



Guilherme Calligaris de Andrade

**Estudo de Defeitos Induzidos pela  
Implantação/Irradiação de íons em Si(001) por  
Difração de Raios-X de n-feixes**

Campinas  
2014





UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Guilherme Calligaris de Andrade

**Estudo de Defeitos Induzidos pela  
Implantação/Irradiação de íons em Si(001) por  
Difração de Raios-X de n-feixes**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

Co-orientador: Prof. Dr. Rossano Lang Carvalho

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação de mestrado defendida pelo aluno Guilherme Calligaris de Andrade e orientada pelo Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso.

A handwritten signature in blue ink that reads "Lisandro Pavie Cardoso".

---

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

Campinas  
2014

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin  
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

C134e Calligaris de Andrade, Guilherme, 1984-  
Estudo de defeitos induzidos pela implantação/irradiação de íons em Si(001)  
por difração de raios-X de n-feixes / Guilherme Calligaris de Andrade. –  
Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Lisandro Pavie Cardoso.  
Coorientador: Rossano Lang Carvalho.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de  
Física Gleb Wataghin.

1. Raios X - Difração múltipla. 2. Implantação iônica. 3. Semicondutores. I.  
Cardoso, Lisandro Pavie, 1950-. II. Lang, Rossano. III. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Study of defects induced by ion implantation/irradiation in Si(001) by means of n-beam X-ray diffraction

**Palavras-chave em inglês:**

X-Rays - Multiple diffraction

Ion implantation

Semiconductors

**Área de concentração:** Física

**Titulação:** Mestre em Física

**Banca examinadora:**

Lisandro Pavie Cardoso [Orientador]

Vera Lúcia Mazzocchi

Mônica Alonso Cotta

**Data de defesa:** 20-05-2014

**Programa de Pós-Graduação:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **GUILHERME CALLIGARIS DE ANDRADE - RA 61219** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 20 / 05 / 2014.

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso - Orientador do Candidato  
DFA/IFGW/UNICAMP

---

Profa. Dra. Vera Lúcia Mazzocchi – IPEN/CNEN

---

Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta – DFA/IFGW/UNICAMP

# RESUMO

---

O alto controle e reprodutibilidade envolvidos nas técnicas de implantação e de irradiação iônica fazem com que elas sejam muito utilizadas por permitir modificação estrutural de semicondutores, possibilitando, por exemplo, a geração de defeitos estruturais que atuam como centros de recombinação radiativa de portadores para aplicação em eficientes dispositivos emissores de luz baseados em Silício. Igualmente necessária é a caracterização estrutural desses materiais modificados, como os sistemas provenientes de engenharia de defeitos, promovendo um correto e abrangente entendimento que irá contribuir para a otimização dos seus processos de síntese.

Nesse contexto, e motivados por resultados recentes, o presente trabalho visa aplicar técnicas de raios-X com boa resolução no estudo de defeitos gerados pelos processos de implantação e irradiação em dois sistemas distintos baseados em Silício. O primeiro sistema, em que amostras de Si(001) foram implantadas com Fe<sup>+</sup> e irradiadas com Au<sup>++</sup>, mostrou uma forte absorção na região de UV (maior para a amostra implantada e irradiada) durante seus estudos preliminares de reflectância óptica UV-Vis. O segundo, em que amostras de Si(001) implantados com Xe<sup>+</sup> e submetidas a posterior tratamento térmico de 600, 700 e 800 °C/30 min, foi motivado por trabalhos do grupo de pesquisa do Laboratório de Implantação Iônica - UFRGS, em que íons de He e Ne produziram nanobolhas no Silício monocristalino.

Foram utilizadas as técnicas de Refletividade de Raios-X (XRR), Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXRD), além de varreduras no espaço recíproco *Q-scans* e Mapeamentos do Espaço Recíproco (RSM) que utilizam geometria de alta resolução. Também foram realizadas varreduras Renninger e mapeamentos  $\omega:\phi$ , ângulos incidente ( $\omega$ ) e azimutal ( $\phi$ ) acoplados, da Difração Múltipla de Raios-X (XRMD) utilizando Radiação Síncrotron. A Fluorescência de Raios-X (XRF) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) também foram utilizadas como técnicas complementares.

Os resultados do primeiro sistema (Fe<sup>+</sup>/Au<sup>++</sup>) para a XRR distinguiu as diferentes regiões geradas pelos processos de implantação/irradiação de íons. A análise das amostras implantada e irradiada e a apenas irradiada foi feita: *i*) por medidas de *Q-scan* para a reflexão (004) e mostrou a contribuição de uma região distorcida (RD) na direção normal à superfície com  $a_{\perp} = 5,4235(4) \text{ \AA}$ , com perfil diferente para cada uma delas; *ii*) por RSM e mostrou contribuições diferentes no padrão de intensidade, na direção  $Q_x$  (direção paralela), para essas mesmas amostras; *iii*) por mapeamentos  $\omega:\phi$  da XRMD na exata condição de 4-feixes (000)(002)(1 $\bar{1}\bar{1}$ )(1 $\bar{1}3$ ) e mostrou a ocorrência inédita, para este sistema, de um pico de reflexão híbrida coerente (CHR) do tipo substrato/camada (SL), envolvendo o caminho  $(1\bar{1}3)_s + (\bar{1}1\bar{1})_L$ .

Os resultados do segundo sistema (Xe<sup>+</sup>) para medidas de: *i*) RSM e *ii*) *Q-scans* com a reflexão assimétrica (113) da amostra como-implantada mostraram a contribuição dos defeitos pontuais gerados pela implantação. Nas amostras tratadas termicamente mostraram a recristalização da rede do Si com o tratamento térmico (direção perpendicular), além de evidenciar a formação de uma região tensionada com  $a_{\perp} = 5,425(2) \text{ \AA}$  (800 °C/30 min); *iii*) mapeamento  $\omega:\phi$  mostraram o aumento da densidade de defeitos com a temperatura de recozimento, tanto pelo espalhamento difuso no caso 3-feixes (000)(002)(1 $\bar{1}\bar{1}$ ), quanto pela ocorrência de extinção primária no caso 4-feixes (000)(002)(1 $\bar{1}\bar{1}$ )(1 $\bar{1}3$ ). Imagens de seção transversal (TEM) em associação com análise elementar por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) confirmaram a presença de nanod defeitos, possivelmente do tipo {111} e {113}, e a formação de nanobolhas de Xe, que por sua vez devem ser os responsáveis pela tensão compressiva observada por RSM.

# ABSTRACT

---

The high reproducibility and control involved in ion implantation and irradiation techniques, makes them to be widely used to allow structural modification of semiconductors, enabling, for instance, the generation of structural defects that act as radiative recombination centers of carriers for application in efficient Silicon-based light emitting devices. Equally necessary is the structural characterization of these modified materials, such as engineered-defects systems, promoting an accurate and comprehensive understanding that will contribute to the optimization of their synthesis processes.

In this framework, and motivated by recent results, the present work intends to apply high-resolution X-ray techniques on the study of the defects created by ion implantation/irradiation process into two distinct Silicon-based systems. The first system consists of Fe<sup>+</sup>-implanted and/or Au<sup>++</sup>-irradiated Si(001) samples that exhibited a significant absorption increase on the UV region during preliminary studies of its UV-Vis optical reflectance. The second system consists of Xe<sup>+</sup>-implanted Si(001) samples thermally treated at 600, 700, and 800 °C/30 min, that was motivated by previous works from Laboratório de Implantação Iônica – UFRGS in which He and Ne ions have produced nanobubbles in a Silicon matrix.

The X-ray techniques, such as Reflectivity (XRR), Grazing Incidence (GIXRD), and also Q-scans on reciprocal space and Reciprocal Space Mappings (RSM), under high-resolution geometry, were all used in the measurements. Furthermore, Renninger scans and X-Ray Multiple Diffraction (XRMD)  $\omega:\phi$  mappings, for coupled incident ( $\omega$ ) and azimuthal ( $\phi$ ) angles, were also applied with synchrotron radiation. X-Ray Fluorescence (XRF) and Transmission Electron Microscopy (TEM) were employed as complementary techniques.

For the first system (Fe<sup>+</sup>/Au<sup>++</sup>), XRR results were able to distinguish the distinct regions generated by the ion implantation/irradiation process. The analysis of the implanted-and-irradiated sample, as well as the just irradiated sample was made by: *i*) Q-scans of the (004) reflection and exposes the contribution of a Distorted Region (RD) in the out-of-plane direction with  $a_{\perp} = 5.4235(4)$  Å, which has a different profile for each sample; *ii*) RSM that reveals distinct  $Q_x$  (in-plane direction) intensity profiles for each sample; *iii*)  $\omega:\phi$  mapping of the XRMD at the exact condition of the (000)(002)(1 $\bar{1}\bar{1}$ )(1 $\bar{1}3$ ) 4-beam case that exhibited an unprecedented occurrence, for this system, of a Coherent Hybrid Reflection (CHR) peak involving the substrate/layer (SL) (1 $\bar{1}3$ )<sub>s</sub> + ( $\bar{1}1\bar{1}$ )<sub>L</sub> path.

The results of the second system (Xe<sup>+</sup>) for the measurements of: *i*) RSM and *ii*) Q-scans using the asymmetric (113) reflection of the as-implanted sample showed the contributions of the implantation-induced point defects. The annealed samples have exposed the Si lattice recrystallization (out-of-plane profile), in addition to demonstrating the formation of a strained region with  $a_{\perp} = 5.425(2)$  Å (800 °C/30 min); *iii*)  $\omega:\phi$  mappings showed an increase of defects density for higher temperature annealed samples by both the diffuse scattering in the (000)(002)(1 $\bar{1}1$ ) 3-beam case, as the occurrence of primary extinction for the (000)(002)(1 $\bar{1}\bar{1}$ )(1 $\bar{1}3$ ) 4-beam case. The presence of both {111} and {113} defects, as well as Xe nanobubbles formation, were confirmed by cross-section TEM images in association with elemental analysis by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), indicating that the later one is responsible for the compressive strain observed by RSM measurements. Combined cross-section TEM images and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) results have confirmed the presence Xe nanobubbles, which should be responsible for the compressive strain observed by RSM measurements, as well as the formation of the {111} and {113} nanodefects.

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>1</b>
Introdução	
1.1 Motivação	5
1.2 Objetivo	6
1.3 Estrutura deste trabalho	7
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>8</b>
Implantação de Íons	
2.1 Aceleradores de íons	8
2.2 Interações de íons com a matéria	10
2.3 Distribuição dos íons implantados	12
2.4 Criação de danos por implantação e irradiação iônica	14
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>15</b>
Interação dos Raios-X com a matéria	
3.1 Abordagem Histórica	15
3.2 Difração de Raios-X	16
3.2.1 Espaço Recíproco – Rede Recíproca	19
3.2.2 Difração de Raios-X de Alta Resolução	21
3.2.3 Difração Múltipla de Raios-X	24
3.2.3.1 Caso 3-feixes tipo BSD	29
3.2.3.2 Reflexões Híbridas Coerentes	31
3.3 Refletividade de Raios-X	33
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>36</b>
Experimental	
4.1 Síntese das Amostras	36
4.1.1 Caso 1: Implantação de Fe <sup>+</sup> e irradiação de Au <sup>++</sup>	36
4.1.2 Caso 2: Implantação de Xe <sup>+</sup>	39
4.2 Caracterização	41

<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>44</b>
Resultados e Discussões	
5.1 Caso 1: Implantação de Fe <sup>+</sup> e irradiação de Au <sup>++</sup>	44
5.2 Caso 2: Implantação de Xe <sup>+</sup>	51
5.2.1 Investigando a formação de nanobolhas e/ou cavidades de Xe <sup>+</sup>	59
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>67</b>
Conclusões	
6.1 Caso 1: Implantação de Fe <sup>+</sup> e irradiação de Au <sup>++</sup>	67
6.2 Caso 2: Implantação de Xe <sup>+</sup>	69
<b>CAPÍTULO 7</b>	<b>71</b>
Perspectivas	
7.1 Caso 1: Implantação de Fe <sup>+</sup> e irradiação de Au <sup>++</sup>	71
7.2 Caso 2: Implantação de Xe <sup>+</sup>	71
<b>CAPÍTULO 8</b>	<b>73</b>
Referências Bibliográficas	
<b>ANEXO 1</b>	<b>76</b>
Trabalhos realizados durante o período do curso	
8.1 Trabalhos relacionados com essa dissertação	76
8.2 Outros trabalhos	77

*Dedico este trabalho à minha mãe,  
por todo incentivo e amor incondicional.*

*Agradeço especialmente aos meus orientadores.*

Ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pela orientação, apoio, confiança depositada, convivência e amizade adquirida nesses anos. No papel de “pai acadêmico”, sempre tentou me passar o máximo de sua experiência sobre o dia a dia de um laboratório em nossas discussões sempre muito produtivas, e serei sempre muito grato por isso.

Da mesma forma, ao Prof. Dr. Rossano Lang, pela co-orientação, dedicação, e esforço envolvido neste trabalho, mas também pela amizade, pelas conversas no “intervalo” do café, e principalmente pelo incentivo desde os tempos de iniciação científica.

# AGRADECIMENTOS

---

Aproveito para expressar aqui os meus sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos pela amizade, discussões e incentivo que foi dado à mim desde os tempos de graduação. Isso, com certeza, me ajudou a seguir os estudos e encarar a pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Alan Silva de Menezes pela amizade, discussões e parceria durante os turnos noturnos de LNLS.

Aos professores presentes no meu Exame de Qualificação e no meu Seminário Pré-Requisito, Monica Cotta, Flávio Gandra, Fernando Alvarez e Fernando Iikawa, pelas discussões, críticas e sugestões a respeito deste trabalho.

Ao Hélio e ao Totó pelo auxílio na preparação das amostras para futuras medidas de resistividade.

Ao Paulo Rocha e Leandro Almeida, da PANanalytical, pelo auxílio com as medidas de XRF.

Ao Dr. Jefferson Bettini pela colaboração, dedicação e discussões sobre TEM.

Aos amigos do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais, Fernanda, Daniel, Daiane, e Vinícius pelo companheirismo do dia-a-dia nos almoços no bandeirão, e em especial ao amigo Rogério Marcon, responsável pela minha “especialização” em astronomia.

À Bruninha e ao Vescovi, companheiros das aulas e listas de exercício da pós-graduação.

Aos grandes amigos de Americana, Daniel, Diogo, Mari, Helena, Gabi, Simon, Diego, e aos que fiz durante esses anos de Barão Geraldo, os Pajé-Larenses Nikita, Tamara, Rafa, Bof, Sono, Ramones, Breno, Fer, Letícia, Martinho, Natália, Patty e Guima, por proporcionar momentos em que eu não pensasse em difração de raios-X.

Às amigadas que fiz durante a graduação, como a dos amigos André (boy), Evandro (Negão), Tiago, Andressa (Loira), Fernando, Marcão, Regiane, e que perduram até hoje em churrascos, regados a muita risada, que sempre me dão muito ânimo.

À mineirinha Ariane, pela companhia, carinho e alegria que sempre levo comigo.

À toda minha família, avós, tios e primos queridos, pela torcida e apoio nesses últimos anos, mas também pela compreensão nos momentos que todos gostaríamos de estar mais próximos. E, em especial, à minha mãe, pelo amor, paciência, exemplo e apoio absoluto em mais essa etapa de minha vida. Muito obrigado.

Este trabalho foi desenvolvido e realizado no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM) do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, como também na estação XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com auxílio financeiro da CAPES.

## INTRODUÇÃO

A evolução dos dispositivos microeletrônicos está cada vez mais evidente no dia a dia. Computadores e *laptops* há tempos deixaram de ser exclusividade de escritórios e outros ambientes de trabalho e já dividem espaço nas residências com eletrodomésticos. Mais recentemente, televisores de alta definição, *tablets* e *smartphones* são exemplos de aparelhos que estão reunindo multi-funções para diversas finalidades distintas, como sensores fotográficos, geolocalização, conexão com a internet, sensores de movimento, reconhecimento de voz, entre outros. Pelo fato de terem que lidar com várias informações ao mesmo tempo, dispositivos como esses são obrigados a possuir uma Unidade Central de Processamento (CPU), incorporando tecnologias que antes só eram encontrados em microcomputadores.

O material semicondutor base utilizado na indústria microeletrônica ainda é o Silício (Si), devido alguns fatores: *i*) O Si é abundante na crosta terrestre na forma de silicatos, e a alta demanda dos parques tecnológicos já instalados barateia a produção do Si puro; *ii*) a existência de um óxido nativo ( $\text{SiO}_2$ ) com propriedade dielétrica que tem como função básica isolar eletricamente o Si de um metal, como o aplicado no transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET) – o transistor mais comum na tecnologia de circuitos integrados; *iii*) baixo consumo de energia e melhor condutibilidade térmica quando comparado com materiais semicondutores do tipo III-V (ex.: GaAs, InAs, InP); *iv*) Si como material puro não requer a mesma atenção a respeito da estequiometria durante fabricação de monocristais, diferentemente dos semicondutores compostos pelos grupos III-V e II-VI.<sup>[1]</sup>

No entanto, a tecnologia do Si possui, relativamente, pouca inserção na área de optoeletrônica devido ao seu *bandgap* de energia indireto. Sua recombinação elétron-buraco é um processo mediado por fônons, fazendo com que decaimentos radioativos ocorram em uma probabilidade muito baixa se comparado com os processos não radioativos. Essa característica o

torna um pobre emissor de luz. Por outro lado, materiais constituídos pelas ligas do grupo III-V possuem *bandgap* direto e ajustável, graças à mudança estequiométrica de suas composições. Por essa razão, são estes os materiais empregados quando se trata de dispositivos optoeletrônicos.

Uma solução trivial para contornar a deficiência luminescente intrínseca ao Si seria a utilização de dispositivos híbridos de Si e materiais III-V, aproveitando as características desejáveis de ambos os sistemas semicondutores. Porém o incremento considerável no custo e complexidade do exigente modelo de fabricação atual não permite a aplicação dessa alternativa. Contudo, a existência de dispositivos emissores de luz baseados em Si ainda seria a melhor solução, por aproveitar a cadeia de produção da tecnologia do Si atual e facilitar a integração e compatibilidade com circuitos digitais convencionais. Além desses ganhos estratégicos e econômicos, uma optoeletrônica baseada em Si possibilitaria o emprego da transmissão óptica de dados no interior de circuitos integrados,<sup>[2, 3]</sup> melhorando a velocidade de resposta e eficiência energética que atualmente acarretam no limite de processamento e miniaturização desses dispositivos.

Silicetos de metais de transição surgem como materiais alternativos para aplicações em microeletrônica, optoeletrônica e fotônica baseadas em Silício.<sup>[4, 5]</sup> Dentre a família dos silicetos, o composto binário FeSi<sub>2</sub> é o único que possui uma fase semicondutora ( $\beta$  - ortorrômbica) e duas fases metálicas distintas ( $\alpha$  - tetragonal e  $\gamma$  - cúbica). Em particular, o semicondutor  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> é um material promissor para dispositivos fotodetectores,<sup>[6]</sup> diodos emissores de luz<sup>[7]</sup> e células solares,<sup>[8]</sup> devido ao seu *bandgap* quase-direto (entre 0,8 e 0,9 eV), que ocasiona uma foto-resposta na região do infravermelho próximo em torno de 1,55  $\mu\text{m}$  (região de interesse para transmissão de dados por fibra óptica). Também já foi reportada a existência de uma fase semicondutora amorfa de FeSi<sub>2</sub> com *bandgap* entre 0,88 e 0,9 eV, com aplicações comparadas àquelas do Si amorfo.<sup>[9]</sup> Outras características dos compostos de Fe e Si são a boa estabilidade térmica, atóxicos, resistência à corrosão e abundância destas espécies atômicas.

Dentre as diferentes técnicas empregadas para sintetizar silicetos semicondutores e metálicos, a implantação e a irradiação iônica tem sido uma das mais atrativas, não somente como um método de crescimento, mas como uma técnica de modificação estrutural. Os pontos fortes da implantação/irradiação são a seletividade espacial dada pelo controle preciso dos parâmetros de implantação/irradiação (dose, energia e íon), e a possibilidade de se realizar os processos em baixas temperaturas.<sup>[10-12]</sup> Em particular, em substratos de Si(001), tanto a implantação quanto a irradiação podem, em certas condições, gerar defeitos conhecidos como {111}, {113} e anéis (*loops*) de

discordância, além de aumentar a concentração de Si intersticial na rede. Por modificarem localmente a periodicidade da rede cristalina, a presença desses defeitos tem como consequência a deformação do perfil das bandas de valência e de condução, chegando a favorecer recombinações elétron-buraco radioativas, *i.e.*, sem a emissão de fônons. Essa abordagem vem sendo chamada de “engenharia de defeitos” e já mostrou um incremento na emissão de luz em dispositivos de Si.<sup>[13, 14]</sup> A implantação iônica também tem sido utilizada na obtenção de materiais tecnologicamente importantes como substratos de SOI (*silicon-on-insulator*) através da implantação de íons de H e He. Com o aquecimento rápido do substrato a altas temperaturas (> 1000 °C) formam-se bolhas pressurizadas na região implantada que se rompem e separam finas camadas de Si cristalino que podem ser transferidas para a superfície de substratos de SiO<sub>2</sub>/Si formando o SOI. Este processo tecnológico é patenteado e conhecido como (*SmartCut*<sup>®</sup>).<sup>[15]</sup>

Paralelamente, a estrutura de bolhas e/ou cavidades de gases nobres de He e Ne tem-se mostrado muito eficiente como sítio de nucleação e aprisionamento de impurezas metálicas.<sup>[16]</sup> Além disso, foi demonstrado que nanocavidades podem ser usadas para relaxação efetiva de tensão em heteroestruturas pseudomórficas de SiGe/Si.<sup>[17]</sup> Nanocavidades em Si são geralmente obtidas por alta dose de implantação de íons de gás nobre (He ou Ne) a temperatura ambiente. Devido a sua baixa solubilidade em Si, os átomos de He ou Ne segregam em complexos do tipo vacância-gás e, dependendo dos parâmetros de implantação tal como energia e dose, formam bolhas de poucos nanômetros de diâmetro. Durante recozimentos a temperaturas acima de 700 °C, nanobolhas crescem e os átomos de gás nobre escapam das mesmas devido a sua propriedade de permear (das bolhas para uma superfície próxima), levando a formação de cavidades. Essas cavidades possuem superfícies internas limpas que podem aprisionar impurezas metálicas pelo processo de quimio-absorção.<sup>[18]</sup> De forma geral, foi verificado que a formação de nanobolhas afeta os fluxos de defeitos pontuais na matriz hospedeira o que induz a formação de uma gama de configurações distintas de defeitos estendidos (tais como loops de discordância, defeitos do tipo *rod-like*, do tipo *ribbon-like* etc.), quando comparados ao que é esperado pela evolução de auto-dano causado pelo processo de implantação. A expansão destes estudos para outros gases inertes deve trazer novas ideias sobre o processo de acumulação de danos em Si, e um melhor entendimento da formação de nanobolhas e nanocavidades.

