões próximas à do espalhamento Huang e

$$I_{sw}(\vec{K}) \propto (1/q)^4,$$

para os demais (Ehrhart, 1982).

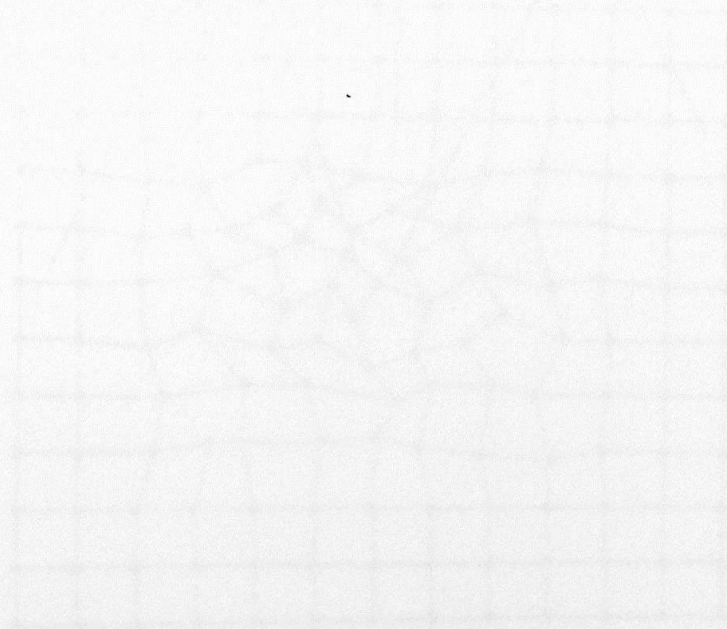
No caso em que os campos de deslocamentos são isotrópicos, a expressão (III.14) fica:

$$I_{sw}(\vec{K}) \propto c \left| \frac{v^{rel}}{4\pi\gamma} \right| |f(\vec{K})|^2 \frac{1}{q}, \quad (\text{III.15})$$

indicando que o espalhamento de Stokes-Wilson não depende do tamanho do agregado, mas da concentração e volume de relaxação dos defeitos pontuais isolados.

Os mesmos argumentos de simetria discutidos para defeitos pontuais continuam válidos; ou seja, campos de deslocamentos fracos implicam em intensidades maiores para ângulos menores que o de Bragg (vacâncias) e no caso de campos de deslocamentos fortes, as intensidades são maiores para ângulos maiores que o de Bragg (intersticiais).

Na Fig. III.1 está indicada a relação entre o campo de deslocamento do defeito no espaço real e a distribuição de intensidade observada no espaço recíproco.



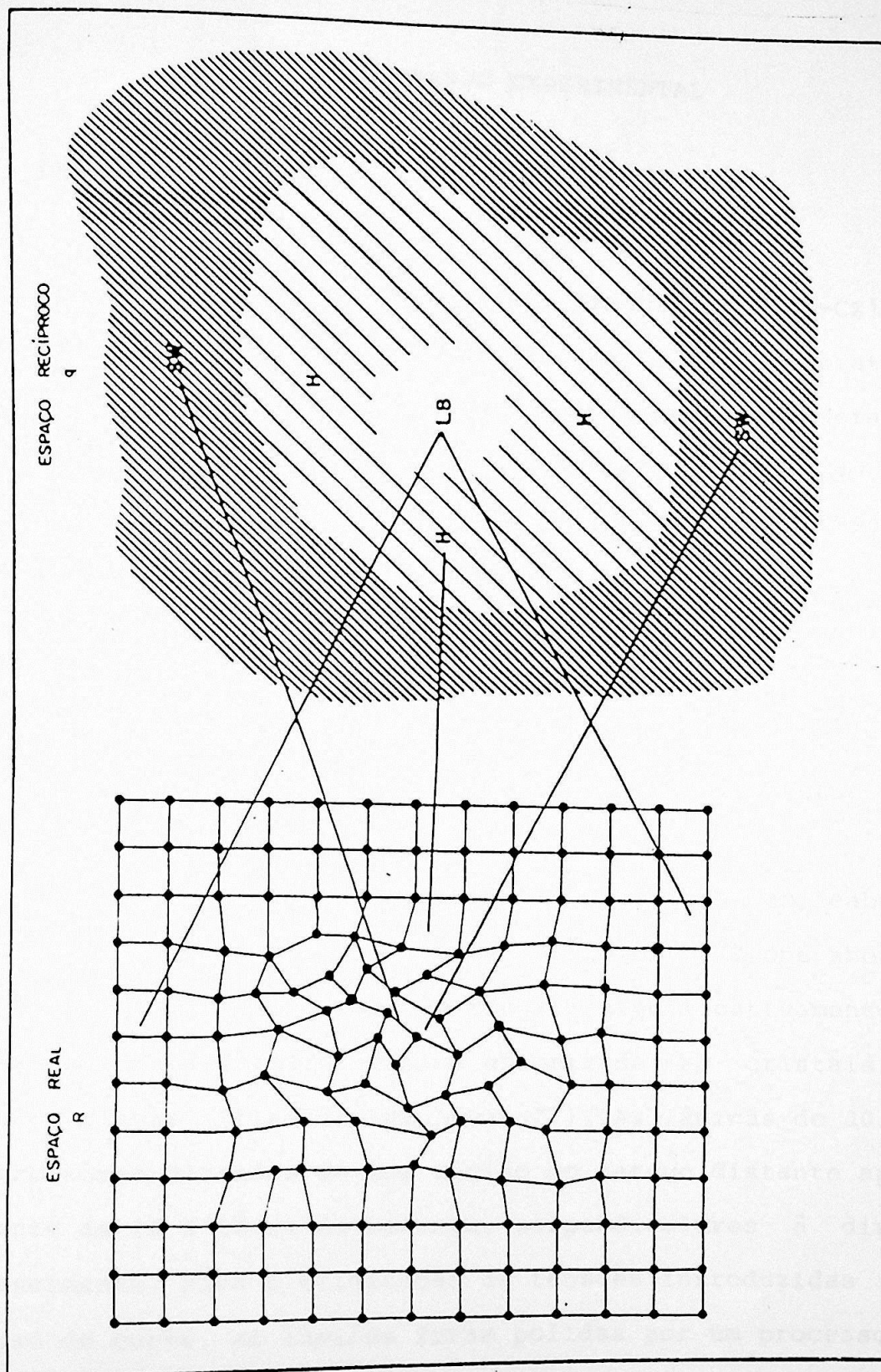


FIG III.1 - Relação entre o campo de deslocamento do defeito no espaço real e a distribuição de intensidade no espaço recíproco (Stojanoff, 1984).

## C A P Í T U L O   I V

### AMOSTRAS E ARRANJO EXPERIMENTAL

#### IV.1 - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Os monocristais de silício Czochralski (Si-CZ) utilizados neste trabalho são provenientes da Siltec Corporation, Mountain View - California. Os cristais originais que deram origem às lâminas estudadas, foram crescidos em um forno do tipo Standard Siltec 860D na direção  $\langle 100 \rangle$  e dopados por difusão durante o crescimento com diferentes concentrações de boro. O lote de amostras com maior dopagem  $K_B \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  é designado por "XSBnn", enquanto que as lâminas com  $K_B \sim 4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e  $K_B \sim 3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  são designados por "XSHnnn" e "nnn", respectivamente. As características gerais de crescimento estão especificadas na tabela IV.1.

Os cristais originais foram crescidos com "cabeças" cônicas de aproximadamente 10 cm de comprimento ("cone shoulder technique"), com a finalidade de reduzir significativamente o problema da instabilidade térmica encontrado em cristais com "cabeças" planas ("flat top shouldering"). As lâminas de 10 cm de diâmetro foram cortadas de uma região do tarugo distante aproximadamente de 10 a 18 cm da semente, perpendiculares à direção de crescimento. Para a eliminação de tensões introduzidas pelo processo de corte, as lâminas foram polidas por um processo químico mecânico padrão MOS ("syton polish"). Posteriormente, as lâminas foram submetidas a tratamentos térmicos em 450 e 650°C por 2, 8, 32 e 128 horas num ambiente de  $N_2$ .

A espessura das lâminas foi determinada em várias regiões das lâminas à temperatura ambiente no Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da USP, com ajuda de

- 1 - Massa do lingote: 15 Kg.
- 2 - Dimensão do cadinho: 300mm x 215mm
- 3 - Rotação da semente: 20 rpm.
- 4 - Rotação do cadinho: 7 rpm.
- 5 - Pressão dentro da câmara:  $\approx$  20 torr.
- 6 - Fluxo do gás:  $\approx$  150 ft /hr.
- 7 - Cadinho: General Electric Flame Polished
- 8 - Forno de Crescimento: Siltec 860D DC-Powered  
Furnace

TABELA IV.1 - Características gerais de crescimento das amostras.

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)	ESPESSURA ( $\mu\text{m}$ )	RESISTIVIDADE ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	CONCENTRAÇÃO DE BORO $^3$ (átomos/ $\text{cm}^3$ )	
XSB01	450	2	475	$9,26 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{19}$	
XSB02		8	479			
XSB03		32	478			
XSB04		128	480			
XSB05	650	2	474	$9,20 \times 10^{-3}$		
XSB06		8	469			
XSB07		32	473			
XSB08		128	474			
XSB25	-	-	490	$8,96 \times 10^{-3}$		
XSH325	450	2	543	$77,8 \times 10^{-3}$		$4.5 \times 10^{17}$
XSH326		8	534			
XSH327		32	529			
XSH328		128	524			
XSH329	650	2	527	$76,7 \times 10^{-3}$		
XSH330		8	537			
XSH331		32	523			
XSH332		128	526			
XSH354	-	-	539	$75,3 \times 10^{-3}$		
294	450	2	531	-	$3.3 \times 10^{14}$	
296		8	536			
297		32	530			
298		128	531			
304	650	2	531	42,1		
305		8	531	42,3		
306		32	534	42,8		
307		128	531	62,9		
315	-	-	530	42,4		

TABELA IV.2 - Temperatura e tempo de recozimento, espessura, resistividade e concentração de boro das amostras.

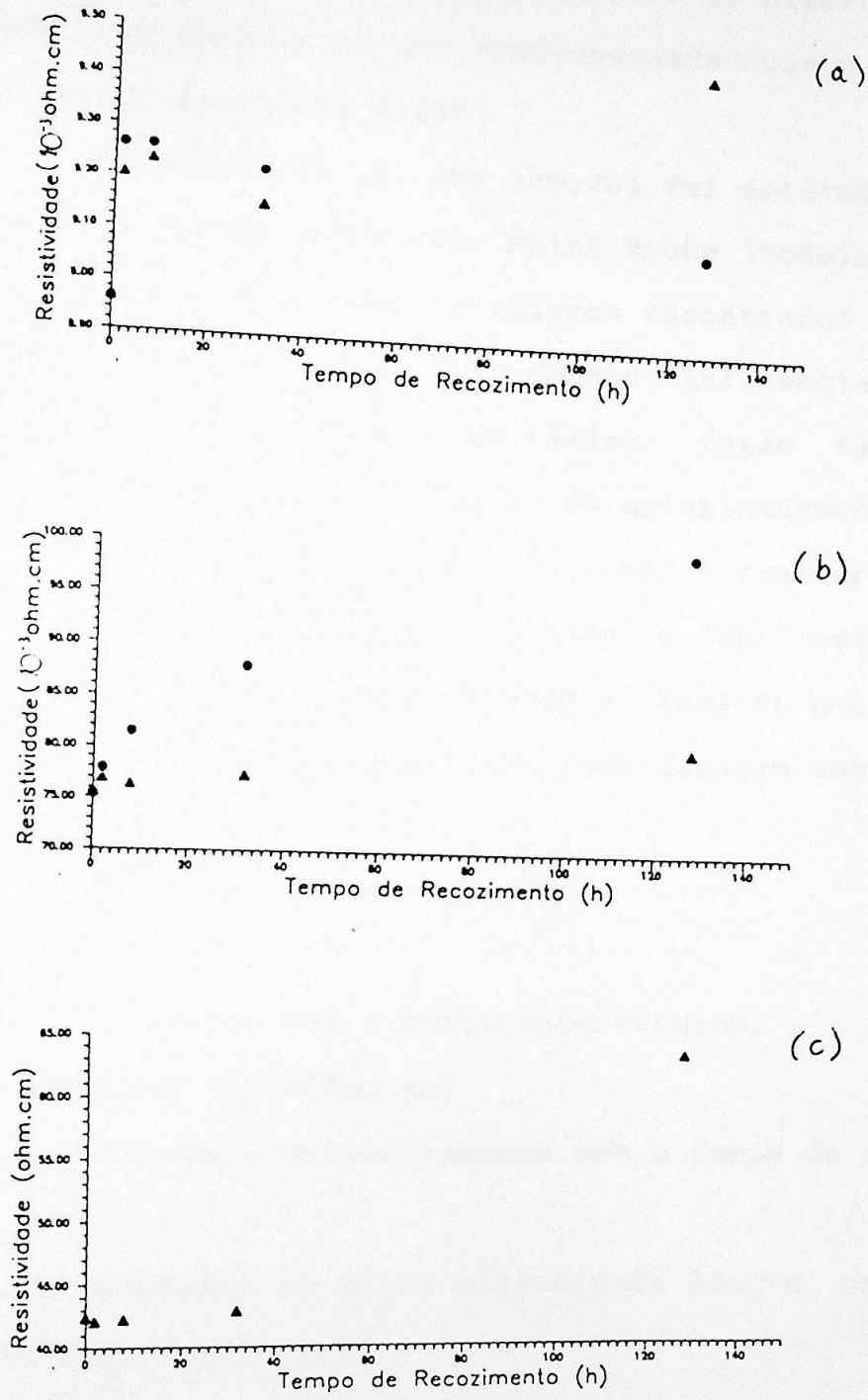


FIGURA IV.1 - Comportamento da resistividade com o tratamento térmico para as amostras com alta (a), média (b) e baixa (c) concentração de boro. (●) 450°C e (▲) 650°C.

um micrômetro - Dial Gage Stand (modelo DGS-M) - da Mitutoyo Mfg. Co. Ltd. Na tabela IV.2 apresenta-se a média aritmética dos valores medidos. A partir dos resultados pode-se dizer que as lâminas de cada lote apresentam uma homogeneidade quanto a espessura dentro de aproximadamente 0,28%.

A resistividade ( $\rho$ ) das lâminas foi determinada pelo método das quatro pontas com o Four Point Probe (modelo FPP-100) da Veeco Instruments Inc.. Como os valores encontrados para a resistividade por este método são fortemente influenciados pela geometria, pureza e história de cada lâmina, foram feitas 10 (dez) medidas de cada lado numa região de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  no centro da lâmina. O comportamento de  $\rho$  com o tratamento térmico para cada um dos lotes "XSBnn", "XSHnnn" e "nnn" está indicado nas Figs. IV.1a, b e c, respectivamente. Tomando por base a lâmina sem recozimento ("as-grown") de cada dopagem segue que:

"XSBnn"

- (a) O valor de  $\rho$  aumenta com o tratamento térmico.
- (b) Para as amostras recozidas em:
  - $450^\circ\text{C}$ ,  $\rho$  diminui sistematicamente com o tempo de recozimento.
  - $650^\circ\text{C}$ ,  $\rho$  apresenta um valor mínimo após 32h e um máximo após 128h de recozimento.

"XSHnnn"

- (a) O valor de  $\rho$  aumenta com o tratamento térmico.
- (b) Para as amostras recozidas em:
  - $450^\circ\text{C}$ ,  $\rho$  aumenta com o tempo de recozimento.
  - $650^\circ\text{C}$ , há um ligeiro aumento de  $\rho$  com o tempo de recozimento.

"nnn"

- (a) Para as amostras recozidas em  $450^{\circ}\text{C}$  não foi possível a determinação de  $\rho$  para a amostra recozida por 2h, enquanto que nas amostras recozidas por 8,32 e 128h houve uma mudança no tipo de impureza ativa dominante (passou a ser tipo n) com uma diminuição sistemática no valor de  $\rho$ .
- (b) Em  $650^{\circ}\text{C}$ , o valor de  $\rho$  praticamente manteve-se inalterado, com exceção da amostra recozida em 128h que passou a ter um valor de  $\rho \sim 50\%$  maior que os outros.

A média dos valores determinados para  $\rho$  também é apresentada na tabela IV.2. A incerteza foi determinada a partir do desvio padrão, sendo aproximadamente 1%.

Para que as lâminas pudessem ser utilizadas nas medidas de raios X, elas foram cortadas em quadrados de aproximadamente 1,5 cm x 1,5 cm. Além disso, as lâminas "XSHnnn" e "nnn" foram polidas quimicamente, pois apenas uma de suas faces havia sido polida originalmente, o que poderia causar distorções nas medidas do perfil de linha.

## IV.2 - ARRANJO EXPERIMENTAL

### IV.2.1 - Condições experimentais e características do cristal monocromador

No estudo do perfil de linha (PL) de uma reflexão de Bragg e do espalhamento difuso (ED) de raios X com alta resolução deve-se ter um feixe explorador altamente monocromatizado e colimado. Esta condição experimental foi satisfeita em dois tipos de difratômetros de cristal duplo: um deles pertencente ao Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universi

dade de São Paulo (IFUSP), usado na reflexão (400), e outro ao Laboratório do Grupo de Óptica de Raios X e Instrumentação (GORXI) do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR), utilizado na reflexão (220). Em ambos utilizou-se o arranjo paralelo de dois cristais (Fig. IV.2). Neste arranjo, mantêm-se fixos o feixe incidente e o detector do feixe difratado, de tal forma que ao se girar a amostra a ser estudada de um ângulo  $\omega$  ao redor do ângulo de Bragg,  $\theta_B$ , obtêm-se uma distribuição de intensidades de raios X difratados. O gráfico desta distribuição (perfil de linha) é uma convolução de um padrão de difração intrínseco à amostra estudada com outras contribuições indesejáveis, inerentes ao arranjo experimental. Estas contribuições podem ser minimizadas em arranjos experimentais de alta resolução e/ou através de processos de desconvolução (Pimentel, 1972).

O difratômetro da USP é do tipo de pó convencional, Rigaku Denki, no qual foi adaptado um dispositivo de suporte do monocromador, além de um sistema de fendas e um mecanismo de redução do passo angular mínimo do difratômetro de pó (Brito Filho, 1981). O deslocamento angular mínimo usado nas medidas foi de  $1,5625 \times 10^{-4}$  graus. O processo de alinhamento e centragem do difratômetro foi descrito em detalhes por Brito Filho (1981) e Frugolli (1981). Como os graus de liberdade do difratômetro da USP eram insuficientes para ajustar a reflexão (220) de um monocromador (100) utilizou-se o difratômetro da UFPR (Fig. IV.3) construído especificamente para ser de cristal duplo, e com a vantagem em relação ao da USP de ter um passo angular mínimo de  $6,94 \times 10^{-5}$  graus, menor por um fator praticamente 2. O alinhamento e centragem deste difratômetro foi feita de maneira iterativa, podendo ser dividido em duas etapas: a primeira envolvendo o monocromador e a segunda, a amostra.

Inicialmente, o cristal monocromador foi colocado em um suporte inclinado de  $45^\circ$  em relação à vertical, necessário pa

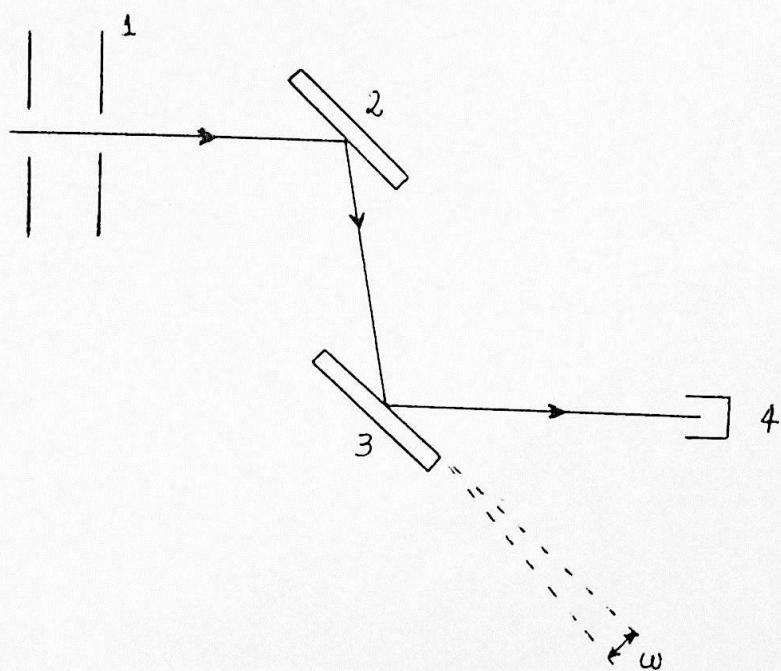


FIGURA IV.2 - Diagrama esquemático do difratômetro de cristal duplo, (arranjo paralelo): (1) sistema de fendas, (2) cristal monocromador, (3) amostra, (4) detector de cintilação.

