DOUGLAS ANDERSON PEREIRA BULLA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1518
ex. 2
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DO OXIGÊNIO EM SILÍCIO CZOCHRALSKI TIPO-P.

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

SBI-IFUSP
305M810T1518

SÃO PAULO
1988

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DO OXIGÊNIO EM SILÍCIO CZOCHRALSKI TIPO-P.

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

Orientadora :
Prof. Dra. Vivian Stojanoff

SÃO PAULO
1988

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DO OXIGÊNIO EM SILÍCIO CZOCHRALSKI TIPO-P.

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

Orientadora :
Prof. Dra. Vivian Stojanoff

SÃO PAULO
1988

B935e
M
e.1

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

Bulla, Douglas Anderson Pereira
Estudo da precipitação do oxigênio em silício Czochralski tipo p. 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.Oxigênio; 3.Precipitados; 4.Espalhamento difuso de raios-X.

USP/IF/SBI - 53/88

AGRADECIMENTOS

Desejo manifestar meus agradecimentos

– à Dra. Cecilia A. Pimentel pela minha iniciação neste trabalho.

– à Dra. Vivian Stojanoff pela orientação e incentivo na execução deste trabalho e apoio na redação dessa dissertação.

– à Dra. Lia Q. Amaral pelo efetivo apoio administrativo a execussão deste trabalho.

– ao Walter E. Castro Jr. pela ajuda nas medidas e análises dos perfis.

– ao Carlos M. Carvalho pela ajuda na montagem do difratômetro de duplo cristal do Laboratório de Cristalografia do IF–USP e cálculo teórico dos perfis.

– ao Eduardo Macchione pela montagem eletrônica do controlador de passo do difratômetro de duplo cristal do Laboratório de Cristalografia do IF–USP.

– ao Dr. César Cusatis pelo uso do difratômetro de duplo cristal da UF–PR e apoio na execução das medidas.

– ao Irineu Massaro pelo apoio na execução das medidas no laboratório da UF–PR.

– ao Francisco pelo apoio técnico prestado na execução das medidas no laboratório da UF–PR.

– à Véra pelo ótimo trabalho de desbaste e polimento químico das amostras estudadas nesse trabalho.

– aos membros do laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP pelo corte e medidas de resistividade das amostras.

– ao Rubens D. Forcemo pela confecção precisa das peças utilizadas no difratômetro da UF–PR.

– a CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

– e a todos que de alguma forma contribuiram à execussão deste trabalho.

RESUMO

São estudados agregados de defeitos pontuais em monocristais de silício Cz dopados com boro em diferentes concentrações e submetidos a diversos tratamentos térmicos em altas temperaturas. Foram empregados neste estudo a análise do perfil de linha de reflexão de Bragg e espalhamento difuso de raios–X. A análise dos perfis de linha de diversas reflexões (400, 220 e 111) de Bragg e a análise do espalhamento difuso nessas reflexões permitiu a caracterização dos defeitos presentes quanto a dimensão e natureza.

Os defeitos em geral apresentaram campos de deformações da ordem de 1 μm; os planos cristalográficos {220} foram os menos afetados. A natureza dos defeitos predominantes foi típico de intersticial nas reflexões (220), (111), e (400) exceto para reflexão (400) onde para amostras com $C_B \simeq 10^{19} cm^{-3}$ há um predomínio de defeitos tipo vacância. As variações de tamanho e concentração de defeitos, segundo o tratamento térmico das amostras, mostra uma efetiva influência do dopante (boro) na precipitação do oxigênio presente nos cristais.

ABSTRACT

Point defects and their interaction with oxygen in boron doped Czochralski silicon were studied. The Bragg line profile and X–ray scattering of (400), (220) and (111) reflections of lighthy, medium and heavily doped wafers submitted to thermal treatments between 850 and 1200°C for time intervals from 2 to 128h were used in this investigation. The results slow that the long range displacement field of these defects are about 1 μm; the {220} plane is less affected. The predominant defects are interstitial in nature, however, for the (400) reflection of heavy boron doped samples mainley vacancies were observed.

Í N D I C E

Página

I – INTRODUÇÃO 01

II – DEFEITOS EM SILÍCIO 05

II.1 – DEFEITOS INTRÍNSECOS 07
II.2 – IMPUREZAS 08
II.2.1. – IMPUREZAS PROPOSITAIS 09
II.2.2. – IMPUREZAS NÃO PROPOSITAIS 11
II.3. – PRECIPITADOS 14
II.3.1. – DOADORES TÉRMICOS (*450 °C*) 15
II.3.2. – DOADORES NOVOS (*650 °C*) 17
II.3.3. – PRECIPITAÇÕES (*>700 °C*) 18

III – ESPALHAMENTO DIFUSO DE RAIOS–X 22

III.1. – EDRX – DEFEITOS PONTUAIS 24
III.2. – EDRX – AGREGADOS 33

IV – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 38

IV.1. – AMOSTRAS 38

IV.1.1. – CRESCIMENTO 38
IV.1.2. – CARACTERÍSTICAS 40
IV.2 – ARRANJO EXPERIMENTAL 44
IV.2.1 – DIFRATÔMETRO DE DUPLO CRISTAL 44
IV.2.2 – AQUISIÇÃO DE DADOS 58
IV.2.3 – ANÁLISE DE DADOS 64

V – RESULTADOS E DISCUSSÕES 69

V.1 – PERFIL DE LINHA (PL) 69
V.1.1. – INTENSIDADE DE PICO (I_p) 70
V.1.2. – INTENSIDADE MÁXIMA RELATIVA (I_p/I_o) 70
V.1.3. – INTENSIDADE INTEGRADA (II) 71
V.1.4. – LARGURA INTEGRAL (B) 72
V.1.5. – LARGURA A MEIA ALTURA ($\beta_{1/2}$) 73
V.1.6. – RESULTADOS (PL) 75
V.1.7. – DISCUSSÃO (PL) 76
V.1.7.1. – I_p/I_o 77
V.1.7.2. – II 81
V.1.7.3. – B 85
V.1.7.4. – $\beta_{1/2}$ 89

V.2 – ESPALHAMENTO DIFUSO DE RAIOS–X (EDRX) 93
V.2.1. – PARÂMETROS DE TAMANHO DOS DEFEITOS 93
V.2.1.1. – DETERMINAÇÃO DO D_{cr} 94
V.2.1.2. – DETERMINAÇÃO DO R_o 97
V.2.2. – NATUREZA DOS DEFEITOS 100

V.2.3. – RESULTADOS (EDRX) 104
V.2.4. – DISCUSSÃO (EDRX) 105
V.2.4.1. – R_o 105
V.2.4.2. – D_{dr} 108
V.2.4.3. – NATUREZA DOS DEFEITOS 112
V.2.5. – CARACTERIZAÇÃO DE DEF. POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM) 114
V.2.6. – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS PL, EDRX e TEM 115

VI – CONCLUSÕES 119

BIBLIOGRAFIA 121

I - INTRODUÇÃO

O Silício é o material básico mais importante atualmente na indústria eletrônica. Devido ao grande avanço na miniaturização e sofisticação de dispositivos eletrônicos, faz–se necessário o uso de silício monocristalino de altíssima qualidade, com maior perfeição no controle e caracterização de suas propriedades físicas. A fabricação de silício monocristalino hoje, dominada pela técnica de crescimento Czochralski, é capaz de crescer monocristais com altíssima pureza e com grande homogeneidade na distribuição de dopantes.

Durante o processamento do silício monocristalino, na fabricação dos circuitos integrados, os "poucos" defeitos ainda existentes e os dopantes podem interagir, devido ao consequente gradiente térmico imposto pelos processos de fabricação. Desta interação podem ocorrer fenômenos que influenciam beneficamente os dispositivos construidos, ou podem ocorrer efeitos deletérios aos dispositivos. Uma das principais barreiras encontradas atualmente para a miniaturização e aperfeiçoamentos dos circuitos integrados, é a falta de parâmetros para controle dos defeitos gerados na própria fabricação dos circuitos.

A necessidade de melhor controle destes efeitos, têm forçado um grande desenvolvimento no emprego das diversas técnicas de caracterização. Atualmente inúmeras técnicas, como Resistividade Elétrica, Microscopia Eletrônica, Absorção, etc, são utilizadas neste controle. Porém, apesar de todas as técnicas disponíveis, os fenômenos que ocorrem durante o processamento de microcircuitos ainda não foram totalmente compreendidos, ficando ainda em aberto certos aspéctos fenomenológicos e propostas teóricas de difícil verificação, como a cinética da precipitação do oxigênio.

No estudo do fenômeno da precipitação de defeitos pontuais, têm prestado grande auxílio as técnicas de Microscopia Eletrônica e as de raios–X. A difração de raios–X teve sua origem no início deste século, mostrando–se muito eficiente como técnica experimental no estudo de estruturas periódicas (cristais). Com o desenvolvimento desta técnica já era possível na metade deste século o estudo da natureza, distribuição e forma de defeitos presentes em cristais. Seguindo esta evolução, hoje o quadro de atuação desta técnica encontra–se bem diversificada nas ciências físicas e biológicas.

Das Técnicas de raios–X existentes para estudo de defeitos, destacam–se, a Topografia de Raios–X, Espalhamento em Baixo Ângulo, Perfil de Linha de Reflexão de Bragg, Espalhamento Difuso de Raios–X próximo aos picos de Bragg, Diagramas Pseudo–Kossel, Difração Rasante, etc.

Estudos teóricos envolvendo a interação de Raios–X com cristais imperfeitos teve sua origem em trabalhos de Zachariasen, 1945, Eckstein, 1945, e Huang, 1947, sendo desenvolvido posteriormente para cristais contendo defeitos pontuais e seus agregados nos trabalhos de Cochran e Kartha, 1956(a,b), Borie, 1959, Krivoglaz e col., 1969. Uma revizão desta teoria (EDRX), aplicada ao estudo de defeitos pontuais e seus agregados, pode ser encontrada no trabalho de Dederichs, 1973.

O espalhamento difuso de raios–X próximo a reflexão de Bragg, sob certas condições experimentais, de alta resolução, pode fornecer informações quanto a natureza, dimensões e a posição na rede dos defeitos ou agregados (Dederichs, 1973).

Do ponto de vista experimental, o EDRX teve grande desenvolvimento a partir da década de setenta, destacando–se os trabalhos Lal e col, 1977/80, Patel, 1975, Ehrhart, 1978, Peisl, 1974/76 e Larson e

col, 1981.

A presença de microdefeitos em monocristais também afetam o Perfil de Linha (PL) da reflexão de Bragg. Utilizado inicialmente para estudo qualitativo de defeitos em policristais, onde seus parâmetros geométricos estão relacionados com parametros físicos do cristal (Warren, 1969), o PL tem–se mostrado sensível também a presença de defeitos nos monocristais. Sua aplicação ao estudo de defeitos em monocristais restringe–se a casos específicos, não existindo ainda uma teoria que explique todas as alterações do perfil devido a tipos genéricos de defeitos (Pimentel, 1983). Exemplos deste tipo de análise utilizados em estudos de monocristais podem ser vistos em trabalhos de Pimentel e Caticha–Ellis, 1975, Pimentel, 1983, Pimentel e Brito Filho, 1983 e Stojanoff, 1984.

As condições experimentais necessárias ao estudo do PL e EDRX em monocristais exigem equipamentos que forneçam resolução angular da ordem de segundos de arco e feixe de raios–X altamente monocromatizado. Estas condições podem ser satisfeitas por difratômetros de cristal duplo ou de mais cristais (Lal e Singh, 1977, Pimentel, 1983 e Stojanoff, 1984). No caso deste trabalho serão utilizados difratômetros de duplo cristal.

O objetivo geral deste trabalho é contribuir ao estudo da cinética da precipitação do oxigênio em monocristais de silício, utilizando–se técnicas de PL e EDRX. Em específico, procurou–se caracterizar o tamanho, concentração e natureza dos defeitos em silício Czochralski, dopados com boro a várias concentrações e posteriormente submetidos a diversos tratamentos térmicos em altas temperaturas. Neste trabalho procurou–se dar maior ênfase a qualidade da análise dos dados, provenientes dos difratômetro, através de maior automação dos processos de cálculos e gráficos.

Quanto ao desenvolvimento deste trabalho, no capítulo II é apresentado uma breve revisão sobre defeitos em monocristais de silício. A teoria cinemática do espalhamento difuso de raios–X próximo às reflexões de Bragg, é exposta no item III. A descrição das amostras estudadas e os arranjos experimentais são apresentados no item IV, junto com a análise dos dados. No item V são apresentados os resultados do perfil de linha e espalhamento difuso, após breve descrição de cada parâmetro. Em seguida é feita uma discussão sobre estes parâmetros e posteriormente comparados com dados de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) fornecidos pela Siltec Silicon Co.. E finalmente no item V são apresentadas as principais conclusões deste trabalho.

II - DEFEITOS EM SILÍCIO

Dentre os materiais semicondutores empregados atualmente na indústria eletrônica o silício é o material básico mais importante, sendo os circuitos integrados os maiores consumidores deste material.

Os circuitos integrados requerem em sua construção monocristais de silício de alta qualidade e grande diâmetro, que atualmente são crescidos por duas técnicas diferentes, o método Czochralski (CZ) e o método de Fuzão–Zonal (FZ).

O método CZ em geral é mais facilmente aplicado à produção em escala. Ele supera o método FZ em muitos aspectos e é responsável por cerca de 95% do substrato de silício utilizado na produção de circuitos com integração em grande escala ("LSI") e muito grande escala ("VLSI") (Kolbesen, 1985).

A diferença de concentração de oxigênio intersticial (O_i) no silício Cz ($C_{O_i} = 0.5–2.0 \times 10^{18} cm^{-3}$) comparada ao silício FZ ($C_{O_i} = 0.5–50 \times 10^{15} cm^{-3}$) é a razão principal na distinção das propriedades e comportamentos do silício CZ e FZ. A alta concentração de Oi no Si CZ resulta em um aumento na resistência dos substratos CZ a deformações plásticas ("warpage") durante o processamento de dispositivos, quando comparados aos substratos FZ. Outro efeito benéfico do oxigênio é o "gettering" intrínseco. Este efeito é baseado na formação de precipitados de oxigênio em silício com alta concentração de Oi (Claeys, 1981), quando este é submetido a certos tratamentos térmicos. Estes precipitados de oxigênio e os defeitos causados no cristal por eles agem como um escoadouro ("sinks") para impurezas metálicas (Kolbesen, 1985). Por outro lado, o silício FZ apresenta baixa concentração de impurezas e defeitos e

alta resistividade (>50 $\Omega \cdot cm$). Por sua alta resistividade este material FZ é geralmente empregado em dispositivos que trabalhem a alta voltagem (>1000V) (Kolbesen, 1985)

Os defeitos presentes em monocristais de silício crescidos atualmente por CZ ou FZ geralmente provém de três fontes: defeitos intrínsecos (microdefeitos e impurezas) característicos das condições de crescimento, dopantes introduzidos propositalmente e precipitados, defeitos gerados por tratamento térmico do cristal. Estes defeitos, que geralmente são elétricamente ativos, quando situados em regiões ativas do dipositivo podem influir em seu desempenho, sendo portanto importante sua caracterização e controle.

A fim de obter–se melhor reprodutibilidade do silício após o crescimento ou mesmo processado em dispositivos são necessárias extensivas caracterizações para controle de todos os parâmetros relevantes do material. Isto deu grande impulso ao desenvolvimento de novos métodos de caracterização em auxílio aos métodos já existentes e empregados nos últimos anos.

Os métodos experimentais mais empregados atualmente na caracterização de materiais semicondutores, em particular o silício, podem ser classificados em três grupos de acordo com as propriedades do material que são analisadas: *estrutural*, *química* e *elétrica*. Na análise *estrutural* destacam–se: Ataque Químico Preferencial, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Topografia de Raios X e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). Na análise *química* destacam–se: Espectroscopia de Absorção de Infravermelho (IR), Ativação de Neutrons (NA), Microscopia Eletrônica Analítica e Espectroscopia de Eletron Auger. Na análise *elétrica* destacam–se: Espectroscopia de Transiente de Nível Profundo (DLTS), Microscopia Eletrônica de varredura (SEM) em modo EBIC (corrente

induzida por feixe eletrônico), Efeito Hall e Fotoluminescência.

Entretanto, os métodos mencionados acima não são capazes de detectar tensões internas pequenas (alcance menor que 10μm) (Kolbesen, 1985), além das tensões produzidas por defeitos pontuais e seus agregados serem fracas para produzir apreciáveis contrastes de extinção em topografias de raios–X. Na rede cristalina, um parâmetro de grande influência na cinética de precipitação de impurezas e formação de defeitos, relevantes a performace de dispositivos semicondutores (Schneider, 1987).

A topografia de raios–X é sensível a tensões internas, mas limita–se a regiões maiores que 10 μm; outro método, não tão convencional, mas com sensibilidade da ordem de dezenas de angstrons é o método de espalhamento difuso de raios–X (EDRX). Este método (EDRX) será usado neste trabalho, no capítulo III é mostrado seu desenvolvimento segundo a teoria cinemática de raios–X.

II.1. – DEFEITOS INTRÍNSECOS

Atualmente em monocristais Cz e Fz, em particular os com diâmetros maiores que 50 mm, são crescidos livres de deslocações ou discordâncias e defeitos macroscópicos. Contudo, eles ainda contém algumas imperfeições microscópicas. Estas são criadas por defeitos atômicos pontuais, vacâncias, auto–intersticiais, impurezas residuais (tais como o O, C, e alguns metais de transição), e impurezas propositais (B, P, Sb, etc).

Durante o resfriamento do cristal no processo de crescimento, os defeitos atômicos e pontuais que antes estavam em equilíbrio termodinâmico agora excedem o limite de solubilidade. A fim de reduzir a energia livre

do sistema, ocorre então a aglomeração destes defeitos pontuais.

Três tipos básicos (A, B e C) de microdefeitos (distribuídos em espirais) foram identificados no silício CZ: O tipo–A apresenta–se como anéis de deslocações de tipo intersticial (de impurezas) nos planos cristalográficos {110} e {111}, com diâmetro aproximado de 20 μm. O tipo–B apresenta–se como "plaquetas" de faces quadradas e "rombóide" quando projetadas em planos {111}, composta de átomos de impurezas residuais, com diâmetro entre 15–50 nm a uma concentração de 10^{10} cm^{-3}. Estes defeitos (A e B) criam tensões compressivas no cristal (Sitnikova, 1986). Quanto a natureza do defeito tipo–C pouco se conhece até o momento, nos modelos propostos, há grande tendência a considerá–los como aglomerado preferencial de vacâncias (Kolbesen, 1985).

A formação destes microdefeitos (A, B e C) dependem diretamente das condições de crescimento do cristal, tais como, velocidade de subida da semente, taxa de resfriamento e tipo de dopante do cristal.

II.2. – IMPUREZAS

As impurezas presentes em monocristais de silício são introduzidas no material durante seu crescimento e processamento. Estas impurezas podem ser classificadas em dois grupos: as impurezas propositalmente introduzidas (dopantes) e as não propositais (inerentes aos métodos de crescimento e processamento).

Dentre as impurezas introduzidas não propositalmente destacam–se o oxigênio e o carbono que são característicos dos métodos de crescimento, e

as impurezas metálicas, que geralmente são introduzidas em quantidades apreciáveis durante o processamento do cristal de silício em dispositivos eletrônicos.

O oxigênio é a principal impureza não proposital, presente em Si(CZ), sua presença pode direta ou indiretamente afetar as propriedades elétricas de dispositivos eletrônicos. Por outro lado, um controlado tratamento térmico do silício, conhecido como "gettering", pode limpar regiões do material por segregação ou precipitação em deslocações de impurezas metálicas e átomos de oxigênio.(Bourret e col., 1983).

II.2.1. - IMPUREZAS PROPOSITAIS

Entre as impurezas introduzidas propositalmente , destacam–se as elétricamente ativas (boro, alumínio, gálio, arsênio, fósforo, antimônio, etc), que conferem ao cristal de silício suas propriedades doadoras ou aceitadoras.

A introdução de dopantes no silício CZ pode ser feita a partir do material policristalino inicial ou adicionando–o diretamente ao silício fundido ("melt")(temperatura de fusão do Si $\simeq$ 1420°C).

A incorporação de impurezas em um cristal crescido a partir do "melt" é controlada por segregação e pode ser descrita pela teoria de Burton, Prim e Slichter (Kolbesen, 1985). O coeficiente de segregação (ou distribuição) efetivo (k) é dado por:

$$k = \frac{Cs}{Cl} \qquad (II.1)$$

onde Cs e Cl são as concentrações de dopantes na fase sólida e líquida

respectivamente. A distribuição axial de dopantes em silício CZ, assumindo uma mistura homogênea do dopante no "melt" é dado por (Kolbesen,1985)

$$Cs = k \cdot C_{li} \cdot (1-g)^{k-1} \qquad \text{(II.2)}$$

onde C_{li} é a concentração inicial de dopante no "melt" e g a fração solidificada do "melt". Desvios nesta equação são observados no caso de dopantes voláteis, tais como (P, As, Sb e In).

O melhoramento na uniformidade de distribuição axial e radial de dopantes ainda é um dos grandes objetivos dos cristais crescidos com grande diâmetro, e particularmente dos cristais CZ provenientes de "melts" volumosos (Kolbesen, 1985)

De especial interesse para este trabalho são as características do silício dopado por boro, uma vez que as amostras aqui estudadas são dopadas com boro. A seguir trataremos este assunto em mais detalhes.

O boro é introduzido no Si(CZ) no "melt" durante o crescimento do cristal. Após o crescimento estes átomos de boro ocupam preferencialmente posições substitucionais na rede do silício (Queisser, 1961)

Para cristais CZ típicos a concentração de boro aumenta da região próxima à semente para o final do lingote, cerca de 25%, ($k \simeq 0.8$). A variação de concentração radial para o boro não foi observada (Kolbesen,1985)

Em estudos feitos por Queisser, 1961, com célula solar comercial, que consistia de uma fina camada, altamente dopada com boro difundido em material base de silício tipo–n, observou–se a presença de tensões ("stress") devido a redução do parâmetro da rede do silício, ocasionada pela altíssima concentração de boro (átomos pequenos(raio covalente $\simeq 0.88$ Å) comparados

com o do silício (raio covalente $\simeq$ 1.17 Å)). Também foi observado neste material a evidência de deslocações em direções (110) da rede cristalina.

Corbett, 1983 estudando a influência de dopantes em cristais de silício chegou aos seguintes resultados:

– alta concentração de aceitadores (B, Al e Ga) aumenta a taxa de formação e a máxima concentração de doadores.

– a presença de grandes concentrações de dopantes tipo–n não afeta o máximo da concentração de doadores alcançado após tratamento térmico.

II.2.2. – IMPUREZAS NÃO PROPOSITAIS

O oxigênio e o carbono são as impurezas não propositais de maior interesse na pesquisa em monocristais de silício, por suas altas concentrações e características elétricas após tratamentos térmicos.

Em cristais de silício crescidos pelo método CZ o oxigênio e o carbono, provém principalmente do cadinho de quartzo (SiO_2) e dos aquecedores de grafite utilizados neste método de crescimento. A superfície do cadinho que está em contato com silício fundido ("melt") é gradualmente dissolvido no "melt" pela reação:

$$SiO_2(\text{cadinho}) + Si(\text{melt}) \rightleftharpoons 2SiO \qquad \text{(II.3)}$$

Junto a este fato, os aquecedores de grafite reagem com o oxigênio que está sempre presente (evaporado do "melt") no ambiente (Ar ou He) em concentrações de vários "ppm". A reação resultante produz CO e CO_2

também dissolvido no "melt", explicando assim a presença do carbono em cristais de silício CZ. A máxima solubilidade do oxigênio no silício é atingida no ponto de fusão e é de aproximadamente 2.0×10^{18} át/cm^3. Após o crescimento, o oxigênio ocupa preferencialmente sítios intersticiais da rede do silício, e tem configuração de ligação Si–O–Si ou Si_2O, localizada preferencialmente na direção do eixo <111> (Oehrlein e Corbett, 1983). Contudo, se o cristal for submetido a tratamentos térmicos o oxigênio pode se rearranjar na rede do silício e formar outras ligações tipo SiO_x, o que pode alterar as propriedades elétricas e estruturais do material.

O oxigênio em cristais de silício tem também um desempenho benéfico na tecnologia de fabricação de circuitos em VLSI, através do "gettering" interno bem como por meio de aumento da resistência a deformação plástica do silício. (Kim, 1986).

Ao contrário do oxigênio, o carbono ocupa sítios preferencialmente substitucionais na rede do silício. A máxima solubilidade do carbono no silício é aproximadamente 5×10^{17}at/cm^3. Devido ao seu pequeno coeficiente de segregação ($k \simeq 0.0058$) o carbono não é distribuído uniformemente em micro e macro escala ao longo do eixo e diâmetro do cristal. A ligação covalente do carbono com o silício pode ser alterada apenas por tratamento térmico. O carbono incorporado na rede do silício torna–se um centro nucleador de micro–defeitos durante o resfriamento do lingote, e também influencia a precipitação do oxigênio durante tratamentos térmicos (Kolbesen, 1985). O carbono em cristais de silício é elétricamente inativo (Liaw, 1979).

A distribuição do oxigênio e do carbono no cristal após o crescimento não é uniforme. Axialmente a maior concentração de oxigênio é próximo a semente, enquanto a maior concentração de carbono é observada no final do lingote. Radialmente a máxima concentração de

oxigênio é observada em duas situações: próxima a semente, o máximo é no centro; e próximo ao fim do lingote, o máximo é observado nas bordas. O carbono apresenta distibuição radial reversa à distribuição do oxigênio.

Estas concentrações (padrão) mencionadas acima, variam segundo os parâmetros de crescimento do cristal, com: velocidade de subida da semente, taxa de rotação do cadinho e cristal, pressão do ambiente de crescimento, etc..

Atualmente os cristais de Si crescidos pelo método CZ têm concentração padrão de oxigênio e carbono da ordem de 10^{18} e 10^{17} at/cm^3 respectivamente. O método padrão mais usado na indústria de semicondutores para medir estas quantidade (oxigênio e carbono) é a espectroscopia de infravermelho (Liaw, 1979).

As impurezas metálicas têm papel fundamental na performace de dispositivos eletrônicos semicondutores, principalmente metais de transição como o ferro, o cromo a platina, etc.

A origem destas impurezas nos cristais de silício remontam ao silício policristalino de partida, no caso CZ, no qual são encontradas quantidades pequenas, mas suficiente para serem detectadas por ressonância paramagnética eletrônica (EPR), e aos processos de manufatura de circuitos integrados, nos quais estes metais de transição são introduzidos por difusão.

Metais de transição criam níveis de energias profundos no "gap" do silício e podem alterar as características elétricas dos dispositivos. A importância tecnológica de remover estes metais de áreas ativas dos dispositivos, tem estimulado intensas pesquisas em várias técnicas de "gettering". O "gettering" intrínseco, através da precipitação de oxigênio, produz resultados significantes, mas seus mecanismos ainda não são bem compreendidos (Colas e col., 1986).

II.3. – PRECIPITADOS

Quando presente em supersaturação, o oxigênio dissolvido intersticialmente no silício pode precipitar. Tratamentos térmicos em temperaturas maiores que 300°C disparam esta precipitação, ocorrendo a formação de pequenos agregados que tem sido identificados na forma de óxido (SiO_x). Devido a expansão do volume relacionado a formação de precipitados de óxidos de silício, ($V_{SiO_2} = 2V_{Si}$) (Ponce e col., 1983) tensões mecânicas são criadas, que podem levar a ejeção de Si Intersticiais, para diminuir as tensões na rede. Estes auto–intersticiais por sua vez podem aglomerar–se como falhas de empilhamento tipo intersticiais nas vizinhanças do precipitado central (Patel, 1977).

A influência da espécie de dopante (B, P, Sb,...) e respectivas concentrações, no crescimento de precipitados óxidos, foi estudado usando microscopia eletrônica de transmissão (Matsumoto, 1985). Verificou–se que o crescimento do precipitado é suprimido em Si altamente dopado com boro quando comparado com Si levemente dopado com boro. Isto pode indicar a geração em excesso de Si intersticial em Si:B altamente dopado.

A precipitação do carbono em cristais de silício, em decorrencia de tratamentos térmicos, ainda não é bem compreendida (Kolbesen, 1985). A incorporação de carbono em sítios substitucionais na rede do silício acarreta uma contração da rede, resultante da forte ligação covalente entre o silício (raio covalente $\simeq$ 0.117Å) e o carbono (raio covalente $\simeq$ 0.077Å). A formação de precipitados, tipo carbeto de silício, ocupa somente metade do volume do silício (ao contrário dos precipitados de oxigênio tipo SiO_2 que ocupam duas vezes um volume do silício), é muito provável que a tensão produzida pela aglomeração do carbono seja compensada pela incorporação

de átomos de silício intersticiais no aglomerado ou próximo dele. Em Si CZ também ocorre a precipitação do oxigênio, o qual cria excessos de Si intersticiais. Deste modo é facilitada a precipitação simultânea do carbono e oxigênio. A existência de complexos carbono–oxigênio foi identificada por espectroscopia IR (Newman, 1965). Estes complexos são formados por um átomo de carbono substitucional com um ou dois átomos de oxigênio intersticial. A presença de carbono no material inibe a formação de doadores térmicos em 450°C, mas promove a criação de doadores em 650°C.

Quando o silício Cz é submetido a tratamentos térmicos em temperaturas moderadas são criados centros doadores (doadores térmicos), resultante do fenômeno de agregação de oxigênio. O controle sobre os doadores térmicos é um problema de grande importância para a manufatura de dispositivos eletrônicos. Existem dois regimes de formação de doadores: Os chamados "*velhos*" ou doadores térmicos são formados entre 300–500°C, e os chamados "*novos*" doadores térmicos que são criados entre 550–800°C (Kolbesen, 1985).

II.3.1. – DOADORES TÉRMICOS (450°C)

Os primeiros trabalhos sobre *doadores térmicos* datam do início da década de cinquenta, mas ainda é um tópico de extensivas investigações. Os seguintes fatos experimentais estão bem estabelecidos (Kolbesen, 1985):

1) A taxa inicial de formação de *doadores térmicos* é proporcional a quarta ordem da concentração de O_i. Ela é máxima em T=450°C, alcançando 10^{10} $cm^{-3}seg^{-1}$.

2) A máxima concentração de *doadores térmicos* é proporcional a terceira ordem de O_i. A máxima concentração observada está em torno de $10^{16}cm^{-3}$.

3) A concentração de *doadores térmicos* depende da duração do tratamento térmico.

4) Somente O_i ou oxigênio contidos em pequenos aglomerados participam na formação dos *doadores térmicos* ao passo que o oxigênio consumido em grandes precipitados não participa.