Portanto, o desenvolvimento de sistemas semicondutores modificados, como os compostos Fe-Si e os provenientes da engenharia de defeitos, são de grande interesse para a

opto/microeletrônica baseada em Si. Para isso, a caracterização desses materiais é igualmente necessária para um entendimento correto e abrangente, colaborando diretamente para a otimização do processo de síntese desses materiais. Contudo, estudos nessa direção, especialmente sobre a utilização de técnicas de difração de raios-X, ainda são limitados. Dentre as técnicas de difração de raios-X voltadas para estudo de materiais monocristalinos é possível destacar as medidas no espaço recíproco “q”, conhecidas como *Q-scans*, e os seus mapeamentos, conhecidos por RSM (*Reciprocal Space Mapping*), ambos feitos em geometria de alta resolução.<sup>[19, 20]</sup> Além disso, a técnica de Refletividade de Raios-X (XRR) e Difração de Raios-X sob Incidência Rasante (GIXRD) podem ser usadas para estudos de filmes finos/camadas existentes na superfície do material de estudo.

Outra técnica de difração de raios-X, versátil e de alta resolução, é a Difração Múltipla de Raios-X (XRMD).<sup>[21]</sup> Essa técnica vem sendo aplicada com sucesso em diversos sistemas semicondutores epitaxiais, permitindo escolher entre a rede do substrato e da camada separadamente apenas selecionando corretamente o ângulo para a respectiva reflexão.<sup>[22-26]</sup> Na XRMD pequenas distorções na rede cristalina são detectadas via mudança de simetria nas varreduras Renningers.<sup>[27]</sup> Casos especiais de reflexões consecutivas entre substrato e camada (ou vice-versa), chamadas de reflexões híbridas, carregam informação simultânea das duas redes.<sup>[28]</sup> Análise de interface amorfo-cristalino em Si(001) implantado também já foram feitas pela XRMD.<sup>[29]</sup>

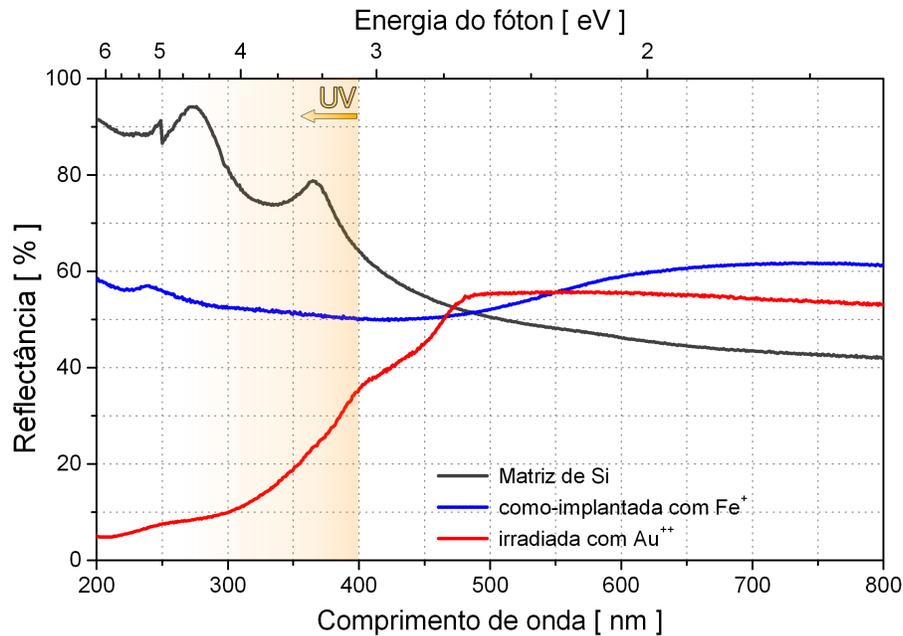
A difração múltipla de raios-X também já foi aplicada com sucesso no estudo do efeito da dose e da energia de implantação de íons  $\text{Se}^+$  na rede cristalina do GaAs.<sup>[24]</sup> Foi possível demonstrar a sua sensibilidade para distinguir entre o cristal mosaico e o cristal quase perfeito e permitir a análise de tensão nas direções paralela e perpendicular à superfície das amostras semicondutoras. Além disso, junções rasas de Boro em Si(001) foram analisadas com reflexões BSD da difração múltipla que se mostraram de grande utilidade, não só para confirmar o modelo existente na literatura, de vacâncias formadas na subsuperfície do semicondutor e interstícios de Si mais abaixo, como também para otimizar as condições de implantação e recozimento para permitir ou evitar, a recombinação das vacâncias e interstícios.<sup>[29]</sup> A técnica foi aplicada ao estudo da implantação de íons de  $\text{Fe}^+$  em Si(001) após o processo IBIEC (*ion-beam-induced epitaxial crystallization*) e tratamento térmico e, foi discutido o efeito da formação de nanopartículas de  $\beta\text{-FeSi}_2$  na rede recristalizada do Si.<sup>[25]</sup> Em trabalho mais recente,<sup>[26]</sup> as reflexões BSD mostraram-se de grande utilidade no estudo da anisotropia da tensão no plano da superfície de amostras submetidas ao processo IBIEC, sob diferentes condições de implantação, ocasionada pela formação de

nanopartículas metálicas  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> em forma de placas na região implantada/recristalizada, detectadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

## 1.1 Motivação

Este trabalho é fundamentado na aplicação de técnicas de caracterização por raios-X, que podem contribuir significativamente para a melhor compreensão da produção de defeitos de engenharia por implantação/irradiação de íons e a formação de nanobolhas e/ou cavidades. Dessa forma, foram abordados dois sistemas distintos para este estudo: *i*) amostras de Si(001) implantadas com  $5 \times 10^{16}$  Fe<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> com 20 keV e/ou irradiadas por  $1 \times 10^{16}$  Au<sup>++</sup>/cm<sup>2</sup> com 5 MeV de energia; *ii*) amostras de Si(001) implantadas com  $5 \times 10^{15}$  Xe<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> com 80 keV de energia.

O primeiro sistema, de Fe<sup>+</sup>/Au<sup>++</sup>, foi motivado por resultados preliminares de reflectância de amostras como-implantada por Fe<sup>+</sup> e posteriormente irradiada por íons de Au<sup>++</sup> em comparação com a matriz de Si puro, Figura 1. Os resultados, obtidos em temperatura ambiente com um espectrofotômetro Variant Cary 5000, mostraram uma baixa reflectância (alta absorção) para a amostra como-implantada por Fe<sup>+</sup> na região do ultravioleta (UV: 200 – 400 nm). Contudo, após a irradiação por Au<sup>++</sup> essa amostra mostrou uma mudança abrupta no valor de reflectância na faixa de comprimentos de onda ultravioleta, indicando uma alta significativa na absorção.



**Figura 1.** Espectro de UV-Vis mostrando uma baixa reflectância na região UV para a amostra implantada-irradiada.

O segundo sistema, de Xe<sup>+</sup>, foi motivado pelos trabalhos de implantação iônica do LII - Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS em Porto Alegre, onde foi utilizado íons de He e Ne para se formar nanobolhas no interior de Si(001) monocristalino.<sup>[16, 30]</sup> Aqui foi utilizado a implantação de íons de Xe pela escassa literatura utilizando implantação com este tipo de íon, e pela expectativa de alta geração de defeitos estáveis (engenharia de defeitos) por se implantar um átomo muito maior do que os do alvo de Si(001).

## 1.2 Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é caracterizar amostras de Si(001) implantadas com íons de Fe, irradiadas por íons de Au e também implantadas com íons de Xe, visando a utilização de técnicas de raios-X. As técnicas utilizadas serão a Refletividade de Raios-X (XRR), Difração de Raios-X com Incidência Rasante (GIXRD), além das técnicas de varreduras no espaço recíproco *Q-scans* e Mapeamentos do Espaço Recíproco (RSM) que utilizam geometria de alta resolução. Também serão

realizadas varreduras Renninger e mapeamentos  $\omega:\phi$ , nos ângulos incidente ( $\omega$ ) e azimutal ( $\phi$ ), da técnica de Difração Múltipla de Raios-X (XRMD) utilizando Radiação Síncrotron.

Com isso, espera-se contribuir apresentando outros meios de caracterização, em especial a XRMD, para a avaliação do processo de síntese de siliceto de ferro e engenharia de defeitos tanto para ciência fundamental, com ênfase em cristalografia, quanto para aplicação em dispositivos ópticos de usam defeitos cristalográficos como centros de recombinação de portadores para emissão eficiente de luz.

### 1.3 Estrutura deste trabalho

O presente trabalho é apresentado em capítulos numerados de 1 à 8, sendo este o primeiro capítulo, que contém uma abordagem geral de implantação iônica em Si, a motivação para o trabalho, e o seu objetivo. O capítulo 2 apresenta uma breve introdução a respeito da técnica de implantação iônica. É mencionando o funcionamento de aceleradores de íons, faz-se uma revisão das interações presentes entre o íon acelerado o material alvo, discute-se o perfil de íons implantados na matriz e a criação de danos cristalográficos pela implantação/irradiação de íons. No capítulo 3 é abordada a interação da radiação X com a matéria, desde a parte histórica até a formalização das ferramentas necessárias para o entendimento das discussões e conclusões desse trabalho.

No capítulo 4 é apresentado o processo de síntese das amostras e os arranjos experimentais utilizados na caracterização das amostras em questão. O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos e respectivas discussões, que são exibidos em duas seções distintas reservadas para cada conjunto de amostras. As conclusões são mostradas no capítulo 6, também separado em seções distintas para cada sistema analisado.

A parte final deste trabalho, capítulos 7 e 8, apresenta as perspectivas e possíveis extensões que podem ser motivadas pelos resultados aqui expostos.

## IMPLANTAÇÃO DE ÍONS

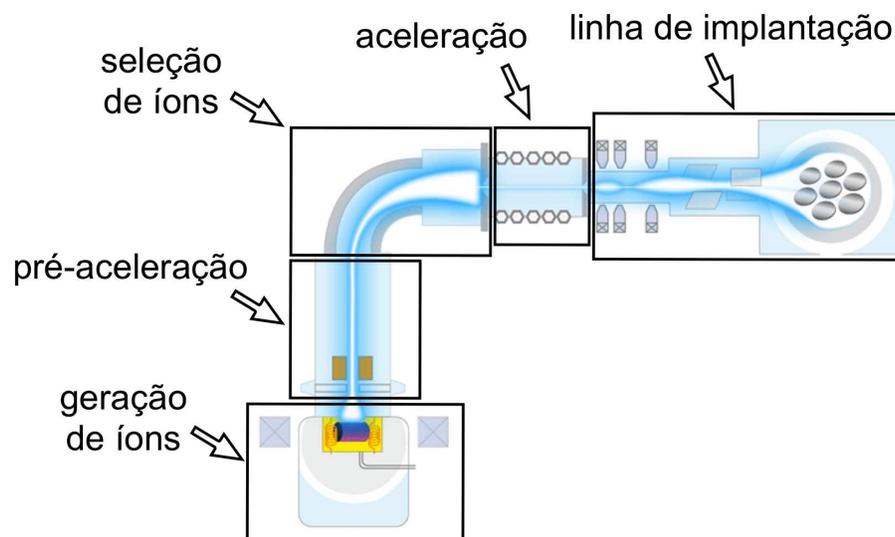
A implantação iônica é uma técnica que permite introduzir elementos químicos em uma dada matriz, proporcionando a alteração da estequiometria original do material em questão, o que poderá modificar suas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas ou ópticas. As principais vantagens da técnica são a alta controlabilidade e reprodutibilidade de parâmetros como a concentração absoluta de átomos implantados e sua distribuição uniforme através da amostra. Na implantação, as energias e doses dos íons são escolhidas de maneira que os átomos se concentrem no interior do material, em uma região de interesse, após o término do processo. Por outro lado, quando o objetivo é somente transferir energia para o material, utiliza-se o processo de irradiação iônica, onde as energias e doses são escolhidas de tal forma que os íons acelerados atravessem o material que se deseja modificar (ex.: filme fino depositado sobre substrato), transferindo energia através de processos eletrônicos ou nucleares, o que levará a modificações físico-químicas bem como à criação de novas fases ou novos materiais. Os tipos de dano e suas consequências nas propriedades do material dependerão do regime de transferência de energia presente na irradiação.

### 2.1 Aceleradores de íons

O processo de geração de íons energéticos para implantação iônica, por exemplo, num acelerador de íons de 500 kV - HVEE (High Voltage Engineering Europa) é constituído das seguintes etapas básicas:

- i. **Geração de íons:** íons são produzidos via injeção de gás ou evaporação de sólido dentro de uma câmara aquecida a altas temperaturas e consequente bombardeamento da região de vapor com elétrons;
- ii. **Extração dos íons:** íons positivos são extraídos da fonte aplicando um potencial eletrostático de 10 a 30 kV;
- iii. **Seleção do íon:** íons são separados em um analisador magnético de 90°, onde um campo magnético uniforme é aplicado perpendicularmente à direção de movimento das partículas carregadas. Somente os íons com a relação carga/massa desejados serão injetados no tubo de aceleração;
- iv. **Aceleração dos íons:** os íons são acelerados em um tubo linear sob a ação de um potencial eletrostático uniforme (que varia de 0 a 470 kV). Este potencial é ajustado de forma que os íons alcancem a energia final desejada;
- v. **Implantação dos íons:** nesta etapa os íons são direcionados para a câmara onde será feita a implantação. O feixe é controlado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que permitem focalizá-lo sobre uma área de 100x100 mm do alvo (substrato a ser implantado). Todo o processo ocorre em alto vácuo ( $p \leq 10^{-6}$  Torr).

Um esquema típico de um implantador de íons é mostrado na Figura 2, abaixo:



**Figura 2.** Exemplo de um implantador de íons, discriminando as regiões responsáveis pela geração, pré-aceleração, seleção e aceleração dos íons, e a linha de implantação.

O funcionamento de aceleradores utilizados para irradiação iônica, como por exemplo o Tandetron de 3 MV - HVEE é similar ao implantador iônico de 500 kV, exceto por algumas diferenças. Neste acelerador os íons são gerados por uma fonte de *sputtering* (por Césio), ou por uma fonte de RF (radiofrequência). Os íons extraídos passam por um canal de Lítio para troca de carga (positiva para negativa). Após a seleção carga/massa que ocorre no eletroímã de injeção, os íons são acelerados até o terminal de alta tensão (no centro do tanque), onde cruzam uma região contendo fluxo de Nitrogênio, que retira balisticamente elétrons fazendo com que os íons passem a ser carregados positivamente, sendo novamente acelerados para a saída do tanque. Os íons acelerados, agora positivos, são defletidos por um eletroímã que os direciona para a câmara onde será realizada a irradiação iônica.

## 2.2 Interações de íons com a matéria

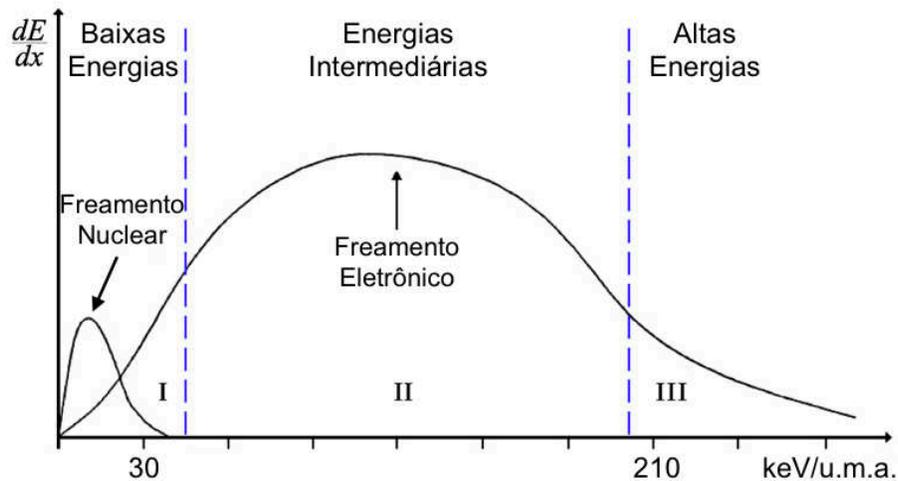
O íon incidente, ao penetrar e percorrer sua trajetória, interage com os átomos da matriz alvo em um processo de transferência de energia mútua. Como consequência, o íon incidente é progressivamente freado enquanto atravessa o alvo em uma taxa de perda de energia por unidade de comprimento ( $dE/dx$ ) denominada “**poder de freamento**”. Sucintamente, essa taxa de perda de energia pode ser descrita como sendo a soma das contribuições de dois mecanismos distintos:

- i.* **Poder de freamento eletrônico** ( $S_e$ ): é caracterizado pelo alteração local do campo elétrico causado pelos íons incidente, causando excitação/ionização dos átomos da matriz, fazendo com que o íon perca energia. A recíproca também é verdadeira, uma vez que os átomos da matriz também podem capturar elétrons do íon incidente;
- ii.* **Poder de freamento nuclear** ( $S_n$ ): se caracteriza pela transferência da energia cinética do íon aos núcleos atômicos da matriz através de colisões elásticas;

O poder de freamento total, que depende das características do íon, da sua velocidade (energia) e da composição do alvo, pode ser escrito na forma de

$$\frac{dE}{dx} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_n + \left. \frac{dE}{dx} \right|_e \quad (1)$$

A Figura 3 mostra a região de domínio de cada processo de freamento com relação a energia do íon incidente (em keV/u.m.a.). Por conveniência, é feito a divisão em três faixas de energia, que correspondem à íons de baixa energia, íons de energias intermediárias, e íons de alta energia, respectivamente I, II e III.



**Figura 3.** Comportamento do poder de freamento como função da energia do íon incidente, destacando as regiões de domínio de cada processo de freamento.

O freamento nuclear  $S_n$  predomina na região de baixas energias e/ou quando o feixe é composto por íons pesados (ex.: Xenônio e Ferro). Neste processo, às colisões elásticas são responsáveis pela transferência de energia e por desvios de trajetória onde prevalece a interação Coulombiana entre os íons incidentes e os núcleos blindados dos átomos do alvo. Se a energia transferida, for maior que a energia necessária para deslocar o átomo alvo de sua posição de equilíbrio, então esta colisão acarretará no deslocamento espacial do átomo. Este, por sua vez, poderá colidir e deslocar átomos vizinhos da rede gerando uma **cascata de colisões**. Este processo produz regiões no material com alto número de deslocamentos atômicos, consequência das sucessivas colisões elásticas, resultando na formação de danos estruturais (defeitos).

Por outro lado, o freamento eletrônico  $S_e$  predomina nos regimes intermediário e de altas energias (frequentemente para o caso de íons leves). Neste processo, são as colisões inelásticas responsáveis pela transferência de energia entre os íons incidentes e a coroa eletrônica dos átomos-

alvo, induzindo excitações eletrônicas e ionizações dos mesmos, o que pode levar a quebra de ligações químicas. Na perda de energia por interação inelástica não há deflexões significativas na trajetória do íon incidente.

