

Universidade Estadual de Campinas

INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

Departamento de Física Aplicada

Laboratório de Difração de Raios-X

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO DE MULTICAMADAS
 $\text{TiO}_2/\text{TiN}_x\text{O}_y$ POR TÉCNICAS DE
DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Thalita Chiaramonte

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso (orientador) – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Jair Scarminio – CCE/UEL

Prof. Dr. Annette Gorenstein – IFGW/UNICAMP

Dissertação apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” para a obtenção do título de Mestre em Física.

26 de Fevereiro de 2003

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

C43c

Chiaramonte, Thalita

Caracterização de multicamadas $\text{TiO}_2/\text{TiN}_x\text{O}_y$ por técnicas de difração de raios-X / Thalita Chiaramonte. -- Campinas, SP : [s.n.], 2003.

Orientador: Lisandro Pavie Cardoso.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Raios X – Difração. 2. Filmes finos – Propriedades mecânicas. 3. Epitaxia. 4. Cristais – Crescimento.
I. Cardoso, Lisandro Pavie. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
III. Título.



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE THALITA CHIARAMONTE – RA 006634 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 26 / 02 / 2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso (Orientador da Candidata)
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Jair Scarminio – DF/UEL

Profa. Dra. Annette Gorenstein – DFA/IFGW/UNICAMP

À minha família, em especial aos meus tios Wilson e Leonídia e aos meus primos Wânia e Glauber.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX) do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), com suporte financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Agradecimentos

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pela grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho, discussões para o crescimento do trabalho, grande incentivo no projeto, pela amizade e companheirismo durante todo este período;

Ao Prof. Dr. Marco Sacilotti e seu grupo do Laboratório de Física da Universidade de Bourgogne, Dijon, França, pelo crescimento das amostras e discussões;

Ao Prof. Dr. Jair Scarminio pelo incentivo em fazer o mestrado na UNICAMP, discussões sobre o trabalho e formação acadêmica;

Agradeço também ao Prof. Dr. Cícero Campos pelas sugestões e esclarecimento de dúvidas no decorrer deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Eduardo Abramof pelas medidas de refletividade de raios-X e a sua ajuda na interpretação dos resultados;

Aos amigos Rogério Marcon e Renata Villela Orloski, pessoas muito especiais que sempre me ajudaram e me apoiaram;

Ao José Alfredo Fraymann pela ajuda constante nos equipamentos do laboratório;

Aos colegas de laboratório Adenilson Oliveira dos Santos e Rogério V. Gelamo pelo auxílio na resolução de problemas e na utilização dos aparelhos de medida;

Ao meu amigo Armando pelas conversas e conselhos durante esses dois anos.

À minha família, pessoas muito queridas que sempre apoiaram: meu pai Wagner, minha mãe Ana, minhas irmãs Ana F. e Roberta, Madonna, Meninninha e Tobyas;

À minha segunda família que me recebeu com todo amor e carinho, tio Wilson, tia

Lena, meus primos Wânia e Glauber, Sheidy e Max.

À Dna. Ludmila e Sr. José Carlos pela paciência, carinho e apoio e ao Léo (pardo) pela insistência.

Ao Pablo pelo companheirismo, paciência, carinho, pela indispensável ajuda nesse tal de \LaTeX e por mais tantas coisas que jamais caberiam aqui caso fossem descritas.

À minha amiga Andressa pelo incentivo nos estudos e amizade sempre presente.

Resumo

Técnicas de Difração de Raios-X foram utilizadas com o objetivo de caracterizar as propriedades mecânicas de filmes finos e multicamadas de TiO_2 e TiN_xO_y , com diferentes espessuras, crescidas por deposição química de organometálicos em fase vapor a baixa pressão (LP-MOCVD) sobre substratos de $\text{Si}(001)$ e $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$ (safira). Foram realizadas experiências com refletometria de raios-X e microscopia de força atômica para uma inicial caracterização estrutural das amostras. O mapeamento do ângulo de Bragg com a medida do raio de curvatura do substrato permitiu a determinação da natureza e valor das tensões mecânicas geradas pela deposição dos filmes finos sobre os substratos. Para filmes finos de TiO_2 e TiNO foram determinados valores de tensão da ordem de 10^9 e 10^{10}N/m^2 , para substratos de $\text{Si}(001)$ e $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$, respectivamente. Tensões compressivas (amostras sobre safira) e compressivas passando para trativas (amostras sobre silício) com o aumento da espessura foram determinadas. No entanto, usando o método desenvolvido baseado na difração múltipla de raios-X (DM), tensões trativas (filmes de TiO_2) e compressivas (TiNO) foram obtidas para as mesmas amostras sobre Si. A DM permitiu mostrar que a interface do filme/substrato torna-se mais imperfeita com o aumento da espessura dos filmes de (TiO_2 e TiNO) e alcançam um valor de saturação para filmes acima de 150Å .

Além disso, a caracterização da primeira estrutura epitaxial $\text{TiO}_2/\text{TiN}_x\text{O}_y$ (dopagem δ) depositada sobre $\text{TiO}_2(110)$ confirmou o crescimento epitaxial da amostra com boa qualidade de interfaces, permitiu determinar a espessura das camadas de TiO_2 (850Å) e mostrou boa perfeição cristalina (largura mosaico de $15''$) na interface estrutura/substrato.

Abstract

X-ray Diffraction techniques were used in this work aiming to characterize mechanical properties of TiO_2 and TiNO multi-layers grown by LP-MOCVD with different thicknesses on $\text{Si}(001)$ and $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$ (sapphire) substrates. Measurements using x-ray reflectivity and atomic force microscopy provided the preliminary structural sample characterization. Bragg angle mapping via substrate curvature radius measurement allow the determination of the mechanical strain value and type induced during the film deposition process. Strain of the order of 10^9 and 10^{10}N/m^2 were obtained for TiO_2 and TiNO films on $\text{Si}(001)$ and $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$, respectively. Compressive strain (samples on sapphire) and compressive turning to tensile as a function of the film thickness (samples on Si) were determined. However, by using the developed method based on x-ray multiple diffraction on the same samples on Si, tensile (TiO_2) and compressive (TiNO) strains were obtained. The multiple diffraction allows to show that the film/substrate interface becomes more imperfect for thicker films (TiO_2 and TiNO) and reaches a plateau (saturation) around 65° for film thickness above 150\AA . Furthermore, the characterization of the first epitaxial structure $\text{TiO}_2/\text{TiNO}(\delta\text{-doping})$ on $\text{TiO}_2(110)$ has confirmed the epitaxial growth with good quality interfaces, has allowed to obtain the TiO_2 layer thickness (850\AA) and also, has shown good crystalline perfection (mosaic spread 15°) of the structure/substrate interface.

Trabalhos Realizados Durante o Mestrado

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONFERÊNCIAS INTERNACIONAIS

- *ICSFS - 11th International Conference on Solid Films and Surfaces; Marseille, France; 8-12 July (2002).*
 1. "Strained TiNO/TiO₂ Nanostructured Layers Grown on Si(001) and Al₂O₃(1 $\bar{1}$ 02) Substrates by the MOCVD Technique", T. Chiamonte, L.P. Cardoso, E. Abramof, F. Fabreguette, M. Sacilotti, L. Imhoff, S. Bourgeois and M.C. Marco de Lucas.
 2. "Structural Characterization of TiO₂/TiNO (δ -doping) Heterostructures on TiO₂(110) Substrates", T. Chiamonte, L.P. Cardoso, R. V. Gelamo, F. Fabreguette, M. Sacilotti, L. Imhoff, S. Bourgeois, M. C. Marco de Lucas. (apresentação oral)
- *13th French-Polish Seminar on the Reactivity of Solids; Cluny, France, 3-5 September (2002).* "TiO₂/TiNO crystalline nanometric superlattices grown by MOCVD." F. Fabreguette, M. Sacilotti, T. Chiamonte, R. V. Gelamo, L. P. Cardoso, J. Guillot, L. Imhoff, M. C. Marco de Lucas, Ph. Dufour, S. Bourgeois, M-J. Casanove.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NACIONAIS

- *XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada; Caxambu, M.G., Brasil; 7-11 de Maio (2002).*
 1. "X-Ray Diffraction Characterization of TiNO/TiO₂ Strained Nanostructured Layers Grown on Si(001) and Al₂O₃(1 $\bar{1}$ 02) Substrates", T. Chiaramonte, L. P. Cardoso, E. Abramof, F. Fabreguette, M. Sacilotti, L. Imhoff, S. Bourgeois, M. C. Marco de Lucas.
 2. "Structural Characterization by X-Ray Diffraction of TiO₂/TiNO (δ -doping)/ TiO₂(110) Heterostructures, T. Chiaramonte, L.P. Cardoso, F. Fabreguette, M. Sacilotti, L. Imhoff, S. Bourgeois, M. C. Marco de Lucas.
 3. "Caracterização de Camadas Epitaxiais Finas de GaInP Crescidas sobre GaAs(001) por Difração de Raios-X", R.V. Gelamo, A.O. dos Santos, T. Chiaramonte, R.V. Orloski, J.R. Bortoletto, J. Bettini, M.M.G. de Carvalho, M. A. Cotta, L.P. Cardoso
- *XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; Natal, R.N., Brasil; 09-13 de Novembro (2002).* "Analysis of Mechanical Strain in TiO₂ and TiN_xO_y Thin Films by Using X-Ray Diffraction", T. Chiaramonte, L. P. Cardoso, R. Marcon, E. Abramof, F. Fabreguette, M. Sacilotti.

PERIÓDICO INTERNACIONAL

- "Structural Characterization of TiO₂/TiNO(δ -doping) Heterostructures on TiO₂(110) Substrates", T. Chiaramonte, L. P. Cardoso, F. Fabreguette, M. Sacilotti, L. Imhoff, S. Bourgeois, M. C. Marco de Lucas. *Aceito Applied Surface Sciences (2002).*

Índice

Agradecimentos	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
Trabalhos Realizados Durante o Mestrado	x
Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas	xvii
1 Introdução	1
2 Teoria	4
2.1 Tensão Mecânica em Filmes Finos	4
2.2 Difração Múltipla de Raios-X	12
2.2.1 Indexação de uma varredura Renninger	18
2.2.2 Largura Mosaico no Plano da Superfície, $\eta_{ }$	20
2.3 Refletividade de Raios-X	22
3 Experimental	26
3.1 Amostras	26

3.1.1	Preparação das Amostras	26
3.1.2	Informações sobre os Sistemas TiO ₂ e TiNO	28
3.1.3	Descrição das Amostras Analisadas	29
3.2	Geometrias das Montagens Experimentais	32
3.2.1	Mapeamento do Ângulo de Bragg	32
3.2.2	Diagramas Renninger	33
3.2.3	Refletividade de Raios-X	34
3.2.4	Microscopia de Força Atômica	35
4	Resultados e Discussões	36
4.1	Amostras com Filmes Finos	36
4.1.1	Refletividade de Raios-X e Topografia de Superfície - (MFA)	36
4.1.2	Determinação da Tensão Mecânica pela Curvatura do Substrato	40
4.1.3	Diagramas Renninger	45
4.2	Multicamadas	51
4.2.1	Estruturas Epitaxiais TiO ₂ /TiNO sobre TiO ₂ (110)	51
4.2.2	Curvas de Rocking	52
4.2.3	Mapeamento do Ângulo de Bragg	58
4.2.4	Diagramas Renninger	60
5	Conclusões	63
	Perspectivas Futuras	66
	Referências	67

Lista de Figuras

2.1	Deformações esféricas a) côncava (tração) e b) convexa (compressão) dos raios de curvaturas R causadas pela TM.	5
2.2	Tensão mecânica σ_0 gerada no filme seguida de uma relaxação	7
2.3	Forças resultantes de uma tensão de tração aplicadas num conjunto filme-substrato	8
2.4	Representação de um caso de três feixes da difração múltipla no espaço real.	12
2.5	Representação da difração múltipla de raios-X no espaço recíproco.	14
2.6	Resultado esperado para a intensidade primária difratada por um conjunto de planos (hkl) durante a rotação ϕ	15
2.7	Diagrama Renninger completo para o GaAs(002), usando $\lambda = 1,54056\text{\AA}$. Observa-se claramente o efeito da simetria na varredura.	15
2.8	Representação de um caso BSD em que a lei de Bragg é satisfeita simultaneamente por dois conjuntos de planos, 01 e 02, sendo que 01, 02 e 21 são os planos primários, secundários e de acoplamento, respectivamente.	17
2.9	Representação de um caso de três feixes da difração múltipla, com os vetores utilizados na indexação do diagrama Renninger.	19
2.10	Curva teórica de refletividade para o silício.	24
2.11	Reflexão de raios-X de incidência rasante de um filme com espessura t depositado sobre um substrato ($n_2 < n_3$). O feixe incidente é parcialmente transmitido para a interface filme/substrato.	24

3.1	Células unitárias: TiO_2 e TiN	28
3.2	Esquema da composição da estrutura multicamadas #343, composta de $n = 5$ períodos de $n\text{TiNO}/(n - 1)\text{TiO}_2$ crescida sobre substrato de $\text{TiO}_2(110)$	31
3.3	Esquema da composição da estrutura multicamadas #343, composta de $n = 5$ períodos de $n\text{TiNO}/(n - 1)\text{TiO}_2$ crescida sobre substrato de $\text{TiO}_2(110)$	31
3.4	Representação da técnica usada para medidas de raios de curvaturas de substratos monocristalinos	33
3.5	Esquema da montagem experimental usada nas varreduras Renninger.	34
3.6	Arranjo experimental para as medidas de refletividade de raios-X.	35
4.1	Medidas da refletividade de raios-X nas amostras com filme fino de a) TiO_2 (#335) e b) TiNO (#336) depositados sobre $\text{Si}(001)$	37
4.2	Medidas da refletividade de raios-X nas amostras com filme fino de a) TiO_2 (#335) e b) TiNO (#336) depositados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$	38
4.3	Topografia obtida através de MFA nas amostras a) #335 ($\text{TiO}_2/\text{Si}(001)$) e b) #336 ($\text{TiNO}/\text{Si}(001)$).	40
4.4	Medidas dos raios de curvatura para as amostras com camadas de a) TiO_2 e b) TiNO , depositadas sobre $\text{Si}(001)$	42
4.5	Medidas dos raios de curvatura para as amostras com camadas de a) TiO_2 e b) TiNO , depositadas sobre $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$	44
4.6	Diagrama Renninger para a reflexão primária (002) do Si em torno do espelho $\phi = 0$. Aparecem identificadas as reflexões em torno do pico BSD e as secundárias utilizadas nas análises.	47
4.7	Perfeição cristalina ($\eta_{ }$) na superfície do substrato $\text{Si}(001)$ em função da espessura dos filmes de TiO_2 e TiNO	50
4.8	Amostra epitaxial #347. a) Imagem de Microscopia de Transmissão Eletrônica - MTE, b) Imagem da Difração da estrutura epitaxial, c) Imagem feita com MTE de alta resolução e d) Imagem de espectroscopia por perda de energia dos elétrons.	52

4.9	Esquemas dos sistemas de difração para monocristais - sistema duplo cristal	53
4.10	Curva de Rocking de uma amostra com camadas de InGaP depositadas sobre GaAs(001) medida no LNLS com uma geometria de alta resolução. . .	54
4.11	Curva de Rocking feita no substrato $\text{TiO}_2(110)$ da estrutura $(n-1)\text{TiO}_2/(n)\text{TiNO}$ com 5 períodos ainda sem apresentar a qualidade cristalográfica desejada para as multicamadas.	56
4.12	Curva de Rocking feita feita na reflexão (110) do substrato de TiO_2 na estrutura #347 $(n-1)\text{TiO}_2/(n)\text{TiNO}$ com 10 períodos.	57
4.13	Varreduras ω (curvas de Rocking) feitas sobre o substrato de TiO_2 para a amostra #347, usando radiação $\text{CuK}\alpha_1$. Reflexão a) (220), b) (330).	58
4.14	Medida do raio de curvatura para a amostra $\text{TiO}_2/\text{TiNO}(\text{dopagem-}\delta)/\text{TiO}_2$. Escala: 3,5mm - 1°.	59
4.15	Diagramas Renninger para a amostra epitaxial #347 usando as reflexões primárias a) (110) e b) (220).	61
4.16	Diagrama Renninger para a amostra epitaxial #347 usando a reflexão primária (330) TiO_2	62

Lista de Tabelas

3.1	Descrição dos conjuntos de amostras com filmes de TiO_2 ou TiNO crescidos sobre $\text{Si}(001)$ e $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$, com os respectivos tempos de deposição.	30
4.1	Resultados obtidos dos ajustes das medidas de refletividade de raios-X das amostras analisadas.	39
4.2	Resultados do mapeamento do ângulo de Bragg feitos sobre substratos de $\text{Si}(001)$ nos filmes de TiO_2 e TiNO	43
4.3	Resultados obtidos através do mapeamento do ângulo de Bragg sobre substratos de $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$ para os filmes de TiO_2 e TiNO	45
4.4	Parâmetros ajustados a partir das medidas de DM de raios-X para filmes finos de TiO_2 e TiNO depositadas sobre $\text{Si}(001)$	49
4.5	Resultados obtidos pela curvatura dos substratos de $\text{TiO}_2(110)$, para a amostra $\text{TiO}_2/\text{TiNO}(\text{dopagem-}\delta)/\text{TiO}_2$, através do mapeamento do ângulo de Bragg.	59
4.6	Parâmetros ajustados a partir das medidas de DM de raios-X para a amostra #347.	62

1

Introdução

A grande utilidade do nitreto de titânio (TiN) como recobrimento protetor [1], contato elétrico [2] ou barreira de difusão [3,4] tem estimulado os estudos sobre este material, mas pouco se conhece sobre o oxinitreto de titânio (TiN_xO_y) que é muito empregado como absorvedor solar seletivo [5], janela transparente para detetores no infravermelho [6,7] ou recobrimento anti-refletor para tubos de raios catódicos [8]. Sabe-se que o controle do oxigênio nos filmes de nitreto de titânio leva a um campo muito promissor de materiais, que podem ir do isolante TiO_2 ao condutor TiN, e cuja resistividade é sintonizável em função da razão N/O. Assim, filmes finos de TiO_2 , TiN_xO_y e mesmo multicamadas condutor/isolante desses materiais podem ser crescidos com a grande vantagem de que, como a permissividade do TiO_2 é 20 vezes maior do que a de SiO_2 , pode-se chegar à integração de estruturas muito promissoras para aplicações em microeletrônica. O grande potencial desses compostos justifica a importância de se controlar completamente o crescimento desses materiais, principalmente na forma de filmes finos ou melhor ainda, obter estruturas epitaxiais, normalmente crescidas por deposição química de organometálicos em fase vapor a baixa pressão (LP-MOCVD) [9]. No entanto, o processo de deposição de filmes exige um vínculo entre as redes filme/substrato que pode ser controlado pelas

condições de crescimento, permitindo assim materiais com boa qualidade cristalina. Este vínculo aparece normalmente como tensões internas nas amostras que podem inclusive inviabilizar a aplicação pretendida para os materiais. Assim, torna-se necessário realizar a caracterização estrutural detalhada das amostras de forma a promover uma melhor qualidade cristalográfica das mesmas.

As técnicas de difração de raios-X são de grande importância para um estudo qualitativo/quantitativo de novos materiais, principalmente por apresentarem uma alta sensibilidade na detecção de pequenas distorções e defeitos nas redes cristalinas estudadas e também porque são técnicas não destrutivas, o que é uma grande vantagem. Dentre as técnicas de raios-X mais utilizadas para a caracterização de materiais, estão a difração por policristais [10] que é aplicada à materiais formados pela agregação aleatória de pequenos cristalitos, a refletividade de raios-X [11], que é uma técnica extremamente útil para a caracterização de filmes finos, sejam eles cristalinos ou amorfos. Uma outra técnica de difração de raios-X de grande utilidade por fornecer o valor e o tipo de tensão mecânica em filmes finos é o mapeamento do ângulo de Bragg [12,13] de uma reflexão do substrato, baseado na medida do raio de curvatura.

No estudo de monocristais e em especial para o caso de estruturas epitaxiais, utiliza-se principalmente a técnica da varredura ω ou curva de Rocking com reflexão simétrica ou assimétrica em sistema de duplo cristal [14]. As informações são obtidas posicionando-se a amostra cristalina de modo a difratar a radiação incidente por apenas uma família de planos atômicos. Isto significa que, essas técnicas fornecem informações uni ou eventualmente bidimensionais da rede cristalina. Se alinharmos o cristal, a fim de que ocorra a difração por outras famílias de planos simultaneamente (tantas quanto a dimensão do problema exigir), obteremos os parâmetros de rede da célula unitária da amostra, o que pode facilitar a obtenção de informações desejadas ou ainda outras informações antes inacessíveis. Esta é a base do fenômeno de difração múltipla de raios-X (DM), em que o feixe de raios-X incidindo em uma amostra monocristalina e difratado por um conjunto de planos paralelos à superfície do cristal pode vir a ser simultaneamente difratado, sob

determinadas condições de rotação em torno da normal à esses planos, por mais de uma família de planos cristalinos com diversas orientações dentro do cristal. Esta característica ímpar da DM possibilita, em princípio, a análise tridimensional da rede cristalina. Em geral a DM permite, com a escolha adequada dos planos para que ocorra a propagação do feixe difratado paralelamente à superfície do cristal, a investigação da perfeição cristalina no plano da superfície. O potencial de aplicação dessas reflexões de superfície, no caso das estruturas epitaxiais semicondutoras aumenta, pois a superfície do substrato ou das camadas epitaxiais representam as interfaces presentes na estrutura [15] e podem gerar informações estruturais não disponíveis por outras técnicas.

Neste trabalho, pretende-se utilizar técnicas de difração de raios-X para caracterizar amostras do sistema TiO_2/TiNO depositadas por LP-MOCVD sob diferentes condições de crescimento, visando investigar a tensão mecânica gerada nas amostras. As tensões serão determinadas pelo mapeamento do ângulo de Bragg e iremos utilizar as características da técnica da DM para estabelecer uma maneira alternativa de classificar os tipos de tensão existentes. Além disso, esta última técnica também será utilizada para prover informações sobre a perfeição cristalina na superfície dos substratos, em outras palavras, na interface filme/substrato. Esperamos que o crescimento epitaxial de estruturas deste sistema possa gerar amostras com qualidade suficiente para uma análise com boa resolução ainda durante o desenvolvimento deste trabalho. Neste caso, as técnicas de difração de raios-X para monocristais já mencionadas, curvas de Rocking e DM, serão utilizadas.

2

Teoria

A deposição de filmes finos sobre substratos monocristalinos gera uma tensão mecânica no conjunto filme-substrato, isto se deve a diferença nos parâmetros de rede entre o conjunto e também a diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato envolvidos no processo.

