

Este exemplar corresponde à redação final da  
Tese defendida pela aluna Denise Ribeiro dos  
Santos e aprovada pela Comissão Julgadora.

30/04/92

Antonio

CONTRIBUIÇÃO DO EFEITO DE TAMANHO DE GRAO CRISTALINO  
A LARGURA DE LINHA RAMAN E DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

DENISE RIBEIRO DOS SANTOS

Orientadora: Iris C. L. Torriani

Trabalho apresentado ao Instituto de  
Física Gleb Wataghin - Universidade  
Estadual de Campinas, como requisito  
parcial à obtenção do grau de Mestre.

Campinas

Abril-1992

Dedico este trabalho aos meus  
pais, Luiz e Maria José.

## AGRADECIMENTOS

À profa. Íris Torriani, pela orientação e amizade.

Ao prof. Fernando Cerdeira, pela contribuição a este trabalho com sugestões e esclarecimentos.

À profa. Vólia Lemos pela cooperação na realização das medidas de espalhamento Raman,

Ao Pedro, pela paciência e pela grande ajuda nas medidas de espalhamento Raman,

Ao Nini, pelo carinho, pelas discussões e lanches de madrugada, e também pelo apoio em muitas horas difíceis...

A todo o pessoal do laboratório de cristalografia, pela agradável companhia nos últimos anos.

Ao CNPq e IFGW pelo apoio financeiro,

meus sinceros agradecimentos.

# ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO. . . . .	1
II - EFEITO DAS DIMENSÕES DO CRISTAL SOBRE A INTENSIDADE DIFRATADA. . . . .	4
II.1 - DETERMINAÇÃO DA LINHA PURA DE DIFRAÇÃO. . . . .	8
II.1.1 - MÉTODO DAS TRANSFORMADAS DE FOURIER. . . . .	9
II.1.2 - MÉTODOS SIMPLIFICADOS. . . . .	12
A.) PERFIS DE LINHA GAUSSIANOS OU DE CAUCHY. . . . .	13
B.) CORREÇÃO DE JONES. . . . .	14
C.) CORREÇÃO DO DUBLETO $K_{0102}$ . . . . .	15
II.2 - DETERMINAÇÃO DE TAMANHO DE GRÃO E IMPERFEIÇÕES NA REDE CRISTALINA. . . . .	16
II.2.1 - MÉTODO DE WARREN-AVERBACH. . . . .	17

A.) DERIVAÇÃO DA EXPANSÃO EM SÉRIE DE FOURIER. . . . .	17
B.) SEPARAÇÃO DOS EFEITOS DE TAMANHO E DISTORÇÃO. . . . .	20
II.2.2 - FÓRMULA DE SCHERRER. . . . .	24
II.2.3 - FORMA GEOMÉTRICA DOS CRISTALITOS. . . . .	26
III. - EFEITO DE TAMANHO DE GRÃO SOBRE A FORMA DE LINHA RAMAN. . . . .	28
III.1 - ESPECTRO RAMAN DE PRIMEIRA ORDEM DE UM SEMICONDUTOR CRISTALINO. . . . .	28
III.2 - ESPECTRO RAMAN DE UM SEMICONDUTOR MICROCRISTALINO. . . . .	35
III.2.1 - MODELO DE RÍCHTER. . . . .	37
A.) CASO PARTICULAR DO GERMANIO. . . . .	42

IV. - AQUISIÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS DE DIFRAÇÃO DE R-X.	47
IV.1 - CORREÇÃO DO BACKGROUND. . . . .	50
IV.2 - CORREÇÃO INSTRUMENTAL. . . . .	52
V. - AQUISIÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS DE ESPALHAMENTO RAMAN.	57
V.1 - FORMA DE LINHA RAMAN PARA UMA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE GRÃO. . . . .	67
VI. - RESULTADOS. . . . .	71
VII. - CONCLUSÕES. . . . .	75
APÊNDICE 1. - AJUSTE DE CURVAS PELO MÉTODO DE MÍNIMOS QUADRADOS. . . . .	77
APÊNDICE 2. - RESULTADOS DA ANÁLISE DOS DADOS DE R-X PARA OS PICOS (111), (311) E (331) DE CADA AMOSTRA. . . . .	83

APÊNDICE 3. - COMPARAÇÃO ENTRE O RESULTADO DO AJUSTE DE CURVAS AOS DADOS RAMAN PARA AMBAS AS FUNÇÕES DE AJUSTE TESTADAS. . . . .	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. . . . .	87

## RESUMO

É bem sabido que a forma de linha de difração de raios-x está relacionada com a cristalinidade do material, e que podemos estimar o tamanho médio dos grãos cristalinos ( $\bar{L}$ ) em várias direções na rede analisando o pico de raios-x correspondente.

Um efeito equivalente ocorre no espectro de espalhamento Raman de um semicondutor microcristalino, conforme pode ser observado em publicações de vários grupos experimentais e teóricos nos últimos anos. Com base na teoria proposta por Richter e outros [Ri1] para o espectro Raman devido a fônons semi-confinados no volume de pequenos grãos esféricos, obtemos uma expressão analítica para a forma de linha Raman de germânio microcristalino. Utilizando uma subrotina de ajuste de curvas baseada no método de mínimos quadrados, ajustamos a expressão obtida aos dados experimentais de vários filmes de  $\mu\text{-Ge}$ , obtendo como resultado do ajuste o diâmetro médio dos grãos.

Considerando que estes obedecem uma distribuição gaussiana de tamanhos, determinamos também a largura  $\sigma$  dessa distribuição para cada amostra, conseguindo uma concordância muito boa entre a expressão teórica e os dados experimentais. Comparando os valores encontrados com os resultados obtidos pela técnica usual de raios-x, concluímos que o novo método de cálculo de  $\bar{L}$  é viável, sendo que os resultados têm uma boa concordância com  $\bar{L}$  medido por raios-x nos casos em que se pode dizer que a aproximação de grãos esféricos é válida.

## ABSTRACT

It is well known that the X-ray diffraction line shape is related to the crystallinity of the sample material. The average size of the crystallites ( $\bar{L}$ ) in certain lattice directions can be evaluated from the broadening of the corresponding X-ray line.

A similar effect is observed in the Raman spectrum of micro-crystalline semiconductors. This subject has been discussed and applied in several publications of experimental and theoretical groups during the last few years. Based on the theory proposed by Richter et al [Ri1] for the Raman spectrum due to partially confined phonons in the volume of small spherical grains we can obtain an analytical expression for the Raman line of micro-crystalline Ge. Using a curve fitting sub-routine based on the least squares method we proceeded to fit the experimental data obtained from several  $\mu$ -Ge samples with the proposed analytical expression. The average crystallite size was obtained directly from the fitting parameters. Assuming a Gaussian size distribution we determined the corresponding  $\alpha_L$  parameters for each sample, getting to a very good agreement between the experimental data and the theoretical calculation. Making a comparison of the values obtained using this analysis of the Raman line and the usual X-ray diffraction technique, we were able to conclude that both techniques will give similar results for the crystallite measurement only in those cases in which the approximation of "spherical" grains is valid.

## I - INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a caracterização estrutural de materiais amorfos e policristalinos passou a ter grande importância devido ao desenvolvimento de novos materiais cujas propriedades físicas dependem da micro (nano) estrutura dos mesmos. Os materiais semicondutores são estudados com bastante interesse devido às suas múltiplas aplicações tecnológicas.

Diversas técnicas são usadas para descrever estruturalmente filmes semicondutores e estabelecer correlações entre suas propriedades óticas, elétricas, mecânicas e estruturais. Entre as técnicas que se mostraram mais eficientes na caracterização estrutural de materiais policristalinos se encontram a microscopia eletrônica, a difração de elétrons e a difração de raios-x. Estas técnicas permitem obter informação morfológica dos grãos cristalinos, assim como uma estimativa do tamanho de grão.

A observação direta dos grãos usando microscopia eletrônica torna esta técnica atrativa quando se trata de observar cristalitos ou pequenas partículas com dimensões da ordem de dezenas de Angstroms (dependendo da resolução do instrumento). A desvantagem desta técnica reside no fato de não poder verificar, em alguns casos, se a "partícula" observada representa um único cristalito ou um agregado cristalino (cluster).

No caso da difração de raios-x (elétrons, nêutrons) as pequenas partículas ou cristalitos que possuem uma estrutura capaz de espalhar coerentemente produzirão domínios de difração extensos (e não pontuais) no espaço recíproco. A extensão destes domínios é

inversamente proporcional ao tamanho dos cristalitos, e isto se traduz em um alargamento observável da linha de difração de raios-x ("particle-size broadening").

A análise deste efeito leva à determinação do tamanho médio de grão, considerado como sendo uma região cristalina livre de defeitos.

O espalhamento Raman, amplamente utilizado no estudo das propriedades óticas dos materiais, também permite avaliar a cristalinidade de materiais semicondutores. Os grãos muito pequenos e desorientados de um semicondutor microcristalino produzem distorção e deslocamento da linha Raman. A análise destes efeitos permite estimar o tamanho dos microcristais da amostra.

Neste trabalho procuramos estabelecer as diferenças resultantes da aplicação das técnicas de difração de raios-x e espalhamento Raman na determinação do tamanho de grão cristalino em filmes de Ge:H.

No capítulo seguinte apresentamos uma revisão geral das teorias encontradas na literatura a respeito da difração de raios-x por materiais microcristalinos. Em particular, dedicamos atenção aos métodos de análise do perfil de linha que levam a determinar o tamanho de grão [Stokes; Scherrer; Warren-Averbach].

No capítulo III mostramos o desenvolvimento teórico para a distorção do espectro Raman de um semicondutor quando este se apresenta microcristalino, obtendo uma indicação de como a forma de linha Raman está relacionada com o tamanho dos grãos no material [Tsu; Iqbal; Richter].

Aplicando as duas técnicas de observação procuramos obter

informações a respeito da cristalinidade dos filmes de Ge:H. Os resultados experimentais são apresentados e analisados nos capítulos IV (Raios-x) e V (Raman).

A análise dos resultados de Raman é feita através de um software de ajuste de curvas, onde utiliza-se o método dos mínimos quadrados para ajustar a curva prevista pela teoria aos dados experimentais. Foi introduzida uma modificação do modelo proposto por Richter [Ri1] para descrever a forma de linha Raman, o que resultou em um melhor ajuste dos dados experimentais. Assim, obtemos como resultado os parâmetros de ajuste, entre eles o tamanho de grão cristalino da amostra. O programa é descrito em linhas gerais no apêndice 1.

Finalmente, uma comparação entre os resultados obtidos pelos métodos de difração de Raios-x e espectroscopia Raman mostra em que casos pode-se esperar que estes coincidam.

II - EFEITO DAS DIMENSÕES DO CRISTAL  
 SOBRE A INTENSIDADE DIFRATADA.

Para estudar a forma de uma linha de difração de raios-x, é útil considerar um cristal na forma de um paralelepípedo de lados  $N_1a_1, N_2a_2$  e  $N_3a_3$  paralelos aos eixos do cristal  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ . Supondo um feixe incidente de comprimento de onda  $\lambda$ , mostra-se que a intensidade difratada pelo cristal é dada por [Wai]:

$$I(2\theta) = I_0 F^2 \frac{\sin^2(\pi \vec{D} \cdot N_1 \vec{a}_1)}{\sin^2(\pi \vec{D} \cdot \vec{a}_1)} \frac{\sin^2(\pi \vec{D} \cdot N_2 \vec{a}_2)}{\sin^2(\pi \vec{D} \cdot \vec{a}_2)} \frac{\sin^2(\pi \vec{D} \cdot N_3 \vec{a}_3)}{\sin^2(\pi \vec{D} \cdot \vec{a}_3)}$$

$$\vec{D} \equiv \frac{\hat{s} - \hat{s}_0}{\lambda}$$

onde  $F^2$  é o fator de estrutura,  $\hat{s}_0$  ( $\hat{s}$ ) é um vetor unitário na direção da radiação incidente (difratada),  $2\theta$  é o ângulo entre os vetores  $\hat{s}_0$  e  $\hat{s}$ , e  $I_0$  é a intensidade difratada por um único elétron:

$$I_0 = I_e e^4 (1 + \cos^2 \theta) / 2 m^2 c^4 R^2$$

A intensidade depende de  $2\theta$  não apenas através do fator de estrutura e do fator de polarização de Lorentz  $(1 + \cos^2 \theta)/2$ , mas também através dos argumentos dos senos, pois o vetor de difração  $\vec{D}$  é uma função de  $\theta$ . No entanto, os fatores de estrutura e de polarização só são importantes quando  $\theta$  é igual ao ângulo de Bragg, como ficará claro depois da análise dos outros termos de  $I(2\theta)$ .

A condição de Bragg pode ser expressa vetorialmente através do vetor de difração, pois para  $\theta = \theta_B$  o vetor  $\vec{D}$  é normal ao

conjunto de planos  $(hkl)$  e  $|\vec{D}| = \frac{2\text{sen}\theta_B}{\lambda}$ , que é o inverso do espaçamento interplanar. Então  $\vec{D}$  é o vetor da rede recíproca que corresponde aos planos  $(hkl)$ , e pode ser escrito em termos dos vetores base da rede recíproca como

$$\vec{D} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad ; \quad \theta = \theta_B$$

com  $h$ ,  $k$  e  $l$  inteiros.

Para encontrar a forma de  $I(2\theta)$  é importante analisar o produto  $\frac{\text{sen}^2 N_1 x_1}{\text{sen}^2 x_1} \frac{\text{sen}^2 N_2 x_2}{\text{sen}^2 x_2} \frac{\text{sen}^2 N_3 x_3}{\text{sen}^2 x_3}$  onde  $x_i = \pi \vec{D} \cdot \vec{a}_i$ .

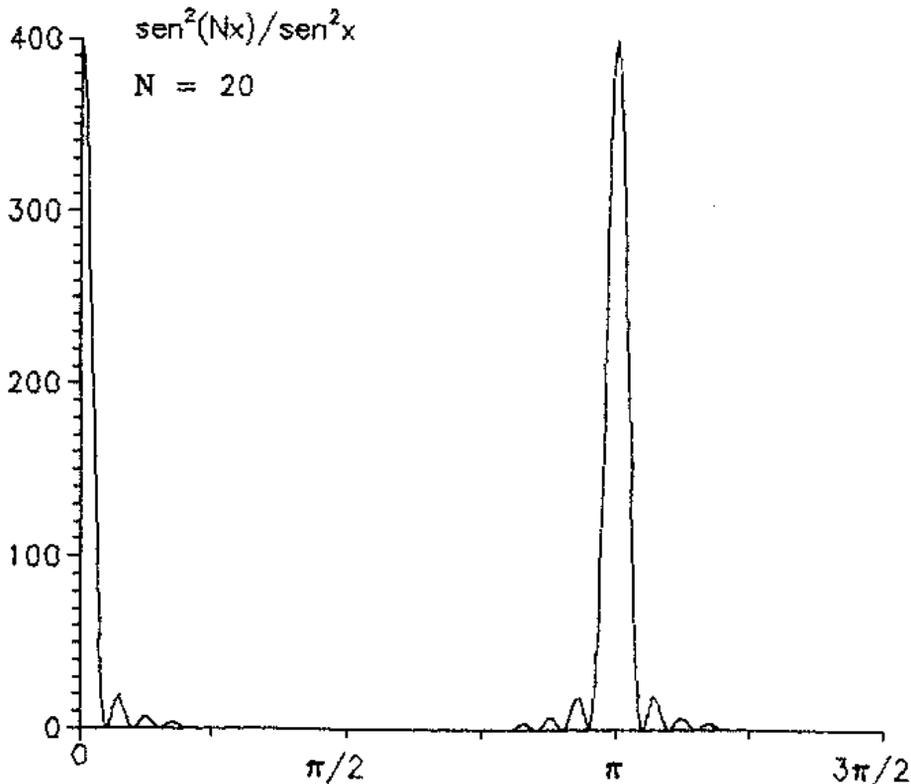


Figura 2.1 A função acima possui picos intensos para  $x$  igual a múltiplos inteiros de  $\pi$ , e é aproximadamente zero para outros valores de  $x$ .

A função  $\frac{\text{sen}^2 Nx}{\text{sen}^2 x}$  é máxima quando  $x$  é igual a múltiplos inteiros de  $\pi$ . Portanto o valor máximo de intensidade é obtido quando são satisfeitas simultaneamente as três equações:

$$\vec{D} \cdot \vec{a}_1 = h'$$

$$\vec{D} \cdot \vec{a}_2 = k'$$

$$\vec{D} \cdot \vec{a}_3 = l'$$

com  $h'$ ,  $k'$  e  $l'$  inteiros.

Lembrando que  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij}$  as três condições acima podem ser reescritas numa única equação:

$$\vec{D} = h' \vec{b}_1 + k' \vec{b}_2 + l' \vec{b}_3$$

que é a condição de Bragg para o conjunto de planos  $(h'k'l')$ .

Quanto maior o valor de  $N$ , mais estreitos são os picos da função  $\frac{\text{sen}^2 Nx}{\text{sen}^2 x}$ , de onde se conclui que para um cristal de dimensões suficientemente grandes a intensidade é máxima em  $\theta = \theta_B$  e cai rapidamente para o seu valor de background quando  $\theta \neq \theta_B$ .

Para  $N$  finito, os picos de  $\frac{\text{sen}^2 Nx}{\text{sen}^2 x}$  apresentam uma largura não desprezível. Assim, para cristais suficientemente pequenos (microcristais), o perfil de linha mostra-se alargado em torno de  $\theta = \theta_B$ .

Está claro, portanto, que para materiais microcristalinos haverá um alargamento simétrico da linha devido à dimensão finita dos grãos cristalinos.

Para amostras formadas por grãos suficientemente grandes e sem tensões internas a teoria prevê linhas extremamente estreitas, com larguras da ordem de segundos de arco. No entanto, estas linhas não são observadas devido a uma combinação de fatores físicos e instrumentais que alargam o perfil de uma linha pura de difração (não monocromaticidade do feixe incidente, largura das fendas, focalização do feixe sobre a amostra, etc.).

A forma do perfil puro de difração,  $f(x)$ , é determinada pelo tamanho médio dos grãos, ou distribuição de tamanhos, e pelas imperfeições na rede cristalina que caracterizam uma determinada amostra. Portanto, a princípio, uma análise apropriada do perfil de linha  $f(x)$  deve fornecer tais informações.

O problema divide-se, então, em duas partes:

- 1) extrair o perfil puro de difração  $f(x)$  do perfil experimental  $h(x)$ .
- 2) obter o tamanho médio dos grãos e imperfeições cristalinas a partir da curva  $f(x)$ .

A operação 1) é possível devido à relação de convolução entre  $h(x)$ ,  $f(x)$  e a função instrumental,  $g(x)$ :

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y)g(y)dy \quad (2.1)$$

A operação 2) divide-se naturalmente em dois casos:

- o alargamento de  $f(x)$  deve-se apenas ao tamanho finito dos grãos;

- o perfil apresenta alargamento devido a tamanho de grão e imperfeições na rede cristalina, sendo necessária uma separação dos dois efeitos.

Nas seções seguintes apresentamos alguns métodos que podem ser utilizados para extrair o perfil  $f(x)$  de uma curva experimental, ou simplesmente determinar a largura de  $f(x)$  a partir da largura da curva experimental.

## II.1 - DETERMINAÇÃO DA LINHA PURA DE DIFRAÇÃO.

Como foi mencionado acima, este é um passo importante para que um perfil de linha experimental possa ser utilizado em cálculos de tamanho de grão.

A equação 2.1 pode ser resolvida por diferentes métodos de "desconvolução". Um dos métodos mais frequentemente aplicados aos dados de R-X é o Método das Transformadas de Fourier, também conhecido como Método de Stokes [St1].

Este método é relativamente poderoso, porém exige um cuidadoso trabalho computacional. Para os casos em que resultados numéricos não tão precisos são úteis, como em trabalhos de análise comparativa e aplicações rápidas, este procedimento trabalhoso pode ser contornado ou aproximado sendo substituído por equações simples baseadas em perfis com certas formas analíticas escolhidas.

Por isso, apresentamos o Método das Transformadas de Fourier e depois uma breve descrição de procedimentos mais simples para a dedução da largura do perfil puro de difração.

Continuando com a notação introduzida acima, seja  $f(x)$  a curva pura de difração,  $g(x)$  a curva instrumental e  $h(x)$  a curva obtida experimentalmente da amostra a ser estudada.

A função instrumental  $g(x)$  é invariante para um dado conjunto de condições experimentais, e é determinada experimentalmente tomando-se a linha mais próxima do espectro de difração de uma amostra padrão: um material com tamanho de grão suficientemente grande para que não ocorra alargamento do perfil puro de difração (acima de 3000 Å, para difratômetros de alta resolução [K11]).

As curvas  $f(x)$ ,  $g(x)$  e  $h(x)$  estão relacionadas entre si pela integral de convolução 2.1. Nesta equação, os limites de integração podem ser trocados de  $\pm \infty$  para  $\pm a/2$ , onde  $a$  é o menor valor de  $x$  para o qual a intensidade  $h(x)$  pode ser considerada igual ao seu valor de background:

$$h(x) = \int_{-a/2}^{a/2} f(x-y)g(y)dy \quad (2.2)$$

De acordo com o método de Stokes, escreve-se  $f(x)$ ,  $g(x)$  e  $h(x)$  em séries de Fourier, para  $x$  entre  $-a/2$  e  $a/2$ :

$$f(x) = \sum_{t=-\infty}^{+\infty} F(t) e^{-2\pi ixt/a} \quad (2.3)$$

$$g(x) = \sum_t G(t) e^{-2\pi ixt/a} \quad (2.4)$$

$$h(x) = \sum_t H(t) e^{-2\pi ixt/a} \quad (2.5)$$

onde  $t = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Para efeito de cálculo, os picos  $h(x)$  e  $g(x)$  devem ser considerados como tendo suas posições de máximo coincidentes.

Usando as expressões acima para  $f$  e  $g$  na equação 2.2 e comparando o resultado com a equação 2.5, encontra-se a seguinte relação entre os coeficientes de Fourier de  $f$ ,  $g$  e  $h$ :

$$F(t) = \frac{H(t)}{G(t)} \quad (2.6)$$

Os coeficientes  $H(t)$  e  $G(t)$  são dados por

$$H(t) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} h(x) e^{2\pi i x t/a} dx = H_r(t) + i H_i(t)$$

$$G(t) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} g(x) e^{2\pi i x t/a} dx = G_r(t) + i G_i(t)$$

As integrais acima são substituídas pelas somatórias correspondentes, e os dados experimentais se tornam os coeficientes de Fourier das séries  $H_r$ ,  $H_i$ ,  $G_r$  e  $G_i$ , isto é:

$$G_r(t) = \sum_{k=-N/2}^{N/2} g(x_k) \cos(2\pi x_k t/a)$$

$$G_i(t) = \sum_k g(x_k) \text{sen}(2\pi x_k t/a)$$

$$H_r(t) = \sum_k h(x_k) \cos(2\pi x_k t/a)$$

$$H_i(t) = \sum_{-k} h(x_k) \text{sen}(2\pi x_k t/a)$$

Usando a relação 2.6, determina-se  $F_r(t)$  e  $F_i(t)$  em termos dos coeficientes de Fourier de  $g$  e  $h$ :

$$F_r = (H_r G_r + H_i G_i) / (G_r^2 + G_i^2)$$

$$F_i = (H_i G_r - H_r G_i) / (G_r^2 + G_i^2)$$

Estas equações são a base para o cálculo de  $F(t)$  através das séries  $H_r$ ,  $H_i$ ,  $G_r$  e  $G_i$  que são calculadas a partir dos dados experimentais.

Com os valores de  $F_r$  e  $F_i$ , volta-se à equação 2.3 para calcular o perfil puro de difração, dado por

$$f(x) = \sum_{t=-\infty}^{+\infty} F(t) e^{-2\pi i x t / a} = \sum_t \left[ F_r \cos(2\pi x t / a) + F_i \sin(2\pi x t / a) \right]$$

## II.1.2 - MÉTODOS SIMPLIFICADOS.

Os métodos mais simples não determinam o perfil completo da curva pura de difração, mas sim a largura de  $f(x)$ , a partir da largura do pico experimental. Definem-se dois tipos de medidas de largura: a largura a meia-altura,  $\beta_{1/2}$ , e a largura integrada,  $\beta_i$ .

A largura integrada é definida como a razão entre a área do pico e o seu valor de máximo:

$$\beta_i \equiv \frac{1}{I_{\max}} \int I(x) dx$$

Tanto  $\beta_i$  quanto  $\beta_{1/2}$  dependem de uma estimativa correta do nível de background, mas  $\beta_i$  é muito mais sensível a esse fator.

Existem alguns procedimentos simples para se obter os valores de  $\beta_{1/2}$  ou  $\beta_i$  a partir das larguras  $B_{1/2}$  e  $B_i$  observadas experimentalmente. Estes procedimentos baseiam-se em hipóteses específicas sobre as formas dos perfis  $f$ ,  $g$  e  $h$ , e como consequência os valores  $\beta_{1/2}$  ou  $\beta_i$  calculados têm significado limitado por estas hipóteses.

Por simplicidade, as larguras das curvas  $h$ ,  $g$  e  $f$  são designadas por  $B$ ,  $b$  e  $\beta$ , respectivamente, com índices  $1/2$  ou  $i$  conforme necessário.

## A.) PERFIS DE LINHA GAUSSIANOS OU DE CAUCHY.

As hipóteses mais frequentes são de formas de linha gaussianas:

$$I(x) \propto e^{-kx^2} \quad (2.7)$$

ou de Cauchy:

$$I(x) \propto 1/(1 + kx^2) \quad (2.8)$$

Calculando-se a integral de convolução, equação 2.1, mostra-se que para h, g e f todas gaussianas, temos:

$$B^2 = b^2 + \beta^2 \quad (2.9)$$

e para h, g e f todas de Cauchy:

$$B = b + \beta \quad (2.10)$$

Estas relações valem para larguras a meia-altura ou larguras integradas.

A aproximação gaussiana é frequentemente usada para cálculos de ordem de grandeza.

Os perfis de linha reais nunca são puramente gaussianos ou puramente de Cauchy, mas o perfil  $f(x)$  gerado por uma distribuição de tamanhos de grão está mais próximo de uma forma de Cauchy do que de uma gaussiana [Al1,Jo1].

Conclui-se então que as equações 2.9 e 2.10 só podem ser usadas com ressalvas quanto à validade dos resultados obtidos.

Partindo da equação de convolução 2.1, Jones provou que as larguras  $B_i$ ,  $b_i$  e  $\beta_i$ , das curvas  $h$ ,  $g$  e  $f$  respectivamente, estão relacionadas por:

$$\beta_i/B_i = \frac{\int f(x)g(x) dx}{\int g(x) dx} \quad (2.11)$$

$$b_i/B_i = \frac{\int f(x)g(x) dx}{\int f(x) dx} \quad (2.12)$$

onde as curvas  $f$ ,  $g$  e  $h$  são usadas após terem sido normalizadas pelo seu valor de máximo.

As larguras integradas  $B_i$  e  $b_i$  são medidas diretamente dos perfis experimentais.

Para calcular a largura do perfil puro de difração,  $\beta_i$ , Jones assumiu para  $f(x)$  as formas gaussiana ou de Cauchy, e calculou as integrais acima variando a largura da função  $f(x)$  através do parâmetro  $k$  nas equações 2.7 e 2.8.

Como resultado, Jones obteve curvas  $\beta_i/B_i$  vs.  $b_i/B_i$  para os dois casos:

(a)  $g(x)$  experimental,  $h(x)$  experimental e  $f(x)$  gaussiana.

(b)  $g(x)$  experimental,  $h(x)$  experimental e  $f(x)$  Cauchy.

A diferença entre as curvas (a) e (b) é relativamente pequena para curvas  $h(x)$  largas ( $b_i/B_i \leq 0.5$ ) mas para  $b_i/B_i$  entre 0.5 e 1 esta diferença se torna significativa, de modo que a precisão na determinação da largura corrigida se torna menor para grãos maiores, onde  $b_i/B_i$  se aproxima de 1.

### C.) CORREÇÃO DO DUBLETO $K_{\alpha 1\alpha 2}$ .

Os valores de  $\beta$  determinados acima estão sujeitos a erros devido à separação do duplete  $K_{\alpha}$ . Este fator praticamente não afeta os perfis experimentais para ângulos de Bragg abaixo de  $20^\circ$ , mas se torna cada vez mais importante à medida que  $2\theta$  cresce.

Uma correção simples e confiável deste efeito é obtida através do método de Rachinger [Ra1]. Com base em evidências experimentais, assume-se que:

- 1) os perfis de linha devido às componentes  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$  do feixe incidente possuem formas idênticas.
- 2) o perfil de  $K_{\alpha 2}$  possui metade da intensidade de  $K_{\alpha 1}$ .

A separação  $\Delta(2\theta)$  entre os picos  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$  pode ser calculada em termos da diferença  $\Delta\lambda = \lambda_{\alpha 2} - \lambda_{\alpha 1}$ , e é dada por:

$$\Delta(2\theta) = 2 \operatorname{tg}\theta \Delta\lambda/\lambda \quad (\text{rad})$$

O perfil experimental é dividido em intervalos de tamanho  $\Delta(2\theta)/m$  onde  $m$  é um número inteiro, e os intervalos são numerados por  $0, 1, \dots, i, \dots, n$  a partir da esquerda (começando e terminando no nível de background). O número total de intervalos deve ser grande o suficiente para delinear claramente o perfil.

Seja  $I(i)$  a intensidade do perfil experimental no ponto  $i$ , e  $I_{\alpha 1}(i)$  a porção de  $I(i)$  devido apenas à componente  $K_{\alpha 1}$ . Então, pelas hipóteses acima, temos:

$$I_{\alpha 1}(i) = I(i) - 0.5 I_{\alpha 1}(i-m) \quad (2.13)$$

$$I_{\alpha 1}(i-m) = 0 \quad , \text{ se } \quad i \leq m \quad (2.14)$$

As equações 2.13 e 2.14 fornecem, através de cálculos simples, o perfil devido à componente  $K_{01}$  do feixe incidente.