Estudos detalhados sobre a interação entre partícula eletricamente carregada e um meio material podem ser encontrados nos trabalhos de J. F. Ziegler,<sup>[31]</sup> J. R. Tesmer *et al.*<sup>[32]</sup> e P. Sigmund.<sup>[33]</sup>

## 2.3 Distribuição dos íons implantados

É possível determinar o comprimento da trajetória total do íon incidente no interior da matriz com base na equação (1), conhecendo, a priori, o comportamento das funções  $S_n(E)$  e  $S_e(E)$  para os átomos da matriz hospedeira e dos íons envolvidos em questão. Dessa forma, um íon que por ventura não sofresse nenhum desvio em sua trajetória no interior do alvo, teria um alcance máximo ( $R_M$ ) descrito por

$$R_M = \int_0^R dx = \frac{1}{D} \int_0^{E_0} \frac{dE}{S_n(E) + S_e(E)} . \quad (2)$$

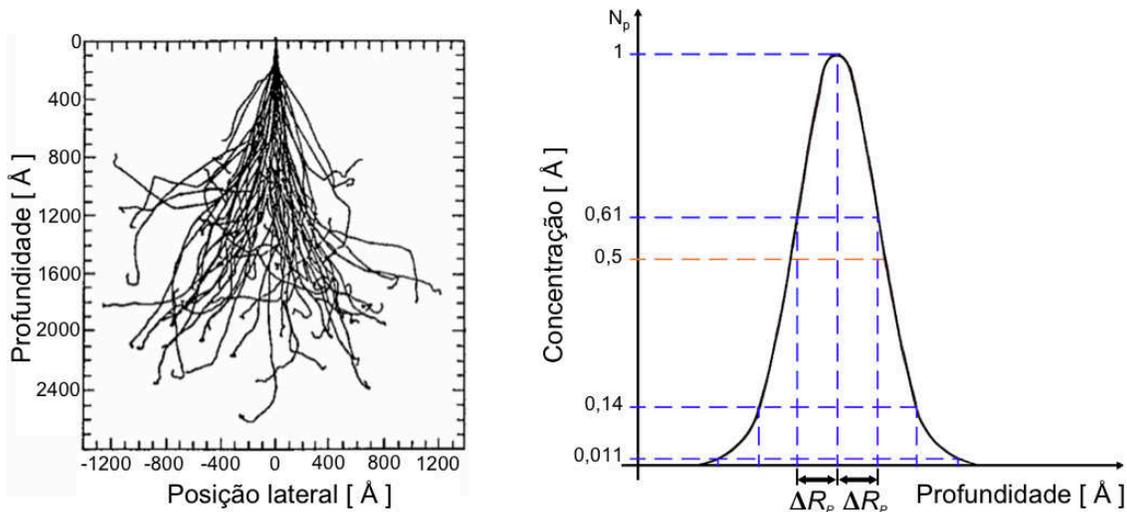
onde,  $D$  é relacionado à densidade atômica da matriz. Contudo, os íons ao penetrarem na matriz alvo tendem a se neutralizar e sofrem diversas colisões, (alguns íons com menor e outros com maior probabilidade), perdendo energia (interação nuclear ou eletrônica) a cada encontro. Quando o átomo incidente atingir uma energia abaixo de um determinado limiar, esse não mais prosseguirá sua trajetória e passará a ser considerado como um átomo implantado. Devido à natureza estatística do processo de transferência de energia, teremos uma distribuição final de átomos implantados num perfil de concentração em função da profundidade do alvo, denominado de perfil da implantação. Esse perfil da impureza implantada pode ser aproximado pela Função Densidade de Probabilidade Normal ou Gaussiana:

$$N(x) = N_p \exp \left[ -\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] , \quad (3)$$

$$N_p = \frac{\Phi}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}}, \quad (4)$$

onde;  $x$  é a profundidade em relação a superfície,  $R_p$  é o alcance médio projetado, i.e., o valor de  $x$  para o qual a concentração é máxima ( $N_p$  - concentração de pico),  $\Delta R_p$  é o desvio padrão desse valor (dispersão da distribuição - denominado de *straggle*) e  $\Phi$  a dose de átomos implantados por unidade de área.  $R_p$  depende de processos físicos de transferência de energia que ocorrem durante as inúmeras colisões sofridas pelo íon incidente com os átomos constituintes do alvo. Essas colisões ocorrem aleatoriamente fazendo com que o caminho do íon dentro da matéria não seja uma linha reta, como mostrado na Figura 4(a). A Figura 4(b) mostra um perfil de concentração centrado em  $R_p$  com largura  $\Delta R_p$  de acordo com a equação (3). A área sob a curva da distribuição da impureza corresponde à dose implantada  $\Phi$ , definida por:

$$\Phi = \sqrt{2\pi} N_p \Delta R_p \quad (5)$$



**Figura 4.** Exemplo das trajetórias dos íons depois de penetrar a matriz, resultando em uma curva para a concentração de íons em função da profundidade com perfil gaussiano.

Um dos algoritmos mais conhecidos e utilizados para realizar simulações computacionais de processos de interação de íons com a matéria em geral é o SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*).<sup>[34]</sup> Os procedimentos de implantação e irradiação utilizados neste trabalho foram planejados através de simulações geradas pelo programa SRIM. Com ele é possível calcular os perfis de

concentração dos íons *versus* profundidade, juntamente com valores totais de deslocamento de átomos do alvo causados pela implantação e irradiação.

## 2.4 Criação de danos por implantação e irradiação iônica

Quando a energia transferida por meio de uma colisão elástica do íon incidente com um átomo-alvo for superior a certo valor (denominado “energia de deslocamento”), este último deixará a sua posição de equilíbrio na rede cristalina. Como consequência, sua posição original, agora vazia, se torna um sítio vacante, e então o átomo deslocado se torna um átomo intersticial. O par vacância-intersticial formado é denominado “**par de Frenkel**”. Se a energia do átomo intersticial criado for muito maior que a energia de deslocamento, esse átomo intersticial poderá colidir com outros átomos da matriz produzindo, assim, uma avalanche de pares de Frenkel, acarretando uma cascata de colisões. O fato da distribuição de momento transferido para átomos do alvo ter uma componente maior na direção de incidência do feixe de íons gera uma separação espacial entre vacâncias e intersticiais. Uma concentração maior de vacâncias será formada próxima à superfície, enquanto que uma concentração maior de intersticiais será formada em uma região mais profunda. Vacâncias e intersticiais podem se recombinar durante o processo de implantação (annealing dinâmico) ou em tratamentos térmicos posteriores. Em certas condições específicas, os defeitos pontuais que sobrevivem ao processo de recombinação podem se aglomerar na forma de defeitos estendidos, minimizando a energia livre do cristal como um todo.

## INTERAÇÃO DOS RAIOS-X COM A MATÉRIA

### 3.1 Abordagem Histórica

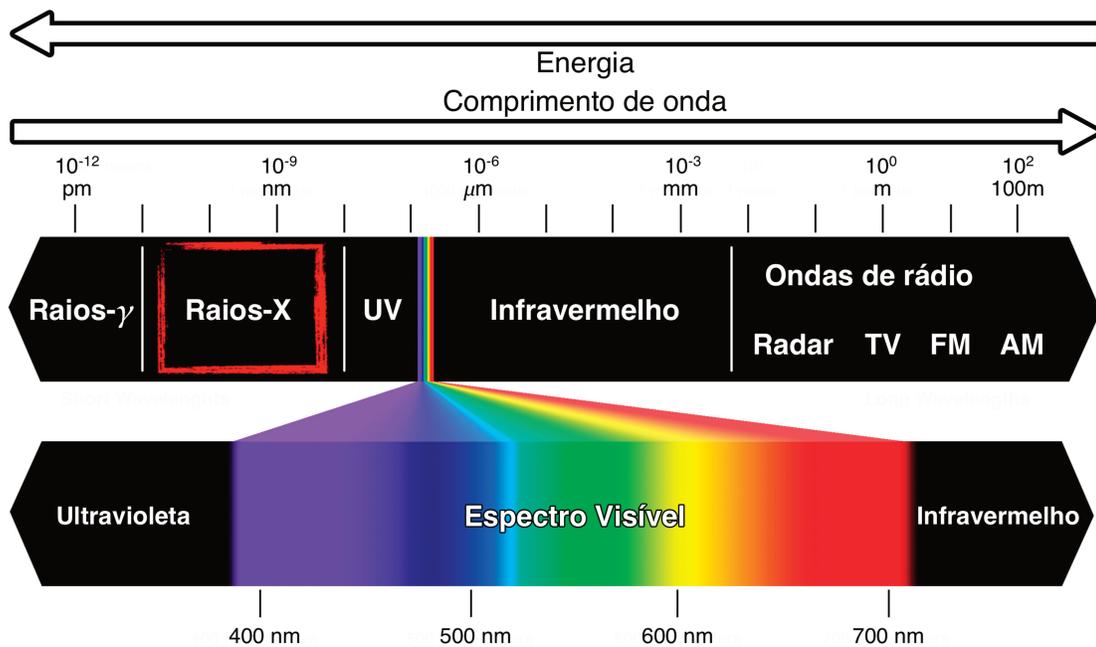
A radiação eletromagnética conhecida por Raios-X, ou somente R-X, foi descoberta pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen. No verão de 1895, na Universidade de Wurzburg, Bavaria, Röntgen construiu um tubo de raios catódicos, envolveu-o em uma caixa e, no final da primeira semana de novembro, ele observou que uma tela de cristal de platinocianidro de Bário, distante do tubo, fluorescia. Ele achou que tal fluorescência não era devida à presença de raios catódicos, visto que estes deveriam ser absorvidos pelo vidro, pela caixa, e pelo ar da sala. Observou, então, que os raios provenientes do tubo viajavam em linha reta, aos quais, incógnitos, denominou raios-X.

Em seguida, Röntgen fez a sua primeira radiografia de uma mão humana, no caso a mão de sua esposa Anna Bertha. Foram feitas várias tentativas que visavam atestar se os raios-X poderiam refletir, refratar ou difratar, mas todas foram malsucedidas. Essa nova descoberta de Röntgen foi rapidamente divulgada. A partir daí, a principal aplicação de raios-X, a radiografia, passou a ser utilizada por hospitais e, mais tarde, por indústrias em todo o mundo. Em 1901, Röntgen foi, então, laureado com o primeiro prêmio Nobel de Física.

Anos mais tarde, em 1912, Max von Laue, motivado por um artigo de Ewald, aluno de Sommerfeld, sugeriu que, se os cristais são formados por átomos periodicamente espaçados que podem se comportar como centros espalhadores de raios-X, e se os raios-X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da distancia interatômica dos cristais, esses podem ser utilizados como redes de difração naturais para aquele tipo de radiação.<sup>[35]</sup> Esse experimento de sucesso foi realizado por Friedrich e Knipping, ambos alunos de Röntgen. No ano seguinte, William Lawrence Bragg e Max von Laue usaram os padrões de difração

de raios-X para deduzir a estrutura do NaCl, KCl, KBr e KI. A partir daí, em poucos anos, a natureza eletromagnética dos raios-X e suas aplicações na determinação das estruturas cristalinas foram profundamente demonstradas.

Hoje os raios-X são formalmente definidos como ondas eletromagnéticas, exatamente da mesma natureza da luz visível, porém contidos na faixa espectral de  $10^{18}$  Hz, fazendo com que apresentem um comprimento de onda menor. A unidade de medida do comprimento de onda dos raios-X mais utilizada é o angstrom (Å), sendo igual a  $10^{-10}$  metro, ocupando um lugar entre os raios gama e o ultravioleta no espectro eletromagnético, como mostra a Figura 5. Para efeito de comparação, enquanto os raios-X tipicamente utilizados na Cristalografia tem comprimento de onda entre 0,5 e 3,0 Å, o comprimento de onda da luz visível é da ordem de 6000 Å.



**Figura 5.** Espectro eletromagnético com distinção dos tipos de radiação em função do comprimento de onda. Destaque para a região dos raios-X, entre 0,01 e 10 nm.

### 3.2 Difração de Raios-X

A interação do raios-X com a matéria pode ser rapidamente descrita, sem perda de generalidade, por dois processos distintos: *i*) fluorescência e/ou *ii*) espalhamento. O primeiro processo trata de fótons

que podem ser absorvidos pelos átomos do material em questão por efeito fotoelétrico, excitando o material que decai radiativamente, emitindo um segundo fóton. Por esse motivo, o processo cria descontinuidades na absorção do material para determinadas energias, conhecidas como bordas de absorção. O segundo trata das ondas que são espalhadas pela interação com os elementos da matéria. Nesse caso, elas podem ser espalhadas com comprimento de onda maior do que o inicial (espalhamento Compton – incoerente), como também podem manter seu comprimento de onda (espalhamento Thomson – coerente) e sendo fundamental para a técnica de difração de raios-X (XRD).

O fenômeno de difração ocorre sempre que frentes de onda (mecânica, sonora ou eletromagnética) encontram um obstáculo, como aberturas ou fendas, de dimensões próximas ao seu comprimento de onda. O obstáculo faz com que a frente de onda se espalhe esfericamente, se comportando como um centro espalhador. Na interação dos raios-X com a matéria, os centros espalhadores da onda eletromagnética são os elétrons ( $e^-$ ) e estes irão oscilar ao redor da sua posição média. Dessa forma, já que os  $e^-$  estão localizados ao redor dos átomos, é plausível assumir que cada onda espalhada terá como origem a posição atômica dos elementos da matéria.

Uma vez espalhadas, essas ondas se interferem construtivamente ou destrutivamente, dependendo da diferença de fase ou da diferença de caminho percorrido entre elas. Considerando duas frentes de onda com mesma fase e mesmo comprimento de onda (energias iguais) se propagando na mesma direção  $s_0$ , representadas na Figura 6, que são espalhadas para direção  $s$  nos pontos B e D, distantes por uma distância  $d$ .

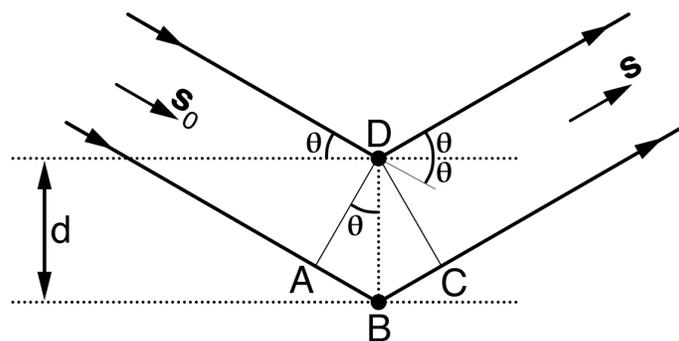


Figura 6. Espalhamento de raios-X por dois centros espalhadores localizados em B e D.

A diferença no caminho total percorrido por essas duas frentes de onda é definido pela soma dos segmentos de reta  $\overline{AB}$  e  $\overline{BC}$ , que pode ser escrita na forma

$$\overline{AB} + \overline{BC} = d \sin\theta + d \sin\theta = 2d \sin\theta = n\lambda . \quad (6)$$

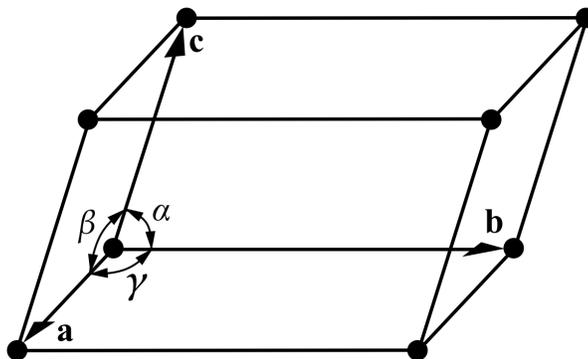
Então, para que as duas ondas se interfiram construtivamente é necessário que essa diferença de caminho tenha valor igual a um múltiplo inteiro ( $n$ ) de seus comprimentos de onda  $\lambda$ . Agora, considerando átomos como sendo os centros espalhadores localizados periodicamente no espaço, está caracterizada a difração de raios-X em cristais.

Um cristal é definido por um arranjo de átomos que se repete no espaço tridimensionalmente. Por ser descrito dessa forma, um cristal pode ser representado de maneira mais simples por um arranjo de átomos “padrão” que será repetido em todo o espaço. Esse padrão de átomos é conhecido como célula unitária, e carrega informação suficiente para descrever todo o cristal. A célula unitária, por sua vez, é formalmente construída pelos vetores unitários  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$ , de módulo  $a$ ,  $b$  e  $c$ , com ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  entre eles, como mostrados na Figura 7. Os valores de  $a$ ,  $b$  e  $c$  em conjunto com os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são chamados de **parâmetros de rede**.

Assim todo átomo presente no material pode ter sua posição relativa, ou coordenada, com relação à origem da célula unitária descrita por um vetor posição  $\mathbf{r}$  na forma

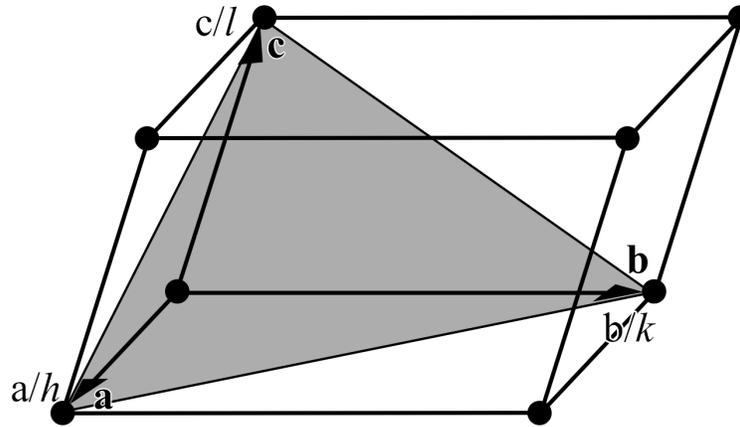
$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} , \quad (7)$$

onde  $x$ ,  $y$  e  $z$  são frações dos parâmetros de rede, i.e., números entre 0 e 1.



**Figura 7.** Parâmetros de rede na descrevendo uma célula unitária (triclínica) genérica.

Em uma célula unitária é possível formar planos atômicos de um cristal a partir da interseção destes com os seus vetores unitários. Formalmente, pode-se definir tais planos através dos **Índices de Miller** “ $h$ ,  $k$  e  $l$ ”, que são os menores números inteiros que mantem a proporção entre os valores inversos de  $x$ ,  $y$  e  $z$ ,<sup>[36]</sup> como mostrado na Figura 8, na forma de  $(hkl)$ .



**Figura 8.** Plano (111) de uma célula unitária genérica utilizando os índices de Miller.

Definindo então  $d_{hkl}$  como as distâncias entre os planos de uma mesma família (hkl), a equação (6) toma a forma de

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (8)$$

que é conhecida como **Lei de Bragg**.

### 3.2.1 Espaço Recíproco – Rede Recíproca

Os vetores unitários  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$  da rede cristalina do material definem a **rede direta** no **espaço real**. De forma análoga, pode-se definir uma **rede recíproca** também através de vetores unitários, dessa vez  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  e  $\mathbf{c}^*$  satisfazendo as relações

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}. \quad (9)$$

Os pontos que formam a rede recíproca por sua vez são definidos pelo conjunto de vetores  $\mathbf{H}_{hkl}$ , descrito pelos índices de Miller dos planos atômicos na forma

$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* ,$$
$$|\mathbf{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} . \quad (10)$$

Dessa forma, o ponto do espaço recíproco carrega informação a respeito da família de planos (hkl) correspondente.

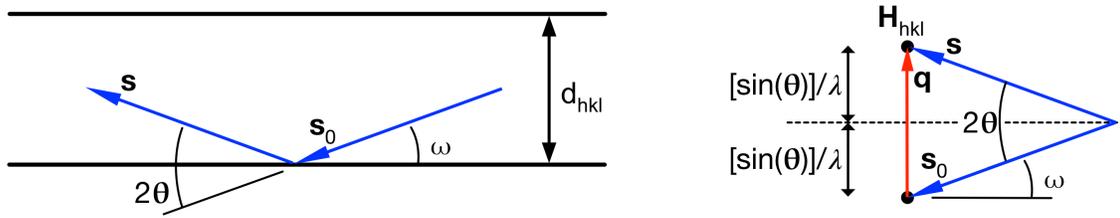
Tomando a diferença entre dois vetores no espaço recíproco  $\mathbf{s}_0$  e  $\mathbf{s}$ , correspondentes respectivamente ao feixe incidente e difratado, ambos com módulo  $1/\lambda$ , é definido o vetor espalhamento  $\mathbf{q}$  na forma

$$\mathbf{q} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0 ,$$
$$|\mathbf{q}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} , \quad (11)$$

com “ $\theta$ ” sendo a metade do ângulo de difração “ $2\theta$ ”. Assim, a condição de difração é satisfeita quando  $\mathbf{q} = \mathbf{H}_{hkl}$ , e então

$$\mathbf{q} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0 = \mathbf{H}_{hkl} ,$$
$$|\mathbf{q}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} = |\mathbf{H}_{hkl}| . \quad (12)$$

Esta é a forma vetorial da equação Lei de Bragg, também exemplificada na Figura 9 para a condição de difração dos planos cristalográficos com distancia atômica  $d_{hkl}$ , com o ângulo  $\omega$  sendo formado entre a superfície da amostra e o feixe incidente  $\mathbf{s}_0$ , enquanto que o ângulo  $2\theta$  é a distância angular entre o feixe incidente e o difratado.



**Figura 9.** Feixe  $s$  difratado por planos atômicos distantes por  $d_{hkl}$ . À direita, a representação da mesma condição no espaço recíproco, definindo o vetor espalhamento  $q$  na condição de difração do ponto do espaço recíproco formado pelo vetor  $H_{hkl}$ .

### 3.2.2 Difração de Raios-X de Alta Resolução

Uma técnica muito conhecida no estudo de monocristais por difração de raios-X são as chamadas curvas de *rocking*. Essa técnica consegue distinguir regiões com diferentes parâmetros de rede, porém só carrega informação da direção perpendicular (*out-of-plane*) ao plano analisado. Por outro lado, defeitos e tensões cristalinas podem causar distorções no cristal também na direção paralela à superfície da amostra (*in-plane*), e por isso não são observados pelas curvas de *rocking*. Para essa finalidade, pode-se realizar curvas de *rocking* para uma reflexão assimétrica tanto com feixe incidente rasante como também para feixe difratado rasante, de forma a obter informação complementar sobre a direção *paralela* da amostra. Contudo, esse dois tipos de incidência podem trazer informações de regiões distintas já que a penetração para cada caso muda. Além disso, por serem feitas em geometria de duplo cristal (monocromador e amostra), não se obtém a resolução necessária para distinguir pequenas mudanças nos parâmetros de rede, justamente por se trabalhar com o detector aberto (sem fenda).

A geometria de alta resolução, também conhecida como “triplo-eixo” aparece então como substituto natural para as técnicas feitas em geometria de duplo cristal, como *rocking curves*. Para esta geometria utiliza-se um monocromador para o feixe incidente e um cristal analisador para o feixe difratado, além da amostra, justificando os três eixos. Dessa forma se obtém uma resolução angular de alguns segundos de arco e ao mesmo tempo uma dispersão espectral baixa. Dessa forma, a difração de raios-X ganha resolução necessária para uma análise detalhada de cada ponto da rede recíproca. No entanto, torna-se importante saber com exatidão em que direção esta “sonda” se

movimenta no espaço recíproco, ou em outras palavras, descrever o movimento do vetor espalhamento  $\mathbf{q}$ .