Neste capítulo, são apresentadas as bases das técnicas do processo de geração e medidas das tensões mecânicas em filmes finos, assim como, das técnicas utilizadas no desenvolvimento do trabalho.

2.1 Tensão Mecânica em Filmes Finos

É indiscutível a grande importância, tanto tecnológica quanto acadêmica, dos filmes finos atualmente. As vastas aplicações de filmes finos, que vão desde a microeletrônica à ótica integrada, tem estimulado o estudo dos fenômenos físicos destas películas. Durante o crescimento dos filmes sobre o substrato desenvolve-se uma energia elástica ou tensão mecânica (TM) no conjunto filme-substrato que é utilizada para se obter propriedades eletrônicas muito específicas em filmes (ou camadas) semicondutores, que não seriam

possíveis com o filme em seu estado normal.

Em 1877 Mills [16] fez o primeiro estudo, que se tem conhecimento, sobre tensão mecânica, onde ele mediu a tensão mecânica armazenada em filmes depositados quimicamente sobre bulbos de termômetros. Em 1909, Stoney [17] fez um estudo mais cuidadoso para filmes de níquel eletrodepositados. Desde então muitos estudos foram feitos para a tensão mecânica gerada em filmes finos depositados por diversas técnicas e condições.

A tensão observada em um filme após a sua deposição resulta, geralmente, de rearranjos atômicos que ocorrem durante a deposição do filme, que são parcialmente impedidos devido ao vínculo ao seu substrato.

A determinação da tensão mecânica armazenada no conjunto filme-substrato é obtida pela medida da deformação mecânica do próprio sistema. Da teoria da elasticidade estabelece-se uma relação entre a deformação medida e a tensão mecânica que a gera. Esta tensão pode ser de tração, ou seja, os filmes que estão sujeitos a essa tensão de tração curvam-se na forma côncava quando observados pelo lado do filme, ou então, sob tensão de compressão curvam-se na forma convexa, como mostra a figura 2.1.

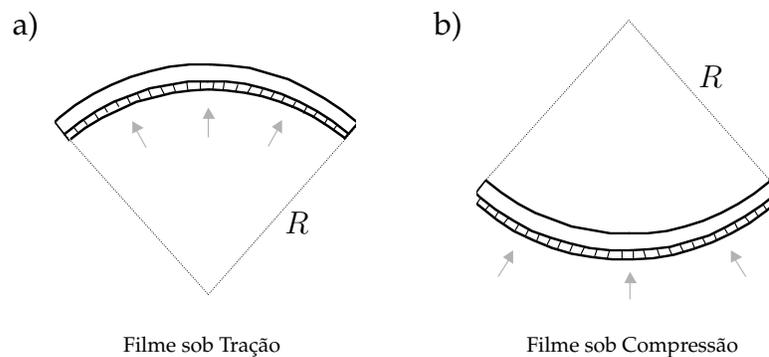


Figura 2.1: Deformações esféricas a) côncava (tração) e b) convexa (compressão) dos raios de curvaturas R causadas pela TM.

Em situações especiais a tensão mecânica pode romper o filme. Quando este rompimento for ocasionado por uma tensão de tração o filme é trincado ou quando trata-se de uma tensão de compressão o filme se desloca sobre o substrato, ou seja, o filme sofre uma expansão paralela ao substrato.

Para filmes policristalinos, dois métodos tem sido bastante usados para a determinação da tensão mecânica (TM). No primeiro, conhecido como método ótico de flexão, o filme é depositado sobre substratos flexíveis que se deformam esfericamente pelo efeito da tensão. Medindo-se o raio de curvatura ou equivalentemente a deflexão no centro do substrato, pode-se calcular a TM residual σ . Geralmente esta medida é realizada pelo desvio sofrido por um feixe de luz ao refletir-se no substrato curvado pelo filme [18, 19]. No segundo método mede-se diretamente a deformação mecânica do conjunto filme-substrato ("strain") por técnica de difração de raios-X utilizando uma reflexão do substrato monocristalino. Por se tratar de um método que utiliza a difração de raios-X ele é o escolhido neste trabalho para a determinação das tensões mecânicas presentes nas amostras.

A tensão gerada em um filme é planar, estando distribuída no próprio plano do filme. Inicialmente, uma tensão σ_0 é gerada no interior do filme, como observa-se na figura 2.2 a). Como existe um vínculo entre o filme e o substrato uma força de reação é transmitida ao substrato deformando-o, que por sua vez retransmite uma outra força ao filme. Quando a força resultante sobre uma seção reta do filme for nula, o sistema entra em equilíbrio e a tensão residual σ_0 é relaxada a uma tensão final σ' , na figura 2.2 b). Em princípio, σ' varia ao longo da espessura do filme.

As forças iguais e de sentido opostos presentes em cada elemento formam um conjugado, que exercendo um momento, flexiona o sistema. Uma nova distribuição da tensão é então obtida e mostrada na figura 2.2 c). Esta tensão residual é a que se determina experimentalmente.

Desta forma a tensão mecânica residual σ em um filme, pode ser calculada [18] para uma situação genérica de não homogeneidade e anisotropia [20]. A partir das condições de equilíbrio de forças e momentos do sistema filme-substrato e a lei de Hooke para tensões planares, é obtida uma expressão para a tensão $\sigma_{ik}(x, y, z)$ em função das constantes elásticas do sistema (módulo de Young E_s e a razão de Poisson ν), das espessuras do filme e do substrato, da tensão inicial média $\langle \sigma_{ik}^0(x, y, z) \rangle$ e todos os componentes do

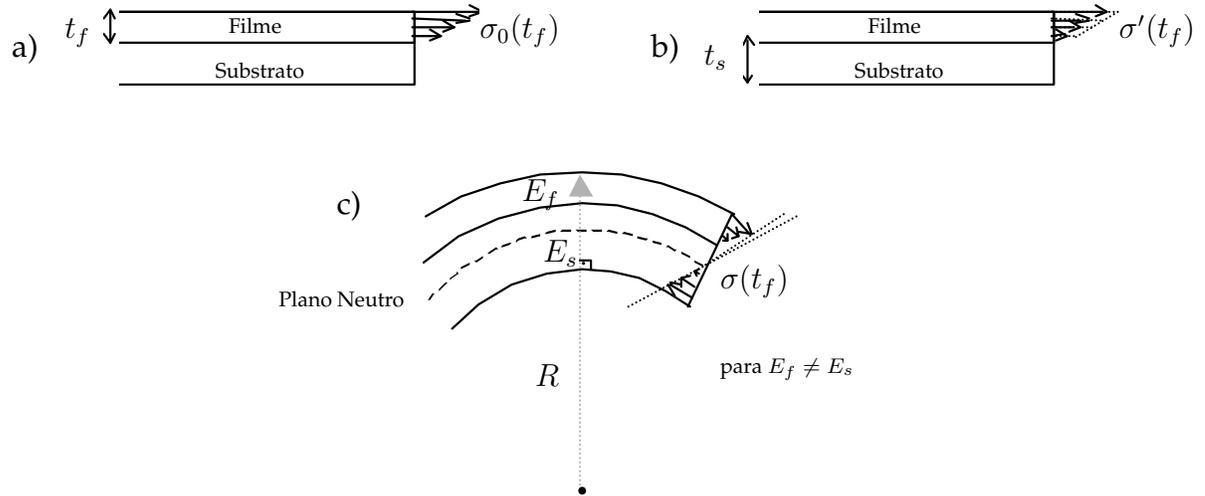


Figura 2.2: a) Tensão mecânica σ_0 gerada no filme, b) pode ser relaxada por uma deformação longitudinal, resultando em uma tensão σ' ou c) por uma flexão esférica σ .

tensor de deformação.

A lei de Hooke para materiais isotrópicos e lineares é escrita como:

$$\epsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)], \quad (2.1)$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_z + \sigma_x)], \quad (2.2)$$

$$\epsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)]. \quad (2.3)$$

Para uma tensão planar e homogênea, tem-se que

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma \quad \text{e} \quad \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \sigma_z = 0. \quad (2.4)$$

Assim, a TM é descrita como

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma = \frac{E}{(1 - \nu)} \epsilon_z, \quad (2.5)$$

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma = -\frac{E}{2\nu}\epsilon_z, \quad (2.6)$$

$$\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon \quad \text{e} \quad \epsilon_z \neq 0. \quad (2.7)$$

Aplicando estas relações a um filme depositado sobre um substrato de largura L , pode-se obter a TM armazenada no filme após a relaxação por flexão do substrato, figura 2.2 c).

Qualquer seção transversal do sistema filme-substrato estará em equilíbrio após as relaxações, logo a força e o momento resultantes sobre ela devem ser nulos. Se F_f e F_s são as forças resultantes sobre os filmes e o substrato, respectivamente, aplicadas nos centros geométricos das duas seções retas, tem-se o arranjo mostrado na figura 2.3.

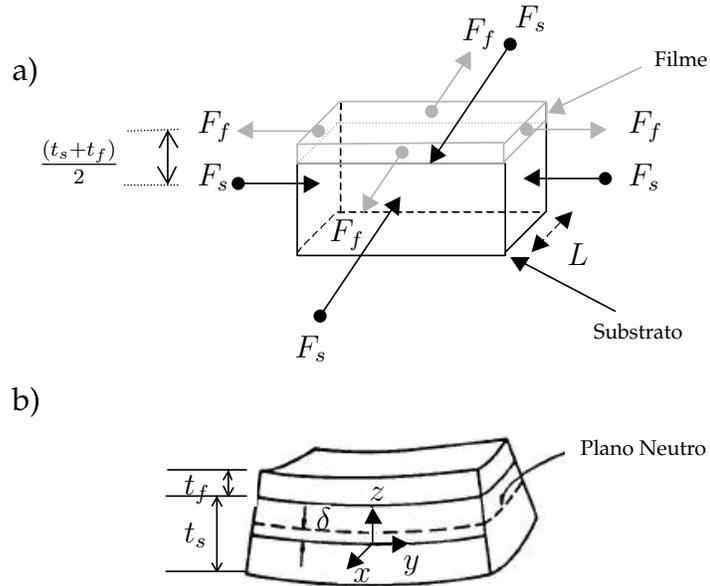


Figura 2.3: a) Forças resultantes aplicadas num conjunto filme-substrato devido a uma tensão mecânica de tração e b) deslocamento δ do plano neutro, em relação a um sistema de coordenadas com a origem em $\frac{t_s}{2}$.

Assim pode-se estabelecer

$$F_f - F_s = 0, \quad (2.8)$$

$$F_f \left(\frac{t_f + t_s}{2} \right) = F_s \left(\frac{t_f + t_s}{2} \right) = M_f + M_s, \quad (2.9)$$

onde M_f e M_s são os momentos resultantes da ação das forças F_f e F_s .

Pela teoria da elasticidade aplicada a flexões puras [21], pode-se escrever

$$F = \int_A dF = \int_A \sigma_y dA, \quad (2.10)$$

$$M = - \int_A z dF = - \int_A z \sigma_y dA, \quad (2.11)$$

e observa-se que

$$\epsilon_x = \epsilon_y = -\frac{z}{R}, \quad (2.12)$$

onde R é o raio de curvatura após a flexão do sistema.

Nas expressões acima, a coordenada z é orientada no sentido da curvatura do sistema a partir do seu plano neutro (superfície que não se deforma com a flexão). Sem a presença do filme este plano estaria situado no centro do substrato, isto é, em $\frac{t_s}{2}$. Com a deposição do filme, este plano neutro se desloca δ em relação ao centro, como mostra a figura 2.3 b).

Levando-se em consideração a origem do sistema de coordenadas em $\frac{t_s}{2}$, pode-se reescrever a equação 2.12 para a deformação como

$$\epsilon_x = \epsilon_y = -\frac{(z - \delta)}{R}, \quad (2.13)$$

e a expressão 2.5 fica

$$\sigma_x = \sigma_y = -\left(\frac{z - \delta}{1 - \nu} \right) \frac{E}{R}. \quad (2.14)$$

Substituindo 2.13 e 2.14 na equação 2.11, tem-se

$$M = \frac{E}{(1 - \nu)R} \int (z - \delta)^2 L dz, \quad (2.15)$$

sendo que $dA = L dz$.

Logo, os momentos são calculados por

$$M_f = \frac{E_f}{(1 - \nu_f)R} \int_{\frac{t_s}{2}}^{\frac{t_s}{2} + t_f} (z - \delta)^2 L dz, \quad (2.16)$$

e

$$M_s = \frac{E_s}{(1 - \nu_s)R} \int_{-\frac{t_s}{2}}^{\frac{t_s}{2}} (z - \delta)^2 L dz. \quad (2.17)$$

Resolvendo as equações 2.16 e 2.17, chega-se a

$$M_s = \frac{E_s L}{(1 - \nu_s)R} \left(\frac{t_s^3}{12} + t_s \delta \right) \quad (2.18)$$

e

$$M_f = \frac{E_s L}{(1 - \nu_f)R} \left[\frac{t_s^3}{12} + t_s \left(\delta - \frac{t_s + t_f}{2} \right)^2 \right]. \quad (2.19)$$

Pode-se calcular o deslocamento δ considerando a resultante das forças em uma seção reta do conjunto filme-substrato, logo para o nosso sistema,

$$\int_A \sum \sigma_y dA = \int_A \sum \frac{E}{(1 - \nu)R} z dz = 0, \quad (2.20)$$

ou seja,

$$E_s z^2 \Big|_{-\left(\frac{t_s}{2} + \delta\right)}^0 + E_s z^2 \Big|_0^{-\left(\frac{t_s}{2} - \delta\right)} + E_f z^2 \Big|_{\left(\frac{t_s}{2} - \delta\right)}^{-\left(\frac{t_s}{2} - \delta + t_f\right)}. \quad (2.21)$$

Assim, o deslocamento é dado por

$$\delta = \frac{E_f t_f (t_s + t_f)}{2(E_s t_s + E_f t_f)}. \quad (2.22)$$

Em geral tem-se que

$$\frac{t_f}{t_s} \ll 1 \quad \text{e} \quad \nu_s \cong \nu_f. \quad (2.23)$$

Mantendo-se apenas os termos lineares em $\frac{t_f}{t_s}$, obtém-se

$$\delta = \frac{t_f}{2}, \quad (2.24)$$

$$M_s = \frac{E_s L t_s^3}{12(1 - \nu_s)R} \quad (2.25)$$

e

$$M_f = \frac{E_f L}{(1 - \nu_s)R} \left(\frac{t_f^3}{12} + \frac{t_f t_s^2}{4} \right) \cong \frac{e_f L t_f t_s^2}{4R(1 - \nu_s)}. \quad (2.26)$$

Substituindo as equações 2.24, 2.19 e 2.25 em 2.9 encontra-se que

$$F_f = 2 \left(\frac{M_f + M_s}{t_s + t_f} \right) = \frac{1}{(t_s + t_f)} \left[\frac{E_s L t_s^3}{(1 - \nu_s)R} \left(\frac{1}{6} + \frac{E_f t_f}{2E_s t_s} \right) \right] \cong \frac{E_s t_s^2 L}{6(1 - \nu_s)R}. \quad (2.27)$$

Portanto, a tensão média armazenada no filme após o relaxamento da tensão por flexão pode ser calculada de

$$\langle \sigma \rangle = \frac{F_f}{L t_f} = \frac{E_s}{6(1 - \nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \frac{1}{R}. \quad (2.28)$$

Deve-se notar que neste cálculo não estamos considerando o relaxamento longitudinal.

A expressão 2.28 é usada para a determinação da tensão residual pelo método de flexão. Embora ela tenha sido obtida considerando-se apenas a deformação por flexão [20], temos que nos casos onde as tensões são homogêneas e isotrópicas, as deformações pelos relaxamentos longitudinais dos substratos são de fato desprezíveis. Também devemos levar em consideração o raio de curvatura antes e após a deposição dos filmes, isto é, a diferença do raio de curvatura, logo, ficamos com a TM residual σ como uma função dos raios de curvaturas R , dada por

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1 - \nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i} \right), \quad (2.29)$$

onde E_s , ν_s e t_s são respectivamente, o módulo de Young, a razão de Poisson e a espessura do substrato. t_f é a espessura do filme, R_i o raio de curvatura do substrato antes da deposição do filme e R_f o raio do conjunto filme-substrato.

2.2 Difração Múltipla de Raios-X

O fenômeno da difração simultânea por duas ou mais famílias de planos atômicos com diferentes orientações dentro do monocristal é conhecido como difração múltipla de raios-X (DM). Esta técnica pode, em princípio, fornecer informação tridimensional sobre a rede cristalina da amostra analisada. Além disso, como veremos mais a frente, a simetria do cristal tem um papel importante nos resultados das experiências dessa técnica, tornando-se, portanto muito sensível a pequenas deformações na rede cristalina.

Na figura 2.4 temos uma representação do fenômeno de DM para um caso de três feixes no espaço real, onde os planos primários do cristal (geralmente são os planos paralelos à superfície) difratam o feixe incidente e, os planos secundários, são colocados em condição de difração simultânea com os primários, através de uma rotação ϕ da amostra em torno da normal à sua superfície.

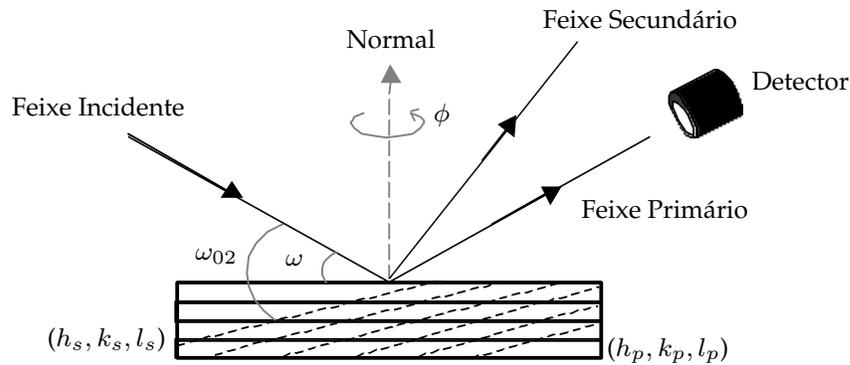


Figura 2.4: Representação de um caso de três feixes da difração múltipla no espaço real.

Os índices de Miller (h_p, k_p, l_p) representam os planos primários, (h_s, k_s, l_s) os planos secundários, que estão inclinados em relação aos primários, e ω e ω_{02} são os ângulos de Bragg para as reflexões primária e secundária, respectivamente.

Na figura 2.5 temos a representação da DM no espaço recíproco através da esfera de Ewald, que é uma esfera de reflexão de raio igual a $\frac{1}{\lambda}$, sendo λ o comprimento de onda da

radiação incidente. Na figura 2.5 a) mostramos a difração de um feixe de raios-X incidente devido a um conjunto de planos cristalográficos de um monocristal, lembrando que cada conjunto de planos cristalográficos pode ser representado por um nó da rede recíproca, nesse caso, o nó primário (h_p, k_p, l_p) . O vetor primário \vec{H}_0 , normal aos planos difratantes, é definido pela origem da rede recíproca $(0, 0, 0)$ e pelo nó primário (h_p, k_p, l_p) .

Para estabelecer a condição de difração (Caso Bragg de 2 feixes - feixe incidente e difratado), dois nós da rede recíproca devem estar tocando a esfera de Ewald simultaneamente e a representação do feixe primário difratado vai do centro da esfera em direção ao nó primário.

O alinhamento da amostra é feito com a finalidade de se obter sistematicamente a DM usando-se a geometria de Renninger [22]. Primeiramente, o cristal é alinhado de forma a produzir a difração dos planos primários (h_p, k_p, l_p) , através do ajuste no ângulo de Bragg ω . Em seguida, giramos o cristal de um ângulo ϕ , em torno da normal aos planos primários, o que equivale a manter fixo o cristal e girar todos os pontos da rede recíproca em torno do vetor primário. Assim, monitoramos a intensidade primária (I_p) difratada por estes planos em função da rotação ϕ , e obtemos a varredura Renninger ou diagrama de difração múltipla. Como a intensidade difratada é proporcional ao quadrado do fator de estrutura da reflexão primária deveríamos obter um valor constante da intensidade registrada durante a rotação ϕ , conforme mostra a figura 2.6. Entretanto, os resultados obtidos são bem diferentes, veja o resultado da figura 2.7 obtido para uma varredura Renninger completa (360°) do GaAs para a reflexão primária (002), usando uma radiação incidente de $\lambda = 1,54056\text{\AA}$.

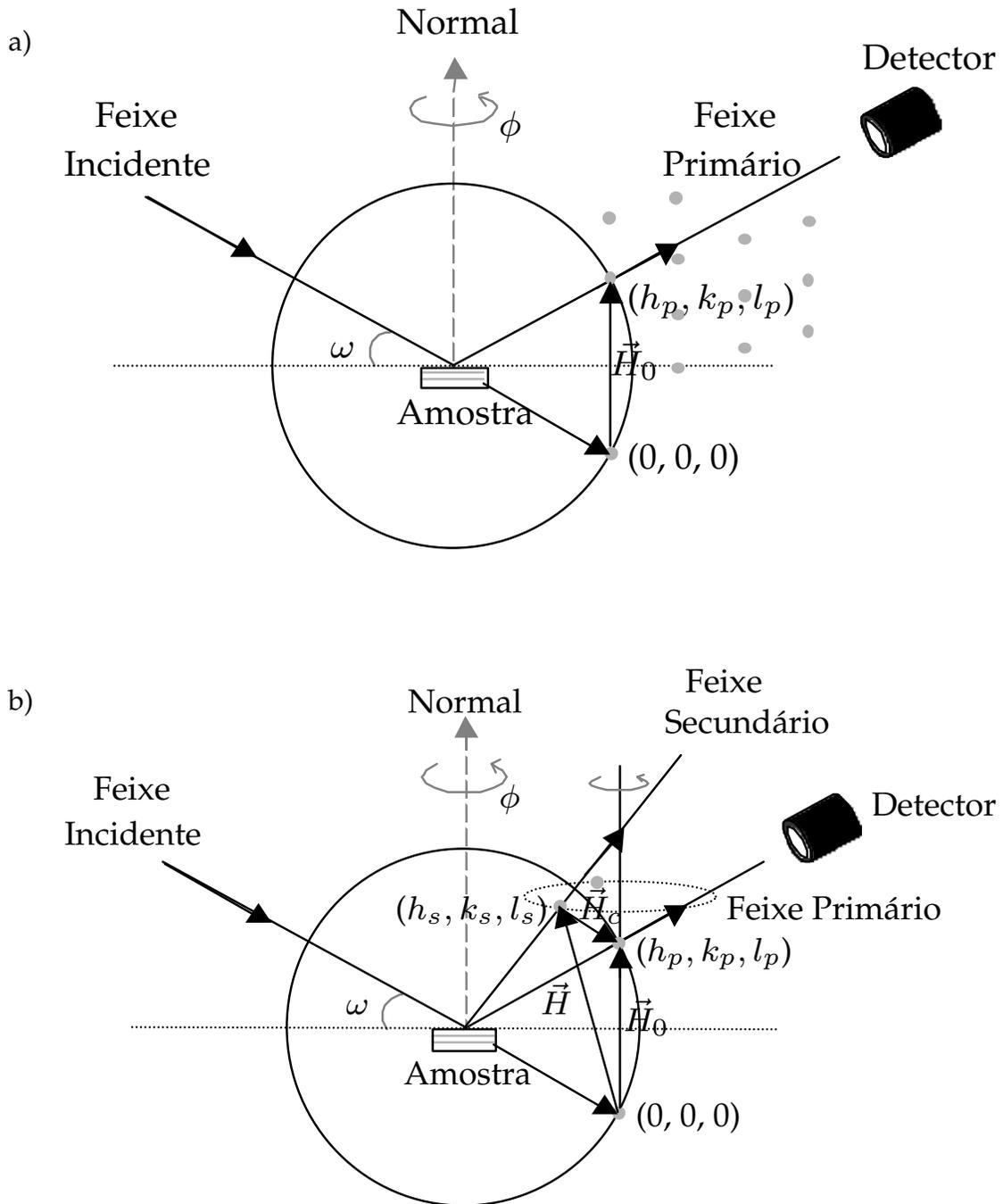


Figura 2.5: Representação da difração múltipla de raios-X no espaço recíproco. a) caso de difração de dois feixes. b) caso de três feixes simultâneos.