5) Apresentam níveis de energias entre 0.05–0.12 eV abaixo da banda de condução.

6) *Doadores térmicos* podem ser destruídos por recozimento em $T>550^{\circ}C$.

7) Alta concentração de carbono ($\geq 1\times10^{17}cm^{-3}$) suprime a formação dos *dosdores térmicos* (Kolbesen, 1985)

Muitos modelos têm sido propostos para explicar o comportamento e propriedades dos *doadores térmicos.* Ourmazd e col. (1984), propuseram um modelo que relaciona a atividade doadora a um silício intersticial que situa–se no centro de um "cluster" de cinco ou mais átomos de oxigênio. Neste modelo a atividade doadora é perdida com a ejeção deste silício intersticial ocasionando na rede do silício "stress" de relaxação. O modelo proposto está de acordo com os dados experimentais conhecidos até o momento (Kolbesen, 1985).

Em estudos teóricos dos mecanismos envolvendo a formação dos *doadores térmicos*, Batavin e col.,(1985), propos a seguinte hipótese, que é suportada por dados experimentais: centros doadores aparecem como resultado da precipitação do excesso de oxigênio e distribuição preferencial de átomos de O em sítios da rede próximos a partículas de SiO_2. As

partículas resultantes da fase SiO_2 difere muito da matriz do silício com respeito ao volume molecular ($V_{SiO_2}/V_{Si}=2$). Contudo, uma região rica em excesso de Si intersticiais é formada próximo às regiões de crescimento das partículas de SiO_2. O aumento local da deformação elástica da rede é então parcialmente compensada pela distribuição preferencial de átomos de O (raio covalente menor que o do Si) em sítios da rede. O fator dominante na formação dos doadores térmicos é a geração de partículas SiO_2. (Batavin e col., 1985)

II.3.2. – DOADORES NOVOS. (650°C)

Os *doadores novos* foram identificados em 1979 (Kanamori e col., 1979). Sua cinética de formação e propriedades elétricas diferem distintamente dos *doadores térmicos* (Oehrlein e col., 1983). As diferenças mais evidentes são:

1) A taxa de formação e aniquilamento dos *doadores novos* são muito menores que para os *doadores térmicos*, ela é máxima em T=650°C. Eles dependem fortemente do O_i e da concentração de carbono substitucional. A máxima concentração de *doadores novos* está em torno de $10^{16}cm^{-3}$.

2) O pré–recozimento em temperaturas de 450–550°C aumenta drásticamente a formação de *doadores novos*.

3) Apresentam níveis de energia entre 0.03–0.12 eV abaixo da banda de condução.

4) Pré recozimento em temperaturas de 450–500°C aumenta a formação de *doadores novos* e temperaturas entre 800–1050°C reduz

a formação em 650°C.

5) *Doadores novos* são destruídos por recozimentos em T≥1000°C

A configuração dos *doadores novos* não é conhecida até o presente. é assumido que o *doadores novos* contém muito mais átomos de oxigênio que os *doadores térmicos*, e apresentam–se como um precipitado com interface incoerente. O carbono parece ter um importante papel como centro nucleador de *doadores novos.* (Kolbesen, 1985)

II.3.3. – PRECIPITAÇÕES (> 700°C)

O fenômeno da precipitação que ocorre em tratamentos térmicos em temperaturas moderadas (650–850°C) e altas (>850°C) está sendo muito estudado (Bourret, 1985, Hahn e col., 1983, Kolbesen, 1985, Oehrlein e Corbett, 1983). O grande interesse dispensado atualmente a estas faixas de temperaturas é justificado pela necessidade de se conhecer melhor o fenômeno de "gettering" intrínseco, o qual é mais evidente em altas temperaturas.

A morfologia destes precipitados em suas diferentes fases está sendo desvendada principalmente por microscopia eletrônica de alta resolução (HREM). Segundo Bourret (Bourret, 1985), em silício CZ estas fases podem ser descritas em três faixas de temperaturas:

i) Entre 600–700°C, dois tipos de precipitados são observados.

a) "Coesite" de fase cristalina, apresenta–se na forma de grandes faixas ao longo da direção <011>, contendo cerca de 20% do oxigênio precipitado.

b) "Coesite" de fase amorfa, contendo o restante 80% do oxigênio precipitado, são numerosos e pequenos (<1.5nm), similares a pequenos "plateletes" de SiO_x amorfo.

Ambos tipos de defeitos coexistem em silício CZ contendo "pouco" carbono. Estes defeitos induzem tensões na rede do silício, que são parcialmente relaxadas pela emissão de silício intersticial, que formam longos dipolos de deslocações, alinhados com os defeitos do tipo faixa.

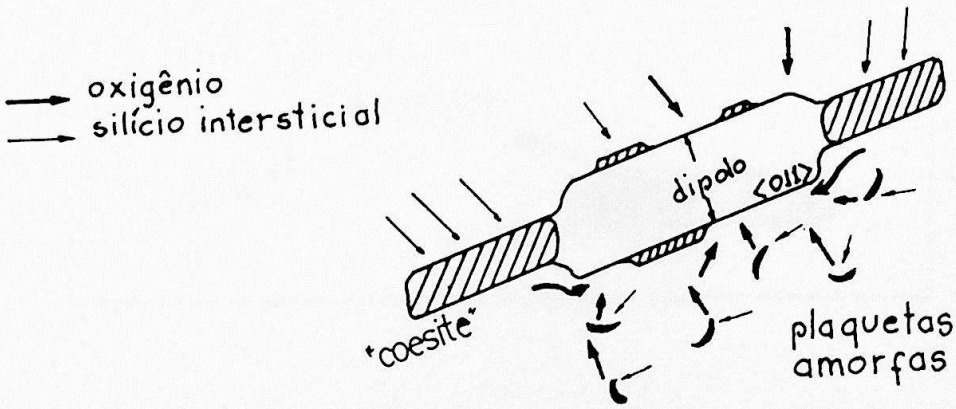


Figura II.1: Esquema geral do fenômeno da precipitação em 650°C indicando os fluxos de átomos de oxigênio e silício intersticial. (adaptado de Bourret, 1983)

ii) Entre 700–900°C. Limite em que a fase cristalina (defeito) tende a desaparecer, somente os precipitados amorfos permanecem estáveis. Estes precipitados amorfos assemelham–se a pequenos "plaquetas" de formato quadrado nos planos {100}, com bordas ao longo da direção <110>, sua composição não é bem conhecida, sendo melhor expresso na forma de SiO_x. Estes precipitados emitem átomos de silício intersticial que agrupam–se em anéis de deslocações de caráter intersticial, estas deslocações atuam como "novos" centros nucleadores para precipitação de oxigênio na forma de "coesite" cristalino.

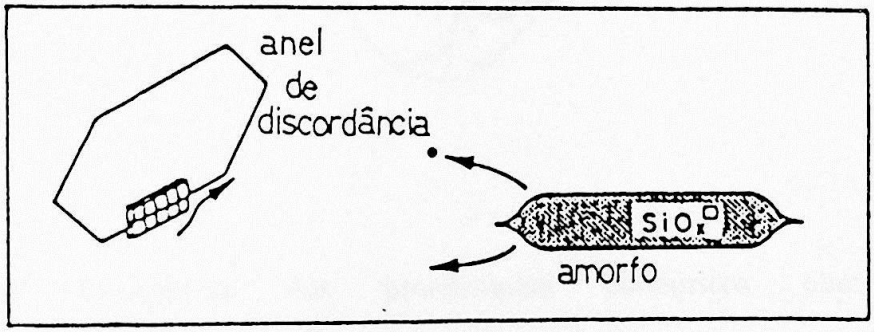


Figura II.2: Representação do fluxo de átomos de silício intersticiais em 850°C. (adaptado de Bourret, 1985)

iii) Entre 1000–1200°C, os precipitados continuam amorfos, mas sua morfologia muda de "plateletes" para poliedros tri–dimensionais compostos de SiO_2 e livres de tensões na rede cristalina. São geralmente octaedros com faces paralelas aos planos {111} e truncados nas bordas nos planos {100} da rede do silício, apresentam diâmetro da ordem de 15–20 nm. São observadas grandes falhas de empilhamento nas vizinhanças dos precipitados, gerados pela emissão de Si intersticial.

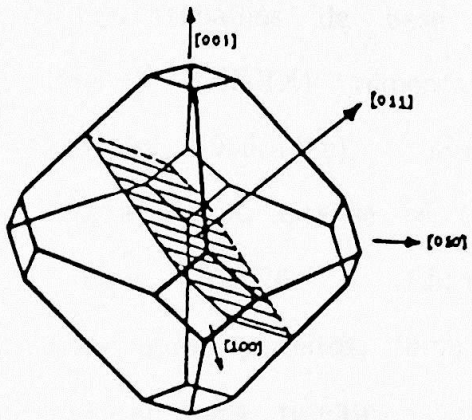


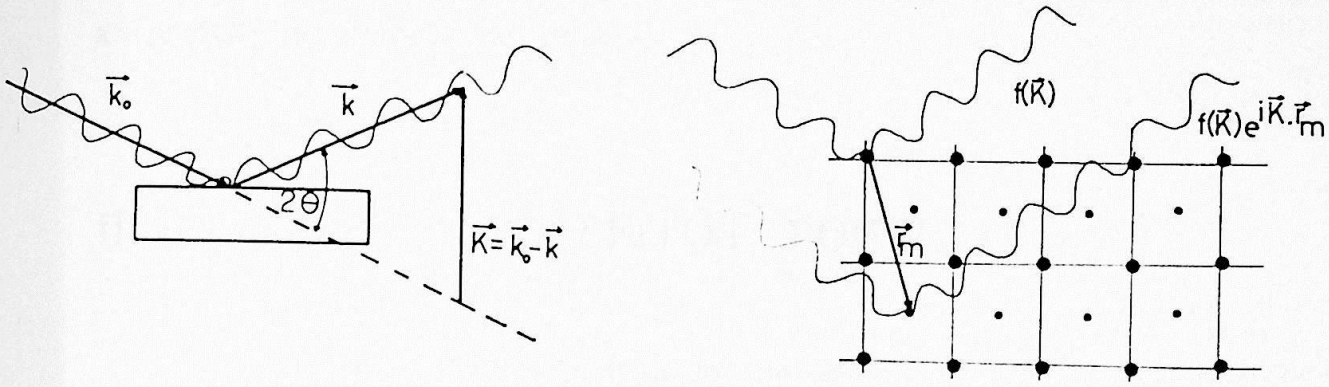
Figura II.3: Geometria dos precipitados poliédricos observados após tratamento térmico em 1175°C. (adaptado de Ponce e col., 1983)

Anéis de Si intersticiais estão sempre associados com a precipitação, mostrando que a emissão de Si intersticiais é um fenômeno que geralmente ocorre em altas temperaturas.

III - ESPALHAMENTO DIFUSO DE RAIOS-X

Distorções na rede devido a presença de defeitos nos cristais podem ser estudados diretamente por experimentos de espalhamento de raios-X. A forma como um feixe de raios-X é difratado por um cristal está intimamente relacionada com a periodicidade da rede cristalina. A presença de defeitos pontuais, assim como de pequenos agregados destes defeitos, podem alterar consideravelmente a distribuição de intensidades de raios-X difratado e dar origem a um espalhamento difuso em torno de nós da rede reciproca. Os primeiros trabalhos de base teórica envolvendo o espalhamento difuso de raios-X (EDRX) remontam a Eckstein, 1945, Huang, 1947 e Cochran e col, 1956(a,b,c), entre outros. No desenvolvimento e emprego desta teoria, cita-se os trabalhos de Krivoglaz, 1969; Dederichs, 1971/73; Peils, 1975/76 e Ehrhart, 1978/79. Em específico, no estudo de cristais quase perfeitos, como o silício, destacam-se trabalhos de enfoque experimental mais recentes como Patel, 1975; Lal e Singh, 1980; Larson, 1981; Pimentel e Brito Filho, 1983 e Stojanoff, 1984. Ressalta-se que nesse trabalho a abordagem do EDRX está baseada na teoria cinemática da difração de raios-X. O EDRX devido a defeitos pontuais é muito fraco quando comparado a intensidade dos picos de Bragg, podendo seguramente ser interpretada em termos da teoria cinemática (Schneider, 1980). Neste item, serão abordados os aspéctos teóricos qualitativos e quantitativos da teoria, baseados nessas referências citadas, que serão utilizados na análise dos resultados experimentais obtidos neste trabalho.

Sejam $\vec{k}_o$ e $\vec{k}$ vetores de onda de raios–X, respectivamente, incidente e espalhado por um cristal, conforme mostra a figura (III.1). No espalhamento elático o comprimento dos raios–X (λ) não se altera, o que implica em se ter: $|\vec{k}_o|=|\vec{k}|=2\pi/\lambda$. Na teoria de difração o vetor espalhamento é definido como $\vec{K}=\vec{k}-\vec{k}_o$, $|\vec{K}|=(4\pi/\lambda).\text{sen}\theta$, onde λ é o comprimento de onda de raios–X utilizado e 2θ o ângulo de espalhamento.



a)Definição de vetor espalhamento

b)Espalhamento por rede cristalina $f(\vec{K})$, amplitude de espalhamento. $\vec{r}_m$, vetor posição

Figura III.1: Princípio do espalhamento elástico de raios–X (Peisl, 1976).

A onda de raios–X espalhada por um átomo individual m tem a amplitude $f_m(\vec{K})$ também chamada de fator de forma atômico do átomo m. Essa onda quando espalhada por um átomo numa posição $\vec{r}_m$ da rede sofrerá uma mudança de fase $\exp(i\vec{K}\cdot\vec{r}_m)$ em relação à onda espalhada por um átomo em $\vec{r}_m=0$ (*figura* III.1.).

A intensidade total de onda espalhada $I_B(\vec{K})$ é obtida somando–se todas as amplitudes espalhadas pelos m átomos do cristal com os fatores de forma apropriados e quadrando–se a soma. Essa intensidade total é

dada por:

$$I_B(\vec{K}) = \left| \sum_m f_m(\vec{K}) \cdot \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_m) \right|^2 \qquad \text{(III.1)}$$

Para um arranjo periódico e ideal de átomos, situados numa rede cristalina, a intensidade espalhada é nula exceto para todos os átomos espalhando em fase ($\vec{K} \cdot \vec{r}_m = 2\pi \cdot n$, $n=1,2,3,...$). Isto acontece sempre que o vetor de onda $\vec{K}$ coincide con o vetor $\vec{h}$ da rede reciproca, o que define a condição de difração de Bragg.

III.1. - EDRX - DEFEITOS PONTUAIS

Se na rede cristalina perfeita for introduzido pequena concentração de defeitos pontuais num distribuição aleatória, as posições atômicas $\vec{R}_m = \vec{r}_m + \vec{u}_m$ flutuam, devido ao deslocamento estático ao redor dos defeitos, por volta da posição média, $\vec{r}_m$, na rede homogeneamente expandida.

Admitindo–se uma superposição linear dos campos de deformação ao redor de defeitos pontuais e desprezando–se a interferência entre os espalhamentos dos diferentes defeitos (aproximação para monodefeitos), a intensidade de raios–X espalhada pelos defeitos (I_D) é, agora, dada por (Ehrhar, Trinkaus e Larson, 1982):

$$I_D(\vec{K}) = \left| \sum_m f_m(\vec{K}) \cdot \exp\left[i\vec{K} \cdot (\vec{r}_m + \vec{u}_m) \right] + \sum_D f_D(\vec{K}) \right|^2 \qquad \text{(III.2)}$$

A primeira soma da eq.(III.2) descreve a amplitude de espalhamento difuso pelos m átomos da rede deslocados de sua posição ideal $\vec{r}_m$ por $\vec{u}_m$

devido a presença de defeitos pontuais. A segunda soma representa a amplitude de espalhamento do próprio defeito (espalhamento Laue do defeito).

A maior parte dos defeitos extínsecos (impurezas intersticiais ou substitucionais), como intrinsecos (vacâncias, auto–intersticiais), em geral perturbam a ordem de empacotamento da rede cristalina, acarretando numa alteração do volume da mesma a qual implica numa mudança no ângulo de difração; essa mudança é expressa pela identidade (Peisl, 1976):

$$\frac{\Delta a}{a} = -\text{cotag}(\theta_D) \cdot \Delta\theta_B \qquad \text{(III.3)}$$

onde a é o parâmetro da rede e Δa a variação do mesmo, $\Delta\theta_B$ o desvio angular em relação ao ângulo θ_B de Bragg na situação ideal e θ_D o ângulo de difração no caso real.

Com o aumento da desordem atômica diminui a interferência destrutiva das ondas espalhadas entre os picos de Bragg; consequentemente um aumento da intensidade de espalhamento difuso é observado. Correlacionado com o aumento do espalhamento difuso é observado uma redução dos picos de Bragg que pode ser descrito por um fator de Debye–Waller estático $L_{\vec{K}}$ análogo ao Debye–Waller térmico (Ehrhart, 1978).

A intensidade do espalhamento difuso para uma distribuição estatística de defeitos (a baixa concentração (C)), é obtido subtraindo–se a intensidade de Bragg (eq.(III.1)) da intensidade de raios–X espalhado pelo cristal com defeito (eq.(III.2)).

$$F(\vec{K}) = f_D(\vec{K}) + f(\vec{K})\sum_m \exp(i\vec{K}\cdot\vec{r}_m)\cdot\left[\exp(i\vec{K}\cdot\vec{u}_m)-1\right] \qquad \text{(III.4)}$$

$$I_{dif}(\vec{K}) = C.\left|F(\vec{K})\right|^2 \qquad \text{(III.5)}$$

onde $f(\vec{K})$ é o fator de espalhamento atômico dos átomos na rede perfeita, $f_D(\vec{K})$ o espalhamento do próprio defeito (espalhamento Laue), C a concentração de defeitos e $F(\vec{K})$ é o chamado fator de estrutura do defeito.

Se admitirmos a origem no centro do defeito teremos, para cada tipo de defeito pontual $f_D(\vec{K})$ dado por:

$$f_D(\vec{K}) = \begin{cases} f(\vec{K}) & \text{para auto-intersticiais} \\ -f(\vec{K}) & \text{para vacâncias} \\ f_I(\vec{K}) - f(\vec{K}) & \text{para impurezas substitucionais} \\ f_I(\vec{K})\exp(i\vec{K}\cdot\vec{r}_I) & \text{para impurezas intersticiais} \end{cases}$$

eq.(III.6)

onde $f_I(\vec{K})$ é o fator de espalhamento da propria impureza e $\vec{r}_I$ a posição do intersticial ou auto-intersticial (Dederichs, 1973).

A – Espalhamento Huang

No espalhamento difuso é de particular interesse o estudo do espalhamento próximo às reflexões de Bragg o qual é muito intensa e também pode fornecer informações sobre a simetria e intensidade do campo de deformação elástico. Essa intensidade é originada a partir de regiões

da rede cristalina pouco alterada, pelo campo de deslocamento do defeito (longo alcance).

Se o vetor espalhamento $\vec{K}$ é muito próximo ao vetor da rede recíproca $\vec{h}$ (condição de Bragg) pode–se escrever $\vec{K}=\vec{h}+\vec{q}$, onde q mede o desvio da reflexão de Bragg e é pequeno quando comparado com a intensidade do vetor $\vec{h}$.

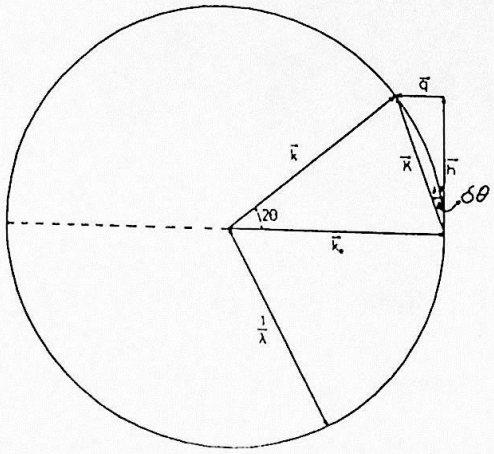


figura III.2: Esquema no espaço reciproco mostrando a contribuição de $\vec{q}$ no espalhamento difuso.

Na equação (III.4) usando a periodicidade da rede podemos substituir $\exp(i\vec{K}\cdot\vec{r}_m)$ por $\exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}_m)$ (Ehrhart, 1982), visto que $\vec{h}$ é um vetor da rede reciproca e também aproximar $\exp(i\vec{K}\cdot\vec{u}_m)$ por $\exp(i\vec{h}\cdot\vec{u}_m)$. Levando–se em conta que átomos de impurezas e defeitos atômicos intrinsecos dão origem a deslocamentos pequenos (q<<h), pode–se expandir o fator de fase. Nessas condições podemos reescrever a equação (III.4):

$$F(\vec{K}) = f_D(\vec{K}) - f(\vec{K})\sum_m \left[1 - \cos(\vec{h}\cdot\vec{u}_m)\right] + if(\vec{K})\cdot\vec{h}\cdot\tilde{u}(\vec{q}) \qquad \text{(III.7)}$$

onde $\tilde{u}(\vec{q})$ é a transformada de Fourier do campo de deslocamento elástico $\vec{u}_m$ ao redor do defeito individual.

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

A expressão (III.5) que dá o espalhamento difuso, pode ser reescrita como:

$$I_{dif}(\vec{K}) = C \cdot \left| f(\vec{K}) \right|^2 \cdot \left| \frac{f_D(\vec{K})}{f(\vec{K})} - \sum_m \left[1 - \cos(\vec{K} \cdot \vec{u}_m) \right] + i\vec{K} \cdot \tilde{u}(\vec{q}) \right|^2 \qquad \text{(III.9)}$$

Entretanto, $\sum_m (1 - \cos(\vec{K} \cdot \vec{u}_m)) = L_{\vec{K}}/C$, onde $L_{\vec{K}}$ é o fator de Debye–Waller estático e $L_{\vec{K}}/C$ representa o número de átomos por defeito espalhando totalmente fora de fase (Ehrhart e col., 1979).

Então a intensidade de eapalhamento difuso pode ser representada por:

$$I_{dif}(\vec{K}) = C \cdot \left| f(\vec{K}) \right|^2 \cdot \left| \left[\frac{f_D(\vec{K})}{f(\vec{K})} - \frac{L_{\vec{K}}}{C} \right] + i\vec{K} \cdot \tilde{u}(\vec{q}) \right|^2 \qquad \text{(III.10)}$$

Para esta intensidade, contribuem o espalhamento do próprio defeito ($f_D(\vec{K})$), átomos fortemente deslocados nas vizinhanças do defeito ($-L_{\vec{K}}/C$), e a parte de longo alcance do campo de deslocamento do defeito ($\tilde{u}(\vec{q})$) (Ehrhart e col. 1979).

Considerando–se o campo de deslocamento individual dependente de r^{-2}, pode–se então afirmar que a transformada de Fourier ($\tilde{u}(\vec{q})$) desse deslocamento irá depender de q^{-1} (Dederichs, 1973), e para valores muito

próximos do pico de Bragg ($q<<h$, $h \cong K$) a expressão (III.10) varia com q^{-2} (Dederichs, 1973; Peils, 1976).

$$I_H(\vec{K}) = C \cdot \left| f(\vec{K}) \right|^2 \cdot \left| \vec{h} \cdot \tilde{u}(\vec{q}) \right|^2 \qquad \text{(III.11)}$$

onde I_H corresponde ao chamado espalhamento Huang.

A variação do campo de deslocamento con r^{-2} conduz $\tilde{u}(\vec{q})$ a variar com q^{-1}, portanto I_H apresenta uma dependência com q^{-2}, ou seja:

$$I_H \propto \frac{1}{q^2} \qquad \text{(III.12)}$$

Fisicamente, pode–se dizer que essa intensidade de espalhamento é devido à ação de longo alcance do campo isotrópico de deslocamento, ou seja, representa o espalhamento originado em regiões distantes do defeito, no espaço real ($r \to \infty$) a qual corresponde a pequenos valores de q no espaço recíproco ($q \to 0$). Devido a simetria de inversão apresentada pelos campos de deslocamentos a intensidade Huang mostra uma simetria de inversão ao redor da reflexão de Bragg, $I_H(\vec{h} + \vec{q}) = I_H(\vec{h} - \vec{q})$. Existe, portanto, uma transição contínua de amplitude de valores positivos a valores negativo; esta característica implica na existência de um plano nodal, para o qual a intensidade é nula, que passa pelo nó da rede recíproca (Dederichs, 1973). Na *figura* (III.3) abaixo é esquematizada essa transição para um defeito isotrópico em um meio isotrópico.

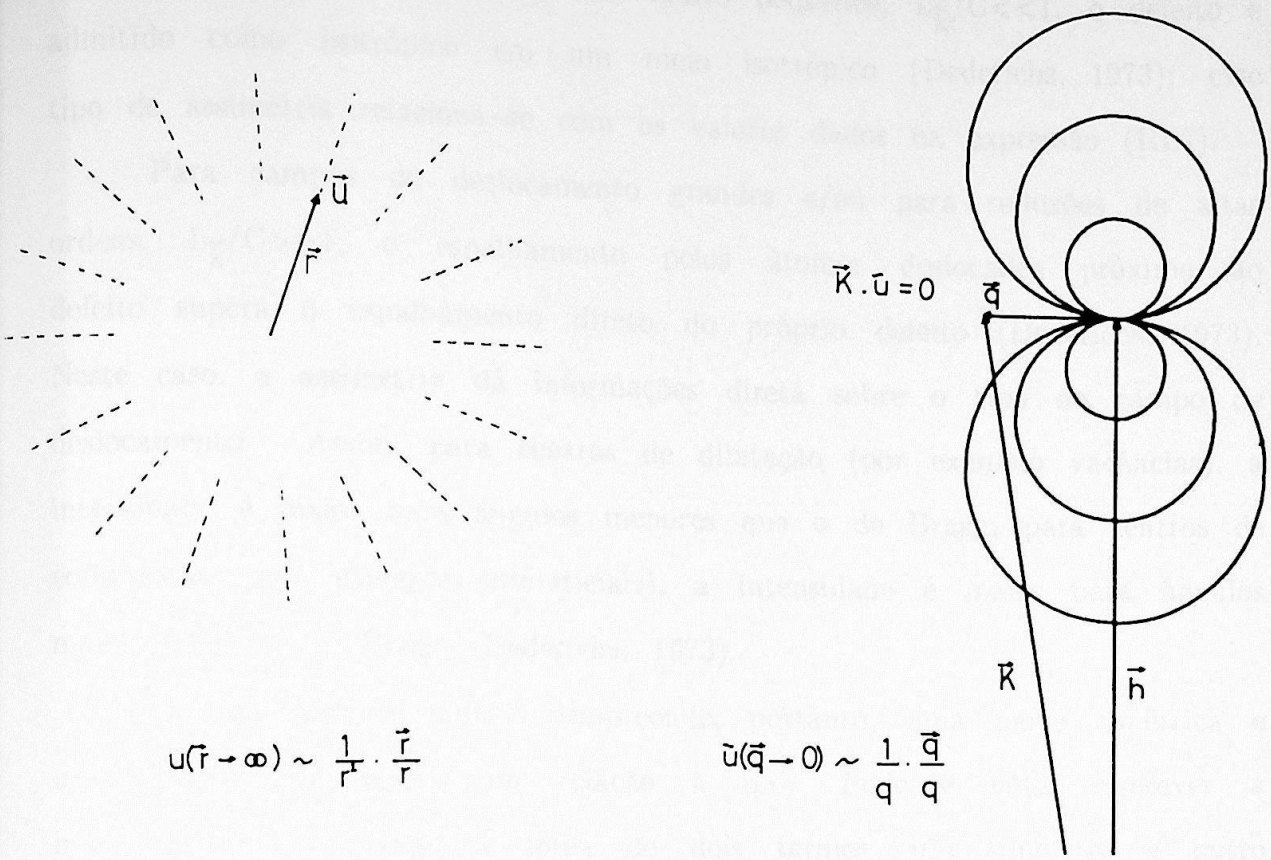


Figura III.3: Campo de deslocamento isotrópico $\vec{u}(\vec{r})$ no espaço real e transformada de Fourier $\tilde{u}(\vec{K})$ no espaço recíproco (Peils, 1976).

B – Assimetrias no Espalhamento Difuso

A interferência dos espalhamentos Huang (região pouco deslocada da rede) e espalhamento Laue (região fortemente deslocada da rede e do proprio defeito) na equação (III.10) origina um termo que varia com q^{-1} (Ehrhart e col., 1979). Este termo dá origem a uma assimetria na distribuição de intensidades com relação ao pico de Bragg $I_{ass}(\vec{h}+\vec{q})=-I_{ass}(\vec{h}-\vec{q})$, e seu sinal depende muito sensivelmente da intensidade do campo de deslocamento e muda drásticamente se L_K/C é $>>1$ ou $<<1$.

Para campos de deslocamento muito pequenos, $L_{\vec{K}}/C<<1$, o defeito é admitido como isotrópico em um meio isotrópico (Dederichs, 1973); esse tipo de assimetria relaciona–se com os valores dados na expressão (III.7).

Para campos de deslocamento grandes e/ou para reflexões de altas ordens, $L_{\vec{K}}/C>>1$, o espalhamento pelos átomos deslocados próximo ao defeito supera o espalhamento direto do próprio defeito (Dederichs, 1973). Neste caso, a assimetria dá informações direta sobre o tipo do campo de deslocamento. Assim, para centros de dilatação (por exemplo vacâncias), a intensidade é maior para ângulos menores que o de Bragg; para centros de compressão (por exemplo intersticiais), a intensidade é maior para ângulos maiores que o de Bragg (Dederichs, 1973).

O espalhamento difuso compreende, portanto, uma parte simétrica e uma parte assimétrica com relação a $\vec{q}$. Pode–se então escrever a intensidade difusa como a soma de dois termos, um simétrico e outro assimétrico em relação a $\vec{q}$.

$$I_{dif} = I_s + I_{ass} \qquad \text{(III.13)}$$

sendo I_s a intensidade simétrica e, I_{ass} a intensidade assimétrica, onde:

$$I_s(\vec{K}) = I_H(\vec{K}) + C\cdot\left|f(\vec{K})\right|^2\cdot\left|\frac{f_D(\vec{K})}{f(\vec{K})} - \frac{L_{\vec{K}}}{C}\right|^2 \qquad \text{(III.14)}$$

$$I_{ass}(\vec{K}) = -2C\cdot\left|f(\vec{K})\right|^2\cdot\left|\mathrm{Re}\left[\frac{f_D(\vec{K})}{f(\vec{K})}\right] - \frac{L_{\vec{K}}}{C}\right|^2 \qquad \text{(III.15)}$$

que podem ser separados quando são medidos ambos os lados de um ponto $\vec{K} = \vec{h} \pm \vec{q}$ da rede reciproca.