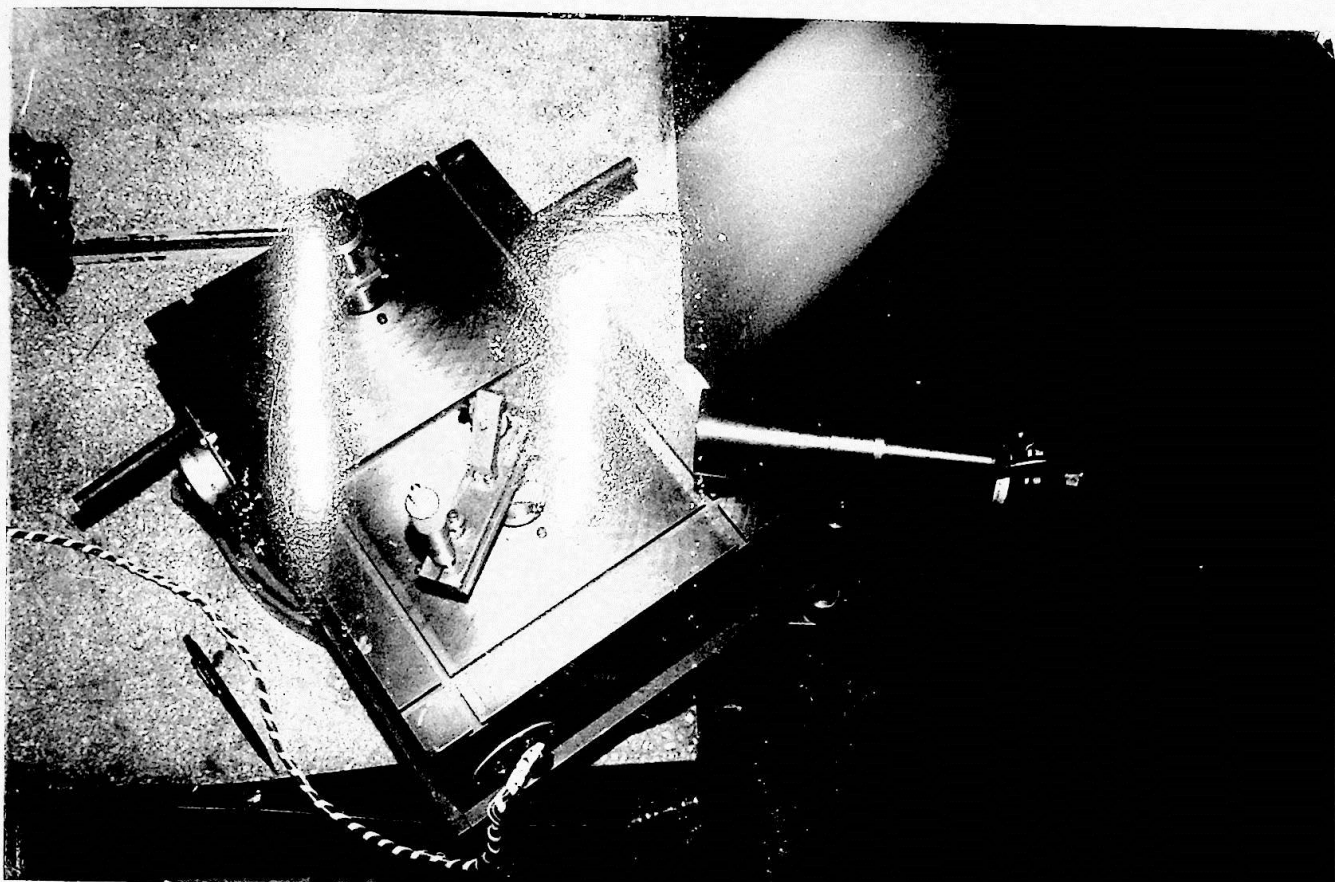


FIGURA IV.3 - Fotografia do difratômetro GORXI-UFPR visto de cima.

ra se obter a condição de reflexão de Bragg quando a superfície do cristal não é paralela ao plano (100). Este suporte foi preso firmemente a uma haste coaxial, com o eixo de rotação do difratômetro, estando provida de um movimento de translação na vertical que serve para ajustar a altura do monocromador em relação ao feixe incidente, e de um movimento de rotação na horizontal que permite ajustar o ângulo de reflexão de Bragg. Uma vez ajustados a altura e o ângulo  $\theta_B$  da reflexão desejada, verifica-se se o feixe difratado pelo monocromador passa pela projeção do eixo de rotação do suporte que contém a amostra (Fig. IV.4). Se não passar, gira-se a base do difratômetro e ajusta-se novamente o ângulo de reflexão de Bragg até se obter a condição desejada, através de ajustes finos no suporte do monocromador. Esta operação é monitorada por um microcomputador que controla o movimento dos motores de passo constante que giram os suportes da amostra e do monocromador. Feito isso, inicia-se o alinhamento da amostra a ser estudada.

As amostras foram colocadas em suportes com a mesma inclinação que a do monocromador e com o detector na posição  $2\theta$  (Fig. IV.2). Em seguida, com o auxílio de um transferidor, tenta-se colocar a amostra na posição  $\theta_B$ . Com movimentos finos na base do sistema de suporte da amostra procura-se qualquer indício da condição de reflexão. Uma vez obtido um primeiro sinal, é feito um levantamento da curva de intensidade difratada para diversas inclinações da amostra até que o máximo do perfil de linha seja o mais intenso possível. O ajuste da inclinação é feito graças à montagem da Fig. IV.4, onde ao se variar o comprimento da parte externa do pino do micrômetro, a placa de cima na qual está presa o suporte com a amostra se inclinará em relação à de baixo.

A monocromatização do feixe explorador é proporcional à perfeição do primeiro cristal na Fig. IV.2, pois a curva

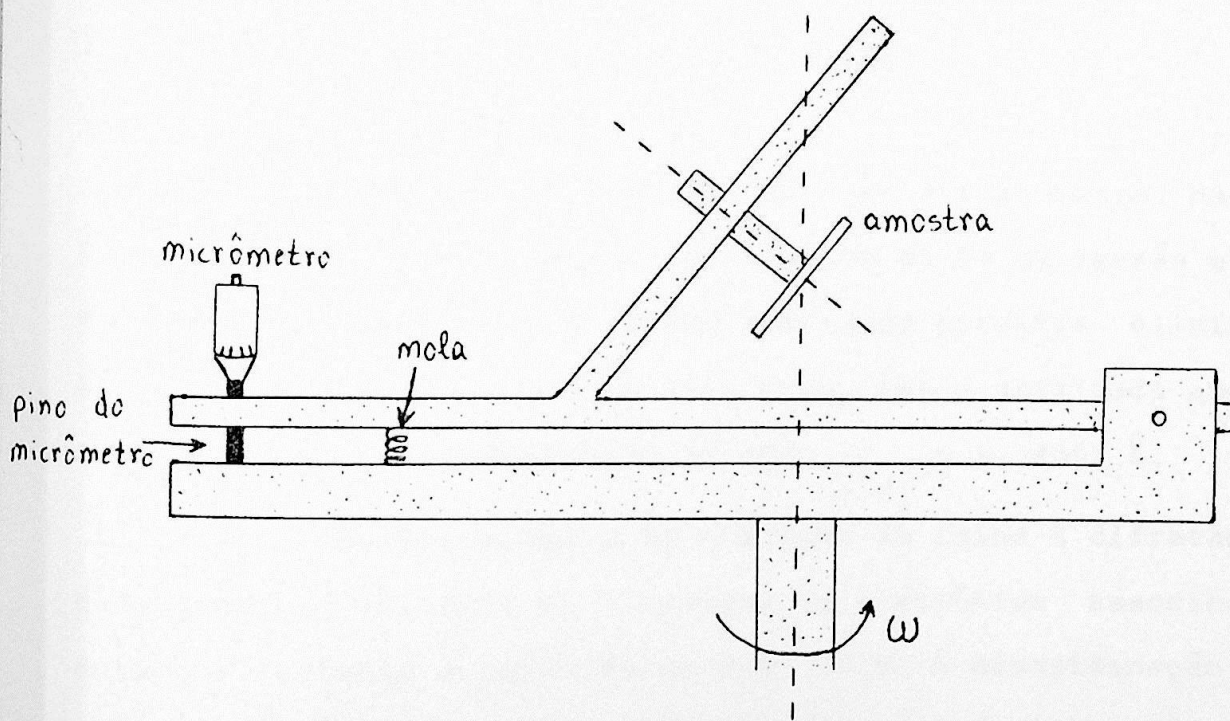


FIGURA IV.4 - Diagrama esquemático do sistema que permite o alinhamento da amostra.

de difração obtida num difratômetro de cristal duplo depende diretamente da refletividade do monocromador (Carvalho, 1985). Para tanto, utilizou-se um monocristal de silício livre de discordâncias crescido pelo método de fusão zonal (FZ) na direção  $\langle 100 \rangle$  pela Siemens (lote F681). Uma lâmina deste cristal com faces paralelas de aproximadamente 2mm de espessura foi submetida a polimento químico-mecânico para a remoção dos defeitos produzidos pelo corte. A concentração de impurezas eletricamente ativas, determinada através da resistividade, é aproximadamente  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Já as concentrações das impurezas não propositais mais abundantes, carbono ( $K_c = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) e oxigênio ( $K_o = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), foram obtidas por espectroscopia de infravermelho.

#### IV.2.2 - Levantamento dos perfis de linha

Para a aquisição dos dados no difratômetro da USP, utilizou-se um tubo de cobre operado com 45 KV de tensão e 30 mA de corrente. O sistema de fendas empregado permitia eliminar a raia  $K_{\alpha_2}$  da radiação emitida pelo tubo, sendo utilizada apenas a radiação  $\text{Cu}K_{\alpha_1}$  de comprimento de onda  $\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1,54051 \text{ \AA}$ .

Na determinação da contagem de raios X difratados em cada amostra, utilizou-se o esquema da eletrônica associada ao detector conforme é mostrado na Fig. IV.5. A discriminação de pulsos foi feita impondo-se que 90% da intensidade incidente no detector é capaz de atravessar a janela do discriminador.

As curvas de difração foram medidas ponto a ponto. Para cada posição angular,  $\omega$ , foram realizadas duas contagens, todas com o mesmo intervalo de tempo,  $\Delta t$ , constante. Como nos programas de análise utilizados, a cada posição angular corresponde uma única contagem, foi feita uma média aritmética dos valores determinados para cada  $\omega$ .

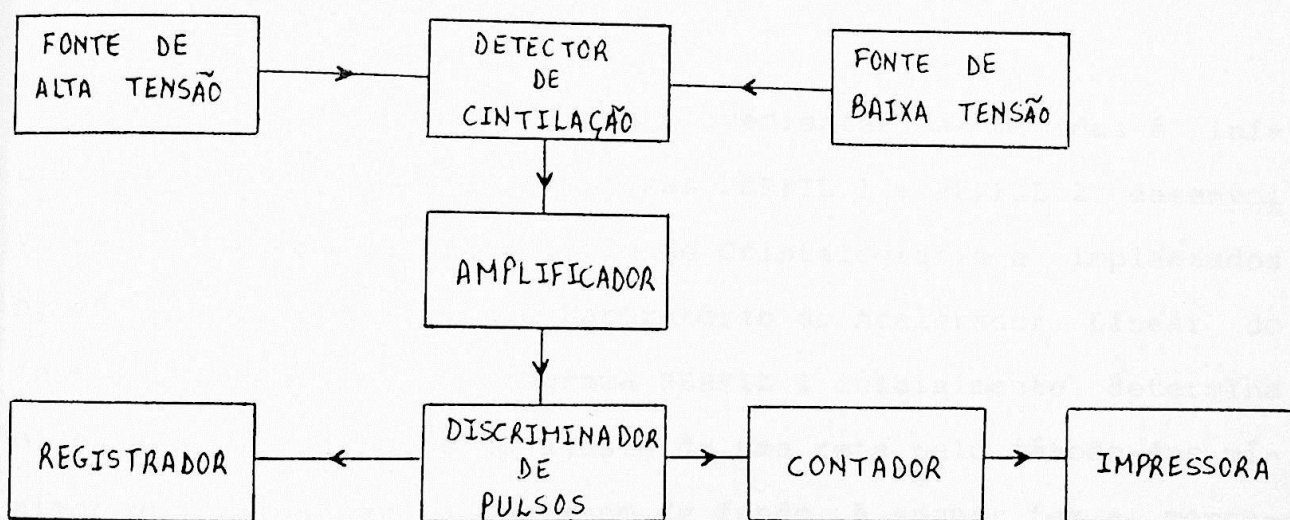


FIGURA IV.5 - Esquema simplificado da eletrônica do difratômetro da USP.

No levantamento das curvas de difração com o difratômetro do GORXI - UFPR, também utilizou-se a radiação  $\text{CuK}_{\alpha_1}$  apenas com a diferença de que o tubo foi operado com 30 KV de tensão e 20 mA de corrente. O diagrama de blocos da eletrônica associada ao detector é mostrado na Fig. IV.6.

Da mesma forma que no difratômetro da USP, as curvas de difração foram obtidas por medidas ponto a ponto. Neste caso, entretanto, realizou-se apenas uma contagem para cada posição angular,  $\omega$ .

### IV.3 - PROGRAMAS DE ANÁLISE

A análise dos dados provenientes das medidas é inicialmente feita por dois programas PERFIL 1 e PERFIL 2, desenvolvidos pelo grupo do Laboratório de Cristalografia e implantados no computador PDP 11/45 do Laboratório do Acelerador Linear do Instituto de Física. O programa PERFIL 1 inicialmente determina o "background" através do ajuste de uma reta pelo método dos mínimos quadrados para a contagem de fundo. A seguir faz a montagem do perfil, onde associa a cada contagem o ângulo correspondente, já descontado o "background". Por fim faz o cálculo dos parâmetros geométricos do perfil.

Em seguida, utiliza-se o programa AJU pertencente à biblioteca do PDP 11/45, o qual permite o ajuste de qualquer função a um conjunto de dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados. No caso dos perfis medidos, ajustou-se uma parábola na região do pico e determinou-se o valor do ângulo correspondente ao seu máximo. Este valor é somado (ou subtraído) à coordenada angular do perfil, de modo que o máximo da parábola corresponda à  $\delta\theta = \omega - \theta_B = 0$ . É criado, então, um novo arquivo que juntamente com o valor de  $\Delta t$  são os dados de entrada para o programa PERFIL 2, o qual gera os seguintes arquivos:

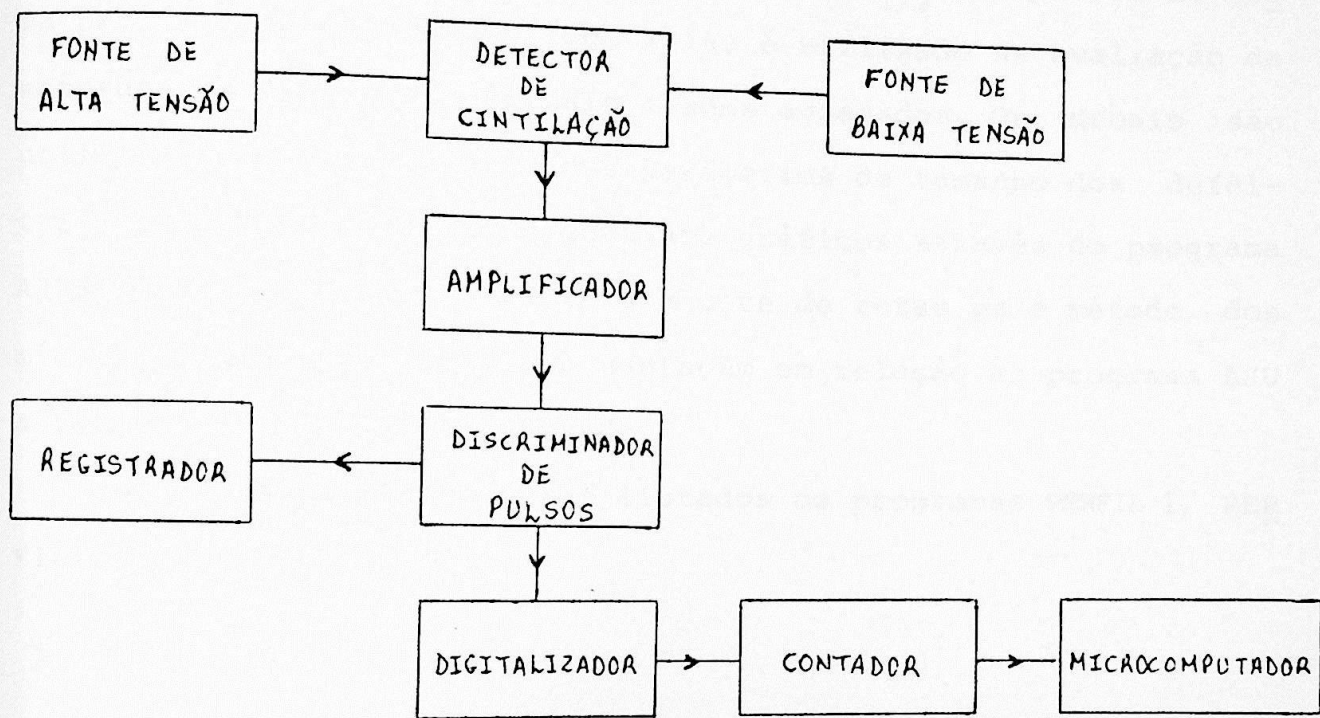


FIGURA IV.6 - Esquema da eletrônica associada ao detector do difratômetro GORXI-UFPR.

$$I \times \delta\theta$$

$$\log I \times \delta\theta$$

$$I \times \ln\delta$$

$$\log I \times \log\delta$$

$$I \times (\delta\theta)^{-2}$$

que são utilizados na análise. Com o gráfico do primeiro arquivo é possível medir a largura a meia altura ( $\beta_{1/2}$ ) do perfil de forma precisa. Já o segundo,  $\log I \times \delta\theta$ , é utilizado na avaliação da natureza dos defeitos pontuais e seus agregados. Os demais são utilizados na determinação dos parâmetros de tamanho dos defeitos a partir de retas ajustadas aos gráficos através do programa AJUSTE. Este programa permite o ajuste de retas pelo método dos mínimos quadrados e tem como vantagem em relação ao programa AJU a facilidade com que é acessado.

No apêndice estão listados os programas PERFIL 1, PERFIL 2 e AJUSTE.

## C A P Í T U L O V

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### V.1 - PERFIL DE LINHA DE UMA REFLEXÃO DE BRAGG

Como foi discutido nos Capítulos II e III, inúmeros são os fatores que afetam a perfeição cristalina dos monocristais de Si - CZ: condições de crescimento, difusão de impurezas propositais (B, Sb, P, etc.) e não propositais (principalmente C e O), geração de precipitados, etc.. Esses "defeitos" alteram o perfil de linha (PL) de uma dada reflexão de Bragg. Neste item serão definidos os parâmetros que caracterizam o PL e por fim, será feita uma análise das modificações introduzidas pelos "defeitos" nestes parâmetros.

#### Intensidade de Pico ( $I_p$ )

Define-se a intensidade de pico pela relação:

$$I_p = \frac{C_p}{\Delta t} \quad (\text{contagem/segundo}), \quad (\text{V.1})$$

onde  $C_p$  é a contagem máxima (de pico) obtida no intervalo  $\Delta t$ , após a subtração da contagem de fundo ("background").