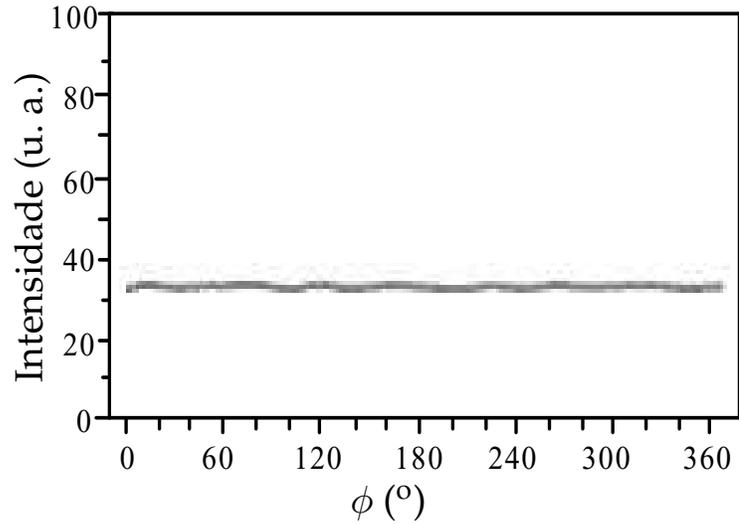


Figura 2.6: Resultado esperado para a intensidade primária difratada por um conjunto de planos (hkl) durante a rotação ϕ .

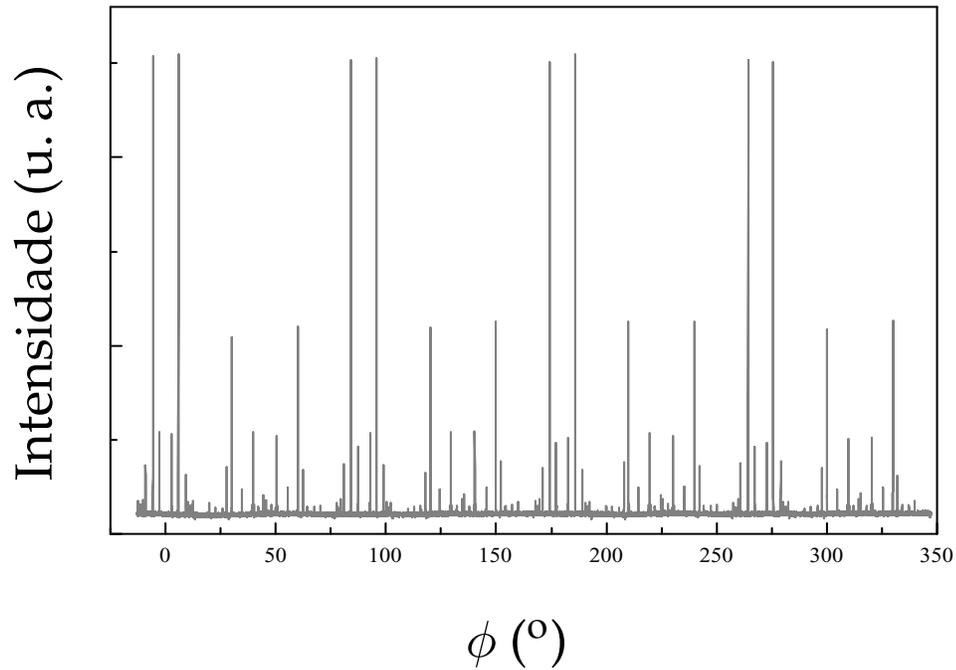


Figura 2.7: Diagrama Renninger completo para o GaAs(002), usando $\lambda = 1,54056\text{\AA}$. Observa-se claramente o efeito da simetria na varredura.

Observa-se claramente na figura 2.7 a I_p representada pela intensidade de base (background), aparece muito fraca devido ao pequeno valor do fator de estrutura para a reflexão primária neste cristal de GaAs. Além disso, o diagrama Renninger exhibe o papel da simetria do cristal e a presença notável dos espelhos no fenômeno da DM.

O aparecimento de espelhos de simetria em um diagrama Renninger está associado à simetria da direção do vetor primário escolhido e também a rotação em torno deste vetor. Assim sendo, a simetria representada pela direção primária indica o número de espelhos que irão aparecer numa rotação completa, e a entrada e saída dos nós na rede recíproca na esfera de Ewald geram um novo plano de simetria. Logo, numa varredura Renninger para o Si(002) vão aparecer 4 espelhos separados de 90° (0, 90, 180 e 270°), devido à simetria 4 da direção [001] e mais 4 espelhos (45° , 135° , 225° e 315°) devido ao novo plano de simetria. Está claro que os espelhos de 0 e 45° , que se repetem a cada 90° (simetria do eixo primário), no diagrama Renninger apresentam diferentes simetrias entre si. Então, qualquer mudança sensível na simetria da rede cristalina pode causar uma modificação na posição angular relativa entre os picos nos espelhos.

Uma explicação para as oscilações na I_p obtidas na varredura Renninger é a ocorrência de uma interação entre o feixe difratado pelos planos primários com aquele difratado (ou aqueles difratados, nos casos de mais de três feixes) pelos planos secundários. Esta interação se dá através dos planos de acoplamento $(h_p - h_s, k_p - k_s, l_p - l_s)$, definidos pelo novo vetor \vec{H}_c como mostra a figura 2.5 b). Esses planos são responsáveis por promoverem o balanço de energia entre os feixes envolvidos dentro do cristal, podendo a intensidade do feixe incidente ser transferida do feixe secundário para o primário, provocando um excesso de intensidade no primário, isto é, gerando um pico positivo no diagrama Renninger (“Umweganregung”) ou do primário para o secundário, provocando um decréscimo de intensidade no primário, gerando um pico negativo (“Aufhellung”) [23].

O sentido em que ocorre esta interação dos planos de acoplamento $(h_p - h_s, k_p - k_s, l_p - l_s)$ depende dos fatores de estrutura das reflexões envolvidas em cada caso. Se uma reflexão primária é proibida pelo grupo espacial do cristal, como por exemplo, a reflexão do Si(002)

da rede do diamante, todas as interações vão produzir apenas picos “Umweganregung” no diagrama Renninger, uma vez que a I_p é nula, permitindo somente transferência do secundário para o primário.

Outro caso da DM de interesse pelo seu grande potencial de aplicação na caracterização de materiais cristalinos, principalmente heteroestruturas, acontece sob condição de extrema assimetria, em que o feixe secundário é refletido paralelamente aos planos primários, ou seja, paralelo à superfície da amostra. Em outras palavras, o nó secundário toca a esfera de Ewald no plano do equador, gerando um feixe secundário que se propaga sob essa condição de assimetria. Esses casos são chamados de BSD (Bragg Surface Diffraction) [24], cujo esquema planar pode se visto na figura 2.8. Os feixes BSD transportam informações sobre a superfície da amostra ou mesmo sobre as interfaces em estruturas heteroepitaxiais [25] e tem sido de objeto de estudo do grupo nos últimos anos produzindo vários resultados importantes [26,27].

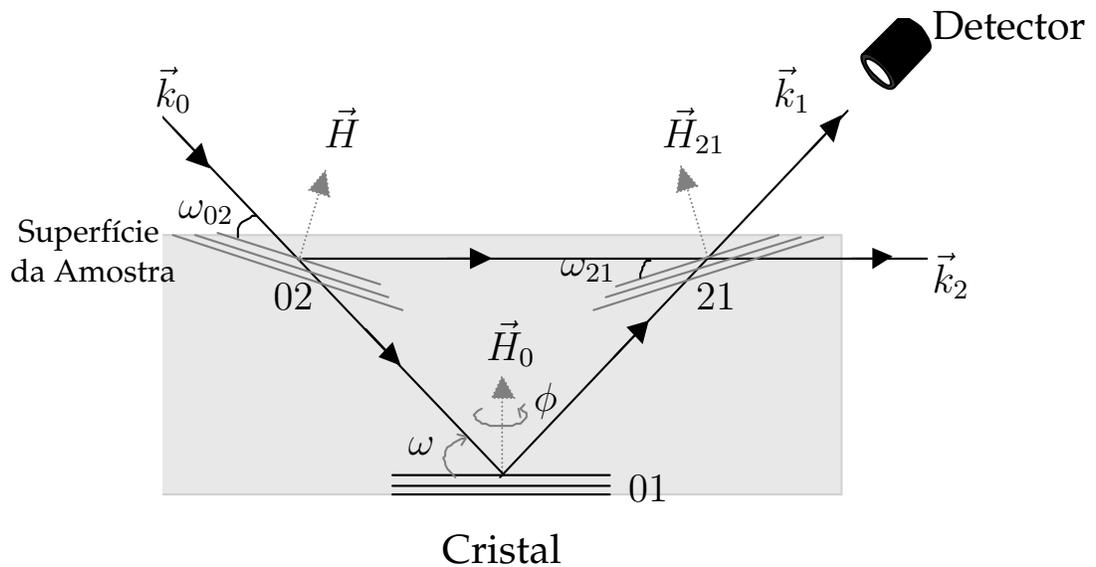


Figura 2.8: Representação de um caso BSD em que a lei de Bragg é satisfeita simultaneamente por dois conjuntos de planos, 01 e 02, sendo que 01, 02 e 21 são os planos primários, secundários e de acoplamento, respectivamente.

Na figura 2.8, \vec{k}_0 , \vec{k}_1 e \vec{k}_2 indicam o feixe incidente, feixe primário e o feixe secundário, respectivamente. ω é o ângulo de Bragg para os planos primários 01, ω_{02} é o ângulo de Bragg para os planos secundários e ω_{21} é o ângulo para os planos chamados de acoplamento. \vec{H}_0 é o vetor normal aos planos primários, \vec{H} é o vetor normal aos planos secundários e \vec{H}_{21} é o vetor normal aos planos de acoplamento. As reflexões de acoplamento $(h_p - h_s, k_p - k_s, l_p - l_s)$ estabelecem a interação entre as intensidades das reflexões primária (h_p, k_p, l_p) e das várias secundárias (h_s, k_s, l_s) .

Todos os picos secundários que aparecem no diagrama Renninger podem ser indexados. Os índices que mostraremos nos resultados, associados aos picos indicam as posições das reflexões secundárias que estão difratando simultaneamente com a reflexão primária, ou seja, podemos saber quais os planos secundários, que através da interação com os primários, estão contribuindo para a difração do feixe incidente. Assim, a indexação do diagrama de DM permite que selecionemos os picos correspondentes às direções nas quais esperamos que ocorram mudanças.

2.2.1 Indexação de uma varredura Renninger

A indexação de uma varredura Renninger ou a determinação das posições angulares de todas as reflexões secundárias possíveis, como mostram os diagramas das figuras 4.6 e 4.15, para uma radiação incidente com comprimento de onda λ , é feita calculando-se o ângulo azi-mutal ϕ que o cristal deve ser girado, a partir de uma origem pré-fixada ϕ_0 . Usa-se, normalmente, como referência para a indexação um vetor $\vec{k}_{0\perp}$ perpendicular ao vetor \vec{H}_0 , que é normal aos planos primários (superfície do cristal) e no sentido contrário ao da projeção do vetor de onda incidente \vec{k}_0 , representado na figura 2.9. A posição de $\vec{k}_{0\perp}$ indicada na figura 2.9 é tomada como a origem da rotação, isto é, $\phi = 0$.

A posição de um pico de DM, no diagrama Renninger, correspondente a um dado plano secundário (hkl) , pode ser determinada em termos do ângulo $\beta = \phi \pm \phi_0$ (o sinal \pm corresponde a entrada e saída do nó secundário recíproco na esfera de Ewald), mostrado na figura 2.9, que é a projeção dos vetores no plano equatorial, onde ϕ_0 é o ângulo entre o

vetor secundário e o plano de incidência primário, medido no plano equatorial da esfera de Ewald [28].

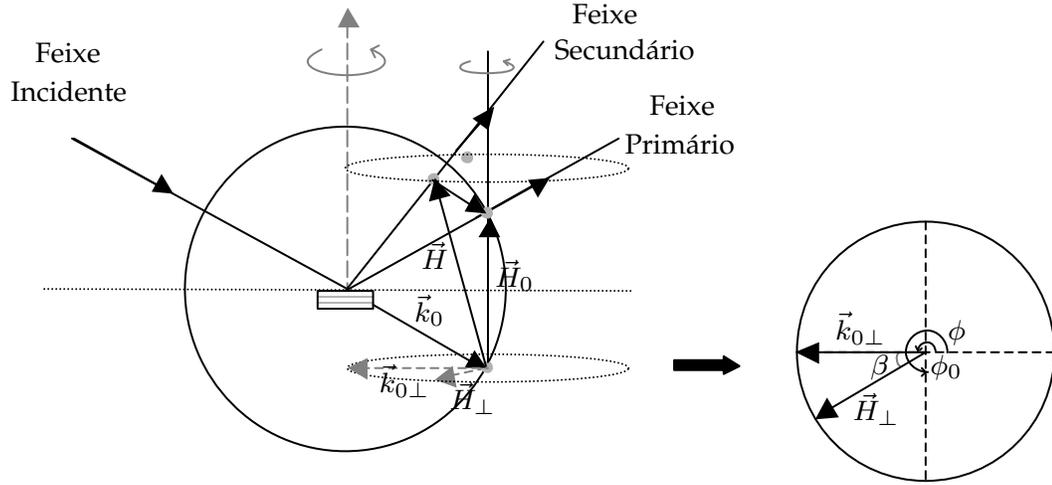


Figura 2.9: Representação de um caso de três feixes da difração múltipla, com os vetores utilizados na indexação do diagrama Renninger.

As reflexões secundárias que apresentam valores pequenos de β possuem alta sensibilidade para a determinação de pequenas deformações da rede cristalina, pois elas acarretam grande variação na posição angular dos picos correspondentes no diagrama Renninger. Isto se deve à geometria envolvida na difração dessas reflexões, ou seja, o nó secundário deve estar tangenciando a esfera de Ewald numa condição limite para o espalhamento. Assim, da figura 2.9, tem-se que

$$\cos \beta = \frac{\vec{H}_{\perp} \cdot \vec{k}_{0\perp}}{|\vec{H}_{\perp}| |\vec{k}_{0\perp}|}, \quad (2.30)$$

onde

$$\vec{H} = \vec{H}_{\parallel} + \vec{H}_{\perp} \implies \vec{H}_{\perp} = \vec{H} - \vec{H}_{\parallel} = \vec{H} - \left(\vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0 \quad (2.31)$$

e

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_{0\parallel} + \vec{k}_{0\perp} \implies \vec{k}_{0\perp} = \vec{k}_0 - \vec{k}_{0\parallel} = \vec{k}_0 - \frac{\vec{H}_0}{2}. \quad (2.32)$$

Substituindo as equações 2.31 em 2.30:

$$\cos \beta = \frac{\vec{H} \cdot \vec{k}_0 - \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{2} - \left(\vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0 \cdot \vec{k}_0 + \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{2}}{\sqrt{(H^2 - H_{\parallel}^2) \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4} \right)}}. \quad (2.33)$$

Temos ainda da figura 2.9

$$\bullet \vec{H} \cdot \vec{k}_0 = \frac{H^2}{2}. \quad \bullet \vec{H}_0 \cdot \vec{k}_0 = \frac{H_0^2}{2}. \quad \bullet \beta = \phi \pm \phi_0. \quad (2.34)$$

Substituindo 2.34 em 2.33, temos que a posição angular dos picos de DM na varredura Renninger é dada por

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_0) = \frac{1}{2} \frac{\vec{H}^2 - \vec{H} \cdot \vec{H}_0}{\sqrt{(H^2 - H_{\parallel}^2) \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4} \right)}}. \quad (2.35)$$

Escolhendo um vetor de referência $\vec{k}_{o\perp}$ perpendicular ao vetor \vec{H}_0 determinamos o ângulo ϕ_0 da seguinte maneira:

$$\cos(\phi_0) = \frac{\vec{H} \cdot \vec{k}_{o\perp}}{\sqrt{(H^2 - H_{\parallel}^2) k_{o\perp}^2}}. \quad (2.36)$$

2.2.2 Largura Mosaico no Plano da Superfície, η_{\parallel}

Os picos BSD transportam informações sobre a superfície da amostra e do substrato [29] ou mesmo sobre as interfaces em estruturas heteroepitaxiais, conforme visto na seção anterior. A referência [25] descreve um programa computacional, baseado na teoria da difração múltipla para cristais mosaicos, e que será usado neste trabalho para a determinação da largura mosaico η_{\parallel} que está diretamente relacionada com a perfeição cristalina, a partir do ajuste nos picos BSD do diagrama Renninger. O programa de ajuste do pico BSD foi desenvolvido supondo que existem desorientação no plano da superfície das reflexões

difratantes (grandes blocos mosaicos). Esta desorientação é denominada de largura mosaico superfície η_{\parallel} e pode ser descrita por uma distribuição Gaussiana e isotrópica [30]. Com essas aproximações, e considerando que o feixe secundário BSD é re-espalhado pelos planos de acoplamento na direção do feixe primário acarretando em duas reflexões nesses planos, obtém-se uma expressão para o pico da DM como:

$$P_{DM} = (Q_{DM} - Q_P) e^{-\frac{(\Delta\omega_{02})^2}{2\eta^2}} e^{-\frac{(\Delta\omega_{21})^2}{2\eta^2}} + Q_P. \quad (2.37)$$

onde:

- $e^{-\frac{(\Delta\omega_{02})^2}{2\eta^2}}$ representa o número de blocos mosaicos que contribui para a transferência de potência do feixe incidente para o feixe secundário;
- $e^{-\frac{(\Delta\omega_{21})^2}{2\eta^2}}$ relaciona os blocos mosaicos que contribuem para a troca de potência entre os feixes secundário e primário;
- Q_{DM} é a intensidade do pico na condição de DM;
- Q_P é a intensidade da reflexão primária fora da condição de DM. Os valores Q_{DM} e Q_P são obtidos diretamente do diagrama Renninger;
- ω , ω_{02} e ω_{21} são ângulos de Bragg, das reflexões primárias, secundárias e de acoplamento, respectivamente, numa condição de DM, mostrados na figura 2.8 e finalmente,
- $\Delta\omega_{ij}$ é o desvio angular a partir da condição de DM da reflexão com vetor recíproco \vec{H}_{ij} . Estes desvios são calculados pela equação 2.38,

$$\Delta\omega_{ij} = \arcsen \left(-\lambda \frac{\vec{k}_i \cdot \vec{H}_{ij}}{|\vec{H}_{ij}|} \right) - \omega_{ij}^B. \quad (2.38)$$

onde a direção do feixe secundário é dada por $\vec{k}_2 = \vec{H} + \vec{k}_0$.

Obtemos a dependência de ω_{02} e ω com a direção do feixe incidente da expressão 2.38. Na equação 2.37 o desvio padrão da distribuição Gaussiana (largura mosaico η_{\parallel}) está relacionado com a perfeição cristalina na direção paralela à superfície, ou seja, no próprio plano da superfície, como já foi dito.

Para os dados de entrada do programa é necessário entrar com os valores:

- Q_{DM} e Q_P ;

- parâmetros da célula unitária do cristal analisado;
- índices de Müller das reflexões primárias e secundárias;
- comprimento de onda e divergência da radiação incidente;
- ângulo de incidência ω e
- passo utilizado no motor para a varredura nas experiências.

A partir da concordância entre o pico de DM calculado e experimental obtido com o programa é possível determinar os valores da largura mosaico $\eta_{||}$. Para garantir o melhor ajuste o programa ainda calcula o fator de confiança FC , definido como:

$$FC = 100 \frac{\sum I_{exp} |I_{calc} - I_{exp}|}{\sum I_{exp}^2} \% . \quad (2.39)$$

Isto significa que o programa calcula a diferença ponto a ponto entre a intensidade medida e a ajustada, onde I_{exp} é o valor da intensidade experimental e I_{calc} representa a intensidade a partir do programa de simulação.

2.3 Refletividade de Raios-X

O índice de refração de um material para a difração de raios-X é dado por [31]:

$$n = (1 - \delta - i\beta) < 1, \quad (2.40)$$

onde, δ representa a parte real e β a parte imaginária da absorção do material, conhecidas como

$$\delta = \frac{e^2 \lambda N (Z + \Delta f')}{2\pi m c^2} \quad (2.41)$$

e

$$\beta = \frac{e^2 \lambda N \Delta f''}{2\pi m c^2}. \quad (2.42)$$

Na equação 2.42, $\frac{e^2}{mc^2} = 2,82 \times 10^{-15}\text{m}$ é o raio clássico do elétron, λ o comprimento de onda da radiação utilizada, N o número total de átomos de carga Z por unidade de volume, sendo assim Z é o número de carga. $\Delta f'$ e $\Delta f''$, as correções de dispersão do espalhamento.

Das leis da Óptica (Snell-Descartes),

$$\text{sen } \omega_i = n \text{ sen } \omega_r \quad (2.43)$$

$$\text{cos } \omega_i = n \text{ cos } \omega_t, \quad (2.44)$$

onde ω_i , ω_r e ω_t são os ângulos incidente, refletido e transmitido, respectivamente. Podemos expandir o termo cosseno em série de Taylor até segunda ordem (para pequenos ângulos), e da equação 2.40, o ângulo de transmissão ω_t será igual a [32]

$$\omega_t = \sqrt{\omega_i - 2\delta}, \quad (2.45)$$

pois $\beta = 0$ considerando que na amostra não haja absorção de raios-X e o termo $\delta\omega_t^2$ é praticamente desprezível.