Próximo da reflexão de Bragg ($q << h$, $K \simeq h$) verifica–se que (Dederichs, 1973; Ehrhart e col. 1979; Larson, 1981):

$$I_S \cong I_H \propto \frac{1}{q^2} \qquad \text{(III.16)}$$

Em resumo: a parte simétrica contém informações sobre a simetria do defeito enquanto a parte assimétrica contém informações a respeito do tipo de defeito presente no cristal (Patel, 1975).

III.2. - EDRX - AGREGADOS

Quando N defeitos pontuais se agregam para formação de agregados ("clusters"), há uma diminuição na concentração de defeitos na rede que agora passa a ter N_{cl} defeitos. Esses novos defeitos têm concentração

$$C_{cl} = \frac{C}{n_{cl}} \qquad \text{(III.17)}$$

onde n_{cl} é o número de defeitos pontuais que formam o agregado.

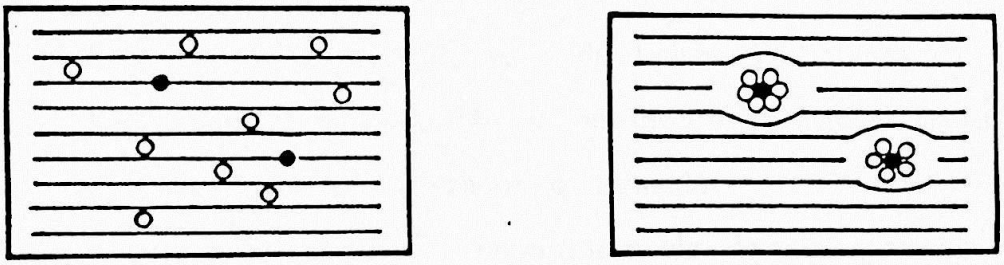


Figura III.4: Esquema de precipitação de átomos de oxigênio (o) na formação de agregados a partir de um centro nucleador (átomo de carbono (•)). (adaptado de Kishino e col., 1982)

O espalhamento difuso de raios–X próximo à reflexão de Bragg por agregados esta relacionado com a estrutura interna destes defeitos e com a interação dos defeitos pontuais que o formam. Então para o estudo do

espalhamento de raios–x faz–se necessária a construção de modelos que possam representar esses agregados.

Se o agregado é formado por n_{cl} defeitos pontuais com interação fraca entre eles e distribuidos uniformemente numa região de raio R_{cl} (simetria esférica), é possível admitir–se que seu campo de deslocamento $\vec{u}_{cl}$ pode ser representado pela superposição linear dos campos de deslocamentos dos defeitos individuais ($\vec{u}_m(\vec{r})$) que o formam.

$$\vec{u}_{cl} = n_{cl} \cdot \vec{u}_m(\vec{r}) \qquad \text{(III.18)}$$

Esse modelo de superposição de campos admite ainda que os agregados estão estatísticamente distribuidos (Dederichs, 1973).

Devido a formação de agregados, a correlação entre os defeitos pontuais e as flutuações do campo de deslocamento cresce muito, provocando um forte aumento no fator de Debye–Waller estático $L_{\vec{K}}$, para o qual contribuem a concentração C de defeitos pontuais, estatísticamente distribuidos, e o efeito dos agregados já formados.

Para agregados com alta concentração de defeitos pontuais não pode ser desprezada a interação não linear e a relaxação do defeito; os defeitos pontuais podem colapsar e formar anél de discordâncias("dilocation loops"). Neste caso o fator $L_{\vec{K}}$ aumenta de um fator $R_o/|\vec{b}|$, onde R_o é o raio médio e $\vec{b}$ o vetor de Burger do anél; $L_{\vec{K}}$ continua sendo proporcional à C (expressão (III.17)), onde agora C_{cl} é a concentração de anéis e n_{cl} o número de defeitos pontuais que formam o anél.

De forma análoga aos defeitos pontuais é possível escrever–se $I_{dif}(\vec{K})$ como sendo soma de dois termos, um simétrico e outro assimétrico. Para altos valores de n_{cl}, $L_{\vec{K}} >> 1$, o centro de espalhamento difuso é deslocado

sistematicamente da reflexão de Bragg em direção oposta à mudança da reflexão de Bragg. Para pequenas densidades de defeitos no agregado, $L_K^{-1}<<1$, o espalhamento direto pelo agregado é pequeno comparado com o espalhamento dos átomos deslocados; duas regiões distintas podem ser observadas: $q << \frac{1}{R_{cl}}$ e $q \cong \frac{1}{R_{cl}}$.

Para pequenos valores de q, $q << \frac{1}{R_{cl}}$, determina-se a intensidade de espalhamento Huang para o agregado, de forma análoga aos defeitos pontuais:

$$I_H^{cl}(\vec{K}) = C_{cl} \cdot \left| f(\vec{K}) \right|^2 \cdot \left| \vec{h} \cdot \tilde{u}_{cl}(\vec{q}) \right|^2 \qquad \text{(III.19)}$$

onde $\tilde{u}_{cl}(\vec{q})$ é a transformada de Fourier do campo de deslocamento do agregado, que varia com q^{-2}.

$$\tilde{u}_{cl}(\vec{q}) = n_{cl} \cdot \tilde{u}_m(\vec{q}) \qquad \text{(III.20)}$$

Considerando-se a relação (III.8), a expressão (III.11) pode, então ser reescrita:

$$I_H^{cl}(\vec{K}) = C \cdot n_{cl} \cdot \left| f(\vec{K}) \right|^2 \cdot \left| \vec{h} \cdot \tilde{u}(\vec{q}) \right|^2 \qquad \text{(III.21)}$$

$$I_H^{cl}(\vec{K}) = n_{cl} \cdot I_H(\vec{K}) \qquad \text{(III.22)}$$

O que mostra um acréscimo de I_H (devido a formação de agregado) de um fator (n_{cl}) igual ao número de átomos no agregado (Para anéis de discordâncias, o resultado é análogo (Dederichs, 1973)). Esse resultado evidência a sensibilidade do espalhamento Huang à formação de agregados.

Como consequência direta da formação de agregados, observa–se um aumento do campo de deslocamento dos defeitos; I_H é retrito a valores de q menores que:

$$q_{cr} \simeq \frac{1}{R_{cr}}$$

eq.(III.23)

onde R_{cr} é o raio da região fortemente distorcida ao redor do aglomerado.

Para valores grandes de q, $q \geq \frac{1}{R_{cr}}$; a intensidade é determinada pelo espalhamento de curto alcance (não coerente a grandes disâncias) de regiões vizinhas ao defeito, onde os deslocamentos na rede são grandes. Nesta região a fase da equação (III.4) deve ser expandida de acordo com o método das fases estacionárias (Ehrhart e col., 1982) é valida para cada tipo particular de defeito. A adição dessas contribuições de curto alcance é feita a partir de aproximações análogas às feitas por Stokes–Wilson (1944) para as linhas de Debye–Scherrer devido à discordâncias. A intensidade difusa I_{SW} (de Stokes–Wilson) decresce rapidamente com q^{-4}; de modo geral

$$I_{SW} \alpha C \cdot \left| f(\vec{K}) \right|^2 \cdot \frac{1}{q^4} \cdot \phi(\vec{q}/q) \qquad \text{(III.24)}$$

onde $\phi(\vec{q}/q)$ representa a dependência angular e envolve o fator de fase. Dependendo da direção, a função $\phi(\vec{q}/q)$ pode divergir; em particular, isto ocorre para regiões muito próximas ao defeito em que os deslocamentos dos átomos da rede são extremos. Nessas direções a intensidade de Stokes–Wilson pode apresentar dois comportamentos distintos com q, para regiões próximas a região Huang $I_{SW} \propto q^{-10/3}$ e para as demais $I_{SW} \propto q^{-4}$ (Trinkaus, 1971).

Devido à simetria de inversão do campo de deslocamento a ditribuição da I_{SW} ao redor de um ponto da rede dá a frequência de distribuição das distorções da rede. A interferência entre as amplitudes de espalhamento de regiões igualmente distorcidas, originam oscilações na intensidade que dão informações sobre o campo de deslocamento (Spalt, 1970; Ehrhart e col., 1982).

As mesmas considerações feitas para defeitos pontuais sobre a relação entre campo de deslocamento e natureza do defeito, continuam válidas, i.é, para campos de deslocamentos fracos (tipo vacância), acarretam intensidades maiores para ângulos menores que o de Bragg e campos de deslocamento fortes (tipo intersticiais) implicam em intensidades maiores para ângulos maiores que o de Bragg.

IV - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

IV.1. - AMOSTRAS

IV.1.1. - CRESCIMENTO

As amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir de monocristais de silício, dopadas com boro por difusão durante o crescimento, crescidas pelo método Czochralski, pela Siltec Silicon Co..

Para este trabalho utilizou–se amostras provenientes de três lingotes com diferentes concentrações de dopantes (3.3×10^{14}, 4.5×10^{17} e 1.0×10^{19} át/cm^3). Os parâmetros de crescimento, que são idênticos para todos os lingotes em estudo, estão especificados na *tabela* (IV.1) e *figura* (IV.1). A determinação da concentração de oxigênio e carbono, após o crescimento, foi realizada por espectroscopia de infra–vermelho. As amostras menos dopadas com boro, a concentração de oxigênio intersticial medido foi $O_i \simeq 14 - 18$ ppma e de carbono substitucional $C_s < 0.2$ ppma, dados fornecido pelo fabricante das amostras (Siltec Silicon Co.). Todas as amostras foram cortadas perpendicularmente à direção de crescimento <100> e submetidas a polimento MOS padrão em ambas as faces.

1– Massa do lingote : 15 Kg.

2– Dimensão do cadinho : 300mm × 215mm

3– Rotação da semente : 20 rpm.

4– Rotação do cadinho : 7 rpm.

5– Pressão dentro da câmara : ≈ 20 torr.

6– Fluxo do gás : ≈ 150 ft^3/hr.

5– Cadinho : General Eletric Flame Polished.

6– Forno de Crescimento : Siltec 860D DC–Powered Furnace

Tabela IV.1: Características de crescimento das amostras; informações cedidas pela Siltec Silicon Co..

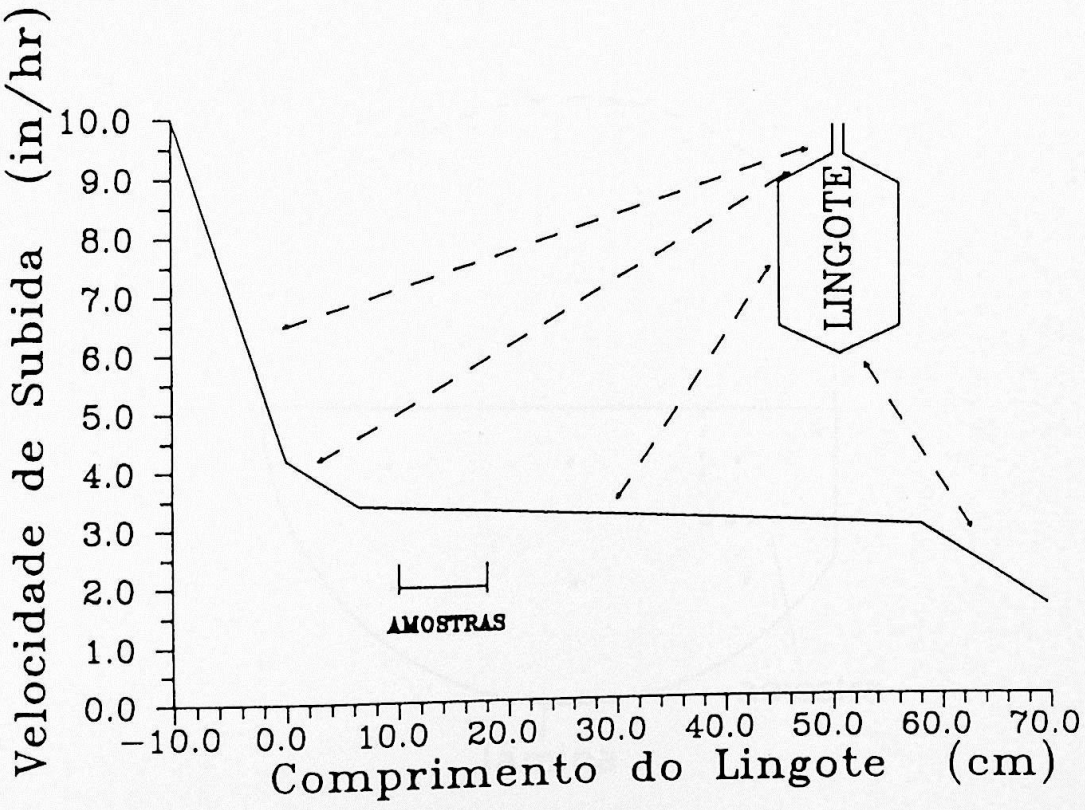


Figura IV.1: Velocidade de subida dos cristais.

IV.1.2. – CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS

Após o corte dos lingotes, identificação e polimento, as lâminas foram submetidas a tratamentos térmicos em ambiente de N_2, como mostrado na *tabela* IV.2. As lâminas que não foram submetidas a ciclos de "ramping", entraram e sairam do forno de recozimento já aquecido a uma velocidade de 5 pol./min..

As espessuras das lâminas foram determinadas à temperatura ambiente com ajuda de micrômetro Dial Gage Stand (Modelo DSG–M) da Mitutoyo Mfg. Co. Ltd., que permite medidas de 0.001 à 1mm. Os resultados apresentados na *tabela* IV.2 correspondem à média aritimética dos valores das medidas, feitas nas regiões esquematizadas na *figura* IV.2 abaixo.

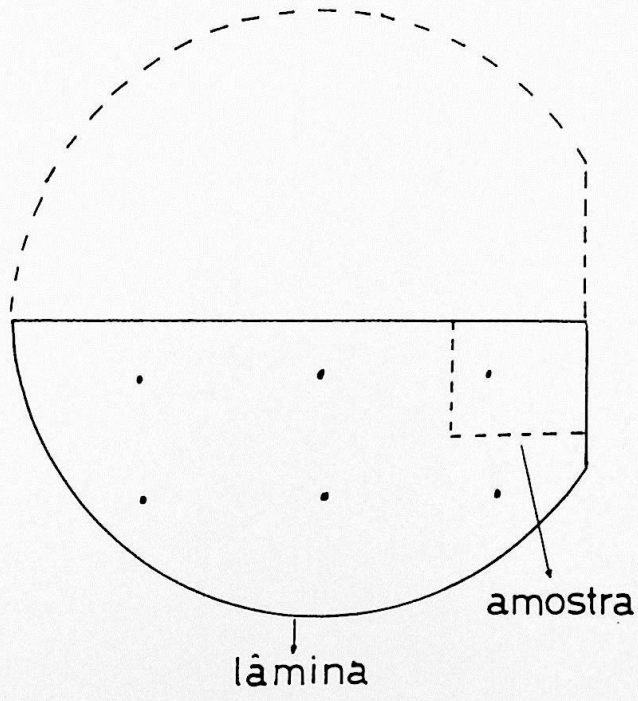


Figura IV.2: Regiões de medidas das espessuras e clivagens das lâminas.

Devido às características do micrômetro utilizado, a lâmina teve de ser repartida ao meio. Na *figura* IV.2 pode ser visto a porção da lâmina que foi utilizada para o experimento com raios–X. O "corte" das lâminas foi feito por clivagem. A partir das medidas de espessura verificou–se uma homogeneidade de ≈ 99% para cada lâmina.

A resistividade foi determinada pelo método das quatro pontas, com o Four Point Probe (Modelo FPP–100) da Veeco Instruments Inc.. Para minimizar a ação de variáveis que podem influir na medida, tais como: variação da espessura da lâmina, distância entre agulhas de contato e efeitos de bordas, as medidas foram feitas em aproximadamente 1 cm^2 no centro da lâmina, antes do processo de clivagem.

AMOSTRAS

CONCENTRAÇÃO DE BORO (át/cm³)	RECOZIMENTO TEMPERAT (°C)	RECOZIMENTO TEMPO (h)	CICLOS "tempingf"	ESPESSURA (μm)	RESISTIVIDADE (mΩ·cm)
	——	——		490±1	8.90±0.02
1.0 x 10^{19}	850	2		474±2	9.25±0.02
		8		472±2	9.84±0.05
		32		482±1	8.95±0.09
		128		474±1	9.26±0.08
	1050	2		472±2	8.92±0.05
		8		480±2	8.96±0.05
		32		479±2	8.96±0.05
		128		486±1	8.94±0.05
	1050r	2	105.0°C, 30 min., 850°C, 60min., 850°C	481±1	8.84±0.05
		8		480±2	8.72±0.06
		32		478±3	8.57±0.04
		64		484±2	8.89±0.06
		128		480±3	8.73±0.06
	1200r	2	1200°C, 90min., 850°C, 180 min., 850°C	477±3	8.49±0.03
		8		479±3	8.69±0.05
		16		482±2	8.61±0.04
		64		480±3	8.52±0.05
4.5 x 10^{17}	——	——		539±1	75.3±0.2
	850	8		527±1	72.2±0.2
		32		530±1	76.2±0.2
		128		519±3	76.5±0.2
	1050r	2	1050°C, 30min., 800°C, 60min., 800°C	532±1	75.9±0.2
		8		535±3	76.8±0.1
		128		532±2	64.5±0.2
3.3 x 10^{19}	——	——		530±1	42400±400
	850	2		533±1	42000±300
		8		533±1	41600±200
		32		531±1	41100±400
		128		530±1	41100±400
	1050r	2	1050°C, 30min., 800°C, 60min., 800°C	531±1	43600±300
		8		538±2	43800±300
		32		530±1	43700±1400
		128		532±1	45600±1600

Tabela IV.2: Características das amostras: Tratamento térmico, espessura e resistividade

Após a clivagem das amostras, fez–se necessário proceder ao desbastes das amostras recozidas a 1050°C e 1200°C, para remoção das zonas livres de defeitos ("*denude zone*") (ítem II). Esse desbaste foi realizado com solução HNO_3:HF:CH_3COOH = 6:1:1 em volume. Abaixo temos a *tabela* de alcance em profundidade das zonas livres de defeitos, calculada a partir de dados de difusão. Neste cálculo considerou–se o coeficiente de difusão para defeitos $D=0.11\exp(7.5ev/K_BT)$ $(cm^2.s^{-1})$ o qual fornece $D_o(1050°C) = 1.13 \times 10^{-10}$ $(cm^2.s^{-1})$ e $D_o(1200°C) = 1.04 \times 10^{-9}$ $(cm^2.s^{-1})$.

	CALCULADO		EFETIVAMENTE DESBASTADO	
tempo(h)	1050°C	1200°C	1050°C	1200°C
2	9μm	27μm	9.0μm	29μm
8	18μm	54μm	18.0μm	54μm
32	36μm	110μm	36.5μm	109μm
64		155μm		160μm
128	72μm		73.0μm	

Tabela III.3: Profundidade da zona superficial livre de defeitos ("*denude zone*"), calculada e zona efetivamente desbastada.

IV.2. - ARRANJO EXPERIMENTAL

Para ser efetuado o levantamento do EDRX de alta resolução em um monocristal, é imprescindível ter–se um feixe explorador de amostra altamente monocromático e colimado, o qual possa nos dar uma boa definição da rede recíproca do cristal. Um feixe com estas características pode ser obtido após a difração do feixe por um ou mais monocristais, simultaneamente com sistema de colimação (fendas). Neste trabalho as condições de monocromatização e colimação foram satisfeitas com o uso de difratômetros de duplo cristal.

IV.2.1. - DIFRATÔMETRO DE DUPLO CRISTAL

A - Princípio de funcionamento

Os constituintes básicos de um difratômetro de duplo cristal são: cristal monocromador, fendas colimadoras , cristal a ser estudado (amostra) e eixos de rotação (ω) dos cristais.

Inicialmente o feixe de raios–X policromático proveniente de uma fonte de raios–X, incide sobre o monocristal monocromador, cuja reflexão será tal que a cada comprimento de onda corresponderá um ângulo de reflexão apropriado, que obedece a lei de Bragg. Com o devido controle de colimação do feixe incidente e refletido no monocromador, podemos selecionar (monocromatizar) o feixe explorador incidente na amostra. Em difratômetro de duplo cristal existem dois tipos de arranjos possíveis que

podem ser classificados como paralelo (1,–1) e anti–paralelo (1,1)(Alison e Compton, 1935).

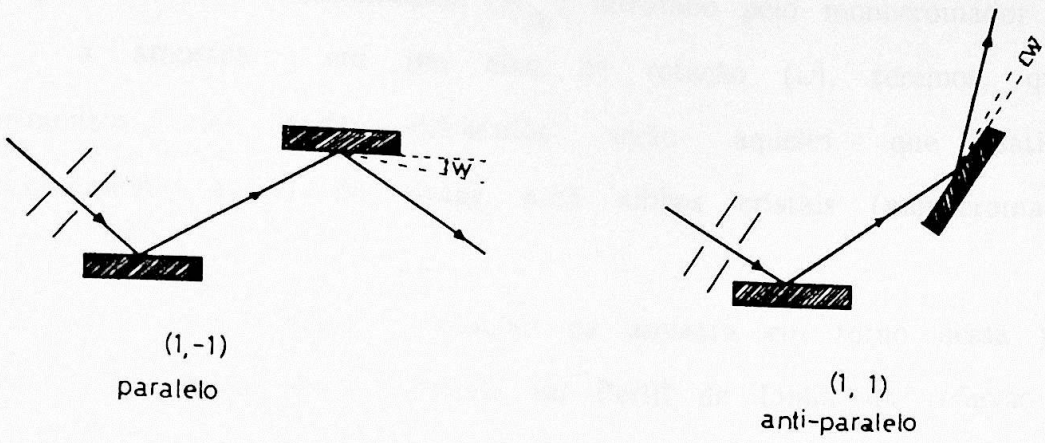


figura IV.3: Difração em dois cristais (caso **Bragg–Bragg**).

A diferença essencial entre estes dois arranjos esquematizados na *figura* IV.3 é a dispersão ótica ($D=d\omega/d\lambda$), que é nula para o arranjo paralelo de cristais idênticos, e é o dobro quando comparada com a dispersão em apenas um dos cristais no arranjo anti–paralelo. Esta propriedade ótica faz com que os difratômetros de duplo cristal operem preferencialmente com o arranjo paralelo (1,–1) não dispersivo (caso Bragg–Bragg) (Pinsker, 1978).

O cristal monocromador e a amostra são fixados em eixos perpendiculares ao plano do difratômetro, os quais possuem movimentos de rotação (ω).

O sistema de fendas para colimação do feixe de raios–X é disposto de forma que o feixe explorador da amostra irradie apenas uma pequena área ($\leq 2mm^2$) (Patel, 1975) e seja suficientemente monocromático (resolva K_{α_1} e K_{α_2}). Esta disposição de fendas depende da particular geometria do aparelho (difratômetro) utilizado. Com o difratômetro posicionado de modo que o feixe monocromático (K_{α_1}) difratado pelo monocromador incida sobre a amostra em seu eixo de rotação (ω), teremos, que os comprimentos de onda difratados serão aqueles que satisfazem simultaneamente a lei de Bragg para ambos cristais (monocromador e amostra).

Através de "pequenas" rotações da amostra em torno dessa posição (θ de Bragg) é possível o estudo do Perfil de Linha da reflexão e do EDRX.

Neste trabalho utilizou–se para o estudo do perfil de linha de reflexão de Bragg e EDRX dois difratômetros distintos. Inicialmente para o estudo das amostras na reflexão (400) foi utilizado um difratômetro de duplo cristal adaptado em um difratômetro Rigaku Denki, modelo Geigerfex (Brito Filho, 1981) no Laboratório de Cristalografia (LC) do Instituto de Física da USP (IF–USP). Devido a problemas de ordem técnica (geometria inadequada, pouca versatilidade, etc...) e o grande número de amostras (34 em três reflexões) a serem estudadas, optou–se por realizar os experimentos nas reflexões (220) e (111) no difratômetro de duplo cristal, construído e instalado no laboratório do Grupo de ótica de Raios–X e Instrumentação (GORXI) da Universidade Federal do Paraná (Rodrigues e col., 1987), por este ser muito mais versátil e não apresentar problemas de ordem geométrica.

A.1. - Difratômetro de Cristal Duplo do LC

Para o estudo da reflexão (400) com o difratômetro do LC utilizou–se o arranjo paralelo (1,–1) não dispersivo (*figura* IV.4)

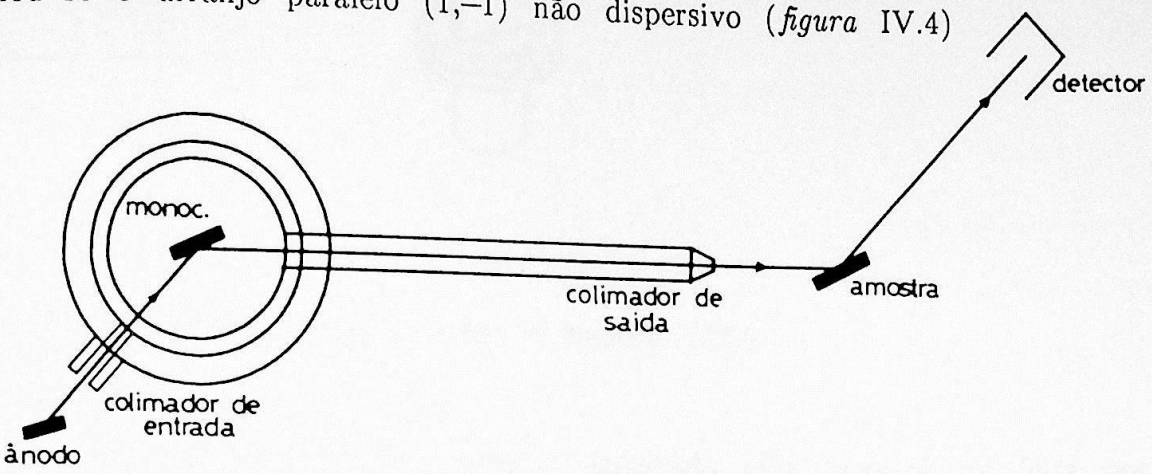


Figura IV.4: Difratômetro de duplo cristal (arranjo paralelo (1,–1))

Como fonte de raios–X, foi utilizado tubo (Philips) com ânodo de cobre de foco fino (em geometria ponto), o qual emitia radiação K_{α_1} com comprimento de onda $\lambda_{K\alpha_1}$=1.5405 Å. O tubo de raios–X foi operado a 45 Kv de tensão e 30 mA de corrente elétrica.

Para a monocromatização utilizou–se um monocromador plano que consistia de um monocristal de Silício crescido pelo método de Fusão Zonal (FZ), pela Siemens AG. (lote F681), altamente perfeito (Stojanoff, 1984) e com superfície refletora paralela aos planos {100}. Foi posicionado para reflexão nos planos {400}. Na *figura* IV.5 abaixo é esquematizado o suporte do cristal monocromador.

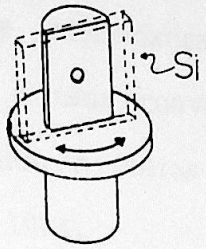


figura IV.5: Cristal monocromador e suporte (LC).

A detecção do feixe de raios–X espalhado pela amostra foi feita por detector de cintilação (NaI) acoplado a um sistema analizador e discriminador de pulsos (Rigaku).

No conjunto difratômetro–goniostato (porta amostra) temos, três variáveis angulares para ajuste da amostra, como esquematizado na *figura* IV.6.

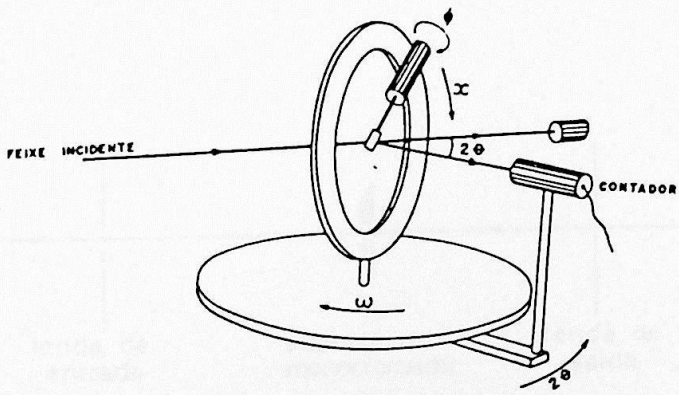


figura IV.6: Goniostato de três eixos (LC).

Mantendo–se fixos, o feixe incidente, o detector do feixe difratado e girando–se a amostra de um ângulo ω ao redor do ângulo de Bragg, θ_B, obtém–se uma distibuição de intensidades de raios–X difratado. O perfil de linha (PL) assim obtido é uma convolução de um padrão de difração, intrínseco à amostra em estudo e outras funções experimentais, próprias ao particular arranjo (Pimentel, 1973).

O processo de alinhamento e centragens, deste difratômetro, descrito detalhadamente por Brito Filho, 1981 e Frugoli, 1981, pode ser dividido em três etapas, a primeira envolve o sistema de fendas, a segunda o monocromador e a terceira a amostra.

No alinhamento das fendas utilizou–se dois processos, luz laser e raios–X. Inicialmente foi retirado a carcaça do tubo de raios–X, acoplado o suporte do cristal monocromador, o qual possue um orifício em seu eixo de rotação (*figura* IV.5), e também foi acoplado uma fenda de centragem no centro do goniostato (*figura* IV.6). Neste conjunto de fendas, em linha reta, projetou–se luz monocromatica (laser), como mostrado na *figura* IV.7.

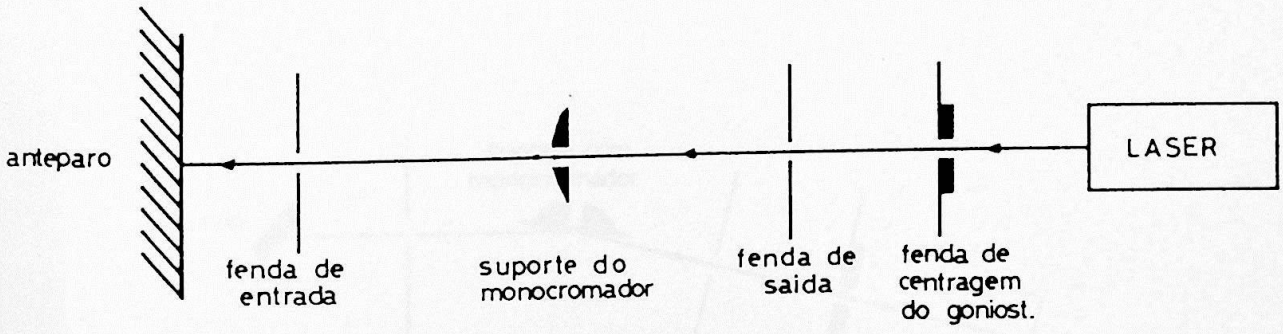


Figura IV.7: Esquema de centragem das fendas com luz lazer (diâmetro das fendas de entrada e saída = 200 μm) (LC).

