

ESTUDO DE FILMES FINOS
POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

César de Oliveira Lopes

Tese apresentada ao Instituto de
Física "GLEB WATAGHIN" da UNIVER
SIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS pa-
ra a obtenção do título de Mes-
tre em Ciências.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Stephenson Caticha Ellis

• Campinas - São Paulo - Dezembro 1975

A G R A D E C I M E N T O S

Agradeço ao Prof. Dr. JOSÉ BERNARDO SALZBERG, pela colaboração e esclarecimentos na etapa inicial deste trabalho de pesquisa;

A Dra. SONOKO TSUKAHARA, pela ajuda na preparação dos filmes finos usados neste trabalho;

Ao Dr. EIICHI OSAWA, pelas sugestões dadas na preparação das amostras;

Ao Prof. Dr. MILTON FERREIRA DE SOUZA do Instituto de Física e QUÍMICA de S. Carlos, pelo fornecimento dos monocristais que serviram de substrato;

A Ms. VERA LÚCIA PINHÃO LANA, pelas discussões e incentivos durante o desenvolvimento deste trabalho;

Aos colegas CÍCERO CAMPOS e MANUEL MARCOS FREIRE D'AGUIAR NETO, pela elaboração do projeto do monocromador e a sua respectiva montagem;

A Sra. MARIA LÚCIA COSTA CARDOSO, pela dedicação na preparação dos desenhos;

Aos meus colegas do grupo de Cristalografia, pelas discussões e apoio durante esta tarefa de pesquisa;

A jovem SÍLVIA HELENA MARTINI DUARTE, pelo seguro apoio e compreensão durante a realização desta Tese;

Enfim, a todos os meus amigos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta Tese.

Em especial, agradeço ao Prof. Dr.
STEPHENSON CATICHA ELLIS, pela escolha do tema de pesqui
sa e orientação durante o desenvolvimento desta Tese.

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física "GLEB WATAGHIN" da Universidade Estadual de Campinas com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e do BNDE.

A meus pais

I N D I C E

<u>CAPÍTULO I</u>	- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
<u>CAPÍTULO II</u>	- MODELOS DE FILME FINO.....	5
<u>CAPÍTULO III</u>	- TEORIA DA DIFRAÇÃO POR FILMES FINOS MONOCRISTA LINOS	9
III.1	- TEORIA	9
III.2	- DEDUÇÃO DA ESPESSURA DO FILME FINO MONOCRISTALINO ...	18
III.3	- LIMITES SUPERIOR E INFERIOR DOS VALORES DA ESPESSURA MENSURÁVEIS POR ESTE MÉTODO	25
III.4	- ERROS DE MEDIDA	28
<u>CAPÍTULO IV</u>	- TEORIA DA DIFRAÇÃO POR FILMES FINOS COM ESTRUTURA DE FIBRA	31
<u>CAPÍTULO V</u>	- EXPERIMENTAÇÃO	36
V.1	- DISPOSITIVOS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS	36
V.1.1	- DIFRATÔMETRO DE PÓ.....	36
V.1.2	- DIFRATÔMETRO DE MONOCRISTAL	40
V.1.3	- VARREDURAS	42
V.1.4	- MÉTODO DE ALINHAMENTOS	46
V.2	- PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	51
V.2.1	- DESCRIÇÃO	51
<u>CAPÍTULO VI</u>	- MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA O ESTUDO DOS FILMES FINOS	56
VI.1	- INTRODUÇÃO	56
VI.2	- MÉTODO SIMÉTRICO	57
VI.2.1	- DESCRIÇÃO	57
VI.2.2	- ANÁLISES DO PERFIL DE LINHA DE DIFRAÇÃO	59
VI.3	- MÉTODO ASSIMÉTRICO	64

VI.4 - CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO DO MÉTODO ASSIMÉTRICO	69
<u>CAPÍTULO VII</u> - RESULTADOS E CONCLUSÕES	72
VII.1 - ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL E DETERMINAÇÃO DE ESPESSURAS.	72
VII.2 - DISTRIBUIÇÃO DOS GRÃOS AO REDOR DA NORMAL AO FILME ..	81
VII.3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	90
VII.4 - POSSÍVEIS DESENVOLVIMENTOS SUSCITADOS POR ESTE TRA- BALHO	92
APÊNDICE	94
BIBLIOGRAFIA	99

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O interesse no estudo de filmes finos vem crescendo cada vez mais nesses últimos tempos como consequência principalmente das aplicações em dispositivos eletrônicos. Esse interesse tem-se refletido no aprimoramento das diversas técnicas experimentais necessárias para o estudo de suas propriedades.

Muitos trabalhos já foram realizados com a finalidade de estabelecer como as condições físicas de formação do filme fino influem sobre a estrutura final dos mesmos. Por exemplo, UNVALA e al⁽¹⁾, (1968), verificaram que filmes finos epitaxiais de ZnS cúbico, livres de grãos com estrutura hexagonal e sem microgeminado, crescem sobre um substrato de NaCl aproximadamente a menos de 225°C sempre que este último seja clivado em alto vácuo. D.M. WILCOX e D.B. HOLT⁽²⁾, (1969), apresentaram os resultados de um estudo da influência da orientação, temperatura e contaminação do substrato sobre a estrutura final de filmes finos de CdS, evaporados em vácuo

de 10^{-6} Torr. ,mediante microscopia eletrônica de transmissão. SUZUKI, SALZBERG e CATICHA ELLIS⁽³⁾, (1972), mostraram como obter importantes informações sobre a estrutura, orientação e cristalinidade do filme fino usando um difratômetro de pó.D.B. HOLT e J.M.WOODCOCK⁽⁴⁾, (1970), estudaram defeitos estruturais de filmes finos de ZnS evaporados sobre NaCl no vácuo, por transmissão eletrônica.

É característico no estudo de filmes finos a variedade de técnicas experimentais que são usadas para esclarecer diferentes aspectos do seu comportamento elétrico , ótico ou magnético, assim como das variações estruturais surgidas como consequência das condições físicas do crescimento.

Existem vários métodos de medida da espessura de filmes finos, tais como:

- 1 - variação da frequência de oscilação de uma placa cristalina de quartzo;
- 2 - por reflexão especular de raios-x, através das curvas experimentais representando a variação do coeficiente de reflexão de um filme fino, sob incidência rasante de um feixe paralelo e monocromático de raios-x em função do ângulo de incidência. P.CROCE e outros⁽⁵⁾, (1972);
- 3 - através do perfil de linha de BRAGG, P.CROCE e outros⁽⁶⁾, (1962).

O primeiro dos métodos supramencionados é pouco preciso e necessita uma calibração bastante rigorosa. O segundo deles, para se obter ótimos resultados, necessário se torna usar técnicas muito finas, como por exemplo, utilizar uma divergência angular do feixe de raios-x empregado da ordem de dez segundos o que é bastante difícil de se conseguir. O último, por sua vez, não estava desenvolvido precisamente. Esse desenvolvimento é o objetivo fundamental deste trabalho de pesquisa. O trabalho feito anteriormente neste campo por P. CROCE e outros⁽⁶⁾, (1962), contém erros grosseiros na teoria usada e erros de tática experimental que decrescem a sua precisão. Com efeito, eles usaram uma expressão para a relação entre a espessura do filme e a separação angular entre o máximo principal (posição exata / de BRAGG) e o primeiro mínimo lateral, da função de interferência, que não inclui o número de planos (hkl) contidos na cela elementar, e a mais, mediram a posição de um mínimo o que experimentalmente ocasiona maiores erros que no caso de um máximo, cuja estimação não é fácil.

O formalismo matemático da difração de raios-x por filmes finos, aqui empregado, provém de uma aplicação da teoria do espalhamento de raios-x por pequenos cristais, vide (7, 8 e 9), o que permitiu, como demonstramos, extrair resultados / de alta precisão para a espessura do filme, usando a separação / entre o pico principal e os máximos laterais aqui denominados de secundários.

Neste trabalho nos propomos a desenvolver a teoria e realizar a experimentação necessária para obter in formação por meio da difração de raios-X sobre:

- 1 - Cristalinidade dos filmes finos;
- 2 - Estrutura e orientação do filme sobre o substrato;
- 3 - Desenvolvimento de um método preciso de medida da espessura de filmes finos;
- 4 - Desenvolvimento de um método para o estudo d a textura, ou seja, a distribuição angular dos / grãos com relação à normal ao filme.

C A P Í T U L O - I I

MODELOS DE FILME FINO

Na fig. 1, apresentamos um esquema de uma película muito fina, entre 100 a 10.000 Å, que depositada sobre um substrato constitui o filme propriamente dito. O substrato poderá ser um monocristal ou eventualmente um corpo amorfo.

Os filmes finos podem ser obtidos por métodos variados tais como: deposição em fase líquida e deposição em fase vapor.

Comumente os filmes são classificados em:

- 1 - Amorfo;
- 2 - Policristalinos (sem qualquer orientação definida);
- 3 - Policristalinos com orientação preferencial em relação ao substrato;
- 4 - Monocristalinos.

As condições físicas de preparação, com relação ao processo de deposição em vácuo, tais como: taxa de deposição dos átomos, temperatura de evaporação, tempera

tura do substrato, estado da superfície de clivagem do substrato, qualidade do vácuo e vários outros fatores são os que afetam diretamente a estrutura final do filme. Variando esses parâmetros pode-se obter filmes dos diferentes tipos citados, entretanto o mais frequente é o policristalino com certo grau de orientação, que é obtido sob condições bastante gerais. Todavia, neste tipo, poderão surgir várias orientações preferenciais com respeito ao plano superficial do substrato. Por ex., na fig. 2a, os centros de nucleação na etapa inicial do crescimento do filme, estão dispostos de maneira desordenada com relação ao plano do substrato, porém com uma orientação preferencial com respeito à normal ao referido plano. Formalmente/ esta estrutura é análoga a de uma fibra.

Na prática é bastante difícil conseguir-se filmes monocristalinos, pois é preciso ajustar simultaneamente muitas condições a valores necessários, os quais nem sempre são conhecidos, não existindo uma teoria geral que permita prever os resultados para um conjunto dado de condições físicas de deposição. Observamos de passagem que o número de parâmetros a serem ajustados para fazer crescer um filme do tipo desejado é muito alto, o que explica parcialmente as dificuldades experimentais nesse campo. Contudo, o nosso trabalho não inclui, como não seja circunstancialmente, o crescimento dos filmes, não nos preocuparemos com a discussão desses parâmetros.

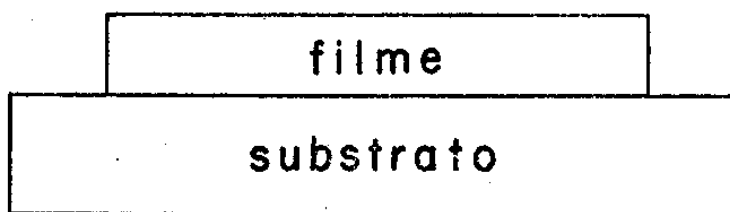
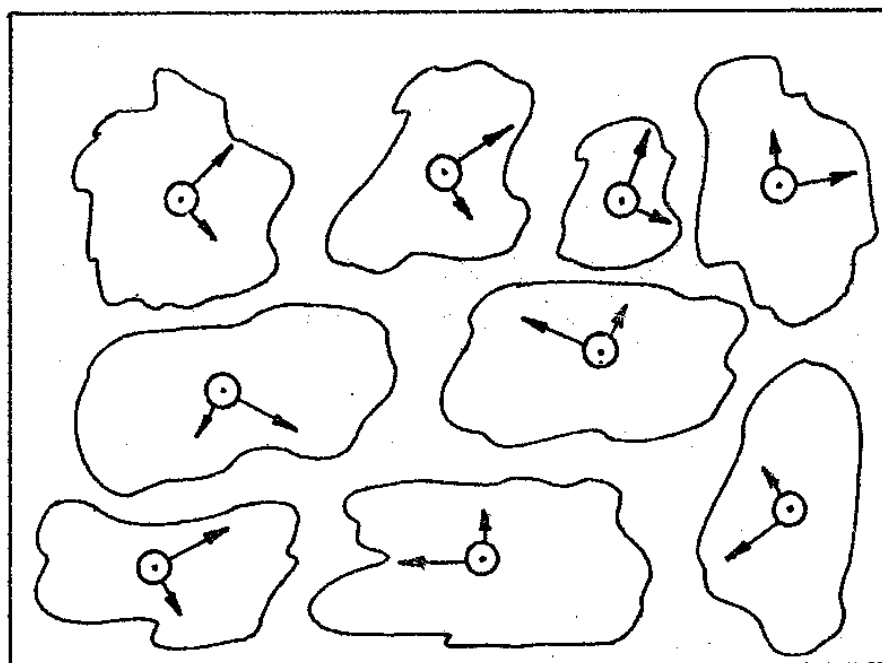


FIG. - 1 - MODELO DE UM FILME
FINO



a

b

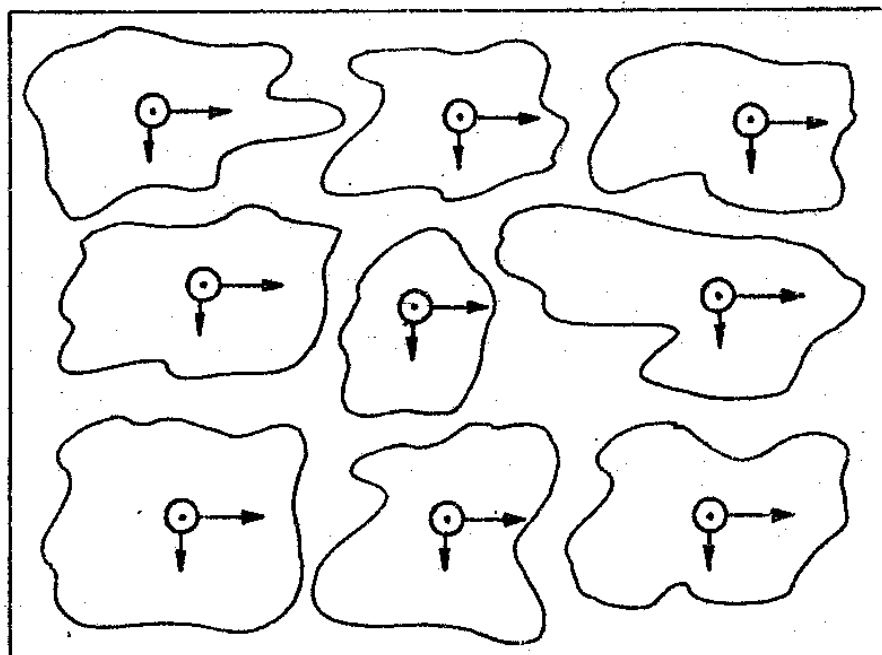


FIG.- 2 . a) disposição dos centros de nucleação na etapa inicial; b) disposição dos centros de nucleação na etapa final, para o caso de um filme monocristalino.

C A P Í T U L O - III

TEORIA DA DIFRAÇÃO POR FILMES FINOS MONOCRISTALINOS

III.1 - T E O R I A

Esta teoria está baseada nos princípios básicos da difração de raios-X e na morfologia do objeto em estudo, pois, é sabido que a geometria exterior de um corpo cristalino, influi na distribuição de intensidades do feixe difratado pelo objeto, na vizinhança de cada nó da rede recíproca, através do chamado "fator de forma". Em princípio, torna-se possível prever tal distribuição para cristais de formato exterior diferente, já que o fator de forma é a transformada de Fourier da função de "Ewald", definida como tendo os valores $\Phi = 1$ dentro do volume cristalino e $\Phi = 0$ fora do mesmo.

O nosso problema preliminar consiste em estudar o espalhamento de raios-X por filmes finos monocristalinos e, daí tentar extrair as devidas informações. Uma consequência desse estudo foi a obtenção de um método de medida da espessura do filme.

No caso de um filme fino os domínios de reflexão ao redor de cada nó da rede recíproca se alargam na

Φ
esta
uma
função
de q
vari

direção perpendicular ao plano do filme paralelo ao substrato, devido ao número de celas unitárias nessa direção ser muito pequeno com relação ao número de celas nas demais direções. A extensão dessa região de intensidade no espaço recíproco será também obtida e, mostraremos que ela permite / conseguir a espessura do filme como veremos a seguir.

Para as intensidades espalhadas pela família de planos $\{hkl\}$ de um filme fino, assumimos que:

- a - Os filmes em estudo apresentam aproximadamente a forma de um paralelepípedo achatado ao longo da direção normal ao substrato;
- b - As celas unitárias que compõem o filme propriamente dito, em média sejam idênticas em volume e na sua distribuição atômica;
- c - A absorção pelo filme seja desprezível.

Usando-se o "fator de forma" simbolizado por $\Psi(\vec{H})$ para um cristal na forma de um paralelepípedo, segundo a expressão

$$\Psi(\vec{H}) = \int_V \Phi \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) dV, \quad (1)$$

sendo Φ a função de "Ewald" definida anteriormente, e lembrando o fato já conhecido, que a intensidade espalhada é / proporcional ao quadrado do módulo do "fator de forma", isto é, $I(\vec{H}) \propto |\Psi(\vec{H})|^2$, conseguiremos deste modo estabelecer / equações que possibilitam-nos determinar os domínios onde a intensidade é apreciável.

aqui, $H = \xi_1 \vec{a}_1^* + \xi_2 \vec{a}_2^* + \xi_3 \vec{a}_3^*$; denota um vetor no espaço recíproco e $\vec{h} = x\vec{a}_1 + y\vec{a}_2 + z\vec{a}_3$, um vetor no espaço real.

Assim a eq. (1) pode ser reescrita, após a realização do produto escalar $\vec{H} \cdot \vec{h} = \xi_1 x + \xi_2 y + \xi_3 z$, na forma abaixo:

$$\Psi(\vec{H}) = \int_{V_{\text{cristal}}} \Phi \exp 2\pi i (\xi_1 x + \xi_2 y + \xi_3 z) dv = \Psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3).$$

Entretanto,

$$x = X/a_1, \quad y = Y/a_2, \quad z = Z/a_3 \quad e$$

$$\begin{aligned} dv &= d\vec{X} \wedge d\vec{Y} \cdot d\vec{Z} = \\ &= \vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3 \, dx dy dz = v_c \, dx dy dz, \end{aligned}$$

então:

$$\Psi(\vec{H}) = \left[\int_{-N_1/2}^{N_1/2} \Phi(\exp 2\pi i \xi_1 x) dx \int_{-N_2/2}^{N_2/2} \Phi(\exp 2\pi i \xi_2 y) dy \int_{-N_3/2}^{N_3/2} \Phi(\exp 2\pi i \xi_3 z) dz \right] v_c. \quad (2)$$

Transladando a origem ao $\vec{n}_0(hkl)$ da rede recíproca, isto é:

$$\epsilon_1 = \xi_1 - h$$

$$\epsilon_2 = \xi_2 - k$$

$$\epsilon_3 = \xi_3 - l.$$

Dai obtemos que:

$$\Psi(\vec{H} - \vec{H}_{hkl}) = v_c \cdot \frac{\sin \pi \epsilon_1 N_1}{\pi \epsilon_1} \cdot \frac{\sin \pi \epsilon_2 N_2}{\pi \epsilon_2} \cdot \frac{\sin \pi \epsilon_3 N_3}{\pi \epsilon_3}, \quad (3)$$

onde N_1 , N_2 e N_3 são os números de células unitárias nas direções $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ respectivamente e v_c é o volume da célula unitária.

Os ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 são os desvios⁷ do n^o da rede recíproca ao longo dos vetores recíprocos do cristal. Os mesmos são contados a partir da extremidade do vetor $\vec{H}_{hkl}$, e normalmente são interessantes valores de ϵ_i ($i = 1, 2$ e 3) da ordem de alguns centésimos de $|\vec{H}_{hkl}|$.

Escrevendo,

$$\Psi(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3) = v_c N_1 N_2 N_3 \cdot \frac{\sin \pi \epsilon_1 N_1}{\pi \epsilon_1 N_1} \cdot \frac{\sin \pi \epsilon_2 N_2}{\pi \epsilon_2 N_2} \cdot \frac{\sin \pi \epsilon_3 N_3}{\pi \epsilon_3 N_3}, \quad (4)$$

e definindo $t_i = \pi \epsilon_i N_i$, consegue-se:

$$\Psi(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3) = N v_c \cdot \frac{\sin t_1}{t_1} \cdot \frac{\sin t_2}{t_2} \cdot \frac{\sin t_3}{t_3}, \quad (5)$$

onde $N = N_1 N_2 N_3$ é o número total de células unitárias. O produto $N v_c$ é então o volume da amostra iluminado pelo feixe de raios-X incidente.

A intensidade da onda difratada é proporcional ao quadrado do módulo do fator de forma, ou seja a função de interferência:

$$I(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3) \propto (Nv_c)^2 \cdot \left| \prod_{i=1}^3 \right| \frac{\sin^2 t_i}{t_i^2} \quad (6)$$

Os fatores de proporcionalidade, incluem a polarização, o fator de Lorentz e fatores instrumentais representados por "'G'", o fator de estrutura $F(hkl)$ e a intensidade espalhada por um eletrão I_e , a eq. (6) assume a forma:

$$I(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3) = I_e \cdot G \cdot |F(hkl)|^2 \cdot v^2 \cdot \left| \prod_{i=1}^3 \right| \frac{\sin^2 t_i}{t_i^2} \quad (7)$$

A intensidade da onda difratada pelo filme fino diminui muito menos rapidamente para a direção em que o número de celas unitárias é reduzido. Em se tratando de filme fino, N_2 e N_3 por exemplo, são muito grandes, em tanto que N_1 é relativamente pequeno. A expressão $\frac{\sin^2 \pi \epsilon N}{(\pi \epsilon N)^2}$ tende a 1 quando ϵ tende a zero.

Os fatores que dependem de ϵ_2 e ϵ_3 , então, são possuem valores apreciáveis para pontos em que essas variáveis são aproximadamente nulas, em cujo caso podemos substituí-las pela unidade. Entretanto, o fator que depende de ϵ_1 tem uma variação que se estende a maior distância e o deixamos com a forma original.

A expressão (7), pode, neste caso, sim-

$$I(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3) = I_e \cdot G \cdot |F(hkl)|^2 V^2 \cdot \frac{\sin^2 t_1}{t_1^2} \quad (8)$$

que depende exclusivamente de N_1 , ou seja da espessura do filme.

Desta maneira, cada $n\bar{o}$ (hkl) da rede recíproca do filme fino não é mais um ponto no sentido geométrico, / como é o caso de um monocristal perfeito e infinito, porém, passa a ter forma e volume no espaço de Fourier, dependendo, muito em particular, da espessura média do filme como indica a eq(8), e dos dispositivos experimentais, como por exemplo, divergência e largura espectral do feixe de raios-X empregado, cuja influência porém não introduzimos até agora.