## II.2 - DETERMINAÇÃO DE TAMANHO DE GRÃO E IMPERFEIÇÕES NA REDE CRISTALINA.

Se um material maleável é tensionado internamente, as linhas de difração que originalmente eram intensas e estreitas tornam-se mais largas, indicando que o grau de perfeição original foi perdido. Os fatores que levam a essa nova situação podem ser divididos em dois grupos:

- i) o material é quebrado em microcristais, pequenos o suficiente para que ocorra alargamento da linha de difração (entre 100 e 1000 Å).
- ii) os cristais que compõe a amostra policristalina permanecem grandes (por volta de  $1\mu$ ), porém estão distorcidos internamente.

As evidências experimentais levam a crer que os fatores i) e ii) aparecem simultaneamente, em particular no caso de materiais metálicos [K11].

Uma interpretação razoável é que são produzidos deslocamentos na rede que têm o efeito de subdividir os grãos originais em domínios de difração coerente. Estes domínios estão supostamente desorientados entre si o suficiente para que difratem incoerentemente, e portanto se comportam como um conjunto de pequenos cristais isolados. A formação de pequenos grãos e as microtensões internas introduzidas pelas distorções na rede causam

o alargamento do perfil de difração, de modo que o fatores tamanho de grão e microtensões precisam ser levados em conta simultaneamente.

## II.2.1 - MÉTODO DE WARREN-AVERBACH [Wa2].

Este método de análise de linha leva em conta não só o efeito de tamanho de grão, mas também a possível existência de microtensões internas, as quais podem causar um alargamento extra da linha experimental. Devido à sua importância, apresentamos a seguir uma rápida descrição do método de Warren-Averbach.

A.) Derivação da expansão em série de Fourier. Considerando que os grãos atuam como um conjunto de pequenos cristais isolados, pode-se calcular a intensidade total difratada. O método pode ser descrito em termos de uma reflexão (00l) de um cristal ortorrômbico, pois um tratamento geral do problema [St3] leva exatamente aos mesmos resultados.

Para cada microcristal, expressamos a posição da origem da cela unitária  $m_1$   $m_2$   $m_3$  por

$$\vec{R}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + \vec{\delta}_m$$

onde  $\vec{\delta}_m$  representa as distorções na rede. Como as tensões são contínuas, pode-se desprezar a distorção dentro de cada cela unitária; assim, o fator de estrutura não é afetado e a intensidade difratada por cada grão pode ser escrita como

$$I = F^2 \sum_m \sum_{m'} e^{2\pi i \vec{D} \cdot (\vec{R}_{m'} - \vec{R}_m)} \quad (2.15)$$

Para cristais macroscópicos a condição de Bragg para os planos  $(hkl)$  pode ser escrita em termos do vetor de difração:

$$\vec{D} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad ; \quad \theta = \theta_B$$

com  $h, k$  e  $l$  inteiros.

No caso de microcristais, o relaxamento da lei de Bragg é interpretado como um alargamento do ponto  $hkl$  da rede recíproca, e de acordo com isso escreve-se

$$\vec{D} = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$$

onde  $h_1, h_2$  e  $h_3$  são variáveis contínuas em torno de  $h, k$  e  $l$ . Com isso, a equação 2.15 fica:

$$I = F^2 \sum_m \sum_{m'} e^{2\pi i [(m_1' - m_1)h_1 + (m_2' - m_2)h_2 + (m_3' - m_3)h_3 + \vec{D} \cdot (\vec{\delta}_{m'} - \vec{\delta}_m)]}$$

O vetor  $\vec{\delta}_m$  é escrito em termos de pequenos deslocamentos paralelos aos eixos do cristal:  $\vec{\delta}_m = X_m\vec{a}_1 + Y_m\vec{a}_2 + Z_m\vec{a}_3$ .

Considerando uma reflexão  $(00l)$ , o vetor  $\vec{D}$  pode ser aproximado pelo seu valor médio,  $\vec{D} \cong l\vec{b}_3$ , e a equação acima fica:

$$I = F^2 \sum_m \sum_{m'} e^{2\pi i [(m_1' - m_1)h_1 + (m_2' - m_2)h_2 + (m_3' - m_3)h_3 + l(Z_{m'} - Z_m)]}$$

Nota-se que apenas a componente do deslocamento perpendicular aos planos de difração aparece na expressão da intensidade.

Com a equação acima, calcula-se [Wai] a energia total observada experimentalmente:

$$P \propto \frac{M F^2}{\sin^2 \theta} \sum_m \sum_{m'} \delta_{m_1, m_1'} \delta_{m_2, m_2'} e^{2\pi i [(m_3' - m_3)h_3 + l(Z_{m'} - Z_m)]}$$

onde  $M$  é o número de microcristais na amostra.

Nestas somas só há contribuição dos pares de celas  $m_1$   $m_2$   $m_3$  e  $m_1'm_2'm_3'$  tais que  $m_1 = m_1'$  e  $m_2 = m_2'$ .

Descrevendo cada microcristal como um conjunto de colunas de celas unitárias na direção  $\vec{a}_3$  ( perpendicular aos planos de difração ), as somas sobre  $m_3'$  e  $m_3$  dão a contribuição de todos os pares de celas da coluna  $m_1$   $m_2$ , e as somas em  $m_1$  e  $m_2$  percorrem todas as colunas do microcristal. Definindo  $n$  e  $Z_n$  como

$$n = m_3' - m_3 \quad \text{e} \quad Z_n = Z(m_3') - Z(m_3)$$

ficamos com a seguinte expressão para  $P$ :

$$P \propto \frac{M F^2}{\sin^2 \theta} \sum_{m_1, m_2, n} \left[ e^{2\pi i(nh_3 + lZ_n)} \right]_{m_1, m_2}$$

A soma em  $n$  representa uma soma sobre todos os pares de celas  $m_3'$  e  $m_3$  ( "pares  $n$ " ) dentro da coluna  $m_1, m_2$ . Com isso, e lembrando que  $M$  é o número de microcristais na amostra, as somas acima podem ser trocadas por uma única soma sobre todos valores de  $n$  dentro da amostra :

$$P \propto \frac{F^2}{\sin^2 \theta} \sum_n N_n \langle e^{2\pi i l Z_n} \rangle e^{2\pi i n h_3}$$

onde  $N_n$  é o número de pares  $n$  na amostra, isto é, o número de celas em toda a amostra que tem um  $n$ -ésimo vizinho na mesma coluna. Reescrevendo  $P$  em termos do número de pares  $n$  por coluna, e ficando apenas com a parte real, chega-se a uma expressão que pode ser identificada como uma expansão em série de Fourier na variável  $h_3$ :

$$P \propto \frac{N F^2}{\sin^2 \theta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \cos 2n\pi h a + B_n \sin 2n\pi h a \quad (2.16)$$

onde

$$A_n = \frac{N_n}{N_a} \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$$

$$B_n = - \frac{N_n}{N_a} \langle \sin 2\pi l Z_n \rangle$$

$N_n \equiv$  número médio de pares  $n$  por coluna

$N \equiv$  número total de celas na amostra

$N_a \equiv$  número médio de celas por coluna

e

$$h a \cong l = (2 a a \sin \theta) / \lambda$$

O número  $n = m a' - m a$  corresponde à separação  $L = n a a$  entre um par de celas numa coluna perpendicular as planos de reflexão (00 $l$ ). Fazendo um gráfico de  $(P \cdot \sin^2 \theta / F^2)$  vs.  $h a$  para  $h a$  entre  $l - 1/2$  e  $l + 1/2$ , encontra-se os coeficientes  $A_n$  e  $B_n$ . Antes disso  $P(2\theta)$  precisa ser corrigido com relação ao alargamento instrumental, o que pode ser feito com o método de Stokes, de onde os coeficientes  $A_n$  e  $B_n$  do perfil puro de difração  $f(x)$  são obtidos diretamente.

### B.) Separação dos efeitos de tamanho e distorção.

Pensando na curva pura de difração  $f(x)$  como sendo formada por uma curva  $q^s(x)$  cujo alargamento é causado apenas pelo tamanho de grão e uma outra curva  $p^d(x)$  cujo alargamento é causado apenas pelas distorções na rede, então, de acordo com o teorema de convolução, podemos escrever

$$f(x) = \int q^s(y) p^d(x-y) dy$$

e usando um resultado mostrado na seção II.1.1, o coeficiente  $A_n$  pode ser escrito como

$$A_n = A_n^s A_n^d$$

onde  $A_n^s$  e  $A_n^d$  são os coeficientes de Fourier das curvas  $q^s(x)$  e  $p^d(x)$ , respectivamente.

Sabemos que  $A_n$  é dado pelo produto de dois termos :

$$A_n = \frac{N_n}{N_s} \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$$

onde um termo,  $\frac{N_n}{N_s}$ , depende apenas do comprimento das colunas, e o outro depende apenas da distorção na rede.

Portanto uma escolha razoável é:

$$A_n^s = \frac{N_n}{N_s}$$

$$A_n^d = \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$$

Nota-se que  $A_n^s$  não depende da ordem de reflexão  $l$ , mas  $A_n^d$  sim. Essa diferença permitirá separar os dois coeficientes.

Para valores pequenos do produto  $lZ_n$ , podemos fazer a seguinte aproximação :

$$\ln A_n \cong \ln A_n^s - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle \quad (2.17)$$

Supomos que várias ordens de  $(00l)$  tenham sido medidas, e que seus coeficientes  $A_n$  tenham sido calculados.

Na região onde a aproximação 2.17 é válida ( $l$  pequeno), espera-se uma reta para o gráfico de  $\ln A_n$  vs.  $l^2$ , e fazendo uma extrapolação para  $l = 0$  encontramos  $A_n^s$  (figura 2.2).

A inclinação desta reta fornece o valor de  $\langle Z_n^2 \rangle$ .

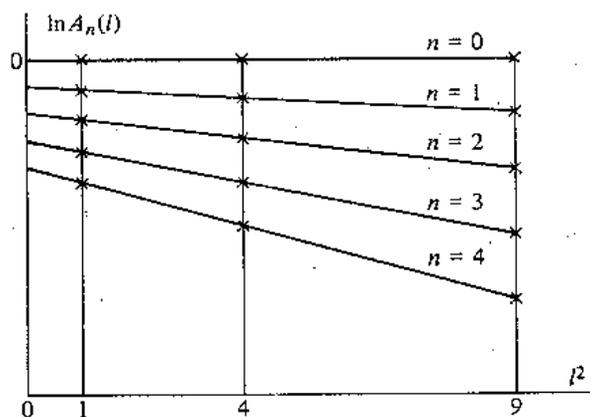


Figura 2.2 Gráfico usado para separar os efeitos de tamanho de grão e distorção, quando se dispõe de várias ordens  $l$ .

É interessante ressaltar que a equação 2.17 é exata, para qualquer valor de  $l$  e  $Z_n$ , quando assumimos uma distribuição gaussiana de tensões.

Por outro lado, se a função distribuição de tensões for uma função de Cauchy, teremos uma reta para  $\ln A_n$  vs  $l$  (e não  $l^2$ ).

Portanto, se dispomos de três ordens de difração de um pico (001) podemos estimar a função distribuição de tensões,  $p(Z_n)$ .

Fazendo gráficos de  $\ln A_n$  vs  $l^2$  para vários valores de  $n$  (figura 2.2) podemos encontrar os coeficientes  $A_n^s$  através das intersecções em  $l = 0$  e construir um gráfico de  $A_n^s$  vs  $n$ .

Em geral, os coeficientes  $A_n^s$  obtidos da maneira descrita acima variam suavemente com  $n$ , de tal modo que  $A_n^s$  pode ser considerada uma variável contínua.

Sabemos que  $A_n^s = \frac{Nn}{N\theta}$ , e seguindo o tratamento encontrado na literatura [Bel, Wall], calcula-se a inclinação inicial da curva  $A_n^s$  versus  $n$ :

$$\left. \frac{dA_n^s}{dn} \right\}_{n \rightarrow 0} = -1/N_n \quad \rightarrow \quad \left. \frac{dA^s(L)}{dL} \right\}_{L \rightarrow 0} = -1/N_{naa}$$

onde  $L = naa$  é a distância entre duas celas  $na$  e  $na'$  na mesma coluna, e  $N_{naa}$  é o comprimento médio de uma coluna na direção perpendicular aos planos (001), isto é, o tamanho médio de um grão nessa direção :

$$\left. \frac{dA^s(L)}{dL} \right\}_{L \rightarrow 0} = -1/\bar{L}$$

Portanto a inclinação inicial da curva  $A^s(L)$  vs.  $L$  permite achar o tamanho médio do grão na direção perpendicular aos planos de difração. Esse resultado não depende das distribuições de forma e tamanho de grãos.

Através do método de Warren-Averbach pode-se medir o tamanho médio dos grãos cristalinos, microtensões internas, e em circunstâncias favoráveis estimar a distribuição de microtensões. Para tanto são necessários os perfis de pelo menos duas ordens de difração de um conjunto de planos (001) e os picos correspondentes de uma amostra padrão.

Todos os resultados anteriores estendem-se também para os perfis experimentais de qualquer conjunto de planos  $(hkl)$ , se a variável  $as$  é substituída por um parâmetro de rede efetivo na direção normal aos planos de difração.

Esta seção refere-se à determinação do tamanho médio dos grãos quando não aparecem imperfeições na rede ; este é um caso importante pois o histórico (ou a própria natureza) de muitas amostras exclui a presença de tensões na rede ou outras imperfeições em uma proporção significativa. Nesse caso, o alargamento de  $f(x)$  é causado apenas pelo tamanho limitado dos grãos, e pode-se usar a equação de Scherrer [Sc1] para determinar o tamanho médio dos grãos na direção normal aos planos  $(hkl)$ :

$$\bar{L} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (2.18)$$

onde  $\beta = \beta_{1/2}$  é a largura a meia-altura do pico de difração, em radianos, e  $K = 0.94$ .

A equação de Scherrer foi derivada originalmente para uma amostra de pó formada de grãos cúbicos, de tamanhos uniformes, assumindo um perfil de linha gaussiano. Uma derivação simples da mesma equação foi apresentada por Bragg [Br1] usando princípios básicos de difração e ótica, obtendo  $K = 0.89$ . A constante de Scherrer  $K$  varia de acordo com as aproximações usadas na derivação da equação acima, assumindo sempre valores próximos de 1.

Utilizando a largura integrada  $\beta_i$ , Stokes e Wilson [St2] desenvolveram uma equação muito semelhante, porém mais geral, pois não depende da distribuição de forma e tamanho dos grãos:

$$\bar{L} = \frac{\lambda}{\beta_i \cos \theta_{hkl}}$$

onde  $\bar{L}$  é a média volumétrica do tamanho do grão na direção normal

aos planos  $(hkl)$ .

Normalmente a equação de Scherrer é mais utilizada, pois a largura integrada do pico é um parâmetro muito sensível a erros na estimativa do background.

Em geral, o cálculo do tamanho de grão pela largura a meia-altura do pico superestima o valor real, pois se existe uma distribuição de tamanhos, como é de se esperar, os grãos maiores dão uma forte contribuição à intensidade, enquanto que os grãos menores apenas alargam a base do pico.

### II.2.3 - FORMA GEOMÉTRICA DOS CRISTALITOS.

Supondo que as distorções na rede cristalina são desprezíveis, e sendo  $\bar{L}$  a dimensão média dos grãos na direção normal aos planos  $(hkl)$ , a equação de Scherrer é especialmente interessante para a interpretação de diagramas de R-X de um material policristalino cujas linhas possuem larguras variando visivelmente como função dos índices  $h$ ,  $k$  e  $l$ .

Por exemplo, quando um difratograma de pó apresenta linhas  $(hk0)$  muito estreitas e linhas  $(00l)$  relativamente largas, isto indica que os grãos, na média, têm a forma de pequenas placas, conforme a figura 2.3.

Neste exemplo, considera-se que todas as linhas  $(hk0)$  têm larguras aproximadamente iguais, de modo que nada pode ser concluído com respeito à forma das placas a não ser que, na média, as dimensões no plano  $ab$  são aproximadamente iguais, o que é indicado no desenho pela forma circular.

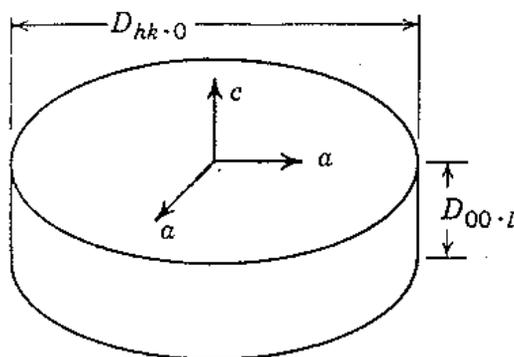


Figura 2.3 Forma média de grão deduzida a partir de medidas de largura a meia-altura dos picos de difração.

Na prática, qualquer polígono plano, regular ou irregular, que se aproxime da forma de um círculo, ou mesmo uma mistura de polígonos com formas diferentes levaria aos mesmos efeitos de difração, desde que as dimensões no plano aiaz sejam suficientemente grandes.

Com linhas ( $hkl$ ) muito estreitas e linhas ( $00l$ ) relativamente largas, teremos linhas ( $hkl$ ) com larguras intermediárias, de acordo com os valores relativos dos índices.

Este exemplo pressupõe, é claro, que as dimensões médias dos cristalitos são suficientemente pequenas para causar alargamento do perfil de difração; caso contrário, uns poucos grãos com dimensões muito grandes seriam suficientes para tornar o perfil de difração semelhante ao de um material cristalino, mesmo que houvesse uma distribuição de tamanhos incluindo grãos muito pequenos.

### III - FORMA DE LINHA PARA O ESPECTRO RAMAN DE UM SEMICONDUTOR MICROCRISTALINO.

#### III.1 - ESPECTRO RAMAN DE PRIMEIRA ORDEM DE UM SEMICONDUTOR CRISTALINO.

O espalhamento Raman é um processo pelo qual determina-se experimentalmente as frequências de vibração da rede cristalina.

Incide-se sobre o cristal um feixe intenso de fótons  $\hbar\omega_i$  com energia na faixa do visível. Cada fóton tem energia muito alta ( $\hbar\omega_i \cong 1\text{eV}$ ) com relação aos fônons óticos do material ( $\hbar\omega_\mu \cong 1\text{meV}$ ) e portanto não interage diretamente com os fônons da rede.

Existem vários processos intermediários possíveis, envolvendo interações entre os elétrons da rede, os fônons e a radiação eletromagnética, mas o processo dominante envolve a absorção de um fóton  $\hbar\omega_i$  por um elétron da banda de valência, que interage com os íons da rede criando ou absorvendo um fônon, e depois decai para o estado fundamental emitindo um fóton  $\hbar\omega_e$ .

Este processo está mostrado esquematicamente na figura 3.1.

A conservação de energia deve ser obedecida entre os estados inicial e final:

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_\mu(\vec{q})$$

e o espectro da radiação espalhada consiste, em geral, de uma série de linhas com frequências acima e abaixo da frequência do feixe incidente.

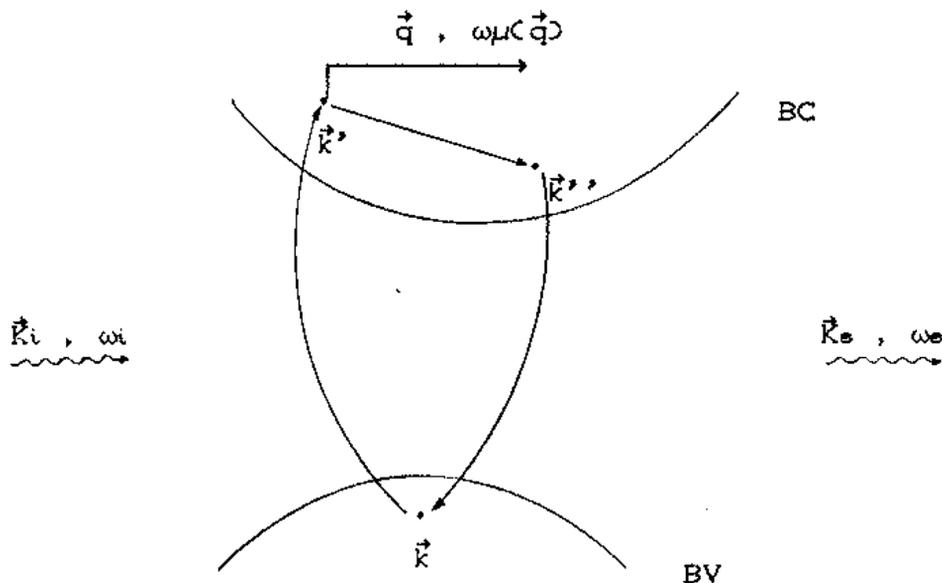


Figura 3.1 Esquema das bandas de valência e de condução de um semiconductor; neste processo um fóton  $\hbar\omega_i$  é absorvido, enquanto que um fônon  $\hbar\omega_\mu(\vec{q})$  e um fóton  $\hbar\omega_e$  são criados.

Na equação acima, o sinal '-' corresponde a processos em que um fônon foi criado, e a linha correspondente no espectro de espalhamento é chamada linha Stokes.

O sinal '+' corresponde à absorção de um fônon, dando origem à linha Anti-Stokes.

Em qualquer espectro Raman, as linhas Stokes e Anti-Stokes estão presentes, sendo que a primeira é a mais intensa.

A diferença de frequências  $\omega_i - \omega_e$  dá diretamente a frequência dos fônons óticos na vizinhança de  $\vec{q} = 0$ . Esta diferença é muito pequena em relação à energia incidente, mas pode ser medida por técnicas interferométricas.

Se, por outro lado, a radiação incidente tiver energia  $\hbar\omega_i$  da ordem de 1 KeV (R-X), a dificuldade na resolução em energia será muito maior, e nesse caso não se consegue distinguir os processos de espalhamento de um fônon.

Devido à simetria de translação da rede de Bravais do cristal infinito, o momento total cristalino também deve ser conservado.

No processo de interesse, os estados eletrônicos final e inicial são o mesmo, e a conservação do momento total cristalino exige que:

$$\vec{k}_s = \vec{k}_i \pm \vec{q} + \vec{K}$$

onde  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_s$  são os vetores de onda dos fótons incidente e espalhado,  $\vec{q}$  é o vetor de onda do fônon emitido (sinal -) ou absorvido (sinal +) e  $\vec{K}$  é um vetor da rede recíproca.

Como a radiação incidente está na faixa do visível,  $\vec{k}_s$  e  $\vec{k}_i$  são muito pequenos para as dimensões da zona de Brillouin, e também a diferença entre eles:  $\vec{k}_i - \vec{k}_s \cong 0$ .

Portanto o único vetor da rede recíproca capaz de satisfazer a equação de conservação é  $\vec{K} = 0$ .

As condições de conservação

$$\omega_i - \omega_s = \pm \omega_{\mu}(\vec{q})$$

$$\vec{k}_i - \vec{k}_s = \pm \vec{q}$$

são satisfeitas em pontos onde as relações de dispersão de fótons e de fônons se interceptam, como ilustra a figura 3.2.

Na figura 3.2, a linha tracejada é praticamente vertical, visto que a velocidade da luz é maior que a do som por um fator de  $10^5$ .

Portanto somente os fônons óticos com vetor de onda muito próximo do centro da zona de Brillouin podem participar deste processo:

$$|\omega_i - \omega_s| \cong \omega_{\mu}(0) \equiv \omega_0$$

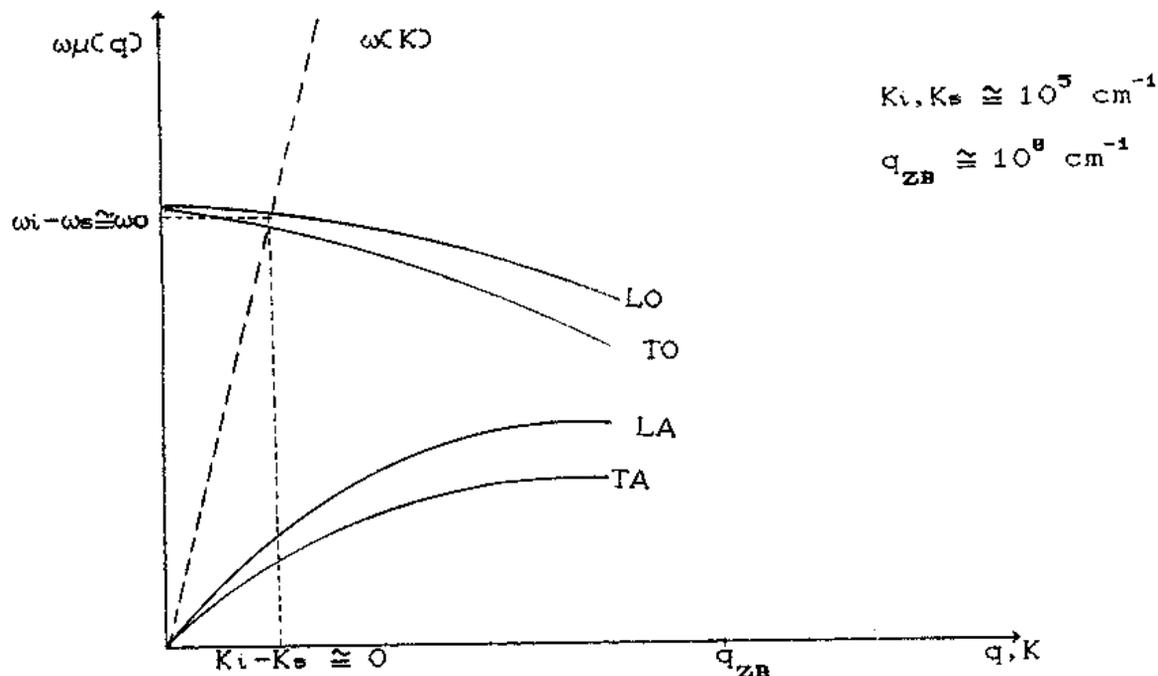


Figura 3.2. Superposição da relação de dispersão de fónons (linhas cheias) e de fótons (linha tracejada), mostrando um ponto onde as conservações de energia e momento são satisfeitas.

De acordo com a equação acima, as linhas no espectro de absorção seriam funções delta em  $\omega_i - \omega_s = \omega_0$ .

Na prática estas linhas possuem uma largura significativa, que se deve a termos anarmônicos na expansão do potencial dos íons da rede cristalina [Asil]. Os termos anarmônicos levam a processos de decaimento, fazendo com que os fónons tenham um tempo de vida finito.

Para descrever a forma de linha resultante de uma experiência de espalhamento Raman pode-se entender o espalhamento de luz pelas oscilações da rede mediante um modelo clássico simples, onde a luz age como uma força externa senoidal de frequência  $\omega$ , e o sistema responde como um oscilador harmônico amortecido de frequência natural  $\omega_0$ . O espectro de absorção resultante será:

$$P(\omega) = \frac{b \omega^2 F_0^2 / 2}{m^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + b^2 \omega^2}$$

onde  $P(\omega)$  é a potência absorvida da força oscilante de amplitude  $F_0$ ,  $b$  é a constante de amortecimento e  $m$  é a massa do oscilador.

A largura a meia-altura de  $P(\omega)$  é dada por  $b/m$ , que chamaremos de  $2\Gamma$ .

Para o caso do germânio,  $\omega_0 = 300.8 \text{ cm}^{-1}$  e  $\Gamma = 1.4 \text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente [Lal], de modo que  $P(\omega)$  só é significativa nas vizinhanças de  $\omega = \omega_0$ . Usando a aproximação  $\omega/\omega_0 \cong 1$  na expressão acima, e normalizando a área sob a curva, encontra-se a expressão para a forma de linha do espectro de absorção :

$$P(\omega) = \frac{\Gamma/\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}$$

A curva  $P(\omega)$  é uma lorentziana centrada em  $\omega = \omega_0$ , com largura a meia-altura igual a  $2\Gamma$ .

Esta é a expressão usual para a forma de linha Raman de um semicondutor cristalino.

Nos resultados observados experimentalmente, porém, as distorções introduzidas pelo instrumento não são desprezíveis.

Assim, a forma de linha observada é a convolução da função resolução do instrumento,  $g(\omega)$ , com a função resposta do sistema físico,  $P(\omega)$ , de acordo com a equação

$$C(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega-x)g(x)dx$$

Podemos determinar  $g(\omega)$  medindo uma das linhas do espectro de emissão de uma lâmpada de neônio, cuja largura intrínseca é desprezível comparada com a largura instrumental.

A função resolução do espectrômetro provém da abertura das fendas utilizadas no experimento e pode ser bem aproximada por uma função triangular [Ar1], dada por

$$g(\omega) = \begin{cases} \frac{\gamma - |\omega|}{\gamma} & , \text{ se } |\omega| < \gamma \\ 0 & , \text{ se } |\omega| \geq \gamma \end{cases} \quad (3.1)$$

onde  $\gamma$  é a largura a meia-altura do triângulo.

Calculando a integral de convolução encontra-se a expressão adequada para a forma de linha Raman de um semiconductor cristalino observada experimentalmente:

$$C(\omega) = \frac{1}{\pi\Gamma G^2} \left[ 0.5 \ln \left\{ \frac{(1+D^2)^2}{[1+(D+G)^2][1+(D-G)^2]} \right\} + \right. \\ \left. + (D+G)\text{arctg}(D+G) + (D-G)\text{arctg}(D-G) - 2D\text{arctg}(D) \right] \quad (3.2)$$

$$D \equiv (\omega - \omega_0) / \Gamma$$

$$G \equiv \gamma / \Gamma$$

A curva  $C(\omega)$  é simétrica, centrada em  $\omega = \omega_0$  e a sua largura está definida pelos parâmetros  $\Gamma$  e  $\gamma$ .

Dado um conjunto de pontos experimentais, pode-se usar a expressão 3.2 para ajustar uma curva aos dados, e com esse ajuste encontrar os parâmetros determinantes da forma de linha<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> No apêndice 1 descreve-se o ajuste de uma função  $y(x)$  a um conjunto de pontos experimentais através do método dos mínimos quadrados [Be2].