A otimização foi feita de modo interativo entre as fendas, observando sempre a simetria do padrão de difração resultante após cada fenda; conseguido uma figura de difração regular projetada no anteparo, temos então todas as fendas alinhadas. Em seguida, no lugar do anteparo, acoplou–se a carcaça com o tubo de raios–X ao sistema de fendas e o laser foi substituído por um detector de raios–X; através de movimentos da carcaça do tubo, procurou–se otimizar a intensidade de raios–X que passava pelas fendas. Isto conseguido a carcaça com o tubo foi fixado ao difratômetro.

Após o alinhamento das fendas, foi realizado o alinhamento do cristal monocromador. O suporte monocromador está provido de três movimentos de translação perpendiculares entre si e dois movimentos de rotação, que permitem ajustar o ângulo de Bragg e a face do cristal perpendicularmente ao plano do difratômetro. Com essa mobilidade procurou–se a reflexão de Bragg (no caso particular da reflexão (400), $\theta_B=34.56^\circ$ e $\aleph=0^\circ$) de tal modo que somente a raia K_{α_1} do feixe emergente passase pela fenda de saída e pelo centro do goniostato.

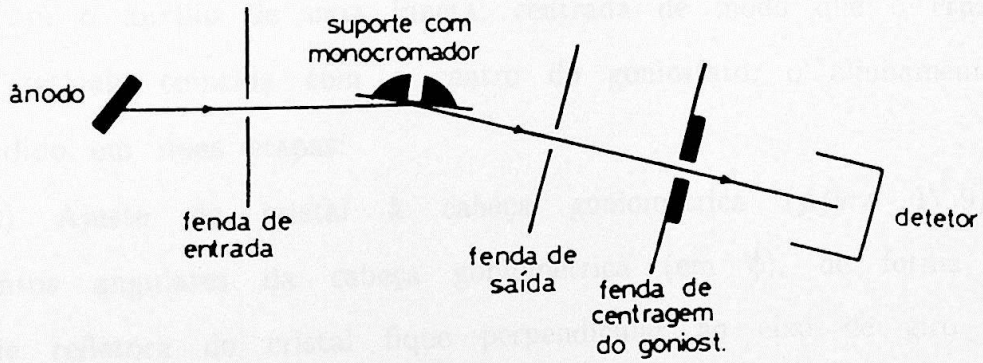


Figura IV.8: Esquema de centragem das fendas com raios–X (LC).

Uma vez feitos estes alinhamentos, as posições das fendas (entrada e saída), cristal monocromador e fonte de raios–X são travadas mecanicamente.

As amostras estudadas foram fixadas a um suporte adaptado à uma cabeça goniométrica, conforme mostra a *figura* IV.9.

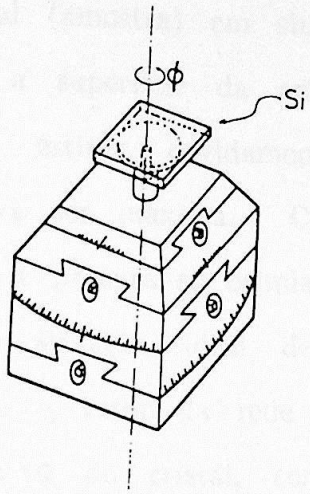


Figura IV.9: Suporte de amostras (LC).

Após fixar–se da cabeça goniométrica ao goniostato do difratômetro, são feitos dois tipos de alinhamento.

i) *ótico*:

Com o auxílio de uma luneta, centrada de modo que o cruzamento de seu retículo coincida com o centro do goniostato, o alinhamento pode ser dividido em duas etapas:

a) Ajuste do cristal à cabeça goniométrica (*figura* IV.9); com movimentos angulares da cabeça goniométrica (em ϕ), de forma que a superfície refletora do cristal fique perpendicular ao eixo de giro (ϕ) da cabeça goniométrica.

b) Ajuste da altura do cristal; a cabeça goniométrica é transladada na direção de seu eixo $\aleph$ (*figura* (IV.6) até que a superfície refletora do cristal coincida com o centro do goniostato.

ii) Raios–X:

Este alinhamento é uma otimização do alinhamento ótico obtido. Para isto, coloca–se o cristal (amostra) em situação de reflexão de Bragg nos planos {400} (paralelo a superfície da amostra, caso particular deste trabalho). Se o sistema estiver devidamente alinhado óticamente, a intensidade de reflexão deverá ser máxima. Caso não seja, com pequenos ajustes da cabeça goniométrica procura–se otimizar a intensidade de raios–X difratado na amostra. A situação ideal de centragem da amostra e monocromador, ocorre quando o vetor da rede recíproca $\vec{h}$ coincide com a direção do eixo de rotação ϕ do cristal, como esquematizado na *figura* IV.10.

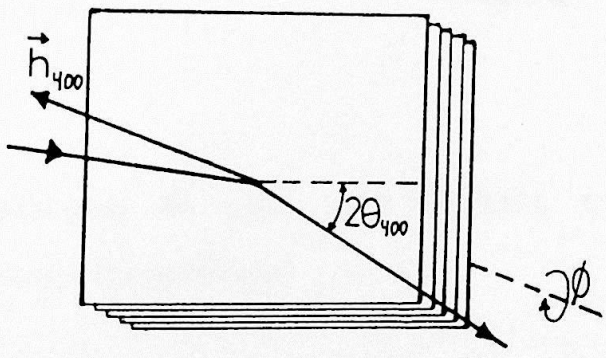


Figura IV.10: Situação ideal de centragem do cristal quando o vetor da rede recíproca $\vec{h}_{400}$ coincide com a direção do eixo ϕ (Pimentel, 1972).

A.2. – Difratômetro GORXI

As medidas com raios–X das amostras, nas reflexões (220) e (111), foram executadas no difratômetro de duplo cristal do Laboratório do Grupo de ótica de Raios–X e Instrumentação (GORXI) da Universidade Federal do Paraná, Curitiba (Rodrigues e col., 1987).

O difratômetro utilizado foi controlado por um sistema de coleta e processamento de dados experimentais (SCOPE), ambos construídos pelo GORXI. Abaixo, na *figura* IV.11 é esquematizado o arranjo experimental utilizado.

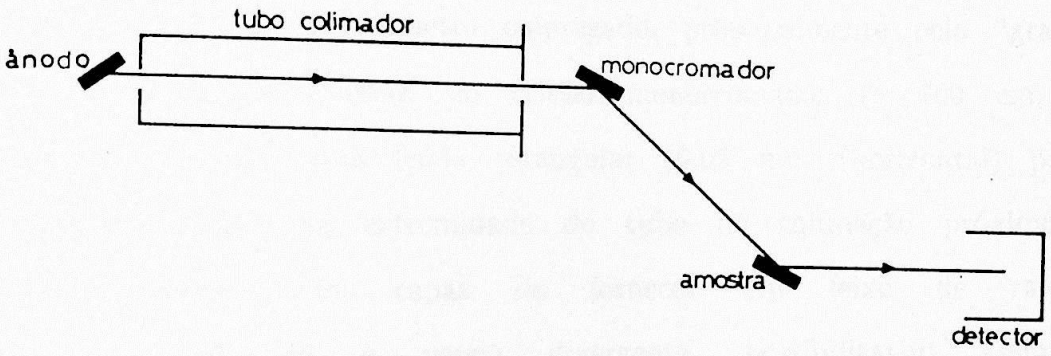


Figura IV.11: Difratômetro de duplo eixo (GORXI), em arranjo paralelo (1,–1) dos cristais (caso Bragg–Bragg).

Como fonte de raios–X, utilizou–se tubo (Philips) com ânodo de Cu foco fino (em geometria ponto), o qual emitia radiação K_{α_1} com comprimento de onda $\lambda_{k\alpha_1}$=1.5405 Å. O tubo foi operado a 30 Kv de tensão e 20 mA de corrente elétrica.

O cristal monocromador utilizado neste difratômetro, foi o mesmo

monocristal de Silício(FZ) mencionado no ítem A1 anterior. Inicialmente este cristal foi ajustado para reflexão de Bragg nos planos {220} e posteriormente nos planos {111}. Como o cristal monocromador e as amostras têm superfície refletora paralela aos planos {100}, optou–se por um arranjo paralelo (1,–1) que resultasse num reflexão simétrica (ângulo de incidência do feixe de raios–X, em relação a superfície refletora do cristal, é a mesma da reflexão), tanto na reflexão (200) como na (111), em ambos cristais (amostra e monocromador).

A detecção do feixe de raios–X foi feita com detector cintilador (NaI), acoplado a um sistema analisador e discriminador de pulsos.

Para alinhamento do conjunto, novamente pode ser considerada três etapas.

A primeira refere–se ao sistema de colimação do feixe de raios–X. Pelas características do difratômetro empregado, principalmente pela "grande" distância da fonte de raios–X ao cristal monocromador ($\simeq$ 100 cm, ver *figura* (IV.11)), apenas uma fenda retangular (0.05 mm (horizontal) por 1 mm (vertical)) fixada na extremidade do tubo de colimação próximo ao cristal monocromador, foi capaz de fornecer um feixe de raios–X suficientemente colimado e pouco divergente, possibilitando assim a monocromatização do feixe pelo cristal monocromador (resolveu K_{α_1} e K_{α_2}). O ajuste dessa fenda é feito de modo interativo, no qual procura–se fazer o feixe de raios–X colimado incidir perpendicularmente sobre a projeção do eixo de rotação do cristal monocromador, a uma altura média (centro) do cristal.

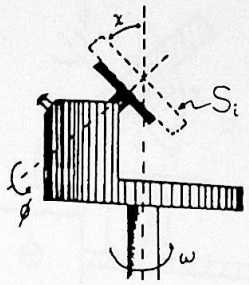


Figura IV.12: Suporte com cristal monocromador (GORXI).

Para cada reflexão estudada ((220) e (111)) foi utilizado um suporte com inclinação χ fixa. O cristal monocromador, como já mencionado, tem superfície refletora paralela aos planos {001}, o que implica em termos as inclinações $\chi_{220} \simeq 45{,}0^{\circ}$ e $\chi_{111} \simeq 57{,}7^{\circ}$. Estes suportes permitiam movimentos de rotação em torno dos eixos ω e ϕ, e também translações paralelas a esses eixos. Com estes graus de liberdade foi possível ajustar a altura média do cristal monocromador em relação ao feixe de raios–X incidente, e o ângulo para a reflexão (simétrica) de Bragg ((220)→ $\theta_B \simeq 23{,}65^{\circ}$, (111)→ $\theta_B \simeq 14{,}21^{\circ}$).

Uma vez conseguido o máximo da reflexão de Bragg para os planos cristalográficos desejados, o cristal monocromador é fixado nesta posição (exceto a rotação em ω), a carcaça do difratômetro é então posicionada (rotação em torno do eixo ω do suporte do monocromador) de modo que o feixe difratado pelo cristal monocromador ($\lambda_{k\alpha_1}$) incida perpendicularmente sobre a projeção do eixo de rotação da amostra.

Para alinhamento da amostra utilizou–se um suporte com três variáveis angulares, como mostrado na *figura* IV.13 abaixo.

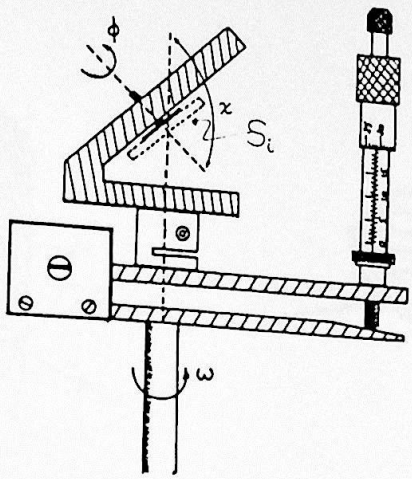


Figura IV.13: Suporte com amostra (GORXI).

Verificado que o feixe de raios–X difratado pelo monocromador passa pela projeção do eixo ω do porta amostra, a altura média da amostra (centro), inicia–se então o alinhamento da amostra.

Primeiro coloca–se o detector na posição 2θ, e em seguida procura–se visualmente a posição θ_B para a reflexão desejada. Com movimentos manuais no suporte da amostra (rotação em ω e ϕ) procura–se qualquer indício de reflexão. Conseguido um primeiro sinal de espalhamento, verifica–se o ângulo (ω) em que se encontra a amostra, se o ângulo for aproximadamente o desejado, então passa–se para ajustes finos da amostra, através de movimentos manuais (micrômetro) na inclinação (χ) e automáticos na rotação em (ω). Essa otimização é feita de modo interativo entre as variáveis ϕ, χ e ω . A situação ideal procurada para o alinhamento dos cristais (monocromador e amostra) ocorre quando o vetor da rede recíproca $\vec{H}$ da reflexão procurada for perpendicular ao eixo de rotação (ω) do cristal, como esquematizado na *figura* IV.14 abaixo.

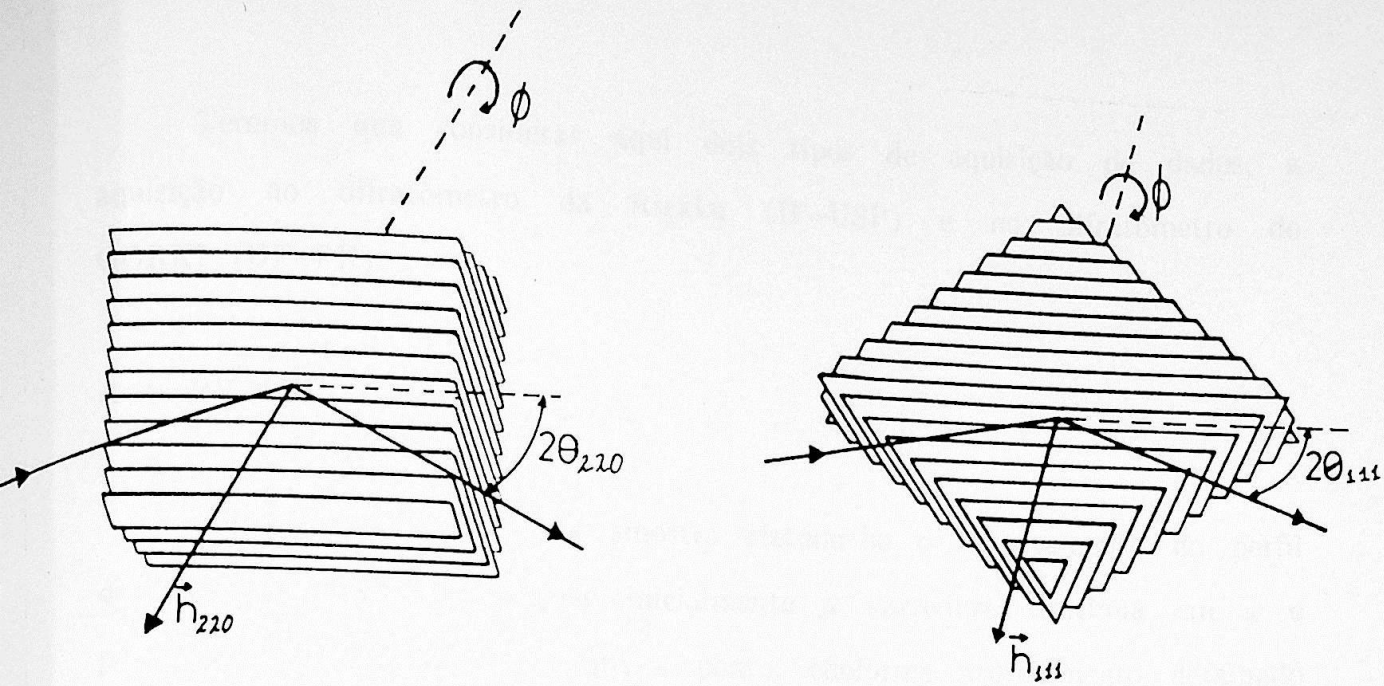


Figura IV.14: Situação ideal de centragem do cristal.

a) quando o vetor $\vec{h}_{220}$ coincide com a direção do eixo ϕ.

b) quando o vetor $\vec{h}_{111}$ coincide com a direção do eixo ϕ.

IV.2.2. - AQUISIÇÃO DE DADOS

Teremos que considerar aqui dois tipos de aquisição de dados, a aquisição no difratômetro da Rigaku (IF–USP) e no difratômetro do GORXI (UF–PR).

A – RIGAKU

Após o alinhamento da amostra efetuou–se o levantamento do perfil de reflexão (400) utilizando–se inicialmente a varredura contínua em ω e posteriormente a varredura ponto a ponto, conforme procedimento detalhado a seguir.

i) Levantamento do perfil por varredura contínua em ω

Inicialmente efetuou–se manualmente a rotação (em ω) da amostra, determinando–se aproximadamente a posição angular de θ_B. Para fazer uma varredura em ω, escolheu–se um valor em ω menor que θ_B e acionou–se, simultaneamente, um sistema automático de varredura que incrementa o ângulo ω com velocidade constante e um dispositivo graficador que registra as intensidades de raios–X difratado em função do ângulo ω. Este procedimento, entretanto, permite apenas uma análise qualitativa do alinhamento da amostra. Para uma análise mais detalhada da amostra faz–se necessário o levantamento do perfil ponto a ponto.

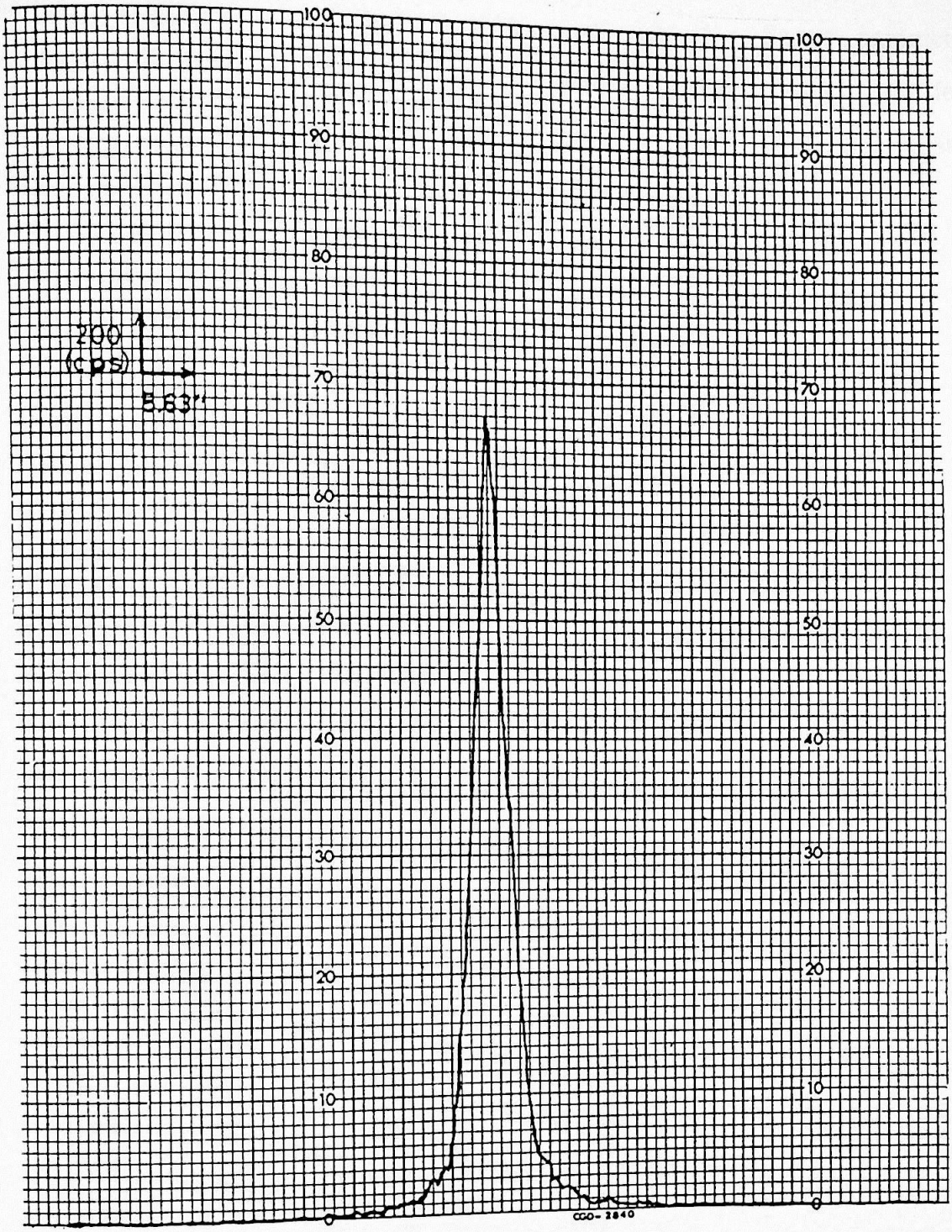


Figura IV.15: Curva típica de varredura contínua, amostra com concentração $\simeq 10^{19}$át/cm^3, recozida a 1050°C em 2h, reflexão (400).

Após o levantamento (contínuo) do perfil de reflexão da amostra em estudo, são verificados os principais parâmetros de referência (intensidade máxima do pico (I_p) e largura a meia altura ($\beta_{1/2}$)). Se os parâmetros medidos aproximam–se dos valores esperados ($I_{p_{400}} \simeq 67\%$ do feixe incidente no cristal) e $\beta_{1/2}{}^{400} \simeq 4{,}27$ (segundos de arco) (Carvalho, 1986)), passa–se então ao levantamento do perfil ponto a ponto, caso contrário, é tentado novamente a otimização do alinhamento da amostra. Na *figura* IV.15 é mostrado um gráfico típico de varredura contínua em ω.

ii) Levantamento do perfil por contagem ponto a ponto.

Consiste em medir a intensidade de raios–X difratado pela amostra em "curto" intervalo de tempo (caso particular deste experimento $\Delta t=40$ seg.), fixo, no qual a amostra permanece em certa posição angular. Obtém–se assim uma distribuição de intensidade em função do ângulo ω. Para execução deste trabalho foi desenvolvido um dispositivo ótico–eletrônico, pelo grupo de Cristalografia do IF–USP (Macchione, 1985), que permite a tomada de perfil com contagem ponto a ponto automaticamente, tendo a facilidade de se escolher o passo angular $\Delta\omega$ (passo angular mínimo: 0,56 segundos de arco) e o intervalo de tempo Δt, o que permite manter $\Delta\omega$ e Δt constante e evitar eventuais erros de operação. O valor das intensidade para cada ponto do perfil é fornecido impresso em fita de papel por uma impressora (Rigaku) acoplada ao sistema de aquisição do difratômetro. A medida da radiação de fundo (BG) foi realizada antes ($\omega << \theta_B$) e após ($\omega >> \theta_B$) cada operação do perfil ponto a ponto, com a fonte de raios–X ligada. Abaixo na *figura* IV.6 é mostrado um gráfico típico de perfil ponto a ponto já subtraído a radiação de fundo.

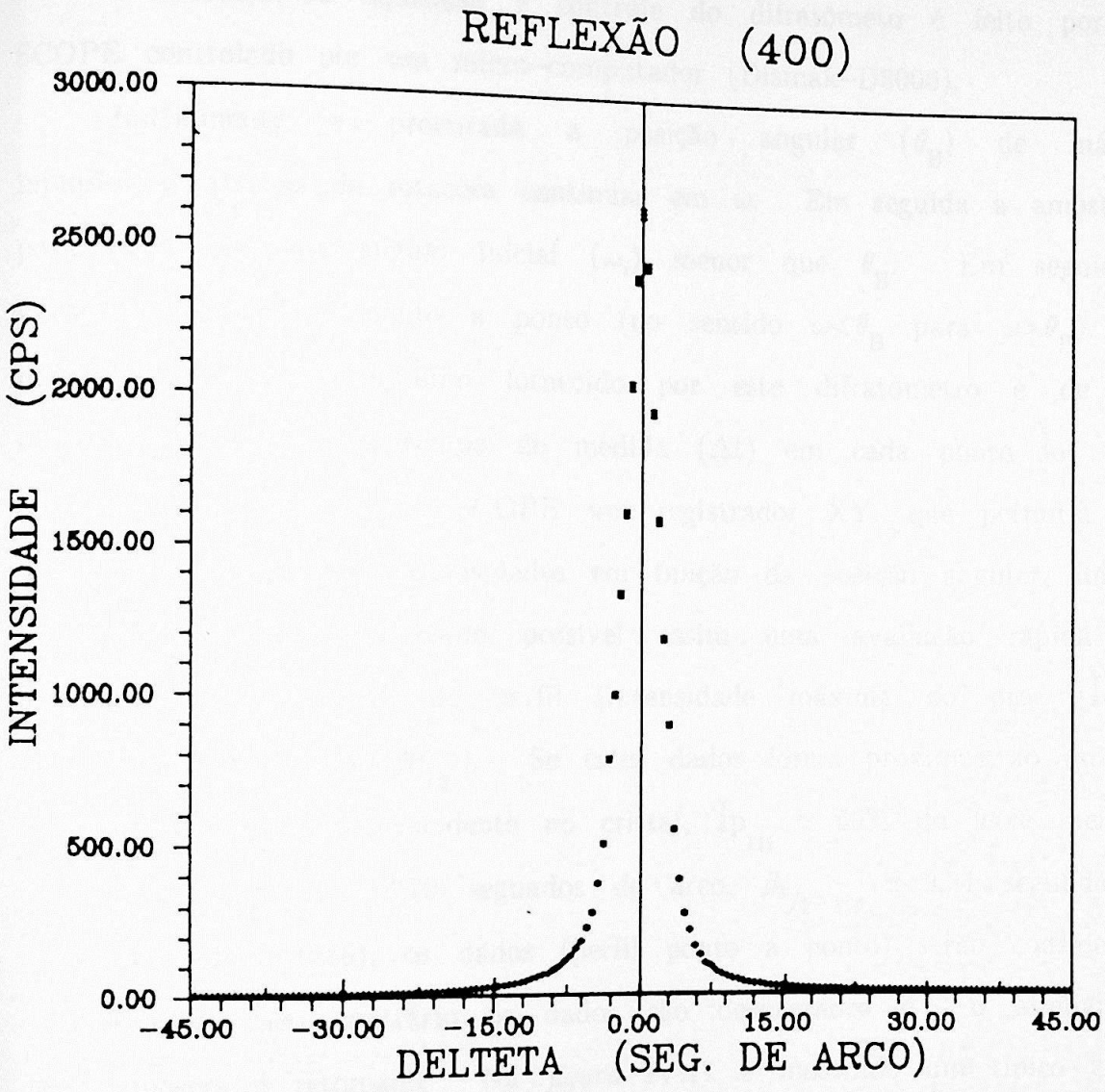


Figura IV.16: Perfil ponto a ponto; amostra com concentração $\simeq 10^{19}$ át/cm^3, recozida a 1050^{o}C em 2h, reflexão (400).

B – GORXI

Após o alinhamento da amostra (ver IV.2.1), efetuou–se o levantamento do perfil da reflexão ((220) ou(111)), utilizando–se varredura ponto a ponto.

O sistema de aquisição e controle do difratômeto é feito por um SCOPE controlado por um micro–computador (Dismak–D8000).

Inicialmente é procurada a posição angular (θ_B) de máxima intensidade, através de rotações contínuas em ω. Em seguida a amostra é posicionada em um ângulo inicial (ω_i) menor que θ_B. Em seguida é iniciada a varredura ponto a ponto (no sentido $\omega<\theta_B$ para $\omega>\theta_B$). O passo angular ($\Delta\omega$) mínimo fornecido por este difratômetro é de 0,25 segundos de arco e o tempo de medida (Δt) em cada ponto foi de 5 segundos. Acoplou–se ao SCOPE um registrador XY, que permitia uma visualização gráfica das intensidades em função da posição angular, durante a execução do perfil, sendo possível assim uma avaliação rápida mas superficial da qualidade do perfil (intensidade máxima do pico (I_p) e largura a meia altura ($\beta_{1/2}$)). Se estes dados forem próximos ao esperado ($I_{p_{220}} \simeq 70\%$ do feixe incidente no cristal, $I_{p_{111}} \simeq 69\%$ do feixe incidente no cristal, $\beta_{1/2\ 220} \simeq 6{,}10$ segundos de arco, $\beta_{1/2\ 111} \simeq 9{,}34$ segundos de arco) (Carvalho, 1986), os dados (perfil ponto a ponto) serão considerados e analisados, caso contrário os dados são desprezados e o alinhamento desta amostra é retomado. Na *figura* IV.17 é mostrado um típico gráfico fornecido pelo registrado XY utilizados nas medidas.

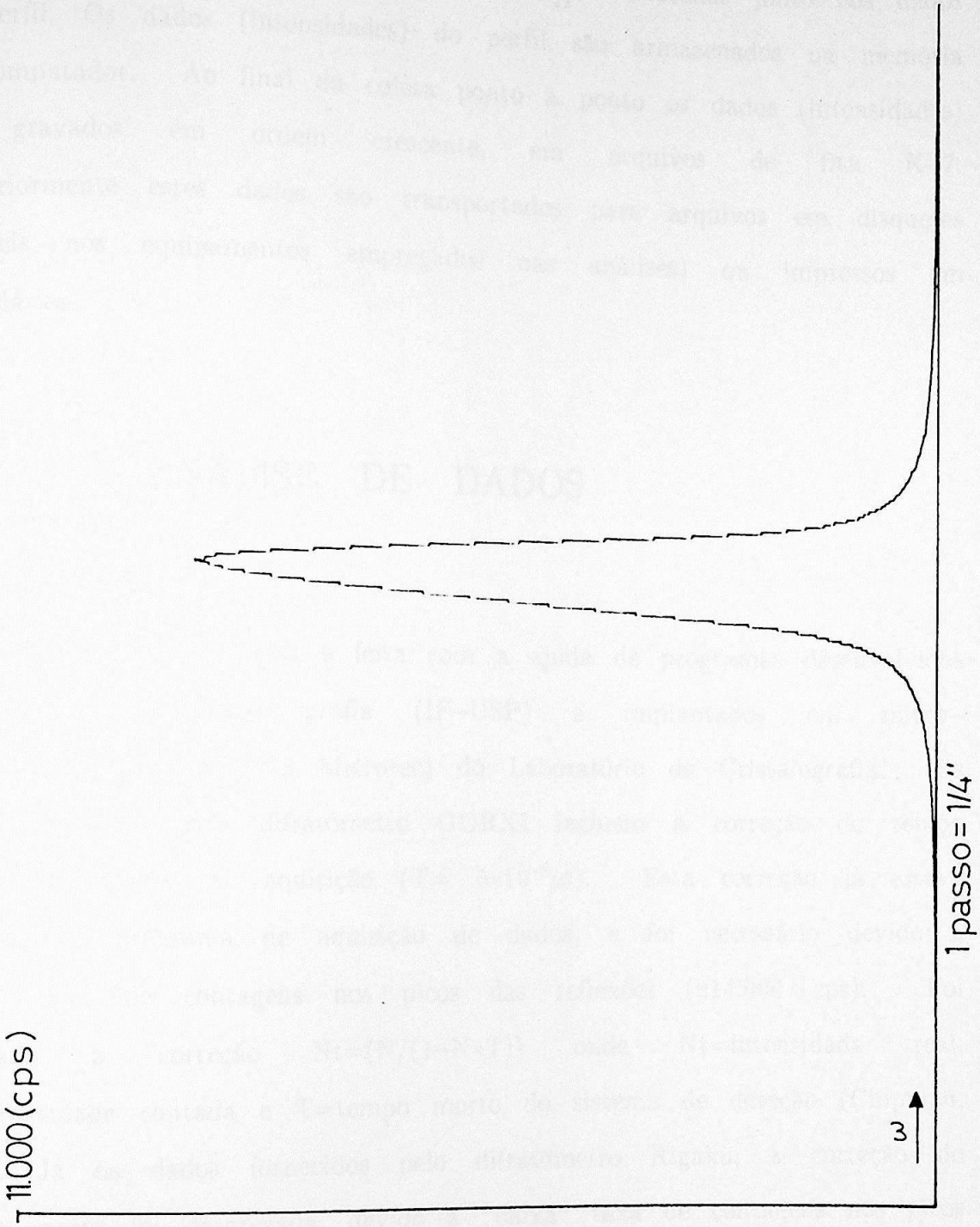


Figura IV.17: Perfil ponto a ponto (GORXI), com saída em registrados XY em tempo real.