A fig. 1, representa o perfil teórico para a distribuição de intensidade da onda difratada por um filme fino monocristalino ao longo do vetor recíproco $\vec{H}_{hkl}$, que é perpendicular à superfície do filme, em função da distância ε_1 a esse $n\bar{o}$ (hkl) da rede recíproca, conforme a expressão (8).

A função (8) possui máximos que, como é fácil de verificar, cumprem a relação:

$$t = t_0 \quad (9)$$

O primeiro máximo, ou máximo principal, ocorre para $t=0$, ou seja; quando ε_1 , ε_2 e ε_3 são simultaneamente nulos e quando esse $n\bar{o}$ (hkl) estiver sobre a esfera de Ewald.

Os demais máximos secundários, ou picos

laterais, aparecem em posições sucessivas determinadas pela eq. ¹⁵
(9) e cujas localizações estão dadas na tabela 01.

Sendo que a função $\text{sen}^2 t/t^2$ encontra-se estudada em detalhes em muitos livros de texto, não é necessário acrescentar mais informações sobre a mesma; contudo fazemos notar que o pico principal possui largura dupla que os laterais.

- x -

máximo maximorum

função:

$$y = \frac{\sin^2 t}{t^2}$$

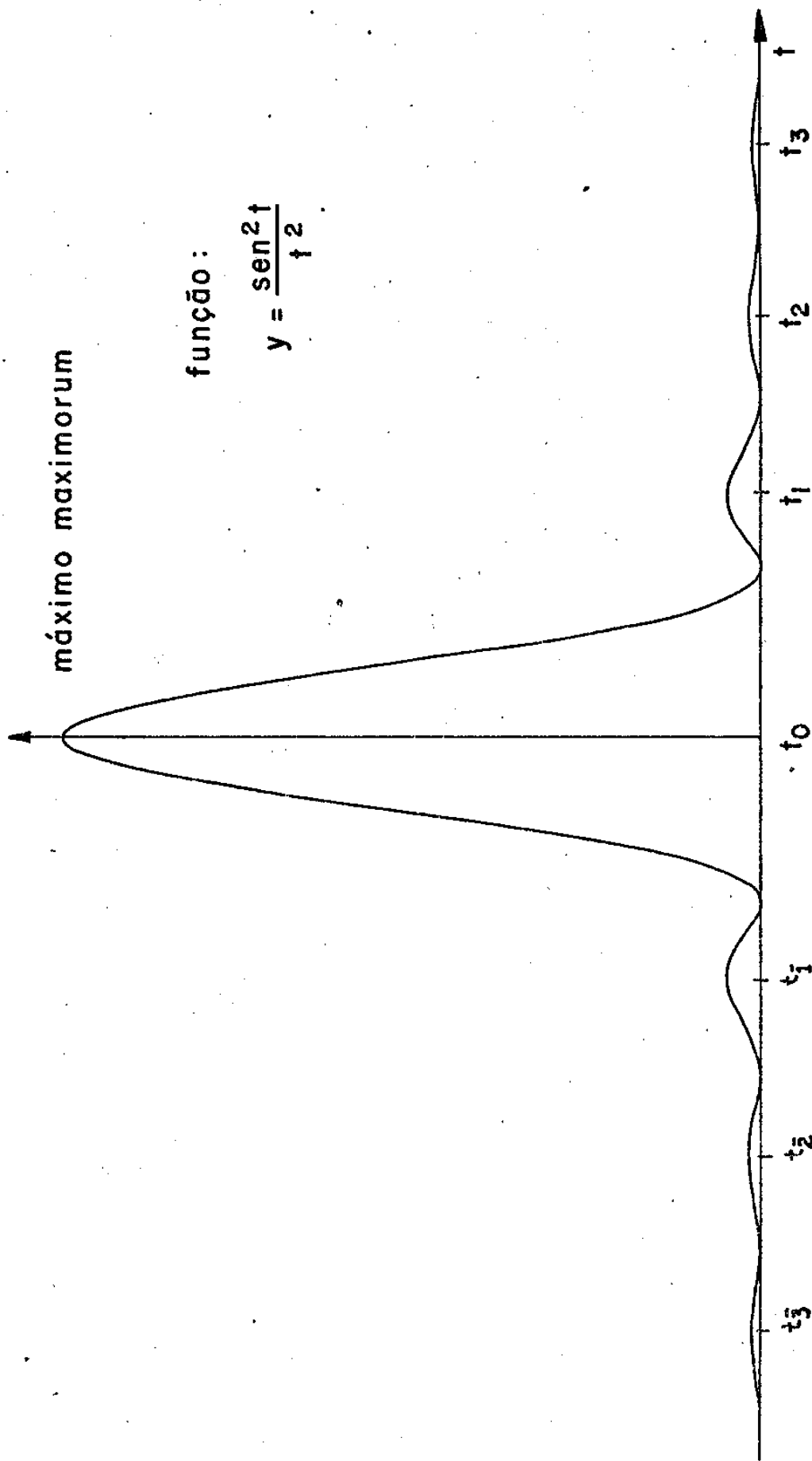


FIG. 1 - Função de interferência

$$\left(\frac{\sin t}{t}\right)^2$$

TABELA 01

I_0/I_j	t	$\text{sen}^2 t/t^2$	OBSERVAÇÕES
1	0	1	Máximo maximum (Central)
21.18	1.43	0.0472	Primeiro máximo secundário
60.67	2.46	0.01648	Segundo máximo secundário
119.90	3.47	0.00834	Terceiro máximo secundário
198.80	4.48	0.00503	Quarto máximo secundário

Valores notáveis da função $\text{sen}^2 t/t^2$

III. 2 - DEDUÇÃO DA ESPESSURA DO FILME FINO MONOCRISTALINO

Seja a equação de Bragg,

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (10)$$

onde os símbolos tem os significados habituais.

Daqui,

$$d_{hkl}^* = \frac{2 \sin \theta_B}{\lambda} \quad (11)$$

$$\Delta d_{hkl}^* = \frac{2 \cos \theta_B \Delta \theta}{\lambda} \quad (12)$$

o que se verifica para qualquer direção de $\vec{d}_{hkl}^*$ e λ constante.

Impomos a condição de que $\Delta \vec{d}_{hkl}^*$ seja paralelo ao vetor $\vec{d}_{hkl}^*$ para usarmos a varredura θ : 2θ durante as medidas, ou seja:

$$\frac{\Delta d_{hkl}^*}{d_{hkl}^*} = \frac{\Delta \theta}{\tan \theta_B} \quad (13)$$

Por outro lado,

$$\begin{aligned}\Delta \vec{d}_{hkl}^* &= \epsilon_1 \vec{a}_1^{*'} + \epsilon_2 \vec{a}_2^{*'} + \epsilon_3 \vec{a}_3^{*'} \\ \vec{d}_{hkl}^* &= h' \vec{a}_1^{*'} + k' \vec{a}_2^{*'} + l' \vec{a}_3^{*'}\end{aligned}\quad (14)$$

onde $\vec{a}_1^{*'}$ está na direção do vetor $\vec{d}_{hkl}^*$ e:

$$\epsilon_2 = \epsilon_3 = 0 \quad \epsilon_1 \neq 0$$

$$k' = l' = 0 \quad h' \neq 0$$

Logo a eq. (14) vem reescrita na forma:

$$\begin{aligned}\Delta \vec{d}^* &= \epsilon_1 \vec{a}_1^{*'} \\ \vec{d}^* &= h' \vec{a}_1^{*'}\end{aligned} \quad \therefore \quad \frac{\Delta d^*}{d^*} = \frac{\epsilon_1}{h'} = \frac{\Delta \theta_{0j}}{\operatorname{tg} \theta_B} \quad (15)$$

Entretanto, o cristal está referido aos eixos $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$, e a rede recíproca aos eixos $\vec{a}_1^*$, $\vec{a}_2^*$ e $\vec{a}_3^*$. Neste último, o plano paralelo à superfície possui índices de Miller $(h_0 k_0 l_0)$, tais que:

$$\vec{d}_{h_0 k_0 l_0}^* = h_0 \vec{a}_1^* + k_0 \vec{a}_2^* + l_0 \vec{a}_3^*$$

que deve ser igual a expressão $h' \vec{a}_1^{*'}$, resultando desta forma:

$$h_0 \vec{a}_1^* + k_0 \vec{a}_2^* + l_0 \vec{a}_3^* = h' \vec{a}_1^{*'}$$

Como é sabido, se a matriz de transformação de coordenadas recíprocas for $[C_{ij}]$, isto é:

$$\begin{bmatrix} \vec{a}_1^{*'} \\ \vec{a}_2^{*' } \\ \vec{a}_3^{*' } \end{bmatrix} = [C_{ij}] \begin{bmatrix} \vec{a}_1^* \\ \vec{a}_2^* \\ \vec{a}_3^* \end{bmatrix} \quad (16)$$

acarreta que a relação entre os índices de Miller $\bar{e}$:

$$\begin{bmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{bmatrix} = [c_{ji}]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (17)$$

Se o vetor recíproco perpendicular ao filme $\bar{e} (h_0 k_0 l_0)$ e no novo sistema de coordenadas o convertamos em (100), então:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = [c_{ij}]^{-1} \begin{bmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{bmatrix}$$

Neste caso

$$h_0 = c_{11}$$

$$k_0 = c_{12}$$

$$l_0 = c_{13}.$$

Sejam N_1 , N_2 e N_3 os números de células unitárias nas direções $\vec{a}_1'$, $\vec{a}_2'$ e $\vec{a}_3'$ que correspondem aos vetores/recíprocos $\vec{a}_1^*$, $\vec{a}_2^*$ e $\vec{a}_3^*$. A eq. (8) é válida também para o novo referencial, e a espessura do filme será então:

$$e_f = N_1 \cdot d_{h_0 k_0 l_0} \cdot n \quad (18)$$

sendo n o número de espaçamentos $d_{h_0 k_0 l_0}$ contidos na célula unitária, ou seja precisamente:

$$|h_0| + |k_0| + |l_0|.$$

?

Como

$$d_{h_0 k_0 l_0} = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta_B},$$

então

$$e_b = \frac{N_1 n \lambda}{2 \sin \Theta_B}.$$

O valor de N_1 é desconhecido, sendo que $\bar{e}$ o último que falta para conseguirmos a espessura do filme; ele será extraído a partir da posição dos máximos secundários do perfil da linha de difração. Como mencionamos anteriormente, tais máximos estão nas posições:

$$x_i = \Pi \epsilon_i N_i, \quad (i=1, 2 \text{ e } 3).$$

No caso só interessa $i = 1$, tendo para os máximos sucessivos sobre esse eixo:

$$x_{1j} = \Omega_j \Pi, \quad (19)$$

onde Ω_j é uma constante para o pico secundário de ordem j , que são as soluções da eq. (9).

Assim,

$$x_{1j} = \Omega_j \Pi = \Pi \epsilon_{1j} N_1 \quad \text{ou seja:} \quad N_1 = \frac{\Omega_j}{\epsilon_{1j}}. \quad (20)$$

Por outra parte, dada a mudança de coordenadas feitas no espaço recíproco:

$$\vec{d}^* = \vec{a}_1^* = h_0 \vec{a}_1^* + k_0 \vec{a}_2^* + l_0 \vec{a}_3^*$$

e

$$\Delta \vec{d}^* = \epsilon_1 \vec{a}_1^* \quad , \quad (21)$$

pois na varredura $\Theta:2\Theta$ usada, $\Delta \vec{d}_{hkl}^*$ é colinear com o vetor $\vec{d}_{hkl}^*$

A relação entre os módulos é:

$$\frac{\Delta d^*}{d^*} = \epsilon_1 = \frac{\Delta \theta_{0j}}{\operatorname{tg} \theta_B} \quad (22)$$

onde $\Delta \theta_{0j}$ é a separação angular entre o pico principal e o j -ésimo pico secundário.

O ϵ_1 da eq.22 transforma-se em ϵ_{1j} quando ficarmos sobre o máximo lateral de ordem j , e substituindo na eq.(20) obtemos:

$$N_1 = \frac{\Omega_j}{\epsilon_{1j}} = \frac{\Omega_j \operatorname{tg} \theta_B}{\Delta \theta_{0j}} \quad (23)$$

A espessura do filme pode então / ser expressa:

$$e_f = \frac{n \Omega_j \lambda}{2 \cos \theta_B \Delta \theta_{0j}} \quad , \quad (24)$$

ou

$$e_f = \frac{(|h| + |k| + |l|) \cdot \Omega_j \lambda}{2 \cos \theta_B \cdot \Delta \theta_{0j}} \quad (24')$$

Alternativamente a (24) pode ser expressa:

$$e_f = \frac{(|h| + |k| + |l|) \cdot \Omega_j \cdot d_{hkl}}{\Delta\theta_{0j}} \cdot \operatorname{tg}\theta_B \quad (25)$$

Cada pico j bem resolvido, fornece uma equação independente para o que é necessário medir $\Delta\theta_{0j}$ e utilizar o valor de Ω_j adequado conforme tabela 01.

A expressão (24) ou (25) permite-nos obter uma medida absoluta da espessura do filme fino monocristalino a partir da determinação experimental do ângulo de Bragg θ_B , do pico principal e da distância angular entre esse máximo maximorum e os picos secundários ($\Delta\theta_{0j}$).

Obviamente a expressão (24) ou a sua equivalente (25) deve ser independente do comprimento de onda λ da radiação empregada, ou em outras palavras, a espessura não pode depender do λ usado na medida.

$$\text{Observando que, } \frac{\Delta\theta_{0j}}{\operatorname{tg}\theta_B} = \frac{\Delta d_{hkl}^*}{d_{hkl}^*}$$

confirmamos que a expressão (25) é independente portanto de λ .

Um detalhe importante é que as eqs. (24) e (25), são válidas só para planos (hkl) do filme fino cuja normal é perpendicular ao substrato e tal que $\Delta\theta_{0j}$ seja pequeno. Sendo que na medida, usamos varredura $\theta:2\theta$ para que $\vec{\Delta d}_{hkl}^*$ seja colinear com o vetor $\vec{d}_{hkl}^*$, então, devemos evitar qualquer contribuição cromática para o perfil de difração do filme fino. Com efeito, qualquer variação $\Delta\lambda$ de λ aparece se -

gundo a direção do vetor $\vec{d}_{hkl}^*$ modificando assim o perfil em forma indesejável. Em consequência, deveria-se usar nas medidas radiação estritamente monocromática. Entretanto, se desejarmos eliminar completamente a raia $K_{\alpha 2}$, mediante um ajuste crítico de monocromador e colimadores, também produziremos uma grande perda de intensidade $K_{\alpha 1}$. (vide Kengo Imakuma, Tese). Do ponto de vista experimental pode-se deixar uma certa fração de $K_{\alpha 2}$, o que, no nosso caso produzirá uma distorção assimétrica do diagrama de interferência, o que é analisado no parágrafo VII.1.

- x -

III.3 - LIMITES SUPERIOR E INFERIOR DOS VALORES DA ESPESSURA MENSURÁVEIS POR ESTE MÉTODO

Na eq. (24) ou (25) a medida direta é a do intervalo angular $\Delta\theta_{0j}$ entre o máximo maximum e o máximo secundário de ordem j .

Duas questões devem agora ser examinadas:

- 1 - Limites de espessura entre os quais o método é aplicável;
- 2 - Influência dos erros experimentais na medida dessa espessura.

A segunda parte será tratada no próximo parágrafo.

Como mostramos a seguir a resolução angular do instrumento, para um conjunto dado de condições / experimentais, dá origem a um limite superior do valor da espessura do filme fino mensurável por este método. Com efeito, para valores elevados de e_f a separação angular $\Delta\theta_{0j}$ ou entre picos secundários sucessivos $\Delta\theta_{ij}$ decresce podendo não ser mais detetada quando for da ordem da resolução angular do dispositivo experimental usado. Consequentemente, esta separação angular $\Delta\theta_{0j}$ não poderá ser menor que a referida / resolução, que, chamaremos de " τ ":

$$\Delta\theta_{0j} > \tau \quad (26)$$

Então

$$e_f \approx \frac{\Omega_j n \lambda}{2\tau \cos\theta_B} \quad (27)$$

Logo, para um dado comprimento de onda da radiação empregada, consegue-se estabelecer o limite máximo da espessura do filme medível com um certo arranjo experimental.

Entretanto, as intensidades medidas nos picos secundários, devem ser significativamente diferentes do background, para que o valor de $\Delta\theta_{0j}$ possa ser medido, o que como veremos a seguir, ocasiona um limite inferior para as espessuras mensuráveis pelo presente método.

Seja

$$I_i = I_0 \frac{\sin^2 \tau_i}{\tau_i^2}$$

onde

$$I_0 = I_e \cdot G \cdot |F(hkl)|^2 \cdot v^2 \quad (28)$$

e os demais símbolos tem os mesmos significados atribuídos em parágrafos anteriores.

Deste modo, com o intuito de termos uma razão sinal/ruído apreciável, torna-se imprescindível que I_i seja superior a $q\sigma_b$, onde σ_b é o desvio padrão da medida do background:

$$I_i \geq q \sigma_B \quad (29)$$

e q é um número que depende do índice de significação desejado...
Se o número de pulsos acumulados no background é N_B , então:

$$\sigma_B = \sqrt{N_B} \quad (30)$$

Selecione o primeiro pico lateral cuja intensidade é aproximadamente $I_0/21$ (tabela 01), daqui:

$$I_1 = \frac{I_0}{21} \geq q \sqrt{N_B} \quad (29')$$

O volume V da amostra iluminado pelo feixe de raios x incidente para o ângulo θ de incidência e a seção transversal S do feixe verifica:

$$V = \frac{S \cdot e_f}{\sin \theta} \quad (31)$$

Substituindo-se (31) em (28) e com esse resultado introduzimos na (29'), encontramos que:

$$I_e \cdot G \cdot |F(hkl)|^2 \cdot \frac{S^2 e_f^2}{\sin^2 \theta} \geq 21 \cdot q \sqrt{N_B}$$

$$\therefore e_f^2 \geq 21 \cdot q \sqrt{N_B} \frac{\sin^2 \theta}{I_e \cdot G \cdot |F(hkl)|^2 S^2}$$

$$\text{Logo, } e_f \geq \frac{\sin \theta}{S \cdot |F(hkl)|} \left[\frac{21 \cdot q \cdot \sqrt{N_B}}{I_e \cdot G} \right]^{1/2} \quad (32)$$

A expressão (32) fornece-nos o "limite inferior" para e_f mensurável pelo presente método, originado pela estatística da medida.

III.4 - ERROS DE MEDIDA

Com o propósito de analisar os erros de medida, notamos que um certo erro $\delta(\Delta\theta_{oj})$ na aferição da separação angular entre um pico secundário (j) e o pico principal, dá surgimento a um erro Δe_f na espessura do filme, dado por:

$$\Delta e_f = - \frac{n\Omega_j \lambda \cdot \delta(\Delta\theta_{oj})}{2 \cos\theta_B \cdot (\Delta\theta_{oj})^2} \quad (33)$$

pois θ_B é constante.

Realizando-se a divisão de (33) por (24)

membro a membro, obtemos:

$$\frac{\Delta e_f}{e_f} = - \frac{\delta(\Delta\theta_{oj})}{\Delta\theta_{oj}} \quad (34)$$

A equação (34) indica-nos que o erro relativo na medida da espessura e_f é o mesmo que o erro relativo cometido na medida da separação angular $\Delta\theta_{oj}$.

Consideremos agora a função de interferência $I(t) = I_0 \frac{\sin^2 t}{t^2}$, vista anteriormente, onde I_0 corresponde ao valor máximo da intensidade difratada na posição correta do ângulo de Bragg ($t=0$).

Na vizinhança de um máximo,

$$\Delta I = \left| \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d^2 I}{dt^2} \right)_{t_{\max}} \right| (\Delta t)_{1j}^2 \quad (35)$$

desde que

$$\left(\frac{dI}{dt} \right)_{t_{\max}} = 0$$

Por outro lado, pode-se mostrar sem muita dificuldade, que:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2 I}{dt^2} \right)_{t_{\max}'} \approx \frac{I_i}{t_i^2} - I_i - \sqrt{I_i I_0} \cdot \frac{\cos t_i}{t_i^2} \approx -I_i \quad (36)$$

pois $t_{11}^2 \approx 21$ (1º máximo)

assim,

$$\Delta I = \left| \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 I}{dt^2} \right)_{t \approx t_i} \right| (\Delta t)_{1j}^2 \approx I_i (\Delta t)_{1j}^2 \approx n I_i, \quad (37)$$

sendo n o erro estatístico relativo na contagem de I_i , ou seja,

$$n = \frac{\sqrt{N} + \sqrt{N_B}}{N - N_B}, \quad (38)$$

onde N é o número de pulsos registrados nessa posição, N_B o número de pulsos do "background" e Δt o erro na posição do máximo.

Da eq. (37) conclui-se que

$$(\Delta t)_{1j} \approx \sqrt{n} \quad (39)$$

Já vimos que

$$t_{1j} = \pi \epsilon_{1j} N_1 \quad \text{e que}$$

$$\frac{\Delta d^*}{d^*} \approx \epsilon_{1j}, \quad \text{logo,}$$

$$t_{1j} \approx \pi \epsilon_{1j} \cdot N_1 = \pi \frac{\Delta d^*}{d^*} \cdot N_1$$

e, facilmente consegue-se

$$t_{1j} = \pi \cdot \frac{\Delta d^*}{n} \cdot \epsilon_f \quad (40)$$

assim sendo,

$$(\Delta t)_{1j} = \pi \frac{\Delta d^*}{n} \cdot \left(\frac{\Delta e_f}{e_f} \right) \cdot e_f \approx \sqrt{n}$$

$$\frac{\Delta e_f}{e_f} \approx \sqrt{n} \cdot \left(\frac{n}{\pi \Delta d^* e_f} \right) = \sqrt{n} \frac{n}{\pi e_f} \cdot \frac{d^* \cdot d}{\Delta d^*} \therefore$$

$$\frac{\Delta e_f}{e_f} \approx \sqrt{n} \cdot \frac{nd \cdot \text{tg} \theta_B}{\pi e_f \Delta \theta_{0j}} \quad (41)$$

pois

$$\frac{\Delta d^*}{d^*} = \frac{\Delta \theta_{0j}}{\text{tg} \theta_B}$$

Substituindo-se (25 em (41), obtém-se

$$\frac{\Delta e_f}{e_f} = \frac{\sqrt{n}}{\pi \Omega_j} \quad (42)$$

A equação (42) mostra a conveniência de se usar máximos laterais de ordem elevada e de acumular um alto número de pulsos na contagem, para obter erros relativos baixos.