A difração de raios-X pode ser descrita como uma ferramenta que converte movimentos do espaço real (sistema laboratório) em medidas no espaço recíproco, detectando alterações estruturais (espaço real) indiretamente através das modificações correspondentes na rede recíproca. O vínculo entre estes dois espaços é dado pela equação (9), enquanto que o movimento do vetor  $\mathbf{q}$  pode ser descrito utilizando somente as posições angulares de  $\omega$  e  $2\theta$ . Explicitando as direções perpendicular e paralela da amostra como  $Q_Z$  e  $Q_{X,Y}$ , respectivamente, obtém-se:

$$\begin{aligned} Q_{X,Y} &= \frac{1}{\lambda} [\cos \omega - \cos(2\theta - \omega)] , \\ Q_Z &= \frac{1}{\lambda} [\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)] . \end{aligned} \tag{13}$$

Assim, os graus de liberdade presentes no plano de difração são os ângulos  $\omega$  e  $2\theta$ . Pode-se descrever a direção do movimento no espaço recíproco correspondente a estes ângulos da seguinte forma:

- $\omega$ : apresenta um movimento circular em torno da origem do espaço recíproco. Por não ter relação com a posição do detector, i.e., valor de  $2\theta$ , conserva o módulo do vetor espalhamento;
- $2\theta$ : descreve um movimento circular com distância de  $1/\lambda$  em torno da origem do vetor  $\mathbf{s}_0$ . Altera o módulo do vetor espalhamento de acordo com a relação da equação (11).

Nenhum desses eixos corresponde à direção paralela ou perpendicular da amostra, ou em outras palavras, as direções  $Q_{X,Y}$  e  $Q_Z$  do espaço recíproco. Contudo, é possível realizar uma varredura no espaço recíproco em uma direção linearmente dependente de  $\omega$  e  $2\theta$ . Desse modo, os tipos de medidas mais conhecidos são:

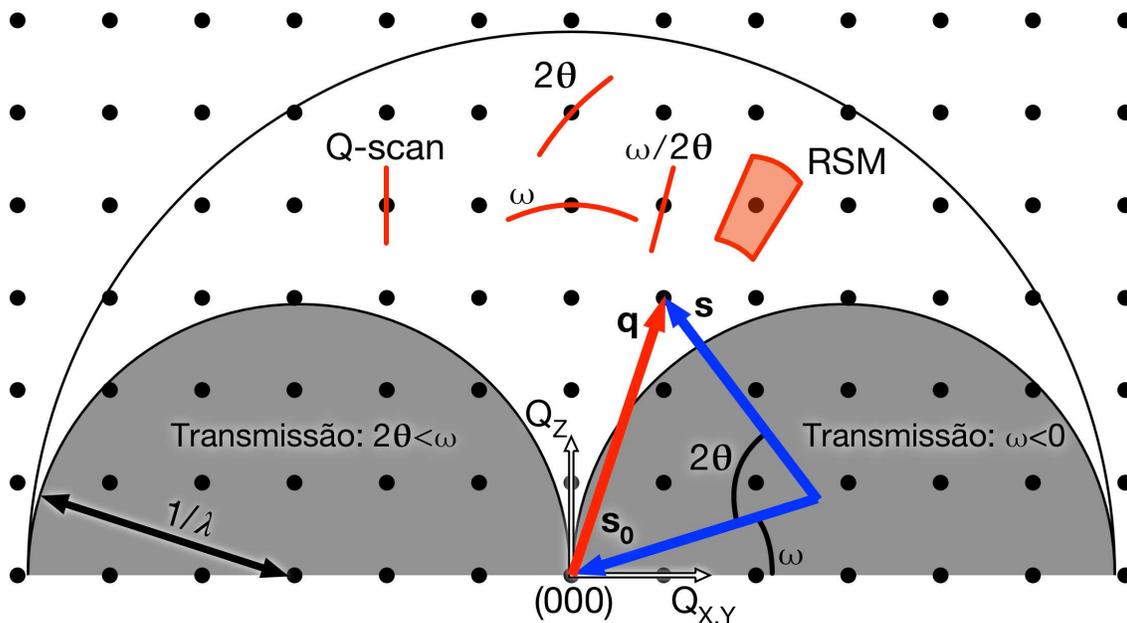
- $\omega/2\theta$ : direção radial à origem do espaço recíproco. Aqui a razão de movimento dos eixos,  $\Delta\omega:\Delta 2\theta$  é igual a 1:2. No caso especial em que  $\omega = \theta = 2\theta/2$ , i.e.,  $\omega:2\theta = 1:2$ ,

tem-se uma varredura na direção de  $Q_z$ , como por exemplo em reflexões simétricas. Por alterar o valor de  $2\theta$ , o módulo do vetor espalhamento não é constante.

- *Q-scan*: direção arbitrária dependendo da razão  $\omega:2\theta$ , com  $\Delta\omega:\Delta 2\theta$  diferente de 1:2. Módulo do vetor espalhamento não é constante.
- RSM: Mapeamento do Espaço Recíproco (RSM) é feito da combinação de várias varreduras  $\omega/2\theta$  com diferentes razões de  $\omega:2\theta$ . Com isso tem-se a varredura de uma área do espaço recíproco, com relação à  $Q_x$  e  $Q_z$ .

O mapeamento do espaço recíproco surge então como substituto natural das curvas de *rocking*, já que permite obter informação cristalográfica nas duas direções de espalhamento, perpendicular e paralela em relação à superfície da amostra ( $Q_z$  e  $Q_x$ ). Dessa forma, pode-se realizar um mapeamento em torno de um ponto da rede recíproca, e depois disso, analisar em detalhes qualquer mudança significativa observada na rede em uma direção específica do espaço recíproco através de *Q-scans*.

A Figura 10 exemplifica as direções das diferentes medidas descritas acima. Nela também estão os limites dos pontos da rede recíproca acessíveis e os vetores  $s_0$ ,  $s$  e  $q$  para uma reflexão genérica. As regiões do espaço recíproco que compreende a técnica de transmissão, ie., para  $\omega < 0$  e  $2\theta < \omega$ , também estão mostrada.



**Figura 10.** Direção dos diferentes tipos de medidas no espaço recíproco. As reflexões inacessíveis pela técnica de reflexão estão compreendidas na região mais escura do espaço recíproco.

### 3.2.3 Difração Múltipla de Raios-X

A Difração Múltipla de Raios-X (XRMD) acontece quando um feixe incidente de raios-X penetra em uma amostra monocristalina e satisfaz a condição de difração para dois ou mais planos cristalinos simultaneamente. Nessa técnica, o cristal é ajustado em relação ao feixe incidente para produzir a difração pelos planos paralelos à superfície da amostra, chamados de planos primários. Essa condição de difração é também satisfeita se o cristal for rotacionado com relação aos planos primários, o chamado ângulo azimutal  $\phi$ . Os feixes incidente e difratado (primário),  $s_0$  e  $s_p$ , geram com essa rotação um cone ao redor o vetor  $H_p$  dos planos primários, como exemplificado na Figura 11.

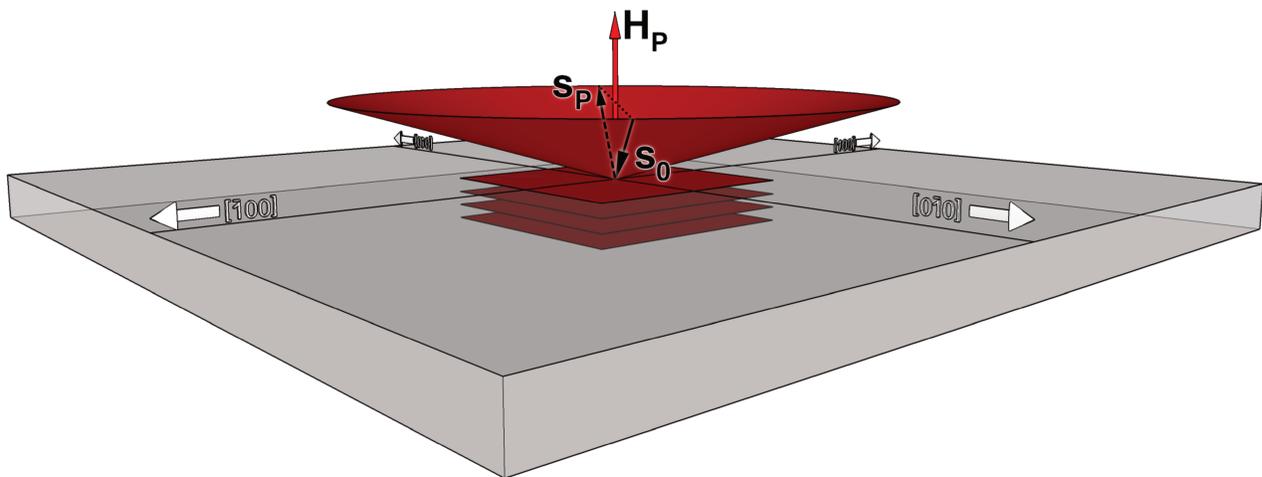


Figura 11. Cone dos planos primários.

A rotação do cristal com relação ao ângulo  $\phi$  permite que outros planos, chamados de planos secundários, dessa vez inclinados com relação à superfície, também entrem em condição de difração. O feixe secundário  $s_s$ , difratado pelos planos secundários, em conjunto com o feixe incidente geram um segundo cone ao redor do vetor  $H_s$ , mostrado na Figura 12.

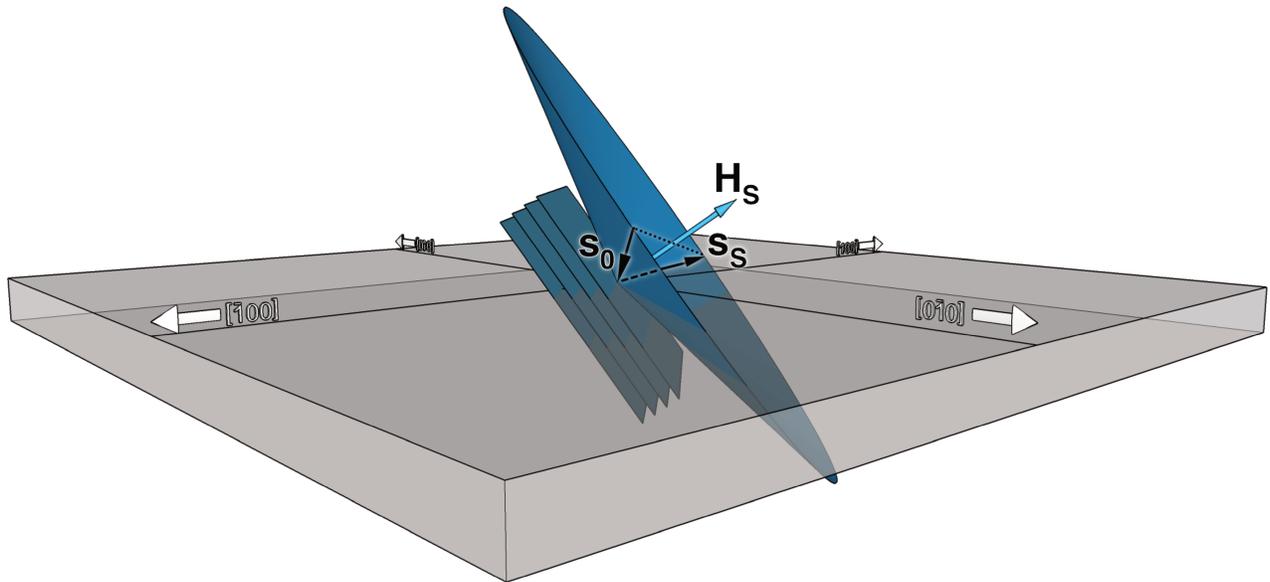


Figura 12. Cone dos planos secundários.

Nesse sentido, a exata condição de difração múltipla dos planos primários e secundários acontece quando o feixe incidente  $s_0$  está na intersecção dos dois cones, como mostra a Figura 13. A direção dos feixes  $s_p$  e  $s_s$  dependem da relação entre o feixe  $s_0$  e os vetores  $H_p$  e  $H_s$ , respectivamente, de forma análoga a equação (12).

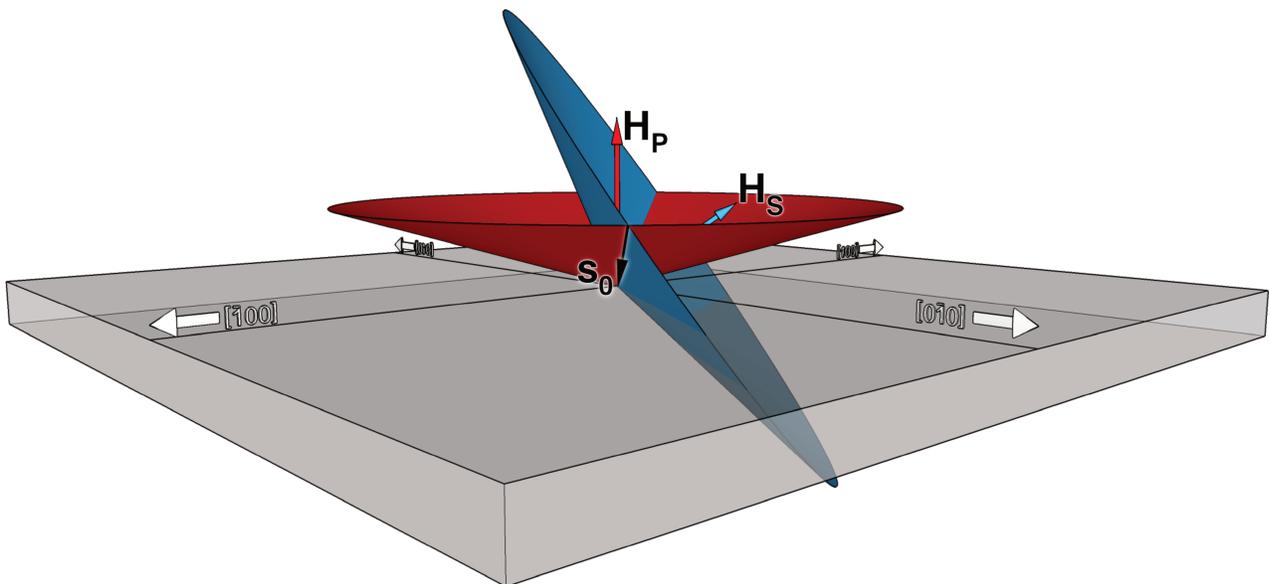
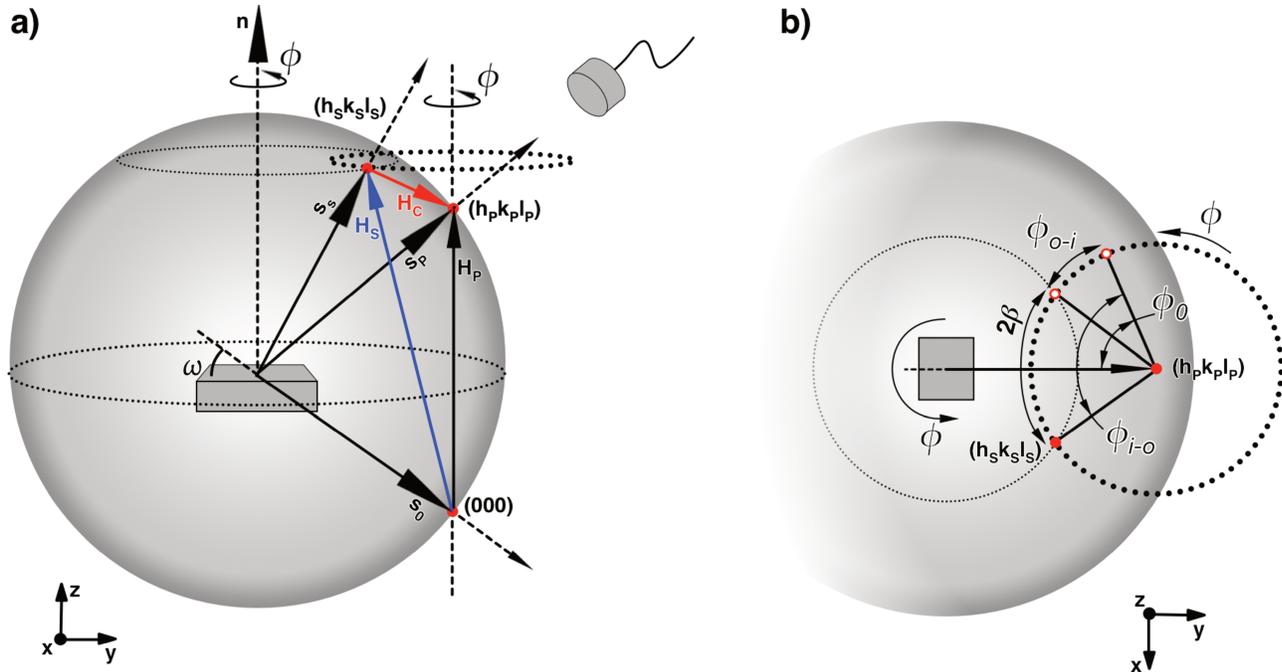


Figura 13. Intersecção de cones correspondentes aos planos primários e secundários.

Em outras palavras, a condição de difração múltipla ocorre quando outros pontos da rede recíproca toca a esfera de Ewald, além do ponto relacionado aos planos primários e a origem do espaço recíproco, ponto (000). A figura 14(a) representa o caso de 3-feixes da XRMD na esfera de Ewald durante uma varredura Renninger, com amostra posicionada no centro na esfera. Resumidamente, na varredura Renninger a intensidade do feixe primário  $\mathbf{s}_P$  ( $I_{\text{primário}}$ ) é registrada em função do ângulo  $\phi$ .<sup>[27]</sup> Os planos primários são postos em condição de difração quando o ponto da rede recíproca ( $h_p k_p l_p$ ) e a origem (000) do espaço recíproco tocam a esfera de Ewald, definindo o vetor  $\mathbf{H}_P$ , paralelo à normal  $\mathbf{n}$  da superfície da amostra. A amostra é então rotacionada ao redor de seu eixo azimutal  $\phi$ , e da mesma forma a rede recíproca rotaciona ao redor do vetor primário  $\mathbf{H}_P$ . A intensidade do feixe primário  $\mathbf{s}_P$  é monitorado pelo detector até que os planos secundários entram em condição de difração no momento em que o ponto ( $h_s k_s l_s$ ) toca a esfera de Ewald, definindo o vetor secundário  $\mathbf{H}_S$  e o feixe secundário  $\mathbf{s}_S$ . Parte da intensidade do feixe secundário  $\mathbf{s}_S$  é então novamente espalhada pelo plano de acoplamento representado pelo vetor  $\mathbf{H}_C$ , que é definido por ( $h_c k_c l_c$ ) com índices na forma

$$\begin{aligned} h_C &= h_P - h_S , \\ k_C &= k_P - k_S , \\ l_C &= l_P - l_S . \end{aligned} \tag{14}$$



**Figura 14.** Caso de 3-feixes da XRMD representado pela esfera de Ewald, com os feixes primários, secundários e vetor de acoplamento.

Os planos de acoplamento são então responsáveis pelo reespalhamento do feixe  $s_s$ , gerando um feixe  $s_c$  (não mostrado na figura) na mesma direção do feixe primário  $s_p$ . Por consequência, o sinal obtido pelo detector é resultado da interação de todos os feixes envolvidos na XRMD. Assim, a notação utilizada para descrever um caso de XRMD explicita os índices (hkl) das “n” reflexões envolvidas, além do índice (000) correspondente ao feixe incidente, na forma

$$(000)(h_p k_p l_p)(h_{s_1} k_{s_1} l_{s_1})(h_{s_2} k_{s_2} l_{s_2}) \dots (h_{s_n} k_{s_n} l_{s_n}) . \quad (15)$$

Pela rotação do cristal com relação ao eixo  $\phi$ , pontos do espaço recíproco tocam a esfera de Ewald duas vezes, uma no sentido de fora para dentro (entrada) e outra no sentido de dentro pra fora (saída). No espaço real, essas duas situações correspondem as duas intersecções dos cones dos planos secundários envolvidos com o cone dos planos primários, e por essa razão geram os espelhos de simetria em uma varredura Renninger de XRMD. Um ponto do espaço recíproco que esteja inicialmente na posição  $\phi_0$  toca a esfera de Ewald inicialmente na posição de entrada  $\phi_{o-i}$  (*out-in*) e posteriormente na posição de saída  $\phi_{i-o}$  (*in-out*), como mostra a Figura 14(b). A distância angular desses dois pontos é de  $2\beta$  e, conseqüentemente, cada ponto está distante de  $\beta$  para o centro de um espelho de simetria, como mostrado na Figura 15.