#### Intensidade Integrada (II)

A intensidade integrada corresponde à área sob o perfil e é definida como:

$$II = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\Delta t} \cdot \Delta \omega_i \quad (\text{contagem grau/segundo}), \quad (\text{V.2})$$

onde  $C_i$  é a contagem correspondente a uma dada posição angular (descontado o "background") no intervalo  $\Delta t$  e,  $\Delta\omega_1$ , é o intervalo angular utilizado no levantamento do perfil.

### Largura Integral (B)

A largura integral é definida pela relação:

$$B = \frac{II}{I_P} \quad (\text{grau}), \quad (V.3)$$

e leva em conta toda a área do perfil.

Além dos parâmetros definidos anteriormente, foi utilizado na caracterização do PL a largura a meia altura ( $\beta_{1/2}$ ) do perfil.

A curva de intensidade (perfil de linha) obtida experimentalmente é uma convolução de um PL puro, intrínseco à amostra estudada, com outras contribuições inerentes ao arranjo experimental. No entanto, utilizando-se arranjos experimentais de alta resolução, o PL levantado será influenciado basicamente pelo estado de defeito da amostra, e isto se reflete na variação dos parâmetros geométricos do PL. Como não existem teorias de difração de raios X para monocristais imperfeitos, o correlacionamento quantitativo dos parâmetros com os defeitos ainda não é completo. Mesmo assim, uma diminuição na intensidade de pico pode indicar que menos "blocos" cristalinos do cristal estão contribuindo para o feixe difratado. Por outro lado, a intensidade integrada é pouco afetada pela presença de defeitos pontuais ou pequenos agregados, já que estes contribuem basicamente para um aumento da intensidade do espalhamento difuso (o "pé" do perfil é alargado). A largura integral e a largura a meia altura são fortemente influenciadas por tensões e deformações na rede (Pimentemente influenciadas por tensões e deformações na rede

tel, 1972).

Com exceção de  $\beta_{1/2}$  que foi obtida por leitura direta nos gráficos  $I \times \delta\theta$ , os valores dos parâmetros geométricos do PL das reflexões estudadas foram determinados através do programa PERFIL1. Na tabela V.1 encontram-se relacionados todos os resultados obtidos. A incerteza relativa na intensidade de pico é da ordem de 2% para a reflexão (400) e de 1% para a reflexão (220). A estimativa da incerteza foi feita a partir da raiz quadrada da contagem acumulada de cada reflexão. Com base na propagação de desvios das expressões que definem a intensidade integrada e a largura integral, fez-se uma estimativa de suas respectivas incertezas. A incerteza relativa para a intensidade integrada e para largura integral é da ordem de 1% e 1,5% respectivamente, para a reflexão (400), enquanto que é da ordem de 3% para reflexão (220).

A largura a meia altura,  $\beta_{1/2}$ , foi avaliada com uma incerteza relativa de 4% para ambas as reflexões.

Os gráficos das Figs. V.1 a 4 mostram o comportamento da intensidade de pico, da intensidade integrada, da largura integral e da largura a meia altura como função do tempo de recozimento, nas temperaturas de 450 e 650°C. Desde que a intensidade do feixe direto ( $I_{fd}$ ) da fonte de raios X pode mudar de um experimento para outro, tomou-se os valores normalizados ( $I_p/I_{fd}$ ,  $II/I_{fd}$  e  $\beta_{1/2}/\beta_{1/2}$ , teórico) para a construção das figuras.

Da Fig. V.1 pode-se tirar as seguintes observações para o valor da razão  $I_p/I_{fd}$ :

#### Reflexão (400)

- (a) Nas amostras "XSBnn", é observado um comportamento oposto no valor da razão entre as amostras recozidas em 450°C e aquelas recozidas em 650°C. Existem um valor mínimo na razão em 32h para a amostra recozida em 450°C e um valor

AMOSTRA	RECOZIMENTO		REFLEXÃO							
	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)	(400)				(220)			
			$I_p/I_{fd}$	II (CPS.grau)	B (")	$\epsilon_{1/2}$ (")	$I_p/I_{fd}$	II (CPS.grau)	B (")	$\epsilon_{1/2}$ (")
XSB01	450	2	0,66	3,89	5,48	4,45	0,78	28,5	7,78	6,24
XSB02		8	0,65	3,82	5,38	4,32	0,76	33,8	9,70	7,82
XSB03		32	0,63	3,92	5,63	4,60	0,78	34,4	9,36	7,70
XSB04		128	0,65	3,69	5,26	4,14	0,75	27,1	7,90	6,44
XSB05	650	2	0,64	3,83	5,48	4,37	0,79	37,3	9,85	8,10
XSB06		8	0,65	3,88	5,53	4,42	0,78	29,5	7,83	6,43
XSB07		32	0,66	3,99	5,41	4,29	0,78	34,0	8,98	7,34
XSB08		128	0,64	4,05	5,73	4,56	0,69	30,9	9,23	7,55
XSB25	-	-	0,64	3,73	5,42	4,29	0,75	30,0	8,75	7,11
XSH325	450	2	0,62	3,56	5,22	4,21	0,74	28,5	8,34	6,69
XSH326		8	0,60	4,09	6,28	5,18	0,75	30,1	8,75	7,01
XSH327		32	0,62	4,71	6,81	5,63	0,71	29,0	8,82	7,13
XSH328		128	0,64	4,13	5,84	4,75	0,74	31,5	9,21	7,41
XSH329	650	2	0,65	3,84	5,42	4,43	0,69	26,2	8,19	6,57
XSH330		8	0,61	3,44	5,22	4,07	0,72	28,7	8,64	6,95
XSH331		32	0,62	4,26	6,46	5,29	0,69	26,2	8,24	6,63
XSH332		128	0,62	3,58	5,45	4,38	0,70	26,2	8,14	6,59
XSH354	-	-	0,64	4,25	6,17	5,04	0,68	27,8	8,84	6,87
294	450	2	0,62	3,91	5,68	4,44	0,75	30,0	8,74	7,11
296		8	0,63	3,97	5,66	4,45	0,72	28,6	8,67	7,01
297		32	0,63	3,74	5,39	4,31	0,65	25,6	8,59	6,93
298		128	0,64	3,97	5,65	4,37	0,70	28,3	8,82	7,19
304	650	2	0,64	4,09	5,77	4,62	0,66	28,6	9,35	7,77
305		8	0,61	3,90	5,73	4,53	0,69	24,9	7,81	6,37
306		32	0,63	4,05	5,82	4,74	0,73	32,0	9,53	7,76
307		128	0,63	4,05	5,78	4,50	0,68	26,5	8,45	6,91
315	-	-	0,63	4,01	5,78	4,72	0,68	30,4	9,68	7,57

TABELA V.1 - Parâmetros geométricos do perfil de linha das reflexões (400) e (220).

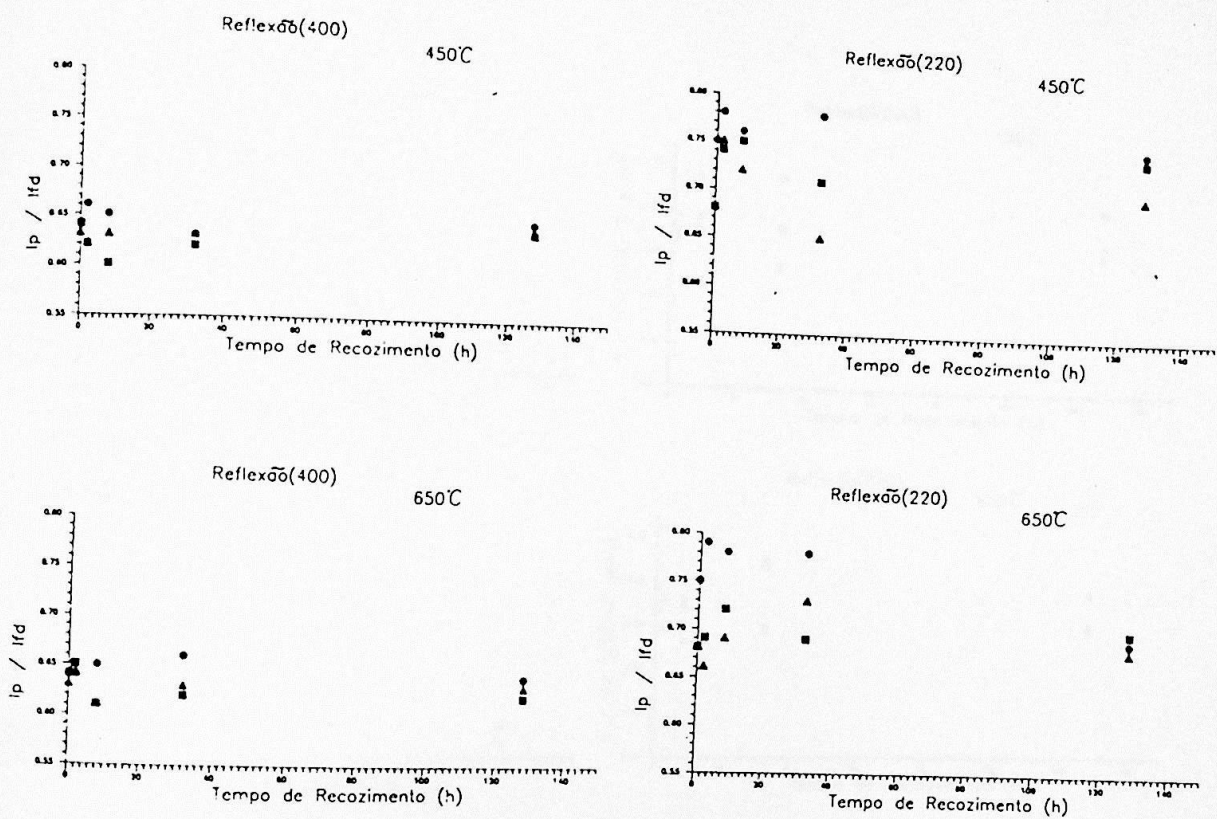


FIGURA V.1 - Variação da intensidade de pico com a temperatura e tempo de recozimento: (a) reflexão (400) e (b) reflexão (220). (●) alta, (■) média, (▲) baixa concentração de boro.

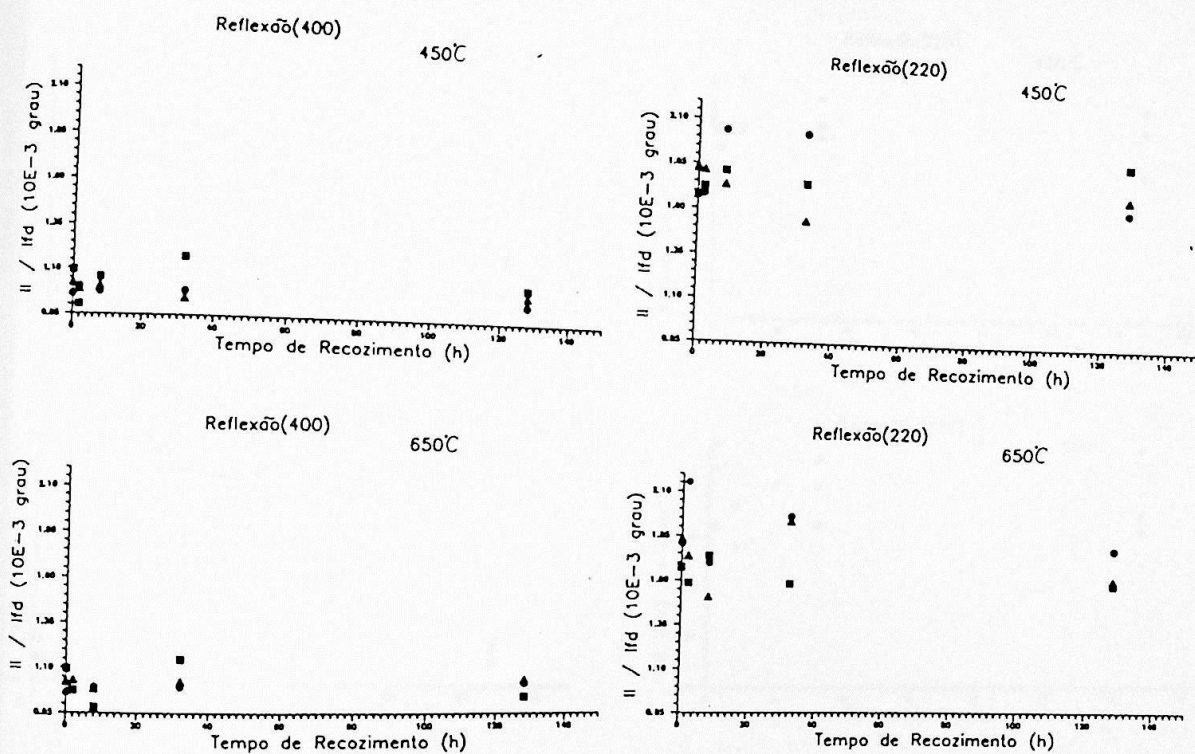


FIGURA V.2 - Variação da intensidade integrada com a temperatura e tempo de recozimento: (a) reflexão (400) e (b) reflexão (220). (●) alta, (■) média, (▲) baixa concentração de boro.

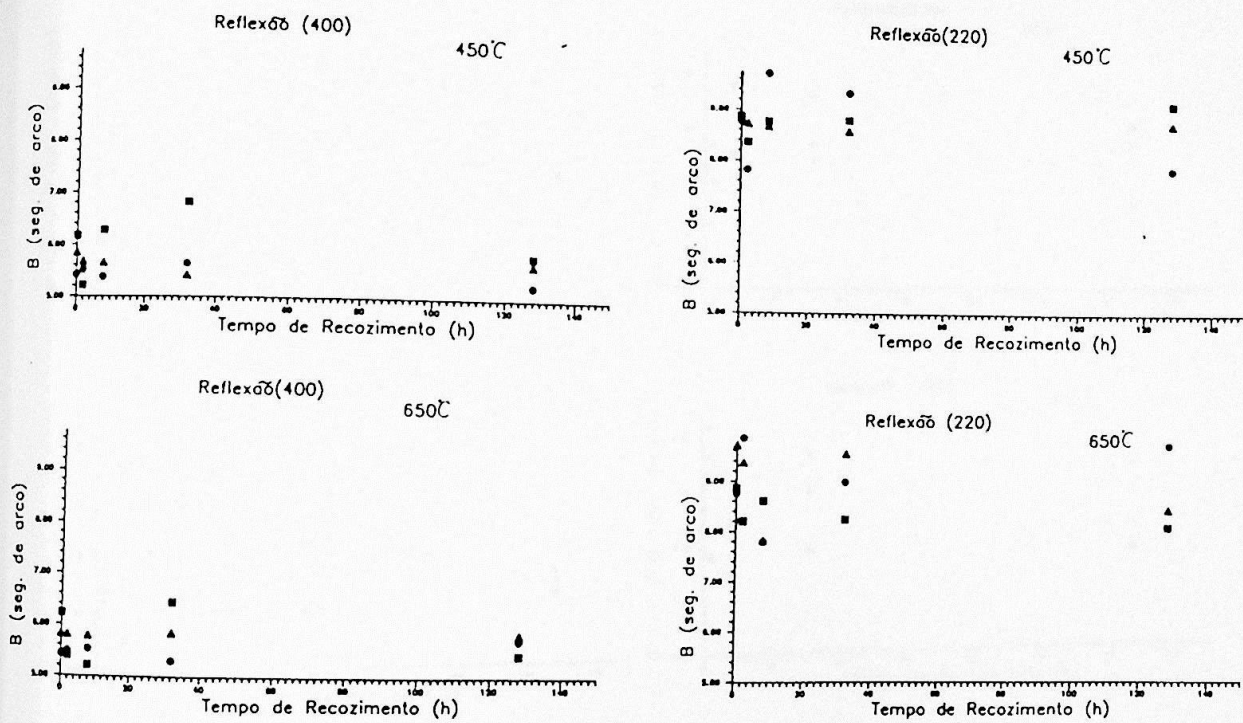


FIGURA V.3 - Variação da largura integral com a temperatura e tempo de recozimento: (a) reflexão (400) e (b) reflexão (220). (●) alta, (■) média, (▲) baixa concentração de boro.

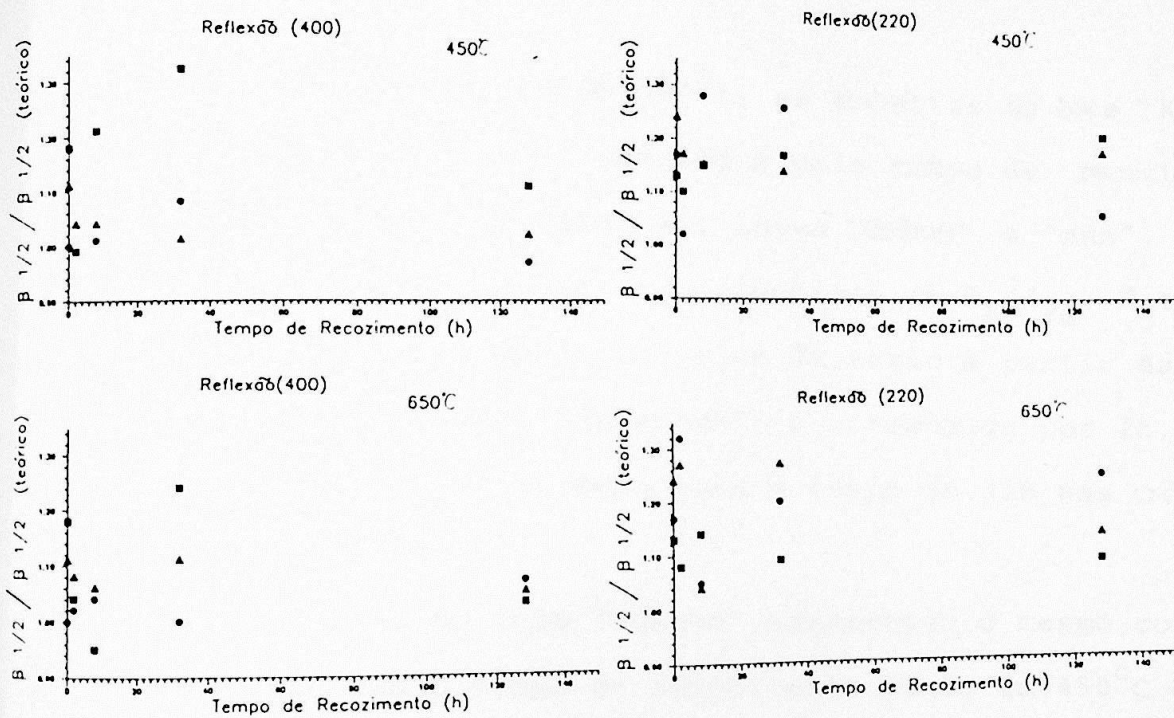


FIGURA V.4 - Variação da largura a meia altura com a temperatura e tempo de recozimento: (a) reflexão (400) e (b) reflexão (220). (●) alta, (■) média, (▲) baixa concentração de boro.

- máximo para a amostra recozida em  $650^{\circ}\text{C}$ .
- (b) Em  $450^{\circ}\text{C}$ , o tempo de recozimento teve pouca influência nas amostras "nnn".
- (c) Em  $650^{\circ}\text{C}$ , as amostras "XSHnnn" e "nnn" apresentam o mesmo comportamento no valor da razão, desde a amostra "as-grown" até a recozida em 128h.

#### Reflexão (220)

- (a) Para a temperatura de  $450^{\circ}\text{C}$ , as amostras do lote "XSBnn" não foram muito influenciadas pelo tempo de recozimento. Porém para as amostras dos lotes "XSHnnn" e "nnn" foram observadas variações significativas em  $I_p/I_{fd}$ . É também observado um aumento no valor da razão a partir da amostra não-recozida ("as-grown") e a recozida por 2h, além de um ponto de inflexão para o tempo de 32h nas três faixas de dopagem.
- (b) As amostras do lote "XSHnnn" apresentam o mesmo comportamento com o tempo de recozimento tanto em  $450^{\circ}\text{C}$  quanto em  $650^{\circ}\text{C}$ .
- (c) Para o lote "nnn", é observado um comportamento oposto entre as amostras recozidas em  $450^{\circ}\text{C}$  e as recozidas em  $650^{\circ}\text{C}$ , com um ponto de inflexão no tempo de 32h.