Identificando as eqs. (34) e (42) temos:

$$\delta(\Delta \theta_{0j}) \approx - \frac{\sqrt{n}}{\pi \Omega_j} \cdot \Delta \theta_{0j} \quad (43)$$

que indica o erro angular esperado na determinação da posição do máximo j , quando a radiação usada é estritamente monocromática.

C A P Í T U L O - IV

TEORIA DA DIFRAÇÃO POR FILMES FINOS COM ESTRUTURA DE FIBRA

Neste tipo de filme fino, já referido no cap. II, as celas unitárias estão dispostas desordenadamente no plano do substrato e a terceira direção orientada preferencialmente perpendicular à superfície do substrato, vide fig. 2a do cap. II.

Para o cálculo da distribuição de intensidades difratadas por uma família de planos $(h_0 k_0 l_0)$, paralela à superfície do substrato, do filme fino com estrutura de fibra, continuaremos mantendo as mesmas suposições (a, b e c) mencionadas no parágrafo III.1 para os filmes finos monocristalinos.

A fig. 1 representa a geometria da difração usada para filmes finos monocristalinos, ou para filmes finos com estrutura de fibra, e ela ajudar-nos-á a estabelecer as equações que possibilitarão predizer o perfil $\theta:2\theta$ da linha de Bragg, na vizinhança de cada nó da rede recíproca, isto é o perfil ao longo do vetor $\vec{d}_{h_0 k_0 l_0}^*$ perpendicular ao plano superficial do substrato.

Se considerarmos o espaço recíproco da estrutura de fibra do filme com uma só orientação preferencial, então a direção da normal $(h_0 k_0 l_0)$ ao substrato será constante nesse / espaço. Pelo contrário, outra direção qualquer (hkl) formará um ângulo $\beta = \arccos \left(\frac{\vec{H}_0 \cdot \vec{H}}{|\vec{H}_0| |\vec{H}|} \right)$ com a direção normal, ou seja, que para os grãos desorientados ao redor da normal, cada família (hkl) de planos dá origem no espaço recíproco a um círculo perpendicular à direção $(h_0 k_0 l_0)$. Em consequência, a intensidade da reflexão $(h_0 k_0 l_0)$, estará regida por fórmulas idênticas às do caso do filme fino monocristalino.

Seja:

$$I_{h_0 k_0 l_0}(\Delta \vec{S}) = I_e \cdot G \left| F(\vec{H}_0) \right|^2 \cdot v^2 \cdot \frac{\sin^2 t_{1j}}{t_{1j}^2}, \quad (1)$$

sendo t_{1j} a variável: $\pi \varepsilon_{1j} N_1$, tomada ao longo do vetor $(\vec{H}_0)$

Na mesma forma que para o filme monocristalino a eq. (1) que dá as variações de intensidades sobre o vetor $(h_0 k_0 l_0)$ pode ser determinada experimentalmente mediante / uma varredura $\theta:2\theta$ e geometria simétrica, onde os máximos secundários fornecerão a informação da espessura do filme conforme a fórmula (24) ou (25) que é também aqui perfeitamente válida.

Se observarmos a fig. 2, notaremos que a geometria simétrica de varredura $\theta:2\theta$, que possibilita explorar a intensidade ao longo do vetor normal ao substrato, permite descobrir se sobre essa normal existe mais de um ponto

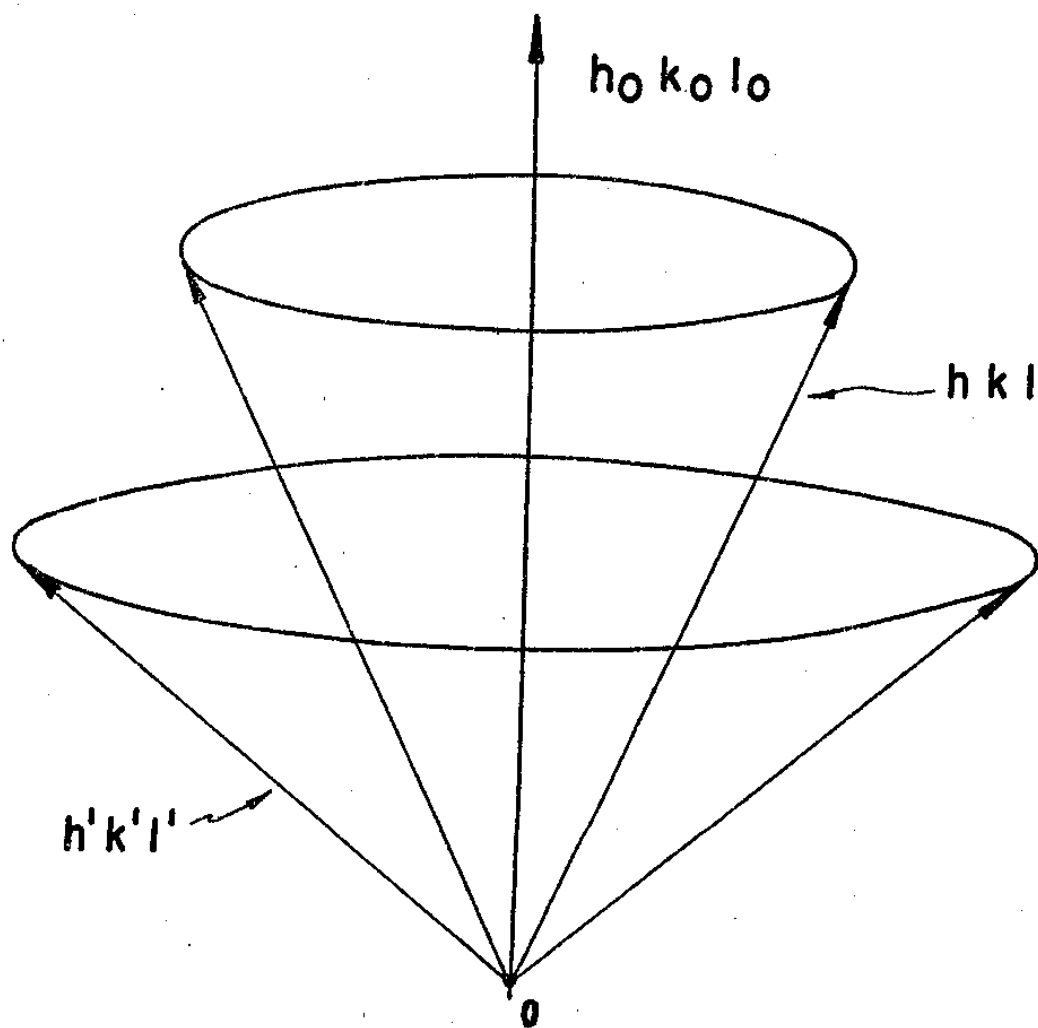


FIG. 2 - ESPAÇO RECÍPROCO DE UM FILME FINO COM ESTRUTURA DE FIBRA.

do espaço recíproco ou em outros termos, se existe mais de uma orientação preferencial, o que será estudado em detalhes no parágrafo V.4.

Observa-se também que uma varredura ψ com geometria assimétrica permitirá, como mostramos no parágrafo V.4, determinar a distribuição da orientação dos grãos ao redor da normal ao filme.

- x -

C A P Í T U L O - VEXPERIMENTAÇÃOV.1 - DISPOSITIVOS E ARRANJOS EXPERIMENTAISV.1.1 - DIFRATÔMETRO DE PÓ

Esta técnica obedece à geometria já conhecida, Bragg-Brentano, vide fig. 1. A amostra é colocada no centro do goniômetro e girada por um ângulo θ em torno do eixo ω do goniômetro contido no plano superficial da amostra. O detetor está acoplado a girar de um ângulo 2θ .

O difratômetro de pó empregado está constituído por:

- A - Gerador de Raios-X (Philips)
- B - Goniômetro Horizontal (Philips)
- C - Sistema de contagem e registro (Philips)
- D - Monochromador curvo (LiF) (ARM)

As figuras 2 e 3 mostram nitidamente duas montagens diferentes. A primeira é uma simples, a mais usada em trabalhos de identificação de substâncias, medidas de espaçamento inter

planares, etc. Porém, a segunda é que foi realmente adotada, devido à necessidade de minimizar a contribuição da raia $K_{\alpha 1}$ do espectro de raios-X no perfil da linha de difração, empregando-se um monocromador de feixe difratado de LiF curvo.

Com o emprego deste equipamento, tornou-se possível como demonstramos, obter medidas muito precisas da espessura de filmes finos, com estrutura de fibra, trabalhando-se com uma radiação de foco linear, fendas de difração e uma divergência angular do feixe, selecionadas, de modo a se conseguir uma resolução angular efetiva do instrumento muito pequena.

De acordo com as considerações feitas no parágrafo III.3 a resolução angular do instrumento deve ser bem menor que a separação angular entre os máximos secundários. Sendo que, para um filme de Au sobre NaCl de espessura da ordem de $1200 \text{ \AA}$, usando $\text{CoK}_{\alpha 1}$, essa separação $\Delta\theta_{01}$ na linha (111) é da ordem de $11'$, e a resolução angular, nas condições experimentais usada, foi de $1'$, ou seja de uma ordem de grandeza, menor que a separação que se tratava de por em evidência.

Essa técnica seria especialmente adequada para efetuar uma análise das porcentagens das diferentes orientações dos grãos paralelos ao substrato em função das condições físicas de deposição; a teoria necessária para essa determinação é detalhada no parágrafo VI.2..

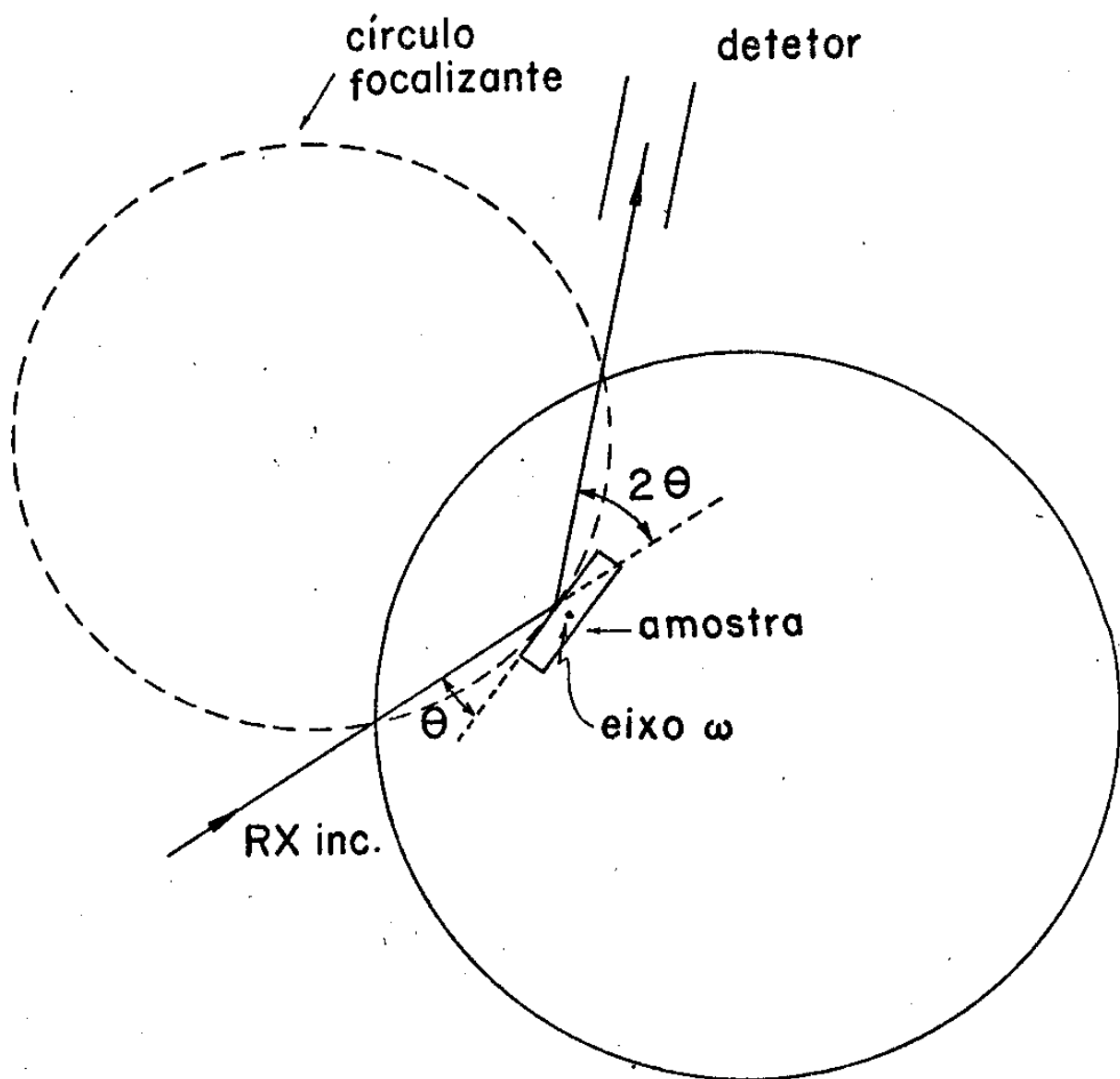


FIG.-1 - GEOMETRIA DE BRAGG-BRENTANO

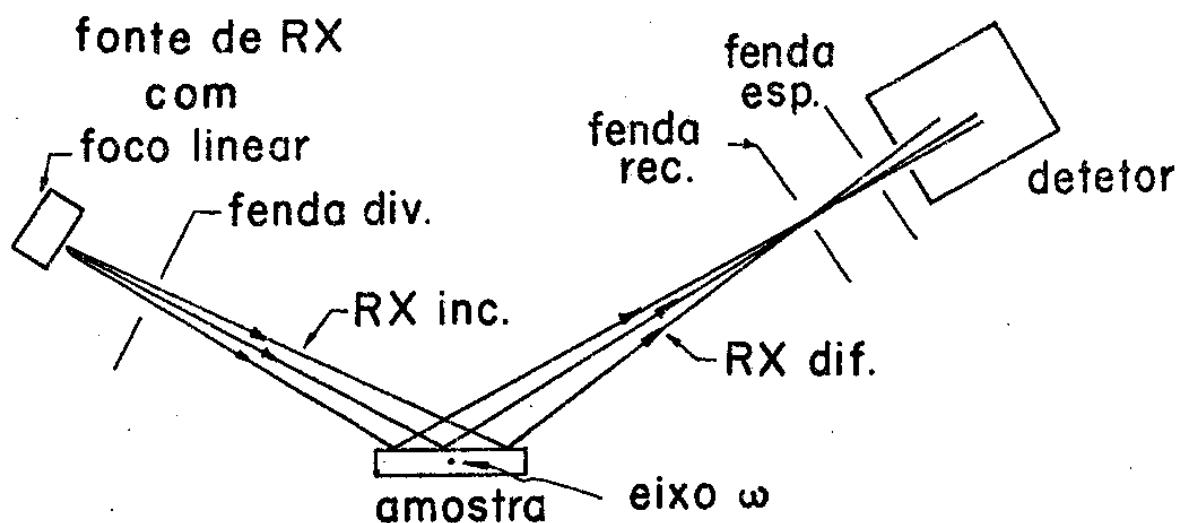


FIG.- 2 - ARRANJO CONVENCIONAL DO DIFRATÔMETRO DE PÓ.

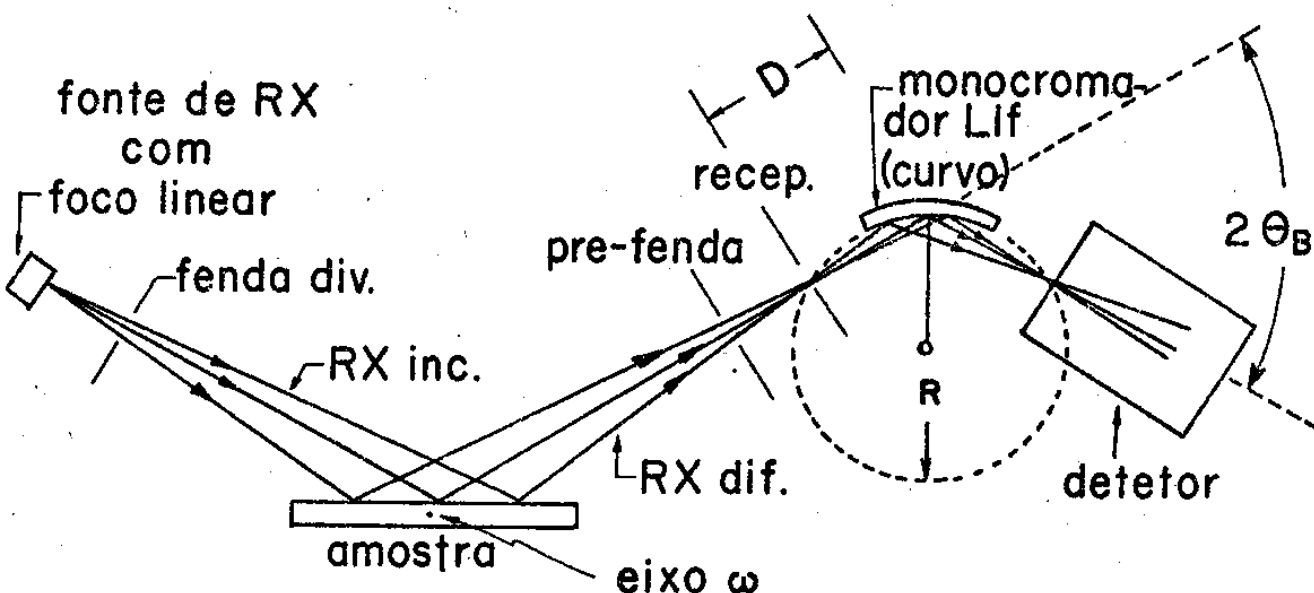


FIG.- 3 - SISTEMA DE MONOCROMATIZAÇÃO DO FEIXE DIFRATADO ACOPLADO AO SISTEMA CONVENCIONAL.

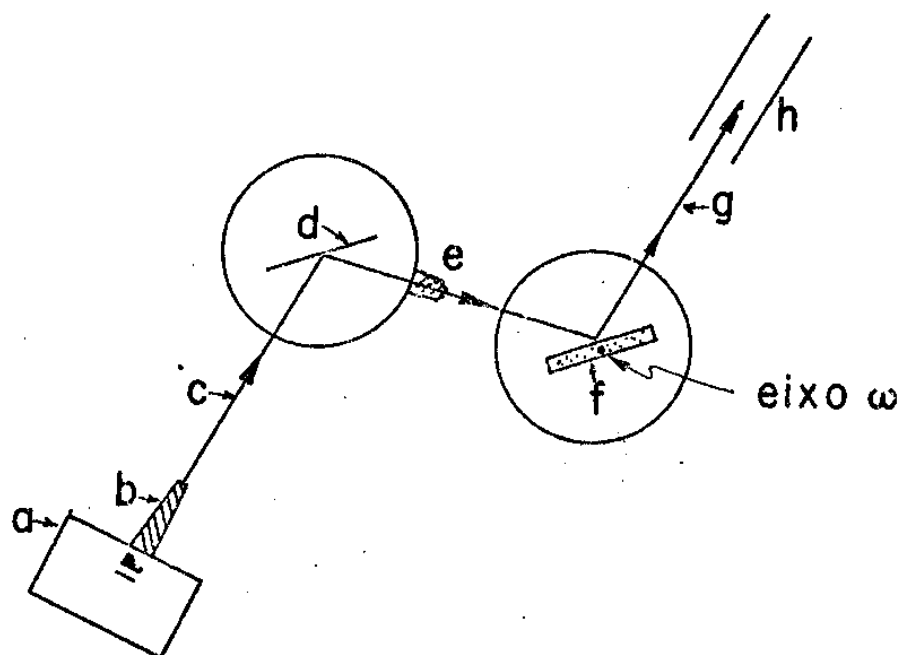
V.1.2 - DIFRATÔMETRO DE MONOCRISTAL

São usados os seguintes componentes:

- E - Gerador de Raios-X - Rigaku-Denki modelo (D-10C)
- F - Goniômetro Horizontal - Rigaku-Denki, mod. S.G.-8B
- G - Goníostato de 4 eixos ($\psi, \chi, \omega, 2\theta$)
- H - Sistema de Contagem e registro (Rigaku-Denki)
- I - Monocromador (LiF, plano) de feixe incidente

A fig. 4 ilustra a configuração experimental empregada.

A sua utilização se deve ao fato do mesmo possuir meios para orientar o cristal com precisão; cabeça goniométrica e goníostato de 4 eixos, sendo pois, possível realizar um alinhamento tridimensional preciso da amostra. Essas possibilidades permitiram o desenvolvimento da técnica de varredura assimétrica detalhada no parágrafo VI.4, a que permitiu estudar a distribuição de intensidades dos planos (533) ao redor do eixo ψ .



- a-Fonte de RX (tubo molibidênio)
- b-Colimador de entrada
- c-RX-inc.
- d-Cristal Lif. plano
- e-Colimador de saída
- f-Amostra
- g-RX-dif.
- h-Detetor

FIG. - 4 - DIFRATÔMETRO DE MONOCRISTAL
ARRANJO EXPERIMENTAL EMPREGADO.

V.1.3 - VARREDURAS

No difratômetro de monocristal consegue-se realizar os seguintes tipos de varredura:

1 - θ , 2θ

2 - ω

3 - ψ

4 - χ

Entretanto, no difratômetro de pó somente as θ ; 2θ e ω são permitidas, muito embora pode-se também girar a amostra no seu próprio plano.