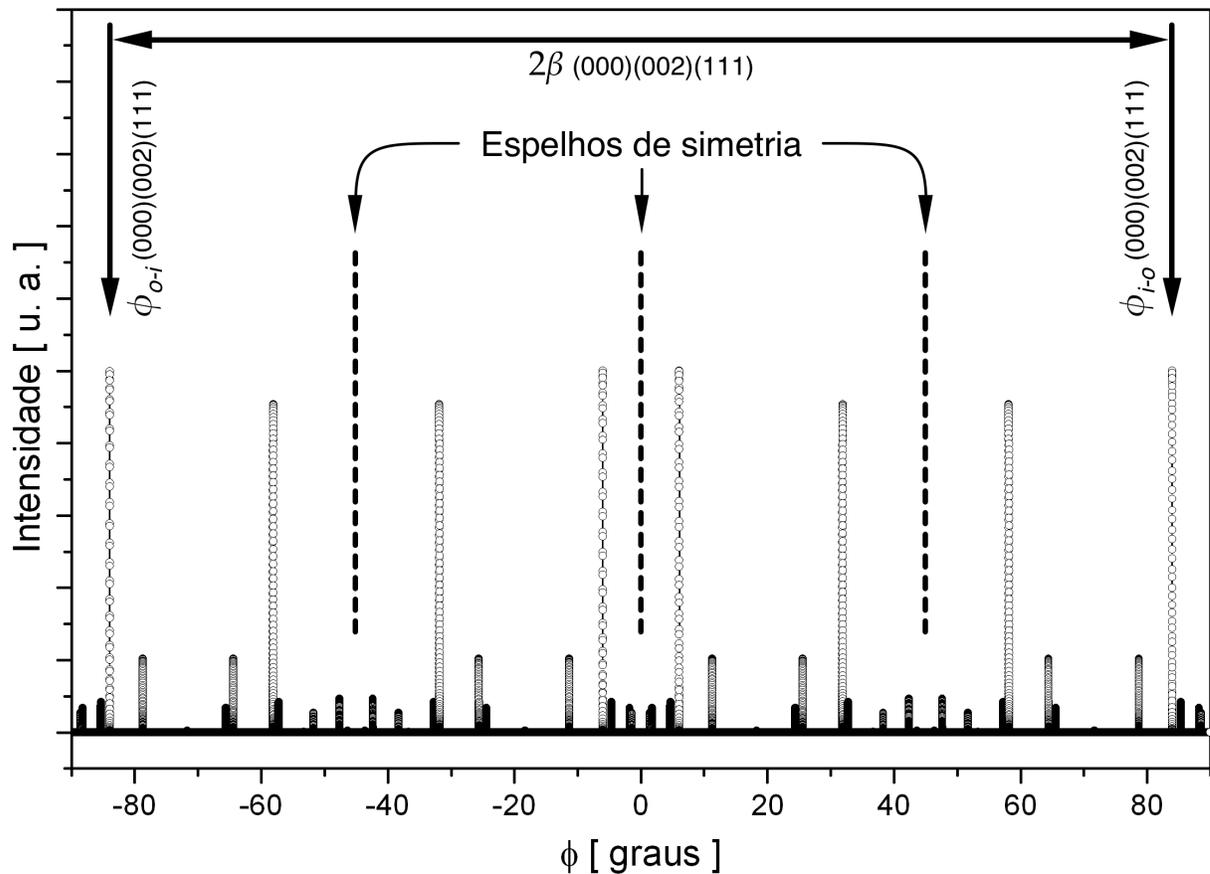
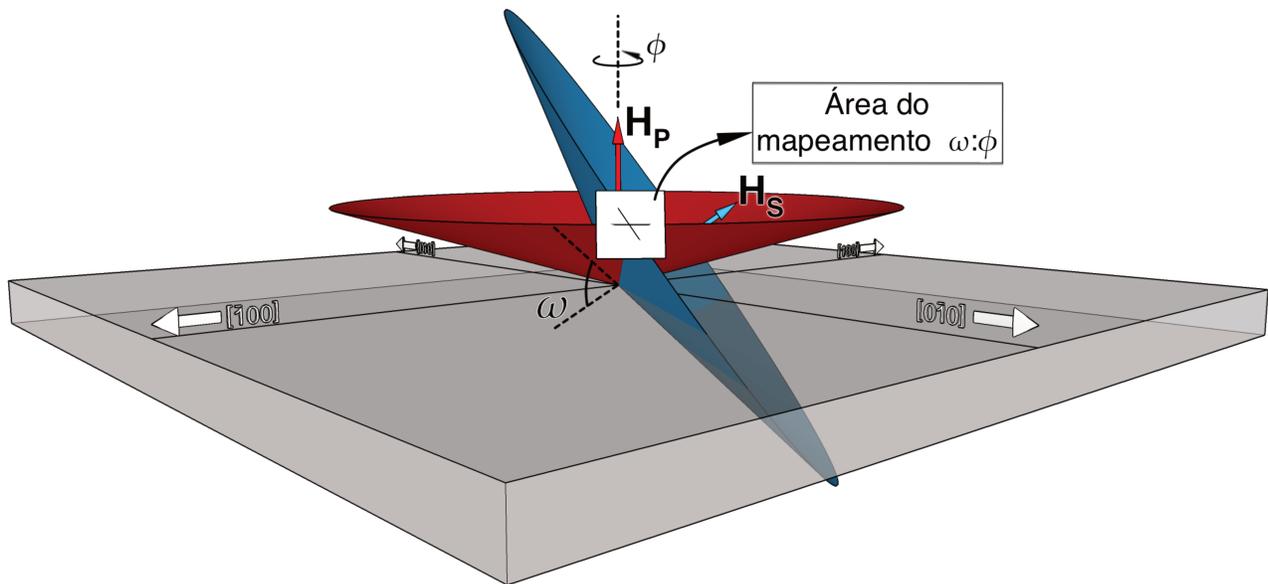


Figura 15. Simulação de varredura Renninger em Si(001), com (002) como reflexão primária.

A alteração da intensidade  $I_{\text{primário}}$  observada pelo detector durante a varredura Renninger pode ser tanto negativa como positiva, gerando picos negativos (chamados de *Aufhenllung*) ou positivos (chamados de *Umweganregung*), que representam o resultado das interações destrutiva ou construtiva dos feixes envolvidos na XRMD. Assim, pela natureza da XRMD, onde é necessário satisfazer mais de uma condição de difração simultaneamente, esta é uma técnica que tem sensibilidade suficiente para detectar pequenas distorções da rede via mudança de simetria na varredura Renninger. Ao mesmo tempo, possibilita uma visão tridimensional da rede cristalina analisada já que vários planos cristalográficos com orientações diferentes são colocados em condição de difração durante uma única varredura.

A XRMD também pode ser aplicada na análise da tensão e distorção paralela e perpendicular de monocristais através do **mapeamento  $\omega:\phi$** . Nessa medida são feitas varias varreduras em  $\omega$  com diferentes posições em  $\phi$ , e dessa forma acompanha-se o ponto da rede recíproca “atravessar” a esfera de Ewald por duas direções distintas, com  $\phi$  sendo relacionado à direção paralela e  $\omega$  à

direção perpendicular. A Figura 16 ilustra um mapeamento  $\omega:\phi$  de um caso de 3-feixes na representação por cones. Como resultado, tem-se um diagrama de iso-intensidade detectada da intersecção dos cones projetado no plano  $\omega:\phi$  da área mapeada.



**Figura 16.** Representação de um mapeamento  $\omega:\phi$  por cones de difração, com a área do mapeamento em evidência.

### 3.2.3.1 Caso 3-feixes tipo BSD

No caso especial de 3-feixes da XRMD conhecido como Difração Bragg-Superfície (BSD) o feixe  $s_s$  gerado pelos planos secundários se propaga paralelamente à superfície da amostra analisada, e por sua natureza pode carregar informação estrutural da subsuperfície analisada. A Figura 17 mostra um caso de feixe secundário do tipo BSD no espaço real.

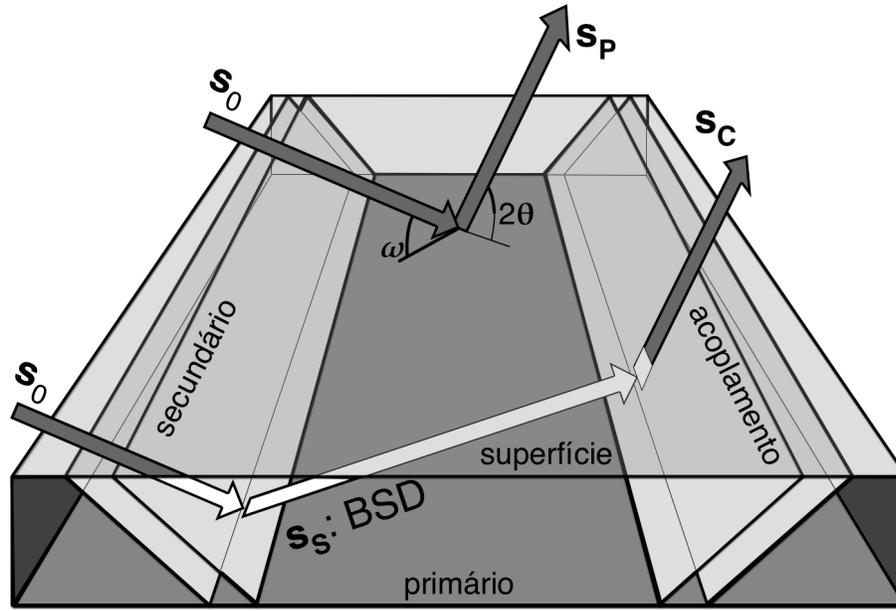


Figura 17. Representação do caso de 3-feixes tipo BSD, onde o feixe secundário se propaga paralelamente à superfície da amostra.

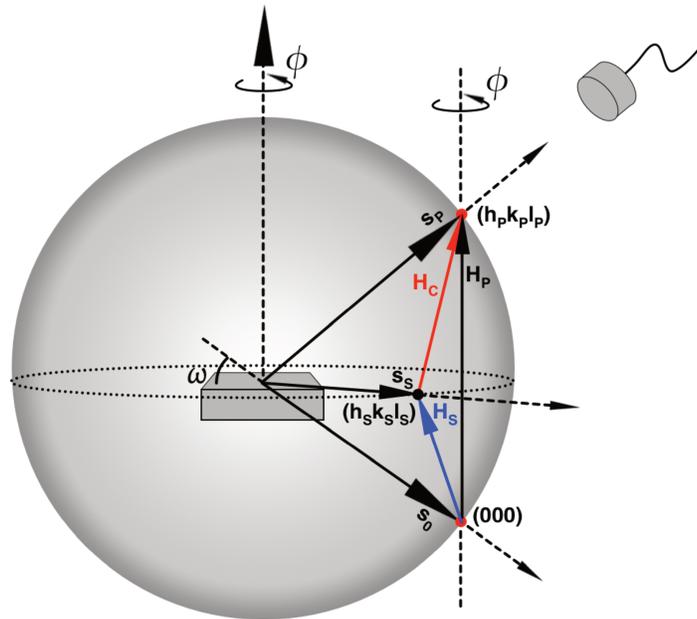
Para que um feixe secundário seja do tipo BSD é necessário satisfazer a condição

$$\mathbf{H}_s \cdot \mathbf{H}_p = \frac{|\mathbf{H}_p|^2}{2}, \quad (16)$$

$$H_s H_p \cos \nu = \frac{H_p H_p}{2}, \quad (17)$$

$$H_s \cos \nu = \frac{H_p}{2}, \quad (18)$$

sendo  $\nu$  o ângulo entre os vetores  $\mathbf{H}_s$  e  $\mathbf{H}_p$ . Conseqüentemente, a projeção do vetor  $\mathbf{H}_s$  em  $\mathbf{H}_p$  tem a metade do módulo de  $\mathbf{H}_p$ . Essa condição faz com que reflexões primárias com índices do tipo (00L), tenham reflexões secundárias do tipo BSD com índices (hkj), com  $L = 2j$ , e j sendo um número inteiro não nulo. Em outras palavras, a reflexão secundária é do tipo BSD quando seu ponto correspondente no espaço recíproco toca a esfera de Ewald no seu equador, se mantido o vetor  $\mathbf{H}_p$  em posição vertical, como mostra a Figura 18.



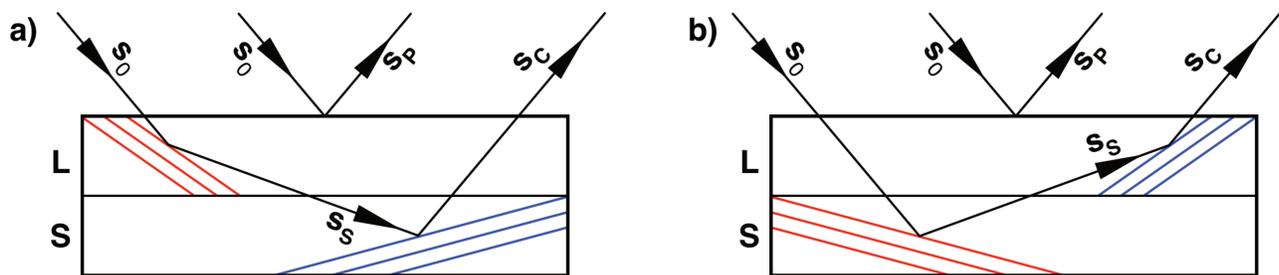
**Figura 18.** Caso BSD da XRMD representado na esfera de Ewald, com os pontos do espaço recíproco correspondentes aos planos primários, secundários e de acoplamento, satisfazendo a condição de difração múltipla. O feixe  $\mathbf{s}_s$  se propaga na direção da superfície da amostra quando o seu ponto correspondente no espaço recíproco toca a esfera de Ewald no plano de seu equador.

O mapeamento  $\omega:\phi$  dos feixes BSD, denominado MBSD, se mostra como uma ótima ferramenta para analisar a qualidade cristalina na direção paralela e perpendicular da amostra, na região de interface entre substrato e camada/filme/região implantada (depositada), englobando também interfaces de estruturas epitaxiais, além de mostrar a distribuição de tensão ao longo da superfície da amostra.<sup>[22, 28, 37, 38]</sup>

### 3.2.3.2 Reflexões Híbridas Coerentes

Na década de 1980, Isherwood et al. relataram a presença de linhas extras não esperadas nos filmes fotossensíveis utilizados na técnica pseudo Kossel no estudo de camadas heteroepitaxiais por XRMD. Tais linhas eram reflexões do tipo Bragg consecutivas entre duas redes cristalinas distintas, sendo chamadas por eles de reflexões híbridas.<sup>[39]</sup> Embora também chamadas de MORSI (modulações nas intensidades da varredura Renninger) por Greenberg e Ladell em 1987,<sup>[40]</sup> essas reflexões híbridas, como um fenômeno da XRMD, foram devidamente simuladas pelo grupo de pesquisa do LPCM,<sup>[41]</sup> que desde então vem utilizando-as em aplicações distintas.<sup>[22, 38]</sup>

Em amostras que possuem regiões distintas com valores de parâmetros de rede próximos, como por exemplo sistemas epitaxiais de substrato/camada, está prevista a existência de **Reflexões Híbridas Coerentes (CHR)**. Esses casos de XRMD são caracterizados quando os planos secundários e de acoplamento não pertencem à mesma rede cristalina, i.e., encontram-se em regiões/redes diferentes da amostra, justificando o termo “híbrida”. Dessa forma, define-se dois tipos de reflexões híbridas: tipo LS e tipo SL. No caso LS (*layer-substrate*), o plano secundário está localizado na rede da camada e o plano de acoplamento se encontra no substrato. O caso SL (*substrate-layer*) é análogo ao primeiro, mas dessa vez o plano secundário está no substrato e o plano de acoplamento na camada, como mostra a Figura 19. Os feixes gerados pelas reflexões híbridas se interferem com o feixe primário, o que significa que a coerência das ondas que percorrem o caminho híbrido é preservado, podendo resultar em picos positivos e negativos em uma varredura Renninger.<sup>[42]</sup>



**Figura 19.** Reflexões híbridas do caso a) LS e b)SL. Planos secundários (vermelhos) e planos de acoplamento (azuis) pertencem à regiões distintas da amostra, ou então na camada (L) ou no substrato (S).

Pode-se interpretar a condição de difração de reflexões híbridas no espaço recíproco como a superposição das redes recíprocas da camada e substrato. A interferência dessas duas redes distintas cria os pontos do espaço recíproco híbrido, que representam as reflexões híbridas possíveis. A combinação dos vetores  $\mathbf{H}_S$  e  $\mathbf{H}_C$  gera o vetor espalhamento das reflexões envolvidas, o vetor  $\mathbf{H}_H$ . A condição de um caso CHR, mostrada na Figura 20, é satisfeita quando o vetor  $\mathbf{H}_H$  (cor branca) toca o ponto da rede recíproca híbrida correspondente. O vetor  $\mathbf{H}_S$  e o ponto  $(h_S k_S l_S)$  representam a rede da camada (L) (cor vermelha), enquanto que o vetor  $\mathbf{H}_C$  e o ponto  $(h_C k_C l_C)$  representam a rede do substrato (S) (cor azul). Como sistemas heteroepitaxiais contêm camada e substrato com valores de parâmetros de rede bem próximos, os pontos da rede recíproca da camada, substrato e reflexões híbridas, aparecem próximos um ao outro, e são por vezes visíveis em um mesmo mapeamento



da parte real da absorção do material, representada pelo termo “ $\delta$ ” do índice de refração complexo “ $\tilde{n}$ ”, definido por

$$\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta , \quad (19)$$

com o termo “ $\beta$ ” sendo a parte imaginária da absorção do material. Assim, o ângulo crítico é definido por

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta} . \quad (20)$$

A espessura “ $t$ ” do filme analisado pode ser obtida pela diferença do módulo do vetor espalhamento “ $\mathbf{q}$ ” entre as ondas refletidas pela superfície e pela interface camada/camada ou camada/substrato na forma

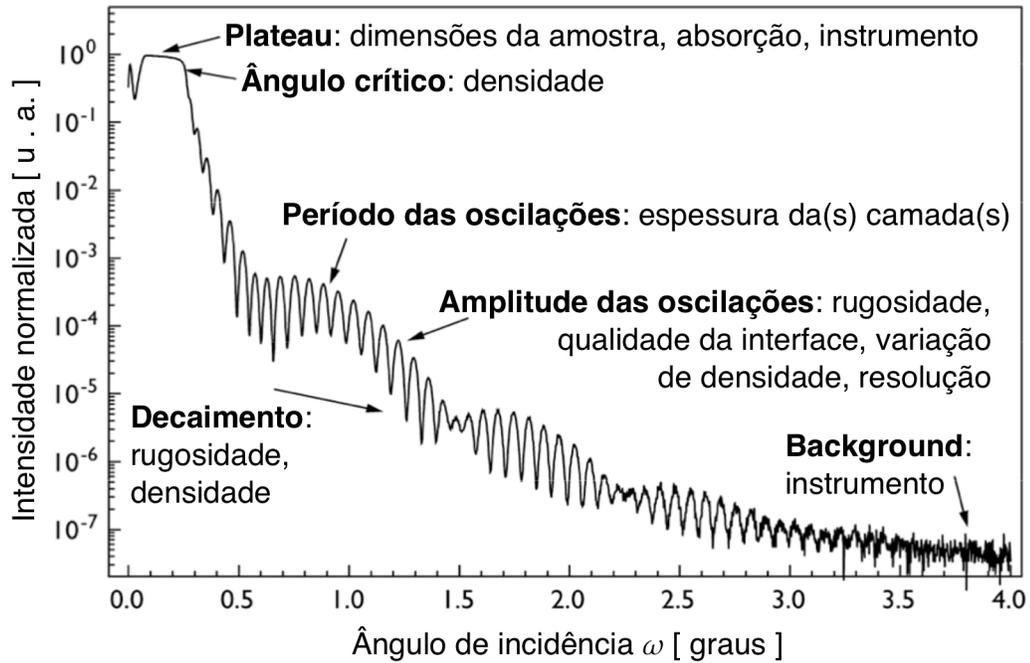
$$\Delta|\mathbf{q}| = \frac{1}{t} . \quad (21)$$

Em termos da posição angular das franjas de interferência, a espessura pode ser expressa por

$$\Delta|\mathbf{q}| = \left(\frac{2}{\lambda}\right) (\sin\theta_{m+1} - \sin\theta_m) \approx \left(\frac{2}{\lambda}\right) (\theta_{m+1} - \theta_m) , \quad (22)$$

$$t \approx \left(\frac{\lambda}{2}\right) \left(\frac{1}{\theta_{m+1} - \theta_m}\right) . \quad (23)$$

Também é possível analisar a qualidade da superfície e interfaces internas já que essa técnica possibilita estimar a rugosidade das mesmas. Em suma, a XRR é uma técnica muito versátil, e sua outra grande vantagem é a análise de materiais monocristalinos, policristalinos ou mesmo, amorfos, já que ela é sensível à variação da densidade eletrônica na direção normal da amostra analisada. Um exemplo de uma curva de XRR é mostrado na Figura 21.



**Figura 21.** Exemplo de uma medida de XRR, com as indicações de como as características da amostra podem modificar o resultado obtido.

## EXPERIMENTAL

Neste capítulo será apresentado o processo de preparação das amostras de Si(001) que foram: *i*) implantadas com  $\text{Fe}^+$  e irradiadas com  $\text{Au}^{++}$ ; *ii*) implantadas com  $\text{Xe}^+$  e posteriormente tratadas termicamente. Em seguida, os arranjos experimentais das técnicas de difração de raios-X envolvidas serão apresentadas.

### 4.1 Síntese das Amostras

As implantações e irradiações iônicas foram realizadas no LII - Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS em Porto Alegre. As implantações iônicas foram feitas no acelerador de íons de 500 kV da HVEE (High Voltage Engineering Europa) e, para a irradiação iônica, quando aplicada, foi utilizado o acelerador Tandetron de 3 MV, também da HVEE.

#### 4.1.1 Caso 1: Implantação de $\text{Fe}^+$ e irradiação de $\text{Au}^{++}$

Um substrato de Si(001) Czochralski tipo-*n* (espessura 500  $\mu\text{m}$ ) foi utilizado como material de partida. Íons  $\text{Fe}^+$  foram então implantados com energia de 20 keV e dose iônica de  $5 \times 10^{16} \text{Fe}^+ \text{cm}^{-2}$ , em temperatura criogênica de 180 °C negativos ( $\sim 90 \text{K}$ ). Para evitar a canalização dos íons na rede da matriz de Si durante a implantação, o feixe de íons foi mantido a  $7^\circ$  com respeito à normal da amostra. Espera-se, com esses parâmetros, obter uma região amorfa de  $\sim 50 \text{nm}$  de Si-Fe amorfo.