Na condição de reflexão total ($\omega_t = 0$) o ângulo incidente ω_i é muito pequeno e conhecido como ângulo crítico (ex: para o silício $\omega_c = 0,23^\circ$). Então a equação 2.45 fica:

$$\omega_i = \omega_c = \sqrt{2\delta}. \quad (2.46)$$

Quando o ângulo de incidência do feixe de raios-X na amostra é maior do que o ângulo crítico, $\omega_i > \omega_c$, boa parte do feixe incidente é refratada no material e uma pequena parte é refletida especularmente [33]. A figura 2.10 mostra uma curva teórica típica para a refletividade de uma amostra de silício.

Se a amostra analisada é composta de um filme fino depositado sobre um substrato, o feixe de raios-X refletido pelo filme ou pela interface filme/substrato poderá apresentar uma interferência construtiva ou destrutiva na intensidade, como mostra a figura 2.11. Logo, a diferença de caminho entre o feixe refletido e transmitido determina o padrão de interferência dos dois feixes.

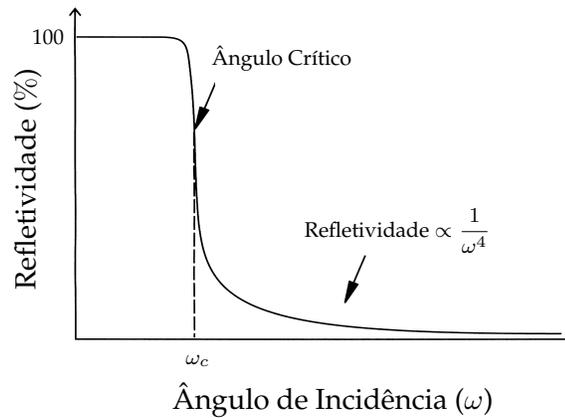


Figura 2.10: Curva teórica de refletividade para o silício.

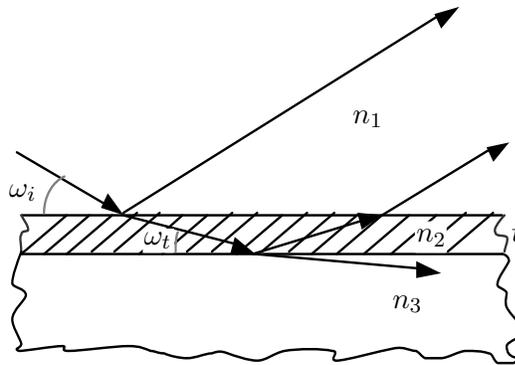


Figura 2.11: Reflexão de raios-X de incidência rasante de um filme com espessura t depositado sobre um substrato ($n_2 < n_3$). O feixe incidente é parcialmente transmitido para a interface filme/substrato.

Quando o ângulo de incidência ω_i , do feixe de raios-X incidente excede o ângulo crítico ω_c , a refletividade mostrará oscilações como função de ω_i devido às interferências das ondas refletidas na superfície do filme e aquelas refletidas na interface. Esta interferência aparece como uma série de franjas na curva da refletividade, cuja estrutura, que é sensível à fase, são ressonâncias geométricas (interferência de Fabry-Perot). O espaçamento angular entre os máximos das franjas, ω_m , foi medido pela primeira vez por Kiessig [34] e

forneceu a espessura do filme fino analisado. Usando a figura 2.11, quando $n_2 < n_3$, a espessura t é relacionada com a posição angular dos máximos ω_m por:

$$\frac{1}{2}(2m + 1)\lambda = 2t\sqrt{\omega_m^2 - \omega_c^2}, \quad (2.47)$$

onde m é um inteiro e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Isto leva a uma relação linear para o gráfico ω_m versus $(m + 1/2)^2$. O coeficiente angular dá a espessura t do filme e o linear o ângulo crítico para o filme. As oscilações no perfil da refletividade resultam da espessura da amostra e as amplitudes dessas oscilações dependem do contraste em ambas as interfaces, que é a diferença no termo dispersivo δ , da equação 2.42, na interface filme-substrato. Daí, quanto maior a diferença entre os índices de refração nas duas interfaces, mais pronunciadas serão as oscilações.

3

Experimental

Iniciaremos este capítulo com uma breve descrição dos princípios da técnica de deposição MOCVD e sobre o sistema utilizado na preparação das amostras. Em seguida descreveremos as amostras analisadas, e finalmente, apresentaremos os detalhes das montagens experimentais que foram utilizadas.

3.1 Amostras

3.1.1 Preparação das Amostras

As amostras que utilizamos neste trabalho foram crescidas pela técnica da deposição química de organometálicos em fase vapor, conhecida como MOCVD. Esta técnica foi descrita por Manasevit [35] em 1968 para o crescimento de compostos semicondutores III-V.

Nesta técnica o vapor dos compostos químicos (precursores) de materiais organometálicos (moléculas que contém ligações metal-carbono [36]) é transportado por um gás portador à superfície de um substrato já aquecido. Uma sucessão de reações químicas con-

duzem à formação de um filme no substrato. Os estágios ocorrem desta maneira:

- o gás portador traz os precursores próximos à superfície do substrato aquecido;
- os precursores são absorvidos sobre a superfície do substrato;
- os precursores difundem até uma certa profundidade onde são incorporados na rede do cristal pelas várias reações químicas que ocorrem [37, 38];
- os produtos secundários das reações são transferidos para o gás portador e então são evacuados.

Estes diferentes estágios prosseguem sequencialmente e a velocidade do crescimento do filme é limitada pelo estágio mais lento [39]. O estágio mais lento é quando uma deposição ocorre em um fraco fluxo de gás ou em alta temperatura, e assim a chegada dos precursores na zona de crescimento é lenta. Quando o fluxo de gás se torna mais significativo ou a temperatura é mais baixa, a transferência dos precursores da fase gasosa para o substrato se torna limitada, isto porque o mecanismo é limitado pela energia cinética das reações químicas na superfície.

Os precursores organometálicos são bastante voláteis em temperatura ambiente, sendo necessário diminuir a temperatura do crescimento, aumentando assim o campo do substrato atingido.

O sistema de crescimento de cristais por MOCVD [9] utilizado na preparação das nossas amostras foi fabricado pela Thomas Swan (Inglaterra), opera em baixa pressão (até 50 Torr) e tem capacidade para dois wafers de 50 mm de diâmetro. É equipado com fontes gasosas de Ti, NH₃, N₂ e com fontes organometálicas de Gálio, Índio e Zinco e pode crescer ligas binárias, ternárias e quaternárias, com dopagem tipo p (Zn) e n (Si).

Todas as fontes de materiais são duplas, permitindo assim, o crescimento de camadas epitaxiais sucessivas, de diferentes composições, com interfaces na faixa de algumas monocamadas de transição.

O sistema é totalmente controlado por um microcomputador PC. Todas as variáveis importantes para o crescimento são controladas, monitoradas e salvas a cada segundo

durante o tempo de crescimento. O aquecimento é feito por um banco de lâmpadas halógenas com potência de 6 kW.

As linhas de distribuição dos gases para a câmara de crescimento apresentam balanceamento automático de pressão e de fluxo, mantendo constante o fluxo total de gases e a pressão da câmara de crescimento, garantindo assim uniformidade e reproducibilidade nas camadas epitaxiais crescidas.

O reator está equipado com um sistema de filtros de carvão ativado (scrubber) localizado na saída dos gases, reduzindo praticamente a zero a emissão de resíduos tóxicos para a exaustão. Um detector de gases tóxicos, com sensibilidade na faixa de ppb (parte por bilhão), com oito canais simultâneos, monitora a atmosfera nos quatro módulos que compõem o sistema de crescimento.

3.1.2 Informações sobre os Sistemas TiO_2 e TiN

As estruturas TiO_2 e TiN consistem em redes cristalinas tetragonal ($a = b = 4,5933$ e $c = 2,9592 \text{ \AA}$) e cúbica ($a = b = c = 4,2400 \text{ \AA}$) respectivamente, como mostramos na figura 3.1.

A estrutura da célula unitária do rutilo, TiO_2 , contém átomos de titânio nos vértices

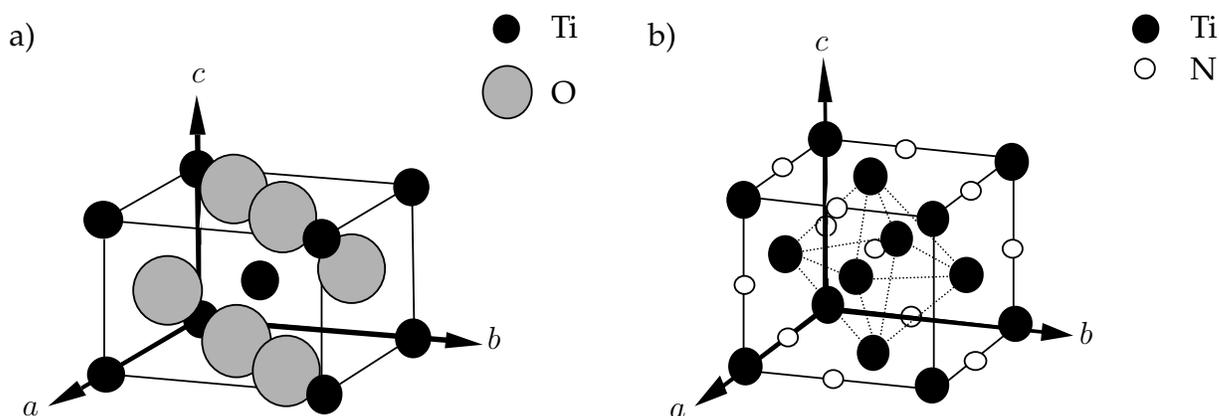


Figura 3.1: Estruturas das células unitárias do a) dióxido de titânio, TiO_2 , na fase rutilo e b) nitreto de titânio, TiN .

e no centro da célula unitária. Cada átomo de titânio é circundado por um octaedro de átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio é circundado por um triângulo aproximadamente equilátero de átomos de titânio. O Rutilo é a forma mais densa do dióxido de titânio e é estabelecida a temperaturas superiores à 850 °C, como em alta pressão. Quando temos uma perfeita estequiometria o rutilo é tido como um isolante, mas se transforma em um semi-condutor do tipo n quando são formadas lacunas de oxigênio em sua estrutura.

A estrutura da célula unitária do nitreto de titânio, TiN, também contém átomos de titânio nos vértices e no centro da célula unitária, sendo que cada átomo de titânio é circundado por quatro átomos de nitrogênio e cada átomo de nitrogênio é circundado por seis átomos de titânio. Mesmo sendo o TiN comumente considerado como um metal, suas ligações químicas apresentam uma grande complexibilidade. De fato, as ligações covalentes, iônicas e metálicas existentes nesta estrutura promovem propriedades excepcionais. A presença de ligações covalentes conduz a uma grande dureza no material, já a presença de ligações metálicas contribui para uma excelente propriedade elétrica, maior que a do titânio.

3.1.3 Descrição das Amostras Analisadas

Foram preparados para análise, dois conjuntos de filmes finos de TiO₂ e TiN_xO_y sobre substratos Si(001) e Al₂O₃(012), crescido pelo método de Deposição Química de Organometálicos em Fase Vapor à Baixa Pressão (LP-MOCVD) a uma temperatura de 750°C. O crescimento foi feito pelo grupo do Prof. Marco Sacilotti, Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne (LPUB), Dijon, França, variando a espessura das camadas.

Como já dissemos anteriormente os filmes de TiN_xO_y tem propriedades de tunelamento que dependem da razão N/O, obtida durante o crescimento [40–42] e esta razão depende da temperatura no processo [42, 43]. Para o crescimento das amostras, a 750°, a melhor razão N/O, encontrada para um crescimento homogêneo das estruturas, foi de N/O= 3 [44]. A partir daqui, vamos indicar simplesmente o composto como TiNO. Uma descrição das amostras com filmes finos é mostrada na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Descrição dos conjuntos de amostras com filmes de TiO_2 ou TiNO crescidos sobre $\text{Si}(001)$ e $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$, com os respectivos tempos de deposição.

Amostra	Filme	Espessura, t_f (Å)	Tempo de Deposição (min)	Substrato
#348	TiO_2	80	1	$\text{Si}(001)$
#335	TiO_2	160	2	$\text{Si}(001)$
#349	TiO_2	240	3	$\text{Si}(001)$
#350	TiO_2	400	5	$\text{Si}(001)$
#351	TiNO	40	1	$\text{Si}(001)$
#336	TiNO	80	1	$\text{Si}(001)$
#352	TiNO	120	3	$\text{Si}(001)$
#353	TiNO	200	5	$\text{Si}(001)$
#354	TiNO	320	8	$\text{Si}(001)$
#348	TiO_2	80	1	$\text{Al}_2\text{O}_3(012)$
#335	TiO_2	160	2	$\text{Al}_2\text{O}_3(012)$
#349	TiO_2	240	3	$\text{Al}_2\text{O}_3(012)$
#350	TiO_2	400	5	$\text{Al}_2\text{O}_3(012)$
#351	TiNO	40	1	$\text{Al}_2\text{O}_3(012)$
#336	TiNO	80	1	$\text{Al}_2\text{O}_3(012)$
#352	TiNO	120	3	$\text{Al}_2\text{O}_3(012)$
#353	TiNO	200	5	$\text{Al}_2\text{O}_3(012)$
#354	TiNO	320	8	$\text{Al}_2\text{O}_3(012)$

A tabela 3.1 mostra a espessura e o tempo de deposição de cada amostra, composta de filmes finos, analisadas neste trabalho. Usou-se uma taxa de crescimento de 80Å para os filmes de TiO_2 e de 40Å para os filme de TiNO .

Também foram analisadas duas estruturas epitaxiais. Um esquema dessas primeiras estruturas epitaxiais crescidas por MOCVD no sistema TiO_2/TiNO sobre $\text{TiO}_2(110)$ a uma

temperatura de 750°C são mostradas nas figuras 3.2 e 3.3. A amostra multicamada, denominada #343, é composta de $n = 5$ períodos de $n\text{TiN}_x\text{O}_y/(n - 1)\text{TiO}_2$ com 80Å de espessura sobre uma camada buffer de TiO_2 de 500Å e um substrato de $\text{TiO}_2(110)$.

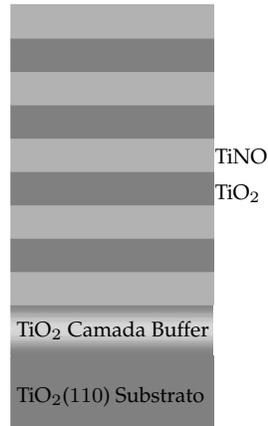


Figura 3.2: Esquema da composição da estrutura multicamadas #343, composta de $n = 5$ períodos de $n\text{TiNO}/(n - 1)\text{TiO}_2$ crescida sobre substrato de $\text{TiO}_2(110)$.

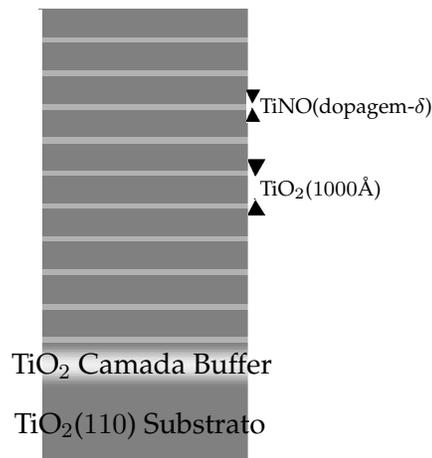


Figura 3.3: Esquema da composição da estrutura multicamadas #347, composta de $n = 10$ períodos de $n\text{TiNO}/(n - 1)\text{TiO}_2$ crescida sobre substrato de $\text{TiO}_2(110)$.

A outra amostra chamada de #347 é composta de camadas epitaxiais com 10 períodos

de 1000Å de TiO₂ e camadas extremamente finas de TiN_xO_y com 15Å de espessura sobre uma camada buffer de TiO₂ com 1500Å e um substrato de TiO₂(110).

3.2 Geometrias das Montagens Experimentais

3.2.1 Mapeamento do Ângulo de Bragg

O método que usamos para medir a deformação mecânica sofrida pelo substrato após a deposição dos filmes finos é denominado de mapeamento do ângulo de Bragg cujo princípio é descrito abaixo.

Nesta técnica de mapeamento do ângulo de Bragg, um feixe fino colimado de raios-X incide sobre a amostra orientada, de forma a obter-se um máximo de intensidade do pico de difração dos planos previamente escolhidos paralelos à superfície. A amostra, após cada medida do máximo do pico de reflexão, é transladada perpendicularmente à direção da normal aos planos difratantes, de incrementos Δx , com estabilidade mecânica. Devido à curvatura R do substrato, a nova posição da amostra, não é mais um máximo de difração, já que o novo ângulo de incidência é ligeiramente deslocado do ângulo de Bragg, anteriormente obtido. Um máximo na intensidade de difração nesta nova posição (condição de Bragg) é obtido girando-se a amostra de um ângulo $\Delta\omega$, no plano de incidência, em torno de um eixo de rotação perpendicular à normal da superfície, figura 3.4.

Pode-se mostrar que o raio de curvatura do substrato é dado por

$$R = \frac{\Delta x}{\Delta\omega}, \quad (3.1)$$

para $\Delta\omega$ medido em radianos. Se ao invés de um único par de pontos $(\Delta\omega, \Delta x)$, a amostra for deslocada de sucessivos incrementos Δx , a curvatura será calculada pela inclinação da reta $(\Delta\omega, \Delta x)$, ou seja,

$$\frac{1}{R} = \alpha(\Delta\omega, \Delta x). \quad (3.2)$$

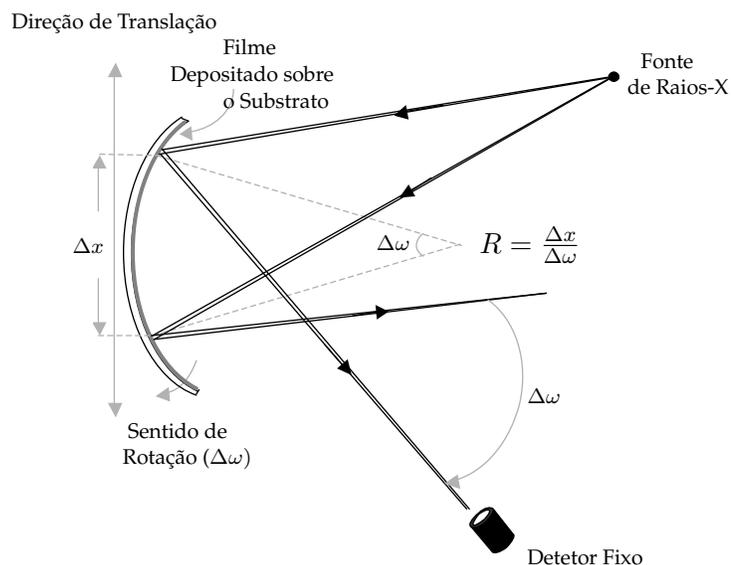


Figura 3.4: Representação da técnica de medida do raio de curvatura de um substrato monocristalino através do mapeamento do ângulo de Bragg.

onde α é o coeficiente angular da reta ($\Delta\omega, \Delta x$). Assim, com esta medida encontramos diretamente o valor da tensão mecânica substituindo R na equação 2.29.

3.2.2 Diagramas Renninger

As varreduras Renninger da difração múltipla de raios-X foram feitas no Laboratório de Difração de Raios-X, IFGW, UNICAMP. Uma representação do aparato experimental pode ser visto na figura 3.5. Estas medidas foram realizadas em um difratômetro para monocristais SIEMENS modelo P4, modificado com a inclusão de um colimador longo de 1,75 m mantido à atmosfera de hélio, de forma a diminuir a absorção pelo ar e colimar o feixe desde a saída do tubo até a saída do colimador, onde há uma fenda circular de diâmetro F (foi usado uma fenda circular com $F = 0,3 \text{ mm}$). O feixe de raios-X é gerado por um tubo de difração com anodo de cobre, sendo as dimensões do foco efetivo $0,4 \text{ mm} \times 0,8 \text{ mm}$ e as divergências de $149''$ na direção horizontal e $107''$ na direção vertical. A amostra é colocada numa cabeça goniométrica fixa em um goniostato de círculo com-

pleto que fornece a liberdade de movimento em quatro eixos (ω , 2θ , ϕ e χ), permitindo assim o completo alinhamento do monocristal para as experiências. As medidas dos diagramas Renninger foram feitas com o passo do motor igual a $0,003^\circ$ em ϕ e ω .

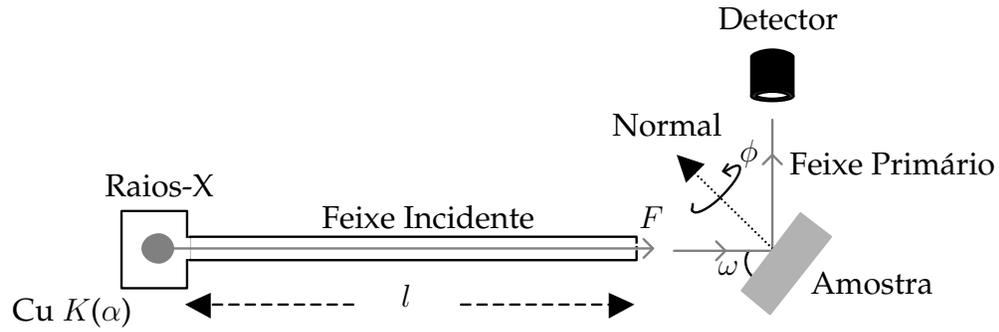


Figura 3.5: Esquema da montagem experimental usada nas varreduras Renninger.

3.2.3 Refletividade de Raios-X

As medidas de raios-X de feixe incidente rasante foram feitas no Laboratório Associado de Sensores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos. O aparelho utilizado consiste de um difratômetro de raios-X de alta resolução modelo X-Pert MRD, fabricado pela Philips, com um tubo de raios-X de cobre em foco de linha. Faz parte da óptica para o feixe incidente uma fenda Soller, uma fenda de $1/32^\circ$ de divergência e um atenuador de folha de Ni. O feixe refletido passa através de um colimador de feixe paralelo, uma fenda de espalhamento de 0,1 mm, e finalmente, incide em um monocromador plano de grafite antes de alcançar o detector quântico de radiação, conforme mostra a figura 3.6.