Para facilitar o ajuste, a função  $C(\omega)$  é normalizada pelo seu valor de máximo,  $C(\omega_0)$ , e os dados são ajustados com a expressão:

$$I(\omega) = A_1 \frac{C(\omega)}{C(\omega_0)} + A_2 \quad (3.3)$$

A curva  $I(\omega)$  é definida por um conjunto de cinco parâmetros independentes:

- $A_1$  (altura do pico)
- $A_2$  (altura do background)
- $\gamma$  (largura da linha instrumental)
- $\Gamma$  (meia largura da lorentziana)
- $\omega_0$  (posição do pico)

Na prática, o parâmetro  $A_1$  é um mero fator de escala, o parâmetro  $A_2$  representa um background constante e a largura da função instrumental,  $\gamma$ , pode ser medida independentemente (para isso, utiliza-se uma linha espectral cuja largura intrínseca é desprezível, comparada com a largura instrumental).

Portanto, a função 3.3 pode ser usada para descrever o espectro Raman de um semicondutor cristalino, através de um ajuste de curvas que requer basicamente dois parâmetros ajustáveis,  $\omega_0$  e  $\Gamma$ , importantes na definição da forma de linha.

### III.2 - ESPECTRO RAMAN DE UM SEMICONDUTOR MICROCRISTALINO.

Como citado na seção III.1, no caso de um cristal perfeito a condição de que o único fônon ótico ativo é o fônon do centro da zona de Brillouin é uma consequência da completa simetria de translação dos íons por um vetor da rede de Bravais, o que impõe a conservação do momento total cristalino.

No caso de um material composto por grãos microcristalinos essa simetria é quebrada. Com isso, ocorre um relaxamento da regra de seleção  $\vec{q} = 0$ , e os outros modos de vibração também se tornam ativos no espalhamento Raman.

A maneira pela qual esta quebra de simetria afeta a forma da linha no espectro final depende dos detalhes físicos do confinamento dos modos vibracionais em um grão.

Existem pelo menos duas situações distintas tratadas na literatura.

No primeiro caso, a amostra é formada por grãos cristalinos de dimensões muito pequenas, bastante desorientados entre si, porém em contato através de regiões amorfas, de tal modo que as vibrações da rede podem se propagar para grãos vizinhos. Assim, a amplitude de vibração decai continuamente de um valor máximo, no centro, até um valor não nulo, na superfície do grão. Neste caso os fônons estão parcialmente confinados no volume do grão.

Um modelo para descrever o espectro Raman deste tipo de material foi proposto por Richter, Wang e Ley [Ri1].

Outra situação, menos comum, é a de uma amostra constituída de grãos cristalinos isolados entre si, formando os chamados

*quantum dots*. Um exemplo são os vidros dopados com microcristais de seleneto de cádmio, normalmente usados como filtros com frequência de corte abrupto.

Como a porcentagem de material cristalino por volume de vidro é muito pequena ( $\leq 1\%$ ) a razão sinal-ruído é muito baixa, tanto para a difração de R-X quanto para espalhamento Raman, o que dificulta a obtenção de informações quantitativas deste material. Um modelo para o estudo do espalhamento Raman dos *quantum dots* foi proposto por Rodrigues [Ro1].

Não existe nenhuma razão para crer que as amostras utilizadas no presente trabalho se encaixem nesta descrição, e portanto trabalharemos com o modelo de Richter, usando o termo *semicondutor microcristalino* no sentido de confinamento parcial dos fónons no volume do grão.

Em um cristal infinito, os fônons podem ser descritos por funções de Bloch, que são auto-funções da hamiltoniana de uma única partícula sujeita a um potencial periódico:

$$\phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \xi(\vec{q}_0, \vec{r}) e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}}$$

onde  $\xi(\vec{q}_0, \vec{r})$  tem a periodicidade da rede de Bravais.

Neste modelo assume-se grãos esféricos, de diâmetro  $L$ . O semiconfinamento dos fônons é imposto simplesmente trocando-se a função de onda  $\phi(\vec{q}_0, \vec{r})$  por uma função  $\psi(\vec{q}_0, \vec{r})$  tal que a amplitude da função decai com  $r$ :

$$\psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = e^{-r^2/2\sigma^2} \phi(\vec{q}_0, \vec{r}) \quad ; \quad \sigma = L/2$$

$$\psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \xi(\vec{q}_0, \vec{r}) \psi'(\vec{q}_0, \vec{r})$$

A amplitude é dada por

$$|\psi|^2 = e^{-r^2/\sigma^2}$$

de modo que  $\psi$  está localizada na região  $|\vec{r}| \leq L/2$  na forma de uma distribuição gaussiana, com amplitude na fronteira do grão de  $1/e$  do seu valor no centro.

O valor da amplitude na fronteira do grão e a forma de decaimento para  $r$  se afastando do centro são, a princípio, desconhecidos, de modo que os resultados obtidos dependem da

escolha feita para estes fatores; esta escolha pode ser alterada a partir da comparação com os resultados experimentais.

Expandindo  $\psi^*(\vec{q}_0, \vec{r})$  em série de Fourier, temos:

$$\psi^*(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int d^3\vec{q} \ C(\vec{q}_0, \vec{q}) \ e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

$$|C(\vec{q}_0, \vec{q})|^2 \propto e^{-\sigma^2 |\vec{q} - \vec{q}_0|^2} \quad (3.4)$$

De acordo com as equações acima, a função de onda modificada para os fônons confinados não é mais uma auto-função de  $\vec{q}_0$ , mas uma superposição de auto-funções com vetor de onda no intervalo

$$|\vec{q} - \vec{q}_0| \leq 2/L \quad (3.5)$$

Conclui-se daí que houve um relaxamento da regra de seleção  $\Delta q = 0$ , onde  $\vec{q}_0 = 0$  corresponde ao centro da zona de Brillouin.

Não apenas o fônon do centro da zona de Brillouin, mas também outros fônons com  $\vec{q} \neq 0$  poderão contribuir para a linha Raman, alterando assim a forma e a posição da linha.

Em experiências típicas de espalhamento Raman temos

$$|\vec{k}_i - \vec{k}_s|_{\max} \cong 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$|\vec{q}_{zB}| \cong 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

De acordo com a equação 3.5 o valor máximo de  $\vec{q}$  agora depende de L: para  $L \geq 2000 \text{ \AA}$  temos  $|\vec{q}| \leq 10^5 \text{ cm}^{-1}$  e o espectro Raman é o mesmo que se observa para um cristal infinito.

Para  $L \cong 200 \text{ \AA}$  temos  $|\vec{q}| \leq 10^6 \text{ cm}^{-1}$ , e os efeitos de confinamento dos fônons começam a aparecer.

Considerando que cada fónon ótico com vetor de onda  $q \leq 2/L$  é agora ativo para processos Raman, com um peso dado por  $|\langle C0, \vec{q} \rangle|^2$ , a intensidade resultante pode ser escrita como uma superposição das lorentzianas correspondentes a cada um deles:

$$I_R(L, \omega) \propto \int_{z. B.} d^3\vec{q} |\langle C0, \vec{q} \rangle|^2 \frac{\Gamma/\pi}{[\omega - \omega\mu(\vec{q})]^2 + \Gamma^2} \quad (3.6)$$

onde  $\omega\mu(\vec{q})$  é a relação de dispersão dos fónons, e consideramos que todas as lorentzianas têm a mesma largura intrínseca  $2\Gamma$  (isto é, que todos os fónons do material têm o mesmo tempo de vida média)<sup>2</sup>.

De acordo com a expressão 3.6, as transições adicionais contribuem ao espectro Raman em energias  $\omega$  definidas pela relação de dispersão  $\omega\mu(\vec{q})$ .

Para  $\vec{q} \neq 0$  a degenerescência dos fónons óticos é quebrada em um ramo transversal e um ramo longitudinal, e a dispersão dos dois ramos é negativa.

É claro, então, que as transições adicionais levarão a um alargamento da linha e simultaneamente a um deslocamento  $\Delta\omega$  da sua posição na direção de energias mais baixas. Além disso, as linhas Raman calculadas através de 3.6 são assimétricas, sendo alongadas na região de energias mais baixas. Estas características se acentuam à medida que  $L$  diminui.

Este comportamento do espectro calculado reproduz bem as principais características dos resultados de diversas experiências Raman com microcristais [Iq1, Iq2, Mol, Ts1].

<sup>2</sup>Esta é apenas uma aproximação para simplificar os cálculos, pois a probabilidade de decaimento de um fónon depende da densidade conjunta de estados, e esta não é constante para  $\vec{q}$  variando dentro da zona de Brillouin.

O deslocamento, o alargamento e a assimetria da linha Raman resultante de 3.6 estão relacionados entre si através da relação de dispersão e do coeficiente  $C(\omega, \vec{q}) \propto e^{-q^2 L^2 / \theta}$ , sendo que o parâmetro  $L$  está relacionado ao tamanho de grão através da amplitude  $|\psi|^2$  na fronteira do grão.

No entanto,  $C(\omega, \vec{q})$  e  $|\psi|^2$  são ambos dependentes do modelo escolhido para representar o confinamento dos fónons.

Campbell [Ca1, Ca2] testou outras expressões para a forma de confinamento, com valores diferentes para a amplitude  $|\psi|^2$  na interface entre os grãos, e encontrou que a função de confinamento que melhor se ajusta aos dados experimentais é a gaussiana com  $\sigma = L/4\pi$ . Usando o resultado de Campbell, a equação 3.6 fica

$$I_R(L, \omega) \propto \int_{z. B.} d^3 \vec{q} e^{-q^2 L^2 / 16\pi^2} \frac{\Gamma/\pi}{[\omega - \omega_\mu(\vec{q})]^2 + \Gamma^2}$$

Para  $L$  suficientemente grande, a equação acima é igual a uma lorentziana centrada em  $\omega = \omega_0$ .

Novamente, o espectro experimental é a convolução de  $I_R(L, \omega)$  com a função instrumental,  $g(\omega)$ , isto é:

$$I_C(L, \omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} g(x) dx \int_{z. B.} d^3 \vec{q} e^{-q^2 L^2 / 16\pi^2} \frac{\Gamma/\pi}{[\omega - x - \omega_\mu(\vec{q})]^2 + \Gamma^2}$$

Na equação acima, a integral em  $dx$  pode ser calculada utilizando-se para  $g(x)$  a equação 3.1, com o seguinte resultado:

$$I_C(L, \omega) \propto \int_{z. B.} d^3 \vec{q} e^{-q^2 L^2 / 16\pi^2} C(\omega, \vec{q}) \quad (3.7)$$

Na equação acima,  $C(\omega, \vec{q})$  é a mesma expressão encontrada para um cristal infinito (equação 3.2), trocando-se  $\omega_0$  por  $\omega_\mu(\vec{q})$ .

Para simplificar o cálculo da integral 3.7, considera-se que a zona de Brillouin é aproximadamente esférica, e que a relação de dispersão dos fônons é isotrópica. Estas aproximações se justificam porque somente uma pequena região da zona de Brillouin, próxima ao centro, contribui para o espalhamento.

Usando a aproximação de zona esférica, a equação 3.7 fica

$$I_{\vec{q}}(L, \omega) \propto \int_0^{2\pi/a} q^2 dq e^{-q^2 L^2 / 16\pi^2} C(\omega, q) \quad (3.8)$$

Na região de interesse, isto é, próximo de  $\vec{q} = 0$ ,  $\omega_\mu(q)$  é bem aproximada pela relação de dispersão de uma cadeia linear de átomos com base 2 [Kil]:

$$\omega_\mu(q) = A + B \cos(qa/2) \quad (3.9)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede e as constantes  $A$  e  $B$  devem ser determinadas para cada material.

## A.3 CASO PARTICULAR DO GERMANIO.

Para encontrar  $A$  e  $B$  na equação 3.9, são necessários os valores de  $\omega_{\mu}(\vec{q})$  para pelo menos dois pontos  $\vec{q}$  da zona de Brillouin. Escolhemos o ponto  $\Gamma$  ( $\vec{q} = 0$ ) e um ponto da superfície da zona. O germânio tem a estrutura do diamante, e a primeira zona de Brillouin tem a forma mostrada na figura 3.3.

Com o objetivo de melhorar a aproximação de isotropia da relação de dispersão, é feita uma média ponderada para  $\omega_{\mu}(\vec{q})$  em diferentes pontos sobre a superfície da zona de Brillouin (por exemplo, os pontos  $X$ ,  $L$  e  $K$ , na figura 3.3), usando como peso o número de pontos de cada tipo em uma cela unitária.

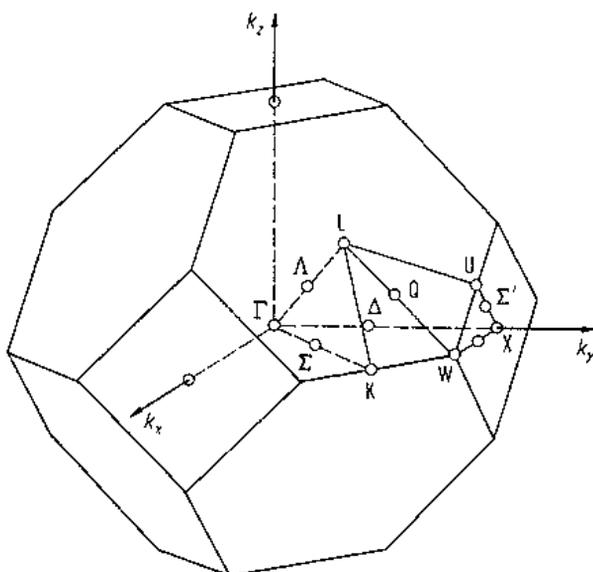


Figura 3.3 Primeira zona de Brillouin para rede FCC, mostrando alguns pontos de alta simetria, de acordo com a notação convencional.

A relação de dispersão de vários materiais pode ser encontrada na forma de curvas experimentais ou gráficos obtidos por modelos teóricos [Bi1,La1]. A relação de dispersão do germânio é apresentada na figura 3.4. Utilizando os valores experimentais disponíveis na literatura [Ni1] para a relação de dispersão do germânio a 80°K, obtemos  $A = 292.20 \text{ cm}^{-1}$  e  $B = 12.01 \text{ cm}^{-1}$ .

A correção para a temperatura ambiente é feita deslocando a relação de dispersão no eixo das energias, de modo que a energia  $\omega\mu(0)$  diminui com o aumento da temperatura [Ce1]. Deste modo  $B$  não muda, e o valor correto para  $A$  é determinado através da posição do pico Raman de uma amostra de c-Ge a temperatura ambiente.

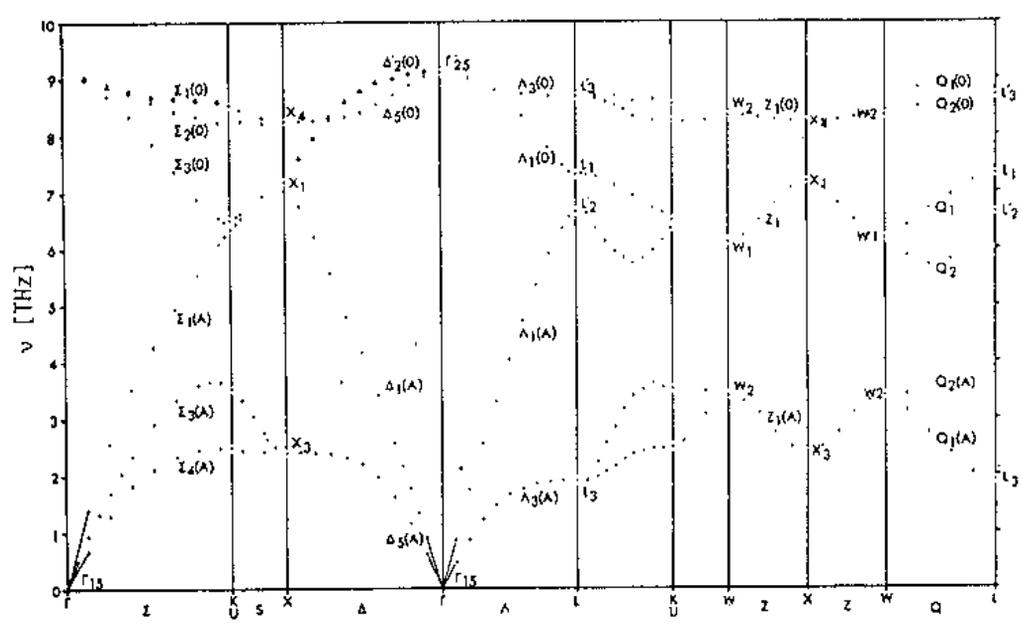


Figura 3.4 Relação de dispersão de germânio a 80°K para as principais direções de simetria na rede recíproca. Dados obtidos por espalhamento inelástico de nêutrons [Ni1]. Para  $q \cong 0$ ,  $\omega\mu(q)$  é aproximadamente isotrópica.

Através de uma mudança de variável na equação 3.8 chega-se à expressão que descreve a forma de linha Raman para  $\mu\text{-Ge}$ :

$$I_c(L, \omega) \propto \int_0^1 q^2 dq e^{-q^2 L^2 / 4a^2} C(\omega, q)$$

onde  $C(\omega, q)$  é dado pela equação 3.2 com  $\omega\mu(q)$  no lugar de  $\omega$ .

(3.10)

$$\omega\mu(q) = A + B\cos(\pi q)$$

$$A = 292.20 \text{ cm}^{-1} \quad (T = 80^\circ\text{K})$$

$$B = 12.01 \text{ cm}^{-1}$$

$$a = 5.66 \text{ \AA}$$

De acordo com as equações 3.10 e 3.2, a forma da curva  $I_c(L, \omega)$  está definida pela relação de dispersão e por um conjunto de parâmetros independentes, que são:

$L$  (tamanho de grão)

$\Gamma$  (meia-largura de cada lorentziana)

$\gamma$  (largura da linha instrumental)

A largura da linha instrumental pode ser medida separadamente<sup>3</sup>. Assim, a função  $I_c(L, \omega)$  pode ser utilizada para ajustar uma curva aos dados experimentais de germânio microcristalino, com dois parâmetros ajustáveis<sup>4</sup>,  $L$  e  $\Gamma$ .

<sup>3</sup> Ver comentário no fim da seção III.1.

<sup>4</sup> Sabemos que a largura intrínseca de cada lorentziana está relacionada com o tempo e vida média dos fônons no material. Poderia-se supor que para um semiconductor microcristalino, a largura  $\Gamma$  possui o mesmo valor do material cristalino, e portanto poderia também ser medida separadamente. Como não temos informações sobre a dependência do tempo de vida média com as dimensões do material, optamos por considerar  $\Gamma$  um parâmetro ajustável.

Usando a equação 3.10 estudamos o deslocamento  $\Delta\omega$  do máximo de  $I_c(L, \omega)$  com relação à posição do pico de Ge cristalino, em função de  $L$ ,  $\gamma$  e  $\Gamma$ . Para os valores de  $\gamma$  que têm sentido físico ( $\gamma \leq 2\Gamma$ ) o deslocamento  $\Delta\omega$  independe da largura da linha instrumental, como era de se esperar.

Na figura 3.5 apresentamos  $\Delta\omega$  em função de  $L$  para alguns valores de  $\Gamma$ .

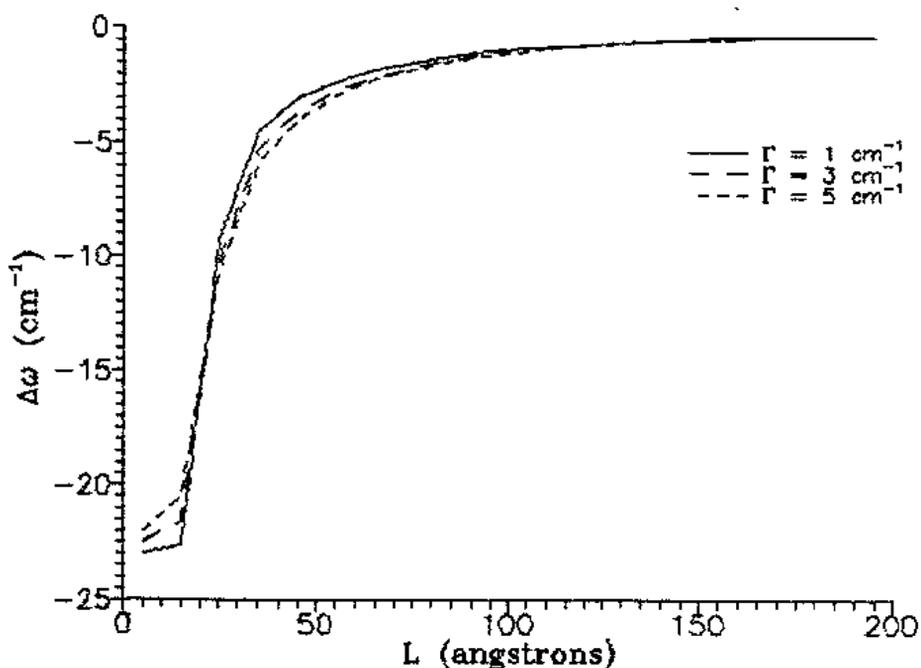


Figura 3.5 Deslocamento  $\Delta\omega$  da posição de máximo de  $I_c(L, \omega)$  com relação à posição do pico Raman de Ge cristalino. As três curvas são calculadas para  $\gamma = 2.59 \text{ cm}^{-1}$ .

Nota-se que, para  $L \geq 100 \text{ \AA}$  a posição do máximo não é mais afetada por  $\Gamma$ , e que para  $L \gg 200 \text{ \AA}$  a posição da curva  $I_c(L, \omega)$  tende à posição  $\omega_0$  do pico da amostra cristalina, como era de se esperar.

O valor limite  $L \cong 200 \text{ \AA}$  que faz a distinção entre c-Ge e  $\mu\text{-Ge}$  (do ponto de vista do espalhamento Raman) varia de um material para outro, pois depende essencialmente da relação de dispersão dos fônons óticos na região próxima a  $q = 0$ .

Por exemplo, consideremos amostras microcristalinas de dois materiais diferentes - germânio e silício. A diferença nas amplitudes  $B$ , na relação de dispersão, leva a formas de linha diferentes para o mesmo tamanho de grão.

Para obtermos efeitos da mesma ordem de grandeza ( $\Delta\omega$ , assimetria), os microcristais de germânio precisariam ser menores que os de silício [Ca2] por um fator  $B_{\text{Ge}}/B_{\text{Si}} \cong 0.5$ .

É possível estimar o tamanho de grão de uma amostra de germânio microcristalino usando a equação 3.10 como função de ajuste aos dados experimentais. Para facilitar o ajuste, a função  $I_c(L, \omega)$  é normalizada pelo seu valor de máximo:

$$I(\omega) = A_1 \frac{I_c(L, \omega)}{I_c(L, \omega_{\text{max}})} + A_2 \quad (3.11)$$

onde os parâmetros de interesse são  $L$  e  $\Gamma$  ( ver comentários nas páginas 34 e 44 ).

A posição de máximo do pico,  $\omega_{\text{max}}$ , não é mais um parâmetro independente dos demais.

#### IV - AQUISIÇÃO E ANÁLISE DOS DADOS DE DIFRAÇÃO DE R-X.

As amostras utilizadas neste trabalho são filmes de germânio microcristalino ( $\mu\text{c-Ge}$ ) depositados pela técnica de sputtering sobre substratos de germânio monocristalino (c-Ge). A superfície de deposição é paralela aos planos (110) do substrato.

As medidas de R-X foram feitas com um difratômetro Rigaku de anodo rotatório (Rotaflex Ru200), operando na geometria de Bragg-Brentano (varreduras  $\theta/2\theta$ ).

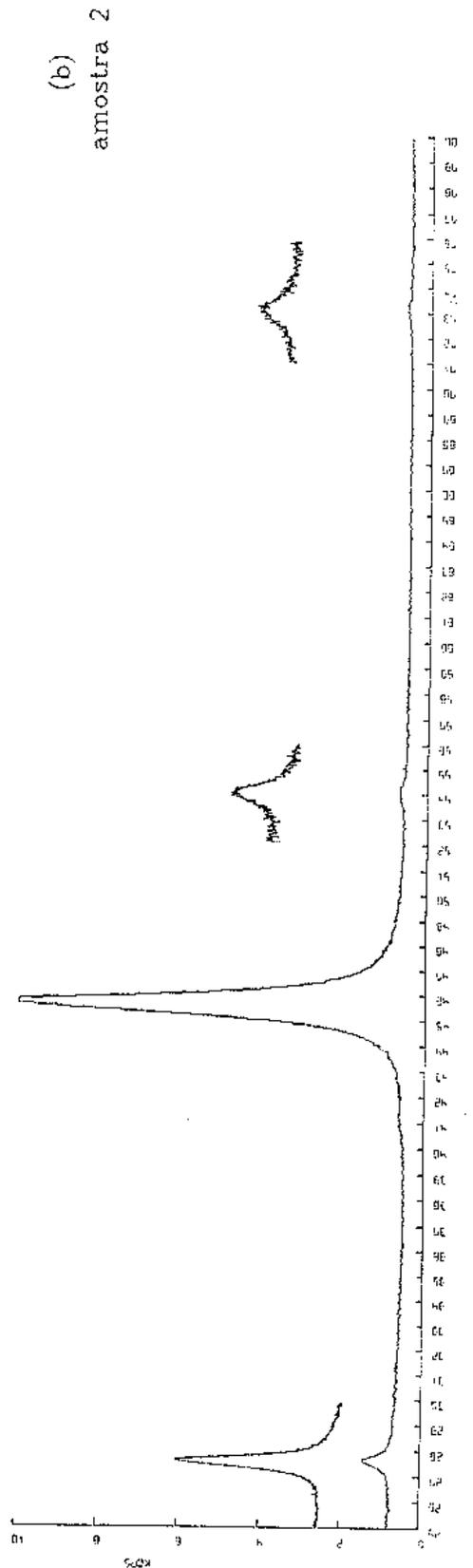
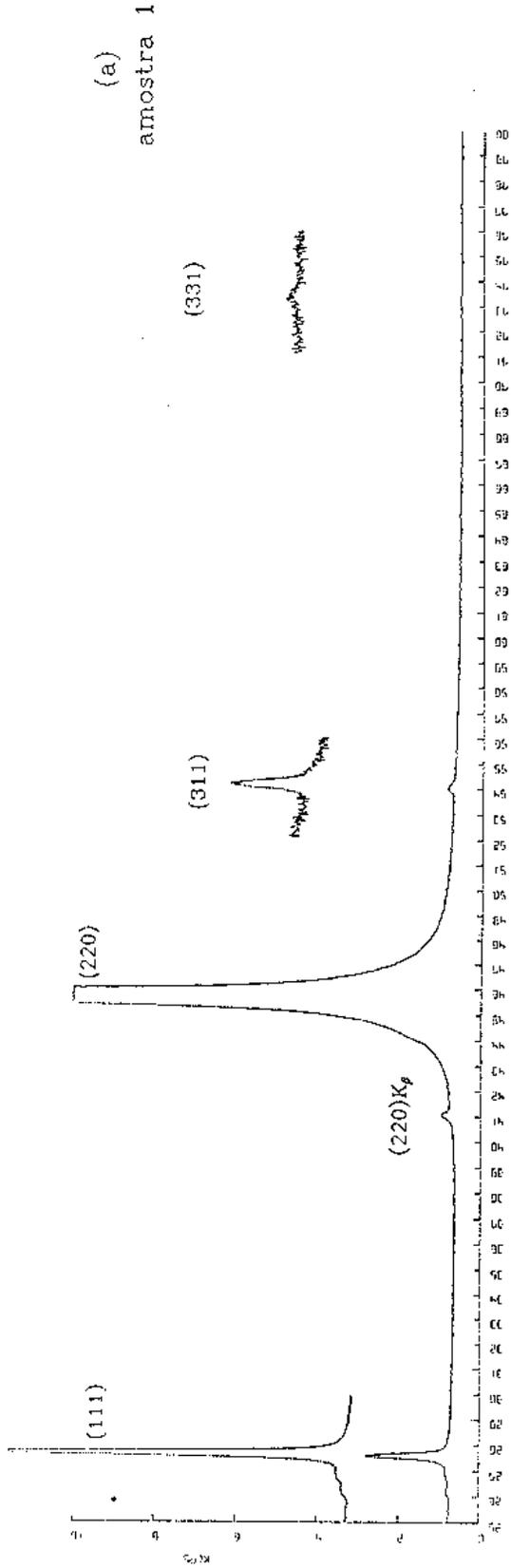
Utilizando a linha  $K\alpha$  do cobre, com tensão no tubo de 35 kV e corrente de filamento de 60 mA, foi feito para cada amostra um espectro longo, com os resultados apresentados na figura 4.1 para a região  $25^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ . Na mesma figura são apresentados os resultados de exposições feitas com um tempo de contagem maior para os picos provenientes dos filmes de  $\mu\text{c-Ge}$ , a saber, os picos (111), (311) e (331).