Da mesma forma, da Fig. V.2 chega-se as seguintes observações para a razão  $II/I_{fd}$ :

#### Reflexão (400)

- (a) As amostras "XSBnn" e "nnn" têm o valor da razão pouco influenciado pelo tempo de recozimento tanto em  $450^{\circ}\text{C}$  quanto em  $650^{\circ}\text{C}$ .

- (b) O lote "XSHnnn" é o mais influenciado pelo tempo de recozimento, com um ponto de inflexão em 32h nas duas temperaturas de recozimento.

Reflexão (220):

- (a) Para as amostras "XSBnn", existe uma grande variação no valor da razão entre as amostras recozidas por 2 e 8h nas duas temperaturas de recozimento.
- (b) As amostras "XSHnnn" apresentam um comportamento semelhante desde a amostra recozida em 2h até a recozida em 128h nas duas faixas de temperatura.
- (c) O lote de amostras com baixa dopagem ("nnn"), apresenta um comportamento oposto no valor da razão entre as amostras recozidas em 450°C e as recozidas em 650°C, para um tempo de recozimento de 32h.

Por fim, das Figs. V.3 e 4 observa-se os seguintes comportamentos para B e a razão  $\beta_{1/2}/\beta_{1/2}$ , teórico:

Reflexão (400)

- (a) A maior variação com o tempo de recozimento ocorre para as amostras "XSHnnn", tanto em 450°C como em 650°C.
- (b) Em 450°C, ocorre uma inversão de comportamento nas amostras "XSBnn" após 32h de recozimento enquanto que para as amostras "XSHnnn" esta inversão ocorre após 8h de tratamento térmico.
- (c) Em 650°C, o ponto de inversão de comportamento ocorre para o tempo de 32h nos três lotes de amostra.

Reflexão (220)

- (a) A maior variação com o tempo de recozimento ocorre para as amostras com alta dopagem ("XSBnn"), nas duas temperaturas de recozimento.
- (b) Em  $450^{\circ}\text{C}$ , o valor de B e da razão  $\beta_{1/2}/\beta_{1/2}'$  teórico diminui da amostra sem tratamento térmico ("as-grown") para a amostra recozida por 2h nas três faixas de dopagem.
- (c) Em  $650^{\circ}\text{C}$ , é observado um ponto de inversão de comportamento em 8h nos três lotes de amostras.

É interessante também analisar-se a variação média dos parâmetros  $I_p/I_{fd}$  e  $\beta_{1/2}$  em relação aos valores estimados a partir da teoria. Para a reflexão (400),  $I_p/I_{fd} \approx 0.67$  e  $\beta_{1/2}$  teórico  $\sim 4.29$  seg. de arco, enquanto que para reflexão (220)  $I_p/I_{fd} \approx 0.70$  e  $\beta_{1/2}$  teórico  $\sim 6.3$  seg. de arco (Carvalho/1985). Esta análise mostra que as maiores variações nestes parâmetros para reflexão (400) ocorrem para as amostras "XSHnnn" enquanto que para a reflexão (220) estas variações são maiores para as amostras de alta dopagem.

## V.2 - EDRX PRÓXIMO À UMA REFLEXÃO DE BRAGG

Conforme foi discutido no Cap. III, a análise do EDRX permite uma avaliação do tamanho e do tipo de defeitos pontuais e de seus aglomerados ("clusters"), presentes na rede cristalina. Experimentalmente, a intensidade do espalhamento difuso,  $I_{ED}$ , é medida como função do desvio do ângulo de Bragg ( $\delta\theta = \theta - \theta_B$ ), e como há uma dependência linear entre  $|\delta\theta|$  e  $|\vec{q}|$ , onde  $\vec{q}$  é um vetor que mede o desvio da reflexão de Bragg, tem-se:

$$q = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \delta\theta, \quad (V.4)$$

Vários métodos foram propostos para a determinação do parâmetro de tamanho do "cluster". Neste trabalho serão considerados os métodos de Ehrhart (1978) e Dederichs (1973).

### Método de Ehrhart (Ehrhart, 1978)

Num gráfico  $\log I_{ED} \times \log |\delta\theta|$  para cada uma das regiões:  $\theta < \theta_B$  e  $\theta > \theta_B$ , podem ser distinguidas várias regiões lineares cujas inclinações,  $m$ , obedecem a relação  $\delta\theta^{-m}$ . Para defeitos esfericamente simétricos  $m = 1, 2, 4$  (Dederichs 1973). O valor de  $q = q_{cr}$  para o qual ocorre a transição de  $q^{-2}$  (espalhamento Huang) para  $q^{-4}$  (espalhamento Stokes-Wilson) é uma forma de determinar o tamanho crítico do "cluster":

$$R_{cr} = \frac{1}{q_{cr}} = \frac{d_{hkl}}{2\pi\delta\theta}. \quad (V.5)$$

De maneira análoga, a transição de  $q^{-1}$  para  $q^{-2}$  permite a determinação de um parâmetro  $D_{cr}$  que pode ser considerado como um "limite superior" para o campo de deslocamento de longo alcance do defeito.

Método de Dederichs (Dederichs, 1973)

O valor de  $I_{ED}$  obtido num espectrômetro de cristal duplo com a janela do contador aberta, é uma integral sobre todos os valores de  $\vec{q}$  que satisfazem à relação  $\vec{K} = \vec{h} + \vec{q}$ , onde  $\vec{K}$  é o vetor de espalhamento e  $\vec{h}$  um vetor da rede recíproca. Segundo Dederichs (1971), o resultado dessa integração pode ser expresso em função de um escalar  $q_0$ :

$$q_0 = h\delta\theta_0 \cos\theta_B, \quad (V.6)$$

o qual representa a projeção de  $\vec{q}$  na direção do feixe espalhado. Para  $q_0 < 1/R_0$ , onde  $R_0$  é o raio médio dos "clusters", a parte simétrica de  $I_{ED}$ , obtida a partir da equação (III.9) é dada por:

$$I_s(q_0) = A \ln \left( \frac{e^{1/2}}{q_0 \cdot R_0} \right), \quad (V.7)$$

onde a constante A é função do tamanho e número de agregados e do comprimento de onda utilizado. Num gráfico de  $I_s(q_0) \times \ln(q_0)$  há uma região linear que se for extrapolada até a intersecção com o eixo das abscissas dá o valor de  $\delta\theta_0$  (ou  $q_0$ ):

$$R_0 = \frac{e^{1/2}}{q_0} = \frac{e^{1/2} d_{hkl}}{2\pi\delta\theta_0 \cos\theta_B}. \quad (V.8)$$

Natureza dos Defeitos

A avaliação do tipo de defeitos predominantes em cada amostra é obtida a partir da assimetria que estes defeitos causam na intensidade de espalhamento difuso,  $I_{ED}$ , como função de  $q$ .

Na tabela V.2 encontram-se os valores determinados para  $D_{cr}$  e  $R_o$  e a natureza dos defeitos predominantes em cada amostra.

Na figura V.5 a e b é mostrado o gráfico  $\log I_{ED} \times \log |\delta\theta|$  para as regiões  $\theta < \theta_B$  e  $\theta > \theta_B$ , respectivamente. Neste trabalho somente a região de espalhamento Huang ( $q^{-2}$ ) está bem determinada. A região de espalhamento Stokes-Wilson ( $q^{-4}$ ) não foi observada em nenhum dos perfis. Além disso, a transição entre as regiões de espalhamento Laue-Bragg e Huang não é bem definida, existindo uma região  $q^{-m}$  ( $-2,2 < m < -3,0$ ) entre as duas. Como somente a região  $q^{-2}$  é observada, não foi possível a determinação do raio crítico do "cluster",  $R_{cr}$ , conforme o método sugerido por Ehrhart (1978), mas apenas, o parâmetro  $D_{cr}$ , obtido a partir da intersecção das regiões de espalhamento Laue-Bragg.

A figura V.6 mostra um gráfico  $I_{ED} \times \ln |\delta\theta|$ , onde são distinguidas as regiões  $\theta < \theta_B$  e  $\theta > \theta_B$ . A partir da reta média obtida das retas ajustadas para  $\theta < \theta_B$  e  $\theta > \theta_B$ , calculou-se o valor do parâmetro  $R_o$  conforme o método sugerido por Dederichs (1973).

A figura V.7 mostra o comportamento do parâmetro  $R_o$  como função do tempo e temperatura de recozimento. Com base na figura chega-se às seguintes conclusões:

#### Reflexão (400)

- (a) A maior variação de  $R_o$  é observada nas amostras "XSHnnn" com concentrações médias de boro, nas duas temperaturas de recozimento.
- (b) O valor mínimo de  $R_o$  ocorre nas amostras do lote "XSHnnn" recozidas por 32h tanto em  $450^{\circ}\text{C}$  como em  $650^{\circ}\text{C}$ .
- (c) Para a temperatura de  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $R_o$  tende a decrescer com o tempo de recozimento para as amostras "nnn" e tende a aumentar com este parâmetro para as amostras "XSBnn"

AMOSTRA	RECOZIMENTO		REFLEXÃO							
	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)	(400)				(220)			
			$D_{Cr}$ $\times 10^3$ nm	$F_o$ $\times 10^3$ nm	NATUREZA do DEFEITO	$D_{Cr}$ $\times 10^3$ nm	$R_o$ $\times 10^3$ nm	NATUREZA do DEFEITO		
XSB01	450	2	$\theta < \theta_B$ $\theta > \theta_B$	2,19 2,16	1,54	I	$\theta < \theta_B$ $\theta > \theta_B$			
XSB02		8	-	2,25	1,76	I	2,81 2,92	1,62	V	
XSB03		32	1,98 2,17	1,69	V	1,69 1,72	1,30	V		
XSB04		138	-	2,22	1,75	I	1,70 1,68	1,35	V	
XSB05	650	2	1,81 -	1,67	V	2,05 1,99	1,53	V		
XSB06		8	-	1,96	1,50	I	1,83 1,52	1,07	S	
XSB07		32	2,24 -	1,61	I	2,15 1,90	1,55	V		
XSB08		128	-	2,08	1,64	I	1,81 1,63	1,36	V	
XSB25	-	-	1,24 -	1,40	S	1,94 1,65	1,24	I		
XSH325	450	2	-	2,04	1,80	V	1,74 1,76	1,47	S	
XSH326		8	-	2,28	1,62	V	2,03 2,13	1,48	S	
XSH327		32	1,70 1,55	1,43	V	2,00 2,13	1,36	S		
XSH328		128	2,00 -	1,57	V	1,97 1,98	1,36	I		
XSH329	650	2	-	2,59	1,71	V	1,97 1,93	1,34	S	
XSH330		8	1,47 -	1,82	V	1,99 2,19	1,42	V		
XSH331		32	1,43 1,89	1,46	V	1,91 2,04	1,37	I		
XSH332		128	2,36 2,80	1,52	V	2,01 2,08	1,47	I		
XSH354	-	-	1,83 1,94	1,58	V	2,00 2,21	1,51	I		
294	450	2	1,48 -	1,69	V	2,21 2,26	1,46	I		
296		8	-	2,06	1,64	S	2,26 1,92	1,32	I	
297		32	2,13 -	1,86	V	2,06 2,01	1,43	I		
298		128	2,02 1,61	1,59	I	2,12 1,96	1,48	I		
304	650	2	-	1,27	1,67	I	1,89 1,99	1,42	I	
305		8	-	2,96	1,62	V	3,50 4,44	1,29	I	
306		32	-	2,21	1,68	V	1,88 1,81	1,60	V	
307		128	-	2,07	1,61	S	1,95 2,53	1,28	I	
315	-	-	2,01 -	1,70	V	2,18 2,55	1,43	I		
						1,87 1,68	1,37	I		

TABELA V.2 - Parâmetros característicos do EDRX: tamanho do agregado  $D_{Cr}$  e  $R_o$ , e natureza do tipo de defeito predominante nas amostras.

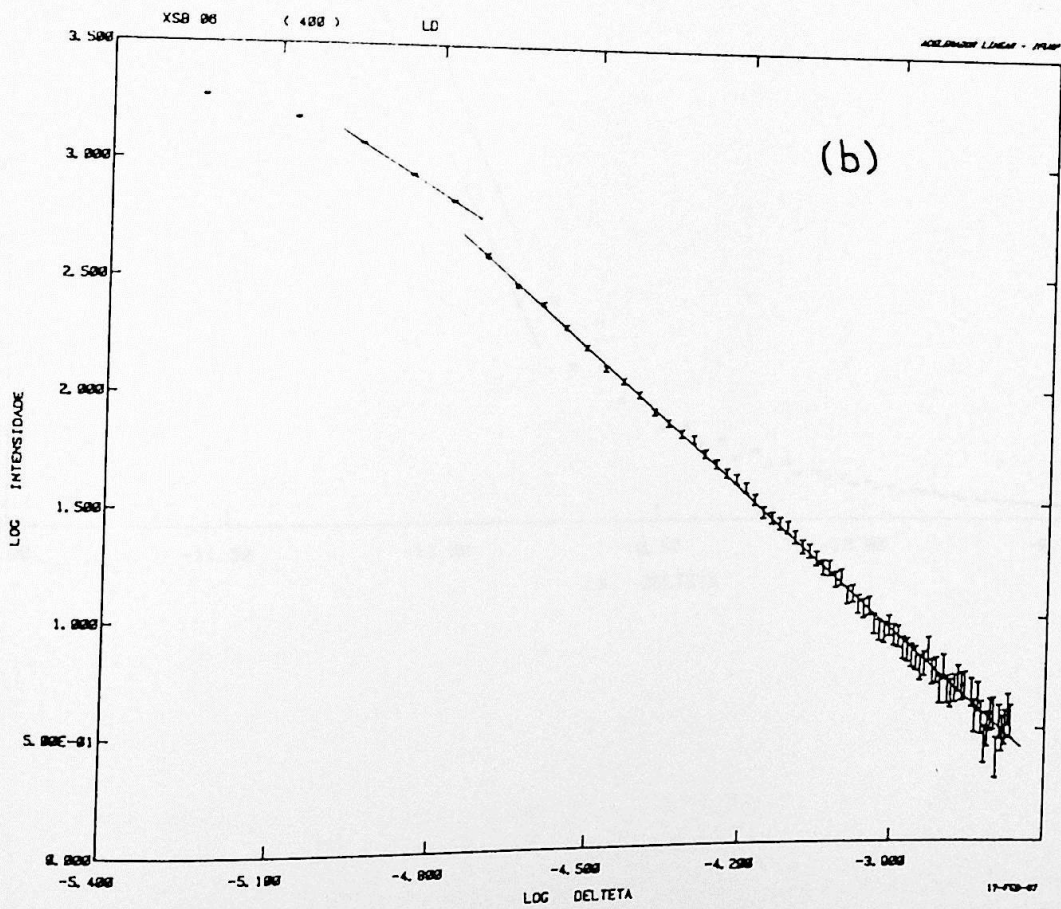
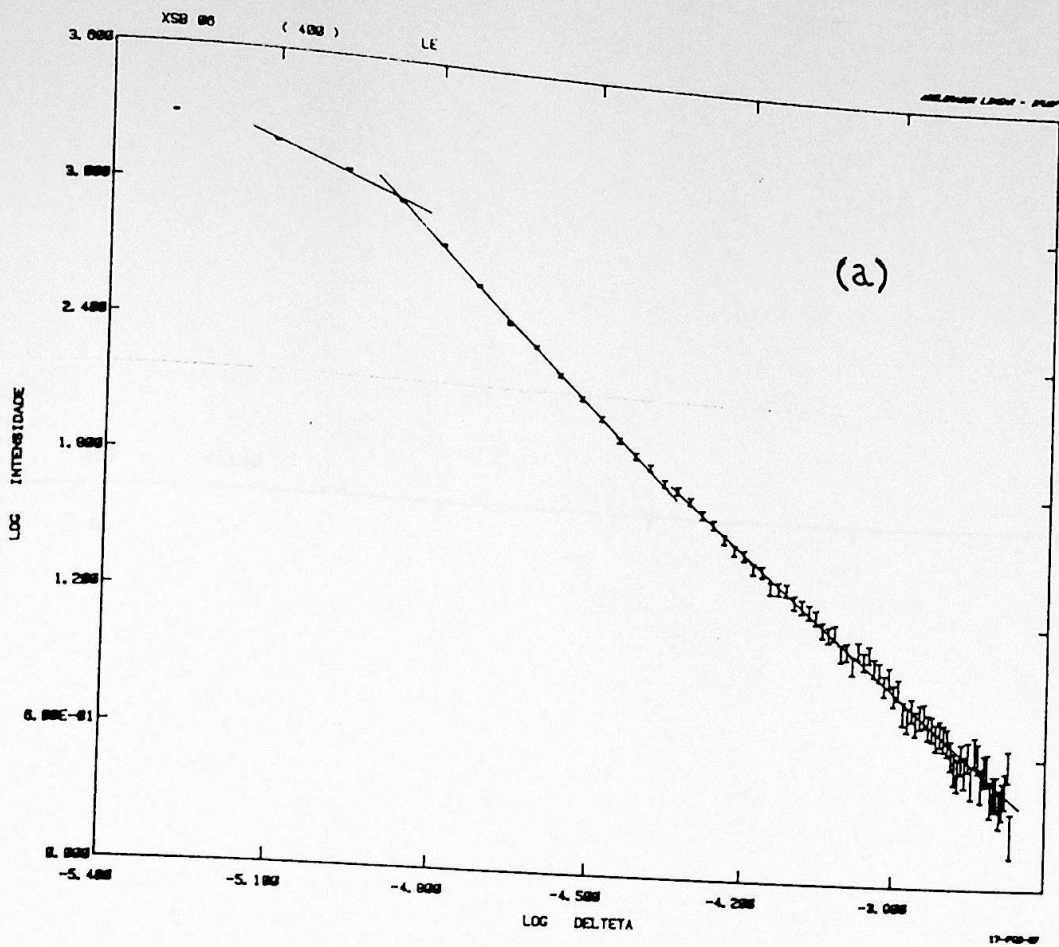


FIGURA V.5 - Variação da intensidade  $\log I_{ED}$  com  $\log |\delta\theta|$  para  
 (a)  $\theta < \theta_B$  e (b)  $\theta > \theta_B$ .