VARREDURA θ ; 2θ

Durante a análise, o cristal e o detetor mantêm um movimento rotatório acoplado em torno do eixo ω , com relação de velocidades angulares de 1:2, o que permite explorar pontos ao longo do vetor recíproco $\vec{d}_{hkl}^*$, vide fig. 5

VARREDURA ω

Nesta varredura, o detetor permanece estacionário em uma dada posição 2θ , enquanto o cristal é girado ao redor do eixo ω . Daqui, pode-se analisar a distribuição de intensidades numa direção do espaço recíproco perpendicular a $\vec{d}_{hkl}^*$, vide fig. 6

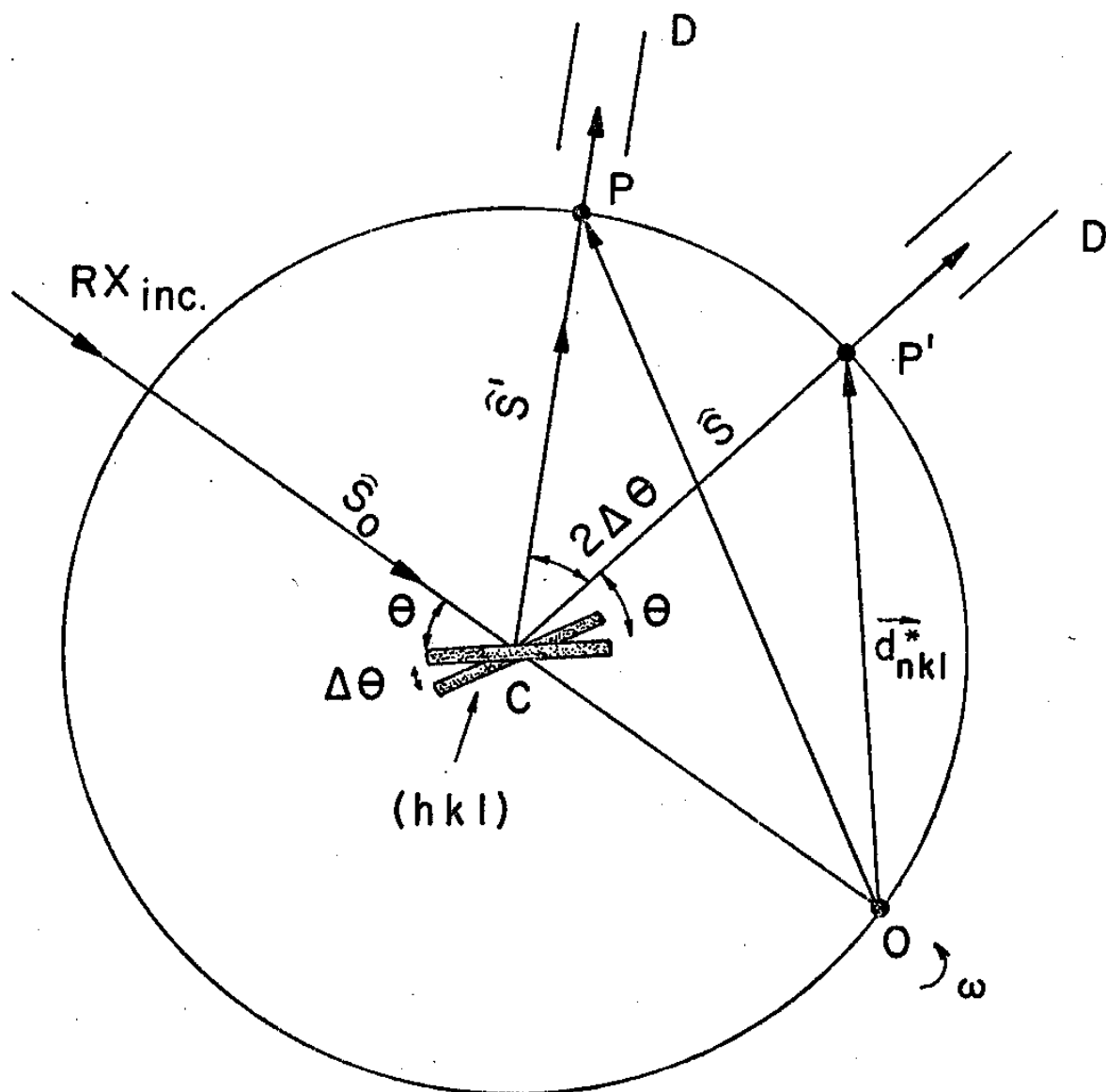
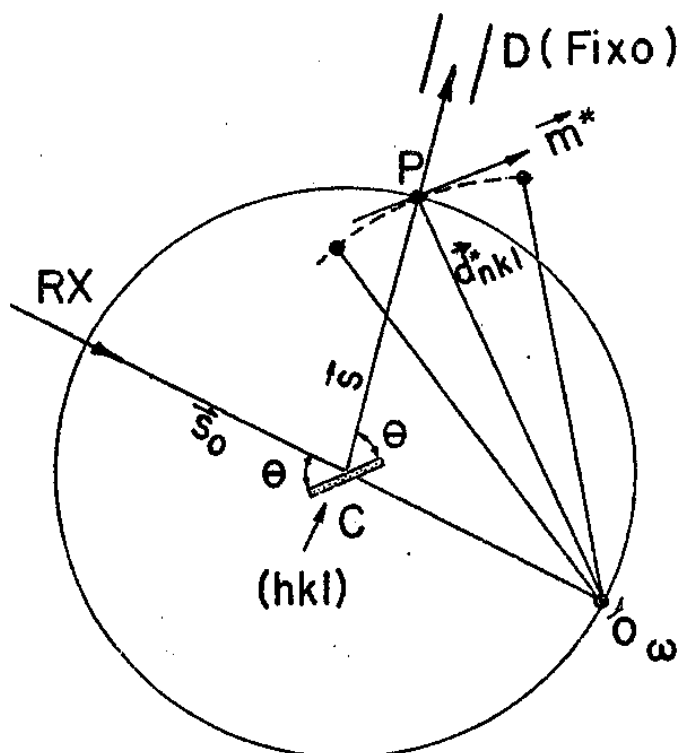


FIG.- 5 - VARREDURA 0:20



E. EWALD

FIG. - 6 - VARREDURA ω

VARREDURA ψ

Se o cristal é montado de modo a fazer coincidir a direção do eixo ψ com o vetor de difusão $\vec{S}$, então um giro ao redor de ψ faz fixar o plano (hkl) em torno de sua própria normal o que, a menos de variações de intensidade ocasionadas pela difração múltipla (S. Caticha Ellis (10), 1969), deveria deixar a intensidade I_{hkl} constante independentemente do parâmetro azimutal a condição de que o alinhamento seja perfeito. No próximo parágrafo é descrito em detalhes o uso desta técnica para realizar o alinhamento preciso do cristal.

- x -

V.1.4 - MÉTODO DE ALINHAMENTOS

O filme com o seu substrato após ser colocado em uma cabeça goniométrica é conectado no goniostato de 4 eixos (ψ , χ , ω , 2θ), de um difratômetro de monocristal, vide figura 7.

Em seguida é feito um alinhamento prévio com uma lupa, de sorte que o plano superficial do filme torne-se perpendicular (grosseiramente) à direção ψ , isto é $\vec{H}_0$ paralelo ao eixo ψ , onde o subíndice f refere-se ao filme e o subíndice s ao substrato.

Uma vez obtido esse arranjo, seleciona-se o ângulo de Bragg adequado para o plano cristalino do filme caracterizado pela direção $\vec{H}_0$ e pelo comprimento de onda usado; após termos conseguido que o feixe difratado penetre na janela do detetor, o que se consegue mediante ajustes dos arcos da cabeça goniométrica e do eixo ω , passa-se a efetuar o ajuste fino utilizando-se do eixo ψ .

Com efeito, normalmente, como ilustra a fig. 8, o vetor $\vec{H}_0$ formará um ângulo não nulo com o eixo ψ , de modo que quando este girar, o vetor $\vec{H}_0$ realizará um movimento de precessão, o que tem por resultado no espaço recíproco fazer com que o nó ($h_0 k_0 l_0$) descreva um círculo que cortará a esfera de "Ewald" em dois pontos. A variação da intensidade medida pelo detetor terá o aspecto mostrado na fig. 9.a.

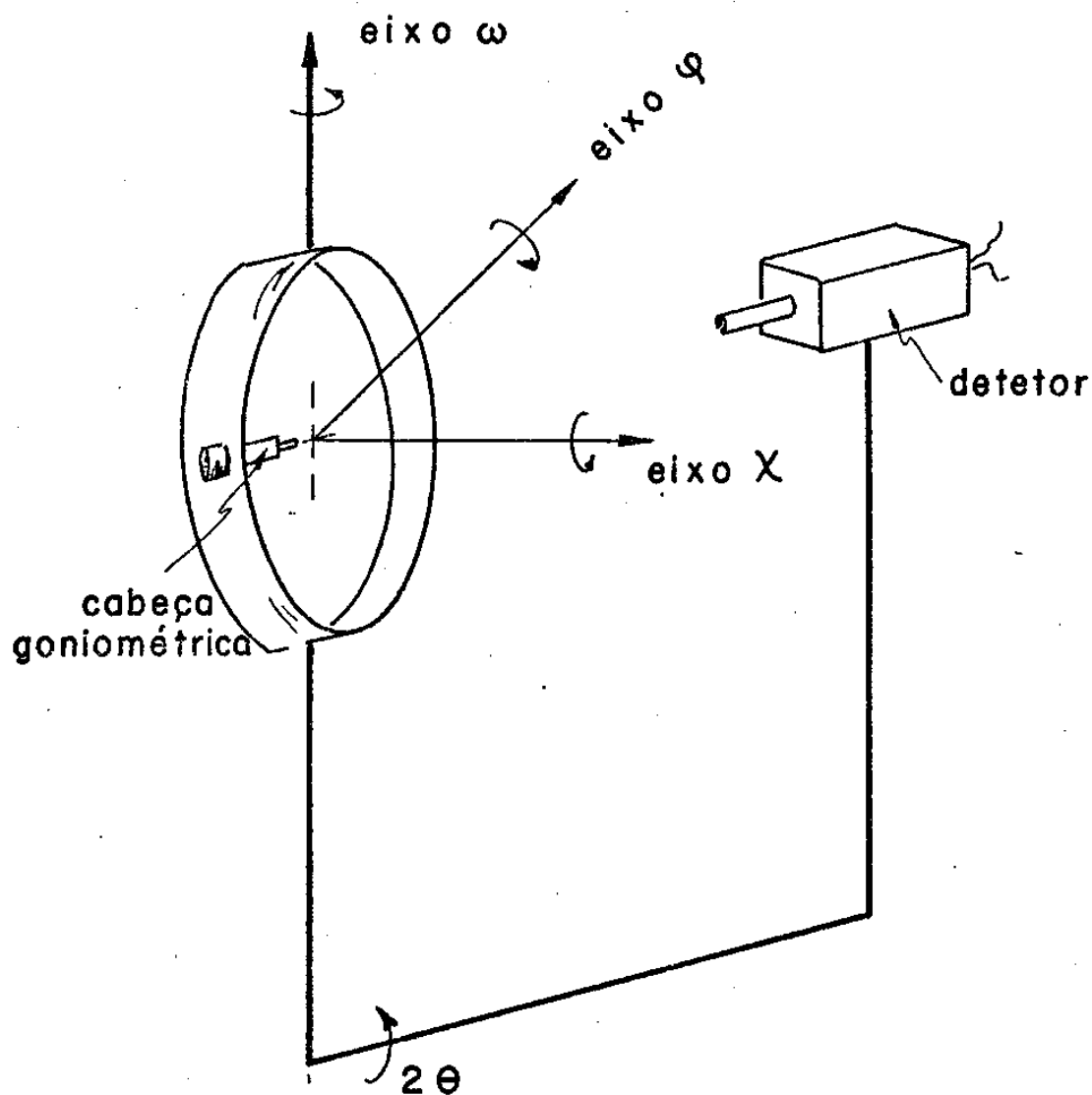


FIG. - 7 - MONTAGEM DA AMOSTRA NO GONIOSTATO DE 4 EIXOS .

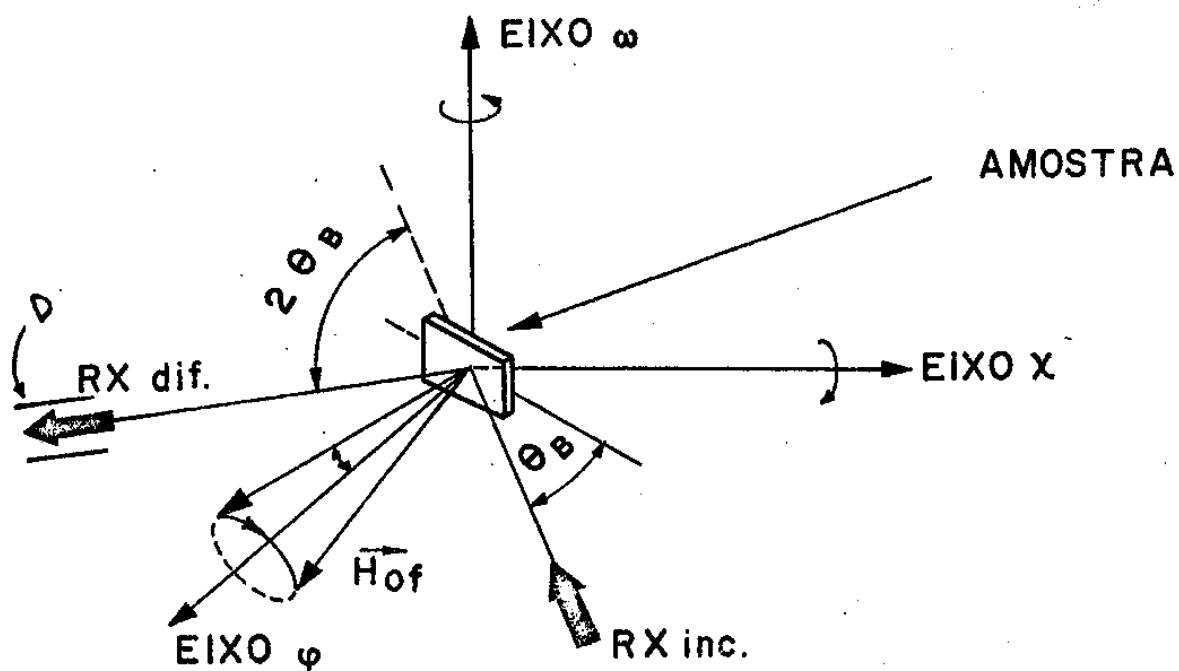
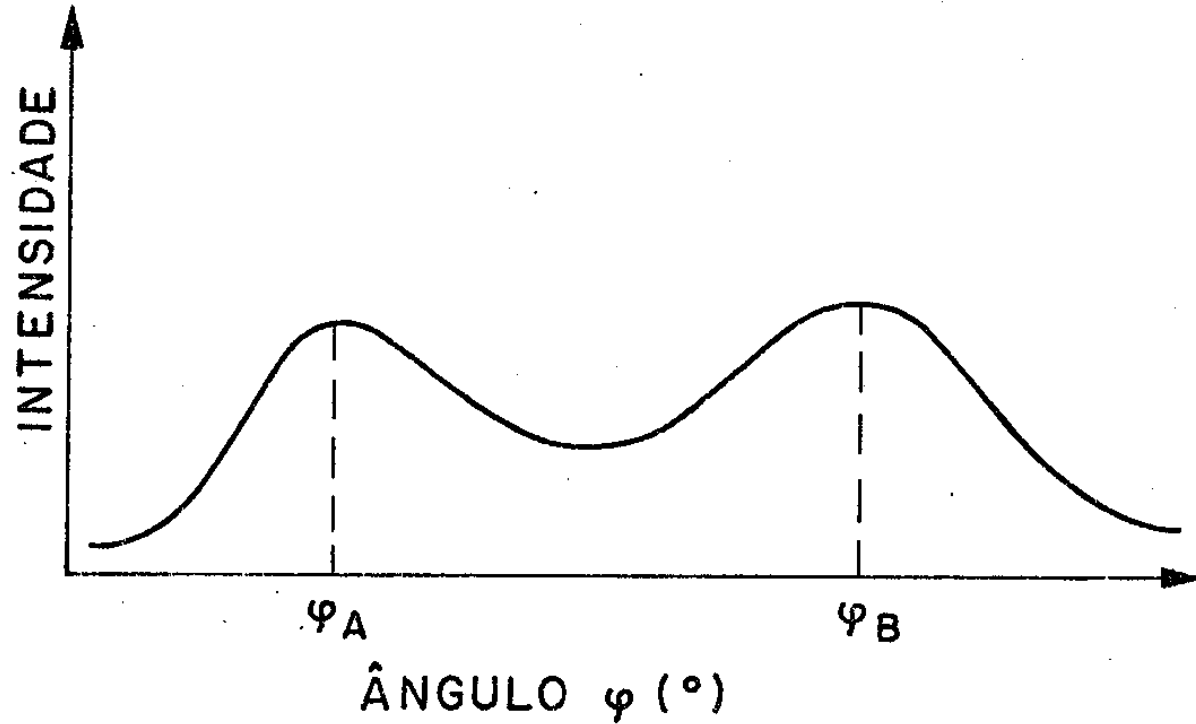
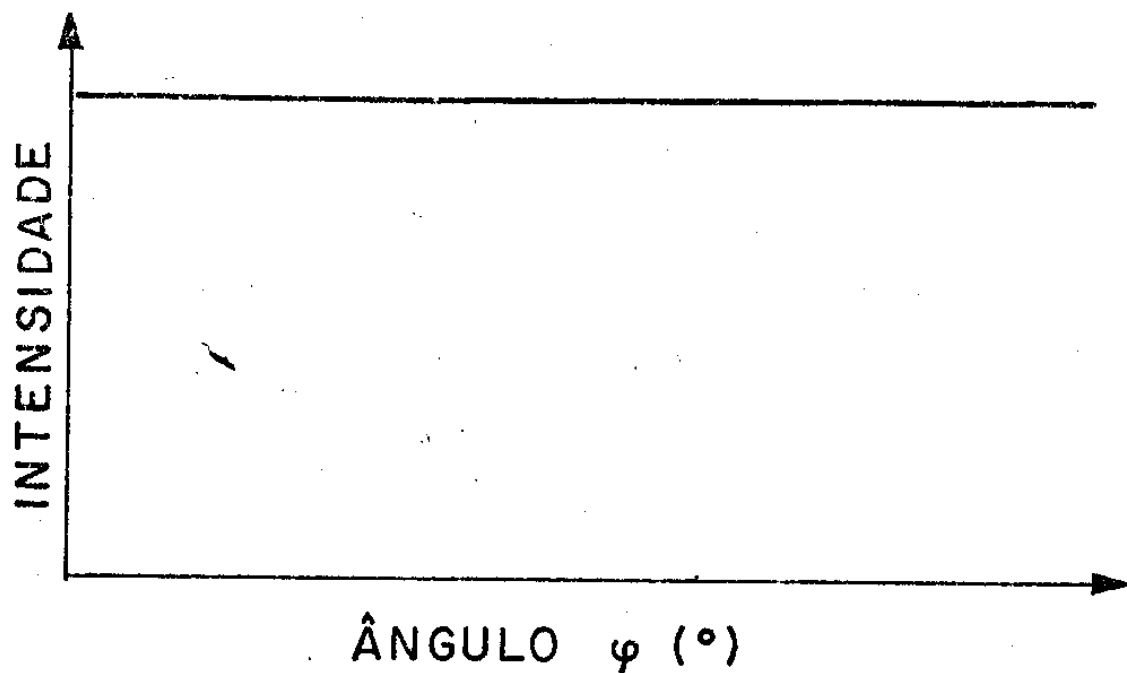


FIG. 8 - ÂNGULO FORMADO PELA DIREÇÃO $\vec{H}_0$
E O EIXO ψ



- a -



- b -

FIG. 9 - a) CRISTAL DESALINHADO COM RESPEITO AO EIXO ψ , b) CRISTAL ALINHADO

Quando através de ajustes sucessivos consegue-se que o vetor $\vec{H}_0$ coincida com o eixo ψ , não há variação teórica de intensidade, vide fig. 9.b. com relação ao parâmetro azimutal. Nesse caso o nó (h_0, k_0, l_0) permanece todo o tempo sobre a esfera de "Ewald." Se for feita uma varredura com baixa velocidade de rotação do redor deste eixo, e, se ele possuir boa precisão mecânica, consegue-se belíssimos diagramas de difração múltipla (S. Caticha Ellis ⁽¹⁰⁾ 1969, C.B.R. Parente e S. Caticha Ellis ⁽¹¹⁾ 1973 e S. Caticha Ellis ⁽¹²⁾ 1974, etc.)

Os detalhes dos procedimentos de ajuste encontram-se discutidos exaustivamente na tese de Doutorado de Kengo Imakuma ⁽¹³⁾ (USP, 1973).

Depois de realizado o ajuste preciso do filme, é possível realizar as medidas usando as técnicas de varredura simétrica e assimétrica, que serão discutidas nos parágrafos VI.3 e VI.4, com o objetivo de extrair informação referente à espessura e à distribuição angular dos grãos ao redor da normal ao filme.

V.2 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

V.2.1 - DESCRIÇÃO

Utilizamos para fins de obtenção de filmes finos um evaporador do tipo HITACHI modelo (HUS-4GB), o qual dispomos nesse laboratório.

Na fig.10, podemos observar um esquema do mencionado evaporador, que contém os seguintes elementos:

- Os terminais (1) e (2) conectam o basket por onde passa uma corrente elétrica para aquecer o material escolhido para a evaporação;
- Os terminais (3) e (4), nesse caso, foram ligados a uma resistência (R) de níquel-cromo, pela qual circula uma corrente que esquent a caixa metálica (C), o que possibilita variar a temperatura do substrato. Os referidos terminais são ligados aos terminais de um transformador tornando assim possível o controle manual da diferença de potencial desejada;

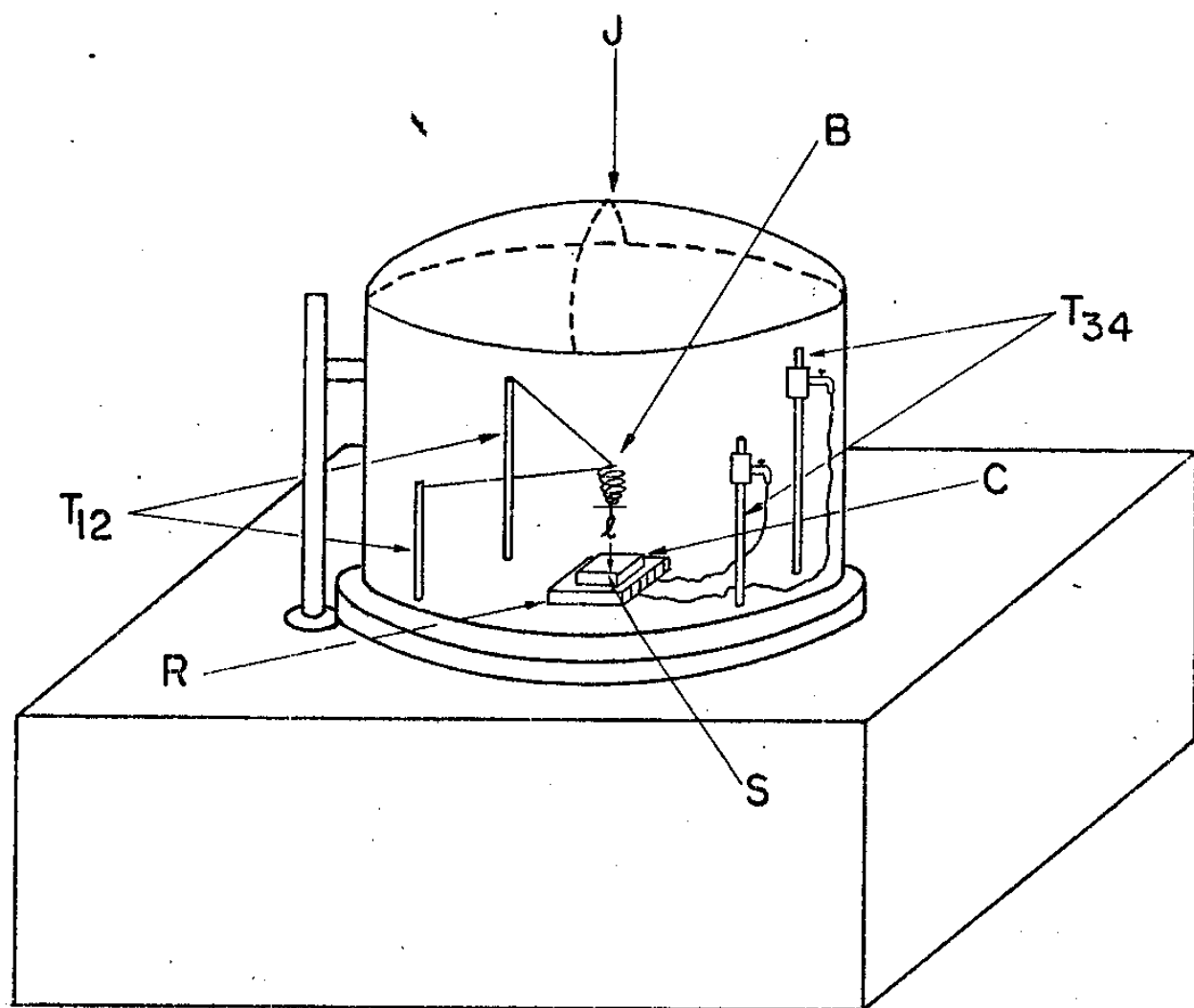


FIG. - 10 - ESQUEMA DA CAMPANA DO EVAPORADOR

T_{12} e T_{34} - terminais ; B - basket ; S - substrato ; J - campana ;
C - caixa metálica ; R - resistência elétrica .