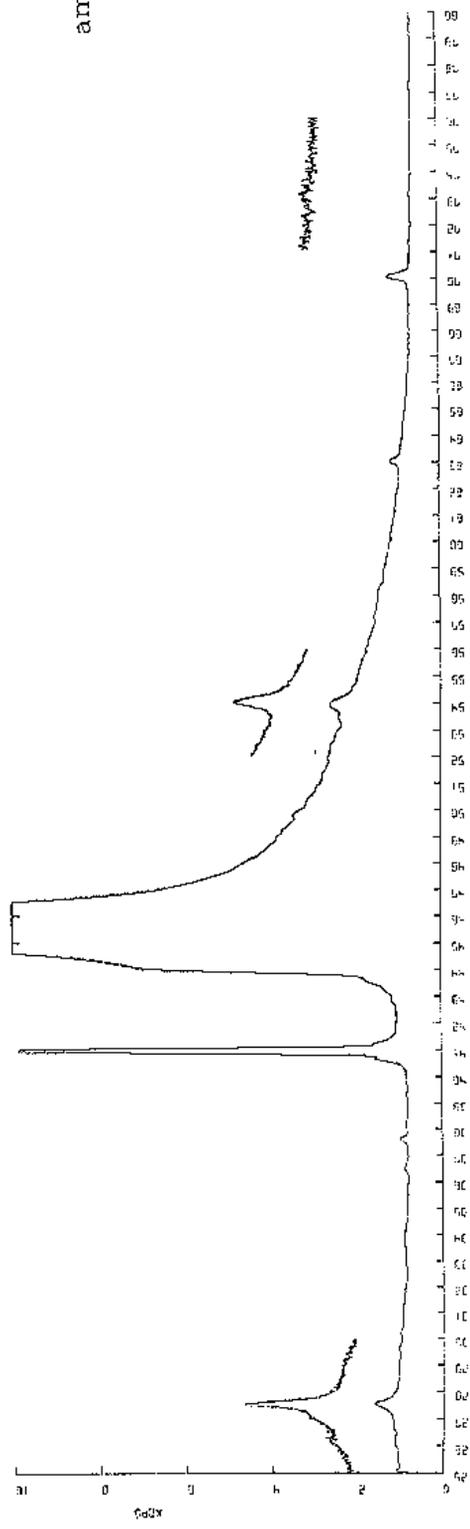
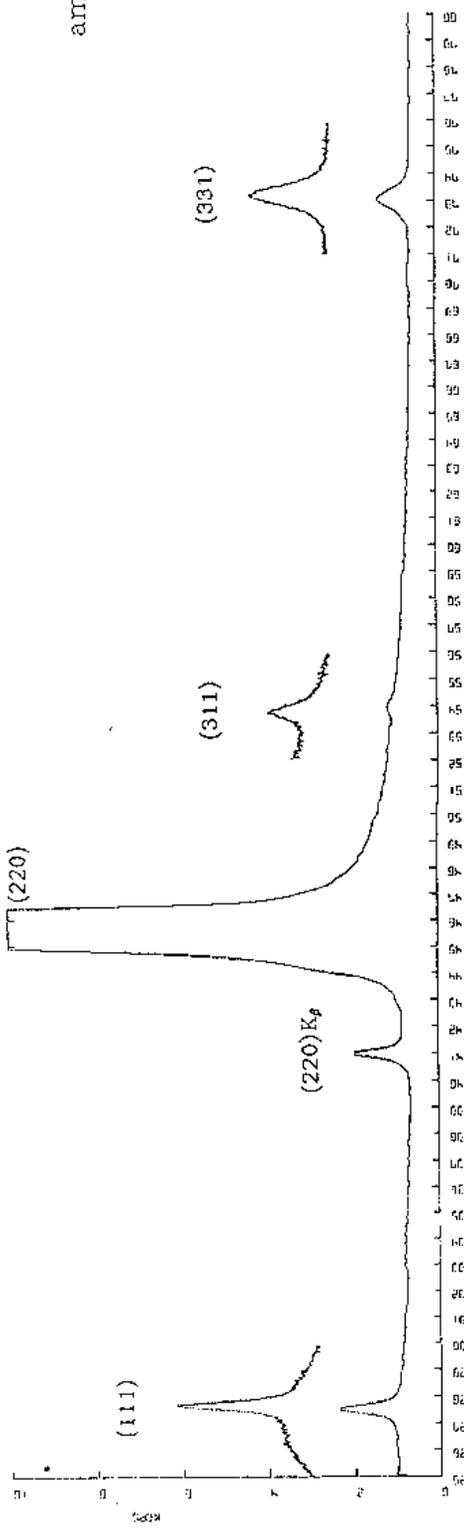
Por serem filmes muito finos, as amostras são atravessadas pelo feixe de raios-x, e a intensidade difratada pelo substrato aparece superposta ao difratograma do filme, tornando o pico (220) muito intenso.

Nota-se que a amostra 4 é um filme mais fino que os demais, pois permite a passagem de uma intensidade muito alta difratada pelo substrato, de modo que pode-se ver as bases dos picos (220)  $K\alpha$  e  $K\beta$ , e também a borda de absorção do filtro de Níquel, em  $2\theta \cong 44^\circ$ .

Figura 4.1 Espectros de difração de R-X para as amostras 1, 2, 3 e 4 (figuras a, b, c e d, respectivamente). Para cada amostra apresentamos um espectro longo ( $2\theta$  entre  $25^\circ$  e  $80^\circ$ ) onde se vê a intensidade difratada pelo substrato superposta ao difratograma dos filmes.

Em destaque, apresentamos o resultado de exposições feitas com um tempo de contagem mais longo para os picos dos filmes de  $\mu\text{-Ge}$ , identificados pelos índices de Miller correspondentes.





Para fazer a correção instrumental foi medido o espectro de uma amostra padrão de alumina ( $Al_2O_3$ ) com tamanho de grão controlado ( $L = 1 \mu m$ ), sob as mesmas condições experimentais das amostras de germânio. O espectro da alumina é apresentado na figura 4.2a.

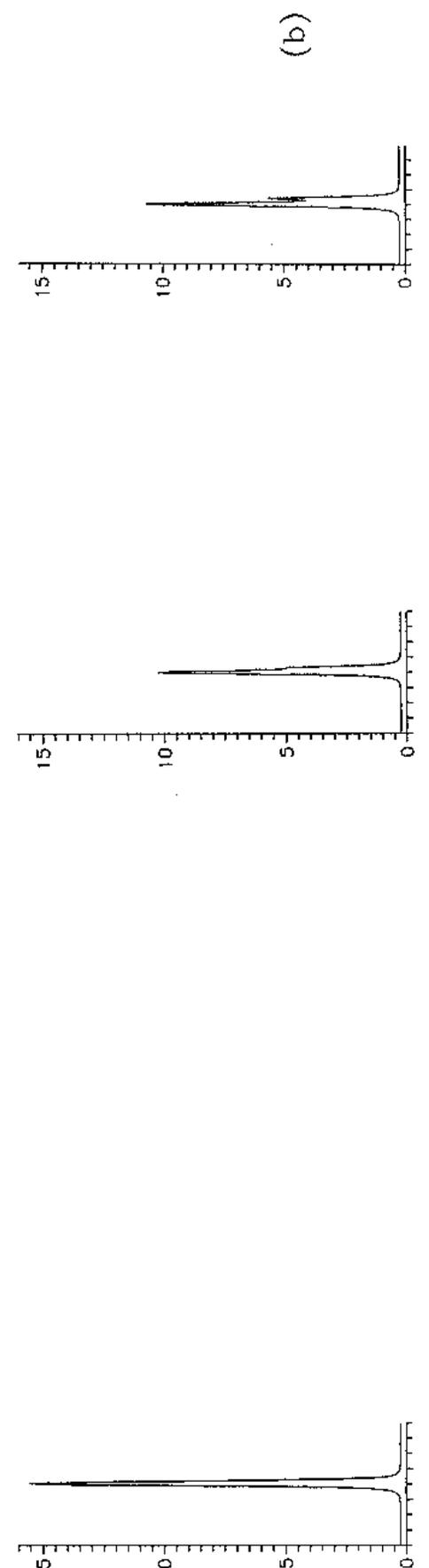
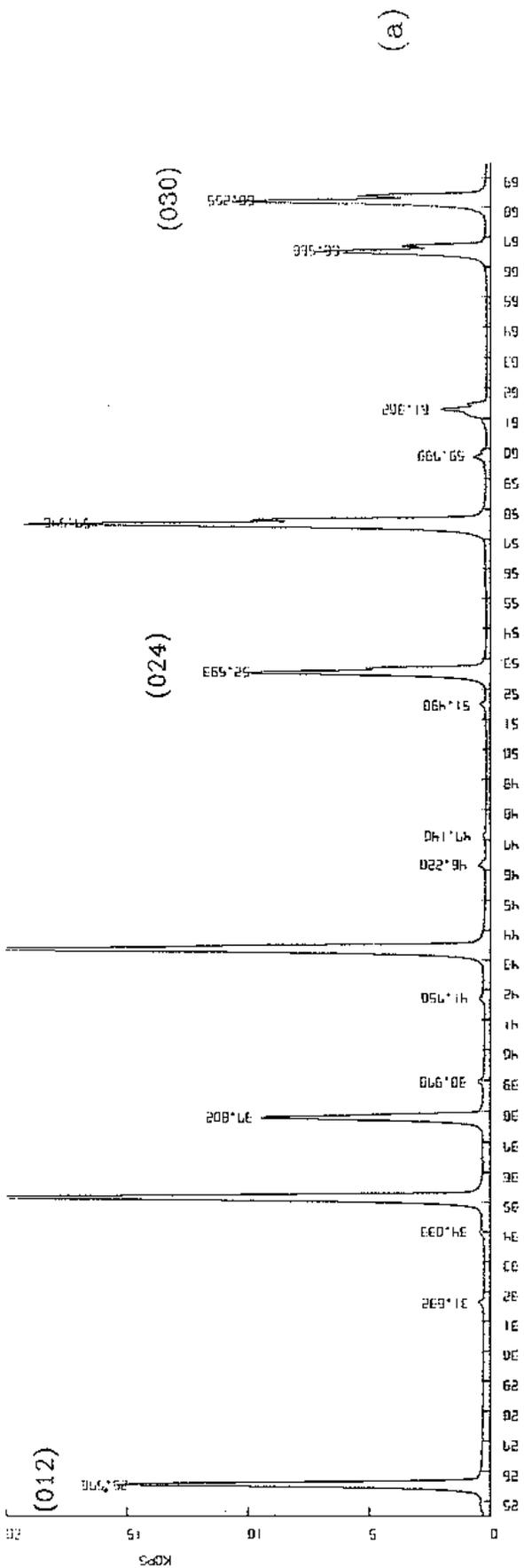
Figura 4.2a Espectro de difração de R-X de uma amostra padrão de alumina ( $Al_2O_3$ ) com tamanho de grão controlado ( $L = 1 \mu m$ ).

Figura 4.2b Curvas obtidas pelo ajuste da função 4.4 aos picos (012), (024) e (030). Os valores encontrados para os parâmetros de ajuste são:

(012):  $A_1 = 12000$ ,  $k = 100.0$ ,  $A_2 = 300$ ,  $\Delta = 0.064^\circ$ .

(024):  $A_1 = 9600$ ,  $k = 100.0$ ,  $A_2 = 250$ ,  $\Delta = 0.141^\circ$ .

(030):  $A_1 = 10200$ ,  $k = 100.0$ ,  $A_2 = 250$ ,  $\Delta = 0.193^\circ$ .



Para o germânio, o pico (220) é o único que tem a segunda ordem de difração permitida, pelo fator de estrutura ou pela simetria da rede do diamante. No entanto, os picos (220) de todas as amostras estão encobertos pelos picos do substrato, muito mais intensos, e isso ocorre de tal modo que a única maneira de separar os dois seria através de uma medida de difração com geometria assimétrica, à qual não temos acesso. Assim, fica inviável a aplicação de um método de análise que faça uso de mais de uma ordem de difração (como é o caso do método de Warren-Averbach).

Escolhendo os picos (111), (311) e (331) de cada amostra, utilizaremos a equação de Scherrer (seção II.2.2) para calcular o tamanho médio de grão nestas três direções a partir da largura a meia-altura de cada pico. Assim podemos obter ainda alguma informação a respeito da forma geométrica dos grãos em cada amostra.

#### IV.1 - CORREÇÃO DO BACKGROUND.

Observando os espectros dos filmes de  $\mu\text{-Ge}$  (figuras 4.1a-d), percebe-se que as linhas (111) têm suas bases distorcidas (provavelmente devido à formação de uma pequena quantidade de óxido de germânio). Também as linhas (311) possuem um background inclinado, devido à superposição da intensidade difratada pelo substrato.

Uma boa medida da largura a meia-altura para estes picos depende de uma estimativa correta para o nível de background. Para conseguir um resultado confiável, optou-se por ajustar aos dados

experimentais uma função composta por um pico simétrico mais um background, dando peso maior para os pontos que se encontram na região de BG, de maneira a possibilitar a separação completa da intensidade nestas duas componentes.

Isso foi feito com a ajuda de um programa que ajusta uma curva aos pontos experimentais através do método de mínimos quadrados<sup>6</sup>. A função escolhida para o ajuste é definida em termos de um conjunto de parâmetros independentes. O programa utiliza a função analítica, os dados experimentais e uma primeira estimativa dos valores dos parâmetros ajustáveis para determinar o valor de cada parâmetro tal que a concordância entre a curva de ajuste e os dados experimentais seja a melhor possível.

O perfil de linha gerado por uma distribuição de tamanhos de grão pode, em geral, ser aproximado por uma função de Cauchy (seção II.1.2 A). Assim, escolhemos como função de ajuste a função de Cauchy  $C(x)$  mais um background, dado por um polinômio quadrático:

$$I(x) = C(x) + BG(x) \quad (4.1)$$

$$C(x) = \frac{A_1}{1 + k(x-x_0)^2} \quad (4.2)$$

$$BG(x) = A_2 + A_3x + A_4x^2 \quad (4.3)$$

Como ilustração mostramos o resultado do ajuste para o pico (311) da amostra 4 (figura 4.3a). Os diagramas correspondentes para os 12 picos de R-X são apresentados no apêndice 2.

<sup>6</sup> Este procedimento será descrito com mais detalhes no apêndice 1.

Com os valores determinados para os parâmetros  $A_2$ ,  $A_3$  e  $A_4$ , o background pode ser subtraído ponto a ponto dos dados originais, e a intensidade resultante utilizada nos cálculos seguintes.

#### IV.2 - CORREÇÃO INSTRUMENTAL.

Conforme pode ser observado no espectro de difração da alumina (figura 4.2a) a função instrumental depende do ângulo de difração, devido à diferença entre os comprimentos de onda das componentes  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  da linha  $K\alpha$  do cobre.

Os picos dos filmes de  $\mu\text{-Ge}$  estão em posições  $2\theta$  diferentes, de modo que a função instrumental é diferente para cada um deles. O procedimento usual seria escolher o pico mais próximo da amostra padrão para ser a função instrumental correspondente, no caso, os picos identificados pelos índices (012), (024) e (030) na figura 4.2a. No entanto, optou-se por um procedimento diferente, que para este caso mostrou-se mais prático.

Supondo que o perfil de difração de uma amostra cristalina é bem aproximado por uma função de Cauchy ao quadrado [Jo1], utilizamos essa função para fitar os picos (012), (024) e (030) da alumina. Levando em conta as hipóteses da correção de Rachinger (seção II.1.2 C), escolhemos como função de ajuste a seguinte expressão:

$$I(x) = \frac{A_1}{[1 + kx^2]^2} + \frac{A_1/2}{[1 + k(x-\Delta)^2]^2} + A_2 \quad (4.4)$$

onde  $A_1$ ,  $A_2$  e  $k$  são parâmetros ajustáveis, e  $\Delta$  é igual à separação entre as linhas  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  calculada para os picos da alumina.

Na expressão 4.4, o primeiro termo corresponde à intensidade devido à componente  $\alpha_1$ , o segundo termo à intensidade da componente  $\alpha_2$  e o termo  $A_z$  ao background constante.

O ajuste desta expressão aos picos (012), (024) e (030) da alumina determina o parâmetro  $k$  para cada caso, com um resultado muito bom, como pode ser observado comparando-se o perfil experimental com as curvas ajustadas (figuras 4.2a e 4.2b).

É bastante conveniente utilizar como função instrumental a intensidade devido à componente  $\alpha_1$ , pois esta não depende do ângulo de difração, e é dada, a menos de um fator de escala, por:

$$g(x) = 1/(1 + 100x^2)^2 \quad (4.5)$$

onde o valor  $k = 100$  foi determinado pelo ajuste de 4.4 aos três picos da alumina ( $x$  medido em graus).

A escolha da função  $g(x)$  acima corresponde a fazer a correção de Rachinger aos dados da amostra padrão; para uma análise consistente deve-se aplicar a correção de Rachinger também aos picos  $h(x)$  das amostras de germânio.

Utilizando a função instrumental  $g(x)$  dada pela equação 4.5, e a intensidade  $h'(x)$  resultante das correções de background e Rachinger, foi feita a correção instrumental para os picos (111), (311) e (331) de cada filme de  $\mu\text{-Ge}$ .

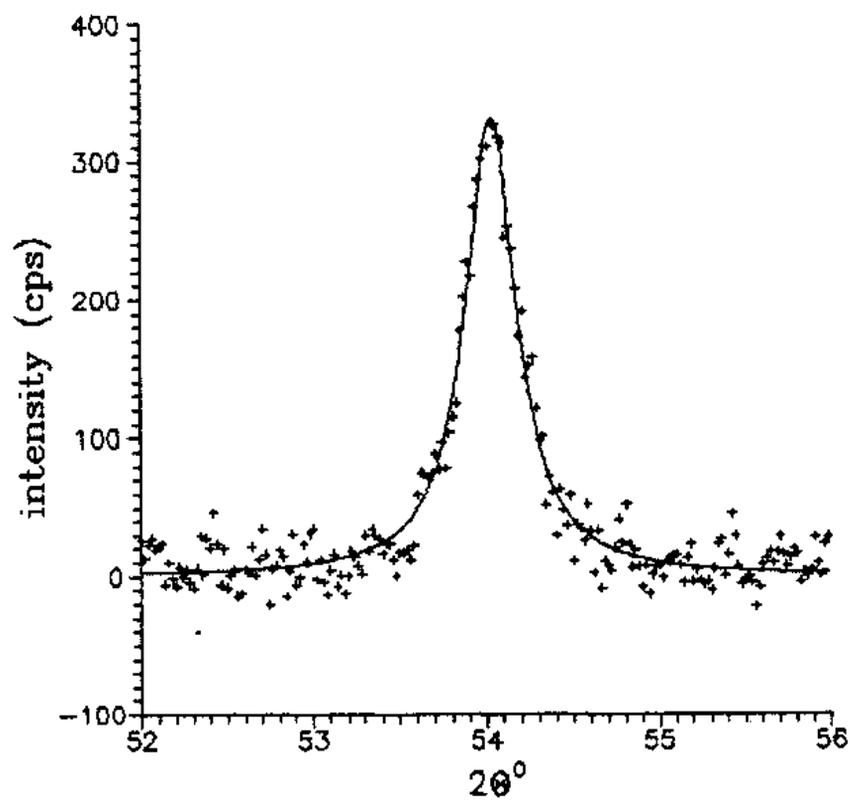
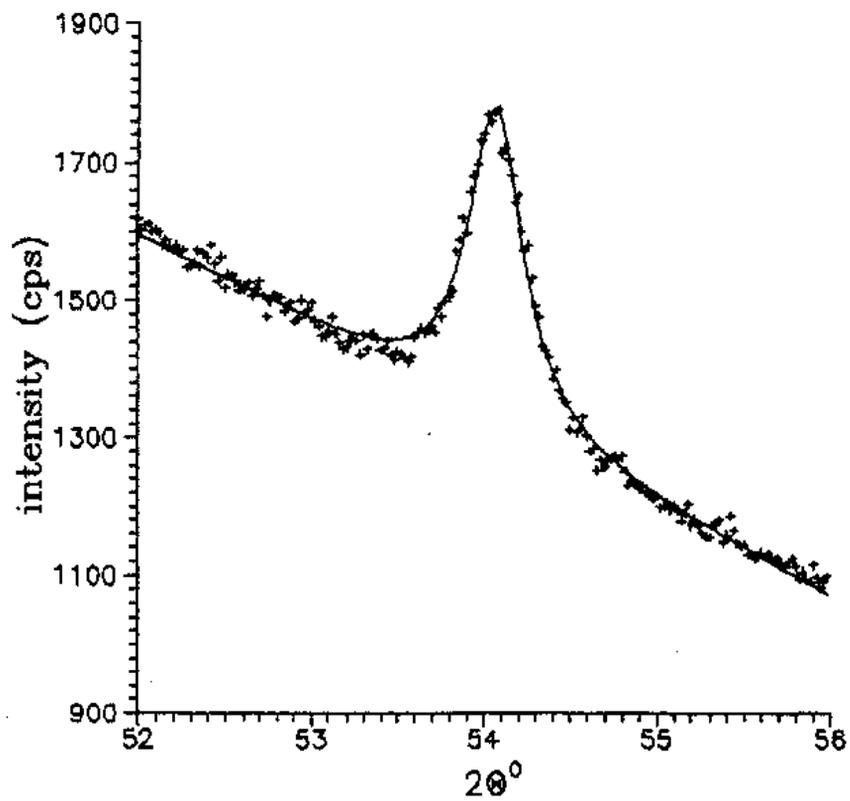
Após a correção instrumental, foi feito um novo ajuste de curvas, usando como função de ajuste a equação 4.2, para determinar com maior precisão a largura a meia-altura dos picos  $f(x)$ . Como ilustração, o resultado deste ajuste final para o pico (311) da amostra 4 é apresentado na figura 4.3b.

Figura 4.3a Para fazer a subtração do background, ajusta-se aos dados experimentais (pontos +) uma curva dada pela função 4.1 (linha sólida).

Figura 4.3b Após a subtração do background, correção do dubieto  $K_{\alpha 2}$  e correção instrumental, a intensidade resultante (pontos +) é usada para o cálculo do tamanho de grão. Para a determinação da largura a meia-altura, é feito um novo ajuste, utilizando a função 4.2 (linha sólida). O resultado é apresentado na tabela 4.1.

amostra 4

311



Os ajustes obtidos foram satisfatórios, como pode-se avaliar pelos gráficos correspondentes para os 12 picos de R-X (apêndice 2).

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores obtidos para a largura de cada pico e o tamanho de grão correspondente, calculado pela equação de Scherrer (eq. 2.8).

Tabela 4.1

		$\beta_{1/2}$ (°)	$\bar{L}_{hkl}$ (Å)
amostra 1	(111)	0.072	1187 (120)
	(311)	0.202	461 (46)
	(331)	0.346	299 (30)
amostra 2	(111)	0.450	189 (19)
	(311)	0.764	125 (13)
	(331)	0.914	121 (12)
amostra 3	(111)	0.250	342 (34)
	(311)	0.482	193 (19)
	(331)	0.838	156 (16)
amostra 4	(111)	0.186	459 (46)
	(311)	0.298	313 (31)
	(331)	0.454	228 (23)

Na tabela acima, os valores entre parênteses dão o erro de aproximadamente 10% estimado para o valor de  $\bar{L}$  calculado de acordo com este método [Jol].

De acordo com os resultados acima, a amostra 1 apresenta um grau de crescimento preferencial bastante acentuado, pois a dimensão média dos grãos na direção (111) é sensivelmente maior do que nas outras direções analisadas. Para a amostra 2 pode-se dizer que os grãos são aproximadamente esféricos.

Levando em conta o método de crescimento destas amostras, seria de se esperar a existência de textura nos filmes na direção (220), pois o crescimento preferencial dos cristalitos nesta direção seria induzido pelos planos do substrato. Não temos, entretanto, meios de comprovar esta suposição, já que a reflexão (220) dos filmes não pode ser medida.

Com os valores de  $\bar{L}_{hkl}$  obtidos pela análise de linha dos picos de R-X, é possível obter uma forma geométrica aproximada para os cristalitos. Os ângulos entre as direções [hkl] estudadas não permitem uma representação tridimensional exata:

$$(111) \wedge (311) = 29.5^\circ$$

$$(111) \wedge (331) = 22.0^\circ$$

$$(311) \wedge (331) = 25.9^\circ$$

Apesar disso, com os resultados obtidos podemos perceber, em todas as amostras, a existência de uma orientação preferencial de crescimento, normal aos planos (111).

A forma dos cristalitos é determinada pelas superfícies interfaciais com orientações que favoreçam a adesão dos átomos na fase de cristalização. Estas superfícies estão determinadas pelas direções com menor energia interfacial.

Para a estrutura cúbica tipo diamante, como é o caso do Ge, estas direções são (111) e (110) [Ch1, Ka1]. Assim, a deposição destes materiais geralmente mostra um alto grau de crescimento preferencial nestas orientações, já que os filmes são obrigados a crescer na direção normal ao substrato (isto é, os grãos que apresentam uma superfície com a orientação (111) paralela ao plano do substrato dominarão o processo de crescimento durante a deposição).

Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente, na geometria de backscattering, utilizando um espectrômetro duplo SPEX 1401 acoplado a uma fotomultiplicadora e um sistema eletrônico de contagem de fótons. Na figura 5.1 vemos um esquema da montagem experimental utilizada.

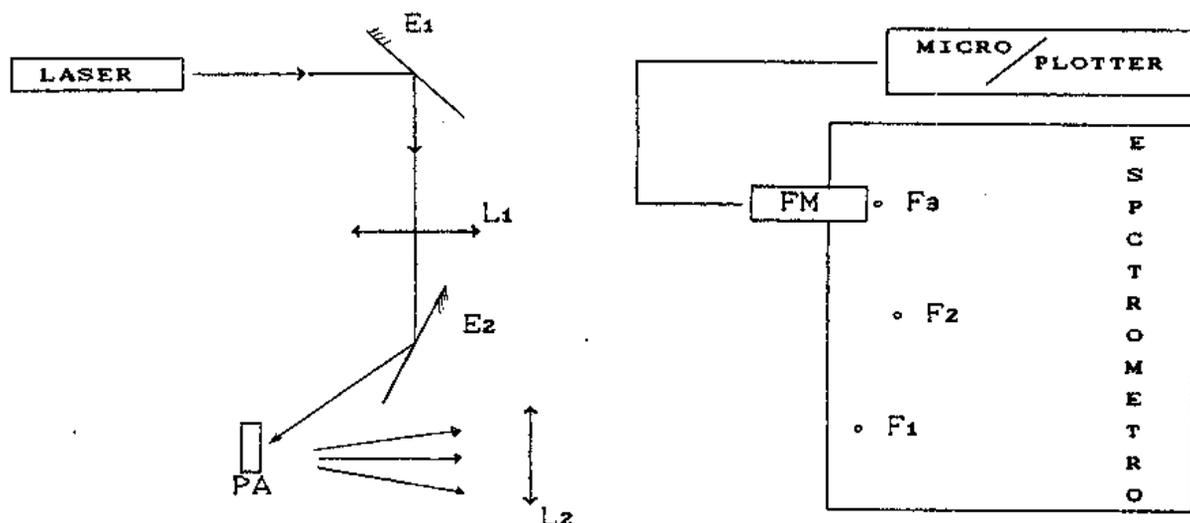


Figura 5.1 Esquema da montagem experimental para medida de espalhamento Raman.

$E_1, E_2$ : espelhos planos

$L_1$  : lente focalizadora do feixe de laser

$L_2$  : lente focalizadora da radiação espalhada

PA : porta amostras

$F_1, F_2, F_3$  : fendas verticais

FM : fotomultiplicadora ITT FW 130

Utilizamos a linha  $\lambda_L = 5145.36 \text{ \AA}$  de um laser de argônio operando com aproximadamente 200 mW de potência.

Os fótons espalhados pela amostra são focalizados na fenda de entrada do espectrômetro, e discriminados de acordo com a sua energia por uma rede de difração no interior do mesmo.

Os dados são armazenados contendo o número de contagens e a energia correspondente, ou melhor, a diferença  $\omega_i - \omega_s$ , onde  $\omega_i = 1/\lambda_i$ .

Pretendemos determinar o tamanho de grão cristalino de cada amostra a partir dos efeitos da microcristalinidade sobre a forma de linha, isto é, do deslocamento, alargamento e assimetria da linha com relação ao espectro de uma amostra cristalina.

Para uma boa determinação da posição do pico Raman, cada espectro de espalhamento inclui um espectro de referência. Em geral, utiliza-se como referência a linha mais próxima do espectro de emissão de uma lâmpada de neônio, cuja posição em energia é tabelada. Para o pico Raman do germânio, a posição do espectro de referência é dada por  $\omega_i - \omega_r = 236.90 \text{ cm}^{-1}$ . Todos os espectros experimentais possuem, então, um aspecto semelhante ao mostrado na figura 5.2.

Conforme foi mencionado na seção III.1, o espectro da lâmpada será útil também como medida da função resolução do espectrômetro,  $g(\omega)$ , a ser levada em conta na desconvolução da curva experimental.

Na figura 5.3 vemos os espectros de espalhamento da amostra padrão (c-Ge) e dos filmes ( $\mu\text{c-Ge}$ ) com as posições relativas já corrigidas pelo espectro de referência. Nesta figura, a linha pontilhada marca a posição  $\omega_0$  do pico Raman do germânio cristalino. Os picos das amostras de  $\mu\text{c-Ge}$  são colocados abaixo do pico da amostra cristalina para evidenciar o deslocamento, alargamento e assimetria destas linhas com relação ao pico de c-Ge obtido sob as mesmas condições experimentais.

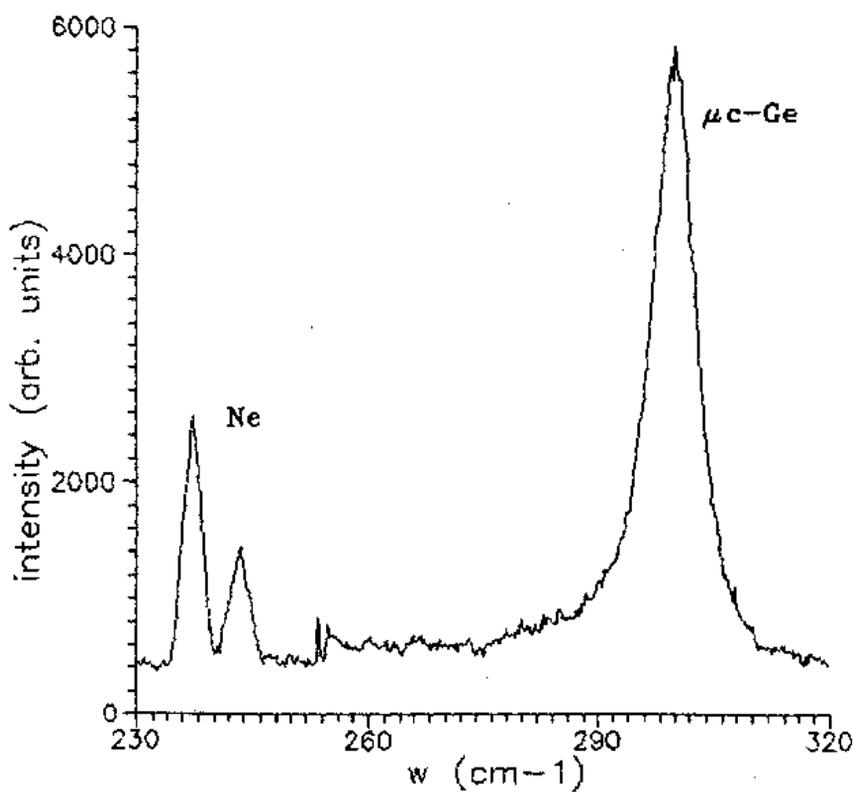


Figura 5.2 Diagrama experimental completo da amostra 3 ( $\mu\text{c-Ge}$ ). Entre 230 e 250  $\text{cm}^{-1}$  temos duas linhas de emissão da lâmpada; a linha em 236.90  $\text{cm}^{-1}$  é usada como referência na determinação da posição do pico Raman.