Antes de começar a medida, a altura da amostra e as coordenadas do goniômetro são levados ao ponto zero ($2\theta = \omega = 0$) e foram precisamente ajustados. Os espectros da refletividade foram obtidos com uma varredura de $\omega/2\theta$ entre $\omega = 0,1^\circ$ e $0,2^\circ$. O fator de atenuação é computado automaticamente permitindo uma escala dinâmica de intensidade de oito ordens de grandeza durante a medida.

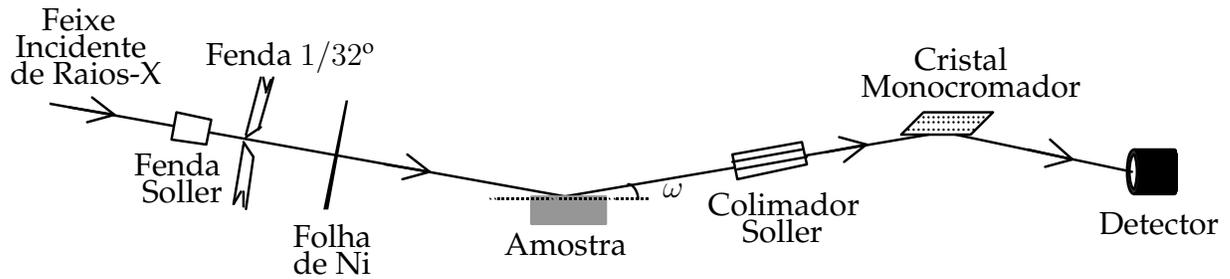


Figura 3.6: Arranjo experimental para as medidas de refletividade de raios-X.

3.2.4 Microscopia de Força Atômica

Duas de nossas amostras #335 - $\text{TiO}_2/\text{Si}(001)$ e #336 - $\text{TiNO}/\text{Si}(001)$, compostas de filmes finos, foram submetidas a topografias de superfície, através de um microscópio de força atômica. Este aparelho é um modelo Park Scientific Instruments Auto Probe CP, instalado no laboratório CBE, IFGW, UNICAMP. O modo de operação do aparelho é de não-contato tendo a finalidade de diminuir a presença de ruídos na imagem gerada. Nesta técnica, o mapeamento da topografia é feito com a interação atômica entre uma ponta de prova, situada na extremidade de uma alavanca, e a superfície da amostra. Esta interação é causada pelo movimento de um elemento piezelétrico (EP) que pode mudar a posição relativa ponta-superfície. No processo de mapeamento da superfície a amostra é fixada sobre o EP e a ponta de prova é aproximada. O EP move a superfície, nas direções x e y , em relação a ponta de prova. A força de interação entre ponta-superfície faz com que durante a varredura a alavanca seja defletida ao encontrar variações de altura na superfície da amostra. Tal deflexão faz com que a posição um feixe de laser sobre o fotodetector varie, gerando um sinal de erro que realiza o movimento vertical do EP. O número de passos relativos a esse movimento é registrado numa matriz M que representa a superfície da amostra, logo temos o mapeamento da rugosidade de superfície da amostra analisada.

4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados todos os resultados obtidos, tanto da caracterização das amostras por refletividade de raios-X e topografia por microscopia de força atômica, quanto da determinação da tensão mecânica das amostras por mapeamento do ângulo de Bragg e difração múltipla de raios-X, além da caracterização da estrutura epitaxial TiO₂/TiNO(dopagem- δ).

4.1 Amostras com Filmes Finos

4.1.1 Refletividade de Raios-X e Topografia de Superfície - (MFA)

As figuras 4.1 e 4.2 mostram os resultados obtidos da refletividade de raios-X em incidência rasante para as amostras #335 e #336 com filmes de TiO₂ e TiNO, respectivamente, depositadas sobre Si(001) e Al₂O₃(012).

Os principais parâmetros ajustados com o programa GIXA(Grazing Incidence X-ray Analysis) da Philips foram: espessura (t_f), rugosidade (v_f) e densidade (ρ_f) para o filme fino. Para o substrato fizemos o ajuste da rugosidade média (v_s), densidade (ρ_s) e também o coeficiente de absorção (μ) para o feixe de raios-X da amostra, mostrado na tabela 4.1.

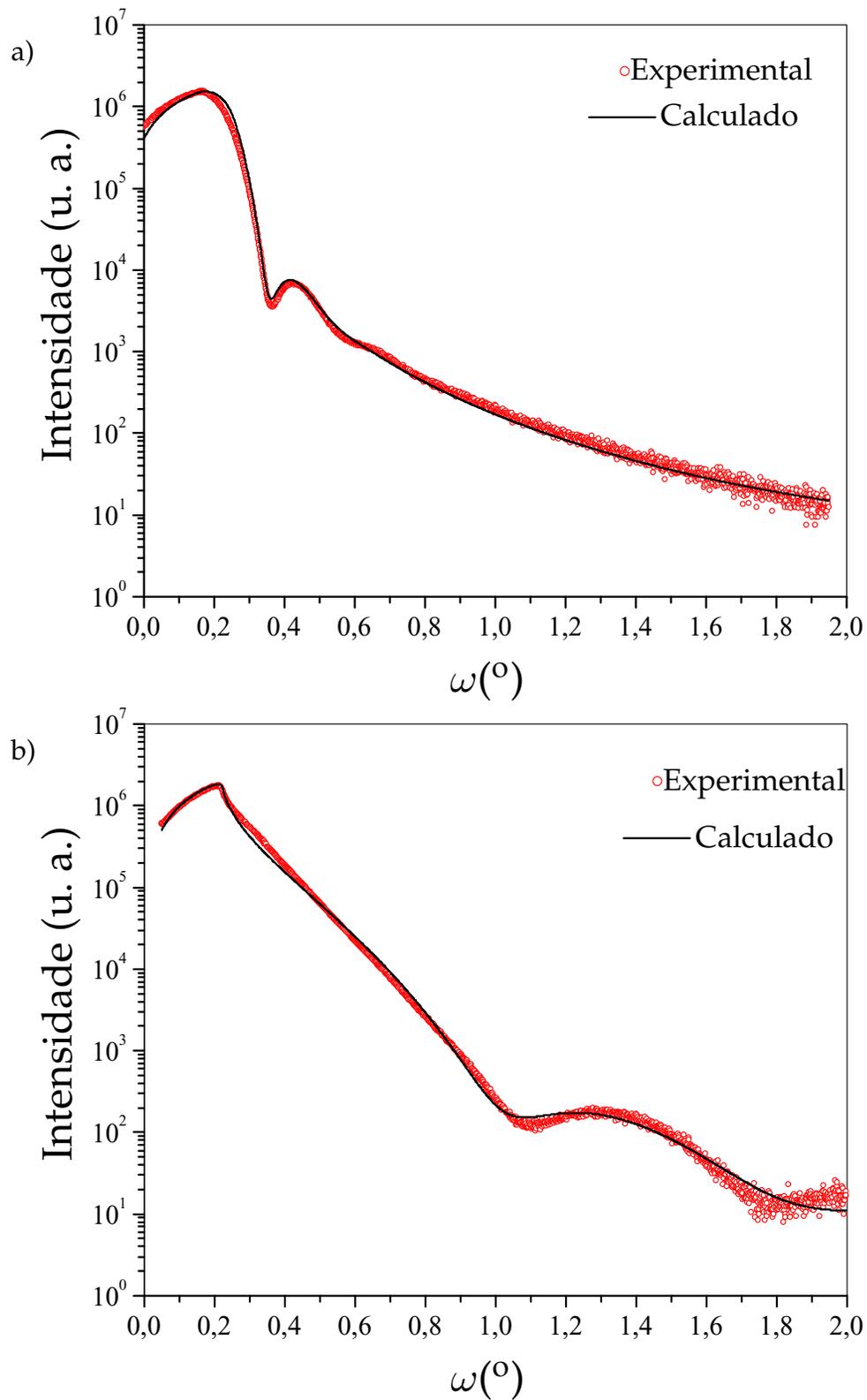


Figura 4.1: Medidas da refletividade de raios-X nas amostras com filme fino de a) TiO_2 (#335) e b) TiNO (#336) depositados sobre $\text{Si}(001)$.

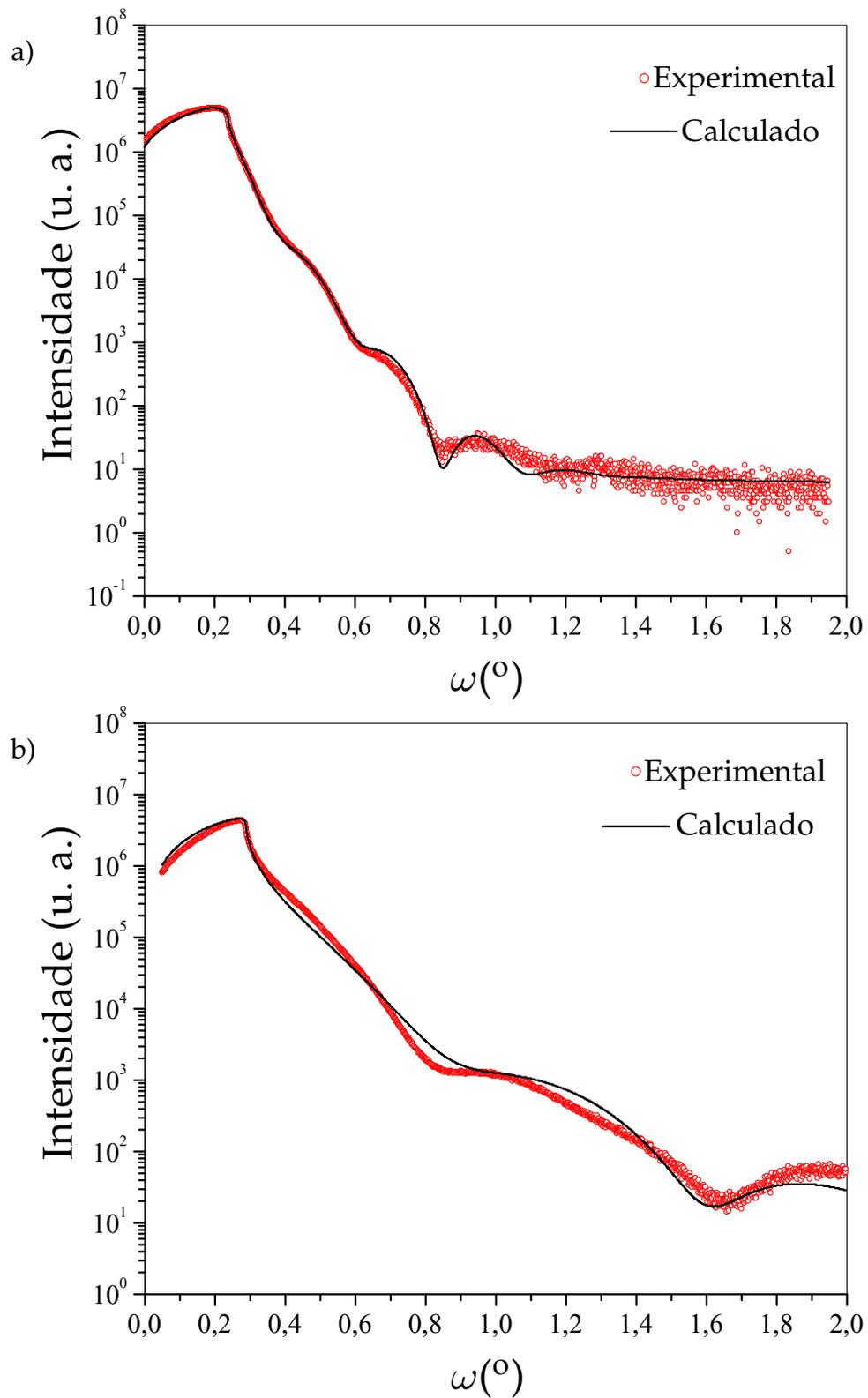


Figura 4.2: Medidas da refletividade de raios-X nas amostras com filme fino de a) TiO_2 (#335) e b) TiNO (#336) depositados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$.

Tabela 4.1: Resultados obtidos dos ajustes das medidas de refletividade de raios-X das amostras analisadas.

Amostra	ρ_f (g/cm ³)	t_f (Å)	v_f (Å)	ρ_s (g/cm ³)	v_s (Å)	Coefficiente de Absorção para Raios-X (r)
TiO ₂ /Si	4,2824	148	36	2,33	0	128,5984
TiNO/Si	4,8550	45	7	2,33	7	152,2517
TiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,2990	163	18	3,965	4	134,5554
TiNO/Al ₂ O ₃	4,9186	58	7	3,965	0	152,0707

Para a simulação da medida da amostra #335 (TiO₂/Si(001)), que aparece na figura 4.1a) usamos a densidade do filme igual a 4,2824g/cm³ e encontramos uma espessura do filme igual a 148Å, mostrando-nos uma boa concordância com o valor nominal (160Å). A rugosidade média encontrada foi de 36Å, a qual afeta sensivelmente a curva da refletividade, eliminando as franjas de interferência que apareceriam para ângulos acima de 0,4°.

No ajuste dos resultados da amostra #336 (TiNO/Si(001)), mostrado na figura 4.1b) encontramos a densidade do oxinitreto de titânio igual a 4,8550g/cm³, uma espessura de 45Å para o filme finos e uma rugosidade média de 7Å.

A medida para o filme da amostra #335 (TiO₂/Al₂O₃), mostrado na figura 4.2a), foi ajustada com uma densidade igual a 4,299g/cm³ e obtivemos a espessura do filme igual a 163Å e uma rugosidade média de 18Å. Para uma flutuação na rugosidade acima de 10% o ajuste apresenta alguns problemas para ângulos acima de $\omega = 0,6^\circ$.

Para o ajuste do resultado da amostra #336 (TiNO/Al₂O₃), mostrado na figura 4.2b), consideramos a densidade do filme de 4,9186g/cm³, e obtivemos a espessura igual a 58Å com uma rugosidade média de 7Å para o filme. Além do problema da flutuação da rugosidade, acima de 10% que é considerada alta, é observada uma modulação no espectro de refletividade a partir de $\omega = 0,6^\circ$, o que nos leva a pensar em um perfil de densidade

nas camadas ou mesmo, talvez mais camadas presentes na amostra.

Com a microscopia de força atômica obtivemos dados sobre a rugosidade média, (\bar{v}_f), na superfície dos filmes de TiO_2 ou TiNO , para as amostras #335 e #336 depositadas sobre $\text{Si}(001)$. Foram varridas várias regiões sobre a mesma amostra e mostramos apenas um intervalo de medida na figura 4.3.

Das topografias de superfície pode-se estimar que a rugosidade média na superfície é de aproximadamente 70\AA para o filme de TiO_2 e de 20\AA para o filme de TiNO , ambos sobre substrato de $\text{Si}(001)$. Assim, temos que a rugosidade média encontrada para as camadas é da mesma ordem de grandeza que os resultados encontrados com a técnica de refletividade de raios-X, embora não possamos estabelecer outras conclusões dessas duas imagens.

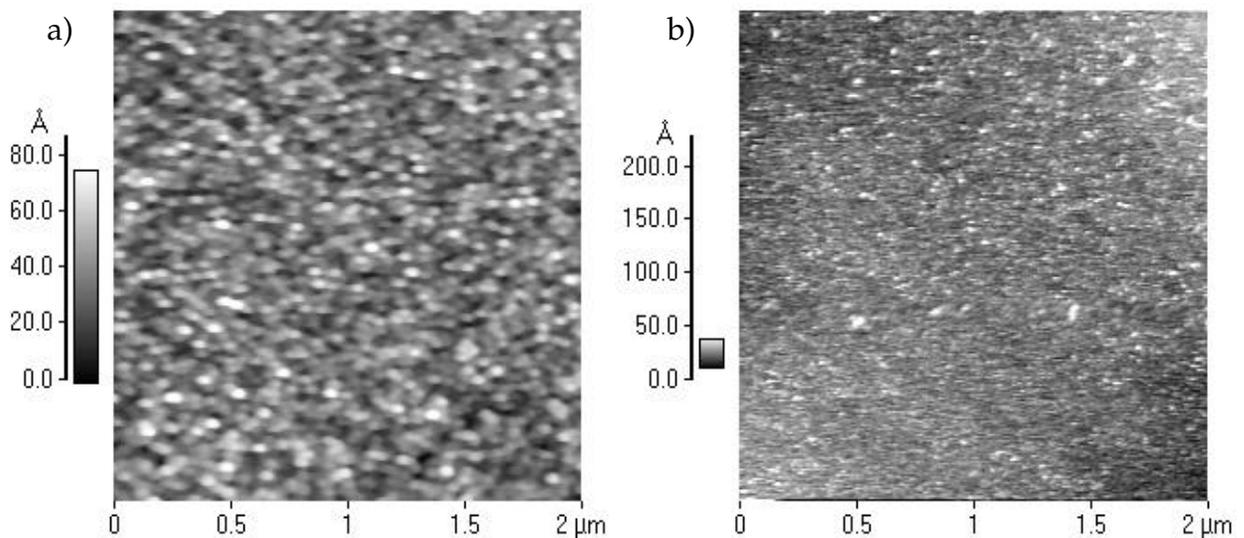


Figura 4.3: Topografia obtida através de MFA nas amostras a) #335 ($\text{TiO}_2/\text{Si}(001)$) e b) #336 ($\text{TiNO}/\text{Si}(001)$).

4.1.2 Determinação da Tensão Mecânica pela Curvatura do Substrato

Na figura 4.4, são mostrados os gráficos do ajuste angular de Bragg ($\Delta\omega$) em função da translação Δx . Estes resultados foram obtidos para as amostras com filmes de TiO_2 e

TiNO depositadas sobre Si(001), usando a reflexão (004) do substrato. É importante citar que na escala de medidas cada 3,5mm de leitura no micrômetro da câmara topográfica de Lang, corresponde a 1° no ajuste do ângulo de Bragg (em $\Delta\omega$). As barras de erro (iguais a 0,01mm) nesses gráficos estão restritas aos pontos, onde todos os pontos têm o mesmo peso.

Os raios de curvatura, e conseqüentemente as tensões mecânicas, foram calculados a partir dos coeficientes angulares das retas obtidas para o mapeamento do ângulo de Bragg, conforme descrito nas equações 2.29 e 3.2. Os resultados para as amostras depositadas sobre Si(001) são apresentados na tabela 4.2. Os substratos foram considerados planos antes da deposição dos filmes, uma vez que os filmes foram depositados em Dijon, França e não conseguimos medir apenas os substratos das amostras.

Todos os substratos de silício tem espessuras iguais a $350\mu\text{m}$ e $E_s/(1 - \nu_s) = 1,805 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ [13]. Da tabela 4.2 observamos que as amostras de TiO_2 e TiNO sobre Si(001) apresentam tensões mecânicas da ordem de 10^9 N/m^2 .

Os valores das tensões mecânicas encontradas para as amostras #335 e #336 não seguem a tendência daqueles encontrados para as outras amostras dos conjuntos TiO_2 e TiNO sobre Si. A explicação é que estas amostras foram preparadas sob diferentes condições de deposição.

Nota-se que ao aumentarmos a espessura do filme de TiO_2 depositado, a tensão que era de compressão passa a ser de tração, isto é, a amostra passou de uma curvatura convexa a côncava, quando vista pelo lado do filme. Este mesmo comportamento já foi observado em filmes de Nb/Pd sobre Si(001) (ref. [19], p.110).

Pode-se observar ainda que a deposição de uma camada de TiO_2 no substrato de Si(001) gera uma tensão mecânica da mesma ordem de grandeza que a tensão gerada pelo filme de TiNO no substrato, embora devemos levar em consideração a diferença nas taxas de deposição. Outra observação igualmente importante é que algumas amostras (por exemplo, #348, #335 e #351) possuem comportamentos que não permitem estabelecer com total segurança o tipo de tensão (tração ou compressão), ou seja, inclinação do

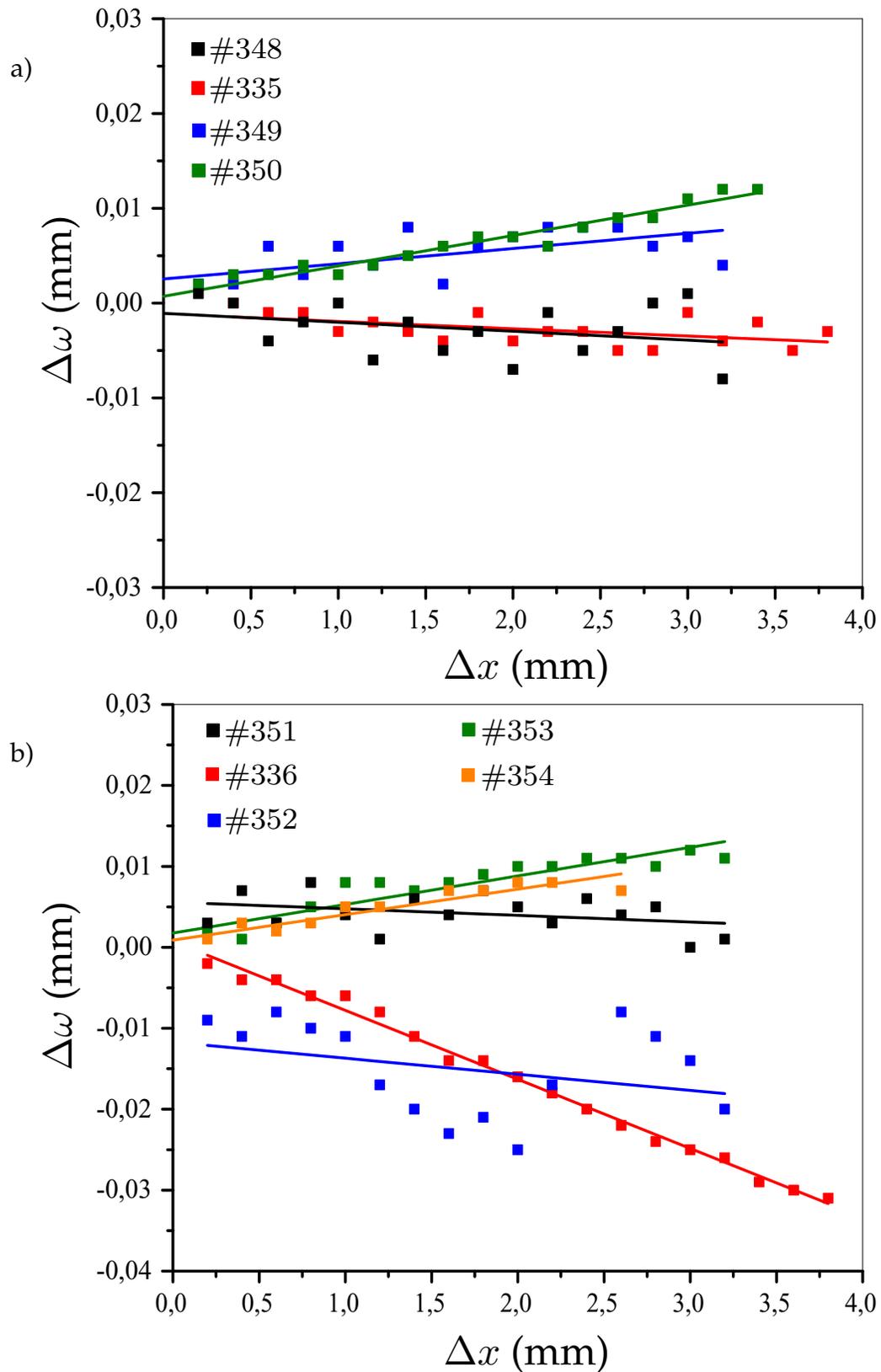


Figura 4.4: Medidas dos raios de curvatura para as amostras com camadas de a) de TiO_2 e b) TiNO , depositadas sobre $\text{Si}(001)$.