Uma parte do substrato de Si (50 %) foi então preservado, i.e., não sofreu implantação, resultando em dois sistemas distintos; um com íons de Fe implantados em Si, e outro sendo parte do substrato de Si puro. Posteriormente, toda a amostra foi submetida a irradiação de íons Au<sup>++</sup> com 5 MeV de energia, em temperatura de 500 °C (~ 770 K), resultando, novamente, em duas amostras distintas: uma sendo Si implantado e irradiado e outra sendo Si somente irradiado. Todo esse processo, representado pela Figura 22, gerou quatro amostras nomeadas #1, #2, #3 e #4. A identificação de cada amostra de acordo com o processo de implantação/irradiação aplicado se encontra na Tabela 1.

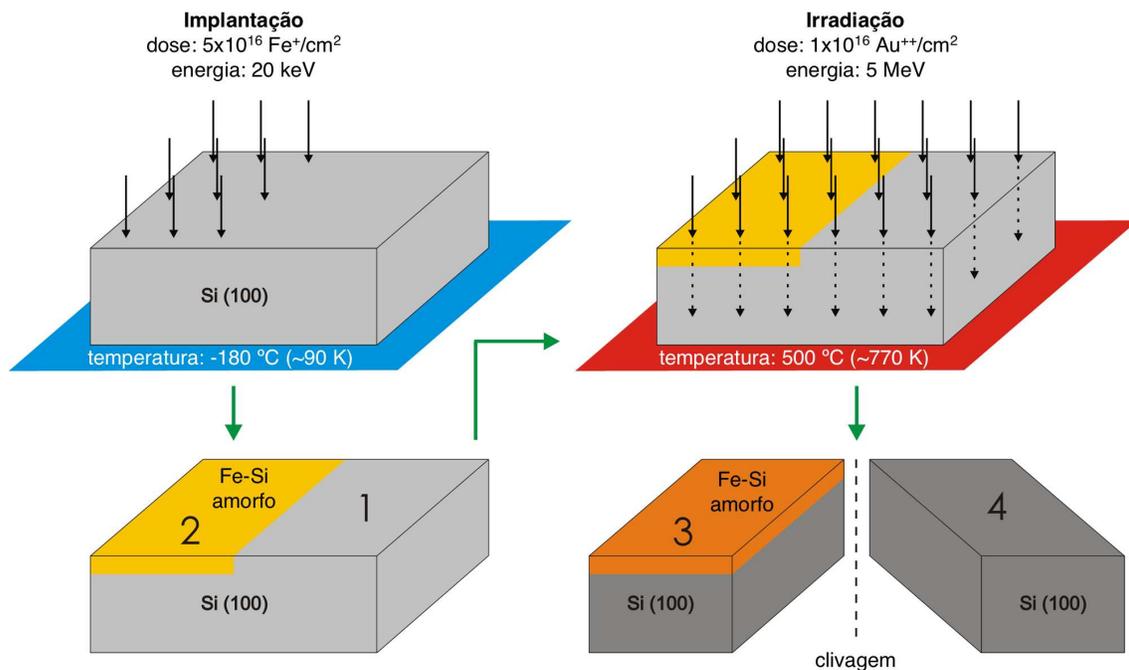
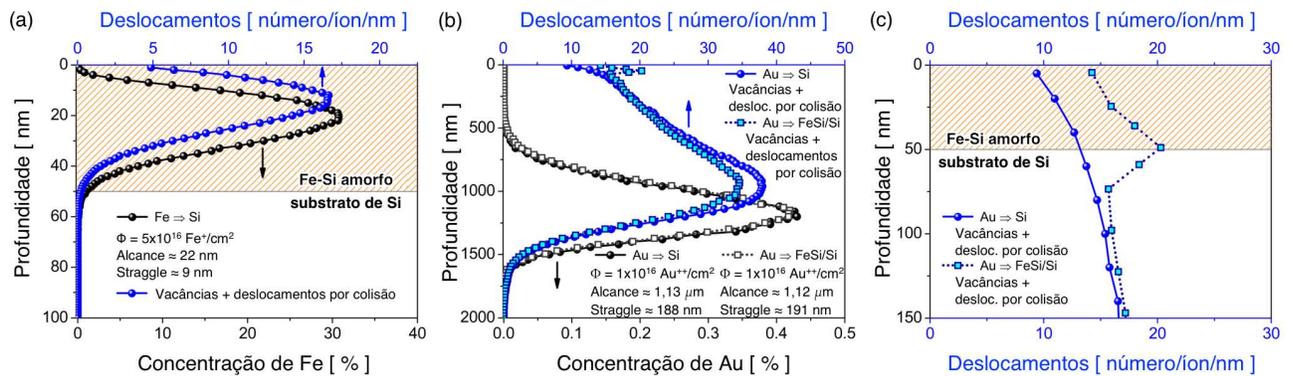


Figura 22. Síntese das amostras de Si(001) com implantação de Fe<sup>+</sup> e irradiação de Au<sup>++</sup>.

Tabela 1. Identificação das amostras implantadas por Fe<sup>+</sup> e irradiadas por Au<sup>++</sup>.

Amostras	#1	#2	#3	#4
<b>Implantação</b> 5x10 <sup>16</sup> Fe <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> Energia: 20 keV	X	✓	✓	X
<b>Irradiação</b> 1x10 <sup>16</sup> Au <sup>++</sup> /cm <sup>2</sup> Energia: 5 MeV	X	X	✓	✓

Os perfis de concentração dos íons em função da profundidade alcançada pela implantação/irradiação, levando em consideração os processos de interação entre os íons e os átomos da matriz, foi obtido através do software SRIM.<sup>[34]</sup> Com ele é possível calcular, a partir dos parâmetros de implantação, os perfis de concentração dos íons *versus* profundidade, juntamente com valores totais de deslocamento de átomos do alvo causados pela implantação e irradiação. Os resultados são mostrados na Figura 23. Pela Figura 23(a) é possível notar que o perfil gaussiano da concentração de Fe<sup>+</sup> tem o seu valor máximo em 22 nm, porém a presença de átomos de Fe é prevista para até ~ 50 nm. O número de deslocamentos de átomos da matriz causados pelos íons acelerados chega, de acordo com a simulação, até ~16 átomos de Si por nm percorrido pelo íon de Fe. Portanto, é esperada a amorfização da matriz de Si por toda a extensão de aproximadamente 50 nm.



**Figura 23.** Resultados dos perfis de implantação de Fe<sup>+</sup> e irradiação de Au<sup>++</sup> em matriz de Si(001), simulados com o auxílio do software SRIM.

(a): cálculos da implantação do Fe<sup>+</sup> da amostra #2 evidenciando a região amorfa produzida.

(b): cálculos da irradiação de Au<sup>++</sup> das amostras #4 e #3, onde já se implantou Fe<sup>+</sup>.

(c): detalhe do perfil de irradiação na região próxima a superfície das amostra #3 e #4.

A irradiação iônica, aplicada neste trabalho, foi utilizada para gerar material de estudos sobre defeitos cristalinos causados pelo processo de irradiação por técnicas de difração de raios-X. A simulação da concentração de Au<sup>++</sup> e o número de deslocamentos de átomos da matriz causados pelo processo de irradiação estão na Figura 23(b). Foram feitas duas abordagens para o cálculo do perfil da irradiação dos íons de Au. Na primeira foi considerado o processo de irradiação de Au<sup>++</sup> em uma matriz pura de Si(001), para o estudo da amostra #4. A segunda abordagem foi considerada a irradiação em um material contendo uma região amorfa de Fe-Si amorfa com parâmetros iguais aos obtidos na Figura 23(a), para o estudo da amostra #3. Em ambos os casos, os íons de 5 MeV de Au

conseguem chegar até  $\sim 1600$  nm ( $\sim 1,6\mu\text{m}$ ), mas têm sua concentração máxima localizada em  $\sim 1100$  nm ( $\sim 1,13$  e  $\sim 1,12$   $\mu\text{m}$ , para cada abordagem, respectivamente). O perfil do número de deslocamentos dos átomos da matriz é ligeiramente diferente entre os dois casos. Quando considerada a camada amorfa de Fe-Si gerada pela implantação, o número de deslocamentos de Si tem um aumento localizado na região que coincide com a interface entre amorfo e cristalino gerado pela implantação de  $\text{Fe}^+$ , mostrada na Figura 23(c). Isso ocorre pelo fato da existência de defeitos de fim de alcance gerados pela implantação iônica, que podem ser Si intersticiais que foram arrancados da sua posição inicial pelos íons de Fe acelerados. Isso eleva o número de átomos de Si nessa região ( $\sim 50$  nm de profundidade) e, por consequência, o número de deslocamentos de átomos também aumenta localmente.

#### 4.1.2 Caso 2: Implantação de $\text{Xe}^+$

Foram implantados íons de Xe em um substrato de Si(001) Czochralski tipo-*n* (espessura 500  $\mu\text{m}$ ), em temperatura ambiente, com energia de 80 keV e dose iônica de  $5 \times 10^{15}$   $\text{Xe}^+/\text{cm}^2$ . O perfil da concentração de Xe em função da profundidade é mostrado na simulação pelo software SRIM, Figura 24, em conjunto com a curva de números de deslocamentos de átomos da matriz alvo. É esperado que o processo de implantação de  $\text{Xe}^+$ , com esses parâmetros, crie uma região amorfa de Si-Xe com  $\sim 90$  nm de espessura, a partir da superfície. Isso é justificado pelo alto número de deslocamentos de Si do alvo nessa região, chegando ao valor de  $\sim 50$  átomos de Si deslocados da sua posição de repouso. A concentração máxima é da ordem de 3 % de Xe em uma profundidade de 45 nm.

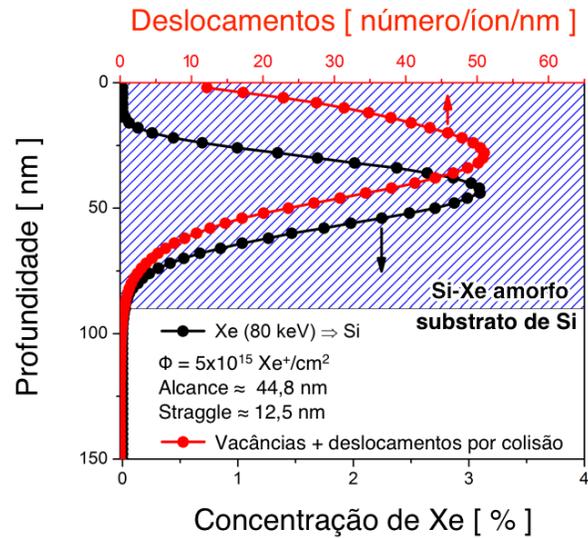


Figura 24. Dados da implantação iônica de Xe<sup>+</sup>.

Após a implantação de Xe<sup>+</sup>, a amostra em questão foi dividida em quatro partes de igual representatividade. Três delas foram submetidas a tratamentos térmicos com temperaturas de 600, 700 e 800 °C, durante 30 min em ar, cada uma. Os recozimentos foram realizados num forno convencional do tipo mufla, no qual foi introduzido um pequeno tubo de quartzo não selado contendo as amostras. A temperatura dentro do forno é medida através de um termopar ligado a um controlador de temperatura. Com isso, totalizou-se 5 amostras distintas, sendo 3 tratadas termicamente (B, C e D), 1 como-implantada (A), além da matriz de Si (*bulk*) para efeitos de comparação. A identificação de cada amostra segue a Tabela 2.

Tabela 2. Identificação das amostras se Si(001) implantadas com Xe<sup>+</sup> e tratadas termicamente.

Amostras	Si	A	B	C	D
<b>Implantação</b> 5x10 <sup>15</sup> Xe <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> Energia: 80 keV	X	✓	✓	✓	✓
<b>Tratamento térmico</b> 30 min	X	X	600 °C	700 °C	800 °C

O tratamento térmico após a implantação é aplicado para favorecer a nucleação de bolhas de Xe no interior da matriz de Si durante o processo de recristalização da região implantada por epitaxia por fase sólida, como exemplificado na Figura 25. Na Figura 25(a), a implantação de Xe<sup>+</sup>

gera uma região de Si-Xe amorfo com ~90 nm na superfície da amostra de Si (001) cristalino (Si-c). A recristalização da região amorfa e a esperada formação de bolhas através do tratamento térmico estão mostradas na Figura 25(b). O tratamento térmico também deve auxiliar na recombinação de vacâncias e interstícios gerados pela implantação, formando defeitos estendidos na região implantada.

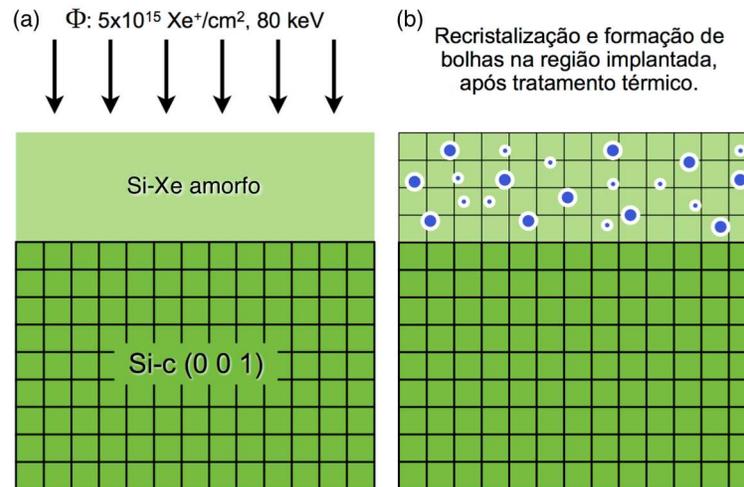
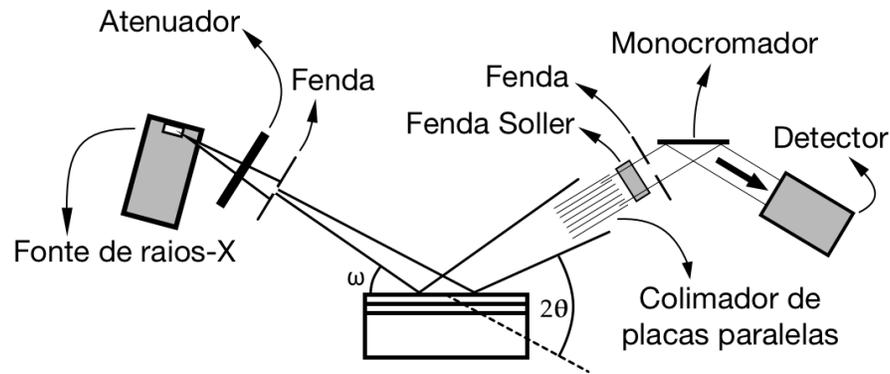


Figura 25. Representação da síntese das amostras implantadas com Xe<sup>+</sup>.

## 4.2 Caracterização

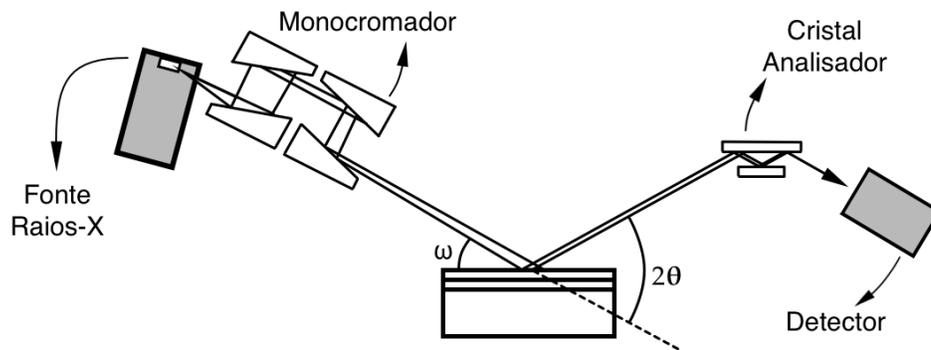
Para a caracterização das amostras descritas acima, foram utilizados a infraestrutura do LPCM e do LNLS para possibilitar os experimentos das diferentes técnicas de raios-X. No LPCM foi utilizado um difratômetro PANalytical X'Pert PRO MRD. Este equipamento tem um sistema de óptica intercambiável que possibilitou a realização das técnicas de GIXRD, XRR, Q-scans e RSM.

Para as medidas de XRR foi utilizada a geometria mostrada na Figura 26, que inclui um colimador de placas paralelas de 0,27° e um monocromador plano de grafite. As medidas de GIXRD são feitas neste mesmo setup experimental, com exceção das diferentes aberturas das fendas e a não utilização do atenuador, que não é necessário em GIXRD.



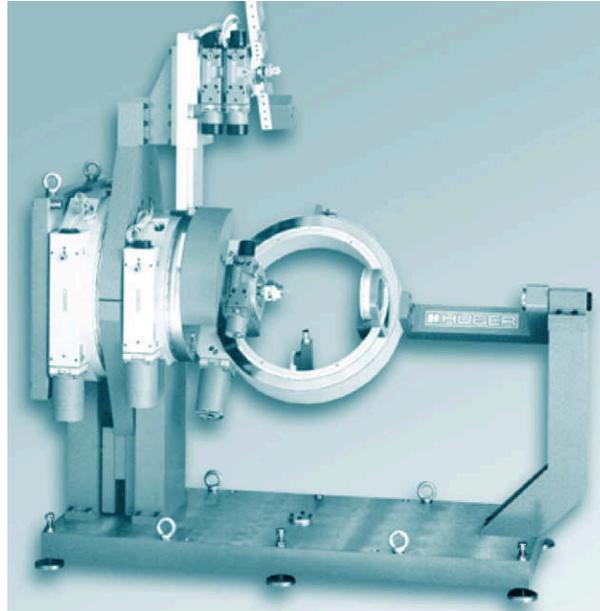
**Figura 26.** Arranjo experimental para XRR no LPCM.

Para as medidas de *Q-scans* e RSM foi necessário montar a geometria de alta resolução, que conta com um monocromador tipo Bartels com 4 reflexões em dois cristais de Ge(220) assimétricos para o feixe incidente e um cristal analisador com 3 reflexões em Ge(220) para o feixe difratado, como mostra a Figura 27. A resolução angular para esta geometria é de 12" de arco, e a dispersão  $\Delta\lambda/\lambda$  da ordem de  $10^{-4}$ , resultando em um feixe estritamente monocromático em  $\text{CuK}\alpha_1$  em 1,540562 Å, e ao mesmo tempo com baixa divergência angular.



**Figura 27.** Arranjo experimental para medidas em alta resolução do LPCM.

As medidas de XRMD foram feitas na estação XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando um difratômetro Huber 4-círculos (Figura 28), que tem resolução de 0,0005° nos eixos  $\omega$ ,  $\phi$  e  $2\theta$ . Foi utilizado um feixe incidente focalizado por cristal sagital no “infinito”, i.e., feixe paralelo. A energia foi selecionada por um monocromador duplo de Si(111) e conferida através de ajustes de curvas de varreduras Renninger em Si(001) padrão. Desse modo, a resolução em energia é da ordem de 0,5 eV.



**Figura 28.** Difratômetro Huber 4-círculos da estação de luz XRD2 no LNLS.

---

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

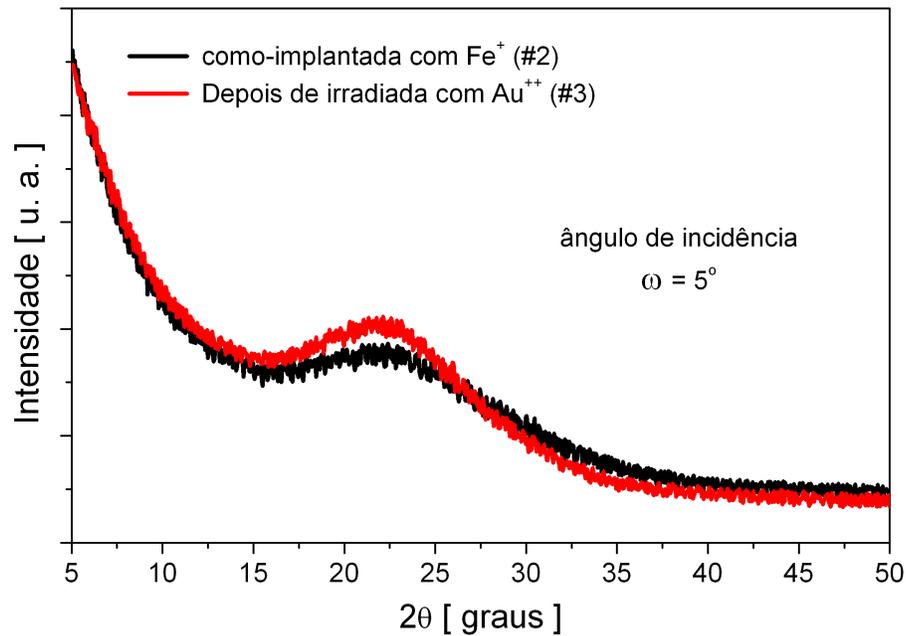
Nesse capítulo serão apresentados os resultados experimentais em duas seções. Na primeira, serão discutidos os resultados das amostras que foram implantadas com  $\text{Fe}^+$  e posteriormente irradiadas com íons de Au. A seção seguinte é reservada para as discussões das amostras de Si(001) que foram submetidas à implantação iônica de  $\text{Xe}^+$ .

### 5.1 Caso 1\*: Implantação de $\text{Fe}^+$ e irradiação de $\text{Au}^{++}$

Medidas de GIXRD foram feitas nas amostras que sofreram implantação de ferro para identificar a possível formação de alguma fase de Fe-Si policristalina na região implantada. Por ter o ângulo de incidência baixo ( $\omega = 5^\circ$ ) essa técnica é mais sensível para regiões localizadas próximas à superfície da amostra analisada. Os resultados de GIXRD obtidos para as amostras #2 e #3 estão na Figura 29, onde somente o padrão típico de material amorfo (espalhamento difuso próximo à  $22^\circ$ ) foi observado, sem revelar nenhum pico de difração nessas amostras. Esses resultados de GIXRD, em conjunto com a simulação do perfil de implantação pelo software SRIM (Figura 23), indicam que a contribuição da camada amorfa de Fe-Si está localizada em uma região muito próxima da superfície, i.e., na subsuperfície da amostra.