As medidas da radiação de fundo (BG) foi realizada com a fonte de raios–X ligada, em posição $\omega << \theta_B$ e $\omega >> \theta_B$ e anotados junto aos dados do perfil. Os dados (intensidades) do perfil são armazenados na memória do computador. Ao final da coleta ponto a ponto os dados (intensidades) são gravados em ordem crescente, em arquivos de fita K–7. Posteriormente estes dados são transportados para arquivos em disquetes (legíveis nos equipamentos empregados nas análises) ou impressos em formulários.

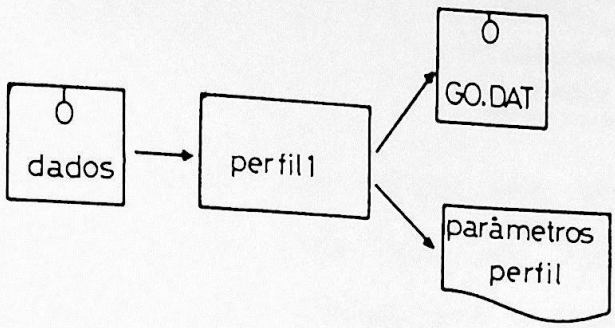
IV.2.3. – ANÁLISE DE DADOS

A análise dos dados é feita com a ajuda de programas desenvolvidos pelo grupo de Cristalografia (IF–USP) e implantados em micro–computadores (PC–XT2002 Microtec) do Laboratório de Cristalografia. Os dados fornecidos pelo difratômetro GORXI incluem a correção do tempo morto do sistema de aquisição (T= $6\times10^{-6}\mu s$). Esta correção já estava incluída no programa de aquisição de dados, e foi necessário devido a "alta" taxa de contagens nos picos das reflexões (≃14.000 cps). Foi utilizada a correção Nt=(N/(1–N×T)) onde Nt=intensidade real, N=intensidade contada e T=tempo morto do sistema de deteção (Chipman, 1969). Já os dados fornecidos pelo difratômetro Rigaku, a correção do tempo morto foi desprezada, devido a "baixa" taxa de contagens nos picos da reflexão (≃2.500 cps). Nestes máximos a correção devida é de ≃1%, portanto, o erro cometido encontra–se dentro da flutuação estatística das contagens.

Os dados proveniente de ambos difratômetros seguiram os mesmos

processos de análise. A sequência do tratamento de dados é descrito a seguir. Para maiores detalhes dos programas utilizados ver apêndice I.

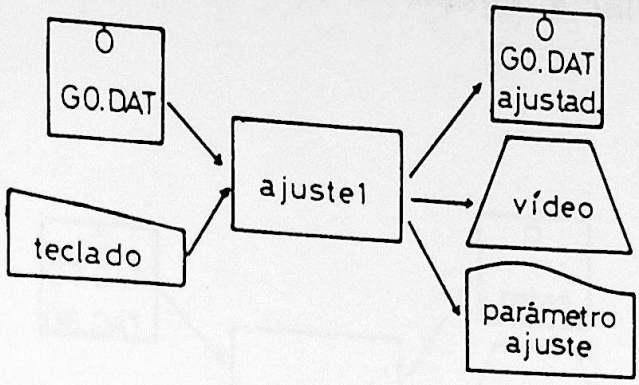
A – Perfil1



Este programa (fortran/77) trabalha com os dados fornecidos pelo difratômetro préviamente arranjados e editados em arquivos de forma que o programa tenha acesso aos dados de entrada, tais como: número de pontos das contagens de fundo, suas intensidades e posições angulares; número de pontos do perfil e ângulo inicial de varredura (ω_i), tempo das contagens (Δt), passo angular ($\Delta\omega$) e intensidades.

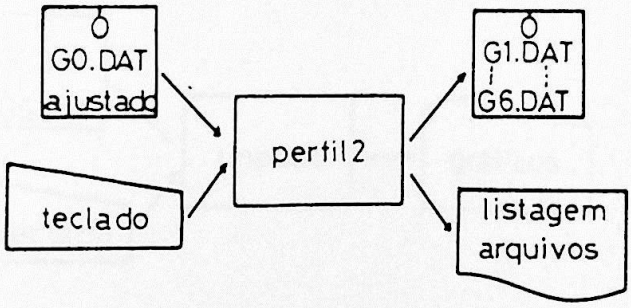
No processamento é calculado o BG, que è feito com o ajuste de reta pelo método dos mínimos quadrados (Bevinghton, 1969), o valor(reta) do BG é subtraído das contagems do perfil (Cullit, 1956, Azaroff, 1968). Com isto feito, é gravado o arquivo de saída (G0.DAT), $I \times \partial\theta = (\omega - \theta_B)$, e também são impressos os parâmetros geométricos dos perfil de linha da reflexão, tais como: intensidade máxima, intensidade integral e largura integral.

B – Ajuste1



Programa gráfico(fortran 77) com rotinas para ajuste de polinômios (até 9^{o}) a conjunto de pontos (pares x,y) pelo método dos mínimos quadrados (Bevinghton, 1969). Foi utilizado com o objetivo de determinar a posição angular correspondente ao máximo de intensidade, a partir do ajuste (iterativo) de parábola na região de pico. Uma vez determinadaa posição angular, o programa faz as correções nas posições angulares de forma a ter o máximo da parábola em $\partial\theta=(\omega-\theta_B)=0$. Como saída nos fornece o arquivo G0.DAT renormalizado e os parâmetros do ajuste realizado.

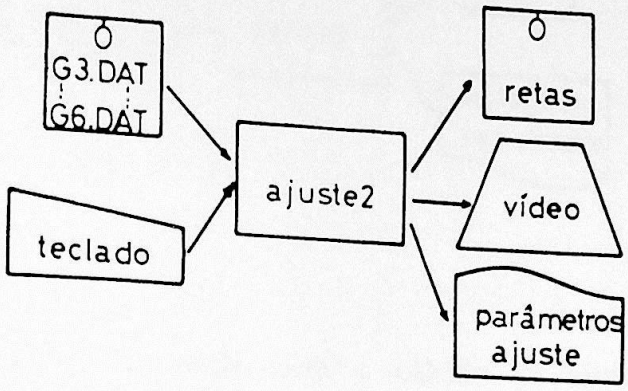
C – Perfil2



Como entrada este programa (fortran 77) utiliza o arquivo G0.DAT renormalizado e o intervalo de tempo das medidas, Δt. Tem como função a montagem dos arquivos G1.DAT ($I\times\partial\theta$), G2.DAT ($\log(I)\times\partial\theta$), G3(4).DAT ($I\times\ln|\partial\theta|$) e G5(6).DAT ($\log(I)\times\log|\partial\theta|$), com as respectivas

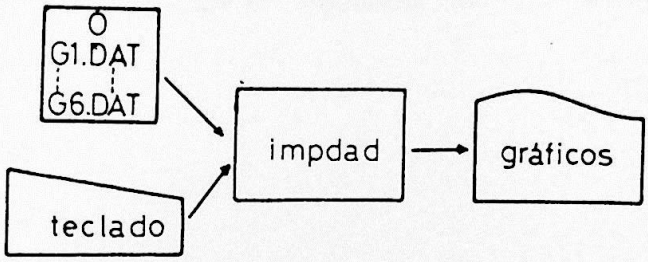
flutuações da intensidade. A partir destes arquivos é feito o estudo do EDRX.

D – Ajuste2

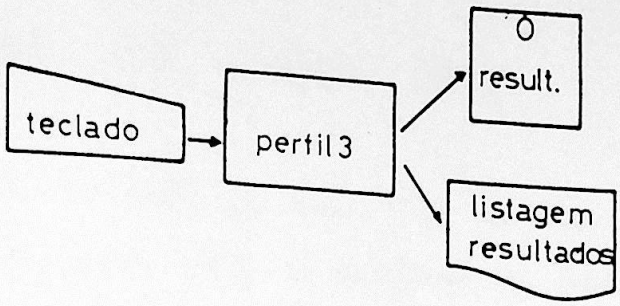


É o mesmo programa descrito no ítem (B), utilizado aqui para ajuste de retas a um determinado conjunto de pontos (x,y,∂y) de um arquivo, provenientes do programa perfil2. Nestes arquivos são escolhidos os grupos de pontos onde se quer ajustar reta; na região escolhida o programa traça a reta no vídeo e grava–a como uma função tabelada, imprimindo seus parâmetros no vídeo e impressora.

E – Impdad



Programa (Basic) para impressão gráfica de alta resolução. Foi utilizado para impressão de gráficos dos arquivos provenientes do programa perfil2 e respectivas funções tabeladas (retas) calculadas no programa ajuste2.



Programa (fortran 77) usado para o cálculo de tamanho dos defeitos. Como entrada (teclado) são utilizados os parâmetros das retas ajustadas nos gráficos $\log(I)\times\log|\partial\theta|$ e $I\times\ln|\partial\theta|$. Fornecidos estes dados, o programa calcula o tamanho do defeito. Este programa também pode calcular a natureza dos defeitos predominantes nas amostras. Este cálculo é baseado na assimetria do perfil, onde maior intensidade de espalhamento implica em maior área sob o perfil. Se medirmos a área em ambos os lados ($\theta<\theta_B$ e $\theta>\theta_B$) do perfil, a diferença encontrada pode indicar o tipo predominante dos defeitos. Para cálculo da natureza dos defeitos foi usado a área abaixo das retas com coeficientes angulares $m\simeq-2$, correspondente a *região Huang*, q^{-2} do EDRX.

V - RESULTADOS E DISCUSSÕES

V.1. - PERFIL DE LINHA (PL)

Os parâmetros do perfil de linha (PL) de uma reflexão de Bragg podem fornecer informações sobre a qualidade da perfeição cristalina da amostra em estudo e do arranjo experimental em uso.

Os valores dos parâmetros dos perfis estudados apresentam-se como uma convolução do padrão experimental e da qualidade cristalina da amostra. Considerando que o padrão experimental se mantém constante durante todo o experimento, pode-se analizar as variações dos valores dos parâmetros em relação a uma amostra teóricamente perfeita.

A qualidade do arranjo experimental foi verificada a cada perfil levantado, através dos parâmetros do PL (Intensidade de Pico e Largura a Meia Altura). É de se esperar que em amostras com "poucos" defeitos os parâmetros do PL se aproximem do esperado teóricamente, para cristais perfeitos. Julgando que as amostras utilizadas neste trabalho não apresentam altas concentrações de defeitos, foi possível estabelecer limites de variações para realinhamento das amostras, quando os valores diferem "muito" do esperado teoricamente.

A descrição dos parâmetros do perfil de linha utilizados neste trabalho é feita a seguir.

V.1.1. – Intensidade Máxima de Pico (Ip)

Parâmetro fornecido pelo programa **Perfil1** (ver item IV.2.3.), corresponde a maior intensidade observada no PL, já descontado a radiação de fundo (BG). A intensidade de pico é definida como:

$$I_p = \frac{Cp}{\Delta t} \qquad (V.1)$$

onde Cp é o número de contagens máxima obtida durante o intervalo de tempo Δt.

No caso particular deste trabalho, a estimativa de erro na I_p feita a partir da raiz quadrada das contagens, é para a reflexão (400) $\simeq$ 2% e para as reflexões (220) e (111) $\simeq$ 1%.

V.1.2. – Intensidade Máxima Relativa (Ip/Io)

É definida pela razão entre a intensidade máxima de pico (I_p) refletida pela amostra e a intensidade do feixe incidente na amostra (I_o). A intensidade máxima relativa para cada reflexão estudada, calculada por teoria dinâmica de raios–X, segundo as condições experimentais particulares deste trabalho, é apresentada na *tabela* V.1.

$$(400) \rightarrow I_p/I_o \simeq 0.66$$
$$(220) \rightarrow I_p/I_o \simeq 0.70$$
$$(111) \rightarrow I_p/I_o \simeq 0.69$$

Tabela V.1: Intensidade máxima relativa teórica correspondente às reflexões estudadas (Carvalho, 1986).

A diminuição da Intensidade Máxima Relativa pode indicar que menos átomos constituintes do cristal, estão contribuindo para o feixe difratado, pode indicar, também, que ocorreu um aumento no efeito de extinção (Pimentel, 1972).

O erro estimado para os valores (I_p/I_o), obtidos experimentalmente, é o mesmo obtido no ítem anterior (V.1.1).

V.1.3. – Intensidade Integrada (II)

A intensidade integrada (II) corresponde à área sob o perfil e é dada por:

$$II = \sum_{i=1}^{n} I_i \Delta\omega_i \qquad (V.2)$$

onde I_i é a intensidade (cps) medida na posição angular ω e $\Delta\omega_i$ é o intervalo angular empregado nas medidas.

A Intensidade Integrada depende do volume total irradiado e da

refletividade de cada pequena parte constituinte do monocristal. Em cristais altamente perfeitos estes constituintes apresentam-se bem ordenados, de forma que a lei de exclusão de Bragg é rigidamente obedecida. Se por alguma razão a ordem de alguns destes constituintes forem alterados, poderá ocorrer uma diminuição da extinção e consequente aumento da Intensidade Integrada.

O valor da II para cada perfil é fornecido pelo programa **Perfil1**, já descontado a radiação de fundo (BG). O erro estimado por propagação até esta expressão é da ordem de $\simeq$ 10%.

V.1.4. - Largura Integral (B)

A largura integral abrange toda a área do perfil e é definida como:

$$B = \frac{II}{I_p} \qquad (V.3)$$

Os fatores que influem na Largura Integral do perfil são o tamanho dos cristalitos e as tensões mecânicas. Estes fatores contribuem para um alargamento do perfil e consequente aumento na Largura Integral.

O valor da Largura Integral é fornecida pelo programa **Perfil1**, já descontada a radiação de fundo (BG).

O erro estimado para esta grandeza é de $\simeq$ 10% nas três reflexões estudadas.

V.1.5. – Largura a Meia Altura ($\beta_{1/2}$)

É definida como a distância ângular entre dois pontos simétricos do PL, que apresentem intensidades difratadas iguais a metade da intensidade de pico.

Este parâmetro está intimamente relacionado com a perfeição cristalina, sendo muito sensível a variações do parâmetro de rede do cristal.

A largura a meia altura para cada reflexão estudada, calculada por teoria dinâmica de raios–X, segundo as condições experimentais particulares deste trabalho, é apresentada na *tabela* V.2.

$$(400) \rightarrow \beta_{1/2} \simeq 4.27 \text{ (segundos de arco)}$$
$$(220) \rightarrow \beta_{1/2} \simeq 6.10 \text{ (segundos de arco)}$$
$$(111) \rightarrow \beta_{1/2} \simeq 9.34 \text{ (segundos de arco)}$$

Tabela V.2: Largura a meia altura correspondente às reflexões estudadas (Carvalho, 1986).

As larguras a meia altura foram avaliadas através de gráficos dos perfis de linha, plotados por traçadores gráficos acoplados a computadores (traçador HP → acoplado ao PDP–11, traçador Logical → acoplado ao PC/XT Microtec). A medida do valor de $\beta_{1/2}$ foi realizada com régua milimetrada sobre o gráfico plotado em papel.

Os gráficos utilizados eram provenientes do programa **Perfil2** na forma de arquivo ($\delta\theta$ × Intensidade ± Erro) e plotados em papel pelo programa **Plodad**.

O erro estimado nestas medidas, foi avaliado a partir da precisão da

régua milimetrada (±1mm), espessura das canetas (≃0.5mm) e precisão dos traçadores (±0.1mm), sendo então admitido um erro de ≃ 4%. Na figura (V.1) é mostrado um exemplo de medida da largura a meia altura utilizado neste trabalho.

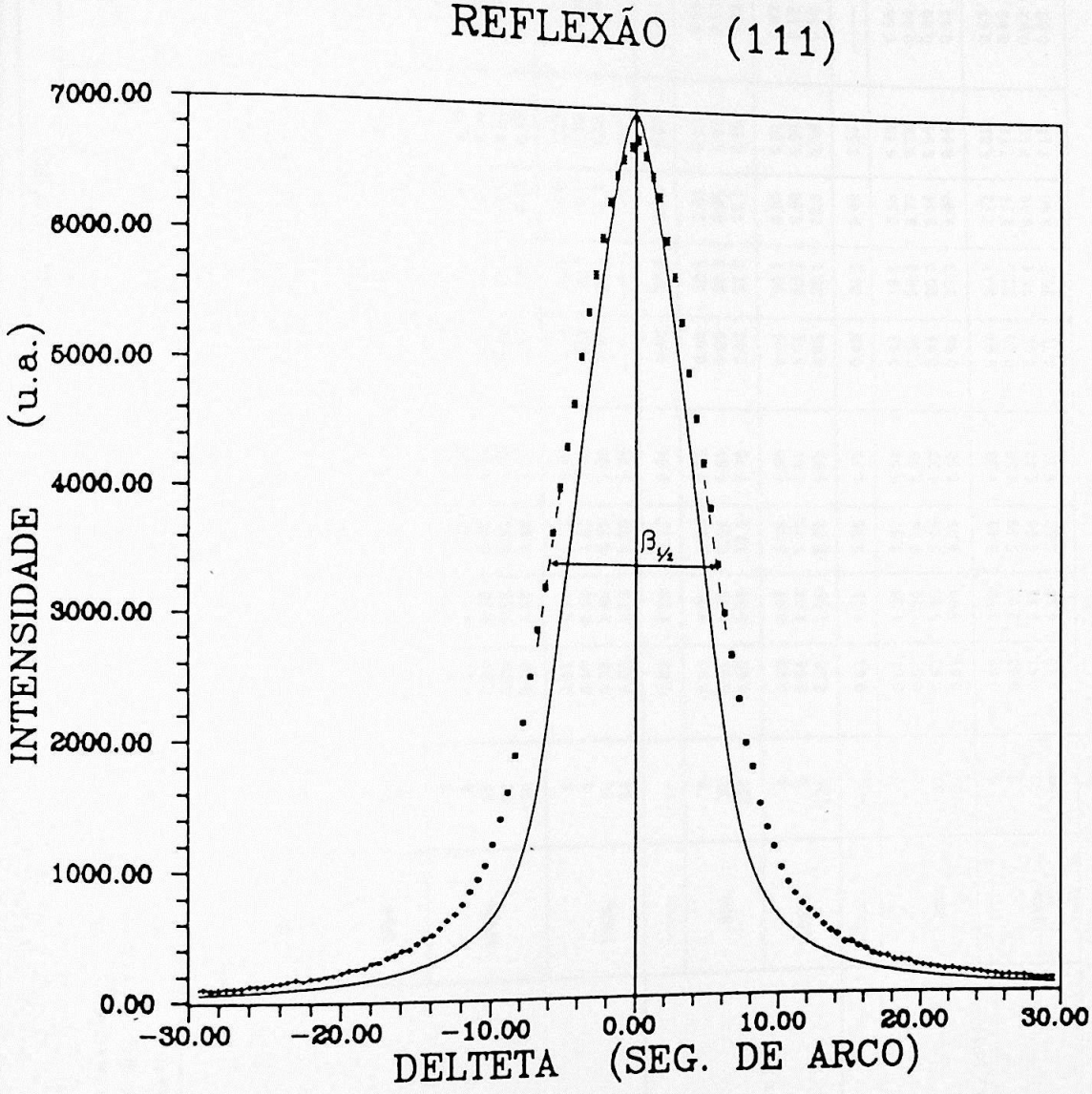


Figura V.1: Gráfico de I×$\delta\theta$ utilizado na determinação de $\beta_{1/2}$. Amostra com concentração $C_B \simeq 10^{14}$, sem recozimento. (a) curva teórica, linha contínua (Carvalho, 1986) (b) curva experimental, "+"

CONCENTRAÇÃO DE BORO (át/cm³)	RECOZIMENTO TEMPERAT. (°C)	RECOZIMENTO TEMPO (h)	REFLEXÕES (400) Ip/Io	(400) II (cpt.°)	(400) B (Å)	(400) $\beta_{1/2}$ (Å)	(220) Ip/Io	(220) II (cpt.°)	(220) B (Å)	(220) $\beta_{1/2}$ (Å)	(111) Ip/Io	(111) II (cpt.°)	(111) B (Å)	(111) $\beta_{1/2}$ (Å)
1.0×10^{15}	——	——	0.54	4.48	7.57	6.26	0.75	30.0	8.75	7.11	——	——	——	——
	850	2	0.64	4.19	5.83	4.17	0.65	20.6	9.10	7.17	0.64	33.8	13.9	11.4
		8	0.65	4.01	5.51	4.14	0.75	27.2	10.5	8.13	0.64	34.8	14.2	11.6
		32	0.61	4.19	6.04	4.14	0.63	19.1	8.81	6.77	——	——	——	——
		128	0.63	4.29	6.14	4.14	0.67	22.5	9.78	7.06	0.62	32.6	13.8	10.9
	1050	2	0.64	4.02	5.53	4.14	0.72	23.9	9.56	7.52	0.63	32.2	13.4	10.9
		8	0.63	4.12	5.76	4.48	0.68	24.1	10.1	7.99	0.63	33.3	13.8	11.2
		32	0.63	4.58	6.39	4.90	0.66	19.9	8.57	6.67	0.60	31.7	13.8	11.4
		128	0.62	3.64	——	5.39	0.71	24.3	9.74	7.72	0.67	37.1	14.4	11.9
	1050r	2	0.64	4.49	6.37	4.82	0.70	24.0	9.73	7.57	0.61	32.8	14.1	11.8
		8	0.62	5.05	7.58	5.20	0.60	19.1	8.99	6.73	0.62	33.7	14.7	11.5
		32	0.61	4.18	6.31	4.50	0.71	29.6	11.9	8.95	0.64	39.2	16.5	12.6
		64	0.59	5.48	8.92	6.23	0.68	29.0	12.1	8.87	0.63	39.5	16.7	12.6
		128	0.60	4.37	6.69	5.37	0.62	18.6	8.52	6.72	0.63	31.0	13.2	10.8
	1200r	2	0.63	4.16	6.12	4.37	0.74	27.8	10.8	8.37	0.57	28.1	13.2	10.9
		8	0.60	4.49	7.32	5.26	0.70	24.5	10.1	7.70	0.65	34.2	14.2	11.4
		16	0.58	5.39	8.29	5.88	0.65	25.4	11.2	8.35	0.68	39.1	15.4	12.5
		64	0.63	4.13	5.98	4.26	——	——	——	——	——	——	——	——
4.5×10^{17}	——	——	0.63	4.25	6.17	5.04	0.68	27.8	8.84	6.87	——	——	——	——
	850	8	0.62	3.90	5.65	4.50	0.68	20.4	8.85	6.68	0.65	35.6	14.2	11.8
		32	0.65	4.65	6.54	4.85	0.68	20.3	8.84	6.87	0.62	32.3	13.6	11.2
		128	0.60	6.67	10.1	7.79	0.68	27.8	12.0	8.46	0.62	40.7	17.2	12.9
	1050r	2	0.63	3.97	5.69	4.50	0.66	20.1	8.65	6.81	0.62	33.4	13.9	11.4
		8	0.64	4.03	5.73	4.64	0.64	19.7	8.98	6.98	0.58	30.3	13.2	11.1
		128	0.60	5.58	8.32	4.92	0.65	28.1	12.2	8.48	0.60	37.3	16.1	12.3
3.3×10^{14}	——	——	0.63	4.01	5.78	4.72	0.68	30.4	9.68	7.57	——	——	——	——
	850	2	0.61	4.00	5.91	4.50	0.63	19.1	8.59	6.78	0.66	34.9	13.7	11.4
		8	0.61	4.24	6.16	4.85	0.66	20.3	8.72	6.78	0.64	34.7	14.1	11.5
		32	0.62	5.45	5.45	4.22	0.64	20.0	8.84	6.94	0.66	38.1	14.8	12.2
		128	0.61	4.09	6.05	4.50	0.64	20.3	8.99	6.94	0.60	35.0	15.2	12.3
	1050r	2	0.63	3.79	5.42	4.33	0.64	20.1	8.72	6.81	0.67	37.9	14.4	11.8
		8	0.63	3.94	5.59	4.50	0.69	22.5	9.14	7.12	0.65	36.5	14.3	11.8
		32	0.61	3.85	5.64	4.33	0.66	21.4	8.96	7.11	0.62	33.9	13.9	11.4
		128	0.62	4.53	6.62	4.50	0.71	24.2	9.60	7.47	0.60	36.5	15.6	12.5

Tabela V.3: Parâmetros do Perfil de Linha (PL)

V.1.7. - Discussão PL

Após a discussão de cada parâmetro do PL são apresentados os gráficos dos valores em função do tempo de recozimento, divididos segundo a temperatura de recozimento, reflexão e concentração de dopante. Os pontos referentes a mesma temperatura de recozimento foram unidos por linha tracejada, segundo o método "Cubic Spline", para ajudar a visualização das suas variações. Nos gráficos envolvendo I_p/I_o e $\beta_{1/2}$ o valor calculado teoricamente (ver ítens V.1.2 e V.1.5) é representado por uma linha tracejada com traços maiores. Nas legendas de todos os gráficos os símbolos "Cr" referem-se a recozimentos envolvendo "ramping".

V.1.7.1. – (I_p/I_o)

O estudo da intensidade relativa I_p/I_o em função das diversas reflexões mostra que os valores encontrados para a reflexão (220) são, em geral, mais próximos ao valor esperado teóricamente (*tabela* V.1). Já para as outras reflexões (400) e (111) o valor deste parâmetro sempre é menor do que aquele mostrado na *tabela* V.1.

A variação da intensidade relativa com a concentração do dopante mostrou que em média as amostras com concentração $C_B \simeq 4.5\times10^{17}$ át/cm^3 (média dopagem) apresentam a menor variação neste parâmetro I_p/I_o, e sempre abaixo do valor esperado teóricamente. Das três concentrações estudadas as amostras com concentração $C_B \simeq 3.3\times10^{14}$ át/cm^3 apresentam os menores valores de I_p/I_o.

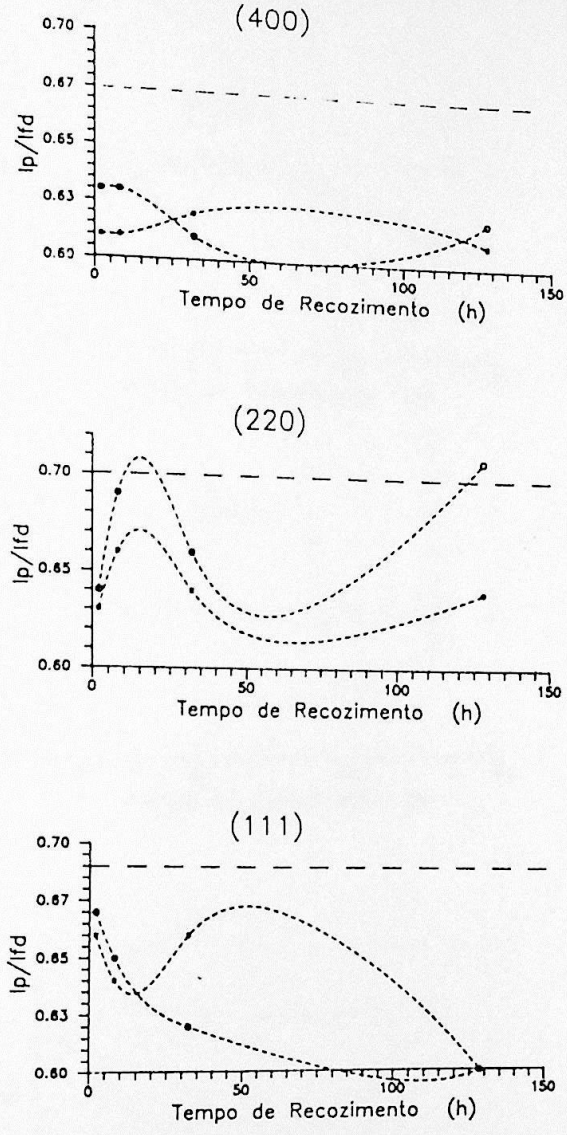
O efeito da temperatura e tempo de recozimento sobre a I_p/I_o em geral é maior na reflexão (220) e menor na reflexão (400), exceto para as amostras com concentração $C_B \simeq 4.5\times10^{17}$ át/cm^3 para as quais este efeito é menor na reflexão (220).

Em geral o valor de I_p/I_o tende a diminuir com o tempo de recozimento, nas amostras dopadas com $C_B \simeq 3.3\times10^{14}$ e 4.5×10^{17} át/cm^3, nas três reflexões estudadas. Nas amostras com concentração $C_B \simeq 1.0\times10^{19}$ át/cm^3 não ficou bem definida as tendências do grupo como um todo.

Nas três páginas seguintes são apresentados os gráficos de I_p/I_o em função do tempo de recozimento.

GRÁFICOS DE INTENSIDADE RELATIVA (I_p/I_O) POR TEMPO DE RECOZIMENTO.