- Caixa metálica (C), feita de cobre, de forma retangular e dimensões $(4 \times 3 \times 1.5) \text{ cm}^3$;
- Basket, formado por um fio de tungstênio / cujo diâmetro vale 0.5mm na forma de um cone truncado;
- Substrato (monocristal ou vidro).

Com tal sistema, muito simples possuindo vácuo de aproximadamente 10^{-5} Torr., realizamos várias / evaporações de cobre e ouro, utilizando como substrato monocristais de NaCl clivados no ar.

Este aparelho não permite o controle / dos parâmetros envolvidos na deposição, os quais já foram mencionados no capítulo II como sendo responsáveis pela uniformidade estrutural do filme. Alguns deles puderam ser controlados em forma relativamente grosseira.

Assim sendo, o nosso interesse concentrou-se apenas no estudo por difração de raios-X dos filmes finos formados sem poder efetuar correlações entre as propriedades medidas e as condições físicas de deposição. Face a que os filmes de cobre sobre NaCl, num intervalo de apenas um dia, formavam camadas de CuO e Cu_2O , concentramo-nos fundamentalmente nos filmes finos de ouro sobre NaCl para estabelecer a metodologia das técnicas que desenvolvemos nesta Tese.

De fato, o problema de oxidação apresentado pelos filmes de cobre é interessante, e, poderá ser

Investigado posteriormente empregando-se os métodos aqui desen
volvidos.

Na Tabela 02 damos as condições aproxi
madas de uma experiência típica de preparação dos filmes finos
de ouro.

- x -

TABELA Nº02
CONDIÇÕES DE EVAPORAÇÃO

Nº	ESPECIFICAÇÕES
01	Material evaporado (ouro) 110mg
02	Substrato escolhido NaCl
03	Clivado ar
04	Direção normal ao substrato 100
05	Tipo de incidência normal
06	Área superficial do substrato 1cm^2
07	Espessura do substrato 3mm
08	Vácuo 10^{-5}T
09	Distância Basket-substrato 5.6cm
10	Densidade do ouro $19\text{gr}/\text{cm}^3$
11	Tempo de duração da evaporação 180seg
12	Temperatura do substrato $200-300^{\circ}\text{C}$
13	Tempo de aquecimento 2horas
14	Tensão nos terminais T_{34} 40V
15	Espessura estimada p/geometria da Campana $1469 \frac{\text{Å}}{\text{Å}}$

C A P Í T U L O V I

MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA O ESTUDO DOS FILMES FINOS

VI.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo desenvolvemos os métodos experimentais de medida por difração de raios-X de diferentes grandezas dos filmes finos. O método que denominamos de simétrico não apresenta novidades com relação aos usados normalmente em difratometria convencional, porém o uso que fazemos dele é diferente, o que nos obrigou a estudá-lo cuidadosamente para extrair o máximo do mesmo no referente a resolução angular. Esse método é descrito no próximo parágrafo .

O método que denominamos de assimétrico é um método novo idealizado no nosso laboratório e cuja aplicação detalhada foi desenvolvida neste trabalho como é descrito no parágrafo VI.3.

VI. 2 - MÉTODO SIMÉTRICO

VI. 2.1 - DESCRIÇÃO

A geometria deste método é essencialmente a que se usa comumente no difratômetro de pó, vide fig. 01. Neste caso, ambos os feixes incidente e difratado formam a todo momento da análise ângulos iguais com a superfície do filme, e, somente picos de difração ocasionados pelos planos $(h_o k_o l_o)$, paralelos ao plano superficial do substrato, poderão ser detetados.

Com a mesma geometria e varredura $\theta : 2\theta$ consegue-se extrair importantes informações tais como: a) espessura de filmes finos monocristalinos ou com estrutura de fibra (vide caps. III e IV); b) orientação do filme com respeito ao plano superficial do substrato; c) no caso de mais de uma orientação preferencial, podemos medir a proporção de matéria depositada em cada uma dessas direções.

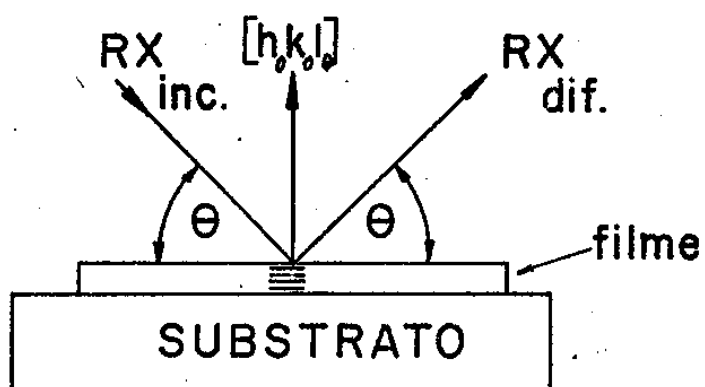


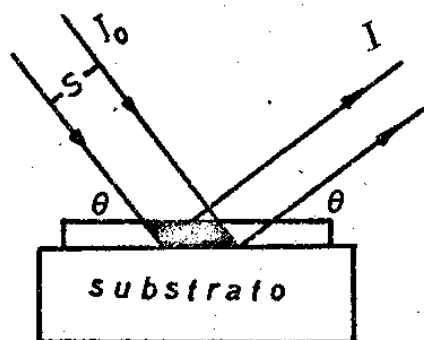
FIG. 01 - GEOMETRIA SIMÉTRICA

VI.2.2 - ANÁLISES DO PERFIL DE LINHA DE DIFRAÇÃO

Num difratograma, obtido experimentalmente, de um filme fino depositado sobre um monocristal, geralmente ocorrem picos provenientes do filme fino propriamente dito ($F_1, F_2, \dots$), e do substrato ($S_1, S_2, \dots$), vide fig.02.

Cada um dos picos F_i , está associado a um ângulo (θ_B) de difração e índices de Miller correspondentes àquele a família de planos cristalinos. A área embaixo do pico depende de vários fatores conhecidos, assim como, do volume de matéria / com essa orientação, o que permite medir a porcentagem da mesma.

Com efeito, da fig.03 deduzimos que o volume de material irradiado pelo feixe de raios-x incidente vem dado por:



$$V = S \cdot e_f / \sin \theta$$

(7)

FIG. 03 - ESQUEMA DO VOLUME IRRADIADO PELO FEIXE DE RAIOS-X.

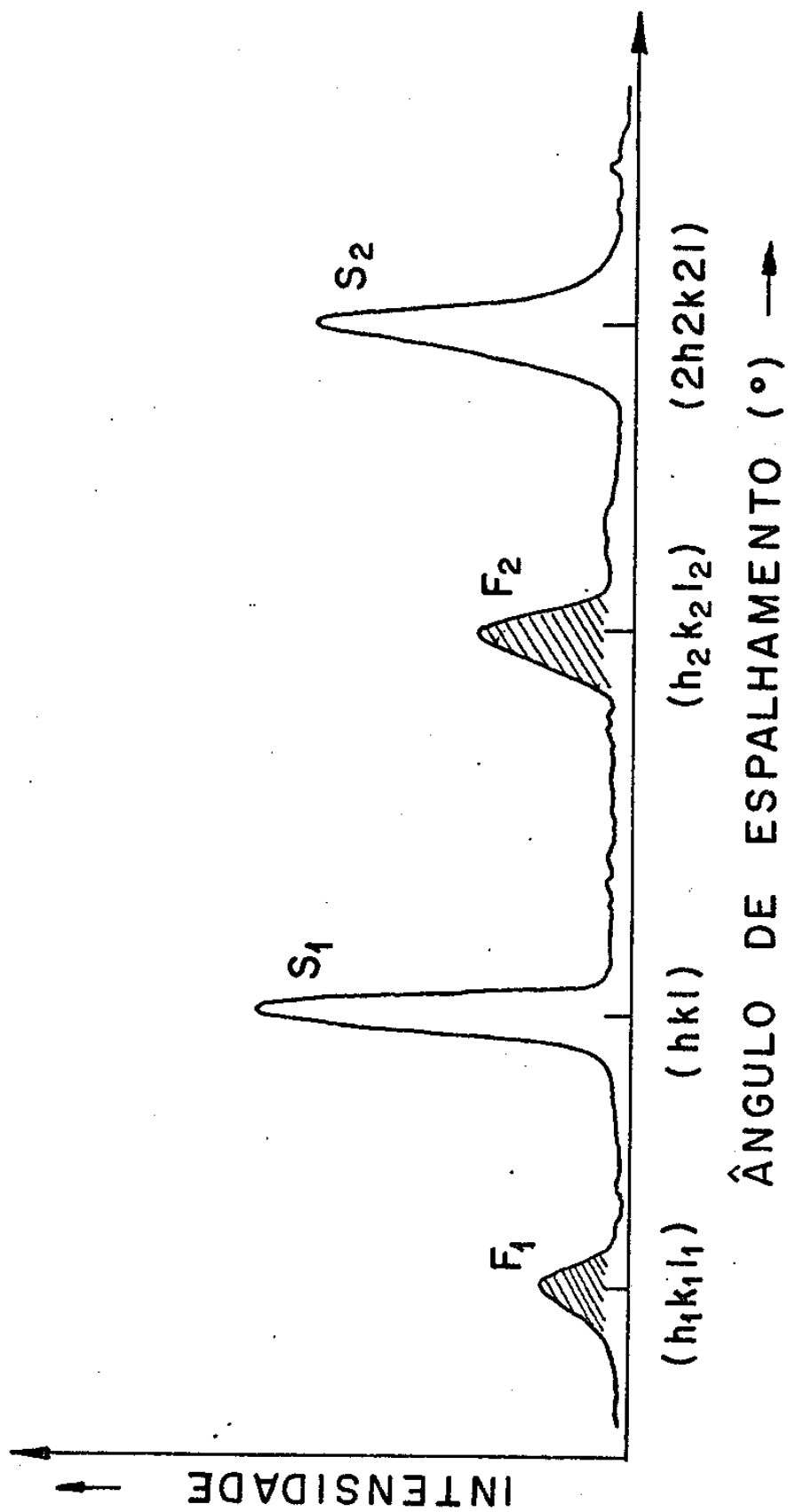


FIG. 02 - DIFRATOGRAMA DE FILME FINO SOBRE UM MONOCRISTAL

onde, e_f representa a espessura média do filme, S a seção transversal do feixe incidente de raios-x e Θ_B o ângulo de espalhamento.

A intensidade integrada medida, vem expressa, no caso em que podemos desprezar a absorção. (o que sempre é válido para filmes finos ou pode ser facilmente calculado) por:

$$I_{\text{exp}}(\vec{H}_i) = \eta \cdot G \cdot |F(\vec{H}_i)|^2 \cdot V \cdot \alpha(\vec{H}_i) \quad (2)$$

onde,

$$\vec{H}_i = (h_i, k_i, l_i)$$

$F(\vec{H})$ - fator de estrutura

G - fatores instrumentais, polarização e Lorentz

V - volume de amostra irradiado pelos feixe de Raios-X

η - fator de escala

$\alpha(\vec{H}_i)$ - razão da quantidade de matéria depositada na orientação $\vec{H}_i$ com respeito ao total.

Para um filme fino com toda a matéria depositada com a orientação $\vec{H}_i$, a intensidade teórica seria $I_{\text{teor}}(\vec{H}_i)$, de tal modo que a (2) fica:

$$I_{\text{exp}}(\vec{H}_i) = \alpha(\vec{H}_i) \cdot I_{\text{teorica}}(\vec{H}_i) \quad (3)$$

Consideramos por simplicidade, o caso em que tenhamos somente duas orientações preferenciais, então:

$$\alpha(\vec{H}_1) + \alpha(\vec{H}_2) = 1 \quad (4)$$

Se as intensidades integradas medidas originadas pelas duas orientações preferenciais são $I(\vec{H}_1)$ e $I(\vec{H}_2)$, então

$$p \equiv \frac{I(\vec{H}_1)}{I(\vec{H}_2)} = \frac{|F(\vec{H}_1)|^2}{|F(\vec{H}_2)|^2} \cdot \frac{G_1}{G_2} \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad (5)$$

onde, como já foi dito acima, desprezamos a influência da absorção. Observa-se que a eq. (5) é independente do fator de escala, nm , já que os dois picos relacionados são obtidos na mesma experiência, sob condições idênticas. Usando a eq. (5) temos:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\text{sen} \theta_2}{\text{sen} \theta_1} \quad (6)$$

A relação G_1/G_2 é também função dos ângulos θ_1 e θ_2 , e como foi advertido no Cap. IV, tratando-se de reflexões, cujos vetores recíprocos ficam sobre a normal, o fator de Lorentz para eles, é o mesmo que no caso de um monocristal, ou seja:

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{\text{sen} \theta_2 \cos \theta_2}{\text{sen} \theta_1 \cos \theta_1} \quad (7)$$

Seja

$$R \equiv \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} \quad (8)$$

Substituindo-se (6), (7) e (8), em (5), obtemos para a relação p das áreas dos picos:

$$p \equiv \frac{|F(\vec{H}_1)|^2}{|F(\vec{H}_2)|^2} \cdot \frac{\text{sen}^2 \theta_2 \cos \theta_2}{\text{sen}^2 \theta_1 \cos \theta_1} \cdot \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1} \quad (9)$$

que permite obter os valores de α_1 e α_2 das proporções de matéria depositada em ambas direções.

A generalização da eq. (9) ao caso de mais de duas orientações é imediata.

- x -

VI.3 - MÉTODO ASSIMÉTRICO

Neste parágrafo apresentamos e descrevemos um método original que tem por objetivo fundamental, estudar a distribuição angular dos grãos do filme ao redor da normal do substrato (vide fig. 04).

Nossa contribuição reside na reformulação e na realização experimental de medidas em casos reais. Para isso, fazemos o uso do difratômetro de monocristal com monocromador de feixe incidente, construído especialmente. Para evitar a complicação de conversão por intensidade $K\alpha_2$ remanente quando se pretende usar a radiação $K\alpha_1$, pois a correção de Rachinger, não é aplicável dado que $I_{\alpha_1}/I_{\alpha_2} \neq 2$, preferimos usar a radiação K_{β} do tubo de molibdênio. Esta técnica está sendo cada vez mais aceita pelos experimentadores, seguindo uma proposta feita por B. Post e Caticha Ellis (1967) (não publicado).

A análise do arranjo angular dos grãos do filme com relação à normal ao substrato, é feita a partir da distribuição de intensidades em função do ângulo azimutal ψ .

O método assimétrico foi inicialmente proposto por Suzuki, Salzberg e Caticha Ellis ⁽³⁾ (1972). Consiste na utilização de técnicas difratométricas com geometria assimétrica, isto é, o ângulo formado pelo feixe incidente e a superfície da amostra, em toda a análise, é diferente daquela formada pelo feixe difratado com a mesma superfície ($\theta_1 \neq \theta_2$), vide fig. 05.

O filme alinhado com a normal $\vec{H}_0$ coinciden

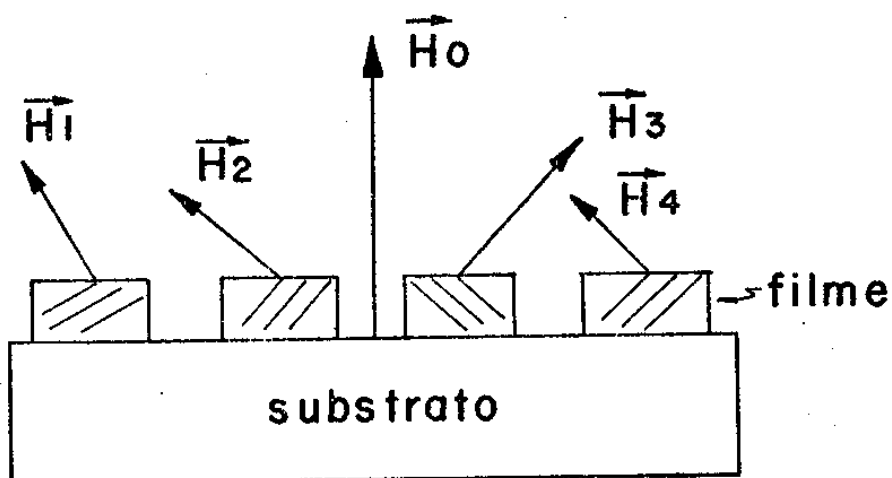


FIG. 04 - NORMAIS DOS PLANOS $(h_o k_o l_o)$ E (hkl)

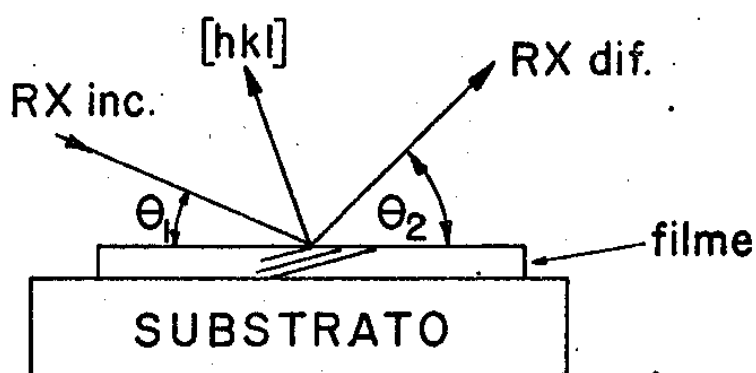


FIG. 05 - GEOMETRIA ASSIMÉTRICA

te com o eixo ψ recebe o feixe incidente sob um ângulo θ_1 com relação à superfície, sendo θ_2 o ângulo de saída do feixe difratado pelos planos h_1, k_1, l_1 não paralelos à superfície do filme. Quando o cristal gira ao redor do eixo ψ , os vetores (h_1, k_1, l_1) correspondentes aos grãos do filme terão os seus extremos sobre o círculo C (figura 06). O espaço recíproco girará ao redor do vetor $\vec{H}_0$ e os diferentes pontos do círculo passarão sucessivamente pelo ponto P . O detetor situado em D dará a variação de intensidade I_{h_1, k_1, l_1} associada à variável azimutal ψ .

A fig. 07 ilustra os casos teóricos seguintes; na hipótese de que o vetor H_0 não é um eixo de simetria do cristal:

CASO I - Neste caso, a distribuição de intensidades aparece constante durante toda a revolução, em outras palavras, os grãos do filme que ocasionaram esse perfil estão arranjados desordenadamente com relação à direção perpendicular ao filme. Baseado nessas informações, dizemos que o filme possui estrutura de fibra sem orientação preferencial ao redor do eixo da mesma.

CASO II - Este, por sua vez, apresenta uma distribuição angular unidirecional ao redor da normal. Trata-se de um filme fino monocristalino.

CASO III - Representa o caso mais comum, mostrando a presença de certas orientações preferenciais.