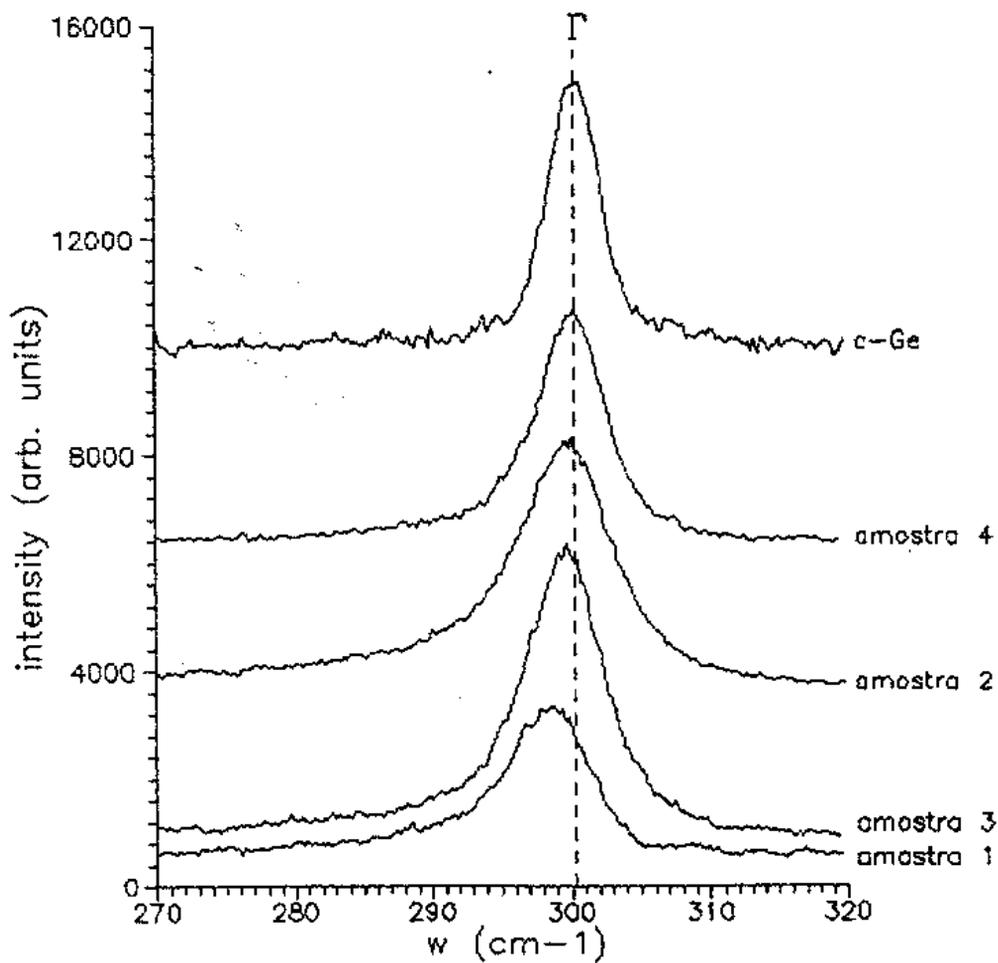


Figura 5.3 Espectros de espalhamento Raman dos filmes de  $\mu$ c-Ge e de uma amostra de germânio cristalino obtidos sob as mesmas condições experimentais, a temperatura ambiente.

Cada linha de emissão da lâmpada pode ser aproximada por uma função triangular, dada pela equação 3.1. O valor da largura,  $\gamma$ , é determinado pela abertura das fendas do espectrômetro, e portanto deve ser o mesmo para todos os espectros de referência, obtidos sob as mesmas condições experimentais.

Utilizando o programa de ajuste de curvas (apêndice 1) para os dados dos espectros de referência, determinou-se  $\bar{\gamma} = 2.50 \text{ cm}^{-1}$ , sendo que a largura encontrada foi aproximadamente a mesma para todos os picos de referência, com era de se esperar. Com esse ajuste determinou-se também os fatores de correção para a posição de cada pico Raman.

De acordo com a idéia proposta na seção III.2.1.A, é possível estimar o tamanho de grão de uma amostra de germânio microcristalino usando as equações 3.10 e 3.11 para fitar os dados experimentais, obtendo-se o valor do tamanho de grão  $L$  (um dos parâmetros ajustáveis) que melhor descreve o resultado experimental.

Porém, na equação 3.10, a relação de dispersão depende da temperatura, através do fator  $A$ . Determinando a posição  $\omega_0$  do pico Raman da amostra de c-Ge a temperatura ambiente, pode-se corrigir o valor de  $A$ , pois:

$$\omega_0 = A + B$$

$$B = 12.01 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{independente da temperatura})$$

Ajustando a função 3.3 aos dados experimentais da amostra de germânio cristalino encontramos:

$$A = 288.30 \text{ cm}^{-1} (\text{temperatura ambiente})$$

O resultado deste ajuste é apresentado na figura 5.4.

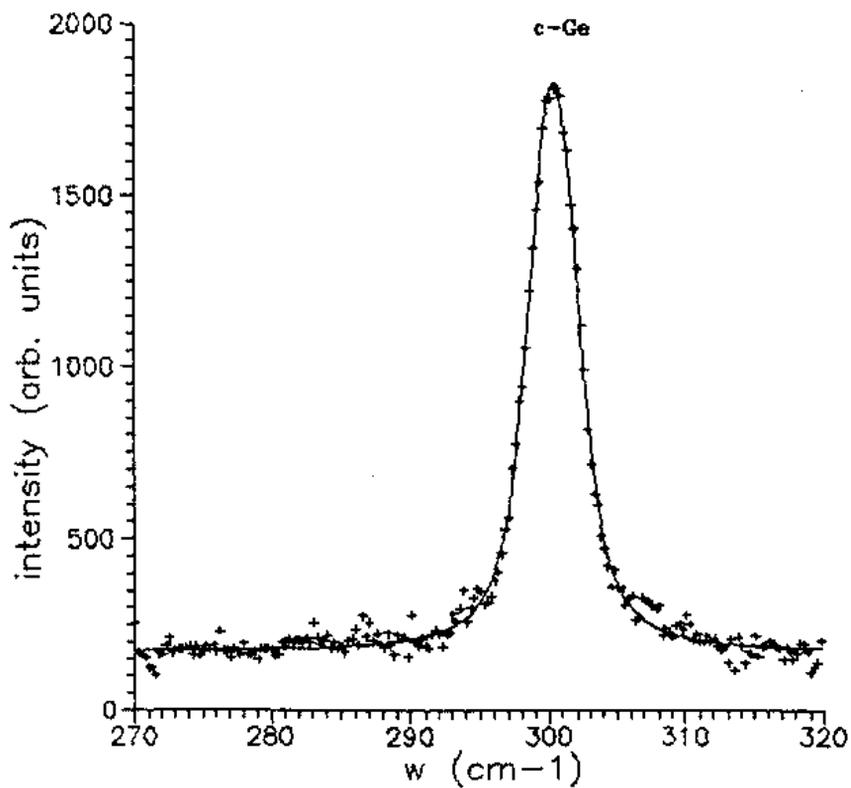


Figura 5.4 Espectro Raman da amostra de c-Ge (pontos +).

A linha sólida é dada pela equação 3.3, com  $\Gamma = 1.28 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_0 = 300.31 \text{ cm}^{-1}$  e  $\gamma = 2.69 \text{ cm}^{-1}$ .

Com os resultados acima, a equação 3.10 fica:

$$I_c(L, \omega) \propto \int_0^1 q^2 dq e^{-q^2 L^2 / 4a^2} C(\omega, q)$$

onde  $C(\omega, q)$  é dado pela equação 3.2 com

$$\omega \equiv A + B \cos(nq)$$

$$A = 288.30 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 12.01 \text{ cm}^{-1}$$

$$a = 5.66 \text{ \AA}$$

(5.1)

e a função de ajuste é dada pela equação 3.11:

$$I(\omega) = A_1 \frac{I_c(L, \omega)}{I_c(L, \omega_{\max})} + A_2 \quad (5.2)$$

onde os parâmetros de interesse são  $L$  e  $\Gamma$ .

A integral é calculada através do método de Simpson, e a posição de máximo,  $\omega_{\max}$ , precisa ser recalculada a cada iteração, pois depende dos parâmetros  $L$  e  $\Gamma$  (figura 3.5).

Os resultados deste ajuste para o espectro de cada amostra são apresentados na tabela 5.1.

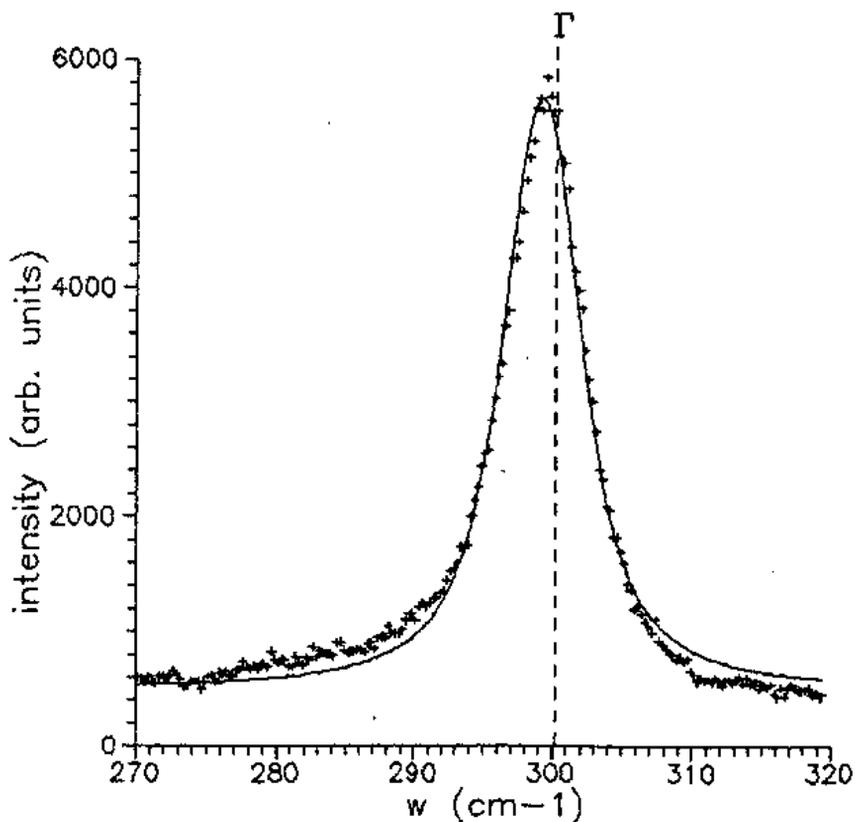


Figura 5.5 Resultado do ajuste da função 5.2 (linha sólida) aos dados da amostra 3 (pontos +). Os valores correspondentes dos parâmetros ajustáveis são dados na tabela 5.1.

Tabela 5.1

amos- tra	$L$ (Å)	$\Gamma$ (cm-1)	$A_1$ (a. u.)	$A_2$ (a. u.)	$\chi^2_{\min}$	$\gamma$ (cm-1)	$\omega_{\max}$ (cm-1)
1	62.4	1.84	2663	635	11.16	2.55	298.23
2	93.3	3.32	4354	404	34.83	2.49	299.14
3	99.5	2.52	5160	490	19.97	2.68	299.28
4	155.8	2.28	4176	395	11.30	2.55	299.86

A variável  $\chi^2$  é definida como uma medida da dispersão média dos dados em torno da curva de ajuste:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N\sigma_i^2} [y_i - y(x_i)]^2 \quad (5.3)$$

onde  $(x_i, y_i)$  são os pontos experimentais e  $y(x)$  é a função de ajuste.

Na tabela acima,  $\chi_{\min}^2$  é o valor mínimo da variável  $\chi^2$  obtido pelo ajuste da função 5.2 aos dados experimentais de cada amostra.

De acordo com a equação 5.3, a variável  $\chi^2$  mede não somente a diferença entre cada parâmetro ajustável e o seu valor ideal, mas também a diferença entre a forma escolhida para a função de ajuste e a função ideal, isto é, a função que melhor descreve o comportamento dos dados experimentais.

Na figura 5.5 nota-se que a flutuação estatística dos dados é pequena comparada com a diferença entre a curva ajustada e os dados na região de background. A maior contribuição para o valor de  $\chi_{\min}^2$  vem desta região.

A função escolhida parece não descrever bem a curva experimental na região de BG. Para esclarecer este fato ajustou-se a mesma função aos dados na região entre 295 e 320  $\text{cm}^{-1}$ .

A curva resultante deste novo ajuste para os dados da amostra 3 é apresentada na figura 5.6. Os valores resultantes deste ajuste para o pico Raman de cada amostra são apresentados na tabela 5.2.

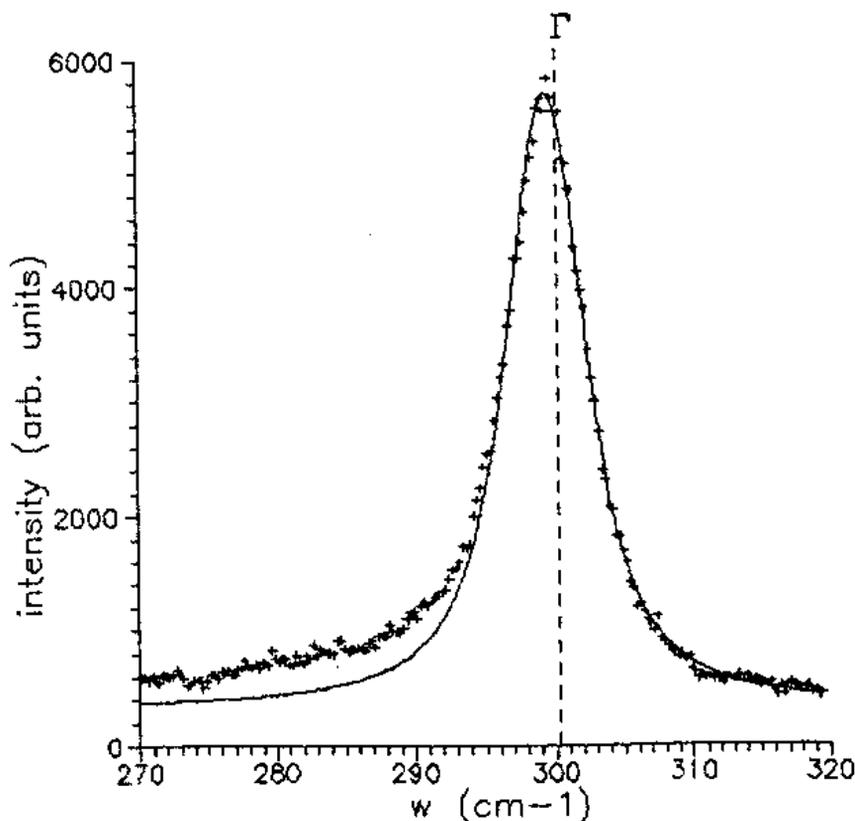


Figura 5.6 Resultado do ajuste da função 5.2 (linha sólida) aos dados da amostra 3 (pontos +) na região entre 295 e 320  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores correspondentes dos parâmetros ajustáveis são dados na tabela 5.2.

Tabela 5.2

amostra	$L_0$ (Å)	$\Gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$A_1$ (a. u.)	$A_2$ (a. u.)	$\chi^2_{\min}$	$\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{\max}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	68.6	1.82	2836	557	21.7	2.55	298.50
2	115.9	3.47	4658	187	82.6	2.49	299.51
3	111.8	2.65	5387	321	46.2	2.68	299.47
4	176.7	2.34	4292	299	23.0	2.55	299.95

Conforme pode-se observar na figura 5.6, a função 5.1 não descreve bem a assimetria dos dados experimentais. Para diminuir a diferença entre a função proposta pelo modelo de Richter e os dados experimentais, foi introduzida uma correção levando em conta o efeito resultante de uma distribuição de tamanhos de grão.

#### V.I - FORMA DE LINHA RAMAN PARA UMA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE GRÃO.

O modelo de Richter considera amostras formadas por grãos esféricos de diâmetro  $L$ , e a intensidade Raman resultante possui uma assimetria maior ou menor, de acordo com o valor de  $L$ .

A assimetria extra dos dados experimentais poderia, então, ser explicada pela existência de uma distribuição de tamanhos de grão, levando à superposição de curvas de Richter com diferentes assimetrias. A função distribuição de tamanhos não é conhecida, e muito provavelmente varia de um material para outro dependendo da maneira como este foi produzido. No entanto, é possível fazer uma estimativa do efeito da variação dos tamanhos de grão assumindo que a distribuição é gaussiana:

$$P(L) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-(L-\bar{L})^2/2\sigma^2\right]$$

A intensidade Raman resultante de uma distribuição de tamanhos seria dada por:

$$\bar{I}(\omega) = \int_0^{\infty} P(L) dL I_c(L, \omega) \quad (5.4)$$

com  $I_c(L, \omega)$  dada pela equação 5.1.

Calculando a integral 5.4, encontra-se:

$$\bar{I}(\omega) = \int_0^1 q^2 dq f(q)^{1/2} e^{-q^2 L^2 f(q)/4a^2} C(\omega, q) \quad (5.5)$$

$$f(q) \equiv \frac{1}{1 + \sigma^2 q^2 / 2a^2} \quad (5.6)$$

Para  $\sigma = 0$  equação 5.5 é igual à expressão 5.1, obtida pelo modelo de Richter. Na figura 5.7 mostramos uma comparação com a curva de Richter, onde se vê que a curva dada pela função 5.5 é mais assimétrica, sendo muito semelhante ao comportamento apresentado pelos dados experimentais.

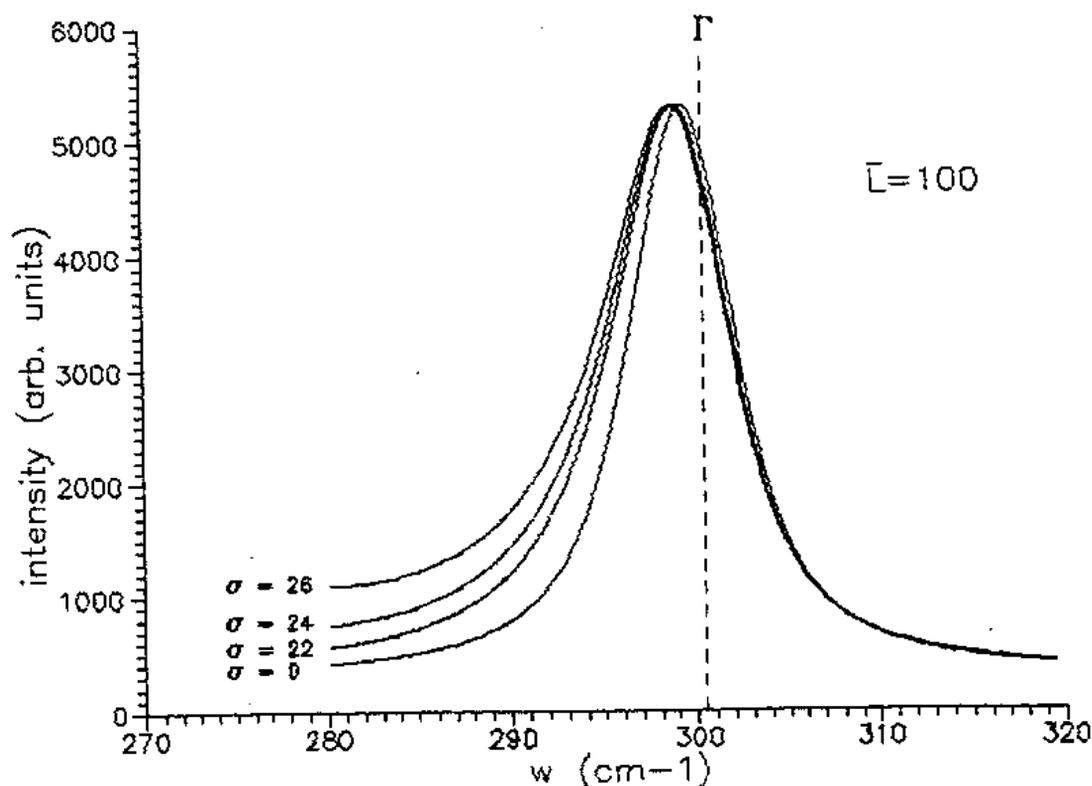


Figura 5.7 Comparação entre a intensidade Raman prevista pelo modelo de Richter para uma amostra de  $\mu\text{-Ge}$  com  $L = 100 \text{ \AA}$  ( $\sigma = 0$ ) e a curva prevista pela função 5.5 para vários valores de  $\sigma$ .

Isso pode ser confirmado fitando aos dados experimentais a função

$$I(\omega) = A_1 \bar{I}(\omega) / \bar{I}(\omega_{\max}) + A_2 \quad (5.7)$$

onde os parâmetros de interesse são  $\bar{L}$ ,  $\Gamma$  e  $\sigma$ .

O ajuste da equação 5.7 aos dados das quatro amostras pode ser comparado com os resultados anteriores pelos valores apresentados na tabela 5.3, ou pelas figuras correspondentes.

Na figura 5.8 mostra-se o resultado deste último ajuste aos dados da amostra 3.

Os gráficos correspondentes às figuras 5.5, 5.6 e 5.8, para as amostras 1, 2 e 4 apresentam exatamente o mesmo comportamento, e são apresentados no apêndice 3.

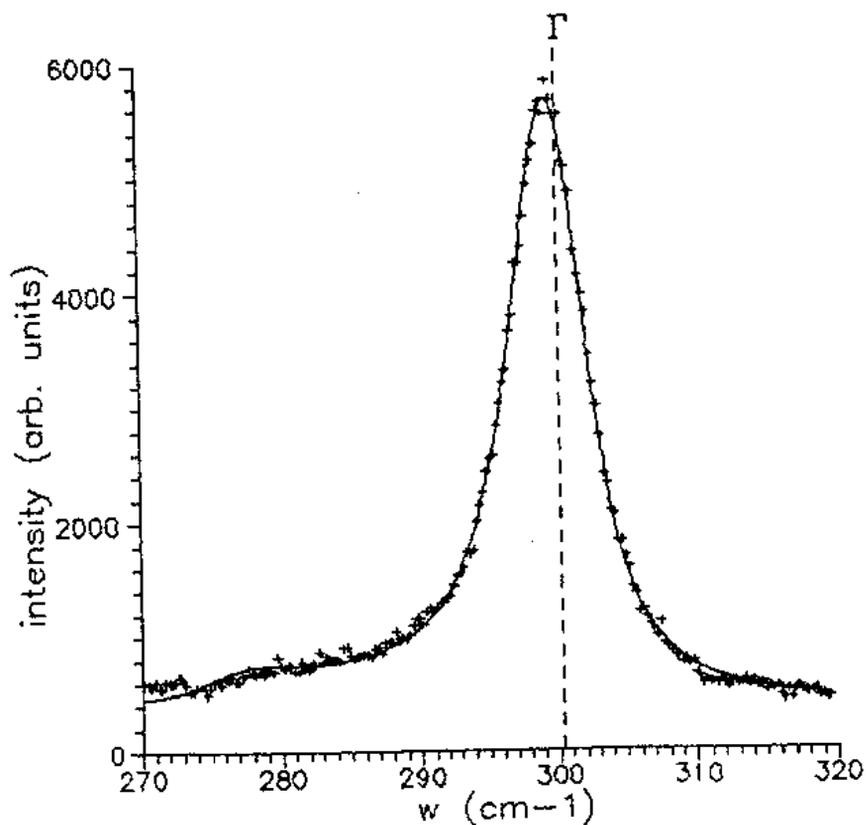


Figura 5.8 Resultado do ajuste da função 5.7 (linha sólida) aos dados da amostra 3.

Tabela 5.3

amostra	$\bar{L}$ (Å)	$\sigma$ (Å)	$\Gamma$ (cm <sup>-1</sup> )	$A_1$ (a. u.)	$A_2$ (a. u.)	$\chi^2_{\min}$	$\gamma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_{\max}$ (cm <sup>-1</sup> )
1	99	22	1.68	2800	562	2.82	2.55	298.66
2	187	46	3.38	4603	187	2.48	2.49	299.56
3	172	41	2.48	5337	338	2.55	2.68	299.55
4	278	64	2.29	4267	302	4.31	2.55	299.97

## VI - RESULTADOS.

Os resultados obtidos pela análise de linha dos picos de difração de raios-x podem ser resumidos em duas hipóteses a respeito da forma e dimensão dos microcristais:

- Existência de textura na direção [220], conforme mostrado na figura 6.1.
- Orientação preferencial de crescimento na direção [111], conforme mostrado na figura 6.2.

Com base em resultados experimentais encontrados na literatura a respeito de crescimento de cristais com a estrutura do diamante [Ch1,Ka1], acreditamos que os grãos que apresentam uma superfície com orientação [111] ou [110] paralela ao plano do substrato dominam no processo de crescimento, e apresentam, ao fim da deposição, a forma alongada representada na figura 6.2.

Quanto à análise da linha Raman, a partir da comparação entre os valores de  $\chi^2_{\min}$  nas tabelas 5.1 e 5.3 fica evidente que a função  $\tilde{I}(\omega)$  que leva em conta uma distribuição gaussiana de tamanhos de grão é mais apropriada para descrever o comportamento dos dados experimentais, para todas as amostras.

A concordância entre a função proposta e os dados foi muito boa, como pode ser observado na figura 5.8 e nas figuras correspondentes para as outras amostras (apêndice 3).

Por outro lado, a determinação do tamanho de grão feita a partir da forma de linha Raman baseou-se na hipótese de grãos esféricos, o que não foi confirmado pelos dados de R-X disponíveis (tabela 4.1).

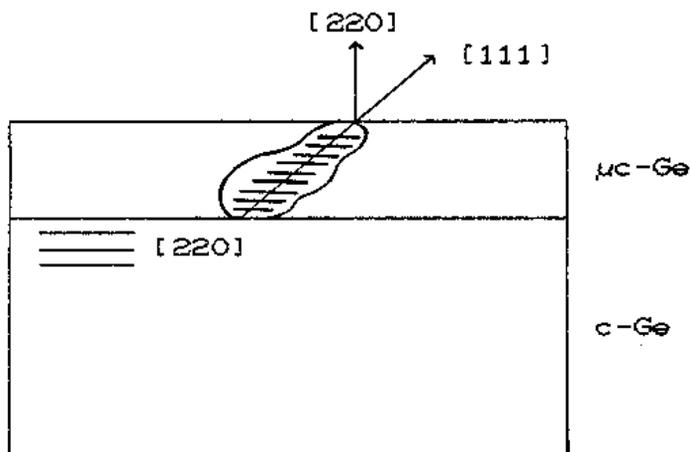


Figura 6.1 Representação esquemática da orientação e forma dos grãos cristalinos no filme. No caso de textura, os planos [220] do filme crescem paralelos ao plano do substrato. Além disso, os grãos apresentam crescimento acentuado na direção [111].

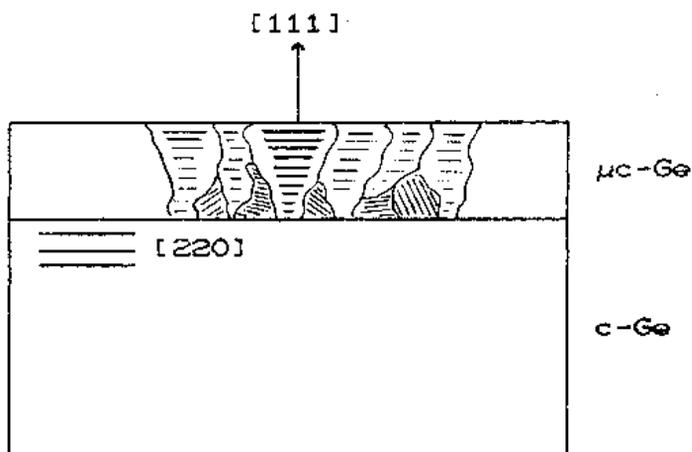


Figura 6.2 Representação esquemática da predominância, durante o crescimento, de grãos com a orientação [111] paralela à superfície do substrato, no caso de orientação preferencial de crescimento.

Apesar disso, a boa concordância entre a função proposta e os dados Raman indica que, ao se levar em consideração a distribuição de tamanhos de grão, a hipótese de grãos esféricos pode ser entendida como uma aproximação grosseira da forma geométrica média dos microcristais.

Observando a tabela 6.1 nota-se que para as amostras em que a aproximação de grãos esféricos é mais correta (amostras 2 e 3) os valores obtidos por R-X concordam razoavelmente com o valor obtido por Raman, dentro da margem de confiança que cada um dos métodos permite. Esta comparação é facilitada colocando-se todos os resultados em um gráfico (figura 6.3).