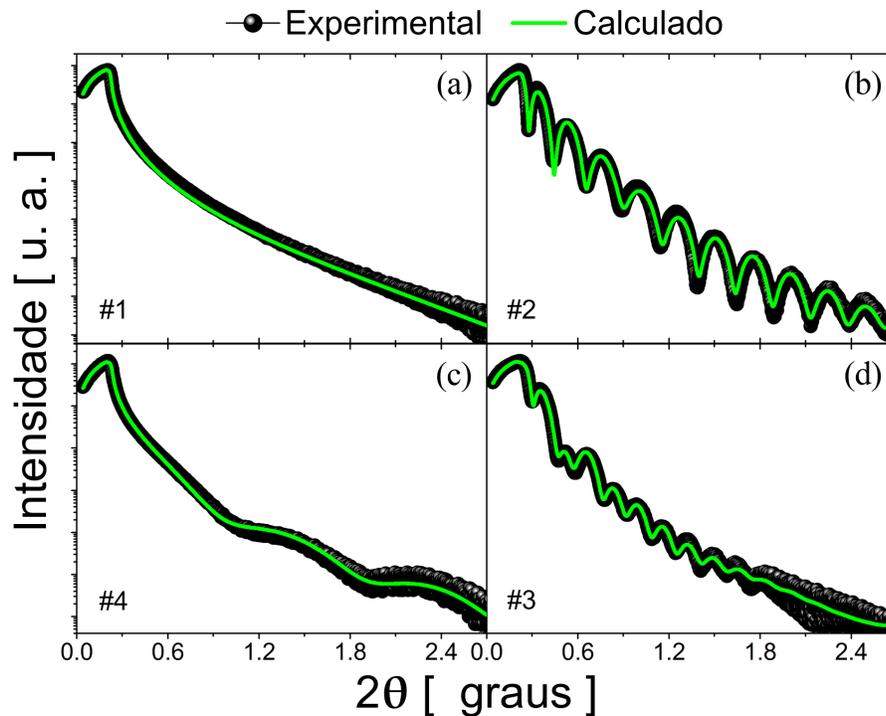
---

\* Os resultados apresentados nessa seção fazem parte da publicação: de Menezes, A. S., Calligaris, G. A., Lang, R., dos Santos, A. O., e Cardoso, L. P., *CrystEngComm*, (2013), **15**, 2251-2259.



**Figura 29.** Medidas de GIXRD nas amostras #2 e #3.

A técnica de XRR foi então aplicada para analisar a subsuperfície das amostras da Tabela 1. A Figura 30 mostra os resultados das medidas de refletividade juntamente com as simulações feitas através do software X'Pert Reflectivity, da PANalytical. A Figura 30(a) mostra o padrão de XRR obtido para a amostra #1 (Si puro) como referência, onde não é possível notar nenhuma oscilação. A simulação nesse caso somente confirmou a densidade esperada do Si, de  $2,33 \text{ g.cm}^{-3}$ . Já para as outras amostras, é observado o perfil de oscilação característico de materiais com regiões de diferentes densidades eletrônicas e interfaces bem definidas. Para as Figuras 30(b) e (c), é possível notar uma oscilação com período distinto para cada uma, indicando que os processos de implantação de Fe (#2) e irradiação de Au (#4) modificaram a superfície da matriz de forma diferente. Para a amostra #2, o período mais curto com relação à amostra #4 indica uma camada mais espessa. A simulação indicou uma camada com densidade de  $\sim 5,3 \text{ g.cm}^{-3}$  e espessura de 18 nm para a amostra #2, e valores de  $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$  e 5 nm para a densidade e espessura, respectivamente, na amostra #4. A medida de XRR da amostra #3, Figura 30(d), mostrou um perfil mais complexo, não sendo somente uma oscilação distinta e sim uma convolução de mais de uma oscilação. Por simulação, esse perfil diferenciado representa uma camada com espessura total de  $\sim 27 \text{ nm}$  com densidade variando de 3 a  $3,7 \text{ g.cm}^{-3}$ , partindo da superfície em direção ao interior da amostra. Além disso, a extinção precoce das oscilações para a amostra #3 sugere uma alta rugosidade na interface entre região implantada e a matriz de silício.



**Figura 30.** Medidas de XRR nas amostras da Tabela 1. (a): matriz de Silício. (b): amostra com implantação de  $\text{Fe}^+$ . (c): amostra somente irradiada por íons de Au. (d): amostra implantada por íons de Fe e posterior irradiação de  $\text{Au}^{++}$ .

As técnicas de GIXRD e XRR forneceram até o momento informações superficiais das amostras e indicando: *i*) a ausência de uma região policristalina de Si-Fe (GIXRD); *ii*) a formação de uma camada com diferentes densidades eletrônicas (XRR) para as amostras #2, #3 e #4. Entretanto, para analisar com mais detalhes a produção de danos e/ou deformações na rede cristalina da matriz de Si, ocasionadas pela implantação de  $\text{Fe}^+$  e da irradiação de  $\text{Au}^{++}$ , outra técnica de raios-X foi utilizada.

Foram feitas medidas de *Q-scans* para as amostras #1, #2, #3 e #4 na direção  $Q_z$  da reflexão simétrica (004). Nessa direção é observada somente a modificação no parâmetro de rede perpendicular ( $a_{\perp}$ ), i.e., contribuição na direção *out-of-plane*, que está na mesma direção com que o feixe de íons  $\text{Au}^{++}$  interceptou a matriz de Si. Os resultados estão na Figura 31. A Figura 31(a) mostra as medidas para as amostras #1 e #4, e as medidas para as amostras #2 e #3 estão na Figura 31(b). Comparando o perfil do pico das medidas para as amostras #1 e #2 é observado somente o pico correspondente à matriz de silício, e nada mais. Como a medida de XRR para a amostra #2 (Figura 30(b)) mostrou um oscilação explicitando a modificação estrutural da superfície, sem formar uma região policristalina (GIXRD Figura 29), e também sem mostrar nenhuma outra contribuição

na Figura 31(b), podemos assumir que implantação de  $\text{Fe}^+$  a baixa temperatura promoveu a amorfização de uma camada na superfície. Por outro lado, as amostras irradiadas por  $\text{Au}^{++}$  (#3 e #4) apresentaram um pico bem definido para ângulos maiores, caracterizando uma **Região Distorcida (RD)** com parâmetro de rede menor na direção perpendicular, além do pico da matriz de Si. Este resultado indica a existência de uma tensão compressiva na rede cristalina do silício, alterando o parâmetro de rede de  $5,4309 \text{ \AA}$  para  $a_{\perp} = 5,4235(4) \text{ \AA}$ . A presença de oscilações ao redor do pico da RD, possibilitada pela difração de raios-X em geometria de alta resolução, indica uma interface bem definida nessas duas amostras, corroborando os resultados de XRR.

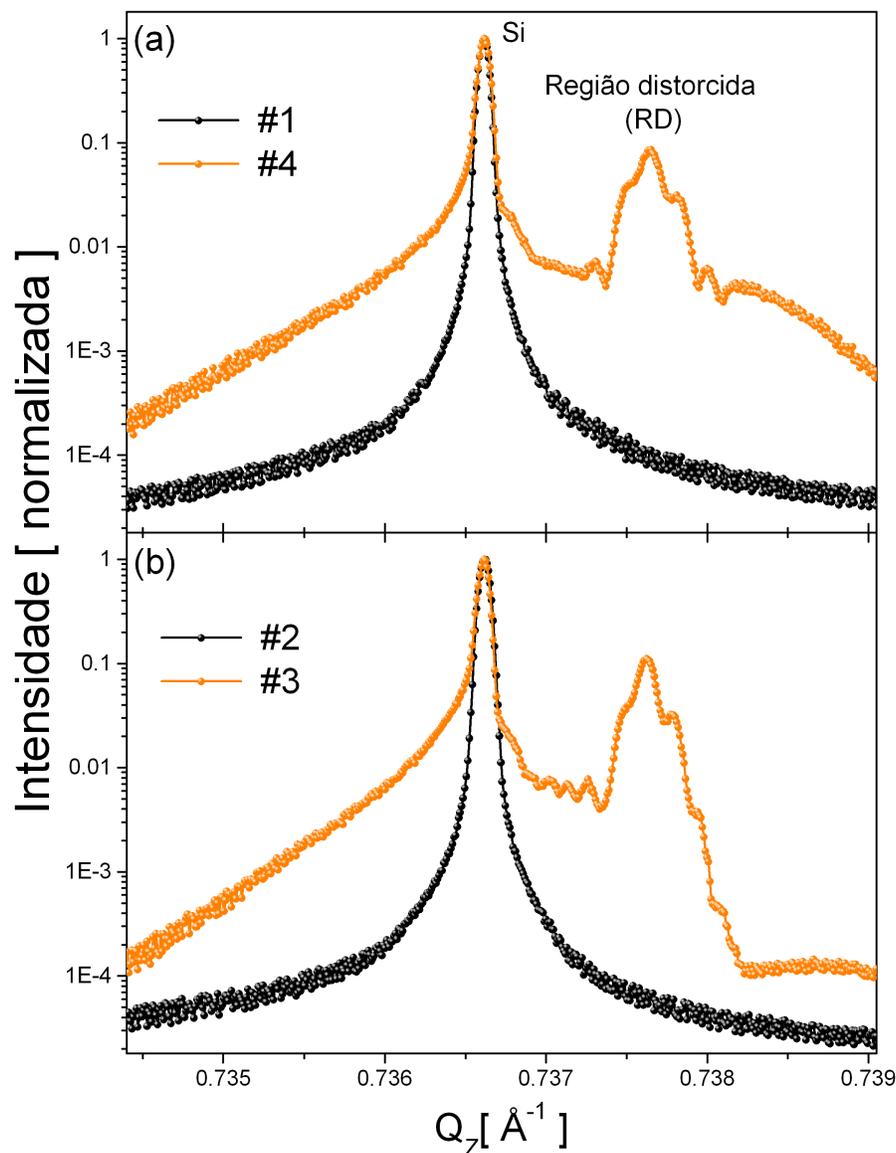
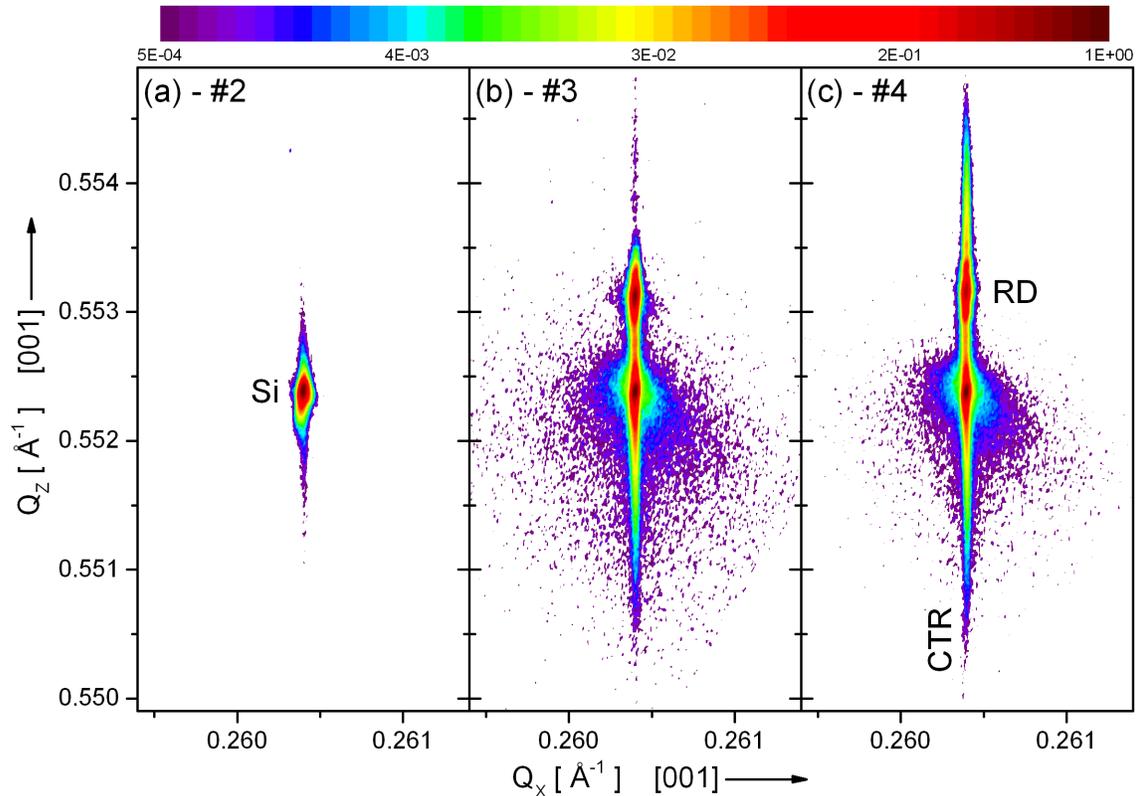


Figura 31. Q-scan da reflexão (004) na direção perpendicular  $Q_z$  das amostras da Tabela 1.

A região de “q” mais alto ( $\sim 0,7385 \text{ \AA}^{-1}$ ) mostra uma contribuição de intensidade diferente nas amostras #3 e #4. Para a amostra #4, a intensidade cai lentamente com o aumento de  $Q_z$ , enquanto que para a amostra #3 a intensidade cai bruscamente. Essa alteração na distribuição de intensidades, distinta entre as duas amostras, é capaz de diferenciar os efeitos entre os processos de implantação e irradiação. Na amostra #4, o lento decréscimo na intensidade representa um gradiente de valores de parâmetros de rede causado pelo encontro dos íons de Au com as primeiras monocamadas (cristalinas) da matriz. No entanto, na amostra #3, a superfície da amostra foi amorfizada pelos íons de Fe, criando uma região de Fe-Si também amorfa. Dessa forma, os íons de Au encontram primeiramente a camada amorfa de Fe-Si (sem ordenamento cristalino) e, por esse motivo, o efeito observado é diferente, i.e., a intensidade cai rapidamente sem indicar o gradiente de parâmetro de rede em  $Q_z$ , na subsuperfície da amostra #3.

Depois de analisar em detalhes a contribuição na direção perpendicular pelos *Q-scans* da reflexão (004), foi realizado o mapeamento do espaço recíproco (RSM) da reflexão assimétrica (113). Essa abordagem foi escolhida porque as reflexões assimétricas fornecem informação cristalográfica nas direções *in-plane* (direção  $Q_x$ ) e *out-of-plane* ( $Q_z$ ), i.e., acrescenta informação do parâmetro de rede paralelo à superfície da amostra ( $a_{\parallel}$ ), quando comparada com a reflexão simétrica (004). Os resultados de RSM para as amostras #2, #3 e #4 estão na Figura 32. No RSM da amostra #2, Figura 32(a), só é possível observar a contribuição da matriz de Si, reforçando que a região de Fe-Si (observada por XRR) é amorfa. Nas Figuras 32(b) e (c), amostra #3 e #4 respectivamente, é possível notar que os picos da RD estão ao longo do *Crystal Truncation Rod* (CTR). Na análise de RSM de reflexões assimétricas essa informação confirma que o parâmetro de rede paralelo ( $a_{\parallel}$ ) da RD e da matriz possuem o mesmo valor, ou em outras palavras, os parâmetros estão “casados”. Além disso, o efeito observado na Figura 31 (para região de  $\sim 0,7385 \text{ \AA}^{-1}$ ) novamente aparece. Ao longo da linha do CTR, o rastro na região de  $0,554 \text{ \AA}^{-1}$  em  $Q_z$  é diferente se comparado as amostras #3 e #4, sendo mais longo para a amostra #4. Por outro lado, é observado um grande espalhamento difuso em  $Q_x$  nas medidas das amostras #3 e #4. Levando em consideração a condição de implantação e irradiação, este espalhamento difuso tem duas causas distintas para cada uma das amostras #3 e #4. Na amostra #3, esse espalhamento sugere que o Fe foi arrastado pelo feixe de Au para a matriz de Si na região logo abaixo da camada de Fe-Si. Sendo o átomo de Fe um difusor rápido e intersticial em silício,<sup>[43]</sup> a temperatura de  $500^\circ \text{ C}$  usada durante o processo de irradiação também contribuiu para o efeito. Além disso, não menos importante, átomos de Si (no caminho do

feixe de Au) foram deslocados de suas posições de equilíbrio criando defeitos pontuais como vacâncias e Si intersticiais. Por outro lado, o mesmo tipo de espalhamento é observado para a amostra #4 (sem Fe), porém numa menor intensidade, somente devido à vacâncias e Si intersticiais.

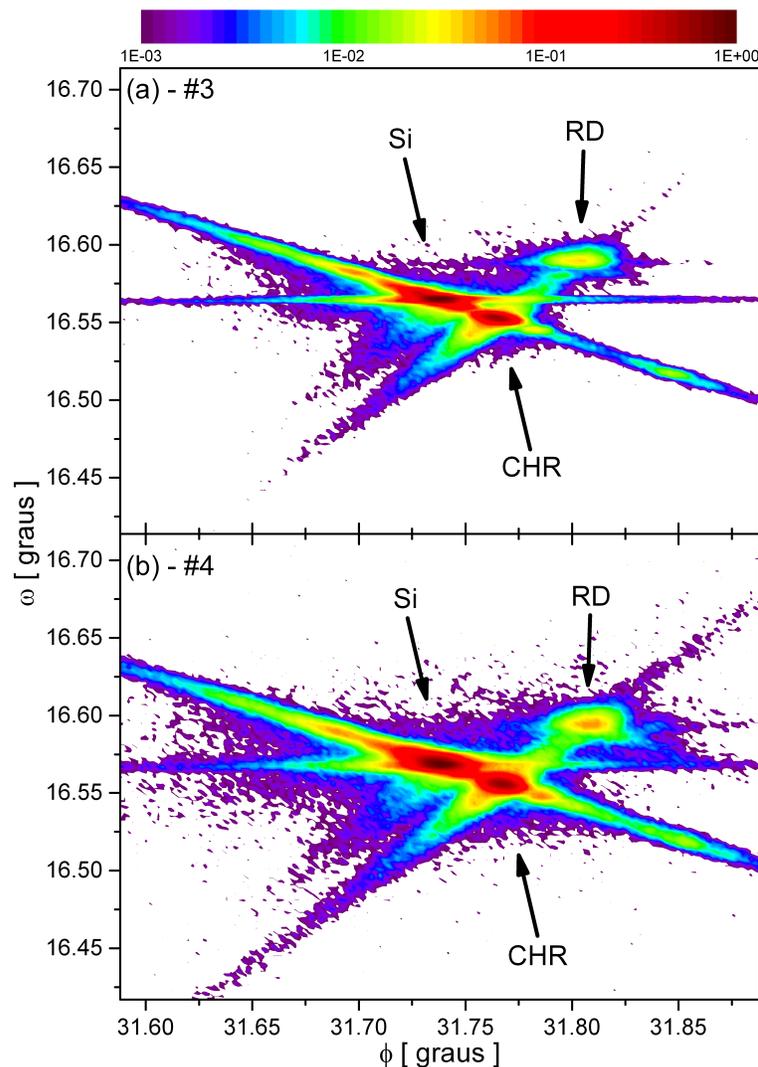


**Figura 32.** RSM da reflexão (113) das amostras #2 (implantada), #3 (implantada e irradiada) e #4 (somente irradiada).

Outra técnica utilizada para analisar tanto a contribuição da direção paralela quanto da direção perpendicular é o mapeamento  $\omega:\phi$  da difração múltipla de raios-X (XRMD). Foi utilizado o caso de 4-feixes (000)(002)(1 $\bar{1}\bar{1}$ )(1 $\bar{1}$ 3) para analisar a interface entre as distintas regiões formadas. Os resultados para as amostras #3 e #4 estão na Figura 33. É possível observar nesses mapeamentos 3 picos de intensidade. O primeiro deles é o pico da matriz de silício, e o segundo é identificado como sendo da Região Deformada (RD), formada pelo processo de irradiação. Um terceiro pico, observado na interseção dos rastros do pico da matriz e da RD, foi identificado como um caso de reflexão híbrida coerente (CHR).

Como mencionado na seção 3.2.3.2, reflexões híbridas são formadas quando os planos secundário e de acoplamento não são originados na mesma rede cristalina, criando uma sequência de

reflexões do tipo camada-substrato (LS) ou substrato-camada (SL). Neste caso, na Figura 33, a reflexão CHR foi identificada como SL, envolvendo as reflexões  $(1\bar{1}3)_S + (\bar{1}1\bar{1})_L$ . O aparecimento desse tipo de reflexão na forma de um pico satélite ao pico da matriz, em condição de XRMD, indica que a região deformada pela irradiação de Au mantém uma forte relação com o parâmetro de rede do substrato utilizado (também observado por RSM). Além disso, pelo fato de que o feixe de acoplamento não está sendo severamente atenuado, formando o caminho híbrido SL, a interface entre essas duas regiões é de boa qualidade.