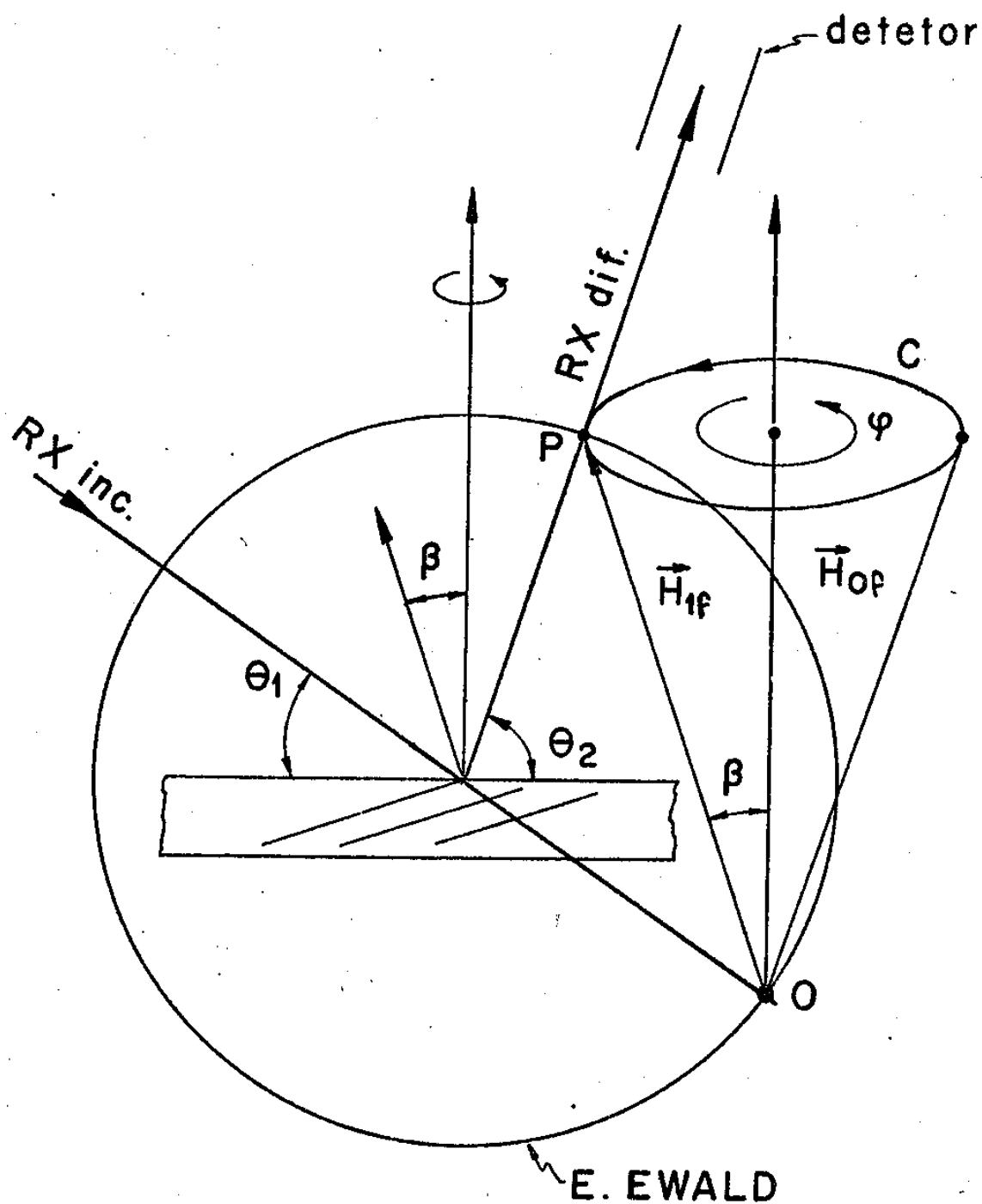


FIG. -06 - GEOMETRIA ASSIMÉTRICA

A varredura ψ permite medir a distribuição de intensidade sobre o círculo C onde estão distribuídos os extremos dos vetores recíprocos $\vec{H}_{1f}$ dos planos (h, k, l) .

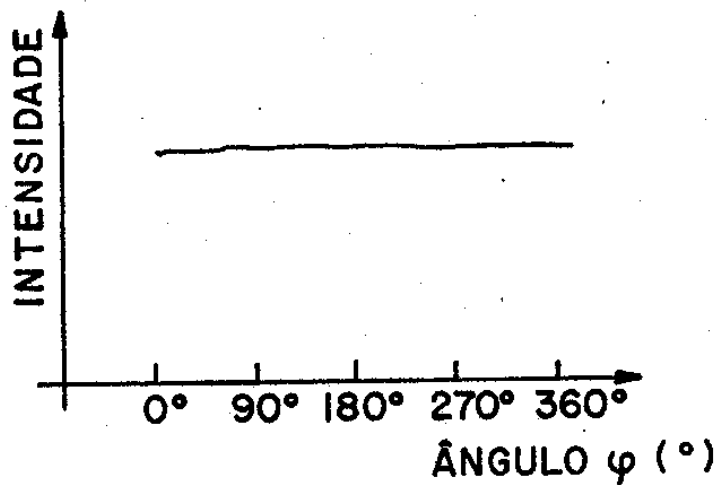
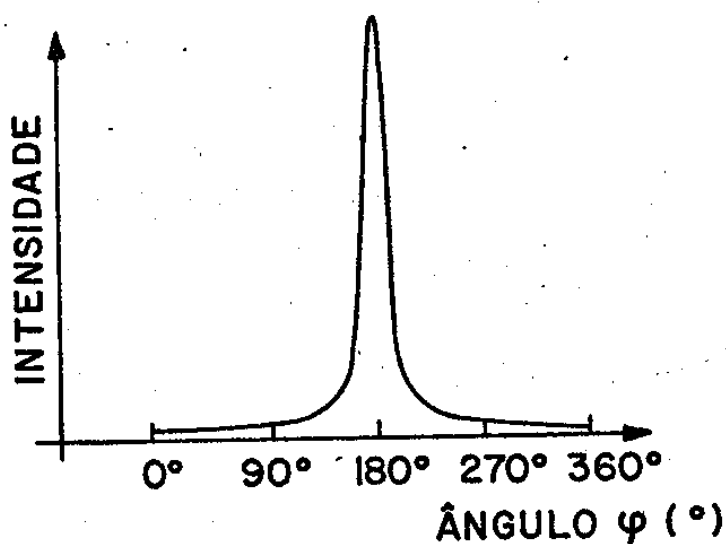
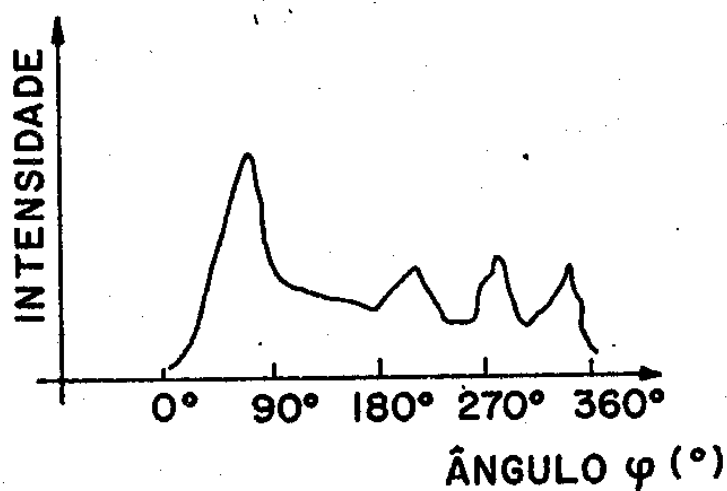
CASO ICASO IICASO III

FIG. 07- DISTRIBUIÇÃO DE INTENSIDADES DIFRATADAS PELOS PLANOS (hkl) NÃO PARALELOS AO SUBSTRATO, EM FUNÇÃO DO ÂNGULO AZIMUTAL.

VI.4 - CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO DO MÉTODO ASSIMÉTRICO

A primeira condição é que o ângulo entre os planos $(\vec{H}_0)$ e $(\vec{H}_1)$, isto é $\vec{H}_{0f} \cdot \vec{H}_{1f} = \beta$, verifique a desigualdade:

$$\beta < \theta_B, \quad (10)$$

sendo θ_B o ângulo de Bragg de $\vec{H}_{1f}$. A condição (10) é óbvia após considerações da fig.08. Ela impõe restrições na seleção da reflexão secundária sendo que no caso analisado da deposição de ouro sobre cloreto de sódio (Au/NaCl) só foi possível fazer as medidas para os planos (533).

A segunda condição é imposta pela geometria do goniostato, vide fig.V-7 e fig.VI-9, onde resulta que:

$$\gamma = 90^\circ - (\theta_B + \beta) > \gamma_0$$

onde $\gamma_0 = \arctg(L/D)$, sendo L e D as dimensões indicadas na fig.9.

Seja,

$$\theta_B + \beta < 90^\circ - \gamma_0 \quad (11)$$

assim como pela (10) obtemos: $\beta - \theta_B < 0 \quad (10')$

Somando (10') e (11) tem-se:

$$\beta < \frac{90^\circ - \gamma_0}{2} \quad (12)$$

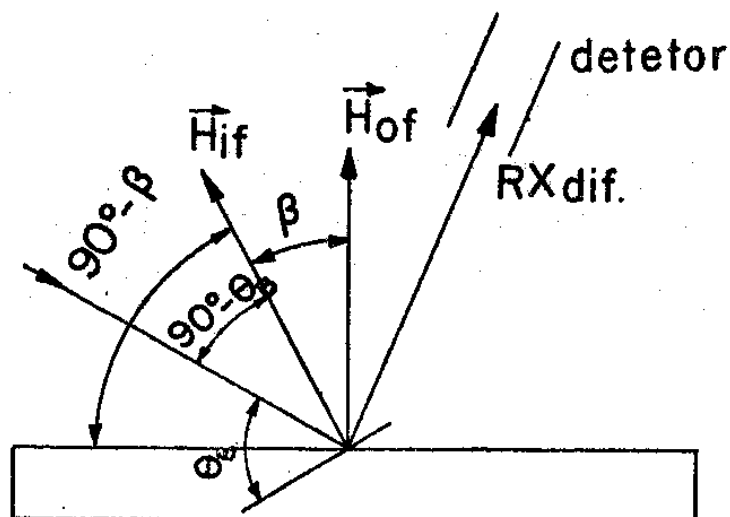


FIG.-8 - GEOMETRIA USADA PARA O ESTABELECIMENTO DA 1ª CONDIÇÃO IMPOSTA PELO METODO ASSIMÉTRICO.

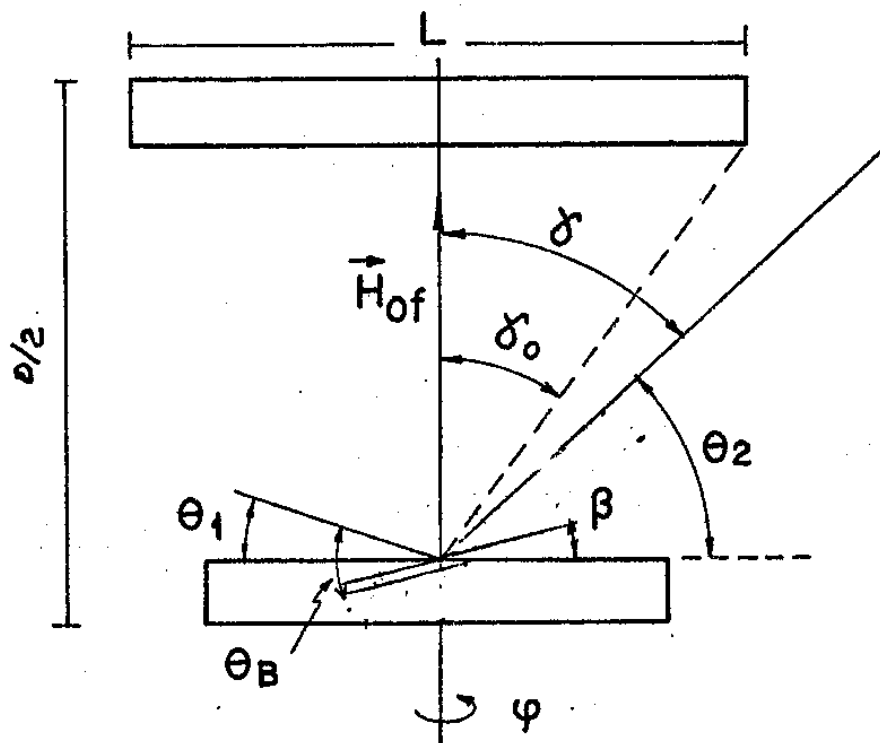


FIG. - 9 - GEOMETRIA USADA PARA O ESTABELECIMENTO DA 2ª CONDIÇÃO IMPOSTA PELO METODO ASSIMÉTRICO.

As desigualdades (10) e (12) devem ser simultaneamente satisfeitas.

Observe-se de passagem, que sendo o eixo preferencial de deposição (111) um eixo ternário, a distribuição de intensidades (533), quando girarmos ao redor do eixo ψ , colinear com a direção $[11\bar{1}]$, deve possuir simetria ternária. O fato de que a curva experimental, vide fig. VII-8, não mostrar essa simetria, indica que existem condições suplementares na experimentação que não foram atendidas na sua realização. Essas condições são analisadas no Apêndice A.

O método teórico idealizado na fig. 06 verifica-se em forma rigorosa quando a direção dos eixos $\vec{H}_{0f}$ (111 neste caso) dos diferentes grãos do filme são estritamente paralelos. Num filme real isto não acontece assim, havendo geralmente uma dispersão angular dos vetores $\vec{H}_{0f}$; no caso estudado, essa dispersão foi medida em aproximadamente 2° .

No Apêndice A, mostramos que o diagrama polar de intensidades $\vec{H}_{1f}$ (533) em função do ângulo azimutal ψ perde a simetria do eixo $\vec{H}_{0f}$, devido a dispersão angular dos mesmos, quando a fenda receptora usada supera um certo valor limite.

C A P Í T U L O - V I I

RESULTADOS E CONCLUSÕES

VII.1 - ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL E DETERMINAÇÃO DE ESPESSURAS

Efetuamos a análise dos filmes de ouro depositados sobre NaCl, vide tabela 02, obtido neste Laboratório de Cristalografia com a ajuda das Dns. Sonoko Tsukahara.

Para realizar essa análise, os filmes foram colocados no suporte da amostra do difratômetro de pó, da mesma forma que uma amostra normal, com modificações e cuidados, já detalhados na parte experimental.

Analizamos alguns filmes de ouro, depositados sobre as faces (200) de clivagem do NaCl, empregando varredura $\theta : 2\theta$ e geometria simétrica. Constatamos que os mesmos apresentavam uma orientação preferencial ao redor de 99% de substância depositada no substrato que correspondia à direção [111] do Au. O 1% restante de matéria estava depositado na direção [100], sendo que o pico detectado foi o (200) que é permitido pela rede. O perfil de Bragg da linha (111) foi então analisado cuidadosamente, objetivando detectar a presença dos picos laterais ou secundários, que permitiriam a medida de espessura do filme conforme a teoria explicada no Capítulo III.

Mediante a varredura $\theta : 2\theta$ e geometria simétrica

trica foram obtidos, sob condições pouco diferentes, referidas na Tabela 03, os difratogramas numerados de 1 a 3 aqui reproduzidos. A otimização das diferentes condições da medida, tais como a extrema finura da fenda receptora (0,05 mm), a baixa velocidade de varredura ($1/8^\circ$ / min 20), baixa constante de tempo (1 seg), e todas as demais precauções usadas permitiram detectar claramente, não só o primeiro pico secundário, como também outros picos consecutivos até a 4ª ordem, embora a determinação rigorosa de suas posições não chegou a satisfazer-nos plenamente.

Com o intuito de refinar a determinação das posições dos picos secundários, usamos o sistema de varredura por passos (step scanning), que como é sabido, permite obter muito melhor precisão no posicionamento dos picos. Os passos usados foram de $0,01^\circ$ (20) com tempo de contagem de 20 segundos em cada ponto. O resultado obtido desta vez, reproduzido no difratograma 4, mostra a notável resolução conseguida, que supera a todas as experiências feitas até o momento em qualquer outro laboratório.

Como mostramos no Capítulo IV, a posição dos máximos fornece uma medida absoluta da espessura média do filme com uma precisão que é função dos erros estatísticos de contagem.

Um efeito observado no diagrama 4, é a existência de assimetria a que atribuímos ao fato de não termos eliminado totalmente a radiação $K\alpha_2$, o que significa que o perfil experimental obtido (se não considerarmos o efeito instrumental que é quase assimilável a uma função delta) é uma função da forma:

$$I = A_1 \frac{\sin^2 t_1}{t_1^2} + A_2 \frac{\sin^2 (t_1 - \gamma)}{(t_1 - \gamma)^2} \quad (1)$$

onde o primeiro termo é originado pela radiação $K\alpha_1$ e o segundo pelo remanente da $K\alpha_2$ e, está deslocado em γ do primeiro. Os máximos são então deslocados em quantidades praticamente constantes, de modo que a diferença de posição angular de picos de igual ordem é a mesma que se $K\alpha_2$ tivesse sido eliminada totalmente. Por esse motivo, na Tabela 04 usamos para o cálculo da espessura média as distâncias entre picos de igual ordem. As medidas independentes assim obtidas, possuem uma dispersão menor que 1%, vide Tabela 04.

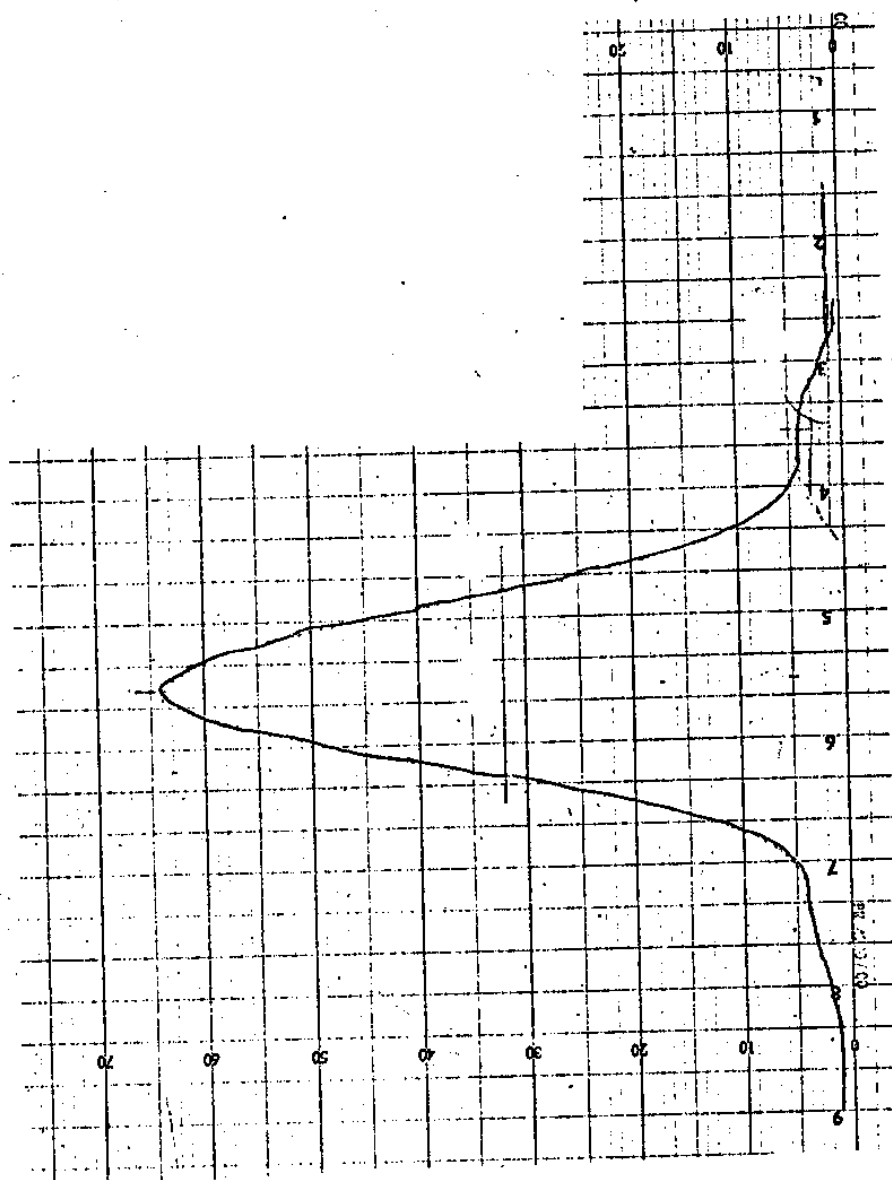
CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS USADAS PARA A DETERMINAÇÃO DA

ESPESSURA DO FILME FINO

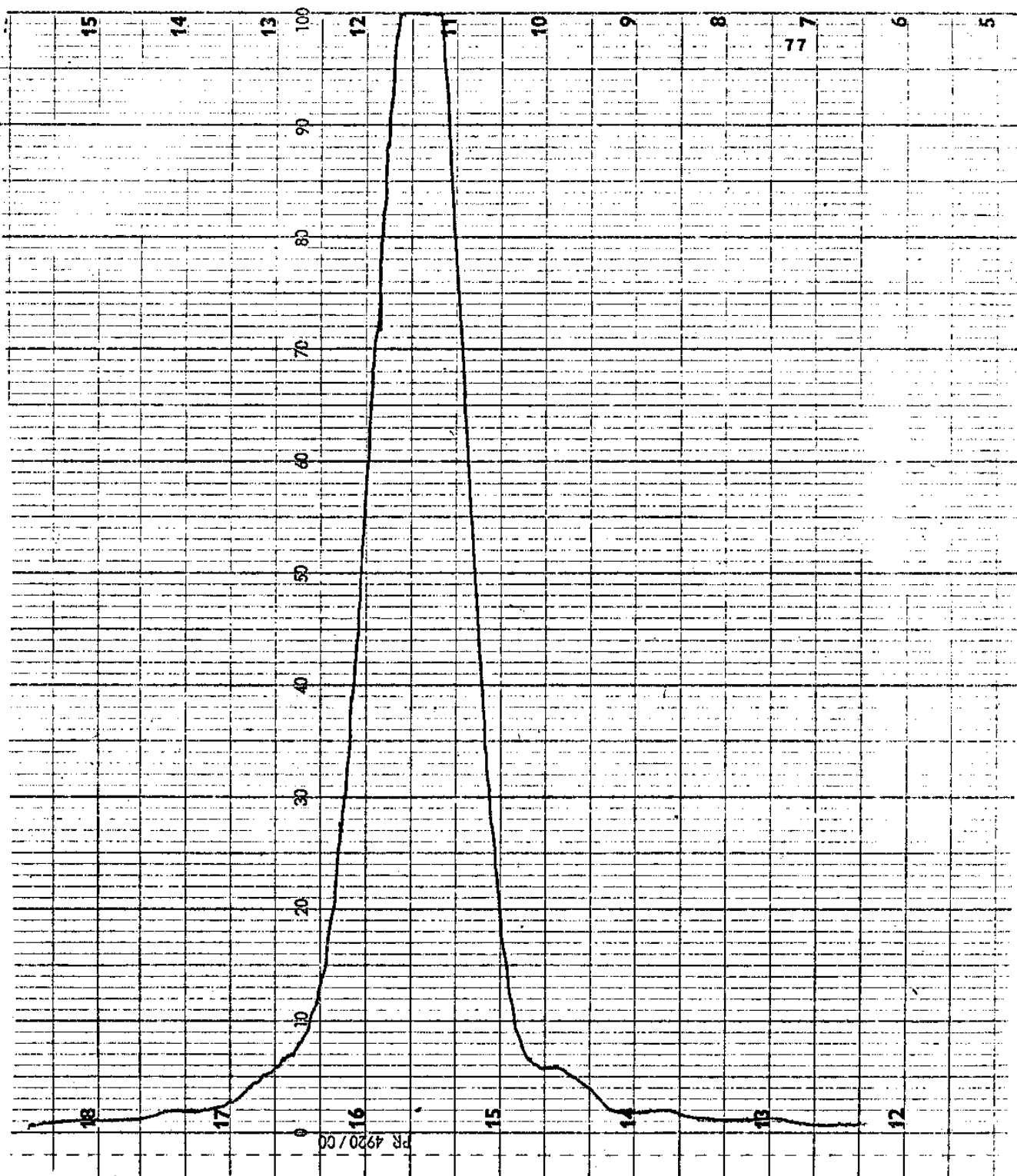
DIFRATOGRAMA Nº	AMOSTRA filme fino	POTENCIAL (KV)	CORRENTE (mA)	R.M. pulsos/ seg	T.C (seg)	VELOC. vard. °/min	VELOC. papel mm/h	D.S. (°)	P.S. (°)	R.S. mm
01	ouro/NaCl	45	30	10^4	2	1/8 em 2 θ	1200	1	4	0.05
02	"	50	"	"	1	"	600	"	"	"
03	"	"	"	10^3	4	"	300	"	"	"
04	"	"	"	10^3	4	(*)	300	"	"	"

- Equipamento usado : Difratômetro de pó (foco linear) - Tubo Cobalto - $\text{CoK}_{\alpha 1}$ e um monochromador de feixe difratado (LiF curvo ARM) - Geometria simétrica - varredura $\theta:2\theta$.