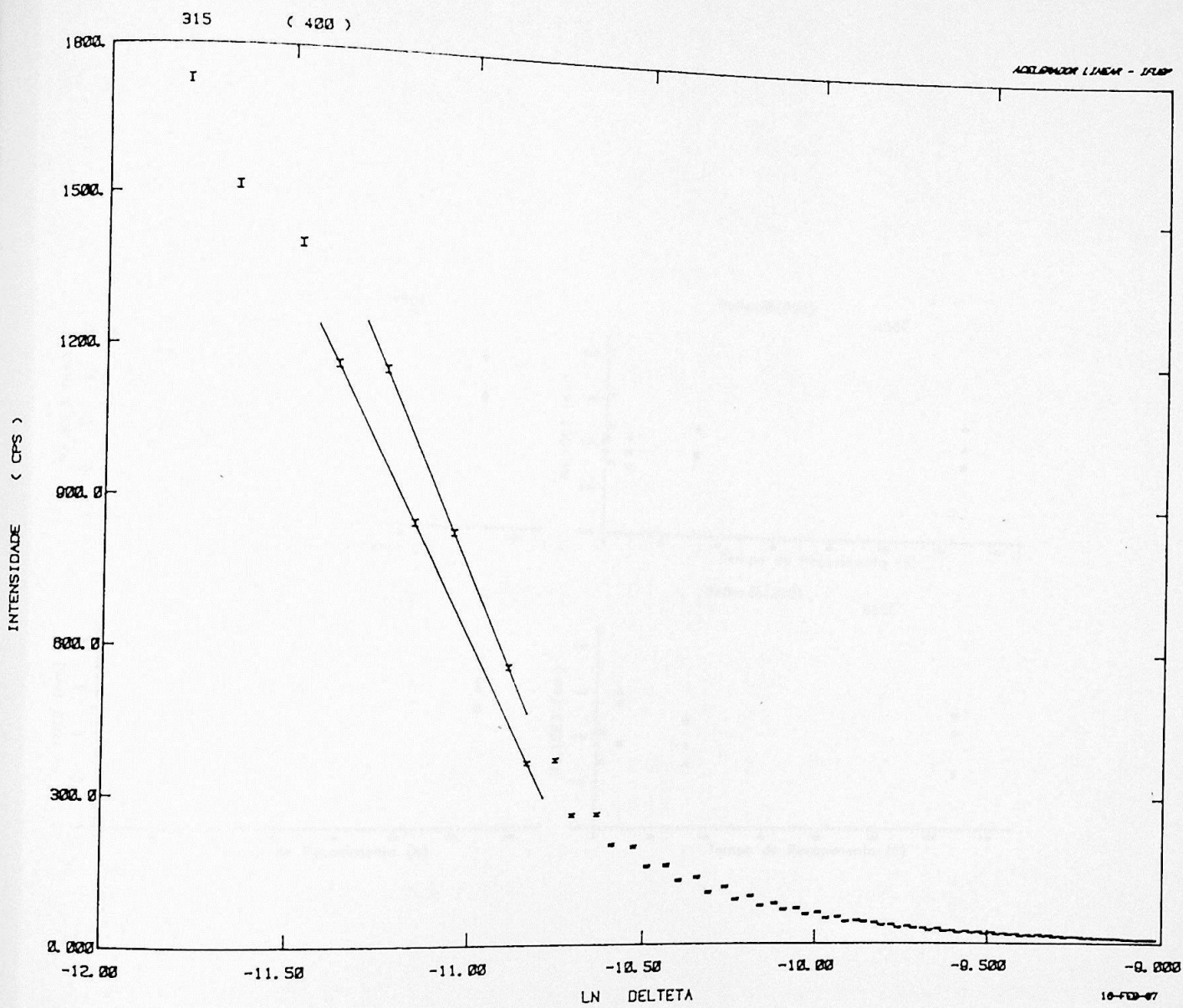


FIGURA V.6 - Variação da intensidade  $I_{ED}$  com  $\ln|\delta\theta|$  para a obtenção do parâmetro  $R_0$ .

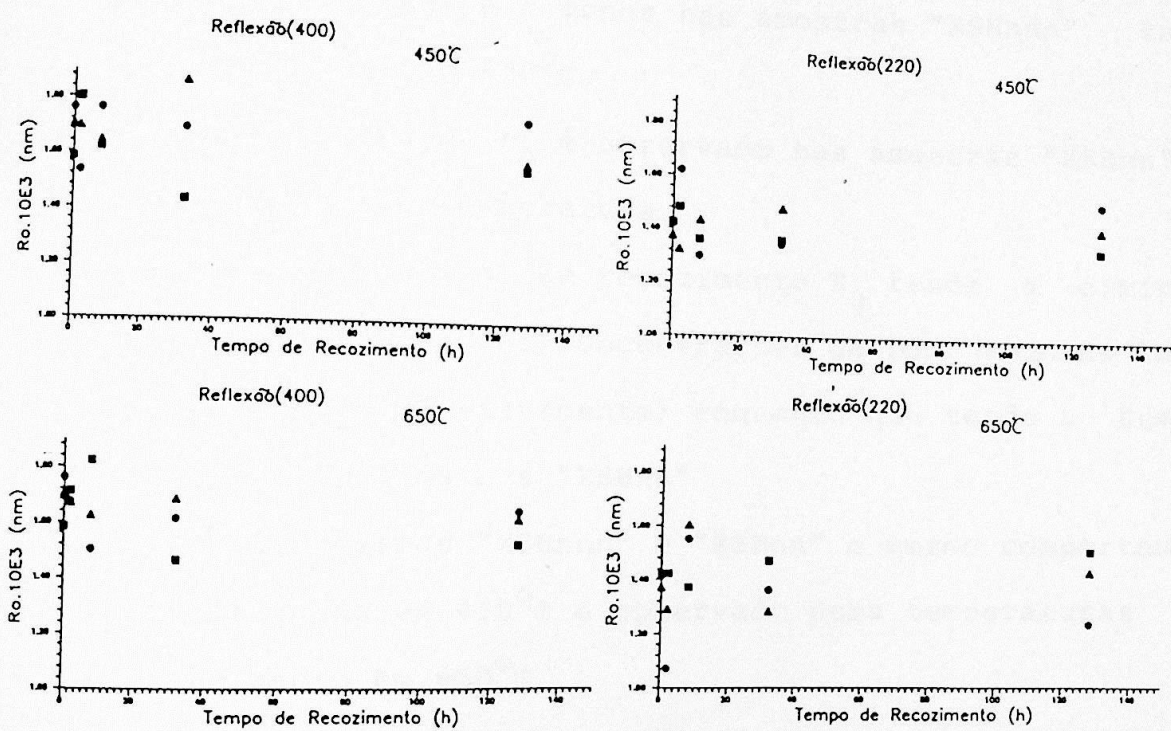


FIGURA V.7 - Variação do parâmetro  $R_0$  com a temperatura e tempo de recozimento: (a) reflexão (400) e (b) reflexão (220). (●) alta, (■) média, (▲) baixa concentração de boro.

- (d) Para a temperatura de  $650^{\circ}\text{C}$  as variações de  $R_0$  são menores para as amostras com altas e baixas concentrações de boro; um valor mínimo no valor de  $R_0$  é observado para 8h de tratamento térmico.

### Reflexão (220)

- (a) A maior variação de  $R_0$  com o tempo de recozimento ocorre para as amostras "XSBnn" e a menor nas amostras "XSHnnn" tanto em  $450^{\circ}\text{C}$  como em  $650^{\circ}\text{C}$ .
- (b) O valor mínimo de  $R_0$  é observado nas amostras "XSBnn" nas duas faixas de temperatura.
- (c) Para  $450^{\circ}\text{C}$ , após 8h de recozimento  $R_0$  tende a diminuir para baixas e médias concentrações de boro (amostras "nnn" e "XSHnnn" respectivamente) enquanto que tende a aumentar para as amostras "XSBnn".
- (d) Para as amostras "XSHnnn" e "XSBnn" o mesmo comportamento observado em  $450^{\circ}\text{C}$  e observado para temperaturas de recozimento em  $650^{\circ}\text{C}$ .

Comportamento similar pode ser observado para o parâmetro  $D_{cr}$ .

Para a avaliação da natureza dos defeitos predominantes nas amostras procedeu-se de duas maneiras distintas: uma qualitativa Fig. V.8 tomada com base na observação da  $I_{ED}$ , excluída a região correspondente ao espalhamento Laue-Bragg, nas regiões  $\theta < \theta_B$  e  $\theta > \theta_B$  dos gráficos  $\log I_{ED} \times \delta\theta$ , e outra semi-quantitativa, que consiste na determinação da área sob a curva  $I_{ED} \times \delta\theta$ , correspondente a esta região.

Com base na tabela V.2, chega-se às seguintes conclusões a respeito da natureza dos defeitos:

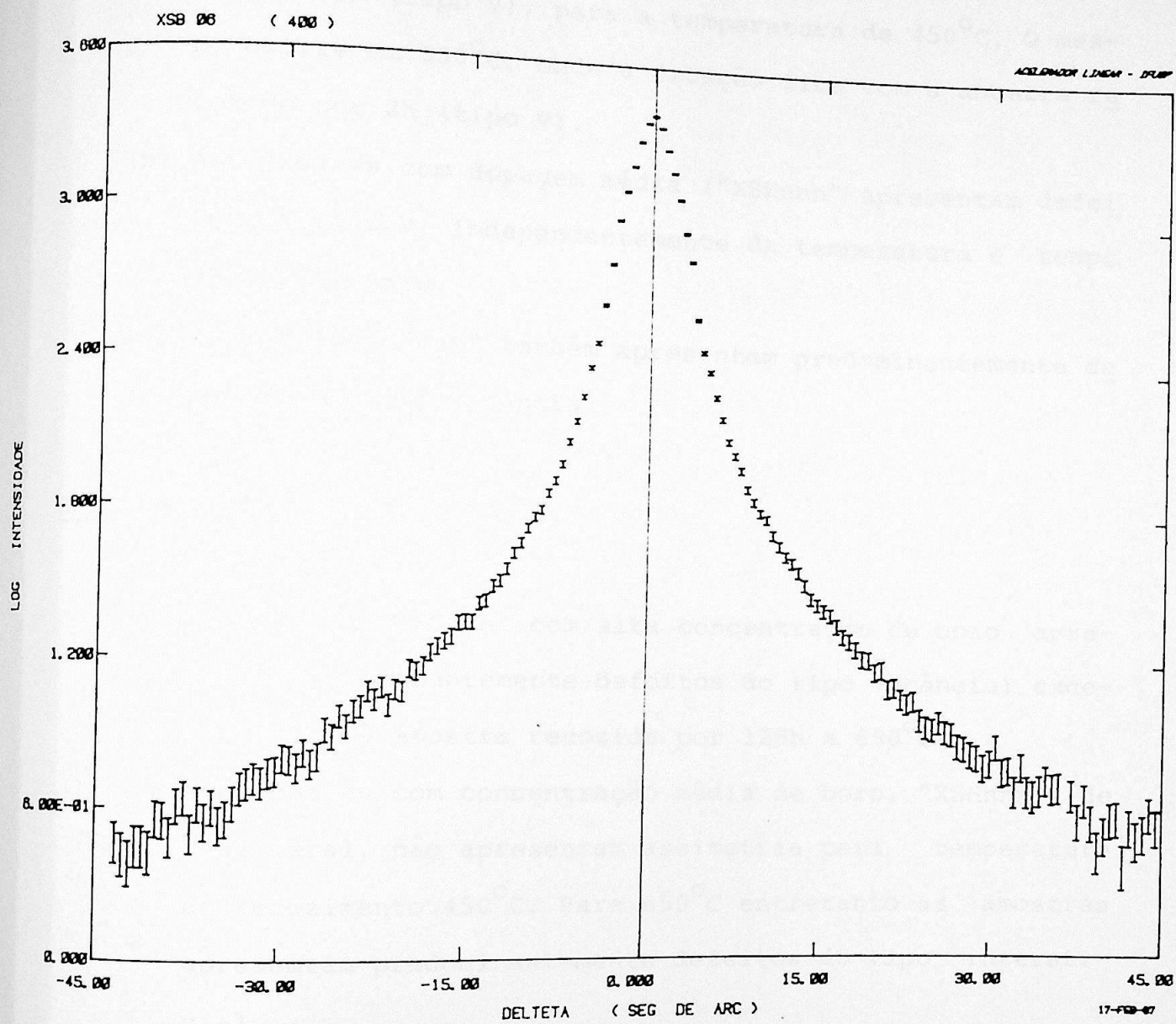


FIGURA V.8 - Variação da intensidade  $\log I_{ED}$  em função de  $\delta\theta$  para a avaliação do sinal da assimetria.

- (a) As amostras "XSBnn" apresentam defeitos com natureza predominantemente do tipo I, com exceção da amostra recozida por 32h (tipo V), para a temperatura de 450°C. O mesmo ocorre em 650°C, onde a exceção fica com a amostra recozida por 2h (tipo V).
- (b) As amostras com dopagem média ("XSHnnn" apresentam defeitos do tipo V, independentemente da temperatura e tempo de recozimento.
- (c) As amostras "nnn" também apresentam predominantemente defeitos do tipo vacância

Reflexão (220)

- (a) As amostras "XSBnn" com alta concentração de boro apresenta predominantemente defeitos do tipo vacância; exceção feita à amostra recozida por 128h a 650°C.
- (b) As amostras com concentração média de boro, "XSHnnn" de modo geral, não apresentam assimetria para temperatura de recozimento 450°C. Para 650°C entretanto as amostras apresentam predominantemente defeitos do tipo intersticial.
- (c) Para as amostras "nnn" observa-se defeitos com campos de deslocamento de longo alcance preferencialmente do tipo intersticial.

Mesmo não sendo possível a determinação do parâmetro  $R_{cr}$  conforme o método proposto por Ehrhart (1978), da tabela V.2 é possível verificar-se que  $R_o < D_{cr}$ . O valor médio de  $R_o$  é  $\sim 1,4 \times 10^3$  nm para a reflexão (400). O mesmo pode ser observado para  $D_{cr}$  que tem o valor médio  $\sim 2,0 \times 10^3$  nm nas duas reflexões estudadas.

## V.3 - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Considerando-se a concentração de boro e o tratamento térmico a que foram submetidas as amostras, os resultados do PL e do ED têm diversos pontos a serem considerados com relação ao estudo dos precipitados do oxigênio formados em 450°C (TD) e em 650°C (ND). Um deles, são os "máximos" ou "mínimos" observados com frequência nos parâmetros geométricos do PL, independentemente da concentração de boro e da temperatura de recozimento. A razão para este comportamento seria o indício da ocorrência de um alto grau de desordem (ou ordem) cristalina para os diferentes tempos de recozimento. As causas reais deste comportamento ainda não são completamente entendidas. Uma explicação possível seria a diminuição inicial das tensões de relaxação durante a precipitação do  $\text{SiO}_2$  devido as vacâncias disponíveis na amostra sem tratamento térmico ("as-grown"), antes que um átomo de silício intersticial ( $\text{Si}_i$ ) seja produzido na rede ("mecanismo de defeito de Frenkel"). Como o volume molar do  $\text{SiO}_2$  é 2,2 vezes maior que o do Si, a formação do precipitado  $\text{SiO}_x$  a partir do  $\text{O}_i$  requer a presença de espaços vazios na rede (vacâncias) de forma a reduzir as tensões para limites aceitáveis. Assim, a amostra se torna inicialmente mais perfeita devido a diminuição do excesso de vacâncias e, por fim, menos perfeita pelo aumento do número de átomos de  $\text{Si}_i$  na rede (Stojanoff e col., 1986).

Do ED tem-se que os valores determinados para  $R_0$  são ~ 10 a 20 vezes maior que aqueles encontrados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As amostras com baixa ("nnn"), média ("XSHnnn") e alta ("XSBnn") concentração de boro foram estudadas por TEM pelo Dr. F.A. Ponce no centro de pesquisa da Xerox em Palo Alto. Diferentes estruturas de defeitos foram encontradas para diversos tratamentos térmicos. Nas amostras altamente dopadas ("XSBnn") não foi possível observar qualquer estrutura

bem definida para os precipitados formados nas temperaturas de recozimento de 450 e 650°C, enquanto que para as amostras com média e baixa dopagem ("XSHnnn", "nnn"), foram observados precipitados em forma de uma agulha longa ("long needle-like"), orientados ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$ .

De acordo com modelos apresentados no capítulo II a formação de precipitados de oxigênio é limitada pela difusão do O, de maneira que o tamanho do precipitado deve aumentar com o aumento da temperatura e/ou tempo de recozimento. Entretanto isto não foi observado nos valores de  $R_0$  da tabela V.2. Esta aparente discrepância entre o ED e a TEM com relação ao tamanho do defeito e suas variações para os diferentes tratamentos térmicos, além da ausência da região de espalhamento Stokes-Wilson ainda não está completamente esclarecida.

Várias podem ser as razões para estas discrepâncias. Serão discutidas aqui aquelas consideradas mais relevantes:

a) Estrutura do Defeito:

Como os resultados de TEM mostraram, muitos dos precipitados envolvendo o O estão associados com defeitos cristalinos secundários (anéis de discordâncias, tensões locais, etc.). Em particular para baixas temperaturas de recozimento (450 - 650°C) a presença de agulhas longas, orientadas na direção  $\langle 110 \rangle$  para baixas concentrações de boro só é possível pela presença de tensões residuais, estabilizadas da Estrutura. Em amostras fortemente dopadas a nucleação de discordâncias é mais fácil e a mobilidade destes defeitos é maior. Portanto a tensão necessária para estabilizar as "agulhas" a 450°C pode ser suficientemente reduzida pela formação de discordâncias (e/ou movimentos de defeitos pontuais) de modo que as agulhas não possam ser formadas. Como o campo de deslocamento de longo alcance destes de-

feitos encontra-se superposto aos campos de deslocamentos produzidos pelos precipitados, acredita-se que os resultados obtidos com raios - X são provenientes do campo de deslocamento total. Por outro lado o crescimento destes defeitos secundários não depende necessariamente da quantidade disponível de  $O_i$  na matriz e portanto o "parâmetro de tamanho" dos defeitos determinados por raios-X não irão variar significativamente como o tratamento térmico.

b) força de ligação entre o Si-O e B-O:

A energia livre de formação do  $SiO_2$  e  $B_2O_3$  a  $1300^\circ K$  é praticamente igual (1020 e 924 K / mol  $O_2$ , respectivamente). Do ponto de vista termodinâmico isto implica que para uma população de B igual a de Si a probabilidade de formação de  $B_2O_3$  é aproximadamente igual a de  $SiO_2$ . Portanto, para altas concentrações de boro ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) uma fração considerável de O disponível na matriz pode estar ligada ao B não podendo contribuir para o crescimento de precipitados. Considerando-se ainda, a força de ligação B-O e Si-O e os ângulos de ligação conclui-se que o volume específico do  $SiO_2$  por mol de  $O_2$ ,  $V_m \sim 25.7 \text{ cc}$ , é aproximadamente igual à do  $B_2O_3$ ,  $V_m \sim 25.1 \text{ cc}$ .

Finalmente, a natureza do tipo de defeito predominante nas amostras, determinada a partir da análise da assimetria na intensidade de ED, mostrou que para a reflexão (400) os defeitos são predominantemente do tipo vacâncias enquanto que na reflexão (220) são predominantemente relacionados com a anisotropia do campo de deformação dos defeitos como pode ser verificado por TEM.

## CONCLUSÃO

Com este trabalho, procurou-se contribuir para a caracterização dos defeitos induzidos termicamente em Si-CZ dopados por difusão durante o crescimento com três concentrações diferentes de boro. Em particular, foram estudados os precipitados doadores do oxigênio formados por recozimento em  $450^{\circ}\text{C}$  (TD) e em  $650^{\circ}\text{C}$  (ND).

A caracterização das amostras foi realizada através de medidas de espessura e de resistividade ( $\rho$ ) pelo método das quatro pontas. Na caracterização dos defeitos presentes quanto à natureza e dimensões de seus respectivos campos de deslocamentos, utilizou-se as reflexões (220) e (400) em arranjos experimentais de alta resolução.

As medidas de resistividade mostraram que a concentração de boro tem influência na caracterização dos precipitados doadores do oxigênio (TD e ND). Enquanto nas amostras com alta ("XSBnn") e média ("XSHnnn") concentração de boro, o comportamento da resistividade com a temperatura e tempo de recozimento não traz informações que possam caracterizar a presença dos TD e dos ND, nas amostras com baixa concentração de boro ("nnn"), houve uma mudança no tipo de impureza ativa dominante (passou a ser do tipo n) para as amostras recozidas em  $450^{\circ}\text{C}$  e, em  $650^{\circ}\text{C}$ , o valor de  $\rho$  aumentou ~ 50% após um longo tempo de recozimento (128 h).

As técnicas de raios X empregadas (análise do perfil de linha de reflexões de Bragg e espalhamento difuso próximo a um ponto da rede recíproca) mostraram uma relação direta entre "ordem cristalina" e "tamanho de defeitos".

Quando estes resultados são comparados com os resultados observados por TEM observa-se que os parâmetros de tamanho dos defeitos são da ordem de 10 a 20 vezes maiores e não dependem da temperatura e tempo de recozimento. Explicações possíveis pa-

ra esta discrepância foram discutidas: a) Estrutura do defeito, b) força de ligação entre o Si-O e B-O. Os argumentos apresentados levam a concluir que os parâmetros de tamanho determinados para altas concentrações de boro devam-se predominantemente à agregados de boro e defeitos cristalográficos secundários.

A avaliação da natureza do tipo de defeito predominante nas amostras, a partir da análise da assimetria na distribuição de intensidade de ED, mostrou que o campo de deformação dos defeitos é anisotrópico sendo confirmando por observações de TEM.