Tabela 6.1

		$\bar{L}$ R-X (Å)	$\bar{L}$ Raman (Å)
amostra 1	(111)	1187 (119)	89 (22)
	(311)	461 (46)	
	(331)	299 (30)	
amostra 2	(111)	189 (19)	187 (46)
	(311)	125 (13)	
	(331)	121 (12)	
amostra 3	(111)	342 (34)	172 (41)
	(311)	193 (19)	
	(331)	156 (16)	
amostra 4	(111)	459 (46)	278 (64)
	(311)	313 (31)	
	(331)	228 (23)	

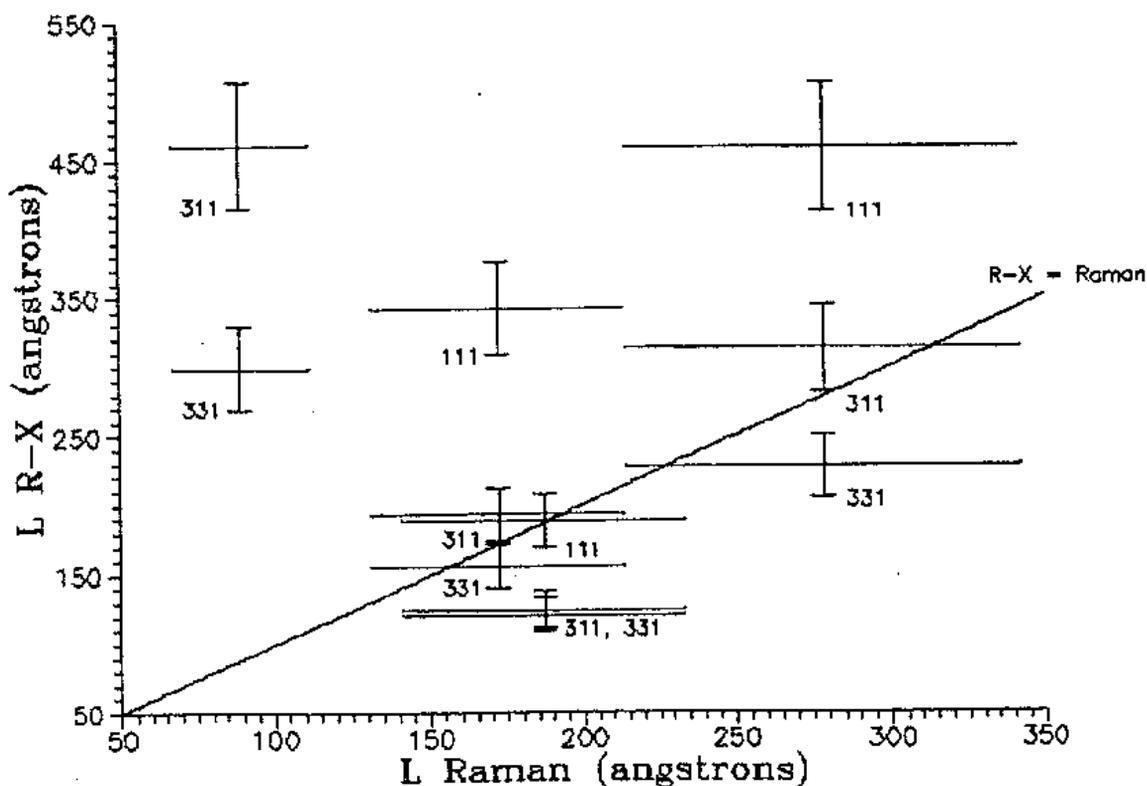


Figura 6.3 Comparação entre os valores de tamanho médio de grão obtidos pelo método proposto (ajuste de curvas Raman tendo  $\bar{L}$  como um parâmetro ajustável), e os valores obtidos pela técnica usual de R-X para as direções (111), (311) e (331) para cada amostra.

As barras verticais representam o erro estimado para os cálculos de R-X e as barras horizontais representam o desvio padrão  $\sigma$  obtido pelo ajuste da função proposta (eq. 5.5).

## VII - CONCLUSÕES

Uma análise cuidadosa da largura de linha de difração de raios-x proporcionou dados dimensionais dos grãos cristalinos nos filmes de Ge. Os valores de tamanho de grão obtidos a partir da análise da linha Raman foram comparados com estas informações, com o intuito de definir os casos em que podemos esperar uma concordância entre ambos.

A análise das linhas de R-X mostrou que em alguns casos os filmes de Ge apresentam grãos sensivelmente assimétricos.

Através da análise das linhas Raman mostramos que a função  $\bar{I}(\omega)$ , baseada na hipótese de grãos esféricos e na existência de uma distribuição gaussiana de tamanhos de grão, foi capaz de reproduzir bastante bem os espectros experimentais, com basicamente três parâmetros ajustáveis:  $\bar{L}$ ,  $\sigma$  e  $\Gamma$ .

O fato de termos um ajuste muito bom aos dados de espalhamento Raman, com uma função baseada na hipótese de grãos esféricos, mesmo nos casos em que sabe-se que os grãos são muito assimétricos (como é o caso da amostra 1 - ver tabela 4.1 para os resultados de raios-x, e apêndice 3 para os resultados de Raman), leva a um aparente paradoxo.

Reavaliando o modelo utilizado para descrever o confinamento dos fônons no microcristal (modelo de Richter) vemos que a existência de pequenas regiões cristalinas interligadas por regiões amorfas, e a sua influência sobre a forma de linha Raman, estão levadas em conta através de uma atenuação na amplitude da função de onda dos fônons. Essa atenuação, imposta através da

função  $e^{-r^2/2\sigma^2}$  com  $\sigma = L/4\pi$ , é a única conexão entre a forma e dimensão dos grãos cristalinos e a expressão obtida para a forma de linha Raman. Com os resultados obtidos, conclui-se que a expressão  $\bar{I}(\omega)$  descreve perfeitamente a forma de linha experimental, porém o parâmetro  $\bar{L}$ , que é um parâmetro "dependente do modelo", só pode ser interpretado como a dimensão média dos cristalitos quando estes não estão muito fora da aproximação de grãos esféricos. Nestes casos (amostras 2 e 3), o valor  $\bar{L}$  obtido pelo ajuste de curvas Raman está em boa concordância com os valores  $\bar{L}_{hkl}$  calculados pela técnica de raios-x, dentro da precisão que cada uma das técnicas permite.

Para um caso geral, considera-se uma função  $y(x)$  com  $n$  parâmetros independentes  $a_j$ , que não é necessariamente linear em seu parâmetros, isto é, não pode ser separada em uma soma do tipo

$$y(x) = \sum_{j=1}^n a_j f_j(x)$$

Pode-se definir como medida da precisão do ajuste de  $y(x)$  ao conjunto de  $N$  pontos experimentais  $(x_i, y_i)$  uma variável dada por

$$\chi^2 \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 1/\alpha_i^2 [y_i - y(x_i)]^2 \quad (A.1)$$

onde  $\alpha_i$  é o erro atribuído ao valor  $y_i$ .

Quanto menor o valor da variável  $\chi^2$ , melhor a concordância entre a curva  $y(x)$  e os pontos  $(x_i, y_i)$ , na média sobre todos os pontos. O valor de  $\chi^2$  é afetado basicamente por três fatores:

- (1) flutuação estatística dos pontos  $(x_i, y_i)$  em torno do seu valor esperado.
- (2) diferença entre cada parâmetro  $a_j$  e o seu valor ideal.
- (3) diferença entre a função de ajuste  $y(x)$  e a função ideal, isto é, aquela que melhor descreve o comportamento dos dados experimentais.

Com relação à contribuição do fator (1) nada pode ser feito a não ser repetir o experimento.

O valor ideal de cada parâmetro  $a_j$  pode ser encontrado através do método de mínimos quadrados, minimizando a contribuição do fator (2).

Com relação ao fator (3), o valor de  $\chi^2$  pode ser calculado para várias funções  $y(x)$ , e comparado para determinar a forma funcional mais provável.

#### MÉTODO DE MÍNIMOS QUADRADOS.

Dada uma função  $y(x)$ , os valores dos parâmetros  $a_j$  são obtidos minimizando  $\chi^2$  com respeito a cada um dos parâmetros simultaneamente.

$\chi^2$  é considerado uma função contínua dos  $n$  parâmetros  $a_j$ , descrevendo uma hipersuperfície num espaço  $n$ -dimensional. Podem haver mínimos locais, por isso o método de busca deve ser repetido partindo de vários pontos diferentes no espaço  $a_j$ . Em geral os mínimos locais equivalem a parâmetros  $a_j$  que não produzem a curva esperada, podendo ser descartados diretamente pela evidência visual.

Uma maneira de encontrar o mínimo de  $\chi^2$  é calcular esta variável para vários pontos no espaço dos parâmetros  $a_j$ , comparando-se os resultados. Esta busca converge rapidamente se a direção de movimento no espaço  $a_j$  é paralela a um vetor que aponta na direção do mínimo. No método do gradiente, todos os parâmetros  $a_j$  são incrementados com pequenos passos  $\delta a_j$  tais que a direção resultante do movimento é paralela ao gradiente de  $\chi^2$ :

$$\delta a_j \propto \frac{\partial \chi^2}{\partial a_j} \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (\text{A.2})$$

Este método é eficiente pois se aproxima rapidamente do mínimo de  $\chi^2$  mesmo partindo de pontos distantes no espaço  $a_j$ , porém não é muito eficiente na vizinhança do mínimo, pois não

controla o tamanho dos passos utilizados.

Outro método de busca seria procurar uma solução analítica que descreva a hipersuperfície de  $\chi^2$ , e usando esta função localizar o mínimo diretamente. A vantagem em relação ao método do gradiente é que a função analítica define seu próprio passo  $\delta a_j$ , evitando o problema de se escolher o tamanho do passo para melhorar a velocidade de computação e a precisão do resultado.

A função  $y(x)$  pode ser expandida em série de Taylor nos parâmetros  $a_j$ . Fazendo-se essa expansão até primeira ordem, o resultado é uma função linear nos incrementos  $\delta a_j$ :

$$y(x) \cong y_0(x) + \sum_{j=1}^n \left[ \frac{\partial y_0(x)}{\partial a_j} \delta a_j \right]$$

O ponto inicial  $y_0(x)$  é dado pela função  $y(x)$  calculada para os valores iniciais dos parâmetros.

De acordo com a definição de  $\chi^2$  temos:

$$\chi^2 \cong \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 1/\sigma_i^2 \left\{ y_i - y_0(x_i) - \sum_j \frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_j} \delta a_j \right\}^2$$

Procurando os incrementos  $\delta a_j$  tais que  $\frac{\partial \chi^2}{\partial (\delta a_j)} = 0$  chega-se à relação A. 3:

$$\beta_k - \sum_{j=1}^n \delta a_j \alpha_{jk} = 0 \quad (\text{A. 3})$$

$$\beta_k \equiv \sum_{i=1}^N 1/\sigma_i^2 \left[ y_i - y_0(x_i) \right] \frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_k} = - \frac{1}{2} \frac{\partial \chi_0^2}{\partial a_k} \quad (\text{A. 4})$$

$$\alpha_{jk} \equiv \sum_{i=1}^N 1/\sigma_i^2 \frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_j} \frac{\partial y_0(x_i)}{\partial a_k} \cong \frac{1}{2} \frac{\partial \chi_0^2}{\partial a_j \partial a_k} \quad (\text{A. 5})$$

De acordo com a equação A.3, o vetor de incrementos  $\delta\vec{a}$  é a solução de uma equação matricial:

$$\boxed{\vec{\beta} = \delta\vec{a} \underset{\sim}{\alpha}} \quad (\text{A.6})$$

com o vetor  $\vec{\beta}$  e a matriz  $\underset{\sim}{\alpha}$  definidos pelas equações A.4 e A.5.

Se  $a_j$  e  $a_k$  são parâmetros independentes, isto é, se a variação de  $\chi^2$  com relação a cada parâmetro é independente dos outros parâmetros, então o vetor dos incrementos  $\delta\vec{a}$  é aproximadamente paralelo à direção do gradiente de  $\chi^2$ , e o tamanho dos passos é controlado pelo valor dos elementos diagonais de  $\underset{\sim}{\alpha}$ .

Convergência. O método de cálculo dos incrementos  $\delta a_j$  descrito acima, que chamaremos de 'método analítico', converge rapidamente se partimos de pontos na vizinhança do mínimo de  $\chi^2$ , mas não é útil se partimos de regiões onde a hipersuperfície de  $\chi^2$  não pode ser aproximada por uma parábola.

Em contraste, o método do gradiente é útil para se aproximar rapidamente do mínimo partindo de pontos distantes.

Pode-se criar um algoritmo que combina os dois métodos introduzindo um fator  $\lambda$  tal que, no começo do ajuste, o método comporta-se como o método do gradiente, e conforme  $\chi^2$  diminui este fator  $\lambda$  é diminuído, até que para  $\lambda$  muito pequeno o algoritmo comporta-se como o método analítico.

Esse comportamento é conseguido definindo-se uma matriz  $\underset{\sim}{\alpha}^*$  dada por

$$\alpha_{ij}^* = \begin{cases} \alpha_{jk} (1 + \lambda) & \text{para } j = k \\ \alpha_{jk} & \text{para } j \neq k \end{cases}$$

e utilizando-se a equação

$$\vec{\beta} = \delta \vec{a} \underset{\sim}{\alpha}^*$$

(A.7)

no lugar de A.6 para calcular os incrementos  $\delta a_j$ .

O ajuste dos parâmetros  $a_j$  é feito iterativamente, através do seguinte procedimento:

- 1) Calcula-se  $\chi^2$  para um ponto inicial  $(a_1, a_2, \dots, a_n)$ .
- 2) Considera-se  $\lambda = 0.01$ .
- 3) Calcula-se  $\delta \vec{a}$  através de A.7
- 4) Se  $\chi^2(\vec{a} + \delta \vec{a}) > \chi^2(\vec{a})$ , aumenta-se  $\lambda$  e retorna-se ao passo (3) até que  $\chi^2$  diminua.
- 5) Se  $\chi^2(\vec{a} + \delta \vec{a}) < \chi^2(\vec{a})$ , diminui-se  $\lambda$ , considera-se que  $\vec{a}' = \vec{a} + \delta \vec{a}$  é o novo ponto de partida e retorna-se ao passo (3), até que  $\chi^2$  tenha convergido para o seu valor de mínimo com a precisão desejada.

O procedimento descrito acima, implementado para fortran, é encontrado na referência [Be2], e denominado subrotina CURFIT. Nesta referência encontra-se também uma rotina de inversão de matrizes, MATINV, utilizada para a resolução da equação A.7 para os incrementos  $\delta \vec{a}$ .

Um esquema do programa de ajuste é mostrado na figura A.1.

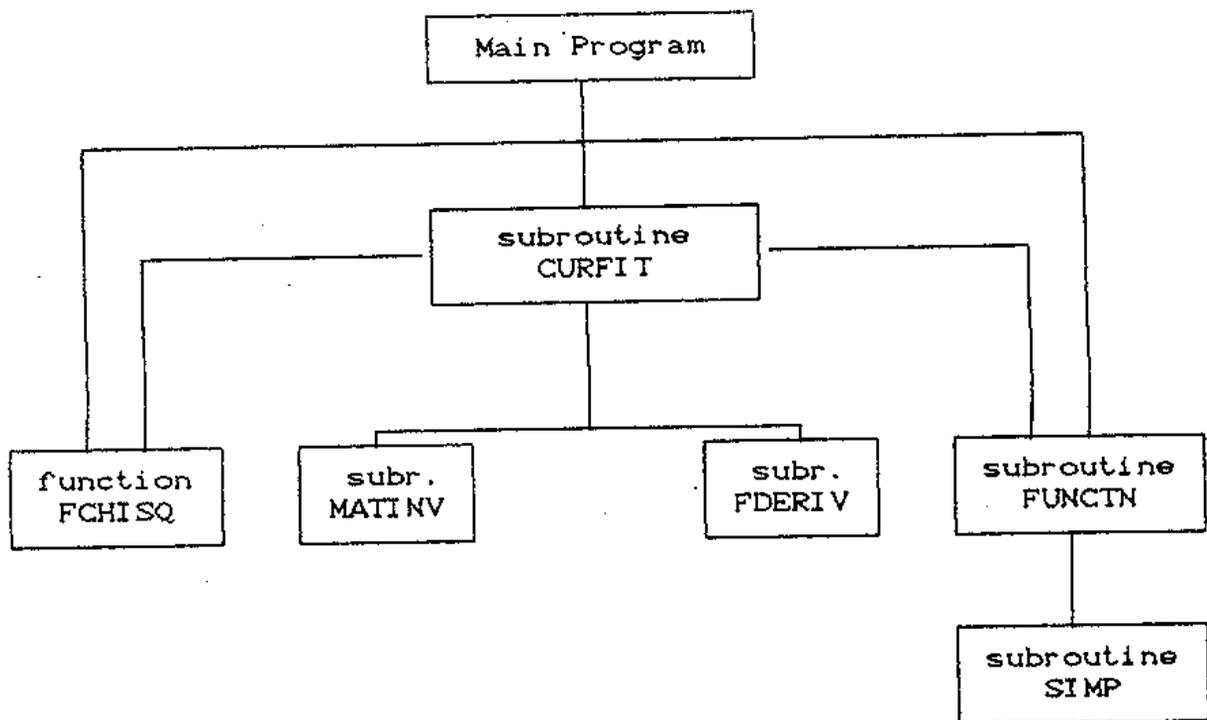


Figura A.1 Diagrama de fluxo do programa de ajuste de curvas.

A subrotina CURFIT calcula os parâmetros ajustáveis na direção do mínimo de  $\chi^2$ , sempre que requerido pelo programa principal. O valor de  $\chi^2$  é calculado pelo subprograma FCHISQ.

A função  $y(x)$  é fornecida pela subrotina FUNCTN, que faz uso da subrotina SIMP para calcular a integral 5.1.

A subrotina FDERIV calcula numericamente as derivadas de  $y(x)$  com relação a cada parâmetro ajustável.

O programa principal, além de controlar a entrada e a saída de dados, compara o valor atual de  $\chi^2$  com o valor obtido na iteração anterior para decidir se é necessária uma nova iteração ou não. Se o novo valor de  $\chi^2$  difere por menos de 0.1 % do valor anterior, considera-se que  $\chi^2$  convergiu e a busca é encerrada, tendo como resultado os parâmetros ajustados e o valor mínimo de  $\chi^2$ .

APÊNDICE 2 - RESULTADOS DA ANÁLISE DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE R-X  
PARA OS PICOS (111), (311) E (331) DE CADA AMOSTRA.

No capítulo IV descrevemos a metodologia empregada para determinar a largura do perfil puro de difração  $f(x)$  a partir dos dados experimentais,  $h(x)$ .

Em linhas gerais, essa metodologia divide-se em

A.) Correção do BG.

Para cada pico experimental é feito um ajuste de curvas utilizando uma função simétrica mais um background contínuo, dando maior peso aos dados na região de BG, para determinar a função background a ser subtraída ponto a ponto dos dados experimentais.

A função de ajuste escolhida é dada pelas equações 4.1, 4.2 e 4.3. O resultado deste ajuste para os picos (111), (311) e (331) de cada amostra é apresentado neste apêndice, nas figuras que se seguem.

B.) Correção instrumental.

Após a subtração do background a intensidade  $h(x)$  resultante pode ser usada nos cálculos seguintes. É conveniente aplicar-se a correção de Rachinger aos dados  $h(x)$  e  $g(x)$ , ficando apenas com a intensidade devido à componente  $K\alpha_1$  do feixe incidente, pois com isso a função instrumental torna-se simétrica e invariante para os diferentes valores de  $2\theta$ .

Os dados  $h'(x)$  resultantes da subtração do background e correção de Rachinger são então corrigidos quanto ao alargamento instrumental, utilizando-se a função  $g(x)$  dada pela equação 4.5.

Obtém-se, então, a curva pura de difração,  $f(x)$ .

Para determinar a largura a meia-altura de  $f(x)$ , ajusta-se aos dados uma curva dada pela equação 4.2.

O resultado deste último ajuste para os picos (111), (311) e (331) de cada amostra é apresentado neste apêndice nas figuras que se seguem.

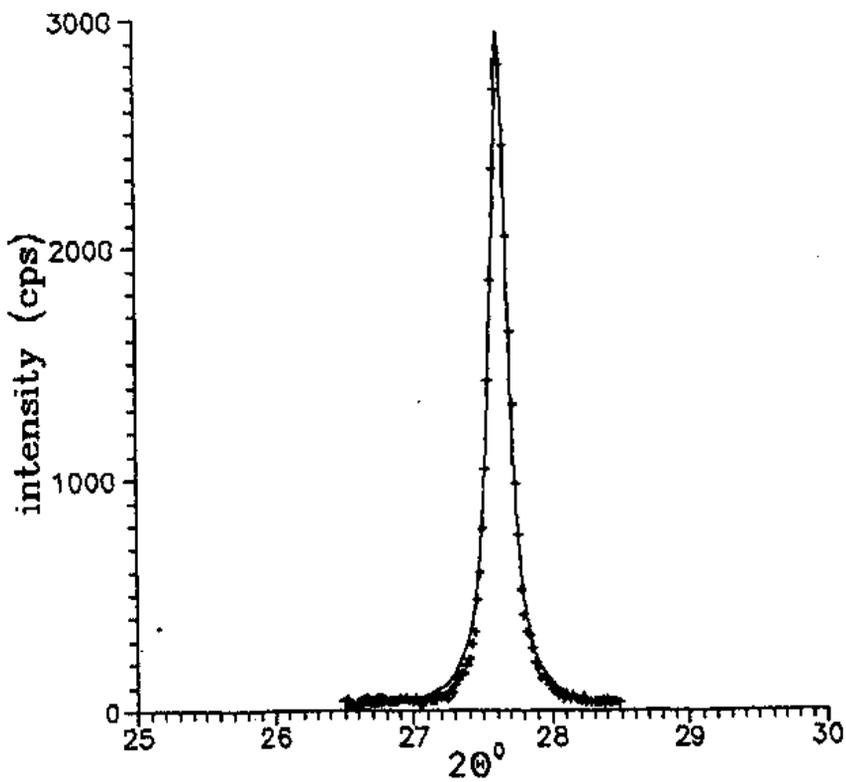
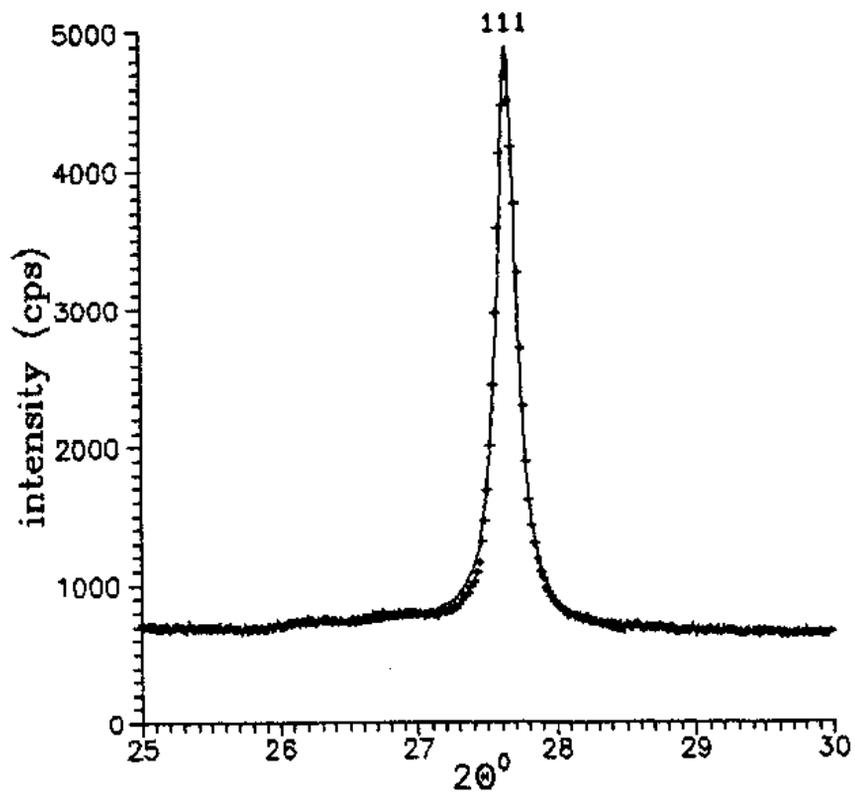
Figuras A seguir apresentamos, para os picos (111), (311) e

(331) de cada amostra, um par de figuras, onde temos:

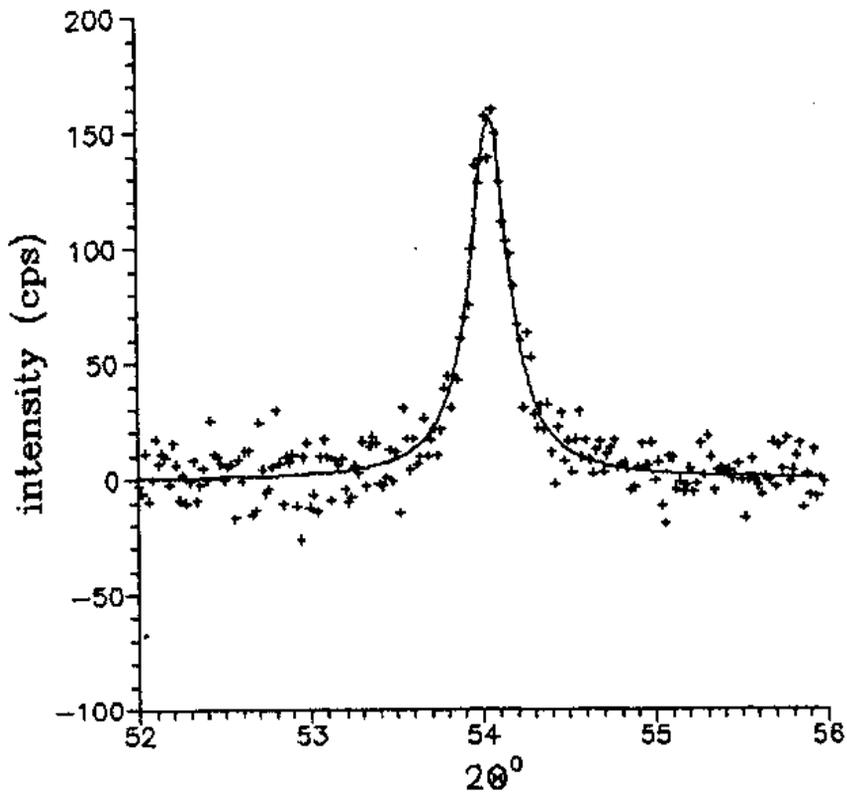
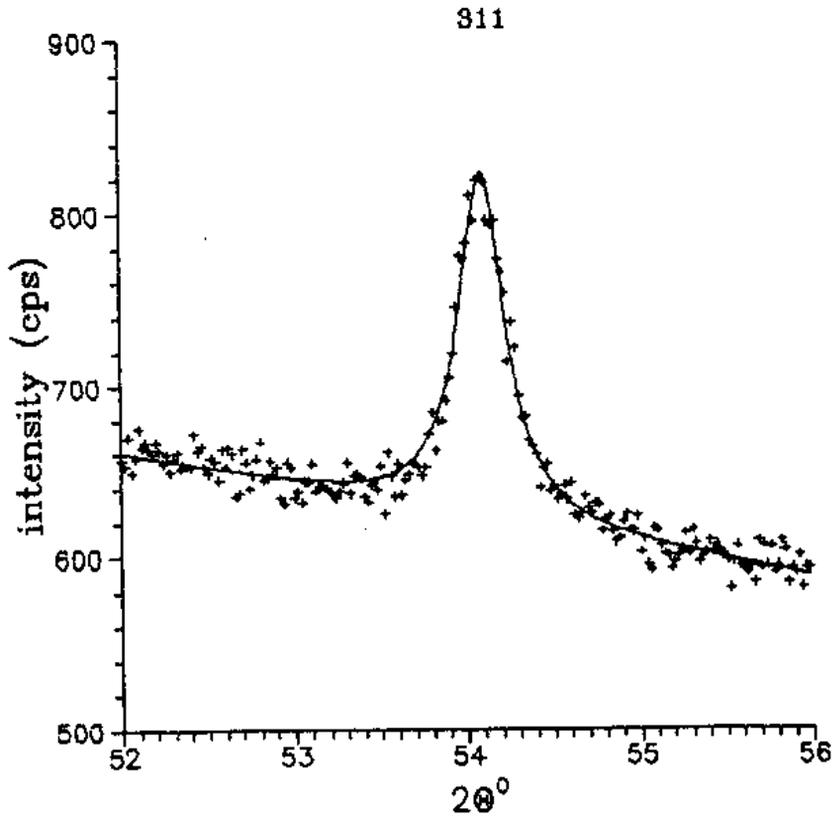
acima: resultado do ajuste da função 4.1 (linha sólida) aos dados experimentais (pontos +). Este ajuste é utilizado para a determinação do background a ser subtraído dos dados experimentais.

abaixo: resultado do ajuste da função 4.2 (linha sólida) aos dados após a subtração do background, correção de Rachinger e correção instrumental (pontos +). Este ajuste é utilizado para determinar a largura a meia-altura dos picos  $f(x)$ . Os valores resultantes e o tamanho de grão correspondente são apresentados na tabela 4.1.