CONCENTRAÇÃO $C_B \simeq 3.3 \times 10^{14}$ at/cm^3



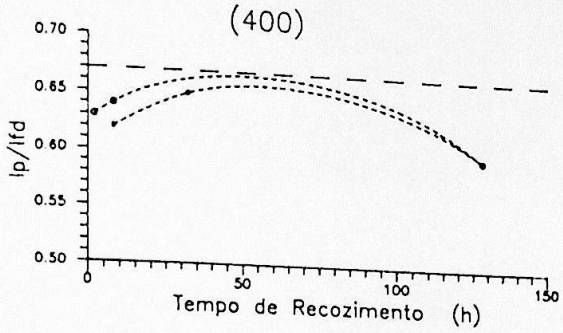
(* - 850 °C, o - 1050 °Cr)

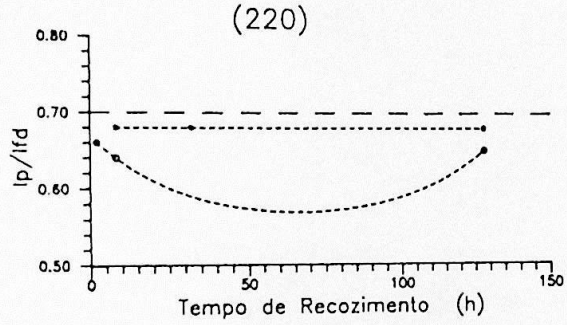
(a)

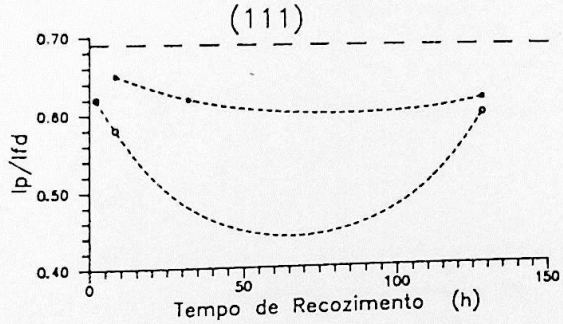
Figura V.2: Variação da Intensidade Relativa (I_p/I_o) com a concentração de boro, relfexão temperatura e tempo de recozimento.

GRÁFICOS DE INTENSIDADE RELATIVA (I_p/I_O) POR TEMPO DE RECOZIMENTO.

CONCENTRAÇÃO $C_B \approx 4.5 \times 10^{17}$ at/cm³





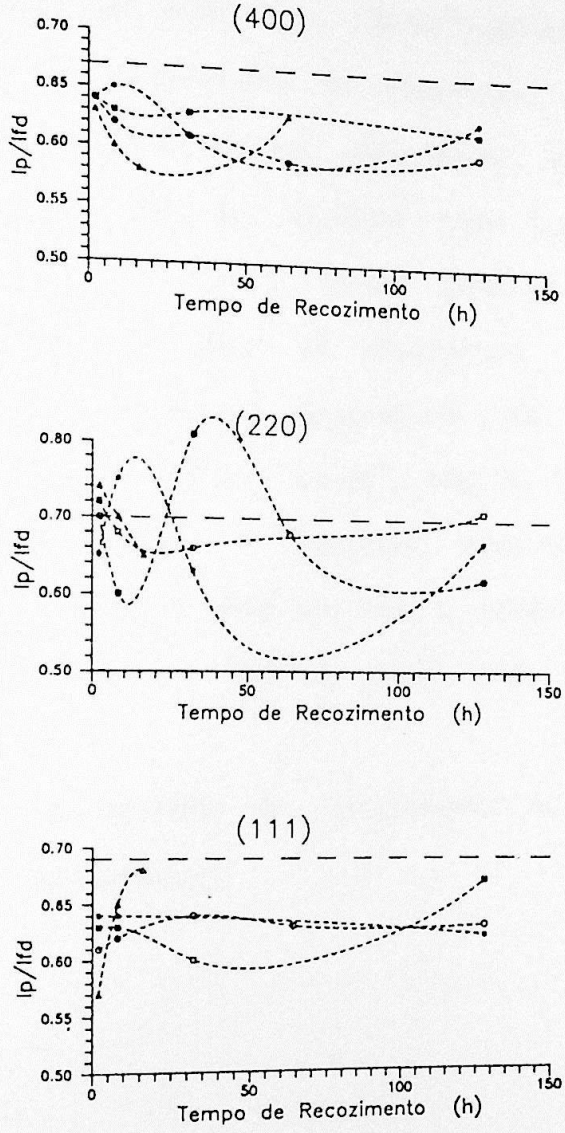


(* - 850 °C, o - 1050 °Cr)

Figura V.2.(b):

GRÁFICOS DE INTENSIDADE RELATIVA (I_p/I_O) POR TEMPO DE RECOZIMENTO.

CONCENTRAÇÃO $C_B \simeq 1.0 \times 10^{19}$ at/cm^3



(* – 850 °C, □ – 1050 °C, ○ – 1050° Cr, △ – 1200 °Cr)

Figura V.2.(c):

V.1.7.2. – (II)

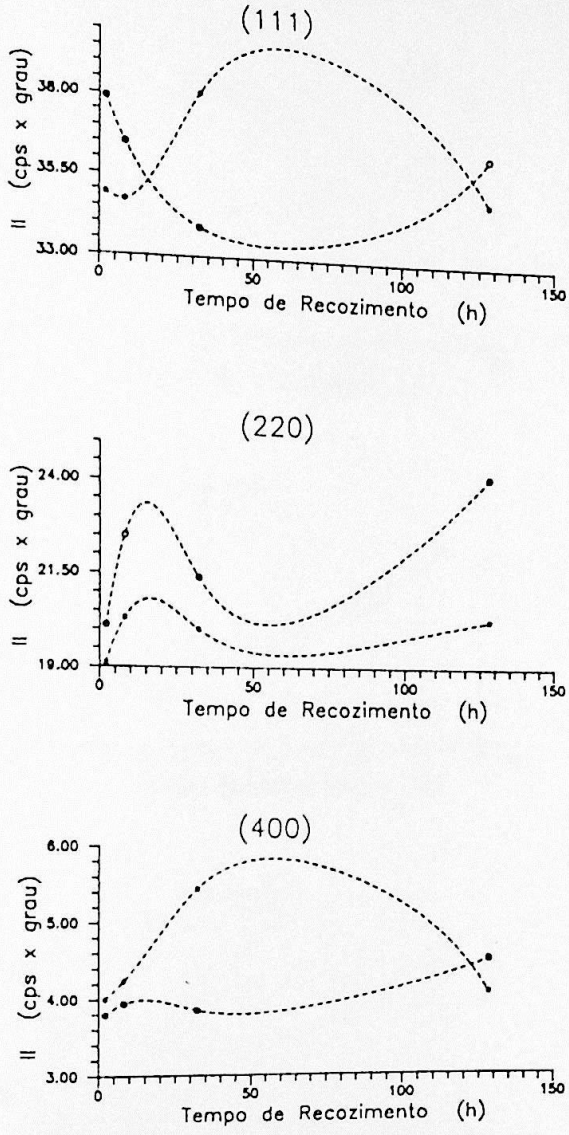
De modo geral pode–se dizer que a intensidade integrada tem comportamento semelhante à intensidade relativa. As maiores variações neste parâmetro são encontradas para a reflexão (400) e as menores para a reflexão (111).

Para concentrações de boro $C_B \simeq 1.0\times10^{19}$ át/cm^3 a II apresenta–se quase sempre maior em temperaturas de recozimento mais altas (1050°C). Para as concentrações menores, porém, observou–se comportamento inverso exceto para a reflexão (220) das amostras com $C_B \simeq 3.3\times10^{14}$ át/cm^3. Para as amostras com $C_B \simeq 4.5\times10^{17}$ át/cm^3 observou–se um aumento no valor deste parâmetro com o tempo de recozimento; II é máxima após 128h de recozimento para ambas as temperaturas (850 e 1050°C). Para a concentração de boro $C_B \simeq 3.3\times10^{14}$ át/cm^3, não foi possível observar um comportamento bem definido. Entretanto pode–se dizer que para $C_B \simeq 1.0\times10^{19}$ át/cm^3 II tende a diminuir com o tempo de recozimento nas amostras recozidas a 1050°C e 1200°Cr, sendo mais intensa nas reflexões (220) e (111) em 1200°C.

Nas três páginas seguintes são apresentados os gráficos de II em função do tempo de recozimento.

GRÁFICOS DE INTENSIDADE INTEGRADA (II) POR TEMPO DE RECOZIMENTO.

CONCENTRAÇÃO $C_B \approx 3.3 \times 10^{14}$ at/cm^3



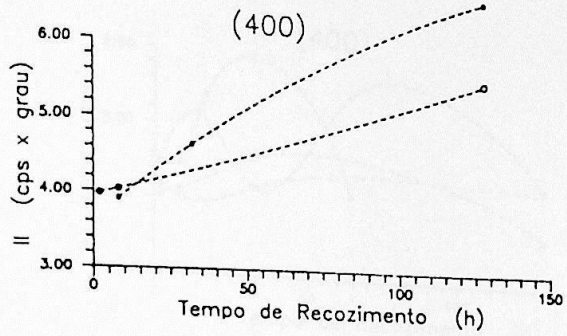
(* - 850 °C, o - 1050 °C)

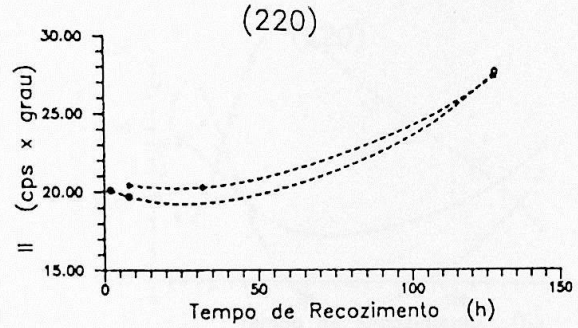
(a)

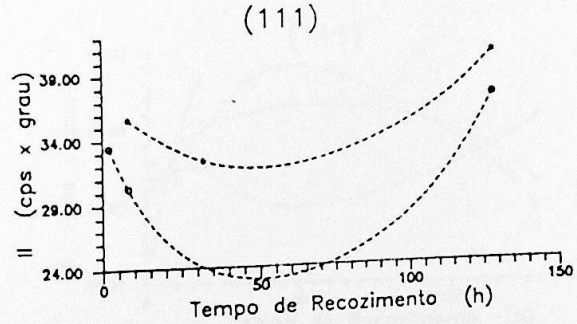
Figura V.3: Variação da Intensidade Integrada (II) com concentração de boro, reflexão, temperatura e tempo de recozimento.

GRÁFICOS DE INTENSIDADE INTEGRADA (II) POR TEMPO DE RECOZIMENTO.

CONCENTRAÇÃO $C_B \approx 4.5 \times 10^{17}$ at/cm³





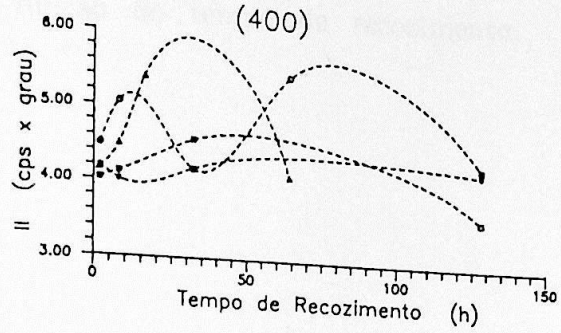


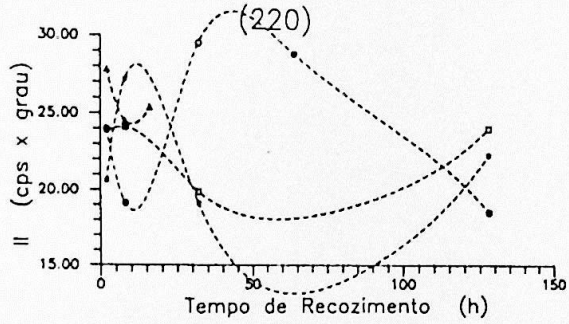
(* – 850 °C, o – 1050 °C)

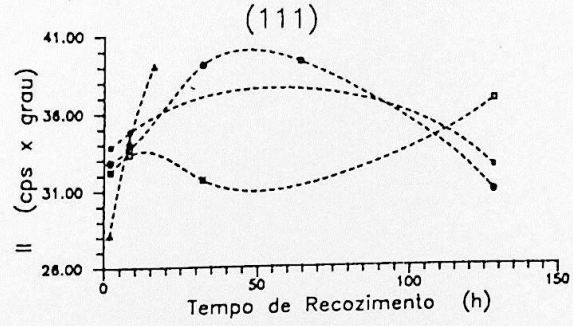
Figura V.3.(b):

GRÁFICOS DE INTENSIDADE INTEGRADA (II) POR TEMPO DE RECOZIMENTO.

CONCENTRAÇÃO $C_B \simeq 1.0 \times 10^{19}$ at/cm^3







(* – 850 °C, □ – 1050 °C, ○ – 1050° Cr, △ – 1200 °Cr)

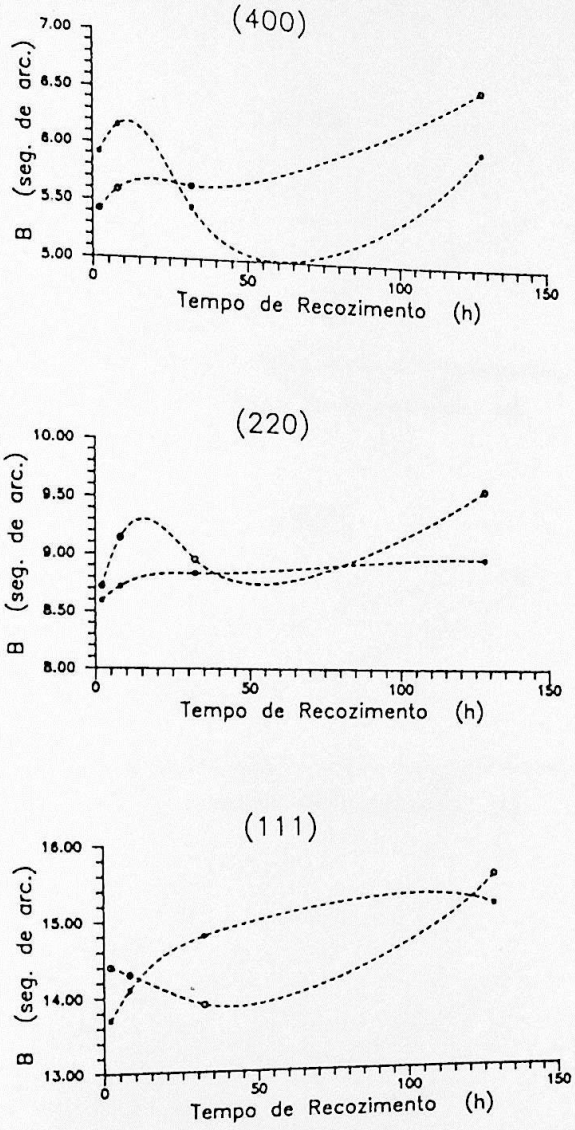
Figura V.3.(c):

V.1.7.3. - (B)

A largura integral apresenta comportamento semelhante ao parâmetro II, o que é previsto pela própria definição deste parâmetro. Portanto B deve ser encarado apenas como uma confirmação dos parâmetros citados anteriormente (I_p/I_o e II). Nas três páginas seguintes são apresentados os gráficos de B em função do tempo de recozimento.

GRÁFICOS DE LARGURA INTEGRAL (B) POR TEMPO DE TECOZIMENTO.

CONCENTRAÇÃO $C_B \simeq 3.3 \times 10^{14}$ at/cm^3



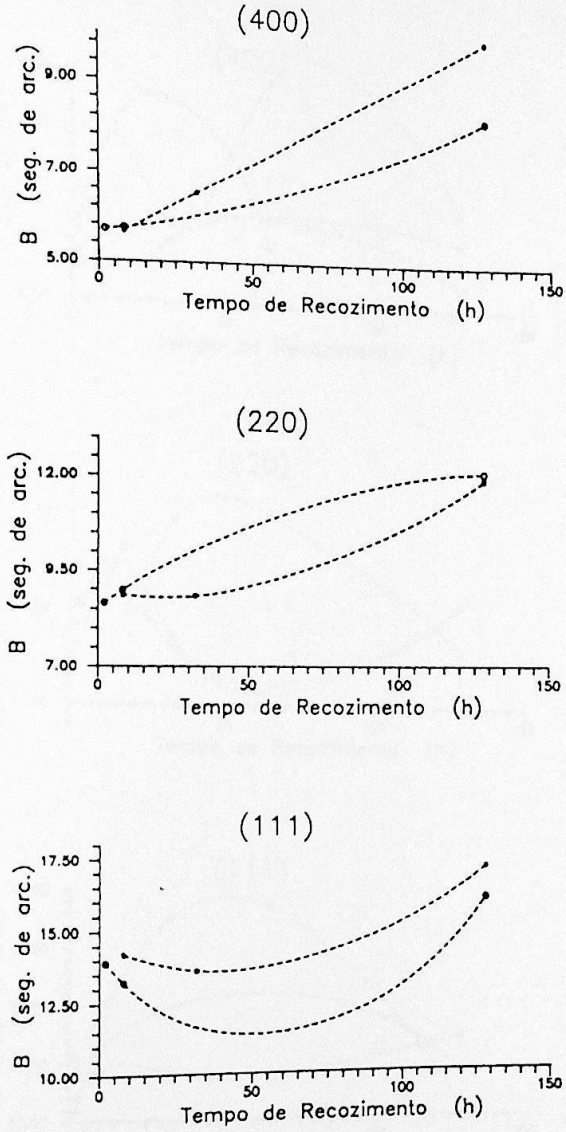
(* – 850 °C, o – 1050 °C)

(a)

Figura V.4: Variação da Largura Integral (B) com a concentração de boro, reflexão, temperatura e tempo de recozimento.

GRÁFICOS DE LARGURA INTEGRAL (B) POR TEMPO DE TECOZIMENTO.

CONCENTRAÇÃO $C_B \approx 4.5 \times 10^{17}$ at/cm^3

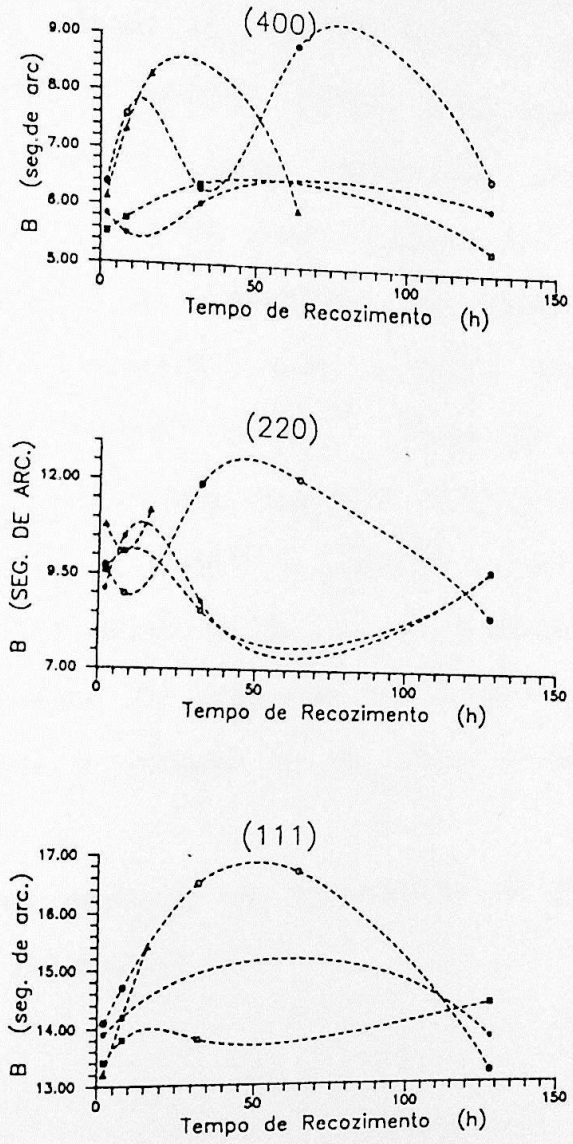


(* – 850 °C, o – 1050 °C)

Figura V.4.(b):

GRÁFICOS DE LARGURA INTEGRAL (B) POR TEMPO DE TECOZIMENTO.

CONCENTRAÇÃO $C_B \simeq 1.0 \times 10^{19}$ at/cm^3



(* – 850 °C, □ – 1050 °C, ○ – 1050° Cr, △ – 1200 °Cr)

Figura V.4.(c):

V.1.7.4. – $(\beta_{1/2})$

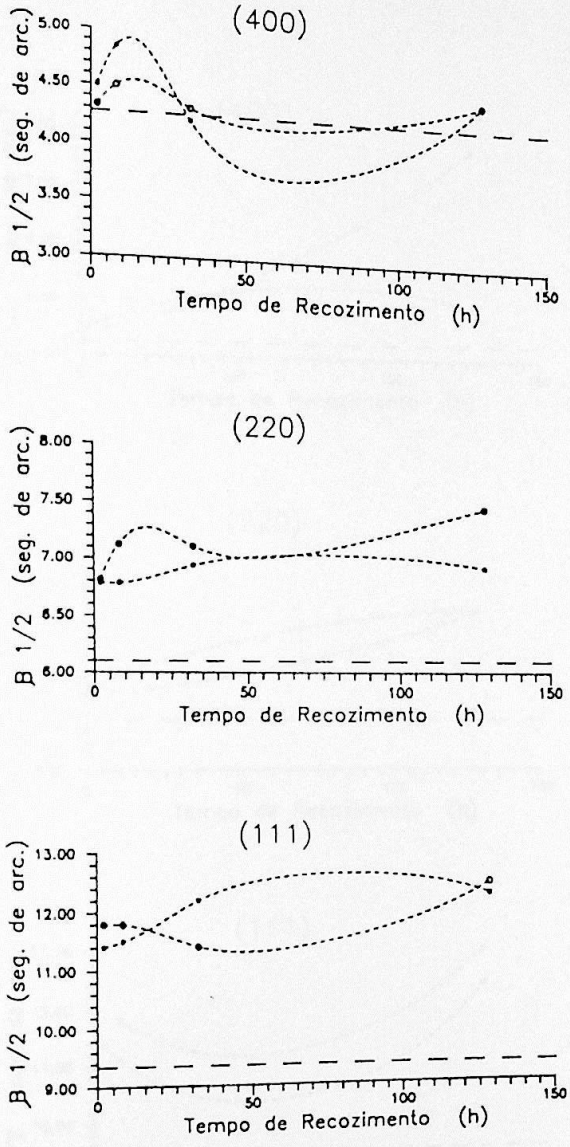
Para as reflexões estudadas observou–se que a largura a meia altura dos perfis é quase sempre maior do que o valor previsto teóricamente a partir da teoria dinâmica.

A variação deste parâmetro com a concentração mostrou que as maiores variações de $\beta_{1/2}$ em relação ao valor esperado teóricamente ocorreu para a amostra mais dopada ($C_B \simeq 1.0\times10^{19}$ át/cm^3)e as menores para a amostra com $C_B \simeq 3.3\times10^{14}$ át/cm^3; exceção feita para a reflexão (400) onde as maiores variações foram observadas nas amostras com $C_B \simeq 4.5\times10^{17}$ át/cm^3. De modo geral a largura a meia altura tende a decrescer com o tempo de recozimento nas amostras mais dopadas ($C_B \simeq 1.0\times10^{19}$ át/cm^3) e aumentar com o tempo nas amostras menos dopadas ($C_B \simeq 3.3\times10^{14}$ e 4.5×10^{17} át/cm^3). Entretanto, parece haver uma mudança neste comportamento para tempos de recozimento da ordem de 2h para amostras com $C_B \simeq 1.0\times10^{19}$ e 3.3×10^{14} át/cm^3, nestas amostras pode–se observar um decréscimo de $\beta_{1/2}$ ou um acréscimo após este tempo de recozimento, dependendo do comportamento anterior da largura a meia altura. Aparentemente a variação de $\beta_{1/2}$ com a temperatura não é muito significativa.

Nas três páginas seguintes são apresentados os gráficos de $\beta_{1/2}$ em função do tempo de recozimento.

GRÁFICOS DE LARGURA A MEIA ALTURA (B 1/2)
POR TEMPO DE RECOZIMENTO.

CONCENTRAÇÃO $C_B \simeq 3.3 \times 10^{14}$ at/cm^3



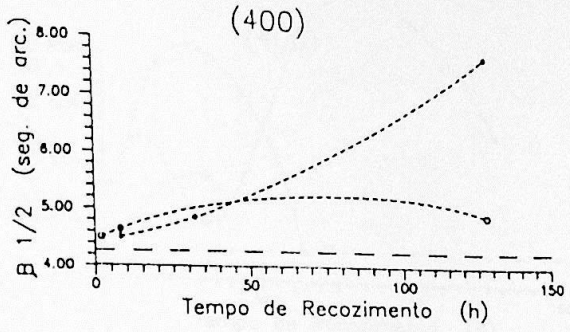
(* - 850 °C, o - 1050 °C)

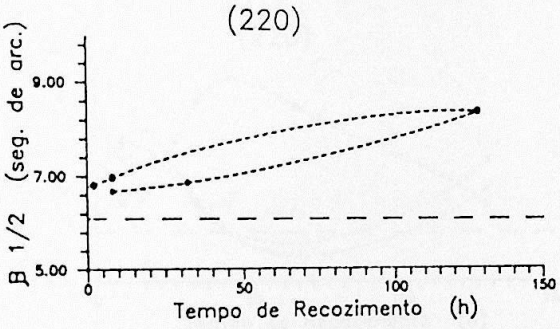
(a)

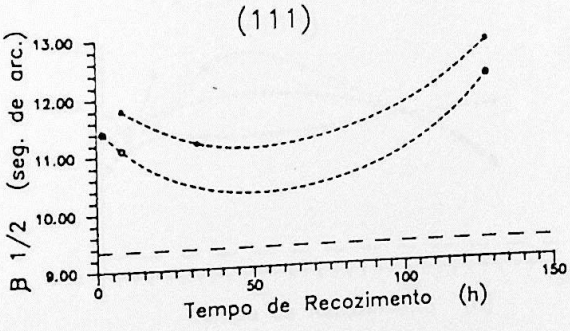
Figura V.5: Variação de $\beta_{1/2}$ com a concentração de boro, reflexão, temperatura e tempo de recozimento.

GRÁFICOS DE LARGURA A MEIA ALTURA (B 1/2) POR TEMPO DE RECOZIMENTO.

CONCENTRAÇÃO $C_B \approx 4.5 \times 10^{17}$ at/cm^3





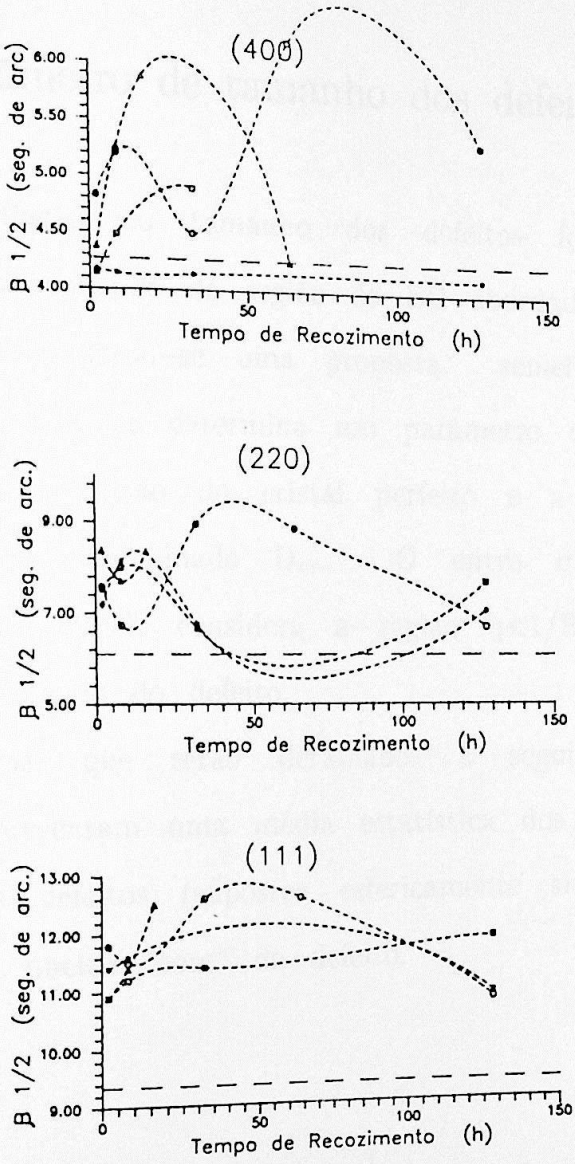


(* – 850 °C, o – 1050 °Cr)

Figura V.5.(b):

GRÁFICOS DE LARGURA A MEIA ALTURA (B 1/2) POR TEMPO DE RECOZIMENTO.

CONCENTRAÇÃO $C_B \simeq 1.0 \times 10^{19}$ at/cm^3



(* – 850 °C, □ – 1050 °C, ○ – 1050° Cr, △ – 1200 °Cr)

Figura V.5.(c):

V.2. - ESPALHAM. DIFUSO DE RAIOS-X (EDRX)

Os parâmetros dos defeitos, "tamanho" e natureza, foram avaliados a partir do espalhamento difuso (ED) observado nos perfis obtidos. Para tanto foram utilizados os programas mencionados no ítem IV.2.3..

V.2.1. - Parâmetro de tamanho dos defeitos.

Para a avaliação do tamanho dos defeitos foram utilizados dois métodos distintos, dependendo da região do ED abordada.

Inicialmente considerou-se uma proposta semelhante à de Ehrhart (Ehrhart, 1978) em que se determina um parâmetro de tamanho a partir da transição entre a região do cristal perfeito e a região com defeito. Esse parâmetro será denominado D_{cr}. O outro método, proposto por Dederichs (Dederichs, 1971), considera a região $q<1/Ro$ do ED onde Ro representa um raio médio do defeito.

Estes métodos, que serão detalhados a seguir, permitem avaliar parâmetros que representam uma média estatística dos alcances dos campos de deformação dos defeitos (supostos esfericamente simétricos) impostos à rede cristalina pelo nucleo "core" do defeito.

V.2.1.1. - Determinação do Dcr.

A região onde $q>1/Ro$ compreende a região de longo alcance do campo de deformação do defeito (*região Huang*). Como visto no capítulo III, a intensidade do ED nesta região varia linearmente com q^{-2}.