Como continuação deste trabalho propõem-se o estudo de amostras dopadas com P e/ou Sb e C. O objetivo deste estudo se ria analisar o efeito destas impurezas sobre a formação de defeitos durante o processamento térmico de lâminas de Si.

APENDICE

PERFIL 1

```

C-----IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)-----
REAL*8 INT(600),OMEGA(600),LOGINT(600),LOGDIR(300),LOGESQ(300),
1LNDIR(300),LNESQ(300),INVDIR(300),INVESQ(300),ESPOM(1000),
2ESPINT(1000),DOM(50),NEGAT(50)
CHARACTER*50 NOME,TITULO
dimension npasso(50)

```

```

C-----
WRITE(*,22)
22 FORMAT(' DE O NOME DO ARQUIVO DE DADOS: 'Q)
READ(*,23)NOME
23 FORMAT(A)
OPEN(1,FILE=NOME,STATUS='OLD',form='formatted')
CALL APAGA('GO.DAT',6)
10 READ(1,10)TITULO
FORMAT(A)

```

```

C-----CALCULO DO BG-----
20 READ(1,20)M,(OMEGA(I),INT(I),I=1,M)
FORMAT(I3,/, (6G14.0))
MUDAPG=0
XMAX=0
XMIN=0
Z=0
YMAX=0
DO 110 I=1,M
T=1000-OMEGA(I)
XMAX=T+XMAX
XMIN=T*T+XMIN
Z=INT(I)+Z
YMAX=INT(I)*T+YMAX
110 CONTINUE
AN=(M*YMAX-Z*XMAX)/(M*XMIN-XMAX*XMAX)
BN=(Z-AN*XMAX)/M

```

```

C-----PROCESSAMENTO DO PERFIL-----
40 READ(1,40)N,OMINIC,NDOM,T,(INT(I),I=1,N)
FORMAT(I4,G14.0,I4,G14.0,/, (6G14.0))
45 READ(1,45)(DOM(I),NPASSO(I),I=1,NDOM)
FORMAT(G14.0,I4)
CLOSE(UNIT=1)
NI=0
J=0
NPASSO(1)=NPASSO(1)+1
OMINIC=1000-OMINIC-DOM(1)
DO 120 I=1,NDOM
NF=NI+NPASSO(I)
DO 130 M=NI+1,NF
OMEGA(M)=(M-NI)*DOM(I)+OMINIC
INT(M)=(INT(M)-AN*OMEGA(M)-BN)/T
IF(INT(M).GT.0)GO TO 130
J=J+1
130 NEGAT(J)=I-J+1
CONTINUE
OMINIC=OMEGA(NF)
NI=NF
CONTINUE
120 IF(J.EQ.0)GO TO 112
DO 140 I=1,J
NI=NEGAT(I)
N=N-1
DO 150 M=NI,N

```

```

OMEGA(M)=OMEGA(M+1)
INT(M)=INT(M+1)
CONTINUE
150 CONTINUE
140 T=INT(1)
112 NMAX=1
DO 160 I=2,N
IF(T.GT.INT(I))GO TO 160
T=INT(I)
NMAX=I
160 CONTINUE
T=OMEGA(NMAX)
C-----CALCULO DAS GRANDEZAS GEOMETRICAS E IMPRESSAO DO PERFIL-----
resp1='N'
resp2='N'
WRITE(*,12)
12 FORMAT(' QUER IMPRESSAO DO PERFIL? AS/NØ:'Ç)
13 READ(*,13)resp1
14 FORMAT(A)
WRITE(*,14)
14 FORMAT(' QUER IMPRESSAO DAS TABELAS? AS/NØ:'Ç)
READ(*,13)resp2
IF(resp1.NE.'S'.and.resp1.ne.'s')GO TO 200
OPEN(2,file='lp1.lst',status='new',form='formatted')
NPASSO(1)=NPASSO(1)-1
XMAX=0
NI=0
DO 180 I=1,NDOM
NF=NPASSO(I)+NI
YMAX=0
DO 190 M=NI+1,NF
190 YMAX=INT(M)+YMAX
XMAX=DOM(I)*YMAX+XMAX
NI=NF
180 CONTINUE
WRITE(2,50)TITULO,AN,BN,(I,OMEGA(I),INT(I),I=1,N)
50 FORMAT(1X,A,/,1X,'BG=',F7.3,'+OMEGA',F7.2,' CONTAGENS',/,/,
14(I5,F11.5,F10.2,5X))
NEGAT(1)=XMAX*3600/INT(NMAX)
WRITE(2,60)NMAX,INT(NMAX),XMAX,OMEGA(NMAX),NEGAT(1)
60 FORMAT(/,1X,'N MAXIMO=',I4,/,1X,'INTENSIDADE MAXIMA=',F8.2,/,/,
11X,'INTENSIDADE INTEGRADA=',F8.2,/,1X,'OMEGA DA INTENS. MAX.=' ,
2F9.5,/,1X,'LARGURA INTEGRAL=',F7.3,'(SEGUNDOS DE ARCO)')
70 CONTINUE
-----ESTATISTICAS-----
XMAX=0
YMAX=DOM(1)
NPASSO(NDOM)=NPASSO(NDOM)+1
DO 210 I=2,NDOM
10 IF(YMAX.GT.DOM(I))YMAX=DOM(I)
DO 220 I=1,NDOM
DOM(I)=DOM(I)/YMAX
20 XMAX=DOM(I)*NPASSO(I)+XMAX
CONTINUE
IF(XMAX.LE.1000)GO TO 125
WRITE(*,63)
63 FORMAT(1X,'PERFIL EXCEDE DIMENSAO DA MATRIZ',/,1X,
1'RECOPILAR COM DIMENSAO DAS MATRIZES ESPOM E ESPINT MAIOR!')
GO TO 1000
5 XMIN=OMEGA(1)-YMAX

```

```

NI=0
NII=0
OMINIC=0
DO 230 M=1,NDOM
NFF=NII+NPASSO(M)
DO 240 I=NII+1,NFF
NF=NI+DOM(M)
XMAX=INT(I)
SOMINT=(NF-NI)*XMAX+SOMINT
DO 250 J=NI+1,NF
ESPINT(J)=XMAX
ESPOM(J)=J*YMAX+XMIN
OMINIC=ESPINT(J)*ESPOM(J)+OMINIC
CONTINUE
250 NI=NF
CONTINUE
240 NII=NFF
CONTINUE
230 OMINIC=OMINIC/SOMINT
BN=0
Z=0
VAR=0
DO 260 I=1,NF
XMAX=ESPINT(I)
XMIN=ESPOM(I)-OMINIC
QUADR=XMIN*XMIN
BN=DABS(XMIN)*XMAX+BN
Z=QUADR*XMAX+Z
VAR=QUADR*XMIN*XMAX+VAR
SOMA=QUADR*QUADR*XMAX+SOMA
OUTRA=DABS(ESPOM(I)-T)*XMAX+OUTRA
60 CONTINUE
XMAX=Z/SOMINT
XMIN=DSQRT(XMAX)
BN=BN/SOMINT
OUTRA=OUTRA/SOMINT
NEGAT(1)=XMIN/OMINIC
VAR=VAR/SOMINT/XMIN**3
SOMA=SOMA/SOMINT/XMAX**2
WRITE(2,80)OMINIC,BN,OUTRA,NEGAT(1),XMIN,XMAX,VAR,SOMA
FORMAT(//,1X,'OMEGA DO CENTROIDE=',F9.5,/,1X,'DESVIO MEDIO='
1,E9.3,/,1X,'DESVIO MEDIO DA MODA=',E9.3,/,1X,
2,'COEFICIENTE DE DISPERSAO=',E9.3,/,1X,'DESVIO PADRAO=',E9.3,/,
3,1X,'VARIANCIA=',E9.3,/,1X,
4,'COEFICIENTE DO MOMENTO DE ASSIMETRIA=',E10.3,/,1X,
5,'COEFICIENTE DO MOMENTO DE CURTOSE=',E9.3)
CLOSE(2,status='keep')
CONTINUE
---GRANDEZAS A SEREM PLOTADAS E GRAVA INT X ANG E LOG I X ANG-----
DO 270 I=1,N
OMEGA(I)=(OMEGA(I)-T)*3600
LOGINT(I)=DLOG10(INT(I))
CONTINUE
CALL ABRE('GO.DAT',6,1)
WRITE(1,90)(OMEGA(I),INT(I),I=1,N)
CLOSE(1,status='keep')
NI=NMAX-1
NF=N-NMAX
M=NMAX+1
DO 275 I=M,N

```

```
LOGESQ(I-NMAX)=LOGINT(I)
LOGDIR(I-NMAX)=INT(I)
CONTINUE
275 DO 280 I=1,NF
LOGINT(I+NMAX)=LOGESQ(NF-I+1)
INT(I+NMAX)=LOGDIR(NF-I+1)
CONTINUE
280 DO 290 I=1,NI
T=-OMEGA(I)*4.84814E-06
LOGESQ(I)=DLOG10(T)
LNESQ(I)=DLOG(T)
INVESQ(I)=1/T**2
CONTINUE
90 DO 300 I=1,NF
T=OMEGA(N-I+1)*4.84814E-06
LOGDIR(I)=DLOG10(T)
LNDIR(I)=DLOG(T)
INVDIR(I)=1/T**2
00 CONTINUE
```

-----IMPRIME TABELAS-----

```
IF(resp2.NE.'S'.and.resp2.ne.'s')GO TO 1000
OPEN(2,file='lp2.lst',status='new',form='formatted')
IF(resp1.EQ.'S')WRITE(2,73)
IF(resp1.NE.'S')WRITE(2,74)TITULO
FORMAT(1H1)
FORMAT(1X,20A4)
WRITE(2,95)
WRITE(2,85)(I,LOGINT(I),LOGESQ(I),LNESQ(I),INVESQ(I),INT(I),
1I=1,NI)
FORMAT(/,29X,'PONTO',9X,'LOG I',4X,'LOG DELTETA',5X,'LN DELTETA',
5 15X,'1/DELT.**2',4X,'INTENSIDADE',/,(29X,I3,6X,3(F10.3,5X),
5 2G10.3,5X,F7.2))
FORMAT(1X,55X,'PARTE ESQUERDA')
3 FORMAT(1H1,55X,'PARTE DIREITA')
WRITE(2,96)
WRITE(2,85)(I,LOGINT(I+NMAX),LOGDIR(I),LNDIR(I),INVDIR(I),
1 INT(I+NMAX),I=1,NF)
FORMAT(2E14.7)
close(2,status='keep')
100 STOP
END
```

-----

```
SUBROUTINE APAGA(NOME,NC)
character*6 NOME
OPEN(3,file=NOME,STATUS='OLD',FORM='FORMATTED')
CLOSE(3,STATUS='DELETE')
111 RETURN
END
```

-----

```
SUBROUTINE ABRE(NOME,NC,LUN)
CHARACTER*6 NOME
OPEN(UNIT=LUN,FILE=NOME,STATUS='NEW',FORM='FORMATTED')
RETURN
END
```

PERFIL 2

```

COMMON XX,YY,SIGMA
  REAL*8 INT(500),DELTET(500),XX(500),YY(500),SIGMA(500),ff,t,cte
character*40 nome
character*2 ne
  INTEGER N
FF=12
WRITE (*,10)
10  FORMAT('$NOME DO ARQUIVO INTENSIDADE X DELTETA:'Ç)
  READ (*,20) NOME
20  FORMAT (A)
  CALL APAGA('G1.DAT',6)
  CALL APAGA('G2.DAT',6)
  CALL APAGA('G3.DAT',6)
  CALL APAGA('G4.DAT',6)
  CALL APAGA('G5.DAT',6)
  CALL APAGA('G6.DAT',6)
  CALL APAGA('G7.DAT',6)
  CALL APAGA('G8.DAT',6)
  WRITE(*,31)
31  FORMAT('$TEMPO DE CONTAGEM:'Ç)
  READ(*,21) T
21  FORMAT(G14.0)
  T=dSQRT(T)
  NE='N'
  WRITE(*,15)
15  FORMAT('$QUER IMPRESSAO DAS TABELAS?AS/NØ:'Ç)
  READ(*,16)NE
16  FORMAT(A1)
  OPEN(1,file=NOME,status='OLD',form='formatted')
  I=1
25  READ(1,41,END=200) DELTET(I),INT(I)
  I=I+1
  GO TO 25
200 CLOSE(UNIT=1)
  N=I-1
40  FORMAT(3E14.6)
41  FORMAT(2E14.6)
  CTE=EXP(1.0E+00)
  DO 210 I=1,N
  XX(I)=DELTET(I)
  YY(I)=INT(I)
210  SIGMA(I)=dSQRT(INT(I))/T
  CONTINUE
  NN=N
  CALL GRAVA('G1.DAT',6,NN)
  write(*,1)
  format(' GRAVANDO G1.DAT')
  DO 211 I=1,N
  XX(I)=DELTET(I)
  YY(I)=DLOG10(INT(I))
211  SIGMA(I)=(dSQRT(INT(I))/T)*(DLOG10(CTE)/INT(I))
  CONTINUE
  NN=N
  CALL GRAVA('G2.DAT',6,NN)
  write(*,2)
  format(' GRAVANDO G2.DAT')
  J=0
  DO 212 I=1,N
  IF(DELTET(I).GT.0.OR.DELTET(I).EQ.0) GO TO 213
  J=J+1

```

```

XX(J)=DLOG(-DELTET(I)*4.84814E-06)
YY(J)=INT(I)
SIGMA(J)=DSQRT(INT(I))/T
CONTINUE
212 NN=J
213 CALL GRAVA('G3.DAT',6,NN)
WRITE(*,3)
FORMAT(' GRAVANDO G3.DAT')
3 J=0
DO 214 I=1,N
IF(DELTET(I).LT.0) GO TO 214
J=J+1
XX(J)=DLOG(DELTET(I)*4.84814E-06)
YY(J)=INT(I)
SIGMA(J)=DSQRT(INT(I))/T
CONTINUE
214 NN=J
CALL GRAVA('G4.DAT',6,NN)
WRITE(*,4)
FORMAT(' GRAVANDO G4.DAT')
4 J=0
DO 215 I=1,N
IF(DELTET(I).GT.0.OR.DELTET(I).EQ.0) GO TO 216
J=J+1
XX(J)=DLOG10(-DELTET(I)*4.84814E-06)
YY(J)=DLOG10(INT(I))
SIGMA(J)=(DSQRT(INT(I))/T)*(DLOG10(CTE)/INT(I))
215 CONTINUE
216 NN=J
CALL GRAVA('G5.DAT',6,NN)
WRITE(*,5)
5 FORMAT(' GRAVANDO G5.DAT')
J=0
DO 217 I=1,N
IF(DELTET(I).LT.0)GO TO 217
J=J+1
XX(J)=DLOG10(DELTET(I)*4.84814E-06)
YY(J)=DLOG10(INT(I))
SIGMA(J)=(DSQRT(INT(I))/T)*(DLOG10(CTE)/INT(I))
217 CONTINUE
NN=J
CALL GRAVA('G6.DAT',6,NN)
WRITE(*,6)
6 FORMAT(' GRAVANDO G6.DAT')
J=0
DO 218 I=1,N
IF(DELTET(I).GT.0.OR.DELTET(I).EQ.0) GO TO 219
J=J+1
XX(J)=1/((-DELTET(I)*4.84814E-06)**2)
YY(J)=INT(I)
SIGMA(J)=DSQRT(INT(I))/T
218 CONTINUE
219 NN=J
CALL GRAVA('G7.DAT',6,NN)
WRITE(*,7)
7 FORMAT(' GRAVANDO G7.DAT')
J=0
DO 220 I=1,N
IF(DELTET(I).LT.0)GO TO 220
J=J+1

```

220

8

79

80

81

82

83

84

85

86

87

75

76

77

```

XX(J)=1/((DELTET(I)*4.84814E-06)**2)
YY(J)=INT(I)
SIGMA(J)=DSQRT(INT(I))/T
CONTINUE
NN=J
CALL GRAVA('G8.DAT',6,NN)
WRITE(*,8)
FORMAT(' GRAVANDO G8.DAT')
K=J
J=N-K
IF(NE.NE.'S'.and.ne.ne.'s')GO TO 99
OPEN(3,file='LP1.LST',status='new',form='formatted')
FORMAT(A1)
FORMAT(1X,'INTENSIDADE X DELTETA=G1')
FORMAT(1X,'LOG INTENSIDADE X DELTETA=G2')
FORMAT(1X,'INTENSIDADE X LN DELTETA (ESQUERDA)=G3')
FORMAT(1X,'LOG INTENSIDADE X LN DELTETA (DIREITA)=G4')
FORMAT(1X,'LOG INTENSIDADE X LOG DELTETA (ESQUERDA)=G5')
FORMAT(1X,'INTENSIDADE X LOG DELTETA (DIREITA)=G6')
FORMAT(1X,'INTENSIDADE X 1/DELTETA**2 (ESQUERDA)=G7')
FORMAT(1X,'INTENSIDADE X 1/DELTETA**2 (DIREITA)=G8')
*4X,'SIGMA Y',5X,'I',/,1X,52(' - '),7X,'X',8X,'I',7X,'Y',8X,'I',
FORMAT(1X,'I*',G14.6,1X,'I',1X,G14.6,1X,'I',1X,G14.6,1X,'I')
FORMAT(1X,52(' - '))
WRITE(3,80)
WRITE(3,75)
CALL ABRE('G1.DAT',6)
WRITE(3,76)(XX(I),YY(I),SIGMA(I),I=1,N)
WRITE(3,77)
WRITE(3,79)FF
WRITE(3,81)
WRITE(3,75)
CALL ABRE('G2.DAT',6)
WRITE(3,76)(XX(I),YY(I),SIGMA(I),I=1,N)
WRITE(3,77)
WRITE(3,79)FF
WRITE(3,82)
WRITE(3,75)
CALL ABRE('G3.DAT',6)
WRITE(3,76)(XX(I),YY(I),SIGMA(I),I=J,1,-1)
WRITE(3,77)
WRITE(3,79)FF
WRITE(3,83)
WRITE(3,75)
CALL ABRE('G4.DAT',6)
WRITE(3,76)(XX(I),YY(I),SIGMA(I),I=1,K)
WRITE(3,77)
WRITE(3,79)FF
WRITE(3,84)
WRITE(3,75)
CALL ABRE('G5.DAT',6)
WRITE(3,76)(XX(I),YY(I),SIGMA(I),I=J,1,-1)
WRITE(3,77)
WRITE(3,79)FF
WRITE(3,85)
WRITE(3,75)
CALL ABRE('G6.DAT',6)
WRITE(3,76)(XX(I),YY(I),SIGMA(I),I=1,K)
WRITE(3,77)

```

```

WRITE(3,79)FF
WRITE(3,86)
WRITE(3,75)
CALL ABRE('G7.DAT',6)
WRITE(3,76)(XX(I),YY(I),SIGMA(I),I=1,J)
WRITE(3,77)
WRITE(3,79)FF
WRITE(3,87)
WRITE(3,75)
CALL ABRE('G8.DAT',6)
WRITE(3,76)(XX(I),YY(I),SIGMA(I),I=K,1,-1)
WRITE(3,77)
CLOSE(3,status='keep')
99  STOP
END
SUBROUTINE APAGA(NOME,NC)
character*6 nome
OPEN(3,file=NOME,status='OLD',form='formatted')
111 CLOSE(3,status='DELETE')
RETURN
END
SUBROUTINE GRAVA(NOME,NC,NN)
COMMON XX,YY,SIGMA
REAL*8 XX(500),YY(500),SIGMA(500)
INTEGER NN
character*6 NOME
40  FORMAT(3E14.6)
OPEN(1,file=NOME,status='new',form='formatted')
DO 222 I=1,NN
WRITE(1,40) XX(I),YY(I),SIGMA(I)
222 CONTINUE
CLOSE(1,status='keep')
RETURN
END
SUBROUTINE ABRE(NOME,NC)
COMMON XX,YY,SIGMA
REAL*8 XX(500),YY(500),SIGMA(500)
character*6 NOME
OPEN(1,file=NOME,status='OLD',form='formatted')
I=1
40  FORMAT(3E14.6)
223 READ(1,40,END=224) XX(I),YY(I),SIGMA(I)
I=I+1
GO TO 223
224 CLOSE(1,status='keep')
RETURN
END