(*) (Step scan paradas regulares de 0.01° em 2θ : tempo de contagem em cada ponto 20 seg.



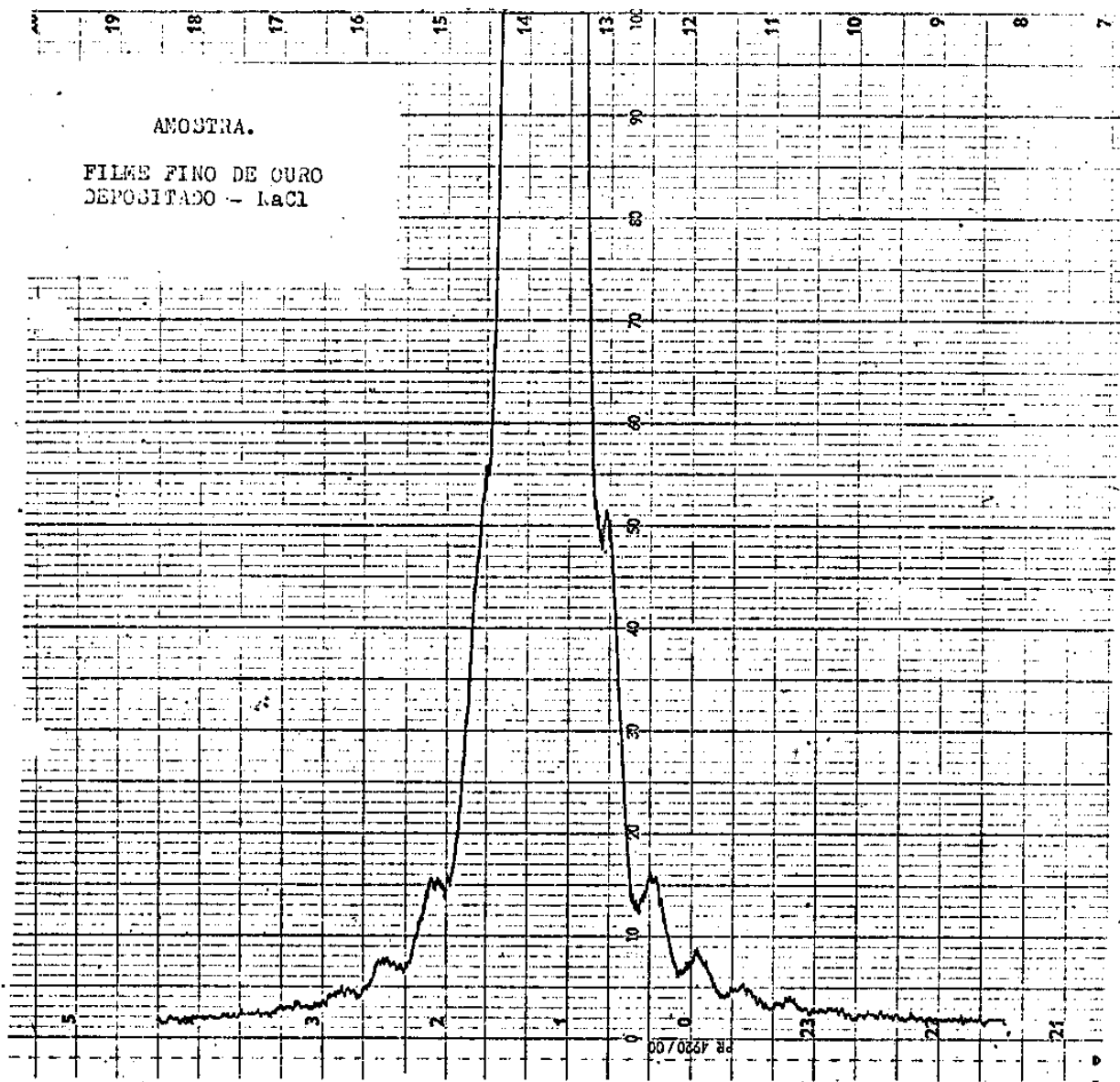
DIFRATOGRAMA : 01 - DISTRIBUIÇÃO DE INTENSIDADES EM
FUNÇÃO DO ÂNGULO DE ESPALHAMENTO θ . PLANO (111) DO
FILME FINO DE Au/NaCl.



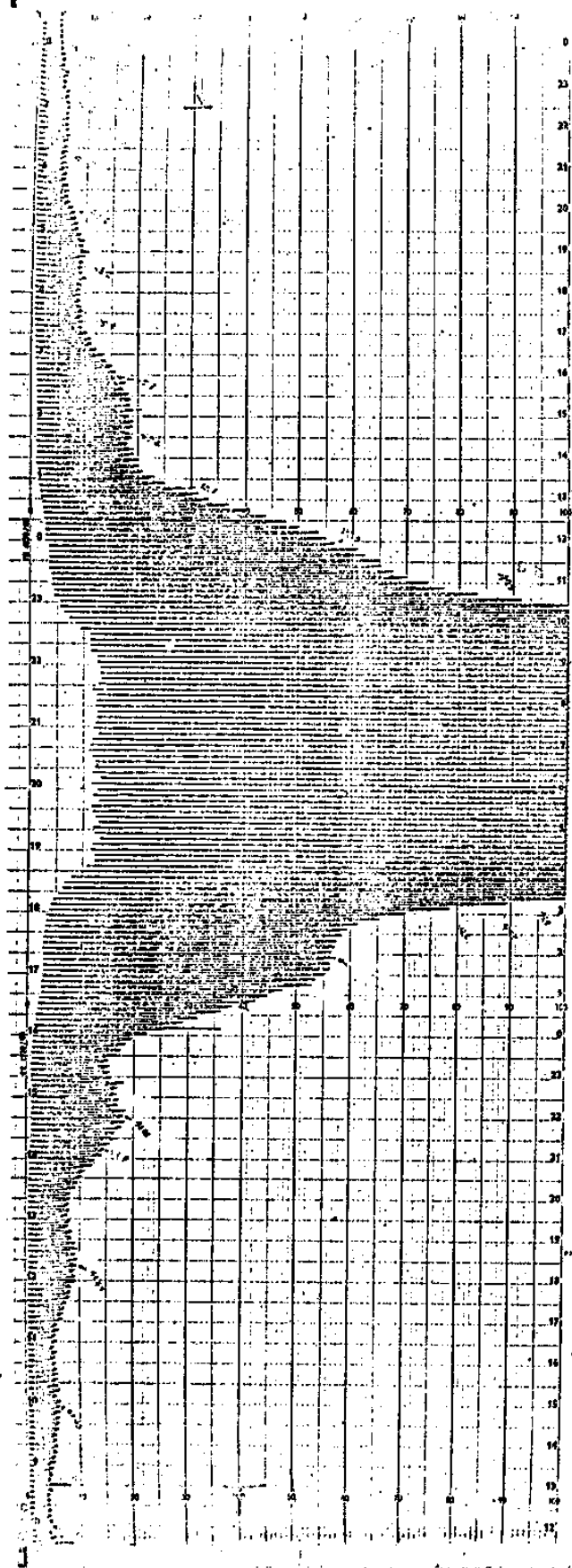
DIFRATOGRAMA :02 - DISTRIBUIÇÃO DE INTENSIDADES EM
FUNÇÃO DO ÂNGULO DE ESPALHAMENTO θ . PLANO (111) DO
FILME FINO DE Au/NaCl.

AMOSTRA.

FILME FINO DE OURO
DEPOSITADO - NaCl



DIFRATOGRAMA :03 - DISTRIBUIÇÃO DE INTENSIDADES EM
FUNÇÃO DO ÂNGULO DE ESPALHAMENTO θ . PLANO (111) DO
FILME FINO DE Au/NaCl .



DIFRATOGRAMA : 04 - DISTRIBUIÇÃO DE INTENSIDADES EM
FUNÇÃO DO ÂNGULO DE ESPALHAMENTO θ . PLANO (111) DO
FILME FINO DE Au/MoCl₅ - (STEP SCAN) . 0.01° em 2 θ .

RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA A ESPESSURA DO FILME FINO.

PICO LATERAL	2θ med. ($^{\circ}$)	$\Delta\theta_{of}$ ($^{\circ}$)	$\Delta\theta_{fj}$ ($^{\circ}$)	e_f (Å)	$ \Delta e_f $ (Å)	$\Delta e_f/e_f$ (%)
40-Esquerda	45.79	0.59	1.18	1262	04	0.32
30-Esquerda	45.53	0.46	0.92	1254	12	0.96 ✓
20-Esquerda	45.24	0.315	0.64	1278	12	0.94 ✓
10-Esquerda	45.00	0.195	0.375	1268	02	0.16
Principal	44.61	-	$\langle e_f \rangle = \sum \frac{e_f}{4} = 1266 \text{ Å}$			
10-Direita	44.25	0.18	A espessura média do filme será então:			
20-Direita	43.96	0.325	$\langle e_f \rangle = 1266 + \frac{\text{Dispersão}}{2} = (1266 + 12) \text{ Å.}$			
30-Direita	43.69	0.46	$\Delta\theta_{fj}$ é a separação angular entre picos laterais da mesma ordem.			
40-Direita	43.43	0.59				

VII.2 - DISTRIBUIÇÃO DOS GRAÇOS AO REDOR DA NORMAL AO FILME

Para analisar a distribuição angular dos grãos ao redor da normal ao filme, fizemos o uso de um difratômetro de monocristal como mencionado no parágrafo V.1.2.

Todos os procedimentos de ajustes e alinhamentos do goniômetro e da amostra respectivamente, já foram descritos no parágrafo V.1.4.

Efetuamos as etapas acima citadas, ajustando-se o cristal nos arcos horizontal e vertical da cabeça goniométrica, assim como o ângulo de Bragg θ_{111} correspondente a direção perpendicular ao filme. Nesta posição o vetor $\vec{H}_{0g}$ (111) no caso do filme, coincide, dentro dos erros experimentais, com a direção do eixo ψ do goniostato.

A fig. 6 mostra o resultado de uma varredura ao redor do eixo ψ com o detetor fixo na posição $2\theta_B$ (111) e a amostra (filme fino) fixa em θ_{111} . Esse diagrama experimental pode-se comparar com a fig. 9-b, que dá o diagrama teórico correspondente ao caso de alinhamento perfeito. Observam-se ainda variações da ordem de 5% na intensidade, o que não conseguimos melhorar apesar dos esforços feitos. Quando se trata de alinhar um cristal maciço de distribuição mosaico razoável (algumas décimas de grau), é possível obter resultados bem melhores com este método. No caso do filme fino verifica

mos posteriormente no ajuste que a normal ao substrato tinha uma dispersão ao redor de 2° , o que faz com que no ajuste se ja necessário contentar-se ficando o mais perto possível do máximo da distribuição.

Tratamos de selecionar uma família $\{hkl\}$ e que cumprisse as condições geométricas requeridas pelo método assimétrico, discutidas no parágrafo VI.4, (vide figs 08 e 09). O único plano que verificou essas condições e que tinha uma intensidade/apreciável foi o $\{533\}$, sobre o qual realizamos as medidas.

O esquema experimental empregado para tal estudo, é o da fig. 5.

Na fig. 5 :

- β é o ângulo formado entre as normais $\{533\}$ e $[111]$;
- θ_1 é o ângulo formado pelo feixe incidente com a superfície do filme;
- θ_2 é o ângulo formado pelo feixe difratado com a referida / superfície;
- θ_B é o ângulo de Bragg para a reflexão $\{533\}$.

Obtêm então que:

$$\theta_1 = \theta_B - \beta$$

(2)

$$\theta_2 = \theta_B + \beta$$

Os valores encontrados experimentalmente para os ângulos acima encontram-se na Tabela 06.

Assim, realizamos uma varredura em ψ , geometria assimétrica, onde essa revolução foi feita de 4 em 4° manualmente. As intensidades medidas, na forma de diagrama polar, aparecem na fig. 8.

Essa distribuição será analisada no parágrafo seguinte.

A Tabela 05 registra as condições experimentais usadas para a obtenção dos diagramas 06, 07 e 08.

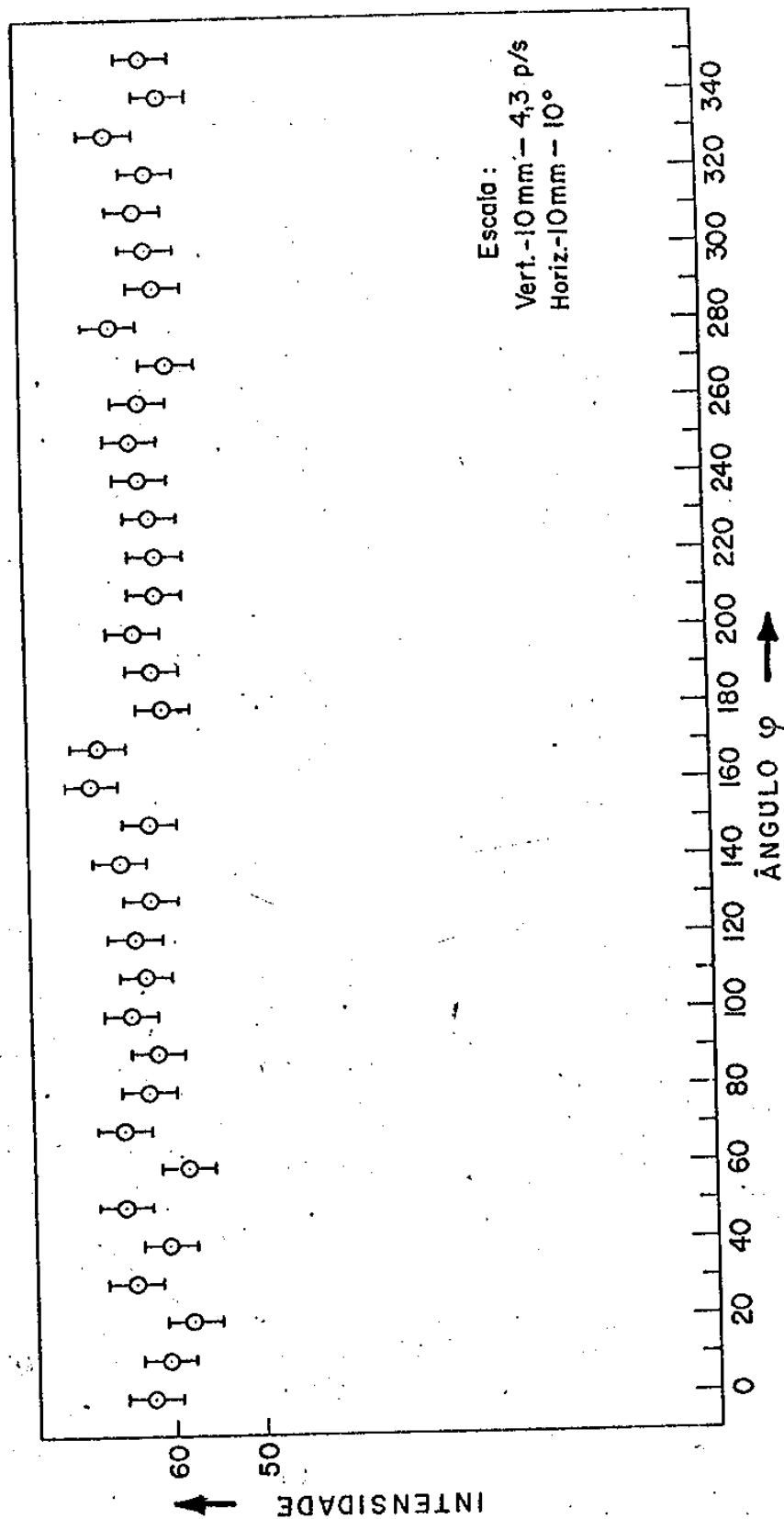
CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS USADAS PARA O ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE INTENSIDADES (533)

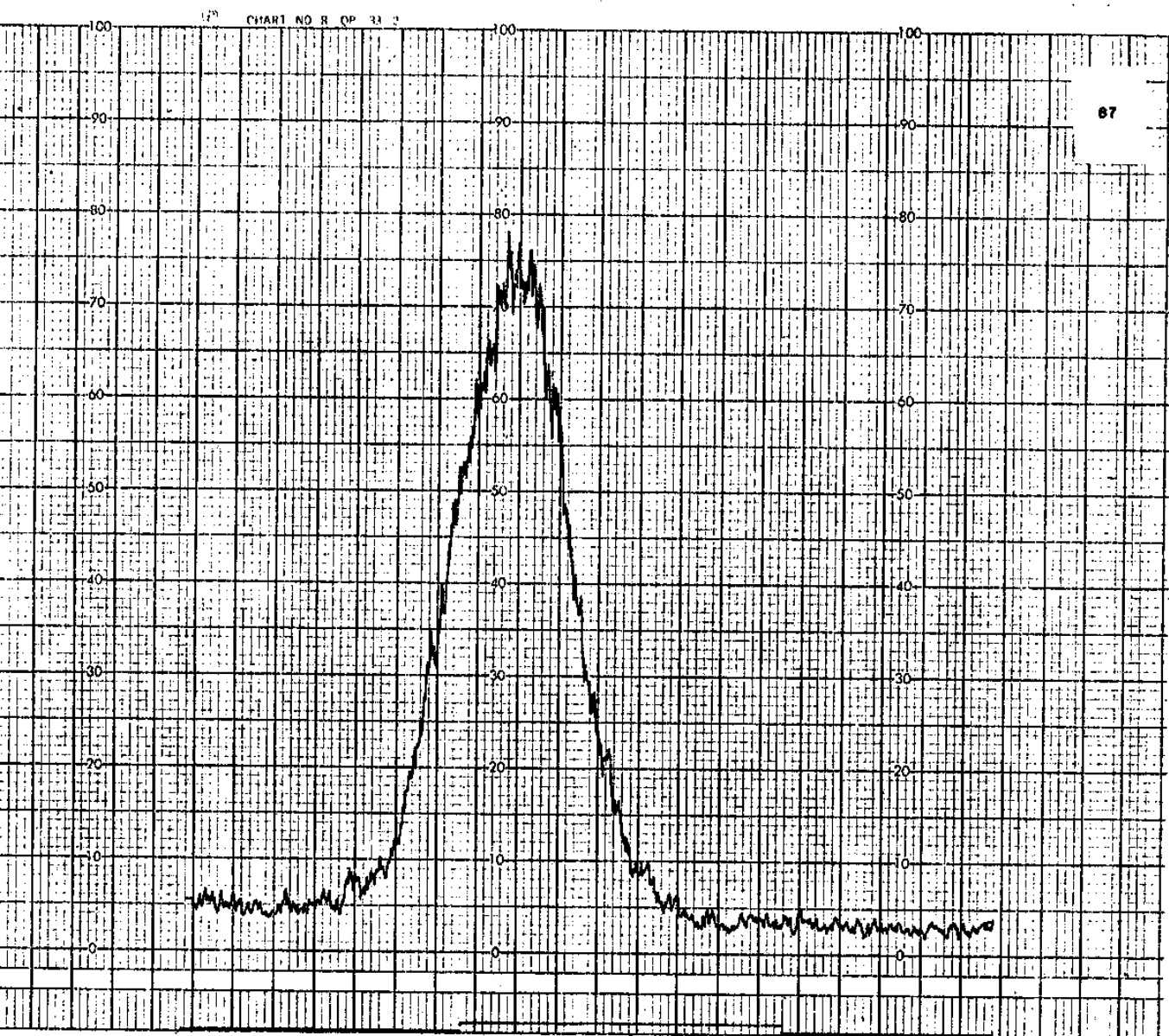
DIAGRAMA	AMOSTRA PLANO	GEOMETR.	VARRED.	POTENC (KV)	CORR. (mA)	R.M (g/g)	T.C. DO seg.	DIV. DO FEIXE (o)	R.S. (mm)	S.S. (o)	VELOC DO MOTOR o/mim	VELOC DO PAPEL mm/mim	OBS.
06	Au-111	Simétrica	ψ	40	34	20^2	4	2	0.6	1	-	-	+
07	"	"	$\theta:2\theta$	42.5	34	"	"	"	"	"	1/8	10	
08	"	Assimétrica	ψ	"	"	"	"	"	"	"	-	-	++

(+) Tempo de contagem fixo (10 seg) - Revolução manual de 10 em 10° (desde 0° a 360°).
 (++) " " " (10 seg) - " " de 4 em 4° (" ").
 Difratômetro de Monocristal - Radiação MoK β (foco pontual) - Monocromador de feixe incidente LiF plano.

D I A G R A M A - n° 06

Distribuição de Intensidade em função do ângulo ψ
para a reflexão (111) de um filme de Ouro/NaCl.





DIFRATOGRAMA : θ - DISTRIBUIÇÃO DE INTENSIDADES EM
FUNÇÃO DO ÂNGULO DE ESPALHAMENTO θ . PLANO (111) DO
FILME FINO DE Au/NaCl.