Segundo a proposta de Ehrhart, (Ehrhart, 1978) é possível determinar–se um parâmetro de tamanho a partir da transição entre as regiões de longo alcance (*Huang*, q^{-2}) e curto alcance ("SW", q^{-4}); veja capítulo III. Este parâmetro, R_{cr}, é determinado a partir de q_{cr} dado pela intersecção destas duas regiões segundo a relação

$$q_{cr} = \frac{1}{R_{cr}} \qquad (V.4)$$

representa no espaço real o raio da região fortemente distorcida, próximo ao núcleo do defeito. Entretanto a região q^{-4}, não foi observada neste trabalho. Determinou–se então segundo este mesmo modelo um outro parâmetro de tamanho, agora a partir da intersecção entre a região de espalhamento Huang e o espalhamento da rede perfeita. No espaço real esta intersecção corresponde a transição entre a região Huang (q^{-2}) levemente distorcida e a região do cristal "quase" perfeita (q^{-1}) (Stojanoff, 1984). Sendo assim chamaremos

$$q_{cr} = \frac{1}{D_{cr}} \qquad (V.5)$$

a este parâmetro de tamanho do defeito, onde D_{cr} representa o raio "limite" do campo de deformação do defeito.

Para avaliação deste parâmetro a partir dos perfis obtido experimentalmente (Intensidade do ED em função do desvio angular do ângulo de Bragg, $\delta\theta = \theta - \theta_B$), devemos considerar então a relação linear entre q e $\delta\theta$:

$$|q| = \frac{2.\pi}{d_{hkl}} . |\delta\theta| \qquad (V.6)$$

que nos fornecerá θ_{cr} a partir da transição entre $\delta\theta^{-1}$ e $\delta\theta^{-2}$ do ED. A relação entre o parâmetro de tamanho D_{cr} e o ângulo θ_{cr} correspondente a transição é dada por:

$$D_{cr} = \frac{1}{q_{cr}} = \frac{d_{hkl}}{2\pi . \delta\theta_{cr}} \qquad (V.7)$$

Com a ajuda dos programas mencionados no ítem (VI.2.3), foi possível a determinação dos parâmetros de tamanho (D_{cr}). Inicialmente com o arquivo de dados (log I x log$|\delta\theta|$) fornecido pelo programa **Perfil2**, procurou-se com a ajuda do programa **Ajuste**, identificar regiões em que a intensidade variasse linearmente, sendo então ajustadas retas (mínimos quadrados). Estes parâmetros de ajuste das retas, (coeficientes angulares (m) próximos a -1 e -2) foram utilizados no programa **Perfil3** para o cálculo do parâmetro D_{cr}, para ambos os lados ($\theta < \theta_B$ e $\theta > \theta_B$) do perfil. O erro avaliado no valor do D_{cr}, de 20 a 30%, foi propagado a partir da flutuação estatística observada na obtenção do Perfil ponto a ponto. O ajuste das retas foi o fator que mais contribuiu para o erro obtido.

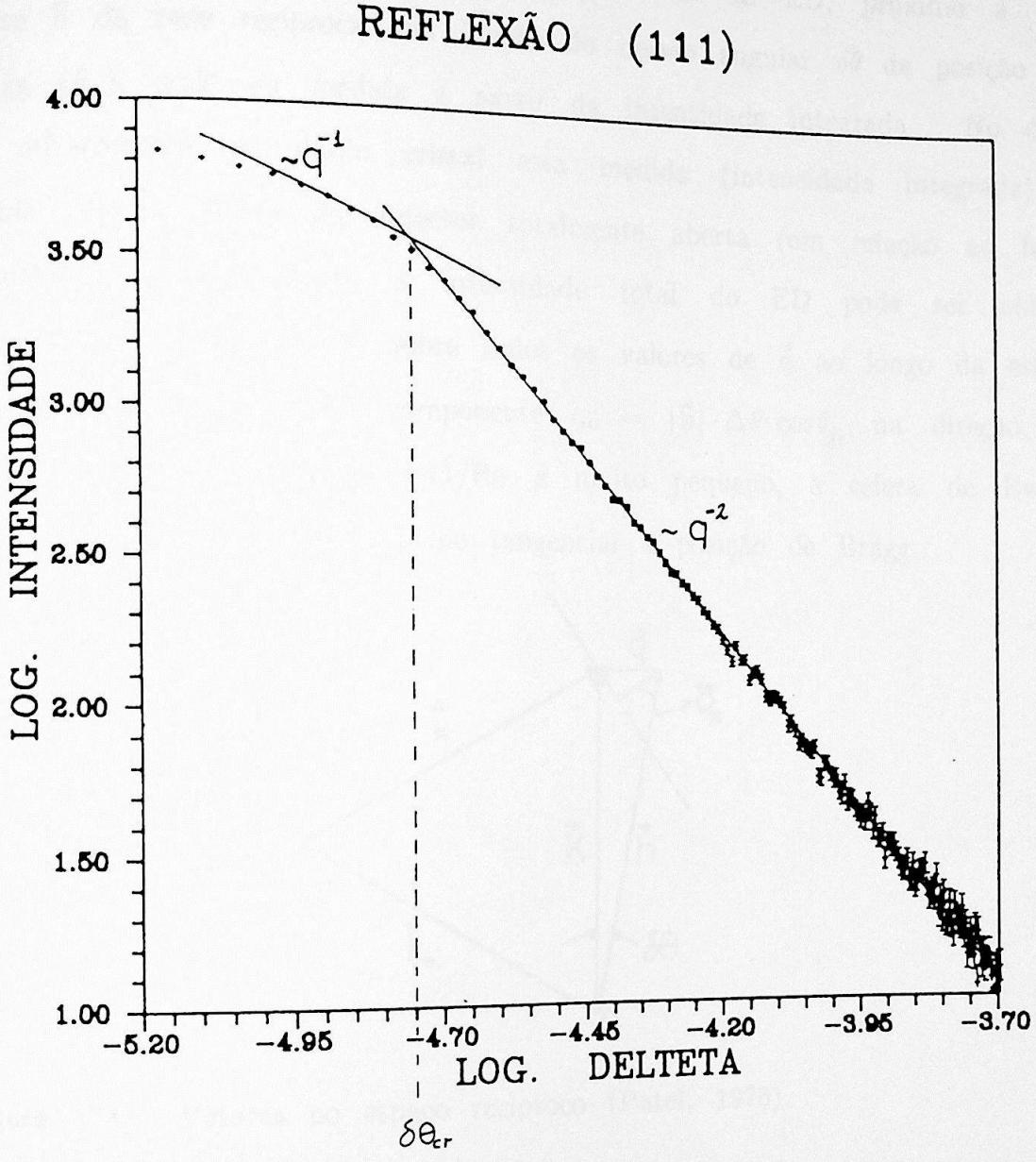


Figura V.6: Determinação do parâmetro de tamanho D_{cr}; amostra com $C_B \simeq 10^{19}$át/cm^3, recozida a 1050°C com "ramping" em 128h, relfexão (111) em $\theta < \theta_B$.

V.2.1.2. - Determinação do Ro

Segundo a proposta de Dederichs (Dederichs, 1971) para um valor de q muito pequeno (q<1/Ro) a intensidade total do ED, próximo a um ponto $\vec{h}$ da rede reciproca, em função do desvio angular $\delta\theta$ da posição de Bragg (θ_B), pode ser medida a partir da intensidade integrada. No caso do difratômetro de duplo cristal esta medida (intensidade integrada) é obtida com a janela do detector totalmente aberta (em relação ao feixe incidente). Teóricamente a intensidade total do ED pode ser obtida integrando-se a eq (III.10) sobre todos os valores de $\vec{q}$ ao longo da esfera de Ewald, que tenham componente $q_o = |\vec{h}| \cdot \Delta\theta \cdot \cos\theta_B$ na direção do feixe espalhado $\vec{k}$. Como q<1/Ro é muito pequeno, a esfera de Ewald pode ser aproximada a um plano tangencial a posição de Bragg.

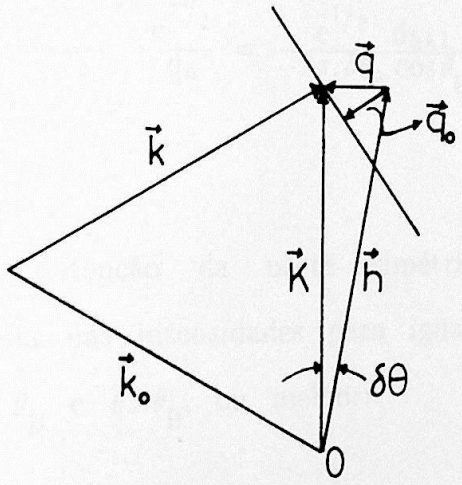


Figura V.4: Vetores no espaço recíproco (Patel, 1975).

Com isto podemos integrar $I_H(\vec{q}_o)$ para todo $\vec{q}_o$ perpendicular a um plano $\vec{q}'$. Analogamente à eq (III.13) $I_H(\vec{q}_o)$ pode ser dividida em uma parte simétrica $I_H^s(\vec{q}_o)$ em relação a $\vec{q}_o$ e uma parte antissimétrica $I_H^a(\vec{q}_o)$.

Para $q_o << 1/Ro$ a parte simétrica da intensidade do ED $I_H^s(\vec{q}_o)$ pode ser expressa como (Dederichs, 1971; Larson e Yung, 1973 e Patel, 1975):

$$I^{s}_{H}(\vec{q}_o) \approx A.\ln\left|\frac{e^{1/2}}{q_o.R_o}\right| \qquad (V.8)$$

onde A envolve o tamanho e número de agregados e também o comprimento de onda utilizado. Então, se plotar-se $I^{s}_{H}(\vec{q}_o)$ em função de $\ln(q_o)$, a região $q_o \leq 1/Ro$ a intensidade decrescerá linearmente com $\ln(q_o)$, e se extrapolarmos para $I^{s}_{H}(\vec{q}_o) = 0$, teremos $q_o = e^{1/2}/Ro$.

Utilizando a relação (V.8), é possível através de gráfico $I^{s}_{H}(\delta\theta)$ x $\ln(\delta\theta)$ determinar-se a posição angular $\delta\theta_o$ (por extrapolação da reta em que $q_o < 1/Ro$) onde teremos:

$$R_o = \frac{e^{1/2}}{q_o} = \frac{e^{1/2}.d_{hkl}}{2\pi.\delta\theta_o.\cos\theta_B} \qquad (V.9)$$

Na prática, a obtenção da parte simétrica do ED ($I^{s}_{H}(\vec{q}_o)$) é conseguida com a média das intensidades para igual $\delta\theta$ em ambos os lados do pico de Bragg, $\theta < \theta_B$ e $\theta > \theta_B$, ou melhor:

$$I^{s}_{H}(q_o) = \frac{[I(q_o) + I(-q_o)]}{2} \qquad (V.10)$$

A *figura* V.4 mostra uma curva típica ($I \times \ln|\delta\theta|$), usada para obtenção do parâmetro R_o. O erro estimado para R_o é de $\simeq 11\%$, propagado desde a flutuação estatística das contagem na obtenção dos perfis.

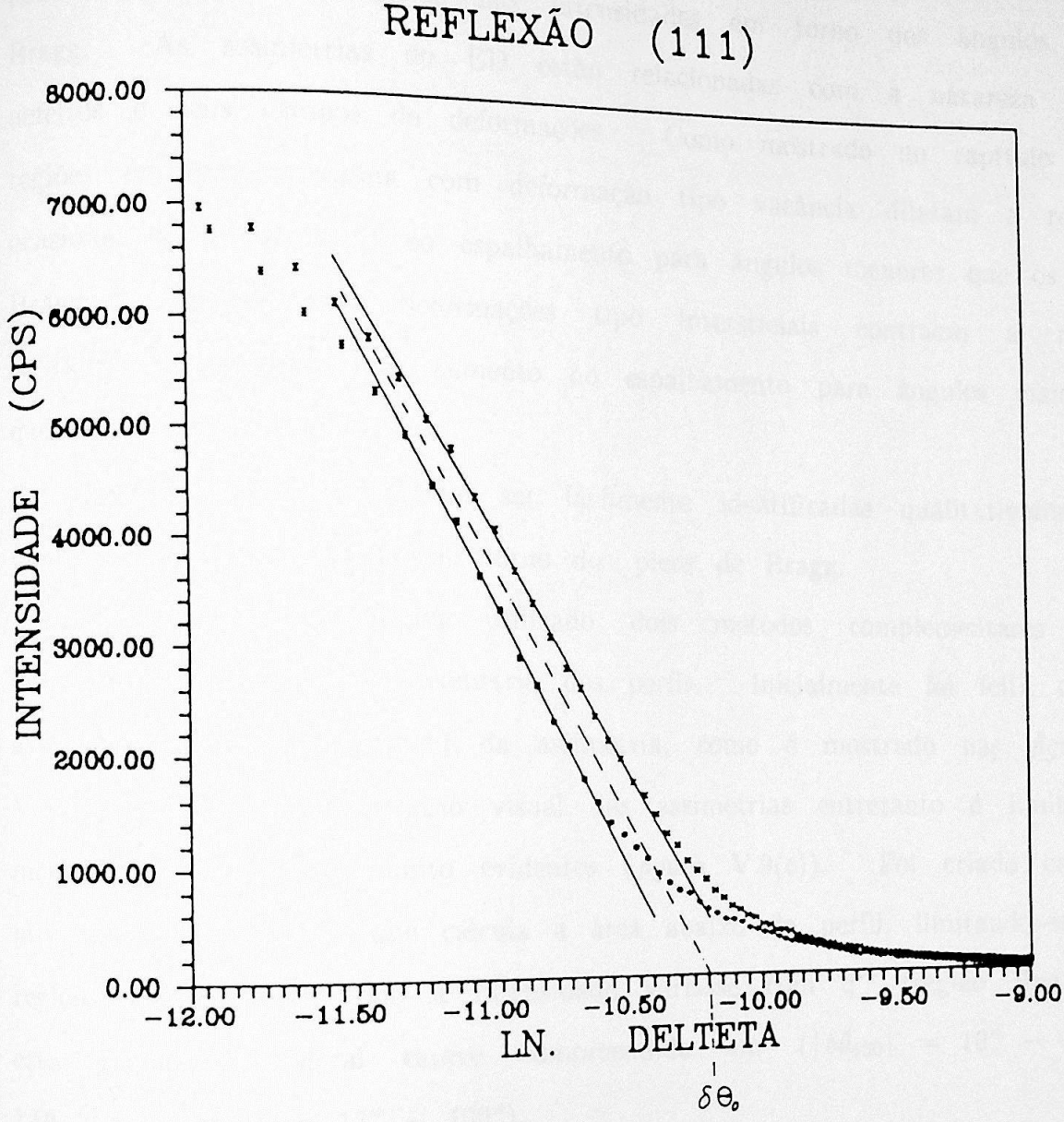


Figura V.8: Determinação do parâmetro de tamanho Ro; amostra com concentração de boro $C_B \simeq 10^{14}$ át/cm^3, sem recozimento, reflexão (111).

(a) $\theta < \theta_B$ "+" (b) $\theta > \theta_B$ "×"

V.2.2. – Determinação da Natureza do Defeito

O ED devido a defeitos e seus campos de deformações em cristais podem apresentar assimetrias nas intensidades em torno dos ângulos de Bragg. As assimetrias do ED estão relacionadas com a natureza dos defeitos e seus campos de deformações. Como mostrado no capítulo II, regiões da rede cristalina com deformação tipo vacância dilatam a rede, ocasionando um aumento no espalhamento para ângulos menores que os de Bragg; regiões com deformações tipo intersticiais contraem a rede cristalina, ocasionando um aumento no espalhamento para ângulos maiores que o de Bragg.

Estas assimetrias podem ser facilmente identificadas qualitativamente quando examinamos o ED em torno dos picos de Bragg.

Neste trabalho foram utilizado dois métodos complementares na determinação do tipo de assimetria dos perfis. Inicialmente foi feita uma avaliação visual (em gráfico) da assimetria, como é mostrado nas *figuras* V.9(a,b e c). A observação visual das assimetrias entretanto é limitada quando estas não são muito evidentes (*figura* V.9(c)). Foi criado então um programa (**Perfil3**) que calcula a área abaixo do perfil, limitando–se a regiões angulares em que a intensidade variasse com q^{-2} (região Huang), esta região em geral esteve compreendida em ($|\delta\theta_{400}| = 10'' - 45''$, $|\delta\theta_{220}| = |\delta\theta_{111}| = 13'' - 100''$).

Ressalta–se aqui que as naturezas apresentadas são tendências de uma distribuição estatística de defeitos que podem compreender tipos diversos.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1518
ex. 1
INSTITUTO DE FÍSICA

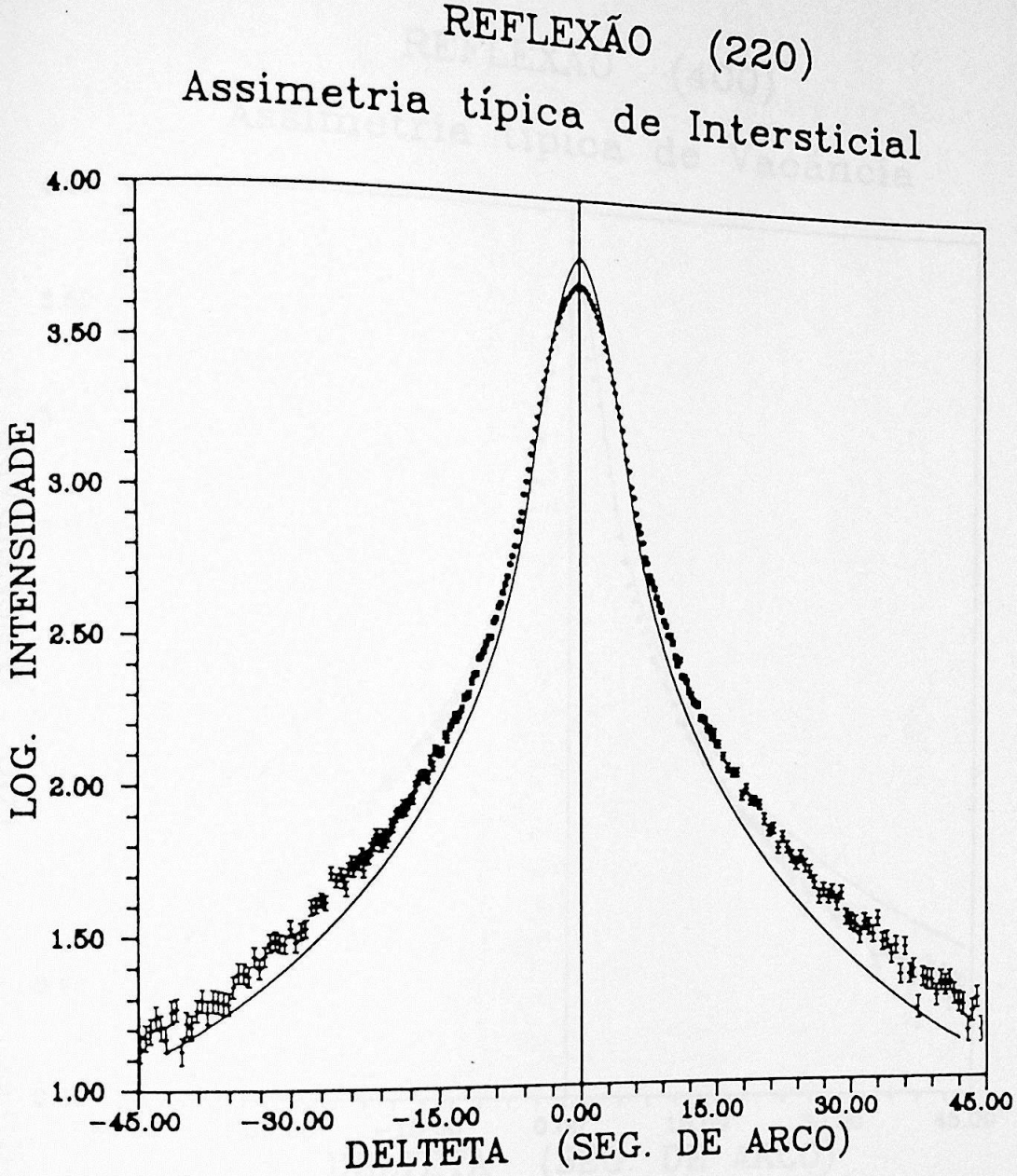


Figura V.9.(a): Determinação da natureza de defeitos predominantes. A assimetria apresentada é típica de intersticiais. Amostra com concentração de boro $C_B \simeq 10^{14}$ át/cm^3, recozida a 1050°Cr por 8h, reflexão (220). A curva contínua foi calculada teóricamente (simétrica) (Carvalho, 1986).

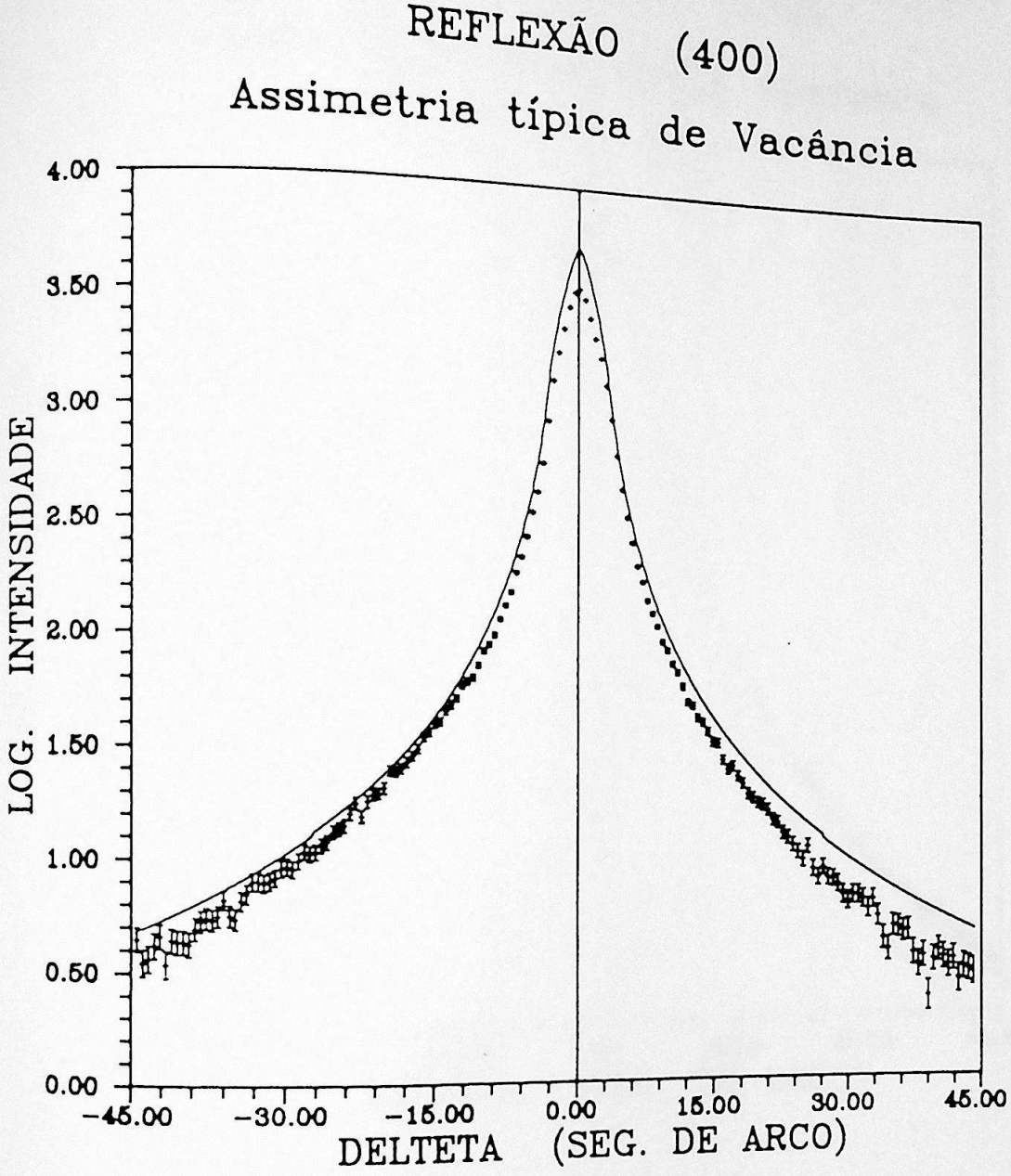


Figura V.9.(b): Determinação da natureza de defeitos predominantes. A assimetra apresentada é típica de vacâncias. Amostra com concentração de boro $C_B \simeq 10^{14}$ át/cm^3, recozida a 850^{o}C por 2h, reflexão (400). A curva contínua foi calculada teoricamente (simétrica), (Carvalho, 1986).

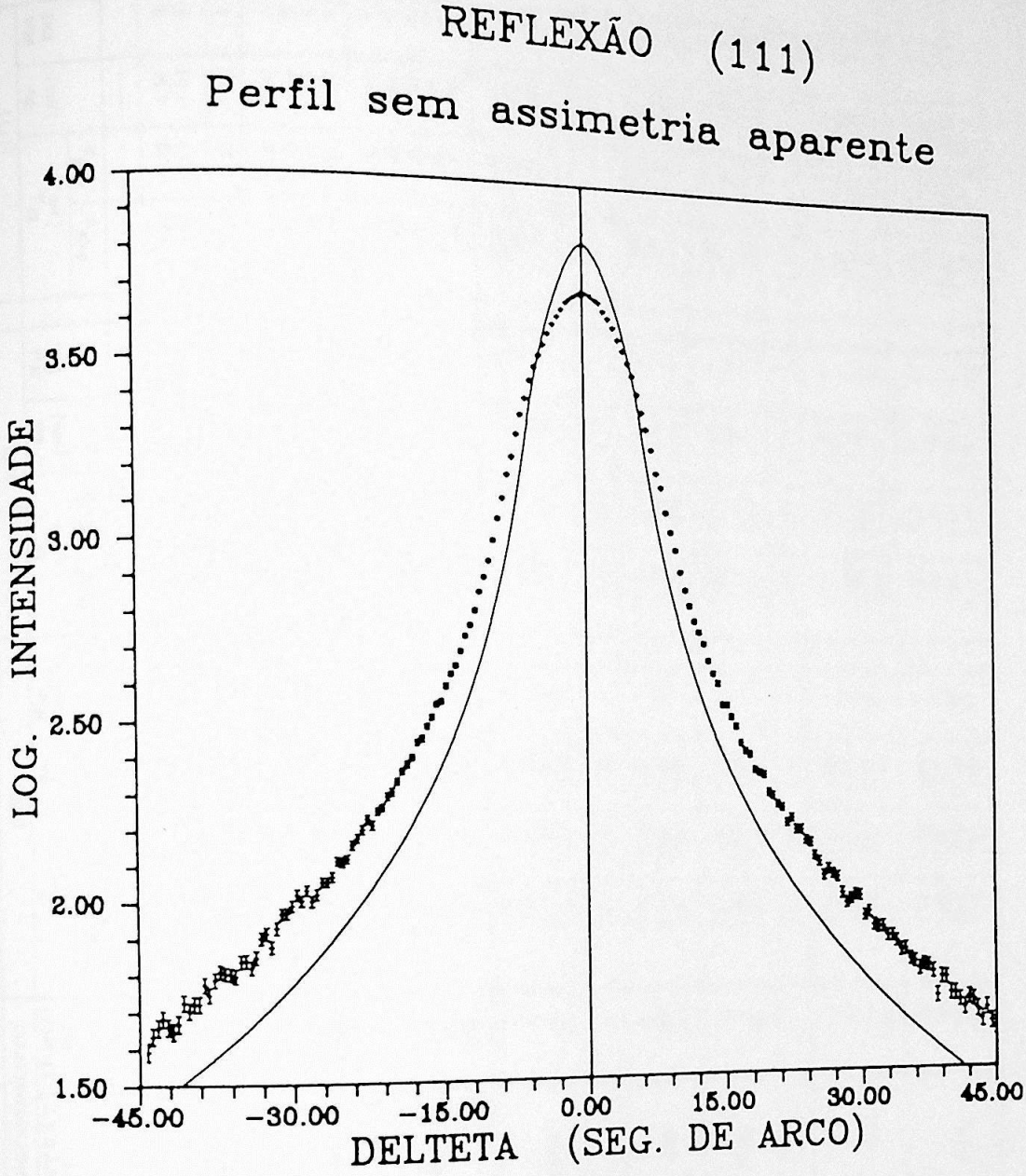


Figura V.9.(c): Determinação da natureza de defeitos predominantes. A aparente simetria do perfil indica a não predominância de um tipo de defeito. Amostra com concentração de boro $C_B \simeq 10^{19}$ át/cm^3, recozida a 1050°C por 128h, reflexão (111). A curva contínua foi calculada teóricamente (simétrica), (Carvalho, 1986).

CONCENTRAÇÃO DE BORO (át/cm³)	RECOZIMENTO TEMPERAT (°C)	RECOZIMENTO TEMPO (h)	REFLEXÕES (400) D_σ (μm) $\theta<\theta_B$	(400) D_σ (μm) $\theta>\theta_B$	(400) Ro (μm)	(400) Nat. Def.	(220) D_σ (μm) $\theta<\theta_B$	(220) D_σ (μm) $\theta>\theta_B$	(220) Ro (μm)	(220) Nat. Def.	(111) D_σ (μm) $\theta<\theta_B$	(111) D_σ (μm) $\theta>\theta_B$	(111) Ro (μm)	(111) Nat. Def.
1.0×10^{15}	—	—	1.24	——	1.40	S	1.74	1.76	1.47	S	——	——	——	–
	850	2	1.89	1.73	1.57	V	2.14	2.30	1.43	S	1.84	2.22	1.54	S
		8	1.65	1.80	1.38	V	1.29	1.31	1.25	S	1.94	2.47	1.52	S
		32	1.85	1.91	1.72	I	1.14	1.81	1.51	S	——	——	——	–
		128	1.58	1.84	1.60	I	1.75	1.77	1.42	I	2.35	2.25	1.57	I
	1050	2	1.56	1.96	1.51	V	1.74	1.81	1.35	S	2.48	2.00	1.58	S
		8	1.37	1.45	1.62	S	1.70	1.68	1.29	I	2.02	2.12	1.56	S
		32	1.75	1.65	1.47	V	1.85	1.78	1.49	I	1.88	1.90	1.51	S
		128	1.92	1.54	1.70	V	1.69	1.74	1.32	S	1.93	1.84	1.45	S
	1050r	2	1.70	1.80	1.49	S	1.84	1.91	1.34	S	1.97	1.82	1.45	S
		8	1.47	1.43	1.26	S	1.67	1.47	1.59	S	1.65	1.68	1.47	S
		32	1.30	1.25	1.49	V	1.05	1.20	1.09	I	1.42	1.32	1.31	I
		64	0.87	0.79	1.05	S	1.02	0.96	1.10	I	1.42	1.41	1.24	I
		128	1.80	1.60	1.34	S	2.03	2.05	1.52	I	1.94	2.12	1.62	S
	1200r	2	1.46	1.05	1.76	I	1.30	1.64	1.19	I	2.02	2.36	1.65	S
		8	1.33	1.35	1.36	S	1.49	1.53	1.30	S	1.61	1.57	1.47	S
		16	0.97	1.13	1.21	I	1.23	1.14	1.18	I	1.66	1.79	1.38	S
		64	1.55	1.57	1.52	V	——	——	——	–	——	——	——	–
4.5×10^{17}	—	—	1.83	1.94	1.58	V	2.21	2.26	1.46	I	——	——	——	–
	850	8	0.73	2.18	1.80	S	1.81	1.87	1.47	S	1.88	2.03	1.50	S
		32	2.29	0.96	1.32	I	1.73	1.86	1.46	I	2.03	2.11	1.56	S
		128	0.97	0.80	0.95	I	0.97	0.86	1.04	I	1.41	1.24	1.25	I
	1050r	2	2.24	1.35	1.71	I	1.88	1.77	1.47	S	1.92	2.20	1.51	S
		8	0.99	3.44	1.74	I	1.70	2.15	1.47	S	1.90	2.29	1.60	I
		128	0.84	0.67	1.15	I	0.91	0.90	1.10	I	1.52	1.45	1.36	I
3.3×10^{14}	—	—	2.01	2.33	1.70	V	1.53	1.43	1.37	S	——	——	——	–
	850	2	1.98	1.71	1.68	V	1.94	2.02	1.51	I	1.87	2.13	1.55	I
		8	1.95	1.70	1.57	V	1.83	2.01	1.47	I	1.85	2.08	1.51	S
		32	2.98	2.21	1.77	S	1.72	1.83	1.46	S	1.78	1.86	1.43	S
		128	1.49	1.79	1.62	V	1.76	1.97	1.43	S	1.80	1.50	1.38	I
	1050r	2	2.13	1.90	1.77	V	1.76	2.09	1.51	S	1.76	1.97	1.47	S
		8	1.88	1.86	1.70	S	1.67	1.92	1.39	S	1.79	2.05	1.47	S
		32	2.06	2.01	1.78	S	1.83	1.82	1.45	I	1.89	2.04	1.54	S
		128	1.44	1.49	1.52	V	1.53	1.69	1.34	I	1.54	1.49	1.34	I

Tabela V.4: Parâmetros do EDRX.