Tabela 4.2: Resultados do mapeamento do ângulo de Bragg feitos sobre substratos de Si(001) nos filmes de TiO₂ e TiNO.

Amostra	Filme	t_f (Å)	$\Delta\omega/\Delta x$	R (m)	σ (10 ⁹ N/m ²)	Compressão (C) ou Tração (T)
#348	TiO ₂	80	$9,44 \times 10^{-4}$	213	2,16	C
#335	TiO ₂	160	$7,74 \times 10^{-4}$	259	0,88	C
#349	TiO ₂	240	$1,61 \times 10^{-3}$	125	1,23	T
#350	TiO ₂	400	$3,20 \times 10^{-3}$	62,7	1,47	T
#351	TiNO	40	$2,70 \times 10^{-4}$	744	1,23	C
#336	TiNO	80	$8,29 \times 10^{-3}$	24,2	19,0	C
#352	TiNO	120	$3,15 \times 10^{-3}$	63,7	4,82	C
#353	TiNO	200	$3,53 \times 10^{-3}$	56,8	3,24	T
#354	TiNO	320	$3,14 \times 10^{-3}$	63,9	1,80	T

gráfico $\Delta x \times \Delta\omega$, não mostrando uma tendência evidente para a determinação do tipo de tensão mecânica gerada.

Quanto aos filmes de TiNO, o efeito da diferença de condições de deposição inviabiliza obter uma dependência da tensão mecânica com a espessura destes filmes, o que já é possível para os filmes de TiO₂ (mesmo considerando a amostra #335). Assim, para os filmes de TiO₂ sobre Si(001) tem-se uma tendência de manter a tensão mecânica estável em torno de $1,2 \times 10^5$ N/m².

Procedimentos iguais foram utilizados nas amostras depositadas sobre Al₂O₃(012). Usou-se a reflexão (024) para fazer as medidas que são mostradas na figura 4.5. Os resultados da tensão mecânica foram calculados usando os valores do módulo de Young igual a $3,93001 \times 10^{11}$ kg/m², a razão de Poisson igual a 0,23 da safira [45] e são mostrados na tabela 4.3.

Nos mapeamentos do ângulo de Bragg feitos para o conjunto de amostras depositadas sobre safira vemos que todas as amostras apresentam tensões de compressão, ou seja,

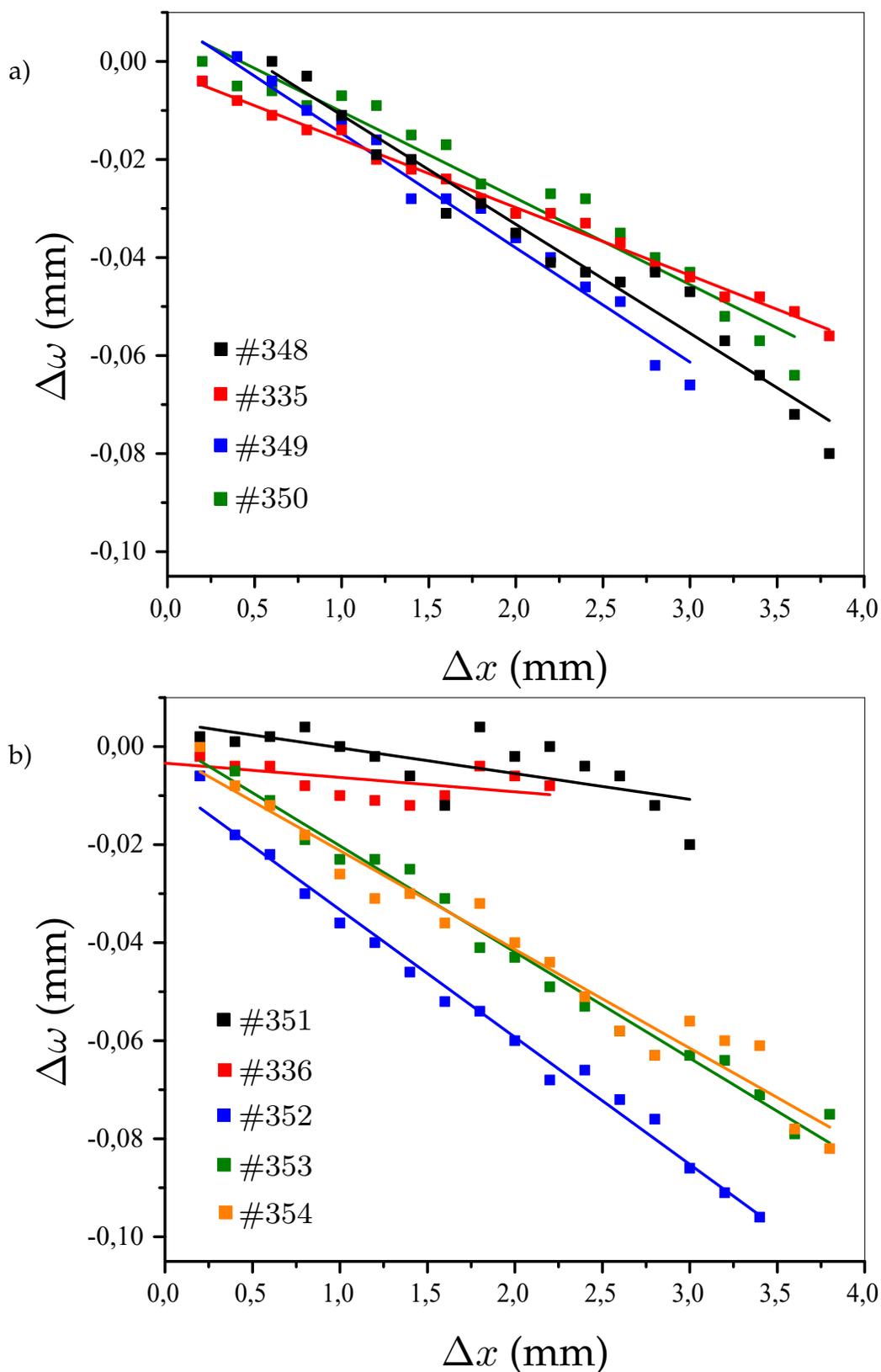


Figura 4.5: Medidas dos raios de curvatura para as amostras com camadas de a) TiO_2 e b) TiNO , depositadas sobre $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$.

todo o conjunto depositado sobre safira apresenta curvatura convexa, embora com uma pequena discrepância observada para a amostra #336.

Tabela 4.3: Resultados obtidos através do mapeamento do ângulo de Bragg sobre substratos de $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$ para os filmes de TiO_2 e TiNO .

Amostra	Filme	t_f (Å)	$\Delta\omega/\Delta x$	R (m)	σ (10^9N/m^2)	Compressão (C) ou Tração (T)
#348	TiO_2	80	$2,28 \times 10^{-2}$	8,76	148,62	C
#335	TiO_2	160	$1,40 \times 10^{-2}$	14,30	45,53	C
#349	TiO_2	240	$2,23 \times 10^{-2}$	8,96	48,45	C
#350	TiO_2	400	$1,76 \times 10^{-2}$	11,36	22,92	C
#351	TiNO	40	$4,70 \times 10^{-3}$	42,66	61,05	C
#336	TiNO	80	$3,41 \times 10^{-3}$	58,80	22,14	C
#352	TiNO	120	$2,66 \times 10^{-2}$	7,53	115,23	C
#353	TiNO	200	$2,11 \times 10^{-2}$	9,46	55,02	C
#354	TiNO	320	$1,99 \times 10^{-2}$	10,05	32,39	C

Dos cálculos realizados para tais amostras, tabela 4.3 e tabela 4.2, pode-se notar que as tensões mecânicas medidas nos filmes finos depositados sobre os substratos de $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$ foram sempre maiores que as obtidas no caso dos filmes sobre substratos de $\text{Si}(001)$. Em ambos os casos, consideramos que as variações dos raios de curvaturas são causadas pela diferença entre os parâmetros de redes dos filmes e dos substratos e também pela dilatação térmica diferenciada entre eles durante o processo de deposição.

4.1.3 Diagramas Renninger

Neste trabalho, também desenvolvemos uma maneira alternativa para determinar a natureza das tensões mecânicas nos filmes finos depositados sobre $\text{Si}(001)$ usando os diagramas Renninger da DM. Neste caso, usando-se a reflexão primária (002) do Si, proibida

pelo grupo espacial do diamante, medimos a deformação no parâmetro de rede do substrato, causada pela deposição dos filmes. Essa deformação leva a variações muito pequenas nas posições angulares dos picos secundários nos diagramas Renninger medidas em relação ao espelho de simetria. Desde que as posições angulares dos picos são medidas com alta resolução, esta técnica permite estabelecer, com precisão, a natureza da tensão mecânica gerada na amostra.

Destas varreduras encontramos as deformações nos parâmetros de rede, onde o parâmetro c foi fundamental para a determinação dos tipos de tensão mecânica (tração ou compressão - figura 2.1) gerada no substrato. Quando $\frac{\Delta c}{c_0} > 0$ tem-se uma tensão de tração, e para $\frac{\Delta c}{c_0} < 0$ tensão de compressão, onde Δc é $(c - c_0)$ e $c_0 = 5,4309\text{Å}$ é o parâmetro de rede c do substrato de silício encontrado para cada amostra.

A figura 4.6 mostra uma varredura Renninger indexada, feita para uma amostra de silício puro(001) cortado na direção [001]. Nessa figura é apresentada uma região do diagrama Renninger medido para o a reflexão primário (002) do silício em torno do espelho de simetria $\phi = 0^\circ$.

Os picos secundários $(51\bar{1})(513)$ e $(35\bar{1})(353)$ presentes em todas as varreduras Renninger e destacados com setas vermelhas na figura 4.6, estão nas posições $\phi = 0,9583^\circ$ e $\phi = 6,1549^\circ$ apresentam pequenos ângulos ($\beta = 32,7318^\circ$ e $\beta = 20,1911^\circ$, respectivamente) entre a posição de entrada e saída dos nós da rede recíproca na esfera de Ewald, os quais fornecem sensibilidade suficientes para a determinação de pequenas distorções da célula unitária, através da mudança em suas posições angulares, conforme dito anteriormente. Considerando distorções tetragonais e as posições angulares entre estes picos medidas nas varreduras Renninger na equação 2.35, podemos calcular os novos parâmetros de rede para o substrato de Si(001) resolvendo o sistema obtido. Os resultados obtidos desta análise são mostrados na tabela 4.4.

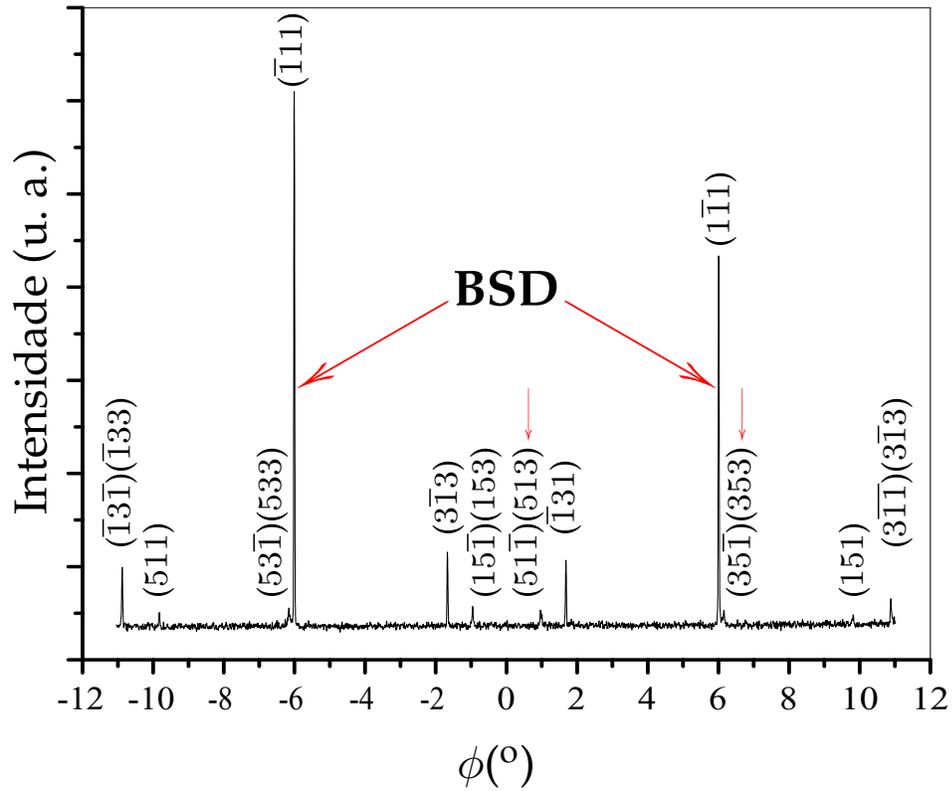


Figura 4.6: Diagrama Renninger para a reflexão primária (002) do Si em torno do espelho $\phi = 0$. Aparecem identificadas as reflexões em torno do pico BSD e as secundárias utilizadas nas análises.

Para encontrarmos o pico de superfície no diagrama Renninger da DM (BSD), feitos sobre os substrato de Si(001), usando a reflexão (002), é preciso que o módulo da projeção do vetor secundário sobre o primário seja exatamente metade do módulo do vetor primário (ver figura 2.9). Em outras palavras, o extremo do vetor secundário deverá entrar no plano equatorial da esfera de Ewald, e portanto, o feixe secundário gerado propaga-se paralelamente à superfície do substrato, isto é, na interface filme-substrato. Isto pode ser escrito como

$$\vec{H} \cdot \vec{H}_0 = \frac{|H_0|^2}{2} \quad (4.1)$$

e substituindo $\vec{H} = (hkl)$, e $\vec{H}_0 = (h_0k_0l_0)$, tem-se

$$(hkl) \cdot (h_0k_0l_0) = \frac{(\sqrt{h_0^2 + k_0^2 + l_0^2})^2}{2}, \quad (4.2)$$

usando a reflexão primária (002) ($h_0 = k_0 = 0$ e $l_0 = 2$),

$$(h + k)h_0 + ll_0 = \frac{2h_0^2 + l_0}{2} \implies h + k = 0 \text{ e } l = 1. \quad (4.3)$$

Então, todas as reflexões secundárias ($h, k, l = 1$) são casos BSD, os quais são mais intensos na reflexão medida.

O ajuste do pico (1 $\bar{1}$ 1) com o programa descrito em [30] permite calcular diretamente a largura mosaico $\eta_{||}$, ou seja, a perfeição dos blocos mosaicos na direção paralela do substrato. Os resultados deste ajuste são apresentados na tabela 4.4, junto com as variações no parâmetro de rede c . A partir do sinal da variação Δc classificamos o tipo de tensão causada pela deposição dos filmes em cada amostra.

Na tabela 4.4 vemos que para o conjunto TiO₂/Si(001) a maioria das amostras apresentam parâmetros de rede c maiores que o parâmetro encontrado para o silício sem filme. Temos então uma tensão mecânica de tração, com exceção da amostra #349 que apresenta uma tensão de compressão. Para o outro conjunto TiNO/Si(001) observamos uma tendência para a diminuição do parâmetro c , fornecendo uma tensão de compressão em todas as amostras deste conjunto.

Fazendo uma comparação dos resultados obtidos por DM com os resultados encontrados na tabela 4.2 observa-se a existência de discrepâncias quanto a natureza de tensão mecânica presente nas correspondentes amostras. No entanto, deve-se fazer notar que as medidas de DM são pontuais enquanto que no mapeamento do ângulo de Bragg uma área grande das amostras é analisada e que nem sempre foi possível obter amostras na forma de tiras longa, adequadas para esse método. Além disso, existe ainda o problema da impossibilidade da medida dos raios de curvatura dos substratos antes da deposição dos filmes, que certamente acarreta uma imprecisão na determinação da tensão.

Tabela 4.4: Parâmetros ajustados a partir das medidas de DM de raios-X para filmes finos de TiO₂ e TiNO depositados sobre Si(001).

Amostra	Filme	t_f (Å)	D (°)	$a = b$ (Å)	c (Å)	$\frac{\Delta c}{c}$ (10^{-4})	C ou T	$\eta_{ }$ (")
Si	–	0	12,3113	5,4309	5,4310	0	–	38
#348	TiO ₂	80	12,3235	5,4303	5,4319	1,5479	T	46
#335	TiO ₂	160	12,3254	5,4309	5,4320	1,8228	T	65
#349	TiO ₂	240	12,3089	5,4303	5,4308	–0,3130	C	68
#350	TiO ₂	400	12,3143	5,4327	5,4312	0,3866	T	66
#351	TiNO	40	12,2973	5,4316	5,4300	–1,8044	C	57
#336	TiNO	80	12,2916	5,4310	5,4296	–2,5225	C	55
#352	TiNO	120	12,2995	5,4312	5,4301	–1,5135	C	68
#353	TiNO	200	12,2929	5,4315	5,4297	–2,3752	C	50
#354	TiNO	320	12,3033	5,4314	5,4304	–1,0311	C	69

Como sabemos, a curvatura da amostra observada do lado do filme, está diretamente relacionada ao arranjo dos parâmetros de rede entre o filme e o substrato. Foi observado por difratometria de raios-X, que os filmes de TiO₂ crescem orientados na direção [110] ($d_{110} = 3,203\text{Å}$) sobre o substrato de Si(001), enquanto que os de TiNO cresce na direção [100] ($d_{200} = 2,120\text{Å}$). Portanto, nota-se que as diferenças de parâmetros de rede nas interfaces têm sinais opostos, em relação ao substrato de Si($d_{200} = 2,715\text{Å}$). Isso deve explicar os tipos de tensões com curvaturas opostas obtidos das medidas de DM, que infelizmente não foram totalmente reproduzidas no mapeamento do ângulo de Bragg, pelos motivos já mencionados.

Ajustando, com o programa desenvolvido no laboratório de difração de raios-X [25], os picos BSD ($\bar{1}11$) e ($1\bar{1}1$) que aparecem na varredura Renninger (figura 4.6) para o silício sem filme depositado, determinamos a largura mosaico na superfície do substrato, que fornece a perfeição cristalina na interface filme/substrato. A figura 4.7 mostra que para os

filmes de TiO_2 e TiNO a largura mosaico aumenta com a espessura dos filmes, indicando uma maior imperfeição na superfície do substrato, isto é, na interface filme/substrato, para filmes pouco espessos, e se estabiliza em torno de $65''$ para filmes mais espessos que 150\AA .

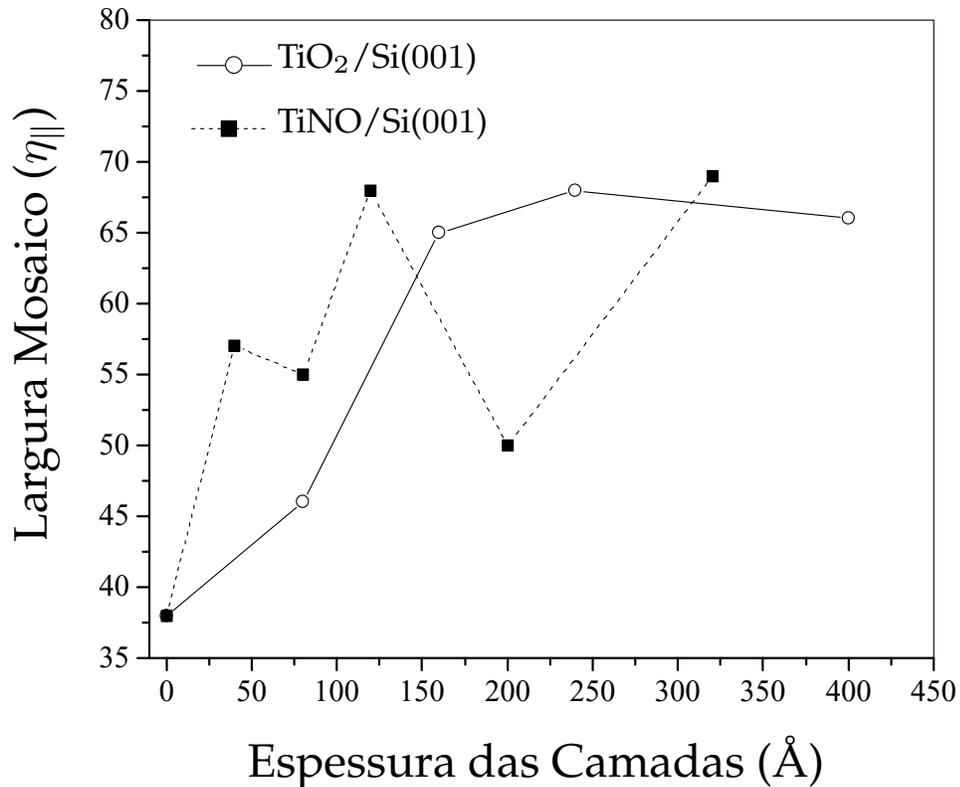


Figura 4.7: Perfeição cristalina ($\eta_{||}$) na superfície do substrato $\text{Si}(001)$ em função da espessura dos filmes de TiO_2 e TiNO .

Com relação às amostras de filmes de TiO_2 e TiNO depositados sobre safira, a técnica de determinação do tipo de tensão mecânica usando a DM torna-se de difícil aplicação, pois o substrato tem simetria romboédrica (hexagonal). Neste caso, a varredura Renninger apresenta para a direção primária $[012]$, que é um eixo de simetria 1, apenas um único espelho de simetria a cada 180° em ϕ . Portanto, é inviável encontrar esse espelho, e além disso, ainda há o problema (embora menor) de indexar diagramas Renninger para uma

rede hexagonal.

Entretanto, o método com DM é válido por não precisar de amostras com formatos bem definidos e no caso geral, fornece resultado apenas da medida de uma pequena região em torno do espelho devido às características de resposta tridimensional da técnica, com alta precisão.