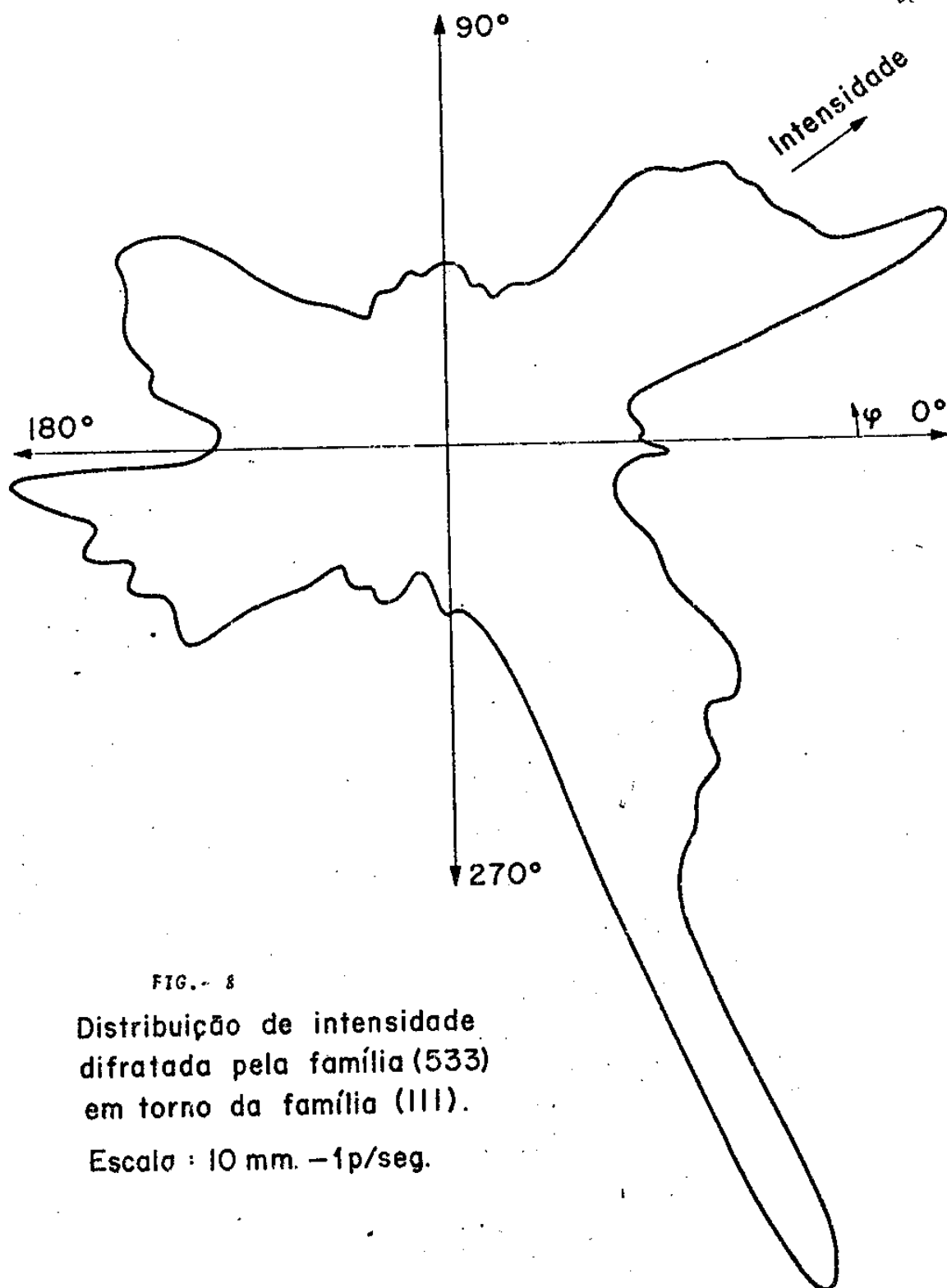


FIG. - 8

Distribuição de intensidade
difratada pela família (533)
em torno da família (111).

Escala : 10 mm. - 1p/seg.

T A B E L A 06

VALORES EXPERIMENTAIS NA VARREDURA (533) ASSIMÉTRICA.

GRANDEZA	CALCULADO	MEDIDO
$d(111)$	2.355 Å	2.359 Å
$\theta_B(111)$	7.718 °	7.704 °
a_0 do filme	4.0789 Å	4.0859 Å
β	14.418 °	—
$\theta_B(533)$	30.56 °	30.51 °
$d(533)$	0.622 Å	0.623 Å
θ_1	15.842 °	16.092 °
θ_2	45.518 °	44.928 °

VII.3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No presente trabalho descrevemos um método absoluto muito preciso para a determinação da espessura de filmes finos, baseado nos princípios fundamentais da difração de raios-x por pequenos cristais.

O princípio desenvolvido neste trabalho, já fora usado por Croce et al⁽⁶⁾ (1962). Esse trabalho porém contém dois erros grosseiros, a) no uso de uma fórmula errada para a espessura, onde foi omitido o fator n , ou seja, o número de planos cristalográficos (hkl) que intersectam uma cela unitária; e b) no erro de tática experimental toda vez que eles medem a posição de mínimos em vez de máximos o que obviamente conduz a maiores erros estatísticos.

Os resultados da medida de espessuras consignados na Tabela 04, para cujo cálculo foi usado o método descrito no parágrafo VII.1 mostra que usando-se pares de picos simétricos de mesma ordem, os erros experimentais ocasionados pela eliminação incompleta da linha $K_{\alpha 2}$ são praticamente eliminados. Na avaliação do erro da medida o critério usado foi o mais pessimista, isto é, de admitir como erro o valor da dispersão da medida ao redor da média. Mesmo assim essa dispersão foi menor que 1 %, resultado que podemos considerar excelente.

Trata-se portanto, de um método muito mais preciso que os comumente empregados, como por exemplo, variação da frequência de oscilação de uma placa cristalina de quartzo, reflexão total a baixo ângulo ou interferência ótica.

Quanto ao método assimétrico a sua aplicação para a determinação da distribuição angular dos grãos ao redor da normal ao filme requer a aplicação das condições mencionadas no parágrafo VI.4, o que não aconteceu nas medidas plotadas na fig. 8. A figura A. do Apêndice A mostra o corte da esfera de Ewald segundo o plano perpendicular (111) que passa pelo extremo do vetor (533). Para que não haja perda de informações tais como: a) intensidades difratadas pelos planos H_{1f} ; b) distorção da simetria do diagrama polar de intensidades, por exemplo, vide fig. VII-8 é necessário em princípio que a fenda receptora tenha uma largura muito superior ao valor da dispersão dos vetores H_{0f} normais ao filme. Um diagrama polar da distribuição de intensidade obtido experimentalmente deixará transparecer a simetria de um eixo H_{0f} perpendicular ao filme quando for satisfeita esta condição. Face a esta observação, o nosso diagrama (fig. VII-8) perdeu totalmente a simetria ternária por causa do valor da R.S. (fenda receptora) empregada, ser muito menor (0.6 mm) que a dispersão angular dos vetores (111) normais ao filme.

Em consequência a fig. 8 não representa a distribuição angular procurada e esta não pode ser obtida dela / por cálculo nenhum já que houve perda real de informação. Com este objetivo a experiência deverá ser repetida usando os valores instrumentais adequados analisados no Apêndice A.

VII.4 - POSSÍVEIS DESENVOLVIMENTOS SUSCITADOS POR ESTE TRABALHO

As técnicas desenvolvidas neste trabalho possuem grande generalidade sendo portanto susceptíveis a) de ser extendidas em novas direções obtendo seja resultados novos seja aprimoramentos dos já obtidos, e b) de ser desenvolvidas no sentido de se realizar aplicações práticas a casos de outros filmes finos de interesse científico ou industrial.

a) Extensões previstas

Dentre as extensões imaginadas para estes estudos desejamos salientar as seguintes:

1) Possibilidade do estudo das variações da espessura de um filme real. Com efeito, a espessura de um filme fino varia em degraus e a medida que obtivemos neste trabalho é a média sobre a superfície iluminada da amostra.

Sendo que a variação de espessura produz variações nas posições dos máximos secundários, um filme de espessura variável em degraus produzirá uma curva de interferência que diferirá da curva teórica: $A \frac{\sin^2 x}{x^2}$, válida só para o caso de espessura uniforme.

A curva experimental poderá ser ajustada por uma ordem de termos $A_i \frac{\sin^2 x_i}{x_i^2}$ onde os valores dos coeficientes A_i serão proporcionais às frações de filme com diferentes espessuras.

2) Verificação experimental das variações dos parâmetros da rede da substância do filme em função da espessura do substrato e outras condições de deposição.

3) Estudo experimental do fator de Debye Waller em filmes muito finos onde se espera um comportamento diferente que para o cristal maciço.

4) Estudo de filmes de multicamadas.

5) Estudo de reações químicas superficiais, tais como oxidação do filme fino. Por exemplo, durante o estudo de filmes de Cu sobre NaCl foi observada a aparição das fases CuO e Cu₂O cuja cinética pode ser seguida usando técnicas similares as desenvolvidas aqui.

6) Possíveis aplicações no estudo de catálise.

b) Aplicações a outros filmes

A natureza química do filme fino formado não é relevante no contexto desta pesquisa. Assim sendo podemos analisar filmes metálicos, como o caso de Au, que dada a facilidade de preparação de amostra, foi usada neste trabalho, ou filmes semicondutores, que deram a motivação original deste trabalho.

Entretanto, existem processos superficiais industriais tais como diferentes tipos de cementado ou de recobrimentos susceptíveis de ser analisados por estes métodos. No mesmo caso encontra-se a corrosão, assim como diversos outros processos de difusão de curto alcance.

A P E N D I C E A

Observando a fig. A-1, vemos que todos os pontos extremos dos vetores H_{1f} possíveis estão dentro de um anel de raios

$$a = H_{1f} \sin (\beta + \delta_0)$$

e

$$b = H_{1f} \sin \beta$$

A figura A-2 mostra aquela distribuição em perspectiva.

Para que a simetria ao redor do eixo H_{0f} não seja perdida é necessário que todos os pontos da distribuição desses extremos possa cortar a esfera de Ewald quando realizamos o giro ao redor do eixo φ . A forma de conseguir isso consiste em:

- 1) Alinhar o eixo φ de modo a passar pelo centro do círculo circunscrito a distribuição dos H_{0f} .
- 2) Alinhar o cristal em relação ao feixe de raios-x de modo que a esfera de Ewald passe pelo ponto P, ou seja, seja tangente ao círculo interno do anel.

Vemos então que uma vez verificadas as duas condições anteriores todos os pontos da distribuição do do anel cortarão duas vezes a esfera de Ewald, uma entre A e P, e outra entre B e P. Basta então ter uma janela angular W que cubra o arco Al , cujo cálculo, obtem-se facilmente da fig. A-3.

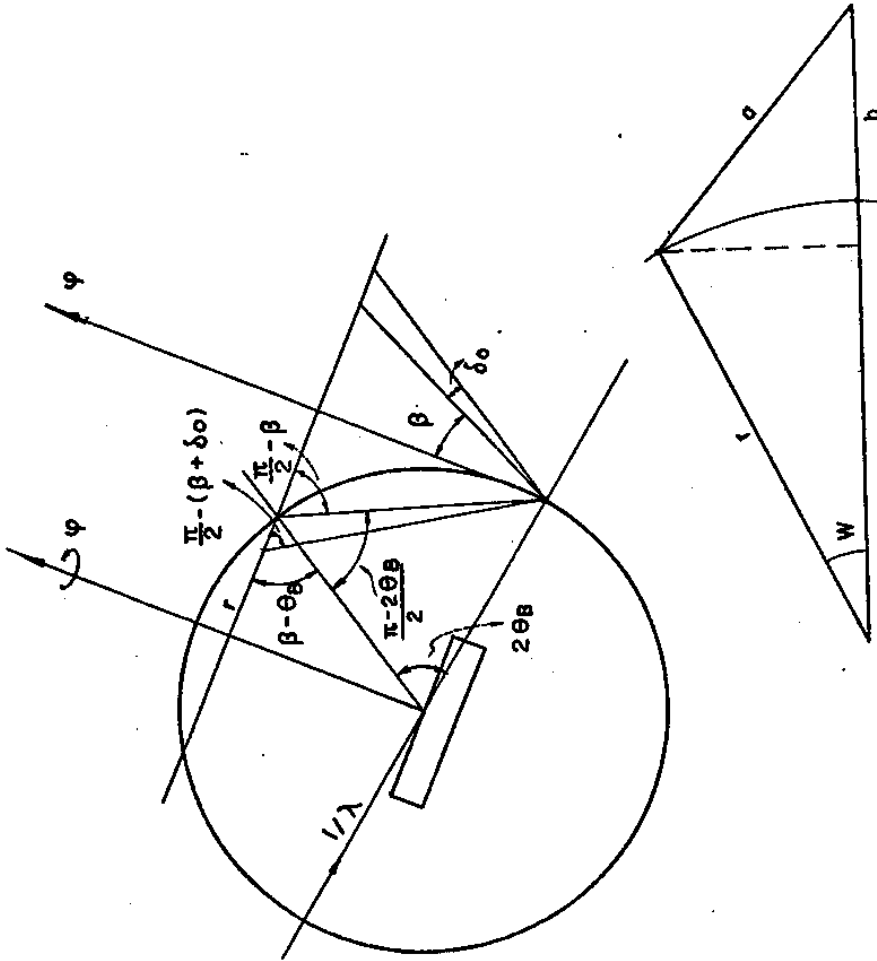


FIG. A/3

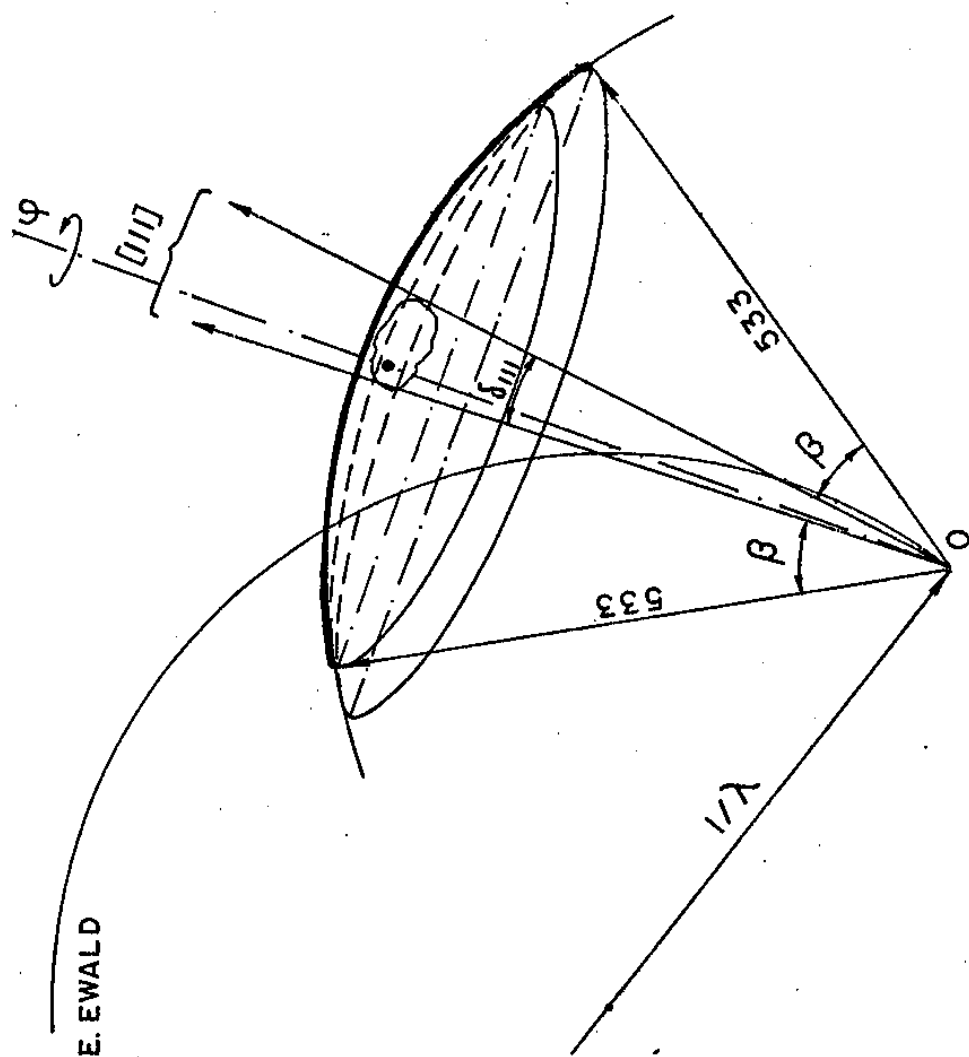
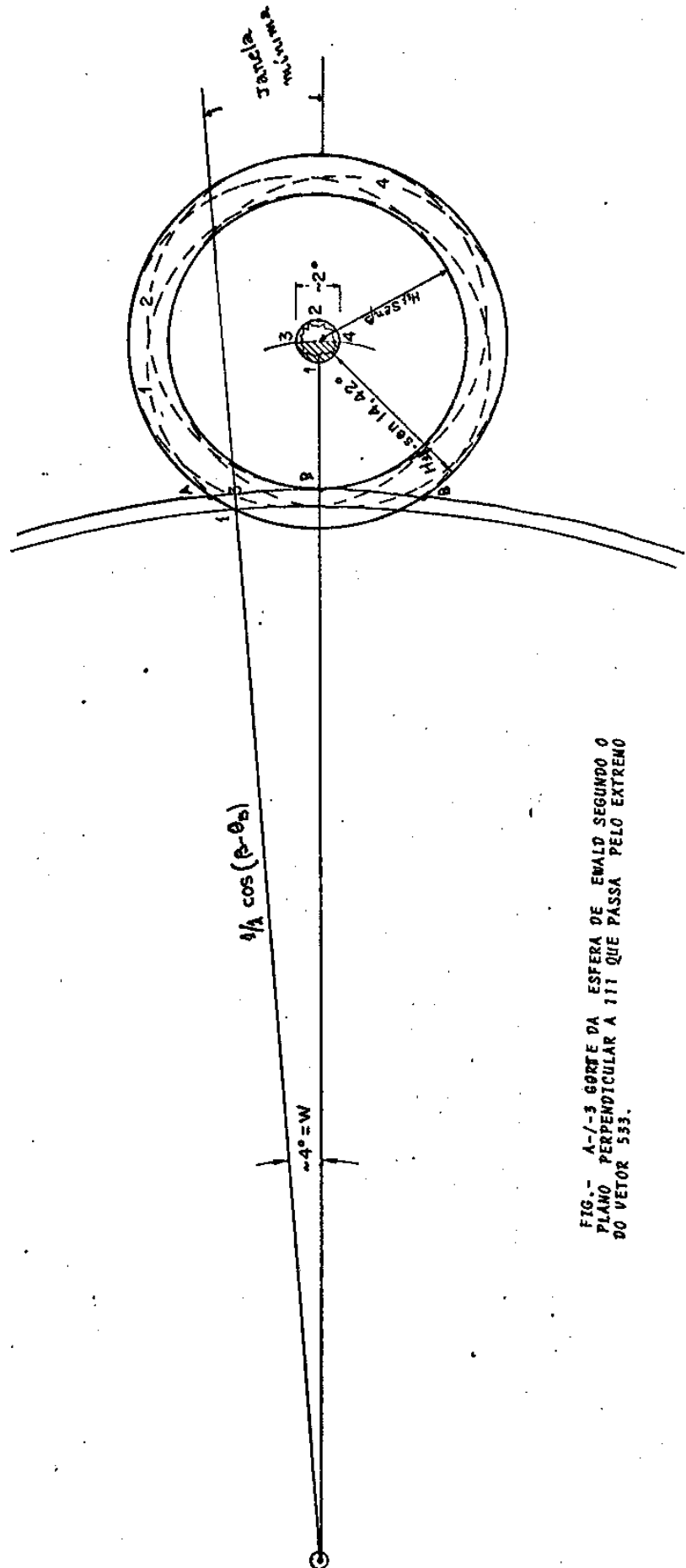


FIG. A-2 - ESQUEMA NO ESPAÇO RECÍPROCO DA DISTRIBUIÇÃO DOS VETORES 533 AO REDOR DOS EIXOS 111 DE DEPOSIÇÃO PREFERENCIAL QUANDO ESTES ÚLTIMOS POSSUEM UMA DISPERSÃO δ_{111} . O GÍRO AO REDOR DO EIXO ψ PRODUZ UMA ALTERAÇÃO DA SIMETRIA TERNÁRIA AO REDOR DE $[111]$.



Pode-se mostrar que:

$$OP = r = \frac{1}{\lambda} \cos (\beta - \theta_B)$$

$$a = H_{1\delta} \sin(\beta + \delta_0)$$

$$b = H_{1\delta} \sin \beta$$

Mostra-se facilmente que a largura mínima angular W da janela é:

$$\cos W = \frac{r^2 + (r+b)^2 - a^2}{2r(r+b)}$$

W = janela mínima

No nosso caso:

$$\theta_B = 30.56^\circ$$

$$\beta = 14.42^\circ$$

$$\cos (\beta - \theta_B) = 0.960$$

$$r = 1.518 \text{ A}\varnothing^{-1}$$

$$\delta_0 = 2^\circ$$

$$\sin (\beta + \delta_0) = 0.2826$$

$$\sin \beta = 0.2490$$

$$H_{1\delta} = 0.622 \text{ A}\varnothing^{-1}$$

$$a = 0.175 \text{ A}\varnothing^{-1}$$

$$b = 0.1548 \text{ A}\varnothing^{-1}$$

$$r + b = 1.673$$

$$\cos W = 0.99759$$

$$W = 3.9^\circ$$

A janela usada nas medidas plotadas na fig.VII-8 foi de 0.6mm totalmente insuficiente.

B I B L I O G R A F I A

- 1 - Brit. J. Appl. Phys. Sér 2, vol 1, pg 11 (1968)
B.A. UNVALA, J.M. WOODCOCK AND D.B. HOLTZ
- 2 - Journal of Mat. Science, 4, 672 (1969)
D.M. WILCOX, D.B. HOLTZ
- 3 - Ciência e Cultura, julho (1972)
C.K. SUZUKI, J.B. SALZBERG e S. CATICHA ELLIS
- 4 - Journal of Mat. Sci, 5, 275 (1970)
D.B. HOLTZ, J.M. WOODCOCK
- 5 - Nouv. Rev. D'Optique Appliquée, 1, pg. 37-50 (1972)
P. CROCE, L. NÉVOT ET B. PARDO
- 6 - Acta Cryst. 15, 424 (1962)
P. CROCE ET G. DEVANT, M. GANDAIS ET A. MARRAUD
- 7 - Théorie et Technique de la radiocristallographie (1956)
A. GUINIER - DUNOD
- 8 - X-Ray Diffraction - Wesley 1969
WARREN
- 9 - Theory of X-Ray Diffraction in Crystals (Dover publication
Inc. New York 1967)
W. H. ZACHARIASEN

10 - Acta Cryst, A 25, 666 (1969)

S. CATICHA ELLIS

11 - Japanese Journ. of A. Phys., vol 13, 10, pg. 1501 (1974)

C.B.R. PARENTE E CATICHA ELLIS

12 - Japanese Journ. of Ap. Phys., vol 13, 10, pg. 1506 (1974)

C.B.R. PARENTE E S. CATICHA ELLIS

13 - TESE DE DOUTORAMENTO (USP, 1973)

KENGO IMAKUMA