V.2.4. – Discussão (EDRX)

Após a discussão de cada parâmetro de tamanho do EDRX são apresentados os gráficos dos valores dos parâmetros em função do tempo de recozimento, divididos segundo a temperatura de recozimento, reflexão e concentração de dopante. Os pontos referentes a mesma temperatura de recozimento foram unidos por linha tracejada segundo o método "Cubic Spline", para ajudar a visualização das suas variações. Nas legendas das abscissas dos gráficos de D_{cr}, as denominações (le) e (ld) referem–se à $\theta<\theta_B$ e $\theta>\theta_B$, respectivamente.

V.2.4.1. – Ro

Como descrito no ítem V.2.1.2. determinou–se o parâmetro de tamanho Ro dos defeitos com erros ≤11%. Os valores encontrados estão listados na tabela V.2.3.. Estes valores de Ro apresentam–se em média maiores para a reflexão (400) e menores para a reflexão (220).

Os valores encontrados são em geral da ordem de 1 μm, com variações pequenas em torno da unidade.

A variação no valor de Ro com a concentração de dopante não é muito significativa. Entretanto, é possível observar–se uma tendência de defeitos com campos de deslocamentos maiores para concentrações de boro menores ($C_B \simeq 3.3\times10^{14}$ át/cm^3), exceto na reflexão (111).

A dependência de Ro com a temperatura de recozimento não é significativa para as concentrações menores (10^{17} e 10^{14} át/cm^3)

observando-se um decréscimo neste parâmetro para tempos de recozimento longos (128h). Para concentrações altas ($C_B \simeq 1.0\times10^{19}$ át/cm^3) as variações de Ro com a temperatura de recozimento são maiores. Em geral os menores valores encontrados para este parâmetro ocorrem após 8 e 32h de recozimento a 850°C e 1050°C(r), respectivamente.

Para as amostras com concentração $C_B \simeq 4.5\times10^{17}$ át/cm^3, o aumento da temperatura de recozimento é acompanhado pelo aumento de Ro (nas três reflexões estudadas). Se olharmos as amostras com $C_B \simeq 1.0\times10^{19}$ át/cm^3, a mesma variação de temperaturas (850°C → 1050°Cr) o tamanho médio dos defeitos (Ro) diminui (nas três reflexões estudadas). Já as amostras com concentração $C_B \simeq 3.3\times10^{14}$ át/cm^3 a mesma variação de temperatura de recozimento implica numa diminuição do tamanho Ro nas reflexões (220) e (111), e um aumento do tamanho de Ro na reflexão (400).

Observando as amostras com concentração $C_B \simeq 1.0\times10^{19}$ át/cm^3, recozidas em 1050°C com "ramping" e as sem "ramping", notamos uma diminuição do tamanho dos defeitos, quando as amostras são submetidas ao "ramping".

Nas amostras recozidas em 1050°C e 1200°C, ambas com "ramping", o aumento da temperatura de recozimento (1050°C → 1200°C) implica no aumento do tamanho médio dos defeitos nas reflexões (400) e (111), o inverso é observado na reflexão (220).

Na página seguinte são apresentados os gráficos de Ro em função do tempo de recozimento.

Figura V.10: Variação de Ro com a concentração de boro, reflexão, temperatura e tempo de recozimento.

V.2.4.2. – D_{cr}

O parâmetro de tamanho D_{cr} foi determinado tanto para o lado esquerdo ($\theta<\theta_B$), como para o lado direito ($\theta>\theta_B$). Os valores encontrados para este parâmetro encontram–se na tabela V.2.4.. O erro cometido na avaliação de D_{cr} é da ordem de 30%. Este valor relativamente grande do erro observado em D_{cr} deve–se aos coeficientes angulares "m" das retas ajustadas aos gráficos de log I × log $\delta\theta$ que não obedecem a "lei" m=–1, –2, –4 (veja discussão capítulo III).

Em geral os valores observados do D_{cr} apresentam–se maiores que os observados para Ro. Isto era esperado, visto que o D_{cr} mede o alcance do campo de deformação de longo alcance, muito próximo ao limite do campo com a rede cristalina perfeita.

Devido ao alto erro observado é difícil uma conclusão definitiva, porém é possível observar–se tendências. Assim, de modo geral, os valores de D_{cr} apresentam–se maiores para a reflexão (111) e para $\theta>\theta_B$.

Os defeitos observados apresentam tamanho (D_{cr}) da ordem de 2 μm. Estes valores estão de acordo com os resultados obtidos por Dietrich (Dietrich 1985) que utilizando este mesmo método (D_{cr}) proposto por Ehrhartm estudou amostras de silício altamente dopadas com boro ($C_B \simeq 10^{18}$ át/cm^3), os valores observados estavam em $\simeq$ 1.8 μm.

Como observado para Ro, o parâmetro D_{cr} apresenta grandes variações em altas concentrações de boro ($C_B \simeq 1.0\times10^{19}$ át/cm^3) e valores maiores de D_{cr} são em geral observados para concentrações menores ($C_B \simeq 3.3\times10^{14}$ át/cm^3).

A dependência média com a temperatura e tempo de recozimento é mais acentuada para as concentrações mais altas ($C_B \simeq 1.0\times10^{19}$ e 4.5×10^{17} át/cm^3). Também é mais acentuada que a observada para Ro. Em geral D_{cr} decresce para tempos de recozimento longos (128h) para concentrações menores ($C_B \simeq 4.5\times10^{17}$ e 3.3×10^{14} át/cm^3).

Nas duas páginas seguintes são apresentados os gráficos de D_{cr} ($\theta<\theta_B$) e D_{cr} ($\theta>\theta_B$) em função do tempo de recozimento.

Figura V.11.(a): Variação de D_{cr} $(\theta<\theta_B)$ com a concentração de boro, reflexão, temperatura e tempo de recozimento.

Figura V.11.(b): Variação de D_{cr} $(\theta > \theta_B)$ com a concentração de boro, reflexão, temperatura e tempo de recozimento.

V.2.4.3. – Natureza dos Defeitos

Observa–se predomínio de vacâncias somente na reflexão (400) em amostras pouco dopadas ($C_B \simeq 3.3\times10^{14}$ át/cm^3) e nas muito dopadas ($C_B \simeq 1.0\times10^{19}$ át/cm^3).

Nas amostras com concentração de dopantes $C_B \simeq 4.5\times10^{17}$ át/cm^3, o aumento da temperatura de recozimento implica num maior predomínio dos defeitos tipo intersticial (nas três reflexões).

Na reflexão (400) (em geral) é observado uma ligeira predominância dos defeitos tipo vacância, exceto nas amostras com concentração $C_B \simeq 4.5\times10^{17}$ át/cm^3. Na reflexão (220) os defeitos tipo intersticial predominam com menos intensidade, este domínio é também verificado na reflexão (111).

Se observarmos as amostras recozidas com "ramping" e as sem "ramping", na mesma temperatura (1050^{o}C) e tempos de recozimento, notaremos que nas reflexões (220) e (111) há um aumento do predomínio dos defeitos tipo intersticial nas amostras submetidas ao "ramping", já na reflexão (400) os defeitos tipo vacância que são predominantes nas amostras sem "ramping" quando submetidos a esse tipo de recozimento, esse predomínio é visivelmente diminuido. De um modo geral pode–se dizer que em recozimento à 1050^{o}C o "ramping" favorece o aumento da concentração de defeitos tipo intersticial.

Observando–se as amostras recozidas em 1050^{o}C e 1200^{o}C, ambas com "ramping", pode–se notar o aumento da concentração de defeitos tipo intersticial nas recozidas em 1200^{o}C.

V.2.5. – Caracterização de defeitos por microscopia eletrônica de transmissão.

As amostras estudadas por microscopia eletrônica de transmissão pelo Dr. F. A. Ponce na Xerox Palo Alto são provenientes de uma região de 10–18 cm da semente. Lâminas de 2000 μm foram cortadas na direção <110> a afinadas por "ion beam milling" até serem transparentes ao feixe eletrônico.

Estes estudos revelaram em amostras levemente dopadas (α 10^{14} át/cm^3) a presença de precipitados de óxidos em configurações de quase equilíbrio. Três estruturas foram observadas:

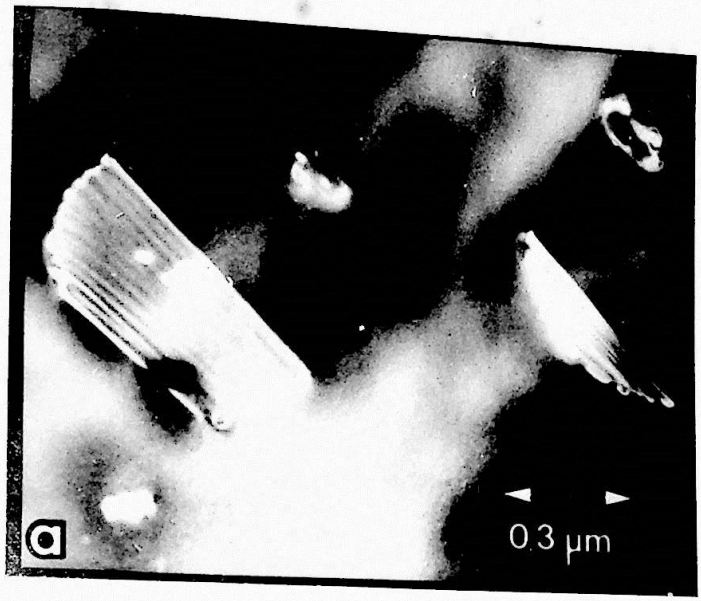
a) longas agulhas na fase "coesite" na direção <110> para temperaturas de recozimento de 400 a 650°C.

b) plaquetas de sílica amorfa no plano {400} para temperaturas de recozimento entre 650 e 950°C.

c) precipitados poliédricos entre 950 e 1200°C.

Estes resultados estão de acordo com observações feitas por outros autores em cristais de Si Cz com altas concentrações de oxigênio (α 10^{18} cm^{-3}) (Bourret e col., 1984).

Para as amostras altamente dopadas não foi possível observar–se nenhum defeito de estrutura bem definida para baixas temperaturas de recozimento. Para temperaturas intermediárias, 800°C, como nas amostras levemente dopadas também foram observados precipitados em forma de plaquetas no plano {100}, porém, estes precipitados apresentaram uma taxa de crescimento muito menor. Já para temperaturas altas, 1050°C, foi observada uma estrutura bastante complexa de defeitos, precipitados poliédricos rodeados por discordâncias (*figura* V.12).



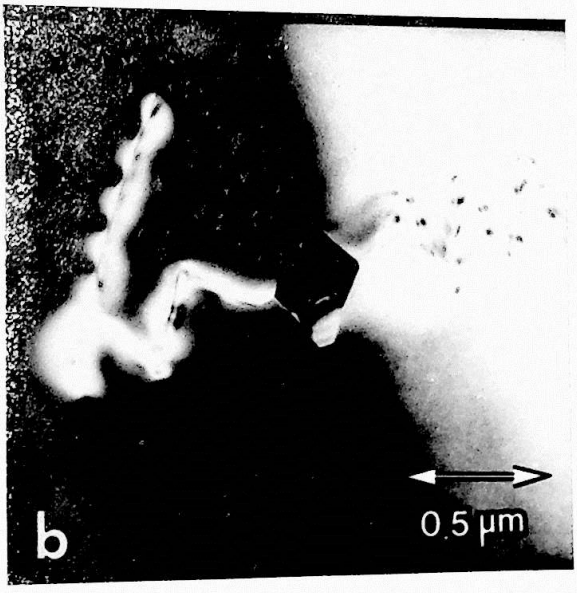


Figura V.12: Fotografias de TEM das amostras dopadas com boro em $C_B \simeq 1.0 \times 10^{19}$ át/cm^3 recozidas em 1050^{o}C por: (a) 32 horas, (b) 128 horas.

Estas análises confirmam resultados obtidos por Matsumoto e col. (Matsumoto e col., 1985) que observaram que o crescimento de precipitados de oxigênio é limitado pelo transporte de oxigênio intersticial disponível na matriz de silício.

V.2.6. – Comparação dos resultados, PL, EDRX e TEM.

Se observar–mos os valores de $\beta_{1/2}$ e Ro nas *tabelas* V.3 e V.4, respectivamente, pode–se notar o comportamento oposto entre os dois parâmetros, enquanto $\beta_{1/2}$ aumenta em relação ao seu grupo (temperatura e tempo de recozimento) o parâmetro Ro diminui em relação ao mesmo grupo. Isto ocorre porque o parâmetro $\beta_{1/2}$ é sensível a qualidade do arranjo cristalino, enquanto Ro é sensível ao tamanho dos defeitos.

O aumento do raio do defeito é consequência de uma maior aglomeração de oxigênio nos "clusters", com isto a presença de oxigênio dissolvido na rede cristalina ou em pequenos precipitados é diminuida (ver Cap.II, ítem II.3.3,ii), então a rede cristalina pode ser considerada "menos" imperfeita. Isto pode explicar o comportamento inverso dos parâmetros Ro e $\beta_{1/2}$.

Em geral o parâmetro II apresenta o mesmo tipo de variações de $\beta_{1/2}$ em relação ao raio médio dos defeitos Ro. Pela mesma hipótese sugerida acima, podemos entender o comportamento da II, lembrando que este parâmetro mede a somatória das intensidades espalhadas do perfil. Então, o aumento da perfeição cristalina, implica num maior efeito de extinção (lei de Bragg) e consequente diminuição da intensidade integrada II.

O tamanho dos defeitos mostrados nas *figura* V.12 não diferem muito dos resultados (Ro) obtidos neste trabalho. Na *figura* 12 fica evidente a presença do "pequeno" precipitado poliédrico de sílica amorfa, associado a defeitos secundários (discordâncias).

Efetivamente o EDRX é sensível ao campo de deslocamento total do defeito (precipitado mais defeitos secundários e/ou tensões–deformações), de

modo que não foi possível observar uma variação significativa do parâmetro de tamanho do defeito, Ro, com a temperatura de recozimento. As razões para esta diferença de resultados entre EDRX e TEM são várias; três possíveis razões são discutidas a seguir.

a) Predominância de intersticiais.

A formação de SiO_x a partir do oxigênio intersticial requer a presença de volume livre ($V_{SiO_2} \approx 2.2 V_{Si}$) a fim de reduzir deformações a limites aceitáveis. Um fluxo de vacâncias para o precipitado em formação reduzirá a deformação armazenada e facilitará a formação de precipitados. Além da presença de vacâncias em equilíbrio térmico a formação de Si auto intersticial

$$Si_{Si} \rightleftharpoons Si_I + V_{Si}$$

também é uma fonte de vacâncias (mecanismo de formação de pares de Frenkel).

Durante a precipitação de SiO_2 em temperaturas baixas (450–650°C) e intermediárias (850°C) existe uma supersaturação inicial de vacâncias (Vechten e Thurmond, 1976). Talvez também em altas temperaturas (1050–1200°C). O precipitado em crescimento consumirá estas vacâncias antes do mecanismo de Frenkel entrar em ação e ocorrer a ejeção de Si_I. Assim a lâmina deve tornar–se inicialmente mais perfeita pela perda de vacâncias e depois menos perfeita devido ao aumento de intersticiais, porém, para altas temperaturas de recozimento o número de vacâncias em supersaturação é menor e o mecanismo de formação de pares de Frenkel entra em ação após curtos tempos de recozimento, de modo que a perfeição cristalina começa a diminuir devido a ejeção de intersticiais. Estes intersticiais coalescem e formam falhas de empilhamento. Defeitos cristalográficos secundários como discordâncias (*figura* V.12) também podem ser formados.

b) Força de ligação B–O e Si–O.

A energia livre de formação em kJ/mole O_2 para o SiO_2 e B_2O_3 a 1300^oK é respectivamente 1020 e 964. Isto significa que do ponto de vista termodinâmico para concentrações iguais de B e Si a probabilidade de formação de B_2O_3 é aproximadamente igual à do SiO_2. Portanto para altas concentrações de boro (α $10^{19}cm^{-3}$) uma quantidade razoável do O_I deve estar envolvida na formação de precipitados de B_2O_3.

Para altas concentrações de boro pode–se mostras que a concentração de monômeros de BO_3 é maior em relação à de SiO_4. Porém o contrário é observado para baixas concentrações de boro. A disponibilidadde destes monômeros e a menor energia de superfície de B_2O_3 tornam a probabilidade de formação de um embrião de B_2O_3 ser maior do que para o SiO_2. Isto acarretará uma maior densidade de precipitados de tamanhos menores em lâminas com altas concentrações de boro em relação às lâminas com baixa concentração de boro.

c) Morfologia dos precipitados.

Para pequenas concentrações de dopantes, a formação de agulhas na fase "coesite" a $T \approx 450^oC$ está associada a uma tensão (Tiller e col., 1986). Esta tensão dá origem à pressão necessária para estabilizar esta fase. A medida que a temperatura de recozimento é aumentada mecanismos de relaxamento desta tensão entram em ação eliminando esta pressão estabilizadora; precipitados de SiO_2 vítrio na forma de disco tornam–se dominantes. Mecanismos possíveis de relaxamento são discordâncias, deslizamentos e movimentos de defeitos pontuais.

Para concentrações de boro da ordem de $10^{18} - 10^{19}cm^{-3}$, a nucleação de discordâncias é mais fácil e a sua mobilidade a uma determinada temperatura maior (Haasen, 1975: Patel e Testardi, 1977).

Portanto a tensão necessária para estabilizar as "agulhas" a 450°C pode ser mais do que suficiente para gerar discordâncias e reduzir a "pressão" estabilizadora para a formação e crescimento das "agulhas". Consequentemente estas "agulhas" não serão formadas em cristais altamente dopados com boro. A formação de discos ou plaquetas de SiO_2 amorfo é esperada. Porém para altas concentrações de boro a taxa de crescimento desta forma é muito pequena devido à precipitação de BO_3. Somente em temperaturas mais altas é que estes discos ou plaquetas serão observados, pois nestas temperaturas a dissociação de agregados de BO_3 ocorre em maior número aumentando o fluxo de Oi.

VI - CONCLUSÃO

Procurou–se com este estudo contribuir para a caracterização de defeitos induzidos durante o processamento térmico de lâminas de silício dopadas com boro.

Os resultados obtidos da análise do perfil de linha e do espalhamento difuso próximo a uma reflexão de Bragg mostraram que:

1– A presença de defeitos com parâmetros de tamanho da ordem 1–2 μm. Os maiores parâmetros de tamanho foram observados nas amostras com concentração de boro $C_B \simeq 3.3\times10^{14}$ át/cm^3.

2– O aumento da temperatura de recozimento (850^{o}C → 1050^{o}Cr) induz um aumento nos campos de deformação dos defeitos nos planos {400} em amostras com concentração de boro $C_B \simeq 3.3\times10^{14}$ át/cm^3. Um aumento semelhante foi observado nos três planos cristalográficos estudados ({400}, {220} e {111}), em amostras com concentração de boro $C_B \simeq 4.5\times10^{17}$ át/cm^3. Já nas amostras com alta dopagem $C_B \simeq 1.0\times10^{19}$ át/cm^3, a mesma variação de temperatura induziu uma diminuição dos campos de deformação dos defeitos, nos três planos cristalográficos estudados.

3– A variação do tamanho dos campos de deformação de longo alcance em relação ao tempo de recozimento, apresentou comportamento distinto segundo a concentração de boro. O aumento do tempo de recozimento (2h a 128h) mostrou que tamanho dos campos de deformação diminúi para as amostras com concentração de boro $C_B \simeq 3.3\times10^{14}$ e 4.5×10^{17} át/cm^3, nos três planos cristalográficos. Já as amostras altamente

dopadas $C_B \simeq 1.0 \times 10^{19}$ át/cm^3 foi notado uma ligeira tendência a aumentar o tamanho dos campos de deformação com o aumento do tempo de recozimento, nos três planos estudados.

4– Notou–se, também, que as amostras submetidas a tratamentos térmicos com "ramping" apresentam campos de deformação menores do que as de mesmas características iniciais e recozidas a mesma teperatura sem o "ramping".

5– Apesar da predominância de defeitos intersticiais nas duas faixas de temperaturas estuadas 850 e 1050°C, a natureza dos defeitos parece depender das refexões das estudadas. As diferenças entre os tipos de defeitos predominantes nas três reflexões estudadas, mostra que os defeitos deformam de modo preferencial algun planos cristalográficos. De acordo com o seu campo de deformação um mesmo defeito pode dar origem a uma deformação do tipo vacância no plano {400} e apresentar uma deformação do tipo intersticial no plano {220} ou {111}.

Para explicar as diferenças observadas entre os resultados de raios–X TEM foram considerados:

a) predominância de intersticiais,

b) força de ligação B–O e Si–O,

e c) a morfologia dos defeitos.

Finalmente, sugere–se como continuidade deste trabalho um estudo mais aprofundado do ponto de vista teórico da técnica do espalhamento difuso próximo a uma reflexão de Bragg. Este estudo não é considerado trivial uma vez que será necessário considerar a formação, evolução e interação dos diversos defeitos existentes em cada material em particular.

BIBLIOGRAFIA

- ALLISON, S.K. e COMPTON, A.H., X-ray in Theory and Experiment,
- AZAROFF, L.V., Elements of X-Ray Crystallography, McGraw-Hill Book Company (1968)
- BATAVIN, V.V., KOCHINA, E.A. and SAL'NIK, Z.A., Sov. Phys. Semicond. 19(4) (1985) 426
- BEVINGTON, P.R., Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science, McGraw-Hill Book Company, N.York (1969)
- BOIRE, B., Acta Crystal. 10 (1959) 89
- BOURRET, A., Defects in Semiconductors, ed. L.C.Kimerling and M.Parsey Jr. (1985) 129
- BRITO FILHO, B.C., Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP (1981)
- BULLA, D.A.P., CASTRO Jr. W.E., STOJANOFF, V., PONCE, F.A., HAHN, S., and TILLER, W.A., Journal of Crystal Growth 85 (1987) 91
- CARVALHO, C.A.M., Comunicação particular (1986)
- CHIPMAN, D.R., Acta Cryst. A25 (1969) 209
- CLAEYS, C.L., Third Brazilian Workshop on Microeletronics, Campinas-SP., (1981)
- COCHRAN, W., Acta Cryst. 9 (1956(a)) 256
- COCHRAN, H. e KARTHA, G., Acta Cryst. 9 (1956(b)) 941
- COCHRAN, H. e KARTHA, G., Acta Cryst. 9 (1956(c)) 944
- COLAS, E.G., e col., Defects in Semiconductors, H.J. von Bardeleben, Truns Tech Publication Ltd. Switzerland (1986)

- CULLITY, B.D., Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, 2° ed.,Mass., (1956)
- DEDERICHS, P.H., Phys. Rev. B1 (1970) 1306
- DEDERICHS, P.H., Phys. Rev. B4 (1971) 1071
- DEDERICHS, P.H., J. Phys. F: Metal Phys. 3 (1973) 471
- DIETRICH, B. e ZAUMSEIL, P., Proc. 1st International Autum School 1985, ed. H.Richter, Inst. for Phys. of Sc (1985)
- ECKSTEIN, H., Phys. Rev. 68 (1945) 120
- EHRHART, P., J. Nucl. Mater 69&70 (1978) 200
- EHRHART, P. e SCHÖNFELD, B., Phys. Rev. B19 (1979) 3896
- EHRHART, P., TRINKAUS, H. e LARSON, B.C., Phys. Rev. B25 (1982) 834
- FRUGOLI, P.A., Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP (1981)
- HAASEN, P., Phys. Stat. Sol., A28 (1975) 145
- HAHN, S., ARST. M., RESK, Z.U., STOJANOFF, V., BULLA, D.A.P, CASTRO Jr, W.E., and THILLER, W.A., Appl. Phys. Lett. 50 (7) (1987(a)) 401
- HAHN, S., PONCE, F.A., TILLER, W.A, STOJANOFF, V., BULLA, D.A.P., and CASTRO Jr., W.E., a ser publicado mo Journal of Appl. Phys. (1988)
- HUANG, K., Proc. R. Soc. A190 (1947) 102
- KANAMORI, A. e KANAMORI, AM., J. Appl. Phys. 50 (1979) 8095
- KIM, K.M., J. Eletroc. Soc. 8 (1986) 1682
- KISHINO, S., MATSUSHITA, Y., KANAMORI, M., and IIZUK, T., Jap. Journal of Appl. Phys. 21 (1981) 1
- KOLBESEN, B.O., Segunda Escola Brasileira de Semicondutores, São Paulo (1985)

- KRIVOGLAZ, M.A., Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals, Plenum, N.York (1969)
- LAL, K. e SINGH, B.P., Solid State Comm. 22 (1977) 71
- LAL, K. e SINGH, B.P., Acta Cryst. A36 (1980) 178
- LARSON, B.C. e YOUNG, JR., F.W. – Z. Naturforsch. 28a, (1973) 626
- LARSON, B.C. e BARHORST, J.F., Defects in Semiconductors, eds. J.Narayan e T.Y. Tan, North-Holland, Inc. (1981) 151
- LIAW, H.M., Semiconductor International (1979) 71
- MATSUMOTO, S. ISHIHARA, I., KAMEKO, H., HARADA, H., and ABE, T., Appl. Phys. Lett. 46 (10) (195) 975
- NEWMAN, R.C., and WILLIS, J.B., J. Phys and Chem. of Solids. 26 (1965) 373
- NEWMAN, R.C., OATES, A.S., and LIVINGSTON, F.M,, J. Phys. C: Solid State Phys. 16 (1983) L667
- OEHRLEIN, G.S. e CORBETT, J.W., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 14 (1983) 107
- OURMAZD, A. SCHRÖTER, W., and BOURRET, A., J. Appl. Phys. 56 (1984) 1670
- PATEL, J.R., J. Appl. Cryst. 8 (1975) 186
- PATEL, J.R., Semiconductor Silicon ed. H.R.Huff and E.Srtl, Electrochem. Soc., Princeton, N.J. (1977) 521
- PATEL, J.R., and TESTARDI, L.R., Appl. Phys. Lett. 30 (1977) 3
- PEISL, H., J. Appl. Cryst. 8 (1975) 143
- PEISL, H., Journal de Physique –C7, 12 (1976) C7–47
- PIMENTEL, C.A., Tese de Doutoramento, Instituto de Física da USP (1972)

- PIMENTEL, C.A., Tese de Livre Docência, Instituto de Física da USP (1983)

- PIMENTEL, C.A. e BRITO FILHO, B.C., J. Crystal Growth 62 (1983) 129

- PIMENTEL C.A. e CATICHA–ELLIS, S., Separata S–175/54/75 Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP (1975)

- PINSKER, Z.G., Dinamical Scattering of X–Ray in Crystals, Springer–Verlag, Berlin Heidelberg (1978)

- PONCE, A.F., YAMASHITA, T. and HAHN, S., Symp. on Deffects in Silicon at the Eletrochem. Soc., San Francisco (1983(a))

- PONCE, A.F., YAMASHITA, T. and HAHN, S., Appl. Phys. Lett. 43 (11) (1983(b)) 1051

- PONCE, A.F., HAHN, S., YAMASHITA, T., SCOTT, M., and CARRUTHERS, J.R., Microsc. Semicond. Mater. Conf., Oxford (1083(c))

- QUEISSER, H.J., J. Apll. Phys. 32 (1961) 1776

- RODRIGUES, A.R.D., CUSATIS, C. e MAZZARO, I., Rev. de Física Apl. e Inst., vol.2, 4, (1987) 395

- SCHNEIDER, J.R., Characterization of Crystal Growth Defects by X–ray Methods, eds. Brian K. Tanner e D. Keith Bowen, Plenum, N.York (1980) 186

- SCHNEIDER, J.R., GONÇALVES, O.D., ROLLASON, A.J., BONSE, U., LAUER, J., and ZULEHNER, W., J. Crystal Growth 80 (1987) 225

- SPALT, H., X. Angew. Phys. 29 (1970) 269

- STNIKOVA, A.A, SOROKIN, L.M., TALANIN,I.E., MALYSHEV, K.L., SHELXHET, E.G. and FAL'KEVICH, E.S., Sov. Phys. Solid State 28(6) (1986) 1015

- STOJANOFF, V., Tese de Doutoramento, Instituto de Física da USP (1984)
- STOKES, A.R., e WILSON, A.J.C., Proc. Phys. Soc. 56 (1944) 174
- TILLER, W.A., HAHN, S. and PONCE, F.A., Journal Appl. Phys. 59 (1986) 3255
- TRINKAUS, H., Z. Angew Phys, 31 (1971) 229
- VECHTEN, J.A., and THURMOND, C.D., Phys. Rev. B13 (1976) 3551
- WARREN, B.E., X–Ray Diffraction, Addison Wesley, Mass. (1969)
- ZACHARIASEN, W.H., X–Ray Diffraction in Crystals, John Wiley & Sons (1945)