4.2 Multicamadas

Neste item apresentamos os resultados das análises realizadas por técnicas de difração de raios-X, na caracterização de estruturas epitaxiais do sistema TiO_2/TiNO obtidas por MOCVD sobre $\text{TiO}_2(110)$. Devido a dificuldade no crescimento dessas estruturas com boa qualidade e periodicidade das interfaces, apresentamos um resultado típico para ilustração e finalmente, em detalhes a análise da estrutura epitaxial #347, composta de $\text{TiO}_2/\text{TiNO}(\text{dopagem-}\delta)/\text{TiO}_2(110)$.

4.2.1 Estruturas Epitaxiais TiO_2/TiNO sobre $\text{TiO}_2(110)$

Na figura 4.8 tem-se a) microscopia de transmissão eletrônica - MTE, b) de difração de raios-X, c) microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução e d) espectroscopia de perda de energia dos elétrons feitas para a amostra #347, realizadas no CEMS, CNRS, França. Nestas imagens vemos, com clareza, a presença das camadas de TiO_2 e as camadas extramamente finas de TiNO .

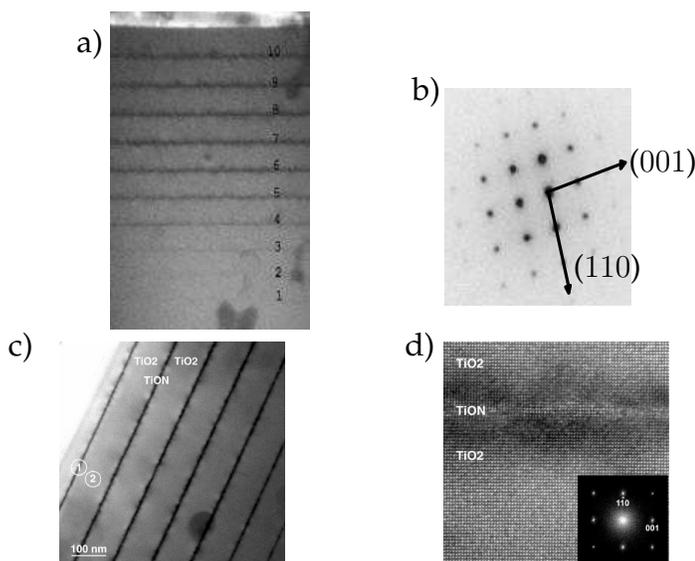


Figura 4.8: Amostra epitaxial #347. a) Imagem de Microscopia de Transmissão Eletrônica - MTE, b) Imagem da Difração da estrutura epitaxial, c) Imagem feita com MTE de alta resolução e d) Imagem de espectroscopia por perda de energia dos elétrons.

4.2.2 Curvas de Rocking

As técnicas de difração de raios-X são de grande importância para um estudo qualitativo dos materiais, principalmente por apresentarem uma alta sensibilidade na detecção de pequenas distorções e defeitos nas redes cristalinas estudadas. A alta resolução destas técnicas nos permite caracterizar com precisão camadas epitaxiais de espessuras cada vez menor, sendo possível a determinação dos parâmetros de rede camada/substrato, perfeição cristalina, qualidade das estruturas e espessuras das camadas [46,47], além disso são técnicas não destrutivas, o que é uma grande vantagem.

Dentre as técnicas não destrutivas de caracterização de materiais mais utilizadas estão a difração por policristais [10] que é aplicada a materiais formados pela agregação aleatória de pequenos cristalitos, a topografia com monocromadores especiais [48] e principalmente para o caso de estruturas epitaxiais, a técnica da varredura ω ou curvas de Rocking de reflexão simétrica ou assimétrica com duplo cristal [14], mostrada na figura 4.9. Com

exceção da primeira técnica citada, todas são apropriadas ao estudo de monocristais, onde as informações são obtidas posicionando-se a amostra cristalina de modo a difratar a radiação incidente por apenas uma família de planos atômicos. Isto significa que, estas técnicas fornecem informações unidirecionais da rede cristalina. Se alinharmos o cristal, a fim de que ocorra a difração por outras famílias de planos simultaneamente (tantas quanto a dimensão do problema exigir), obteremos os dados dimensionais da célula unitária da amostra, o que pode facilitar a obtenção de informações desejadas ou ainda outras informações antes inacessíveis.

A montagem experimental que utilizamos para as varreduras ω , chamadas de curvas de Rocking ou difração de raios-X de alta resolução, é mostrada na figura 4.9, onde um cristal monocromador, de alta perfeição cristalina, é posicionado na frente do cristal a ser analisado (amostra). Este recebe a radiação difratada pelo monocromador e pode realizar uma rotação ω em torno da normal dos planos difratantes. Finalmente, o sinal ω versus intensidade do feixe difratado é registrado pelo detector. A melhor resolução obtida neste sistema é quando os cristais, monocromador e amostra, são de mesmo material, difratando o mesmo plano cristalográfico e estão posicionados na geometria paralela (+,-), denominada geometria não-dispersiva.

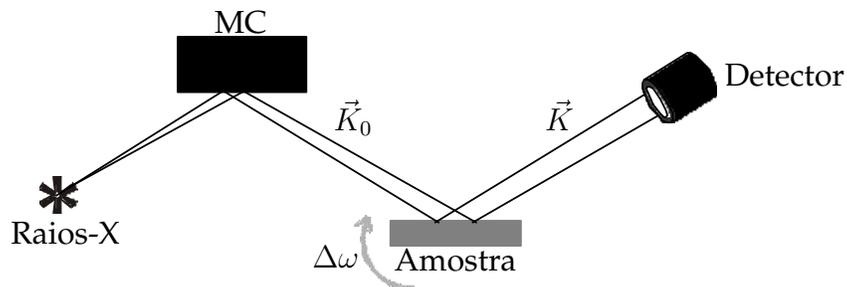


Figura 4.9: Esquemas dos sistemas de difração de duplo cristal para monocristais, onde MC é o cristal monocromador.

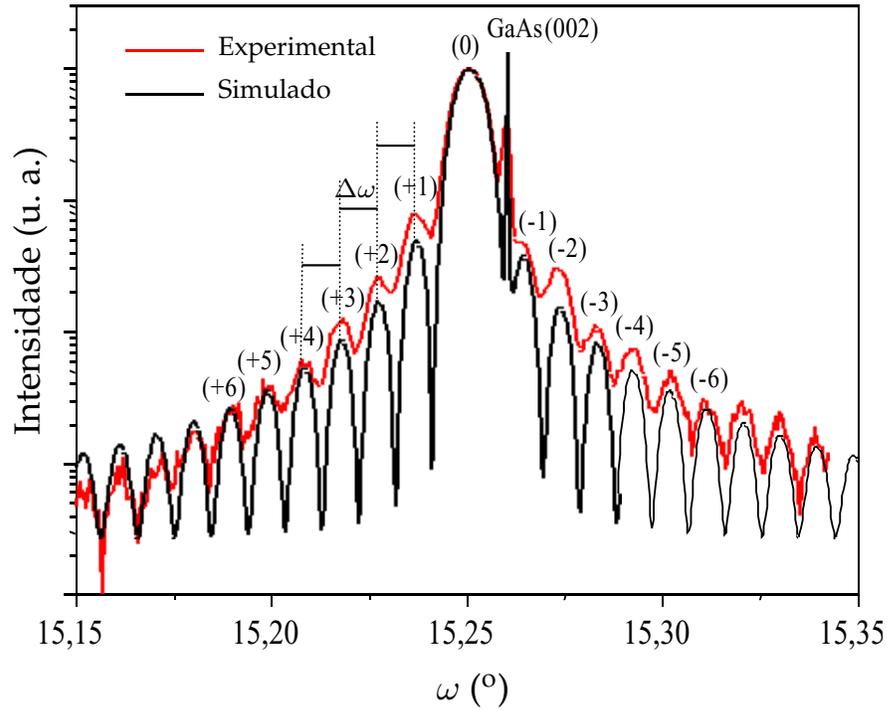


Figura 4.10: Curva de Rocking de uma amostra com camadas de InGaP depositadas sobre GaAs(001) medida no LNLS com uma geometria de alta resolução.

A seguir mostra-se na figura 4.10 a medida da curva de Rocking feita no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron para exemplificar um resultado de difração de raios-X de alta resolução em uma amostra com um crescimento muito bom. Nesta figura, a amostra apresenta uma estrutura epitaxial com camadas de InGaP bem crescidas e uma boa interface, o que nos permite observar o pico do substrato de GaAs no centro da varredura e as oscilações periódicas (franjas de interferência) na intensidade, causadas pelas camadas (picos satélites). O procedimento para estimar as espessuras das camadas na amostra, utilizando os períodos das oscilações é mostrado a seguir.

Escrevendo a Lei de Bragg para camadas consecutivas que compõem a estrutura epitaxial, pode-se facilmente mostrar que

$$t = \frac{\lambda}{2(\sin \omega_2 - \sin \omega_1)}, \quad (4.4)$$

onde ω_1 e ω_2 são as posições angulares dos máximos dos picos (± 1) e (± 2) devido as contribuições da camada e do substrato. Desenvolvendo a expressão trigonométrica

$$(\sin \omega_2 - \sin \omega_1) = \sin \omega_2 - \sin (\omega_2 - \Delta\omega) = \cos \omega_2 \Delta\omega, \quad (4.5)$$

a espessura t da camada pode ser obtida de

$$t = \frac{\lambda}{2 \cos \omega_2 \Delta\omega} \quad (4.6)$$

onde $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$.

As medidas das curvas de Rocking neste trabalho foram feitas em um sistema de duplo cristal, já mostrado na figura 4.9, automatizado, implementado no Laboratório de Difração de Raios-X, IFGW, UNICAMP. Este sistema consiste de um gerador de feixe divergente, modelo Microflex da Rigaku cujo foco efetivo é de $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ e um longo colimador evacuado de 1,15 m. Este sistema gera um feixe incidente de divergência (horizontal e vertical) da ordem de $1''$ (segundo de arco). O sistema de duplo cristal tem como base uma câmara topográfica de Lang comercial, que possibilita a estabilidade mecânica na translação da amostra, além do ajuste do ângulo de Bragg com uma boa resolução. Utilizou-se um cristal de GaAs(001) com muito boa qualidade cristalina como monocromador, fornecendo assim radiação monocromática com resolução muito boa para a realização de medidas das curvas de Rocking. O sistema é montado na geometria (+,-) paralela e dispersiva.

Foram realizadas medidas das curvas de Rocking nas multicamadas citadas anteriormente, embora estas estruturas ainda não apresentam a qualidade cristalográfica desejada, os resultados permitiram confirmar a ocorrência do crescimento epitaxial. A figura 4.11 mostra o resultado de uma análise utilizando a reflexão $\text{TiO}_2(110)$ do substrato da amostra #343.

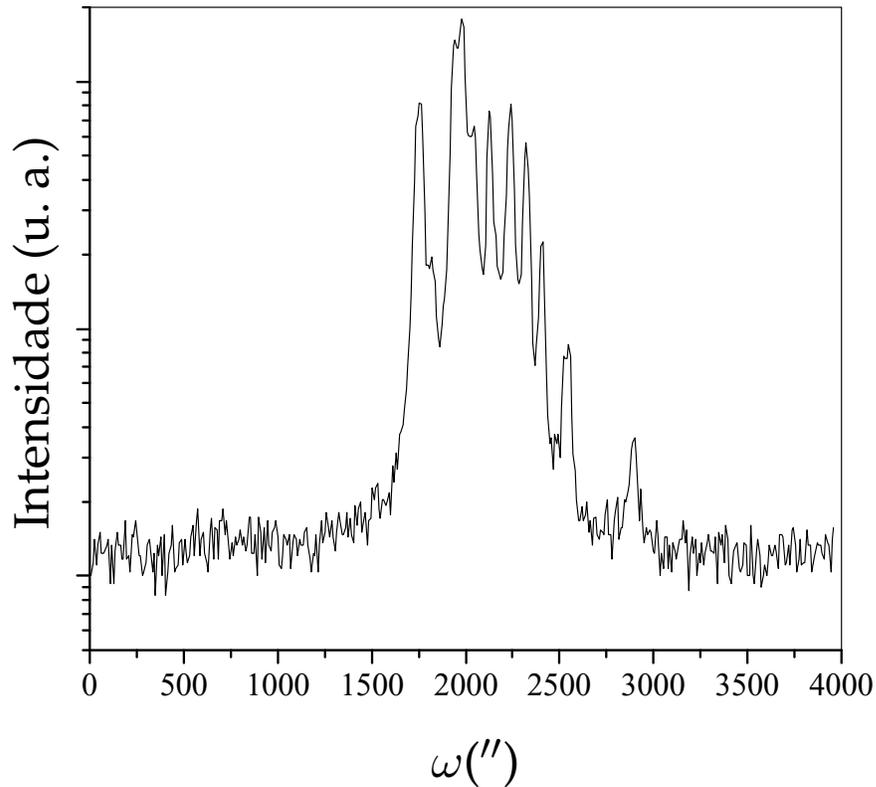


Figura 4.11: Curva de Rocking feita no substrato $\text{TiO}_2(110)$ da estrutura $(n - 1)\text{TiO}_2/(n)\text{TiNO}$ com 5 períodos ainda sem apresentar a qualidade cristalográfica desejada para as multicamadas.

Pode-se observar a presença de vários picos correspondentes à contribuição de camadas epitaxiais na amostra, sem no entanto, permitir-se identificar, separadamente, as contribuições do substrato da camada buffer (500\AA), bem como a estrutura que aparece sem ordenamento.

A figura 4.12 mostra as varreduras ω , ou curvas de Rocking, para a reflexão (110) do substrato de TiO_2 para a amostra epitaxial TiO_2/TiNO (dopagem- δ) sobre $\text{TiO}_2(110)$, amostra #347. Nesta figura, observamos a confirmação do crescimento epitaxial no sistema TiO_2/TiNO , através da visualização das várias oscilações periódicas que atestam a boa qualidade das interfaces crescidas por MOCVD. A detecção dos vários picos satélites, oriundos da interferência entre as interfaces presentes na amostra, permitem caracterizar

a estrutura, como faremos a seguir.

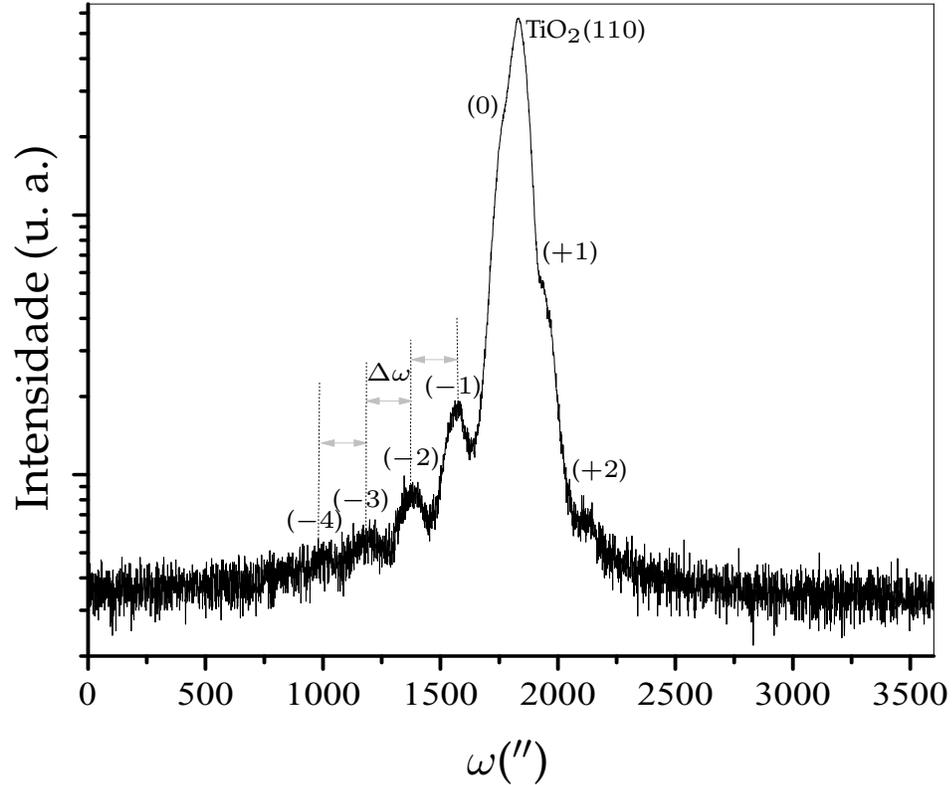


Figura 4.12: Curva de Rocking feita na reflexão (110) do substrato de TiO_2 na estrutura #347 $(n-1)\text{TiO}_2/(n)\text{TiNO}$ com 10 períodos.

É importante mencionar que embora este resultado seja muito bom para o desenvolvimento dessas novas estruturas epitaxiais, ele não pode ser comparado com o resultado apresentado na figura 4.10 para uma heteroestrutura semicondutora, cuja técnica de crescimento já está muito bem desenvolvida.

Da figura 4.12 obtém-se $\Delta\omega = 195''$ e usando a eq. 4.6 com $\omega = 13,72^\circ \Rightarrow \cos\omega = 0,9815$, determina-se a espessura $t = 850\text{\AA}$ das camadas de TiO_2 na amostra. O valor nominal esperado de t é 1000\AA . Além disso, também determinamos a largura mosaico na direção do crescimento da estrutura epitaxial, através do pico do substrato $\text{TiO}_2(110)$ que fornece $16,2''$. Este valor representa uma perfeição cristalina muito boa, principalmente

porque o sistema de duplo cristal foi usado em uma geometria (+,-), porém dispersiva (monocromador GaAs) e devido a geometria do aparelho as franjas de interferências são mais evidentes de um lado do que de outro do pico do substrato.

Para verificar o comportamento das oscilações em profundidade, medimos as curvas de Rocking para as reflexões (220) e (330). Essas medidas são mostradas na figura 4.13. Como já era esperado, uma maior resolução na detecção das multicamadas é observada a ângulos de incidência menores, como é o caso da reflexão (110), ou seja, ao aumentar o ângulo de incidência as oscilações tendem a desaparecer.

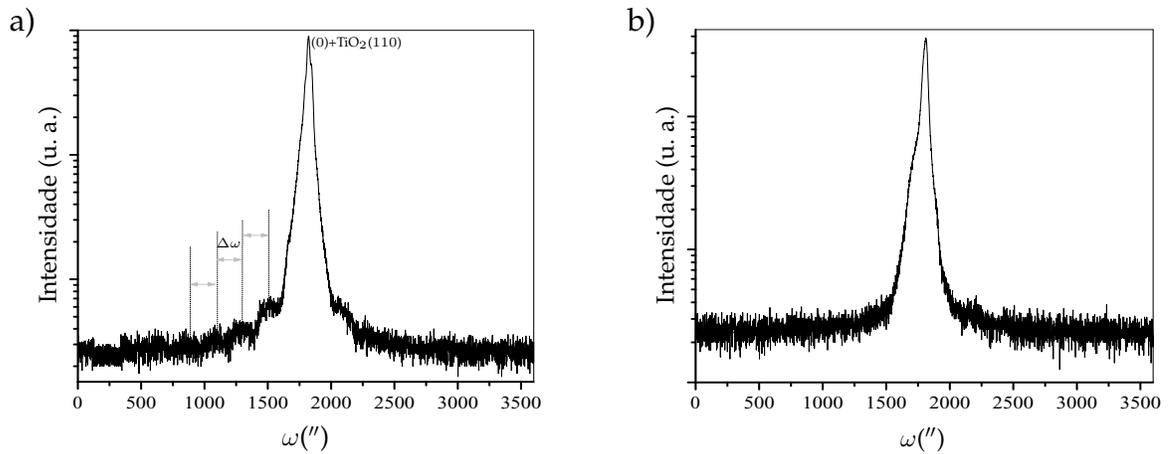


Figura 4.13: Varreduras ω (curvas de Rocking) feitas sobre o substrato de TiO_2 para a amostra #347, usando radiação $\text{CuK}\alpha_1$. Reflexão a) (220), b) (330).

4.2.3 Mapeamento do Ângulo de Bragg

Para uma caracterização mais completa da amostra epitaxial #347 também foi realizada a medida do raio de curvatura do substrato. Os dados para o mapeamento do ângulo de Bragg, usando a reflexão (220) TiO_2 , são mostrado na figura 4.14. O cálculo da tensão mecânica resultante dessa medida aparece na tabela 4.5, onde usamos $E_s/(1-\nu_s) = 3,92 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ [49] para o substrato de TiO_2 de espessura igual a $500 \mu\text{m}$.

Observa-se que a tensão mecânica gerada pela deposição da camadas epitaxiais no substrato de TiO_2 da amostra #347 é menor que as tensões encontradas para os outros

tipos de amostras analisadas anteriormente. Este fato certamente influenciou na detecção das oscilações periódicas (picos satélites) nas curvas de Rocking, ou seja, um menor valor da TM apresenta uma melhor perfeição cristalina, o que nos permite a observação dos picos satélites.

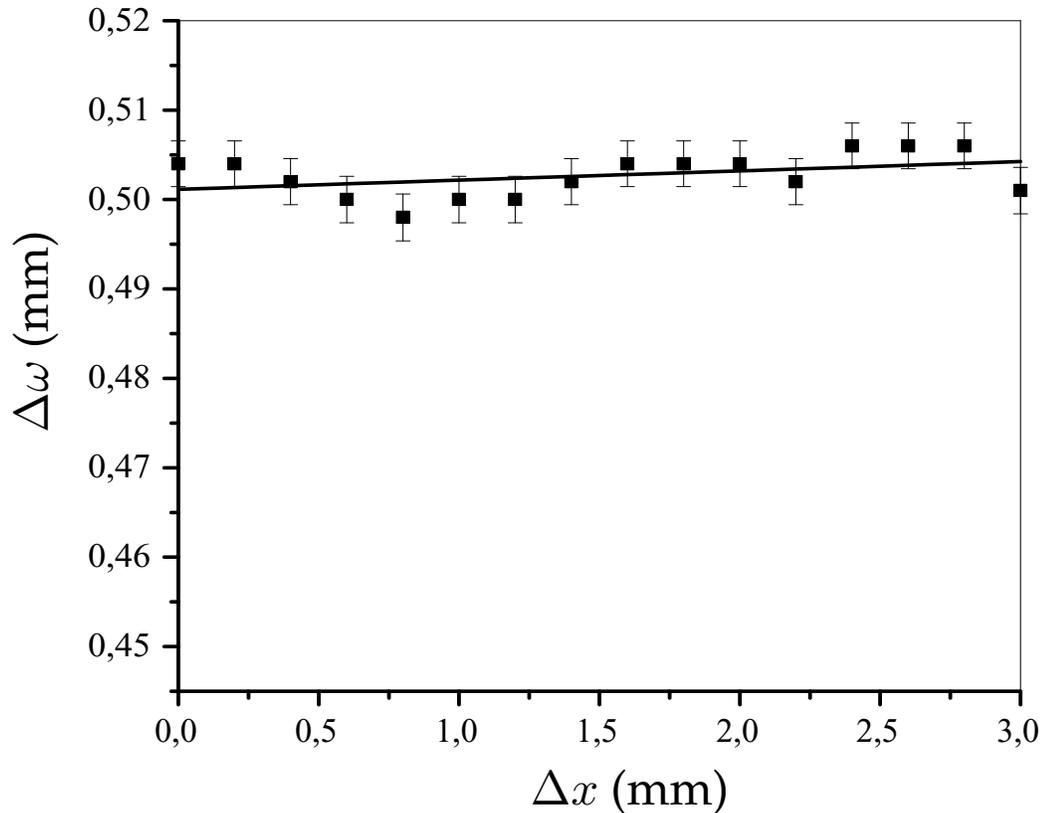


Figura 4.14: Medida do raio de curvatura para a amostra $\text{TiO}_2/\text{TiNO}(\text{dopagem-}\delta)/\text{TiO}_2$. Escala: $3,5\text{mm} - 1^\circ$.