```

# AJUSTE

```

REAL X(600),Y(600),SY(600),XMIN,XMAX,YMIN,YMAX,NN(600)
1,NXMIN,NXMAX,NYMIN,NYMAX,UMIN,UMAX,ESCX,RX1,RX2,A,B,SA,SB
2,PX(2),PY(2),PXX,PYY,XI,XF,X2R,PC,X0,Y0,SX,AREA1,AREA3,AREA4
3,XLIM(2),LIXO
COMMON /AJUST/X,Y,SY,N,PX,PY
INTEGER N,I,VX,XY,C,FUN,NC,T1,T2,T3,ER,NP,TP
1,CX,CY,Q,QQ
BYTE NOME(20),ICHAR,ANOME(20),DC
T1=0
1 WRITE(5,2)
2 FORMAT('$AJUSTE,')
READ(5,3,END=5)C,FUN
3 FORMAT(Q,A2)
IF(C.EQ.0)GO TO 1
IF(FUN.EQ.'DA')GO TO 100
IF(FUN.EQ.'FI')GO TO 5
IF(T1.NE.1)GO TO 111
IF(FUN.EQ.'RG')GO TO 200
IF(FUN.NE.'SX')GO TO 778
CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
DO 777 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 777
X(I)=X(I)+AREA1
777 CONTINUE
GO TO 888
778 IF(FUN.NE.'SY')GO TO 780
CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
DO 779 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 779
Y(I)=Y(I)+AREA1
779 CONTINUE
GO TO 888
780 IF(FUN.NE.'MX')GO TO 782
CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
DO 781 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 781
X(I)=X(I)*AREA1
781 CONTINUE
GO TO 888
782 IF(FUN.NE.'MY')GO TO 784
CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
DO 783 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 783
Y(I)=Y(I)*AREA1
SY(I)=SY(I)*AREA1
783 CONTINUE
GO TO 888
784 IF(FUN.NE.'LX')GO TO 789
CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
DO 785 I=1,N
IF(X(I).GT.0)GO TO 785
GO TO 790
785 CONTINUE
DO 787 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 787
X(I)=ALOG(X(I))
787 CONTINUE
GO TO 888
789 IF(FUN.NE.'LY')GO TO 792
CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)

```

```

DO 788 I=1,N
IF(Y(I).GT.0)GO TO 788
WRITE(5,791)
790 FORMAT(1X,'OPERACAO FORA DO DOMINIO DA FUNCAO')
791 GO TO 888
CONTINUE
788 DO 793 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 793
SY(I)=SY(I)*(1./Y(I))
Y(I)=ALOG(Y(I))
793 CONTINUE
GO TO 888
792 IF(FUN.NE.'EX')GO TO 795
CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
DO 794 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 794
X(I)=EXP(X(I))
794 CONTINUE
GO TO 888
795 IF(FUN.NE.'EY')GO TO 797
CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
DO 796 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 796
Y(I)=EXP(Y(I))
SY(I)=SY(I)*Y(I)
796 CONTINUE
GO TO 888
797 IF(FUN.NE.'RX')GO TO 801
CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
DO 798 I=1,N
IF(X(I).LT.0)GO TO 790
798 CONTINUE
DO 799 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 799
X(I)=SQRT(X(I))
799 CONTINUE
GO TO 888
801 IF(FUN.NE.'RY')GO TO 804
CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
DO 802 I=1,N
IF(Y(I).LT.0)GO TO 790
802 CONTINUE
DO 803 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 803
Y(I)=SQRT(Y(I))
SY(I)=SY(I)*(1./(2.*Y(I)))
803 CONTINUE
GO TO 888
804 IF(FUN.NE.'XN')GO TO 806
CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
TP=IFIX(AREA1)
DO 805 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 805
X(I)=X(I)**TP
805 CONTINUE
GO TO 888
806 IF(FUN.NE.'YN')GO TO 809
CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
TP=IFIX(AREA1)
DO 807 I=1,N

```

```

IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 807
SY(I)=SY(I)*(TP*Y(I)**(TP-1))
Y(I)=Y(I)**TP
CONTINUE
807 GO TO 888
IF(FUN.NE.'IX')GO TO 811
809 CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
DO 810 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 810
X(I)=SIN(X(I))
CONTINUE
810 GO TO 888
IF(FUN.NE.'IY')GO TO 813
811 CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
DO 812 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 812
SY(I)=SY(I)*COS(Y(I))
Y(I)=SIN(Y(I))
812 CONTINUE
GO TO 888
IF(FUN.NE.'CX')GO TO 815
813 CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
DO 814 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 814
X(I)=COS(X(I))
814 CONTINUE
GO TO 888
IF(FUN.NE.'CY')GO TO 817
815 CALL PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
DO 816 I=1,N
IF(X(I).LT.AREA3.OR.X(I).GT.AREA4)GO TO 816
SY(I)=SY(I)*SIN(Y(I))
Y(I)=COS(Y(I))
816 CONTINUE
GO TO 888
817 IF(FUN.NE.'AP')GO TO 825
WRITE(5,818)
818 FORMAT('$COORD. DO PONTO A SER APAGADO (X,Y):')
READ(5,819)AREA3,AREA4
819 FORMAT(2G14.7)
DO 820 I=1,N
AREA1=X(I)-AREA3
IF(AREA1.NE.0)GO TO 820
AREA1=Y(I)-AREA4
IF(AREA1.EQ.0)GO TO 823
820 CONTINUE
WRITE(5,822)
822 FORMAT(1X,'NAO ACHOU O PONTO')
GO TO 1
823 N=N-1
TP=I
DO 824 I=TP,N
X(I)=X(I+1)
Y(I)=Y(I+1)
SY(I)=SY(I+1)
824 CONTINUE
GO TO 888
825 IF(FUN.NE.'ER')GO TO 830
WRITE(5,826)
826 FORMAT(1X,'$TEMPO DE CONTAGEM=')

```

```

      READ(5,827)AREA1
      FORMAT(G14.0)
827  IF(AREA1.GT.0)GO TO 828
      GO TO 790
      DO 829 I=1,N
828  SY(I)=SQRT(Y(I))/SQRT(AREA1)
      CONTINUE
829  GO TO 888
      WRITE(5,4)
830  FORMAT(1X,'COMANDO INEXISTENTE')
4    GO TO 1
100  WRITE(5,10)
10   FORMAT('$DE O NOME DO ARQUIVO DE DADOS:')
      READ(5,11)NC,NOME
11   FORMAT(Q,20A1)
      IF(NC.EQ.0)GO TO 17
      IF(NOME(1).EQ.' ')GO TO 15
      NOME(NC+1)="0"
      CALL ERRSET(29,.TRUE.,.FALSE.,.TRUE.,.FALSE.)
      OPEN(UNIT=1,NAME=NOME,TYPE='OLD',ERR=15,READONLY)
      DO 19 I=1,NC
      ANOME(I)=NOME(I)
19   CONTINUE
      TI=1
      READ(1,14,END=12) (X(I),Y(I),SY(I),I=1,600)
14   FORMAT(3G14.0)
12   N=I-1
      CLOSE(UNIT=1)
888  CALL MINMAX(N,X,XMIN,XMAX)
      CALL MINMAX(N,Y,YMIN,YMAX)
      NXMIN=XMIN
      NXMAX=XMAX
      NYMIN=YMIN
      NYMAX=YMAX
      RX1=X(1)
      RX2=X(N)
      GO TO 1
15   WRITE(5,16)
16   FORMAT(1X,'ARQUIVO INEXISTENTE OU ILEGIVEL')
      GO TO 1
17   IF(TI.EQ.0)GO TO 111
      WRITE(5,18)ANOME
18   FORMAT(1X,'ESTA SENDO USADO O ARQUIVO ',20A1)
      GO TO 1
111  WRITE(5,112)
112  FORMAT(1X,'NAO HA ARQUIVO SENDO USADO')
      GO TO 1
200  CALL ASSIGN(4,'TI:')
295  IF(TI.EQ.0)GO TO 111
      UMIN=XMIN
      UMAX=XMAX
      CALL VIDEO(UMIN,UMAX,YMIN,YMAX,' ',' ',.FALSE.,ER)
210  CALL MOVABS(445,350)
      CALL DCURSR(ICHAR,CX,CY)
      IF(ICHAR.EQ.'D')GO TO 20
      IF(ICHAR.EQ.'E')GO TO 21
      IF(ICHAR.EQ.'V')GO TO 22
      IF(ICHAR.EQ.'I')GO TO 230
      IF(ICHAR.EQ.'S')GO TO 23
      IF(ICHAR.EQ.'<')GO TO 26

```

```

IF(ICHAR.EQ.'>')GO TO 27
IF(ICHAR.EQ.'A')GO TO 28
IF(ICHAR.EQ.'L')GO TO 29
IF(ICHAR.EQ.'R')GO TO 233
IF(ICHAR.EQ.'P')GO TO 250
IF(ICHAR.EQ.'Z')GO TO 300
IF(ICHAR.EQ.'G')GO TO 666
IF(ICHAR.EQ.'C')GO TO 330
CALL LABLV(622,ER,28,'COMANDO DE VIDEO INEXISTENTE')
ER=ER-22
GO TO 210
20 ESCX=890./(UMAX-UMIN)
   NXMAX=VESCXV(CX,UMIN,ESCX)
   CALL LABLV(CX,CY,2,'.D')
   GO TO 210
21 ESCX=890./(UMAX-UMIN)
   NXMIN=VESCXV(CX,UMIN,ESCX)
   CALL LABLV(CX,CY,2,'.E')
   GO TO 210
22 DO 221 I=1,Q
   NN(I)=0.
221 CONTINUE
   Q=0
   DO 220 I=1,N
   IF(X(I).LT.NXMIN.OR.X(I).GT.NXMAX)GO TO 220
   Q=Q+1
   NN(Q)=Y(I)
220 CONTINUE
   IF(Q.EQ.0.OR.Q.EQ.1)GO TO 291
   CALL MINMAX(Q,NN,NYMIN,NYMAX)
   UMIN=NXMIN
   UMAX=NXMAX
   CALL VIDEO(UMIN,UMAX,NYMIN,NYMAX,' ',' ',.FALSE.,ER)
   GO TO 210
23 CALL ERASE
   CALL FINITT(0,780)
   CALL CLOSE(4)
   GO TO 1
230 NXMIN=XMIN
   NXMAX=XMAX
   T2=0
   T3=0
   RX1=0.
   RX2=0.
   GO TO 295
26 ESCX=890./(UMAX-UMIN)
   RX1=VESCXV(CX,UMIN,ESCX)
   CALL LABLV(CX,CY,2,'.<')
   T2=1
   GO TO 210
27 ESCX=890./(UMAX-UMIN)
   RX2=VESCXV(CX,UMIN,ESCX)
   CALL LABLV(CX,CY,2,'.>')
   T3=1
   GO TO 210
28 IF(T2.EQ.0.OR.T3.EQ.0)GO TO 290
   QQ=0
   DO 212 I=1,N
   IF(X(I).LT.RX1.OR.X(I).GT.RX2)GO TO 212
   QQ=QQ+1

```

```

212 CONTINUE
IF(QQ.EQ.0.OR.QQ.EQ.1)GO TO 290
CALL MINQUA(RX1,RX2,A,B,SA,SB,X2R,NP,PC)
PY(1)=A*RX1+B
PY(2)=A*RX2+B
PX(1)=RX1
PX(2)=RX2
DO 1295 I=1,Q
NN(I)=0.
CONTINUE
1295 Q=0
DO 1290 I=1,N
IF(X(I).LT.NXMIN.OR.X(I).GT.NXMAX)GO TO 1290
Q=Q+1
NN(Q)=Y(I)
CONTINUE
1290 IF(Q.EQ.0.OR.Q.EQ.1)GO TO 291
CALL MINMAX(Q,NN,NYMIN,NYMAX)
UMIN=NXMIN
UMAX=NXMAX
CALL VIDEO(UMIN,UMAX,NYMIN,NYMAX,' ',' ',.TRUE.,ER)
CALL MOVABS(10,780)
CALL ANMODE
LIXO=PC*100.
WRITE(5,213)A,SA,X2R,LIXO
213 FORMAT(1X,'COEF:',G14.7,'+-',G14.7,'CHI**2:',G14.7,'% ',F6.2)
GO TO 210
290 CALL LABLV(620,ER,21,'NAO HA RETA A AJUSTAR')
T2=0
T3=0
ER=ER-22
GO TO 210
29 CALL ERASE
CALL MOVABS(0,780)
CALL ANMODE
WRITE(5,240)
240 FORMAT(1X,52(' - '),/,1X,'I',7X,'X',8X,'I',7X,'Y',8X,'I'
1,4X,'SIGMA Y',5X,'I',/,1X,52(' - '))
DO 229 I=1,N
IF(X(I).LT.RX1.OR.X(I).GT.RX2) GOTO 229
WRITE(5,219)DC,X(I),Y(I),SY(I)
219 FORMAT(1X,'I',A1,G14.6,1X,'I',1X,G14.6,1X,'I',1X,G14.6,1X,'I')
DC='*'
229 CONTINUE
WRITE(5,241)
241 FORMAT(1X,52(' - '))
GO TO 210
291 CALL LABLV(622,ER,18,'REGIAO SEM SENTIDO')
ER=ER-22
GO TO 210
233 IF(T2.EQ.0.OR.T3.EQ.0)GO TO 234
CALL ERASE
CALL MOVABS(0,780)
CALL ANMODE
PC=PC*100.
DO 235 I=1,N
IF(X(I).GE.RX1.AND.X(I).LE.RX2)GO TO 236
235 CONTINUE
236 XI=X(I)
XF=X(I+NP-1)

```

```

IF(XI.LT.XF)GO TO 237
XF=X(I)
XI=X(I+NP-1)
237 WRITE(5,239)XI,XF,N,NP,X2R,PC,(NP-2),A,SA,B,SB
239 FORMAT(1X,'RESULTADO PARA Y=AX+B',1,1X,'REGIAO DE AJUSTE'
1,G14.7,' A ',G14.7,1,1X,'DE ',I3,' PONTOS FORAM USADOS',I3
2,1,1X,'CHI**2 REDUZIDO',G14.7,'( ',F6.2,'%)'
3,' COM ',I3,' GRAUS DE LIBERDADE',1,1X,'A=',G14.7,'+-'
4,G14.7,1,1X,'B=',G14.7,'+-',G14.7)
WRITE(5,231)
231 FORMAT('$GRAVA RETA AJUSTADA? NS/N0:')
READ(5,232)C,TP
232 FORMAT(Q,A1)
IF(TP.NE.'S')GO TO 402
WRITE(5,410)
410 FORMAT('$LIMITES DA RETA (XMIN,XMAX)=')
READ(5,411)XLIM(1),XLIM(2)
411 FORMAT(2G14.7)
IF(XLIM(1).EQ.0.AND.XLIM(2).EQ.0)GO TO 412
PX(1)=XLIM(1)
PX(2)=XLIM(2)
PY(1)=A*PX(1)+B
PY(2)=A*PX(2)+B
412 WRITE(5,238)
238 FORMAT('$DE NOME PARA O ARQUIVO:')
400 READ(5,400)NC,NOME
FORMAT(Q,20A1)
NOME(NC+1)="0"
OPEN(UNIT=1,NAME=NOME,DISPOSE='KEEP')
WRITE(1,401)(PX(I),PY(I),I=1,2)
401 FORMAT(2G14.7)
CLOSE(UNIT=1)
402 GO TO 210
250 IF(T2.EQ.0.OR.T3.EQ.0)GO TO 234
DO 251 I=1,N
IF(X(I).GE.RX1.AND.X(I).LE.RX2)GO TO 252
251 CONTINUE
252 XI=X(I)
XF=X(I+NP-1)
IF(X(I).LT.XF)GO TO 253
XF=X(I)
XI=X(I+NP-1)
253 OPEN(UNIT=2,NAME='SY:LP.LST',DISPOSE='PRINT')
WRITE(2,239)XI,XF,N,NP,X2R,PC,(NP-2),A,SA,B,SB
CLOSE(UNIT=2)
GO TO 210
234 CALL LABLV(622,ER,17,'NAO HA RESULTADOS')
ER=ER-22
GO TO 210
300 IF(T2.EQ.0.OR.T3.EQ.0)GO TO 303
X0=-B/A
Y0=B
CALL MOVABS(622,ER)
CALL ANMODE
WRITE(5,301)X0
301 FORMAT('+','X=',G14.7)
ER=ER-22
CALL MOVABS(622,ER)
CALL ANMODE
WRITE(5,302)Y0

```

```

302 FORMAT('+', 'Y=', G14.7)
   ER=ER-22
   GO TO 210
303 CALL LABLV(620,ER,20,'NAO HA RETA AJUSTADA')
   T2=0
   T3=0
   ER=ER-22
   GO TO 210
666 CALL LABLV(CX,CY,21,'DE O NOME DO AROUIVO:')
   READ(5,665)NC,NOME
   NOME(NC+1)="0"
   FORMAT(Q,40A1)
665 OPEN(UNIT=1,NAME=NOME,DISPOSE='KEEP')
   DO 667 I=1,N
   IF(X(I).LT.RX1.OR.X(I).GT.RX2)GO TO 667
   WRITE(1,668)X(I),Y(I),SY(I)
   FORMAT(3G14.7)
668 CONTINUE
667 CLOSE(UNIT=1)
   GO TO 210
330 TP=0
   DO 332 I=1,N
   IF(X(I).LT.RX1.OR.X(I).GT.RX2)GO TO 332
   DO 331 K=I,N-1
   X(K)=X(K+1)
   Y(K)=Y(K+1)
   SY(K)=SY(K+1)
331 CONTINUE
   I=I-1
   N=N-1
332 CONTINUE
   GO TO 22
5 CALL EXIT
END
SUBROUTINE VIDEO(XMIN,XMAX,YMIN,YMAX,TEXTX,TEXTY,HAFUNC,ER)
LOGICAL HAFUNC
REAL X(600),Y(600),SY(600),DYY,ESCX,NXMIN,NXMAX,XMIN,XMAX
1,YMIN,YMAX,PX(2),PY(2)
INTEGER I,N,ER,IXX,IYY
DIMENSION IXX(2),IYY(2)
COMMON /AJUST/X,Y,SY,N,PX,PY
BYTE TEXTX(20),TEXTY(20),TEXT(40)
ER=740
NXMIN=XMIN
NXMAX=XMAX
CALL INITT(4,IER)
IF(IER.NE.0)RETURN
CALL EIXOV(XMIN,XMAX,1,TEXTX,1)
CALL EIXOV(YMIN,YMAX,1,TEXTY,2)
DYY=700./(YMAX-YMIN)
ESCX=890./(XMAX-XMIN)
DO 110 I=1,N
IF(X(I).LT.NXMIN.OR.X(I).GT.NXMAX)GO TO 110
IF(Y(I).LT.YMIN.OR.Y(I).GT.YMAX)GO TO 110
YI=Y(I)
XI=X(I)
IX=IESCXV(XI,XMIN,ESCX)
IY=IESCYV(YI,YMIN,DYY)
IF (IX.LT.130) IX=130
IF (IX.GT.1020) IX=1020

```

IF (IY.LT.65) IY=65  
IF (IY.GT.765) IY=765

DY=SY(I)

IYL=IESCYV(YI-DY,YMIN,DYY)

IYH=IESCYV(YI+DY,YMIN,DYY)

IF(IYH.GT.765)IYH=765

IF(IYL.LT.65)IYL=65

CALL MOVABS(IX-2,IY-2)

CALL DRWREL(4,0)

CALL DRWREL(0,4)

CALL DRWREL(-4,0)

CALL DRWREL(0,-4)

CALL MOVABS(IX-2,IYL)

CALL DRWREL(4,0)

CALL MOVABS(IX,IYL)

CALL DRWABS(IX,IYH)

CALL MOVABS(IX-2,IYH)

CALL DRWREL(4,0)

CONTINUE

110 IF(.NOT.HAFUNC)GO TO 111

DO 63 I=1,2

PXX=PX(I)

PYY=PY(I)

IXX(I)=IESCXV(PXX,XMIN,ESCX)

IYY(I)=IESCYV(PYY,YMIN,DYY)

63 CONTINUE

CALL TSV(2,IXX,IYY)

CALL MOVABS(0,780)

111 RETURN

END

FUNCTION IESCXV(X,XMIN,ESCX)

IESCXV=(X-XMIN)\*ESCX+130.