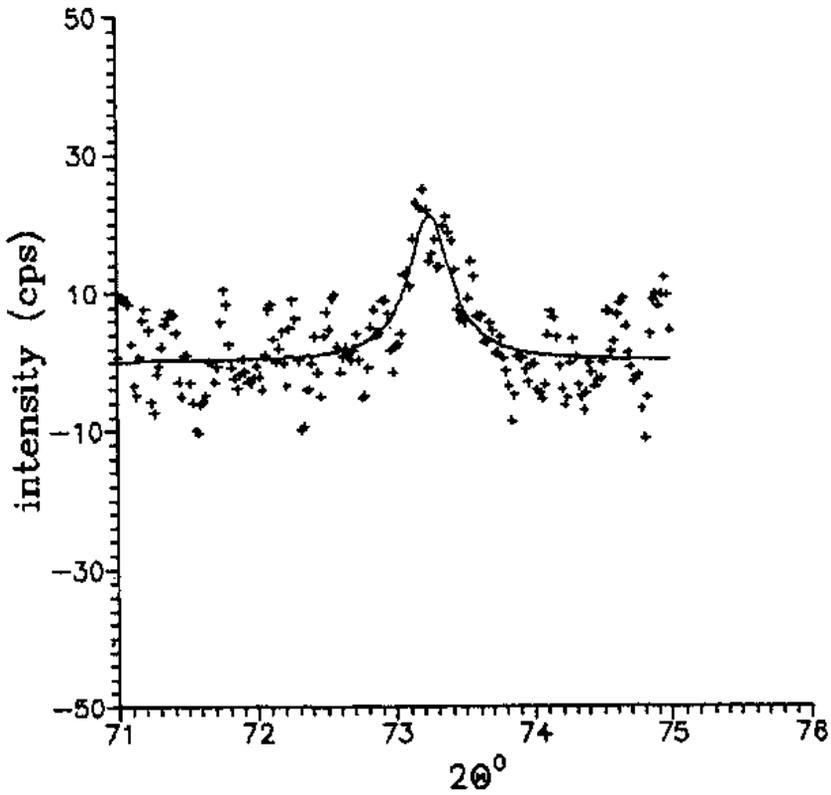
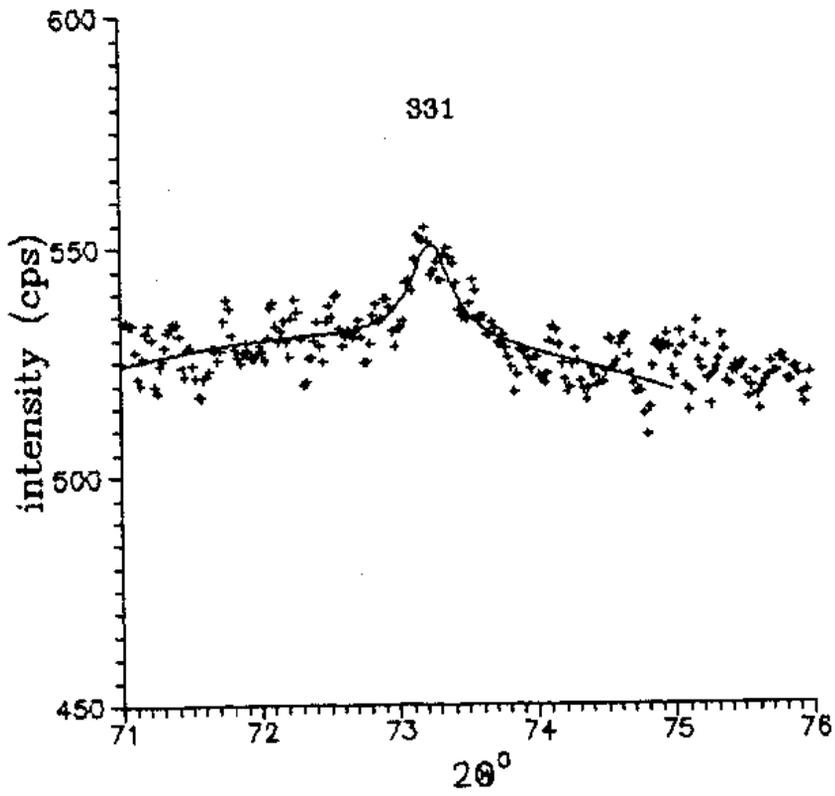
# amostra 1



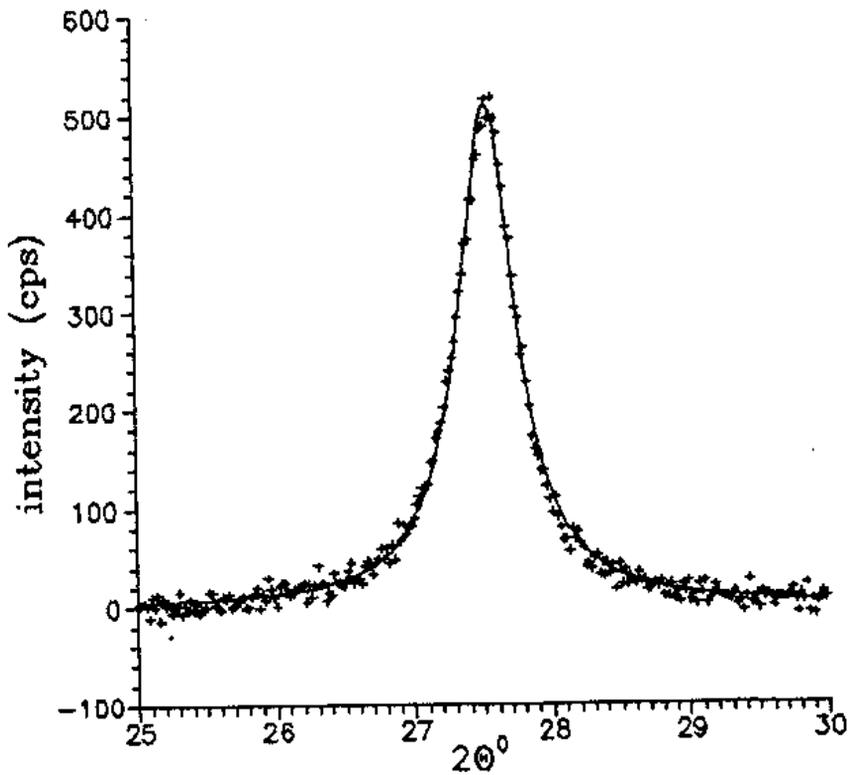
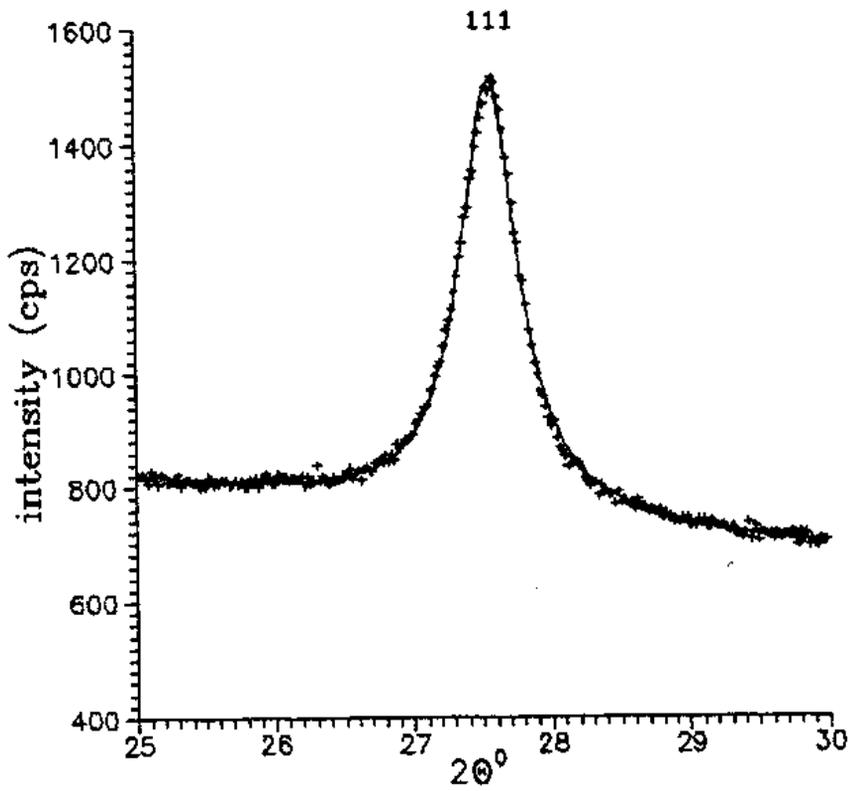
# amostra 1



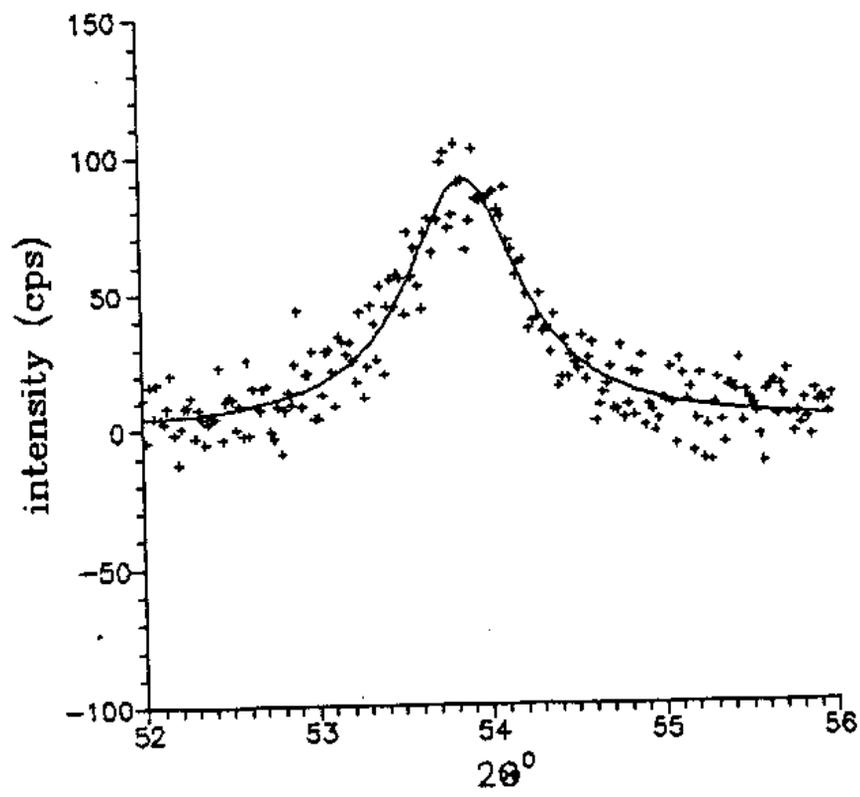
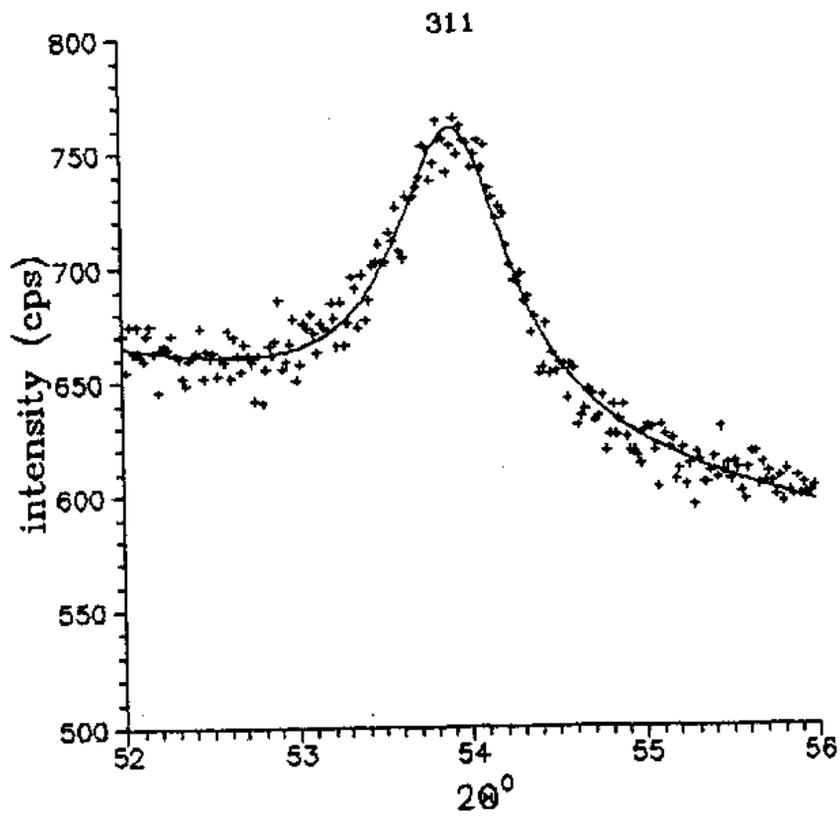
amostra 1

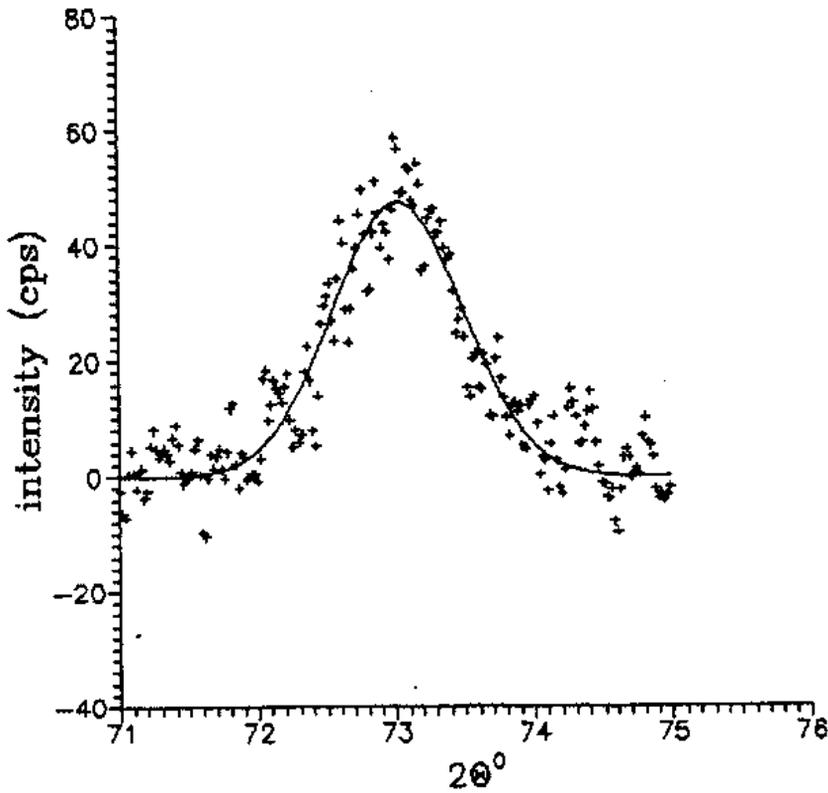
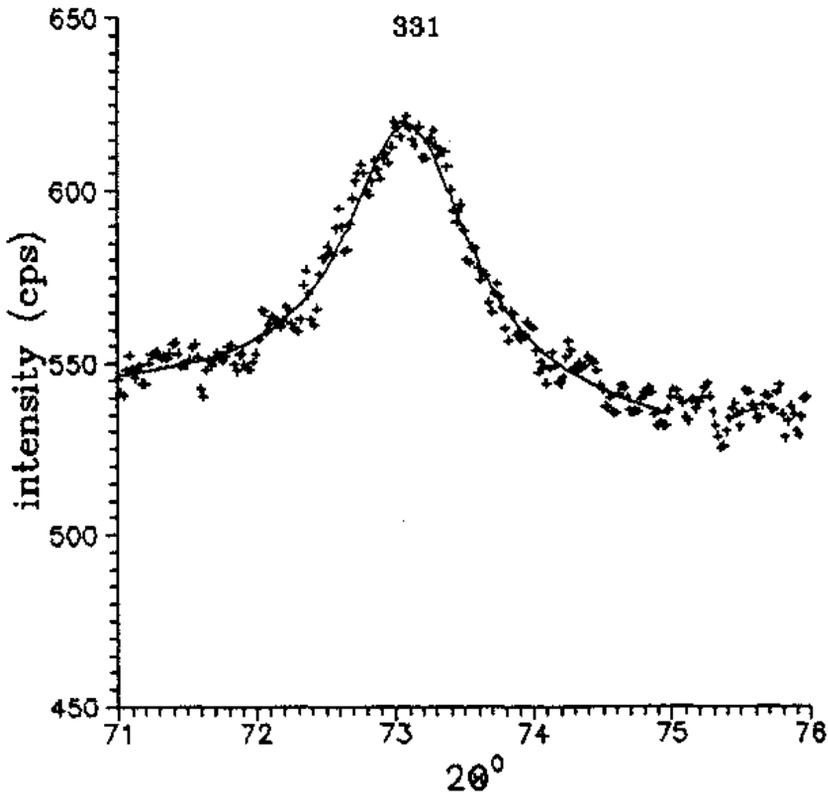


# amostra 2

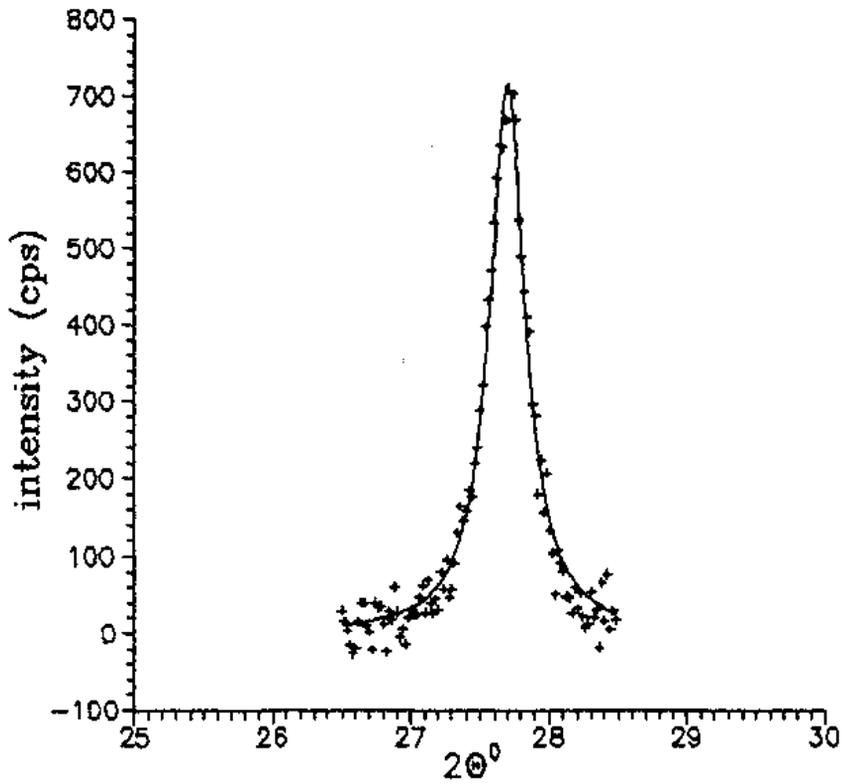
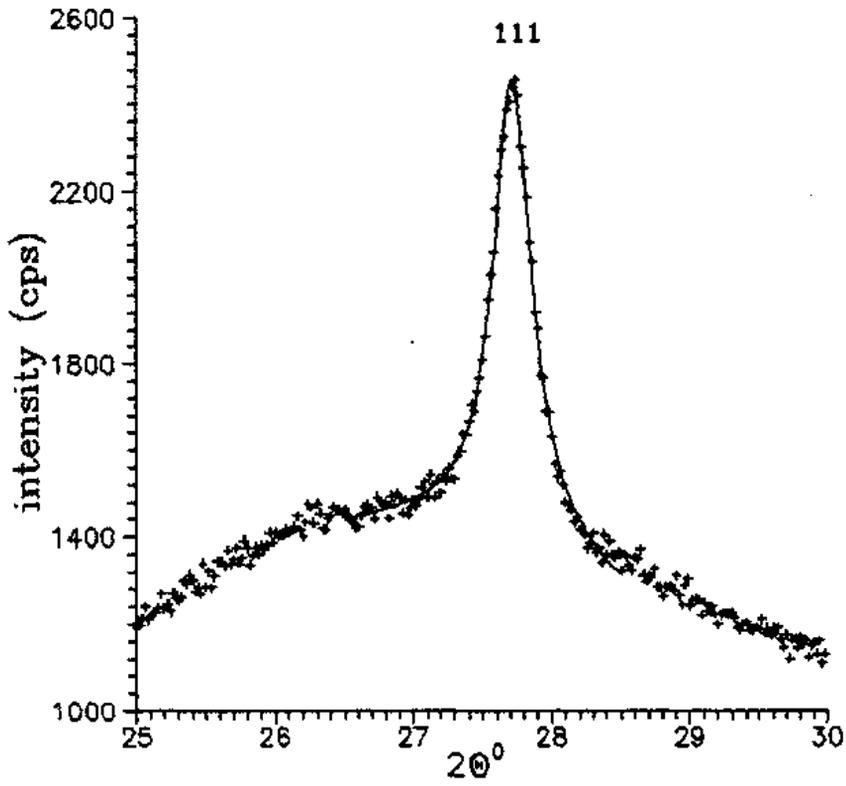


amostra 2



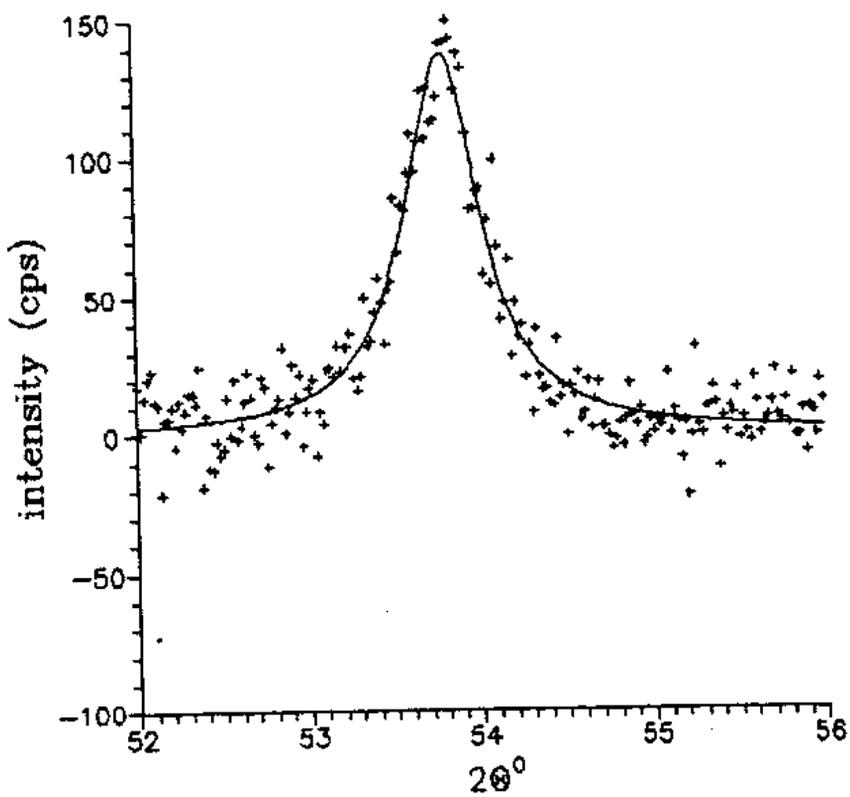
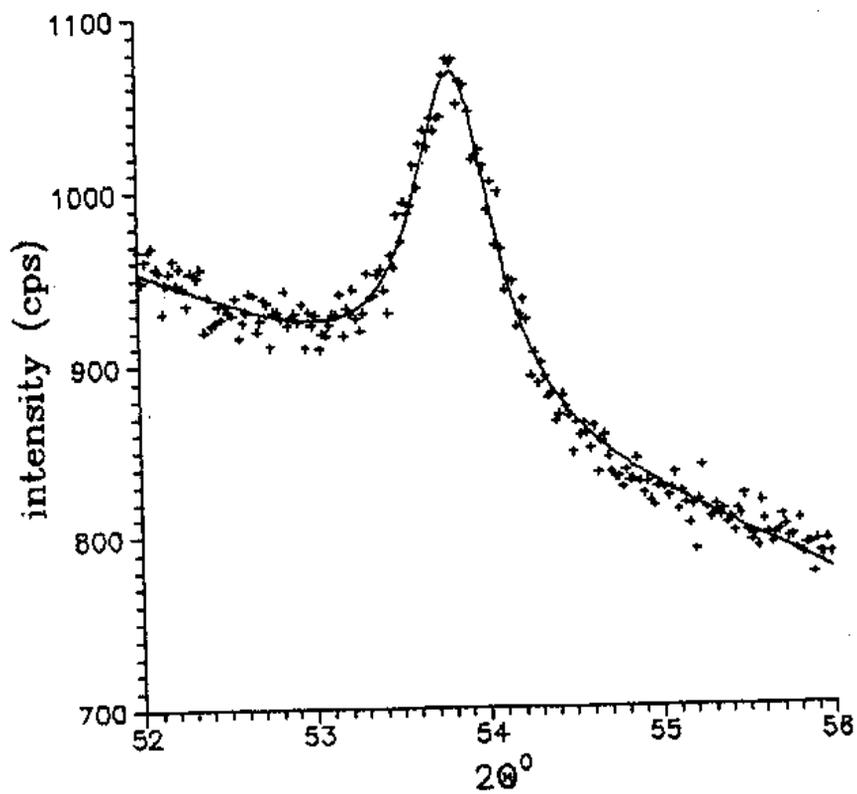


amostra 3

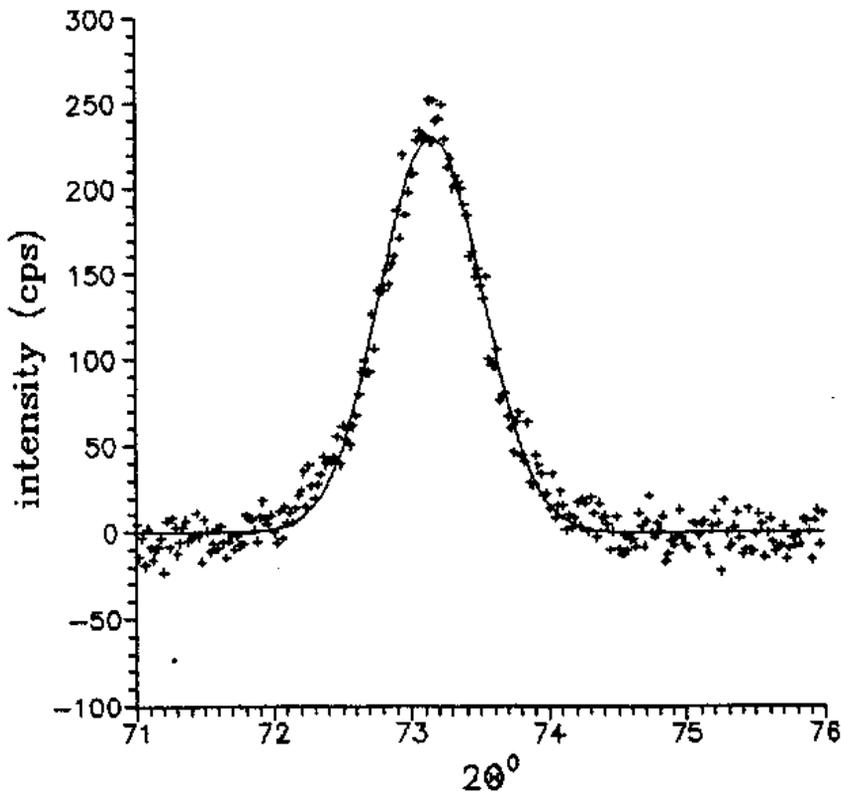
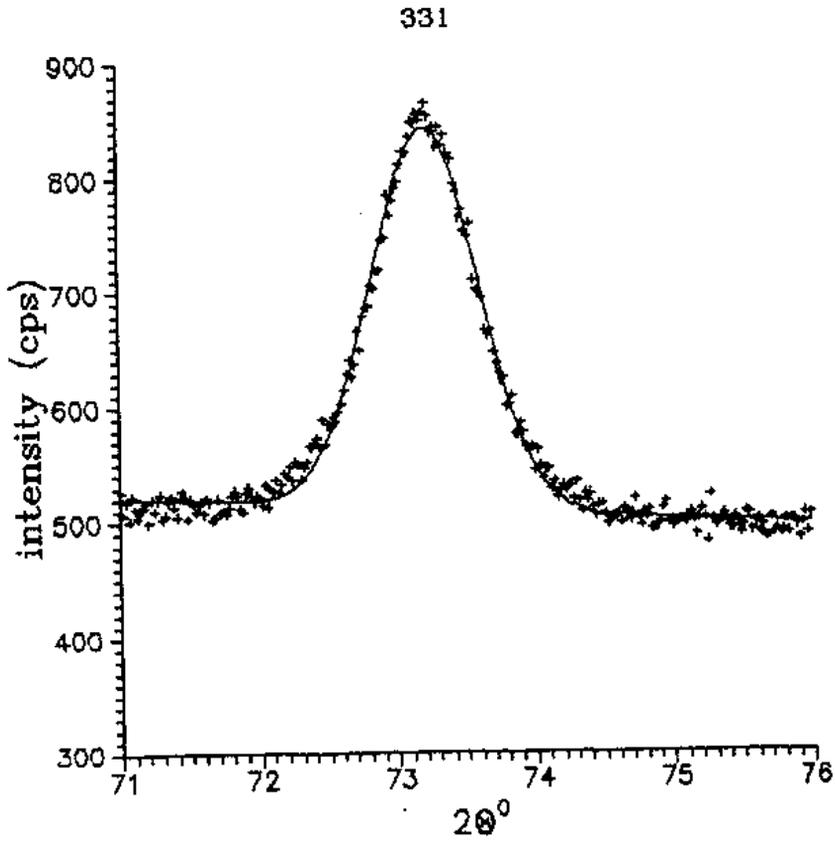