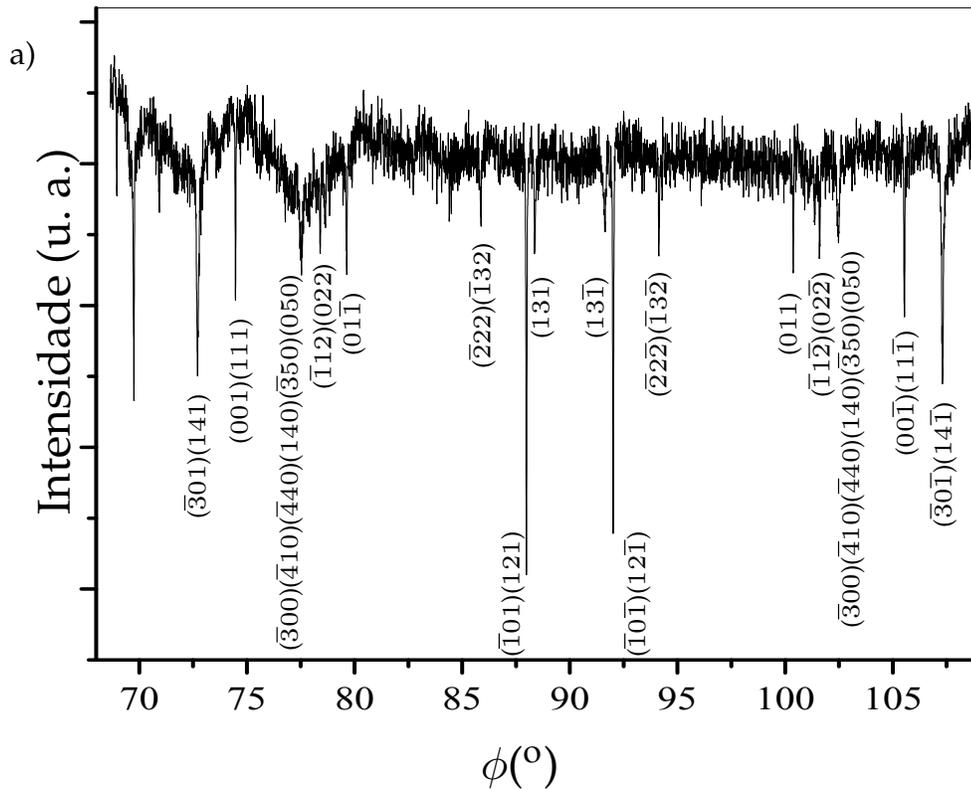
Tabela 4.5: Resultados obtidos pela curvatura dos substratos de $\text{TiO}_2(110)$, para a amostra $\text{TiO}_2/\text{TiNO}(\text{dopagem-}\delta)/\text{TiO}_2$, através do mapeamento do ângulo de Bragg.

Amostra	t_f (Å)	$\Delta\omega/\Delta x$	R (m)	Compressão (C) ou Tração (T)
#347	1000	$1,04 \times 10^{-3}$	193	T

4.2.4 Diagramas Renninger

As varreduras Renninger da amostra #347 foram feitas em torno do espelho de simetria $\phi = 90^\circ$, usando as reflexões primárias (110), (220) e (330) do substrato de TiO_2 . Todos os picos secundários obtidos nestes diagramas formam indexados, como mostrado nas figuras 4.15 e 4.16. No entanto, como o programa [25] desenvolvido para o ajuste dos picos BSD opera apenas com picos positivos, os quais aparecem apenas no diagrama Renninger da primária (330), usamos o pico BSD ($21\bar{1}$) para calcular os parâmetros de rede do substrato e também a perfeição cristalina η_{\parallel} na superfície do substrato TiO_2 . Os resultados são mostrados na tabela 4.6.

Pode-se observar que nas varreduras Renninger para as reflexões primárias intensas, como é o caso da (110), e também as apenas razoavelmente intensas como a (220), a maioria dos picos aparecem negativos (“Aufhellung”).



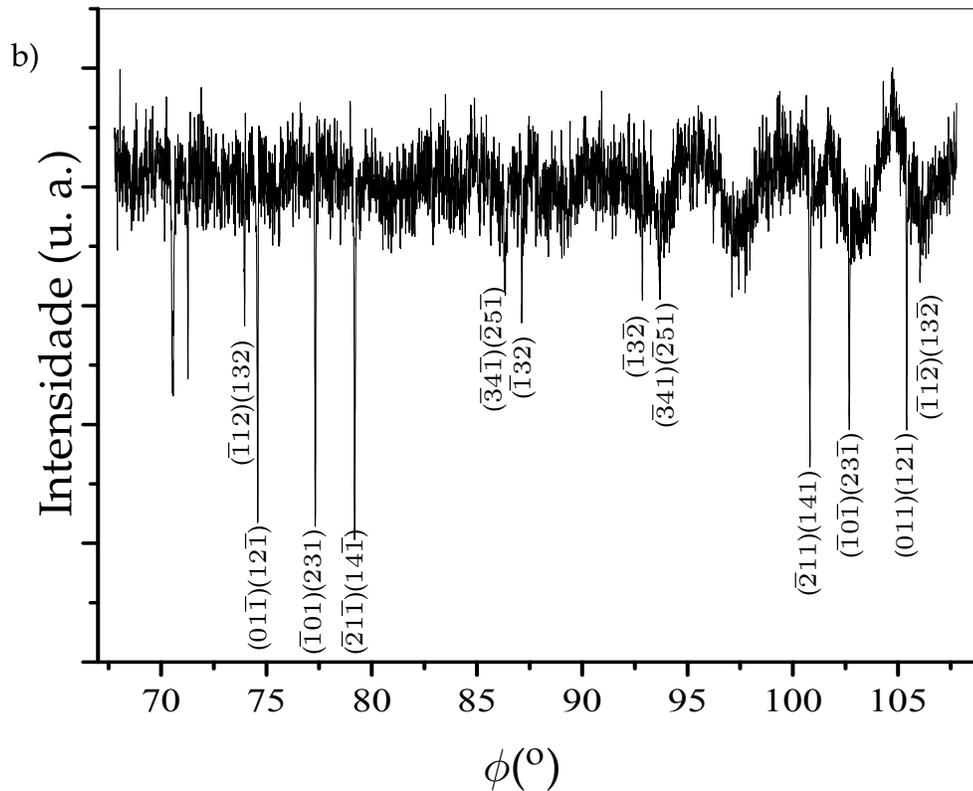


Figura 4.15: Diagramas Renninger para a amostra epitaxial #347 usando as reflexões primárias a) (110) e b) (220).

No entanto, quando se escolhe uma primária fraca como a (330), mostrada na figura 4.16, as interações entre as secundárias e a primária geram picos negativos e positivos. Os cálculos foram realizados usando apenas os parâmetros de rede do rutilo tanto para o substrato quanto para as camadas, uma vez que temos na estrutura da multicamada uma camada extremamente fina (15)Å de TiNO(dopagem- δ), tabela 4.6.

Na tabela 4.6 observa-se que há apenas uma distorção pequena nos parâmetros de rede $a = b$ para as camadas de TiO₂, confirmando que a tensão mecânica é muito pequena nessa amostra (como mostramos nos resultados de tensão mecânica através do mapeamento do ângulo de Bragg). Além disso, notamos que a perfeição cristalina do substrato/interface indica um bom crescimento cristalino desta amostra e que estamos trabalhando com um

substrato de boa qualidade cristalina.

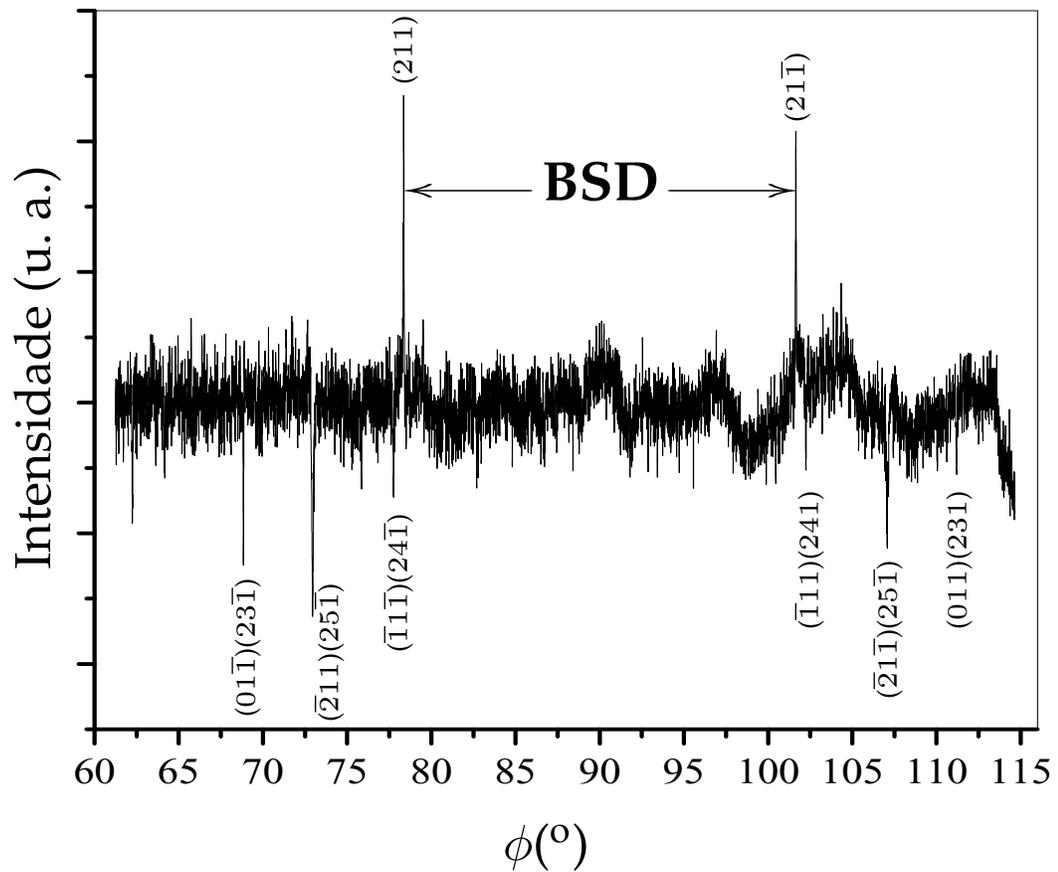


Figura 4.16: Diagrama Renninger para a amostra epitaxial #347 usando a reflexão primária (330)TiO₂.

Tabela 4.6: Parâmetros ajustados a partir das medidas de DM de raios-X para a amostra #347.

Amostra #347			
Parâmetros Encontrados	$a = b$ (Å)	c (Å)	η_{\parallel} (°)
Substrato TiO ₂ (110)	4,5930	2,9592	15
Estrutura	4,5970	2,9592	

5

Conclusões

Neste trabalho técnicas de difração de raios-X foram usadas para caracterizar estruturalmente dois conjuntos de amostras, um consiste de filmes finos de TiO_2 e TiNO sobre substrato de $\text{Si}(001)$ e $\text{Al}_2\text{O}_3(012)$ crescidos sob diferentes condições de deposição, e outro de duas multicamadas epitaxiais crescidas sobre substrato de $\text{TiO}_2(110)$.

As análises com a técnica de refletividade de raios-X, permitiram determinar a densidade, rugosidade e espessura dos filmes e também, a rugosidade do substrato das amostras analisadas. A determinação da espessura forneceu a taxa de deposição dos filmes mostrando que os filmes de TiO_2 foram depositados a uma taxa três vezes maior as que a dos filmes de TiNO e independentemente do substrato utilizado. A rugosidade dos filmes de TiO_2 é maior que a rugosidade dos filmes de TiNO (cerca de duas vezes). Resultado confirmado pela topografia de superfície feita com microscopia de força atômica.

Outra análise realizada nestes filmes foi a determinação da tensão mecânica e a sua natureza. Através de medida do raio de curvatura feito usando o método do mapeamento do ângulo de Bragg para uma reflexão de um plano do substrato, as tensões mecânicas foram determinadas. Os resultados mostraram tensões da ordem de 10^9N/m^2 para ambos os filmes depositados sobre substrato de silício e uma ordem de grandeza maior para

ambos os filmes sobre safira. Quanto ao tipo de tensão, todos os filmes depositados sobre substrato de safira apresentaram tensão mecânica de compressão, ao passo que os filmes sobre silício não mostraram um resultado único. Nesse caso houve uma mudança na tensão de compressão para tração com o aumento da espessura dos filmes.

A determinação do tipo de tensão mecânica gerada nos filmes também foi realizada com a técnica de difração múltipla de raios-X (DM), através das medidas de pequenas distorções na rede cristalina do substrato de silício, causadas pela deposição dos filmes de TiO_2 e TiNO . Foi escolhida a reflexão primária (002), proibida pelo grupo espacial do Si, e portanto, analisamos apenas as reflexões secundárias como por exemplo, os picos positivos no diagrama Renninger. Com o estudo das reflexões secundárias mais sensíveis à distorção da rede foi possível indicar que as tensões de tração estão presentes nos filmes de TiO_2 e tensões de compressão nos filmes de TiNO . Observou-se também, por esta técnica, que a natureza da tensão mecânica independe da espessura dos filmes depositados, sejam eles de TiO_2 ou TiNO .

A nossa conclusão dos tipos de tensões, obtidos pelas duas técnicas, é que, embora na DM não seja muito importante o formato da amostra, por ser uma análise pontual, para a técnica do mapeamento do ângulo de Bragg ela é de essencial importância. Além disso, deve-se citar que o sistema MOCVD utilizado na preparação dos conjuntos das amostras analisadas foi desativado, logo, devido a dificuldades experimentais, infelizmente não foi possível tal comparação exata.

Uma outra medida feita pela técnica de DM foi a determinação da largura mosaico (perfeição cristalina) na superfície do substrato, isto é, na interface filme/substrato. Os resultados mostraram que o crescimento dos filmes, TiO_2 e TiNO , só afeta a perfeição cristalina na interface para filmes com espessuras menores que 150\AA . Para filmes mais espessos depositados sobre silício a perfeição da interface mantém um valor de saturação ($65''$).

As tentativas de crescimento epitaxial do sistema TiO_2/TiNO sobre $\text{TiO}_2(110)$ produziram uma estrutura multicamada $\text{TiO}_2/\text{TiNO}(\text{dopagem-}\delta)$ com boa qualidade crista-

lográfica nas interfaces, o que foi comprovado através da detecção de vários picos satélites periódicos na curva de Rocking. A partir destas curvas determinamos a espessura das camadas de TiO_2 ($t = 850\text{\AA}$), e também encontramos a perfeição cristalina do substrato na orientação de crescimento da amostra #347 ($\eta_{\perp} = 16,2''$). Pela DM e pelo ajuste dos picos BSD que aparecem na varredura Renninger determinamos a perfeição cristalina do substrato perpendicular a orientação de crescimento ($\eta_{\parallel} = 15''$). Todos estes resultados caracterizaram um bom crescimento de uma primeira estrutura epitaxial crescida pela técnica de MOCVD, isto pode ser concluído ao compararmos os resultados obtidos para esta amostra, #347, com a outra estrutura epitaxial analisada anteriormente, amostra #343.

Perspectivas Futuras

Como projeção para atividades futuras, dentro deste tema, objetivando a continuidade do trabalho já iniciado temos as seguintes sugestões:

- preparar novas amostras sob diferentes condições de deposição (espessura das camadas, temperatura e tipo do substrato, etc) para o sistema $(n)\text{TiN}_x\text{O}_y/(n-1)\text{TiO}_2$ crescidas pelo método LP-MOCVD (ou eventualmente outro), cortadas em formas de tiras, para permitir a análise com as técnicas de mapeamento do ângulo de Bragg e difração múltipla de raios-X;

- o objetivo de preparar amostras com multicamadas $\text{TiN}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ é que elas podem favorecer a ocorrência de reflexões híbridas (contribuições resultantes da interação entre as redes estrutura/substrato) presentes no diagram Renninger para o substrato. Picos híbrido já foram observados em testes preliminares para uma estrutura com $n = 3$ sobre Si(001). A análise desses picos fornece informação sobre a qualidade da estrutura;

- pode-se ainda pensar na utilização do mapeamento da condição de difração múltipla para casos BSD (varredura $\omega:\phi$) [15], utilizando a radiação Síncrotron (LNLS), para a análise da distribuição de tensão na superfície das estruturas e do substrato simultaneamente.

Referências

- [1] M. J. Buiting e A. F. Oterloo, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2580 (1992).
- [2] M. H. Staia, C. Cervantes e S. Vilorio, *Surf. Coat. Technol.* **72**, 500 (1995).
- [3] M. J. Buiting, A. F. Oterloo e A. H. Montree, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 500 (1991).
- [4] R. I. Hedge, P. J. Tobin, R. W. Fiordalice e E. O. Travis, *J. Vac. Sci. Technol.* **A11**, 1692 (1993).
- [5] M. Lazarov, P. Raths, H. Metzger e W. Spirkel, *J. Appl. Phys.* **77**, 2133 (1995).
- [6] H. Tada, Y. Saito, M. Hirata e H. Kawahara, *J. Appl. Phys.* **73**, 489 (1993).
- [7] C. Wan, F. Sulzbachand e J. Luttmmer, *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 1658 (1992).
- [8] T. Oyama, H. Ohsaki, Y. Tachibana, Y. Hayashi, Y. Ono e N. Horie, *Thin Solid Films* **351**, 235 (1999).
- [9] P. Sibillot, P. Babelon, M. Sacilotti e S. Bourgeois, French Patent n° 97.13043 (1997).
- [10] B. E. Warren, *"X-Ray Diffraction"*, Dover Publications, Inc., New York (1990).
- [11] G. Bauer e W. Richter, *"Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers"*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1996).
- [12] G. A. Rozgonyi e T.J. Ciesielka, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1053 (1973).

- [13] A. Segmuller, J. Angilelo e S. La Placa, *J. Appl. Phys.* **51**, 6224 (1980).
- [14] K. Ishida, J. Matsui, T. Kamejima e I. Sakuma, *Phys. Status Solidi* **A31**, 255 (1975).
- [15] S.L. Morelhão e L.P. Cardoso, *J. Appl. Cryst.* **29**, 446 (1996).
- [16] E. J. Mills, *Proc. Roy. Soc. London* **26**, 504 (1877).
- [17] G. G. Stoney, *Proc. Roy. Soc. London* **32A**, 172 (1909).
- [18] D. S. Campbell, *Handbook of Thin Films Technol.* **12**, (1972).
- [19] J. Scarminio, Tese de Doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin (1989).
- [20] K. Röhl, *J. Appl. Phys.* **47**, 3224 (1976).
- [21] Crandall, Dahl e Lardner, Mc. Graw-Hill Book Co., Sec. Edition (1972).
- [22] M. Renninger, *Zeitschrift Physik* **106**, 147-176 (1937).
- [23] E. Weckert e K. Hümmer, *Acta Crystallographica* **A53**, 108-143 (1997).
- [24] S. L. Morelhão e L.P. Cardoso, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **175**, 262 (1992).
- [25] S. L. Morelhão e L.P. Cardoso, *Journal of Appl. Phys.* **73(9)**, 4218 (1993).
- [26] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, *Solid State Communications* **88**, 465-469 (1993).
- [27] J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, *J. Appl. Cryst.* **29**, 325-330 (1996).
- [28] H. Cole, F. W. Chambers e H. M. Dunn, *Acta Crystallographyca* **15**, 138 (1962).
- [29] S. L. Chang, *Springer Ser. Solid State Sci.* **50**(1984).
- [30] C. G. Darwin, *Philosophical Magazine* **43**, 800 (1922).
- [31] R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, Ox Bow Press, Woodbridge, Connecticut (1982).

- [32] C. Meunier, E. Tomasella, S. Vives, S. Mikhailov, *Diamond e Related Materials* **10**, 1491 - 1496 (2001).
- [33] C. Meunier, E. Tomasella, S. Vives, *Diamont e Related Materials*. **10**, 1491-1496 (2001).
- [34] H. Kiessig, *Ann. Phys.* **10**, 169 (1931).
- [35] H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.* **12**(1968), 156.
- [36] C. I. M. A. Spee, J. P. A. M. Driessen e A. D. Kuypers, *J. Physique IV, Colloque C5*, suppl. au *J. Physique II* **5**, C5 (1995).
- [37] J. M. Olson, S. R. Kurtz e A. E. Kibbler, *J. Cryst. Growth* **89**, 131 (1988).
- [38] D. F. Foster, S. A. Rushworth, D. J. Cole-Hamilton et al, *Chemtronics* **3**, 38 (1988).
- [39] C. E. Morosanu, "Thin Films bu Chemical Vapor Deposition", Elsevier, New York, 1990.
- [40] F. Fabreguette, L. Imhoff, J. Guillot, *Surface Coatings Technol.* **125**, 396 (2000).
- [41] B. Granier, C. Chatillon, M. Allibert, *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 465 (1982).
- [42] F. Fabreguette, M. Maglione, L. Imhoff, *Appl. Surf. Sci.* **6881**, 1 (2001).
- [43] F. Fabreguette, M. Maglione, L. Imhoff, *Chem. Vapor Deposition* **6**, 109 (2000).
- [44] J. Guillot, PhD Thesis, Université de Bourgogne (2002).
- [45] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, 233 (1973).
- [46] W. J. Bartels, *J. Vac. Sci. Technol.* **B1(2)**, 338 (1983).
- [47] M. A. G. Halliwell, M. H. Lyons e M. H. Hill, *J. Crystal Growth* **68**, 523 (1984).
- [48] B. K. Tanner, "X-Ray Diffraction Topography", Pergamon, Oxford (1977).
- [49] *CRC Materials Science and Enginering HandBook*, p. 510.