IF(IESCXV.GT.1020)IESCXV=1020

RETURN

END

FUNCTION IESCYV(Y,YMIN,ESCY)

IESCYV=(Y-YMIN)\*ESCY+65.

RETURN

END

SUBROUTINE EIXDV(ZMIN,ZMAX,N,ITEXT,JXY)

BYTE IBT(10)

DIMENSION ITEXT(1),IB(5),Z(10),IX(5),IY(5),IZZ(50),IAUX(2)

1,IYA(4),IXA(4)

EQUIVALENCE (IBT,IB)

DATA Z/10.,12.,15.,20.,25.,30.,40.,50.,60.,80./

DATA IX/130,1020,1020,130,130/,IY/65,65,765,765,65/

DATA IXA/130,135,1020,1015/,IYA/65,70,765,760/

CALL TSV(5,IX,IY)

DELTA=DELTAZ

IF(DELTA.NE.0)GO TO 31

DELTA=(ZMAX-ZMIN)/4.

IF (DELTA.LE.0.) RETURN

FAK=1.

10 IF (DELTA\*FAK.GE.10..AND.DELTA\*FAK.LT.100.) GOTO 15

IF (DELTA\*FAK.LT.10.) FAK=FAK\*10.

IF (DELTA\*FAK.GE.100.)FAK=FAK/10.

GOTO 10

15 DO 20 I=1,9

IF (DELTA\*FAK.GE.Z(I).AND.DELTA\*FAK.LT.Z(I+1)) GOTO 30

20 CONTINUE

```

30 DELTA=Z(I)/FAK
   IMIN=ZMIN/DELTA
   IF (ZMIN.LT.0.) IMIN=ZMIN/DELTA-.999
   IMAX=ZMAX/DELTA+.999
   IF (ZMAX.LT.0.) IMAX=ZMAX/DELTA
   ZMIN=IMIN*DELTA
   ZMAX=IMAX*DELTA
31 K=(ZMAX-ZMIN)/DELTA + 1
   IF (ZMIN+(K-1)*DELTA.GT.ZMAX)K=K-1
   DO 80 I=1,K
   ZI=ZMIN + (I-1)*DELTA
   IZZ(I)=(ZI-ZMIN)/(ZMAX-ZMIN)*(700.-(JXY-2)*193.) + 130./JXY
   IF (ABS(ZI).GE.100..OR.ABS(ZI).LE.1.E-4)ENCODE(9,1001,IB)ZI
   IF (ABS(ZI).LT.100..AND.ABS(ZI).GT.1.E-4.OR.ZI.EQ.0.)
     1 ENCODE(9,1002,IA)ZI
1002 FORMAT(F9.5)
1001 FORMAT(1PG9.2)
   IAUX(1)=IZZ(I)
   IAUX(2)=IZZ(I)
   GOTO (60,70),JXY
60 NBRA=0
   DO 61 IBR=1,9
   IF (IBT(IBR).EQ.' ')NBRA=NBRA+1
61 LX=IZZ(I)-7*(NBRA+9)
   CALL TSV(2,IAUX,IYA)
   IF (LX.GT.895)LX=895
   CALL LABLV(LX,35,9,IB)
   GOTO 80
70 LY=IZZ(I)-12
   CALL TSV(2,IXA,IAUX)
   CALL LABLV(2,LY,9,IB)
80 CONTINUE
   DO 82 I=1,K
   IAUX(1)=IZZ(I)
   IAUX(2)=IZZ(I)
   IF (JXY.EQ.1)CALL TSV(2,IAUX,IYA(3))
82 IF (JXY.EQ.2)CALL TSV(2,IXA(3),IAUX)
81 GOTO (91,92),JXY
91 NN=577-N*7
   CALL LABLV(NN,5,N,ITEXT)
   GOTO 100
92 IF (ZMIN*ZMAX.GT.0.) GOTO 100
   ZZ=-ZMIN/(ZMAX-ZMIN)*700.+65.
   IAUX(1)=ZZ
   IAUX(2)=ZZ
   IB(1)=130
   IB(2)=1020
   CALL TSV(2,IB,IAUX)
100 CONTINUE
   RETURN
   END
   SUBROUTINE TSV(N,IX,IY)
   DIMENSION IX(1),IY(1)
   CALL MOVABS(IX(1),IY(1))
100 DO 100 I=1,N
   CALL DRWABS(IX(I),IY(I))
   RETURN
   END
   SUBROUTINE LABLV(IX,IY,N,IT)
   BYTE IT(1),NUL

```

```
NUL="0
CALL MOVABS(IX,IY)
CALL ANMODE
WRITE(4,1000)NUL,(IT(I),I=1,N)
FORMAT(81A1)
RETURN
```

```
1000 END
```

```
11 SUBROUTINE MINMAX(N,A,MIN,MAX)
10 REAL A(600),MIN,MAX
INTEGER N,I
MIN=A(1)
DO 10 I=1,N
IF(MIN-A(I))10,10,11
MIN=A(I)
CONTINUE
MAX=A(1)
DO 20 I=1,N
IF(MAX-A(I))21,20,20
MAX=A(I)
CONTINUE
RETURN
END
```

```
1 SUBROUTINE MINQUA(RX1,RX2,A,B,SA,SB,X2R,NP,PC)
COMMON /AJUST/X,Y,SY,N
REAL X(600),Y(600),SY(600),SY2,YSY2,XYSY2,XS2,YS2,X2SY2,D
1,DET,A,B,SA,SB,RX1,RX2,X2,X2R,PC
INTEGER I,N,NP
```

```
X2=0.
NP=0
SY2=0.
YSY2=0.
XYSY2=0.
XS2=0.
X2SY2=0.
DO 10 I=1,N
IF(X(I).LT.RX1.OR.X(I).GT.RX2)GO TO 10
D=SY(I)**2.
IF(D.EQ.0)D=1.
SY2=SY2+1/D
YSY2=YSY2+Y(I)/D
XYSY2=XYSY2+(X(I)*Y(I))/D
XS2=XS2+X(I)/D
X2SY2=X2SY2+X(I)**2/D
10 CONTINUE
DET=(SY2*X2SY2-XS2**2)
A=(-XS2*YSY2+SY2*XYSY2)/DET
B=(X2SY2*YSY2-XS2*XYSY2)/DET
SB=SQRT(X2SY2/DET)
SA=SQRT(SY2/DET)
DO 20 I=1,N
IF(X(I).LT.RX1.OR.X(I).GT.RX2)GO TO 20
IF(SY(I).EQ.0)GO TO 15
X2=((Y(I)-(A*X(I)+B))/SY(I))**2+X2
GO TO 16
15 X2=((Y(I)-(A*X(I)+B))/1.)**2+X2
16 NP=NP+1
20 CONTINUE
X2R=(X2/(NP-2))
PC=PCHI(X2,NP-2)
RETURN
```

```

END
FUNCTION VESCXV(CX,XMIN,ESCX)
REAL*8 VESCXV,XMIN,ESCX
INTEGER CX
VESCXV=(CX-130.)/ESCX+XMIN
RETURN
END
FUNCTION VESCYV(CY,YMIN,ESCY)
REAL*8 VESCYV,YMIN,ESCY
INTEGER CY
VESCYV=(CY-65.)/ESCY+YMIN
RETURN
END
SUBROUTINE PREPAR(FUN,RX1,RX2,AREA1,AREA3,AREA4)
REAL*8 AREA1,AREA3,AREA4,RX1,RX2
INTEGER TP,FUN,C
IF(FUN.EQ.'LX'.OR.FUN.EQ.'LY')GO TO 3
IF(FUN.EQ.'EX'.OR.FUN.EQ.'EY')GO TO 3
IF(FUN.EQ.'RX'.OR.FUN.EQ.'RY')GO TO 3
IF(FUN.EQ.'IX'.OR.FUN.EQ.'IY')GO TO 3
IF(FUN.EQ.'CX'.OR.FUN.EQ.'CY')GO TO 3
WRITE(5,1)FUN
1  FORMAT($,A4,'=')
READ(5,2)AREA1
2  FORMAT(G14.0)
3  WRITE(5,4)
4  FORMAT(1X,'$TOTAL DU PARCIAL (T/P):')
READ(5,5)C,TP
5  FORMAT(Q,A1)
IF(TP.EQ.'T')GO TO 7
IF(TP.EQ.'P')GO TO 8
WRITE(5,6)
6  FORMAT(1X,'COMANDO INEXISTENTE')
GO TO 3
7  AREA3=-1.E+30
AREA4=1.E+30
GO TO 9
8  AREA3=RX1
AREA4=RX2
9  RETURN
END

```

```

FUNCTION PCHI (CHS,NU)
FUNCTION PCHI

```

```

PURPOSE
EVALUATE PROBABILITY FOR EXCEEDING A GIVEN CHI SQUARE

```

```

USAGE
PROB=PCHI(CHS,NU)

```

```

DESCRIPTION OF PARAMETERS
CHS - VALUE OF CHI SQUARED (NON-REDUCED)
NU - NUMBER OF DEGREES OF FREEDOM

```

```

SUBROUTINES AND FUNCTION SUBPROGRAMS REQUIRED
NONE

```

```

DATA A1/8.333333E-2/,A2/3.472222E-3/,A3/-2.681327E-3/,
* A4/-2.294721E-4/,NS/31/

```

```
ANS=NS
ANU=NU
IF(CHS.LE.0..OR.NU.LE.0) GOTO 10
IF (CHS/ANU.GT.5.) GOTO 10
TS=(CHS-ANU)/SQRT(2.*ANU)
IF (ABS(TS).GT.6.) GOTO 10
IF (NU.GT.40) GOTO 11
X=(ANU+2.)/2.
X2=A2/(X*X)
X3=A3/(X**3)
X4=A4/(X**4)
X5=A1/X+X2+X3+X4
GL=(X-.5)*ALOG(X)-X+.9189385+ALOG(1.+X5)
P1=ANU*ALOG(CHS*.5)*.5-CHS*.5-GL
P2=0.
DO 2 I=1,50
  CI=1.
  DO 3 J=1,I
    CI=CI*CHS/(ANU+2.*J)
  P2=P2+CI
  IF (ABS(CI/P2).LE..0001) GOTO 4
CONTINUE
GOTO 10
CONTINUE
P1=P1+ALOG(1.+P2)
PCHI=EXP(P1)
GOTO 20
V=2./(9.*ANU)
X=(CHS/ANU)**.33333-(1.-V)
X=X/SQRT(V)
DIF=X/(ANS-1.)
NS2=NS-2
P1=0.
DO 5 I=1,NS2
  AI=I
  V=DIF*I/1.414214
  P1=P1+EXP(-V*V)*(1.+AMOD(AI,2.))
5 CONTINUE
P1=(2.*P1+1.+EXP(-.5*X*X))*DIF*.1329808
PCHI=P1+.5
GOTO 20
0 CONTINUE
PCHI=1.
00 CONTINUE
PCHI=1.-PCHI
RETURN
END
```

REFERÊNCIAS

1. BEAN, A.R. e NEWMAN, R.C., J.Phys. Chem. Solids 33 (1972) 255-268.
2. BERGHOLZ, W; HUTCHISON, J.L. e BOOKER, G.R., Semiconductor Silicon 1986, eds. H.R. Huff, T. Abe e B. O.Kolbesen, The Electrochemical Society Softbound Ser., Princenton (1986) 874-888.
3. BOURRET, A., XIII Int. Conf. on Defects in Semiconductors, eds. L.C. Kimerling e J.M. Parsey, Jr., Coronado/USA (1984) 129-146.
4. BOURRET, A.; THIBAUT-DESSEAUX, J. e SEIDMANN, D.N., J. Appl. Phys. 55 (1984) 825-836.
5. BRITO FILHO, B.C., Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP (1981).
6. CAPPER, P.; JONES, A. W.; WALLHOUSE, E.J. e WILKES, J.G., J. Appl. Phys. 48 (1977) 1646-1655.
7. CARVALHO, C.A.M., Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP (1985).
8. CLAEYS, C.L., Third Brazilian Workshop on Microelectronics, Campinas/Brasil (1981).
9. CLAEYS, C.L., Semicon/Europe Processing Technology Symposium, Zurique/Suíça (1983).
10. COCHRAN, W., Acta Cryst. 9 (1956) 259-262.
11. DALUDA, Y.N.; EMTSEV, V.V.; KERVALISHVILI, P.D.; PETROV; V.I. e SHMAL'TS, K., Sov. Phys. Semicond. 21 (1987) 778-781.
12. DEDERICHS, P.H., Phys. Rev. B1 (1970) 1306-1317.
13. DEDERICHS, P.H., Phys. Rev. 84 (1971) 1041-1050.
14. DEDERICHS, P.H., J. Phys. F: Metal Phys. 3 (1973) 471-496.
15. de KOCK, A.J.R.; STACY, W.T. e van de WIJGERT, W.M., Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 611-613.

16. de KOCK, A.J.R. e van de WIJGERT, W.M., J. Crystal Growth 49 (1980) 718-734.
17. EHRHART, P., J. Nucl. Mater. 69 & 70 (1978) 200-214.
18. EHRHART, P. e SCHONFELD, B., Phys. Rev. B19 (1979) 3896-3904.
19. EHRHART, P.; TRINKAUS, H. e LARSON, B.C., Phys. Rev. B25 (1982) 834-848.
20. EKSTEIN, H., Phys. Rev. 68 (1945) 120-124.
21. FRUGOLLI, P.A., Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP (1981).
22. FULLER, C.S. e LOGAN, R.A., J. Appl. Phys. 28 (1957) 1427-1436.
23. GAWORZEWSKI, P. e SCHMALZ, K., Phys. Stat. Sol. (a) 55 (1979) 699-707.
24. GOSELE, U. e TAN, T.Y., Defects in Semiconductors II, eds. S. Mahajan e J.W. Corbett (North-Holland Publishing Co., 1983) 153.157.
25. Gregorkievicz, T., van Wezep, D.A., Bekman, H.H.P, Ammerlaan, C.A.J. Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1702-1705.
26. Griffin, J.A., Navarro, H., Weler, J., e Genzel, L. IXV Int. Conf. on Defects in Semiconductors, ed. H.J. van Bardeleben, Paris/França (1986) 997-1002.
27. GRINSHTEIN, P.M.; LAZAREVA, G.V.; ORLOVA, E.V.; SAL'NIK, Z. A. e FISTUL, V.I., Sov. Phys. Semicond. 12 (1978) 68.
28. HAHN, S.; PONCE, F.A.; TILLER, W.A; STOJANOFF, V.; BULLA, D. A. P. e CASTRO, JR. W.E., a ser publicado.
29. HELMREICH, D. e SIRTIL, E., Semiconductor Silicon 1977, eds. H.R. Huff e E. Sirtl, The Electrochemical Society Softbound Ser., Princeton (1977) 626-636.

30. HENRY, P.M.; FARMER, J.W. e MEESE, J.M., Appl. Phys. Lett. 45 (4) (1984) 454-456.
31. HENRY, A.; PAUTRAT, J.L. e SAMINADAYAR K., J. Appl. Phys. 60 (1986) 3192-3195.
32. HOLZLEIN, K.; PENSL, G. e SCHULZ, M., Appl. Phys. A34 (1984) 155.
33. HUANG, K., Proc. R. Soc. A190 (1947) 102-117.
34. INOUE, N.; WADA, K. e OSAKA, J., Semiconductor Silicon 1981, eds. H.R. Huff, R.J. Kriegler e Y. Takeishi, the Electrochemical Society Softbound Ser., Princeton (1981) 282-293.
35. KAISER, W.; FRISCH, H.L. e REISS, H., Phys. Rev. 112 (1958) 1546-1552.
36. KANAMORI, A.; KANAMORI, M., J. Appl. Phys. 50 (1979) 8095-8101.
37. KELLER, W.W., J. Appl. Phys. 55 (1984) 3471-3477.
38. KISHINO, S.; MATSUSHITA, Y. e KANAMORI, M. Appl. Phys. Lett, 35 (1979) 213-215
39. KOLBESEN, B.O., 1ª Simpósio Brasileiro de Microeletrônica, Campinas/Brasil (1981) 537-557.
40. KOLBESEN, B.O. e MUHLBAUER, A., Solid State Electronics, 25 (1982) 759-775.
41. KOLBESEN, B.O., Proceedings of the Second Brazilian School on Semiconductor Physics, eds. J.R. Leite e C.E.T. Golçalves da Silva, São Paulo/Brasil (1985) 847-881.
42. KRIVOGLAZ, M.A., Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals, Plenum, N.Y. (1969).
43. LAL, K. e SINGH, B.P., Solid State Comm. 22 (1977) 71-74.
44. LIAW, H.M., Semiconductor International (1979) 71-82.

45. MATHIOT, D., Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 904-906.
46. NEWMAN, R.C.; OATES, A.S. e LIVINGSTON, F.M., J. Phys. C: Solid State Phys, 16 (1983) L667-L674.
47. OEDER, P. e WAGNER, P. ibidem referência 24 (1983) 171-175.
48. OEHRLEIN, G.S., J. Appl. Phys. 54 (1983) 5453-5455.
49. OEHRLEIN, G.S. e CORBETT, J.W., ibidem referência 24 (1983) 107-123.
50. OURMAZD, A.; SCHROTER, W. e BOURRET, A., J. Appl. Phys, 56 (1984) 1670-1681
51. PAJOT, B., COMPAIN, H., LEROUILLE, J. e CLERJAUD, B. Physica 117 & 118B (1983) 110.
52. PEISL, H., Journal de Physique - C7, nº12 (1976) C7-47.
53. PIMENTEL, C.A., Tese de Doutorado, Instituto de Física da USP (1972).
54. PIMENTEL, C.A., Tese de Livre Docência, Instituto de Física da USP (1983).
55. PIMENTEL, C.A. e CATICHA-ELLIS, S., Separata S- 175/45/75 , Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP (1975).
56. SAMINADAYAR, K.; PAUTRAT, J.L. e LAZRAC, A., ibidem referência 3 (1984) 669-675.
57. SCHAAKE, H.F.; BABER, S.C. e PINIZZOTTO, R.F., ibidem referência 32 (1981) 273-281.
58. SCHEFFLER, M., Suplemento de Acta Crystallographics, A40 (1984).
59. SITNIKOVA, A.A.; SOROKIN, L.M.; TALANIN, I.E.; SHEIKHET, E. G. e FALKEVICH, E.S., Phys. Stat. Sol. 81 (1984) 443-438.
60. SNYDER, L.C. e CORBETT, J.W., ibidem referência 3 (1984) 693-699.

61. SOARES, D.A.W., Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (1980).
62. STOJANOFF, V. e PIMENTEL, C.A., 1<sup>a</sup> Escola Brasileira de Física de Semicondutores; Rev. Bras. Fís. Vol. esp. (1983) 425-430.
63. STOJANOFF, V., Tese de Doutorado, Instituto de Física da USP (1984).
64. STOJANOFF, V.; PIMENTEL, C.A.; BULLA, D.A.; CASTRO, JR., W. E.; HAHN, S.; PONCE, F.A. e TILLER, W.A., XIV Int. Conf. on Defects in Semiconductors, ed. H.J. von Bardeleben, Paris/França (1986).
65. TILLER, W.A.; HAHN, S. e PONCE, F.A., J. Appl. Phys. 59 (1986) 3255-3266.
66. TRINKAUS, H.; ANGEW, Z., Phys. 31 (1971) 229-235.
67. TRINKAUS, H.; Phys. Stat. Sol. B51 (1972) 307-319.
68. TRINKAUS, H.; NATURFORSCH, Z., 28A (1973) 980-994.
69. van WEZEP, D.A.; GREGORKIEWICZ, T.; BEKMAN, H.H.P. Th. e AMMERLAAN, C.A.J., ibidem referência 63 (1986) 1009-1014.
70. WADA, K. e INOUE, N., ibidem referência 2 (1986) 778-789.
71. WALITZKI, H.; RATH, H.J.; REFFLE, J.; PAHLKE, S. e BLATTE, M., ibidem referência 2 (1986) 86-99.