# amostra 3

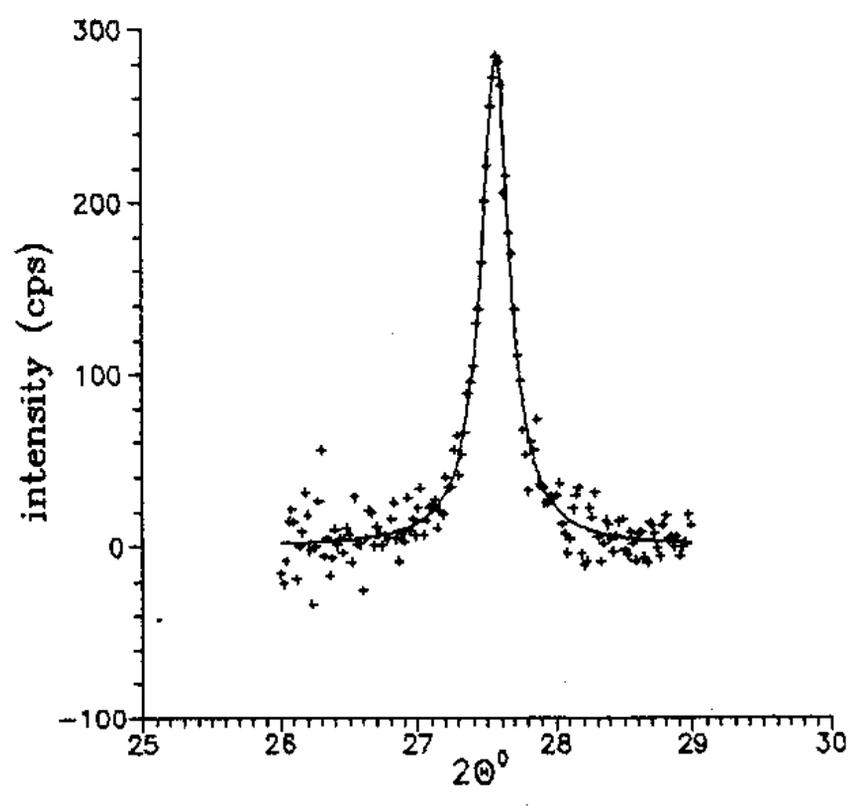
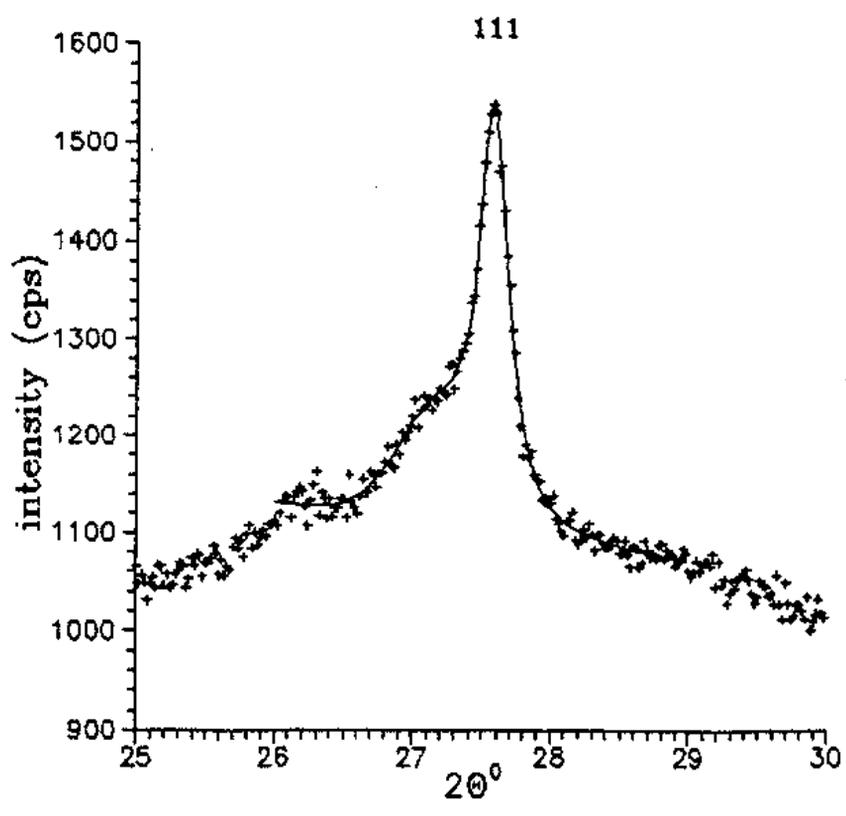
311



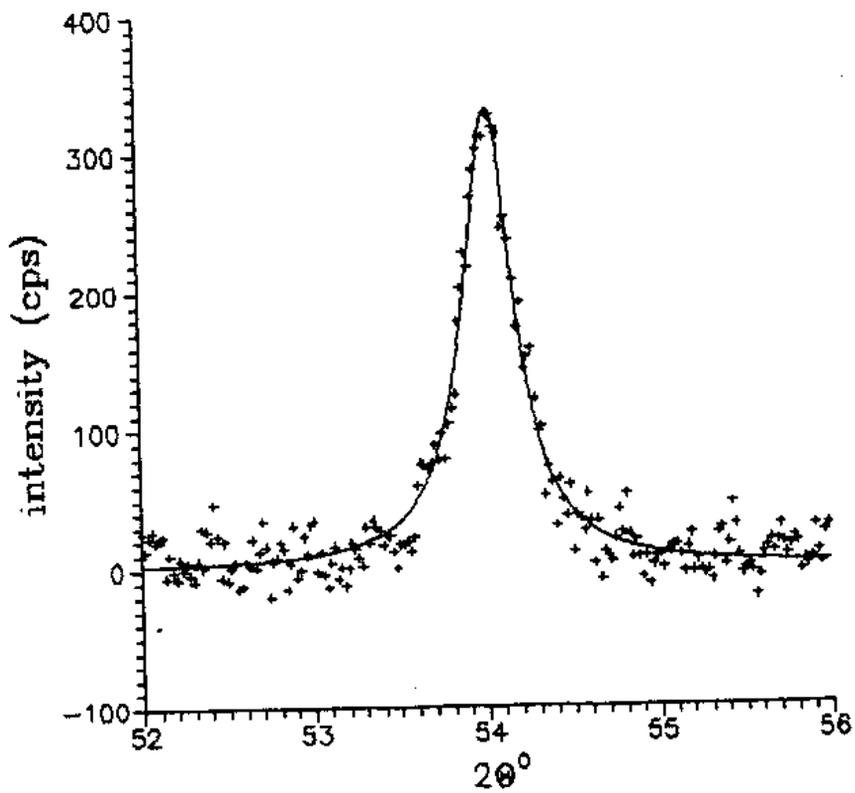
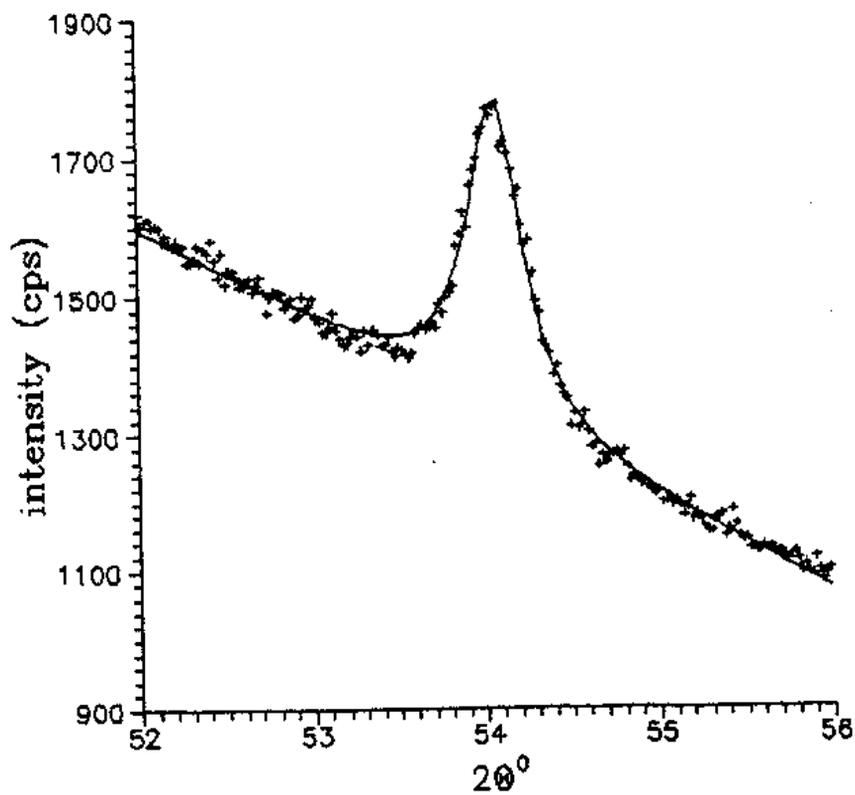
amostra 3



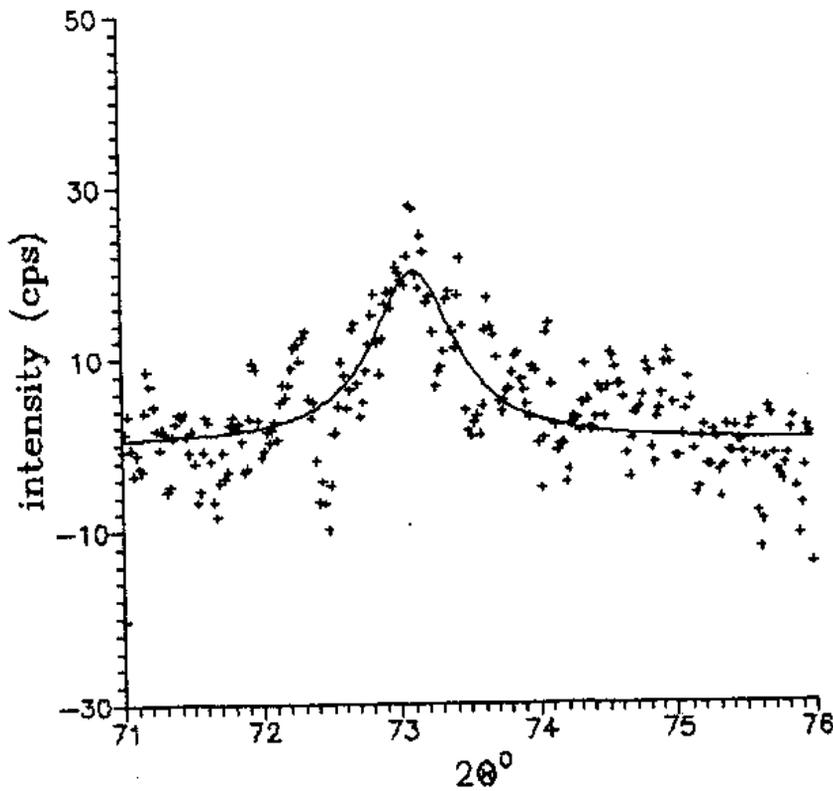
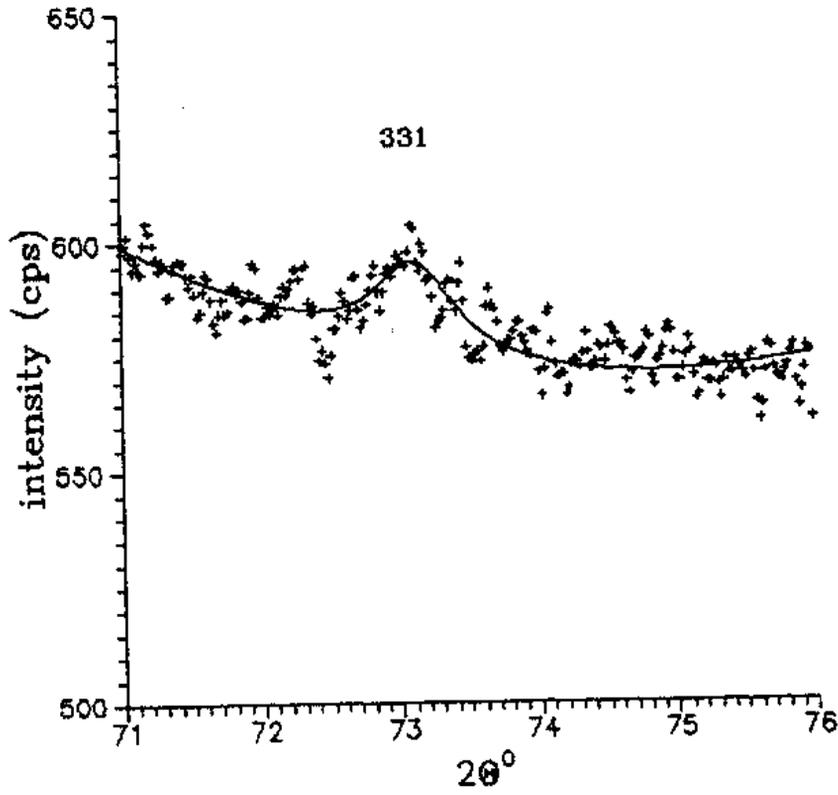
amostra 4



311



amostra 4



APÊNDICE 3 - COMPARAÇÃO ENTRE O RESULTADO DO AJUSTE DE CURVAS AOS DADOS RAMAN PARA AMBAS AS FUNÇÕES TESTADAS.

No capítulo V procuramos encontrar o valor do tamanho de grão cristalino  $\bar{L}$  de cada amostra através do ajuste de curvas aos dados experimentais de espalhamento Raman.

De acordo como modelo de Richter, a intensidade Raman observada experimentalmente para um material microcristalino é dada pela equação 5.1:

$$I_C(L, \omega) \propto \int_0^1 q^2 dq e^{-q^2 L^2 / 4a^2} C(\omega, q) \quad (5.1)$$

A equação acima foi utilizada como função de ajuste, e o valor de cada parâmetro resultante deste ajuste foi apresentado na tabela 5.1.

Neste apêndice, apresentamos as curvas correspondentes, para cada uma das amostras estudadas.

Apresentamos também, para cada amostra, as curvas resultantes do ajuste desta mesma função a uma parte dos dados, na região entre 295 e 320  $\text{cm}^{-1}$ , que evidenciam o fato de que a função 5.1 não descreve corretamente a assimetria dos dados experimentais.

Foi proposta então uma correção à função 5.1, levando em conta o efeito de uma distribuição gaussiana de tamanhos de grão, dada pelas equações 5.5 e 5.6:

$$\bar{I}(\omega) = \int_0^1 q^2 dq f(q)^{1/2} e^{-q^2 L^2 f(q) / 4a^2} C(\omega, q) \quad (5.5)$$

$$f(q) \equiv \frac{1}{1 + \sigma^2 q^2 / 2a^2} \quad (5.6)$$

Utilizando  $\bar{I}(\omega)$  como função de ajuste, encontramos para cada parâmetro ajustável os valores apresentados na tabela 5.3. As curvas resultantes deste novo ajuste são apresentadas aqui para cada amostra estudada.

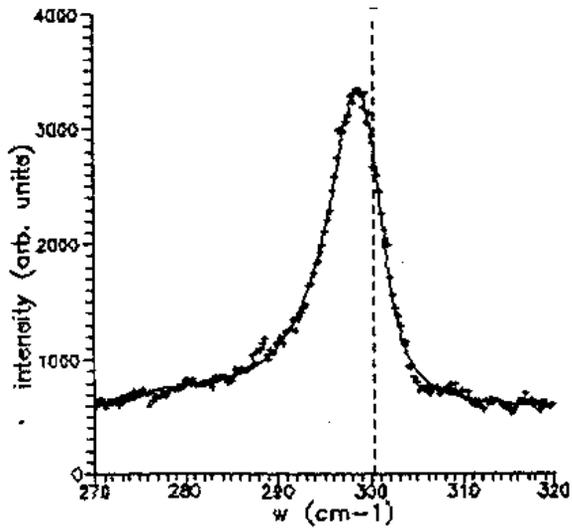
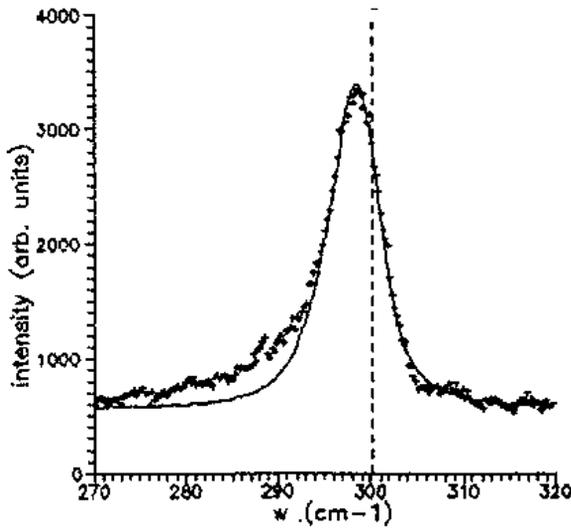
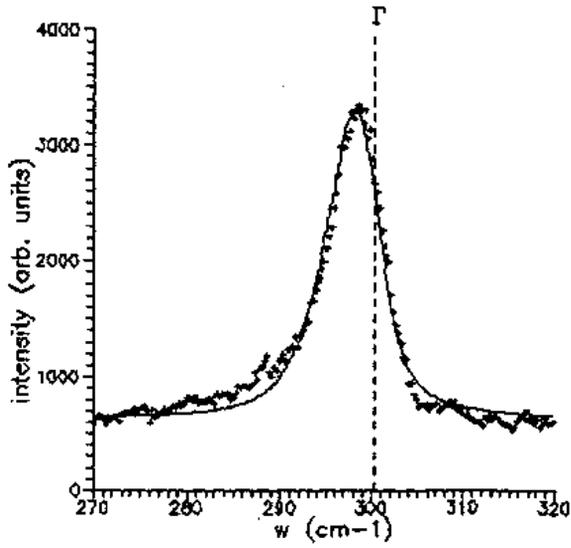
Figuras A seguir, apresentamos para cada amostra um conjunto de três figuras onde temos:

A.) Resultado do ajuste da função 5.1 (linha sólida) aos dados Raman (pontos +). Curva correspondente aos valores apresentados na tabela 5.1.

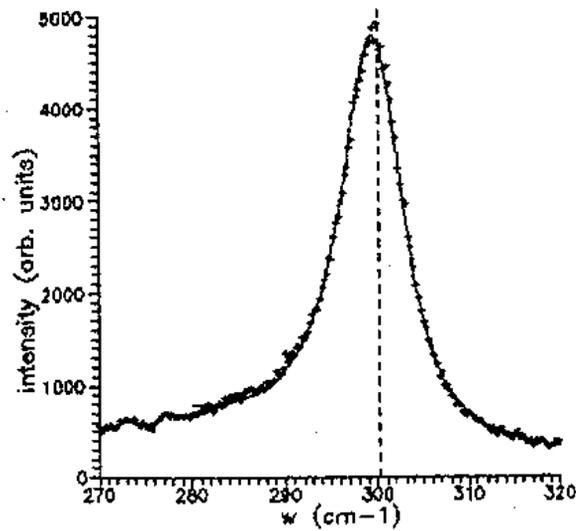
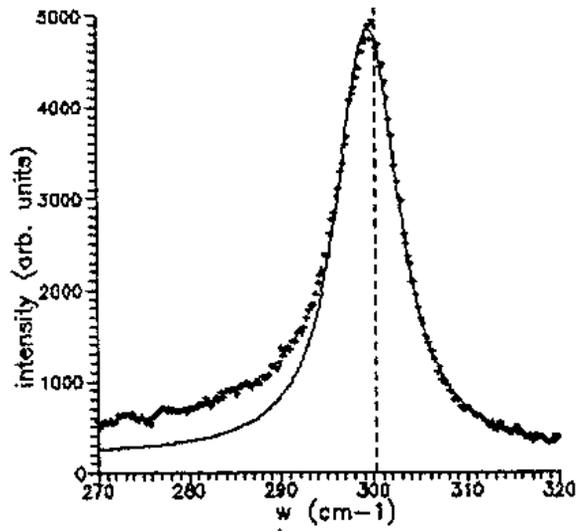
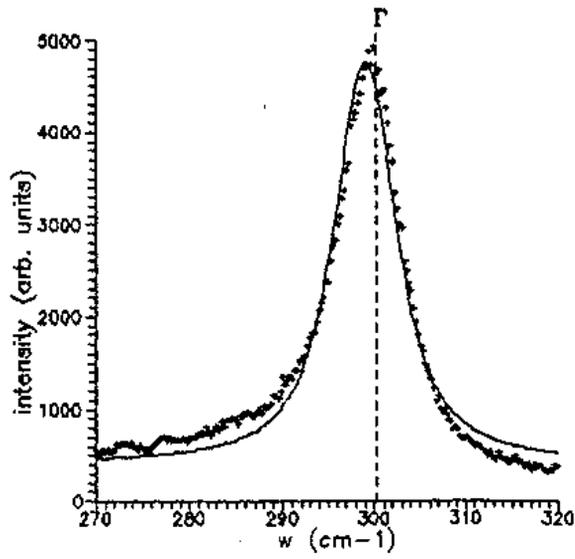
B.) Resultado do mesmo ajuste para os dados na região entre 295 e 320  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores correspondentes dos parâmetros são apresentados na tabela 5.2.

C.) Resultado do ajuste da função 5.5 (linha sólida) aos dados Raman. Curva correspondente aos valores apresentados na tabela 5.3

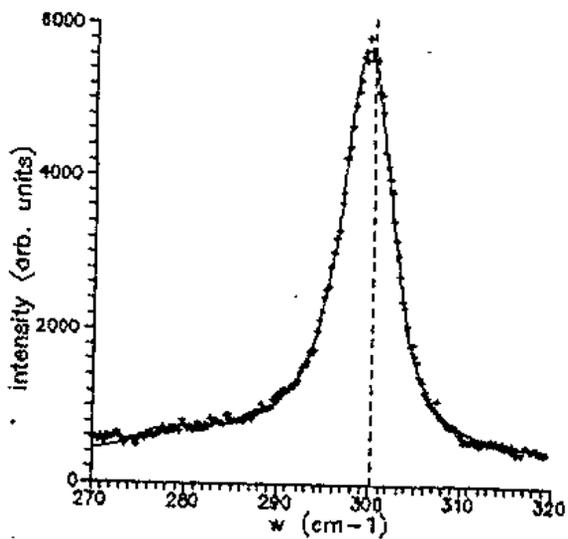
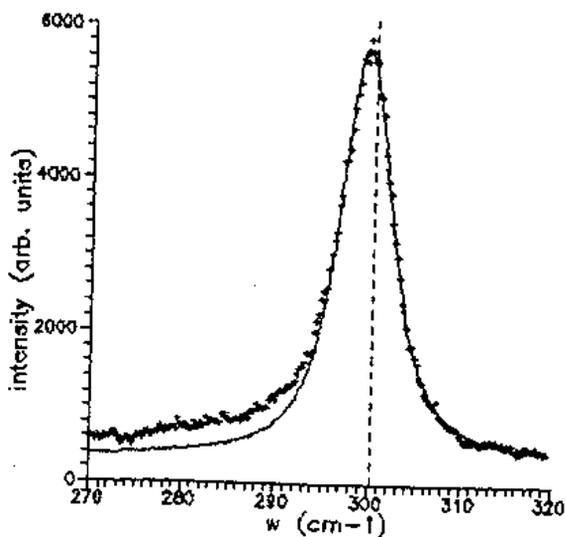
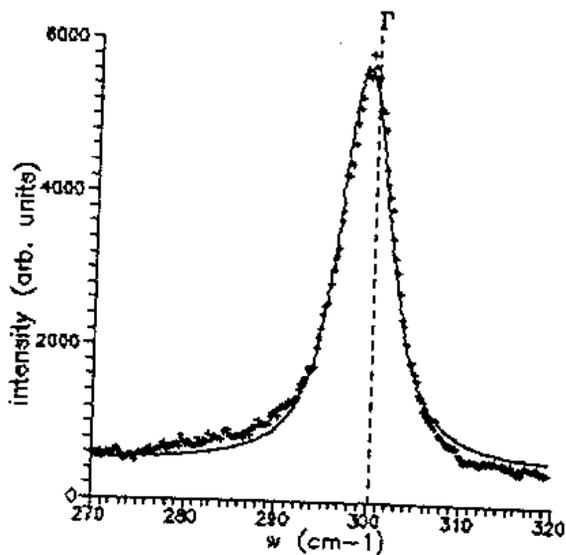
amostra 1



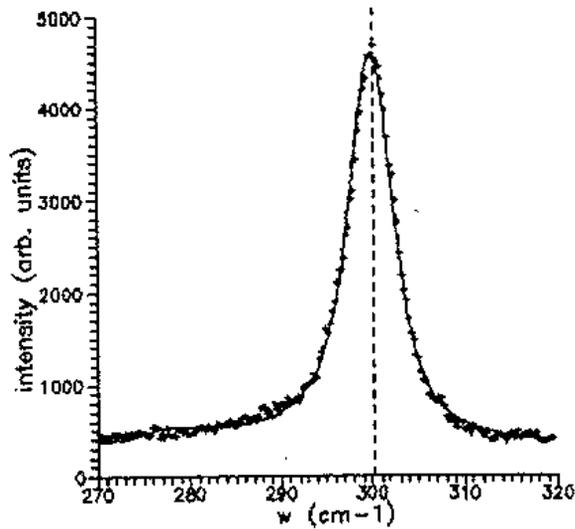
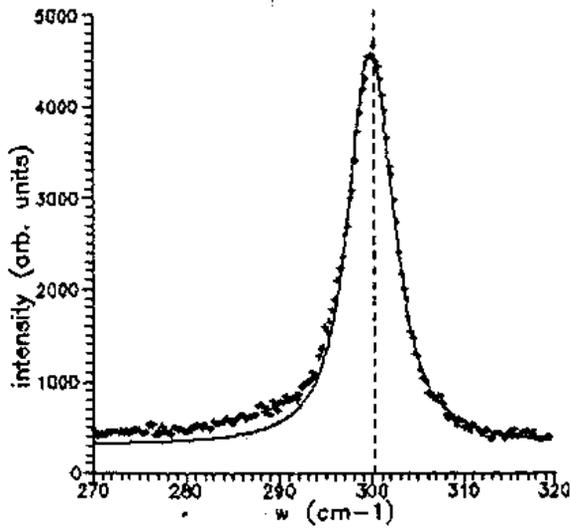
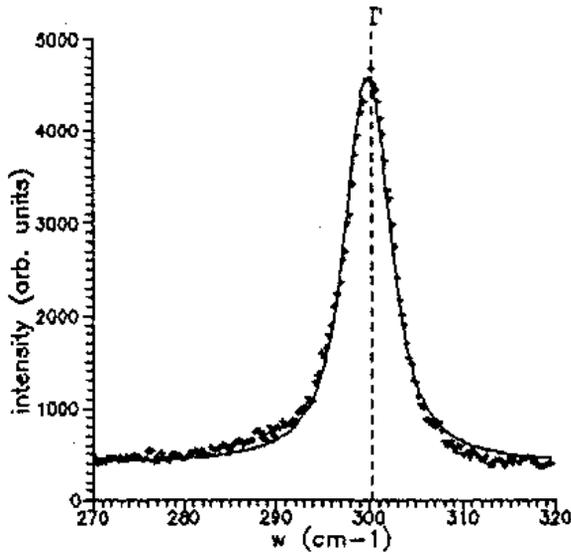
amostra 2



amostra 3



amostra 4



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [Al1] L. E. Alexander, *Jour. Appl. Phys.*, 19, 1068 (1948).
- [Ar1] A. K. Arora and V. Umadevi, *Appl. Spectroscopy*, 36, 424 (1982).
- [As1] N. W. Aschcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, New York, 1976.
- [Be1] F. Bertaut, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 228, 492 (1949).
- [Be2] P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, N. Y., 1969.
- [Bi1] H. Bilz and W. Kress, *Phonon Dispersion Relations in Insulators*, Verlag, Berlin, 1979.
- [Br1] W. L. Bragg, *The Crystalline State*, 1, 189, G. Bell, London, 1949.
- [Ca1] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Commun.*, 58, 739 (1986).
- [Ca2] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *18<sup>th</sup> Int. Conf. Phys. Semiconductors*, 2, 1357 (1988).
- [Ce1] F. Cerdeira and M. Cardona, *Phys. Rev. B*, 5, 1440 (1972).
- [Ch1] T. L. Chu, *Jour. Crystal Growth*, 39, 45 (1977).

- [Iq1] Z. Iqbal and S. Veprek, *Jour. Phys. C: Solid State Physics*, 15, 377 (1982).
- [Iq2] Z. Iqbal, A. P. Webb and S. Veprek, *Appl. Phys. Letters*, 36, 136 (1980).
- [Jo1] F. W. Jones, *Proc. Roy. Soc.*, A166, 16 (1938).
- [Ka1] L. L. Kazmerski, *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*, Acad. Press, New York, 1980.
- [Ki1] C. Kittel, *Introd. Solid State Physics*, Wiley, New York, 1967.
- [K11] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York, 1974.
- [La1] Landolt-Börnstein; *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, 17a, Verlag, Berlin, 1982.
- [Lo1] R. Loudon and W. Hayes, *Scattering of Light by Crystals*, Wiley, New York, 1978.
- [Mo1] J. F. Morhange, G. Kanellis and M. Balkanski, *Solid State Commun.*, 31, 805 (1979).
- [Ni1] G. Nilsson and G. Nelin, *Phys. Rev. B*, 3, 364 (1971).
- [Ra1] W. A. Rachinger, *Jour. Sci. Instrum.*, 25, 264 (1948).

- [Ri1] H. Richter, Z. P. Wang and L. Ley, *Solid State Commun.*, 39, 625 (1981).
- [Ro1] P. A. M. Rodrigues, Dissertação de Mestrado: "Espalhamento Raman por Semicondutores Mesoscópicos", IFGW-Unicamp 1988.
- [Sc1] P. Scherrer, *Gött. Nachr.*, 2, 98, 1918.
- [St1] A. R. Stokes, *Proc. Phys. Soc. (London)*, A61, 382 (1949).
- [St2] A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, *Proc. Camb. Phyl. Soc.*, 38, 313 (1942).
- [St3] A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, *Proc. Camb. Phyl. Soc.*, 40, 197 (1944).
- [Tsi1] R. Tsu, M. Izu, S. R. Ovshinsky and F. H. Pollak, *Solid State Commun.*, 36, 817 (1980).
- [Va1] D. M. Vasil'ev and B. I. Smirnov., *Sov. Phys. Usp.*, 4, 226 (1961).
- [Wa1] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts, 1969.
- [Wa2] B. E. Warren and B. L. Averbach, *Jour. Appl. Phys.*, 21, 595 (1950).