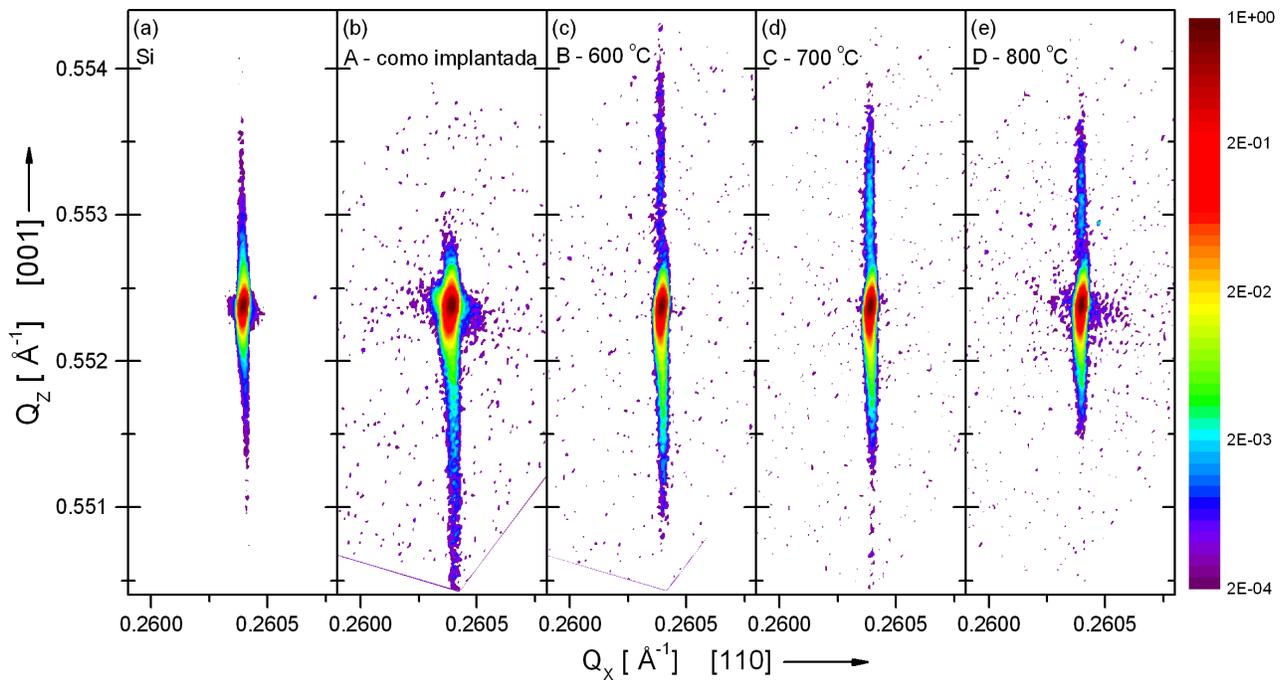


**Figura 33.** Mapeamento  $\omega:\phi$  na região do caso de 4-feixes  $(000)(002)(1\bar{1}\bar{1})(1\bar{1}3)$  das amostras #3 (implantada e irradiada) e #4 (somente irradiada). Aparecimento do pico da CHR.

Em uma abordagem quantitativa, com os resultados da Figura 33 foi possível calcular o parâmetros de rede da RD, tanto o paralelo quanto o perpendicular, através de duas formas distintas: *i)* diretamente pela posição do pico da RD com respeito aos ângulos  $\omega$  e  $\phi$ ; *ii)* através do pico da CHR e da matriz. Os resultados encontrados são:  $a_{\parallel} = 5,4313(2) \text{ \AA}$  e  $a_{\perp} = 5,4232(4) \text{ \AA}$ , pelo próprio pico da RD, e também  $a_{\parallel} = 5,4310(2) \text{ \AA}$  e  $a_{\perp} = 5,4232(4) \text{ \AA}$ , pelo pico da CHR. Ambos os resultados são muito próximos e corroboram com o valor de  $a_{\perp} = 5,4235(4) \text{ \AA}$  calculado pelo *Q-scan*.

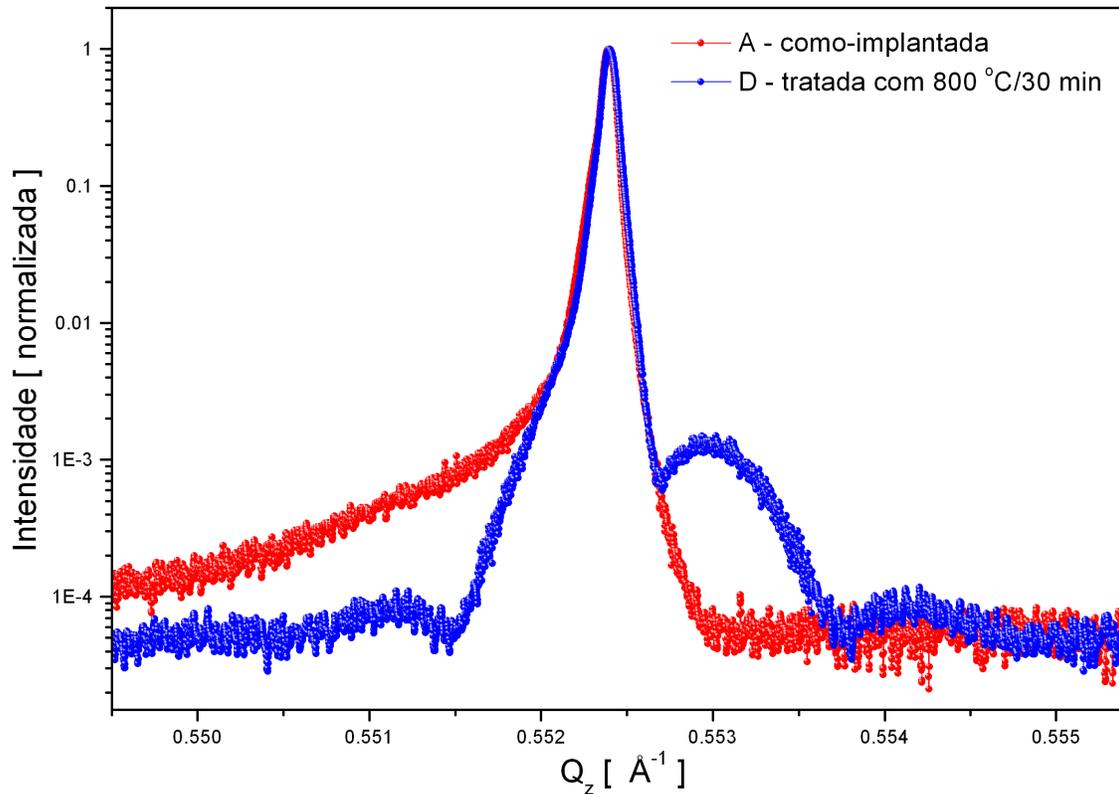
## 5.2 Caso 2: Implantação de $\text{Xe}^+$

As análises das amostras de Si(001) implantadas por  $\text{Xe}^+$  foram iniciadas com mapeamentos do espaço recíproco da reflexão (113), mostradas na Figura 34. Essa reflexão foi escolhida porque, particularmente em Si implantado, ocorre a formação de certo tipo de defeito chamado de “defeito {113}”. Aqui, os valores dos eixos dos gráficos correspondem aos eixos  $Q_Z$  e  $Q_X$  do espaço recíproco, respectivamente nas direções [001] e [110] da matriz de Si(001). É possível observar que para a amostra A, **Figura 34(b)**, a implantação de  $\text{Xe}^+$  causou uma modificação na rede cristalina da matriz nas duas direções em comparação com o Si puro (Figura 34(a)). Tanto na direção  $Q_Z$  quanto na direção  $Q_X$  é observado um alargamento do pico do Si, porém esse efeito é mais intenso na direção  $Q_Z$ . Na direção  $Q_X$ , esse alargamento indica a formação de defeitos pontuais, decorrentes do processo de implantação. Já o grande rastro na direção  $Q_Z$  indica que a implantação de Xe está criando uma região com um gradiente de parâmetros de rede perpendiculares à superfície da amostra ( $a_{\perp}$ ) maiores que o do Si, fenômeno relacionado ao aparecimento de uma tensão trativa nessa direção.



**Figura 34.** RSM da reflexão (113) das amostras da Tabela 2.

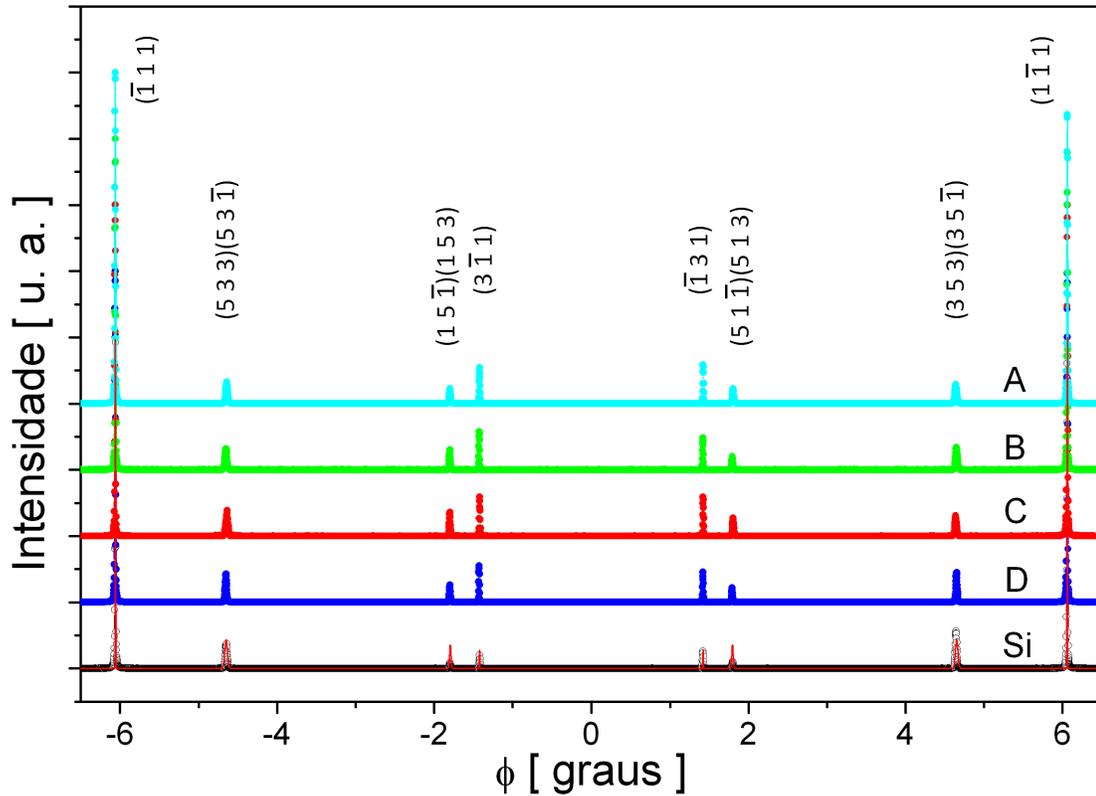
Posteriormente, com o emprego do tratamento térmico em temperaturas maiores de 430 °C, a matriz de Si tende a se recrystalizar (fenômeno conhecido como epitaxia de fase sólida), diminuindo então a densidade de defeitos na região implantada. O efeito do recozimento nas amostras B, C e D, com temperaturas de 600, 700 e 800 °C por 30 min, respectivamente, é mostrado na Figura 34. Na direção  $Q_z$ , os rastros das amostras B e C tendem a ficar mais simétricos com o aumento da temperatura de tratamento. Esse efeito indica a tendência da rede cristalina em recuperar a forma natural, anterior à implantação iônica, que fica mais evidente quando se comparado com o padrão observado para o Si puro na Figura 34(a). Para a amostra D, Figura 34(e), foram observados dois resultados distintos. Primeiramente, um alargamento em  $Q_x$  volta a aparecer, porém com uma intensidade maior de espalhamento difuso, indicando um aumento da densidade de defeitos no material. Contudo, diferentemente da amostra A, espera-se que os defeitos em questão sejam defeitos estendidos, formados pelo tratamento térmico. Em segundo lugar, na direção  $Q_z$ , é possível notar uma distribuição de intensidade localizada próximo à valores de  $0,553 \text{ \AA}^{-1}$ . Este resultado indica a formação de uma região com tensão compressiva bem localizada, melhor observada na Figura 35.



**Figura 35.** Q-scan na direção perpendicular  $Q_z$  da reflexão (113) das amostras A e D.

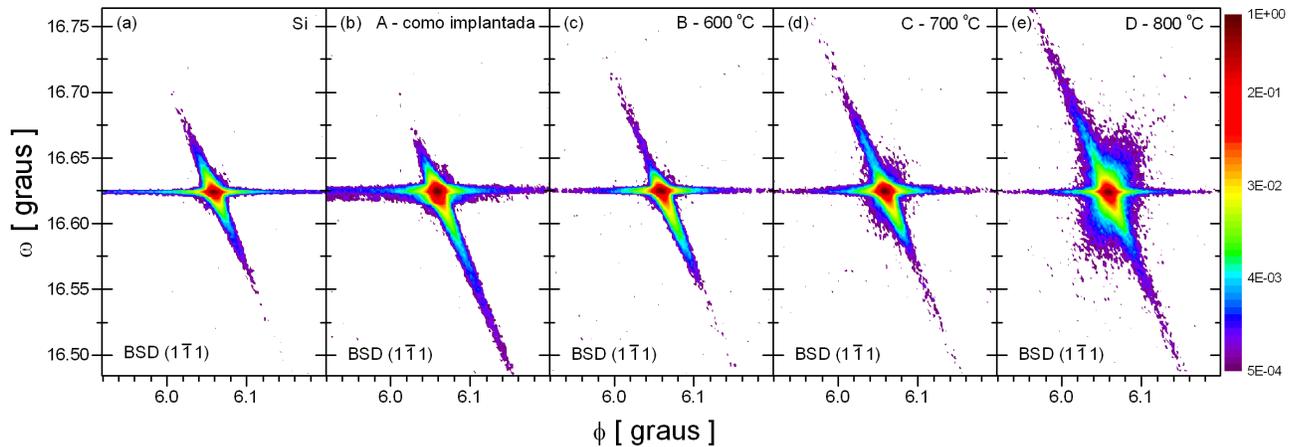
A Figura 35 mostra os Q-scans da reflexão (113), a mesma da Figura 34, para as amostras A e D. Na amostra A, o rastro indicando o gradiente de parâmetros de rede perpendicular ( $a_{\perp}$ ), para baixos valores de  $Q_z$ , fica mais evidente. Já para amostra D, o pico em  $\sim 0,553 \text{ \AA}^{-1}$  se mostra distinto do pico da matriz, em  $0,5524 \text{ \AA}^{-1}$ , indicando novamente a formação de uma região com tensão compressiva. O parâmetro de rede perpendicular calculado para este valor de  $Q_z$  é de  $a_{\perp} = 5,425(2) \text{ \AA}^{-1}$ .

Utilizando a técnica de XRMD, foram feitas varreduras Renninger de todas as amostras da Tabela 2. Os resultados estão reunidos na Figura 36. A linha vermelha sobreposta aos pontos da amostra Si corresponde a curva calculada através do software UMWEG.<sup>[44]</sup> Esses resultados mostram que não houve mudança na posição e intensidade dos picos de XRMD, indicando que a simetria das amostras foi preservada mesmo depois do processo de implantação e posterior tratamento térmico.



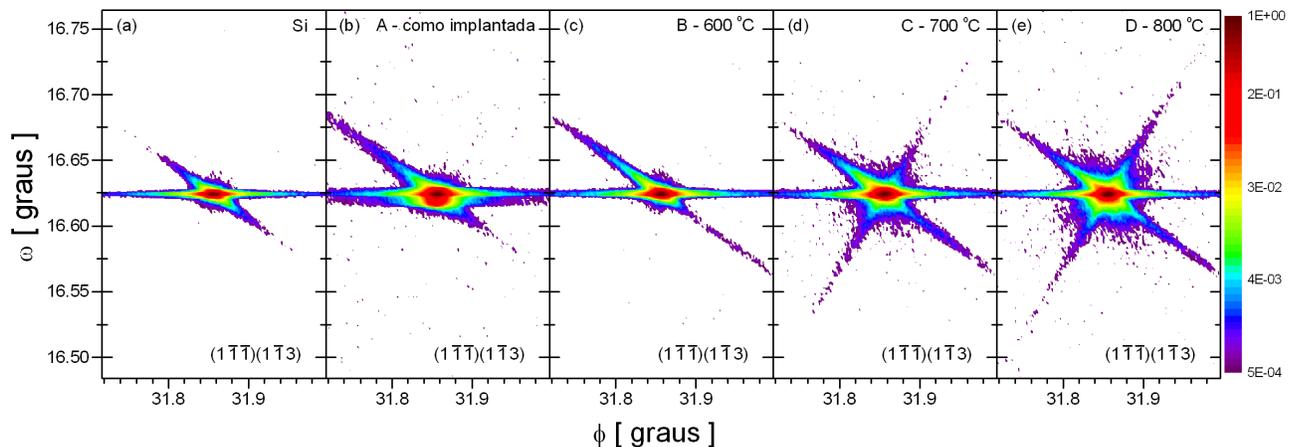
**Figura 36.** Varreduras Renninger para todas as amostras implantadas com  $\text{Xe}^+$ , Tabela 2. A linha vermelha sobreposta a medida da amostra Si corresponde à curva calculada pelo software UMWEG.

Além disso, foram realizados mapeamentos  $\omega:\phi$  na condição de XRMD para o caso de 3-feixes  $(000)(002)(1\bar{1}1)$ , onde o feixe secundário é do tipo Bragg-Superfície (BSD). Os resultados estão na Figura 37. A interseção dos rastros observados é bastante similar ao representado pela Figura 16. Comparando a Figura 37(b) com o mapeamento  $\omega:\phi$  do Silício (Figura 37(a)), o processo de implantação de  $\text{Xe}^+$  alongou o pico para ângulos mais baixos com relação à  $\omega$ . Esse efeito indica a deformação da matriz para parâmetros de rede maiores na direção perpendicular, dando suporte ao efeito observado nos resultados de RSM (Figura 34). Com o tratamento térmico em 600, 700 e 800  $^{\circ}\text{C}/30\text{min}$ , o rastro do feixe secundário (inclinado) tende a ficar mais simétrico, confirmando a recristalização da matriz. Contudo, um espalhamento difuso é observado para a amostra C (Figura 37(d)), e se intensifica no mapeamento da amostra D (Figura 37(e)). Por ser um caso BSD, i.e., feixe secundário de superfície, esse espalhamento difuso indica um aumento da densidade de defeitos na região localizada na subsuperfície do material (região implantada).



**Figura 37.** Mapeamentos  $\omega:\phi$  da XRMD das amostras da Tabela 2 para o caso de 3 feixes, onde o feixe secundário é do tipo BSD.

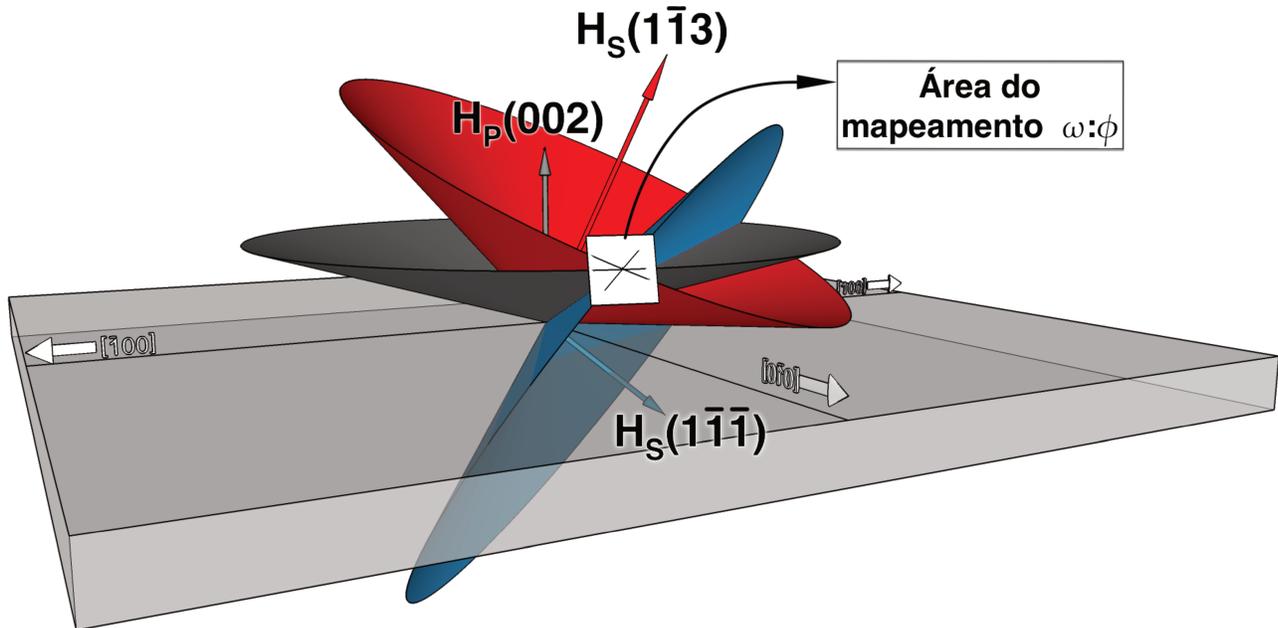
Em seguida foram feitos os mapeamentos  $\omega:\phi$  na condição de 4-feixes  $(000)(002)(1\bar{1}\bar{1})(1\bar{1}\bar{3})$ , com a escolha dos planos secundários devido à aos possíveis defeitos esperados do tipo  $\{111\}$  e  $\{113\}$ . Os resultados estão na Figura 38. Esses resultados mostraram efeitos muito similares ao do caso BSD: alargamento em  $\omega$  para a amostra como implantada, recristalização e espalhamento difuso como o aumento da temperatura do tratamento térmico. Entretanto, neste caso de 4-feixes, foi observado um fenômeno distinto: o aparecimento de um terceiro rastro, partindo do pico da matriz, para as amostras C e D (neste último ainda mais intenso).



**Figura 38.** Mapeamentos  $\omega:\phi$  da XRMD das amostras da Tabela 2 para o caso de 4-feixes  $(000)(002)(1\bar{1}\bar{1})(1\bar{1}\bar{3})$ .

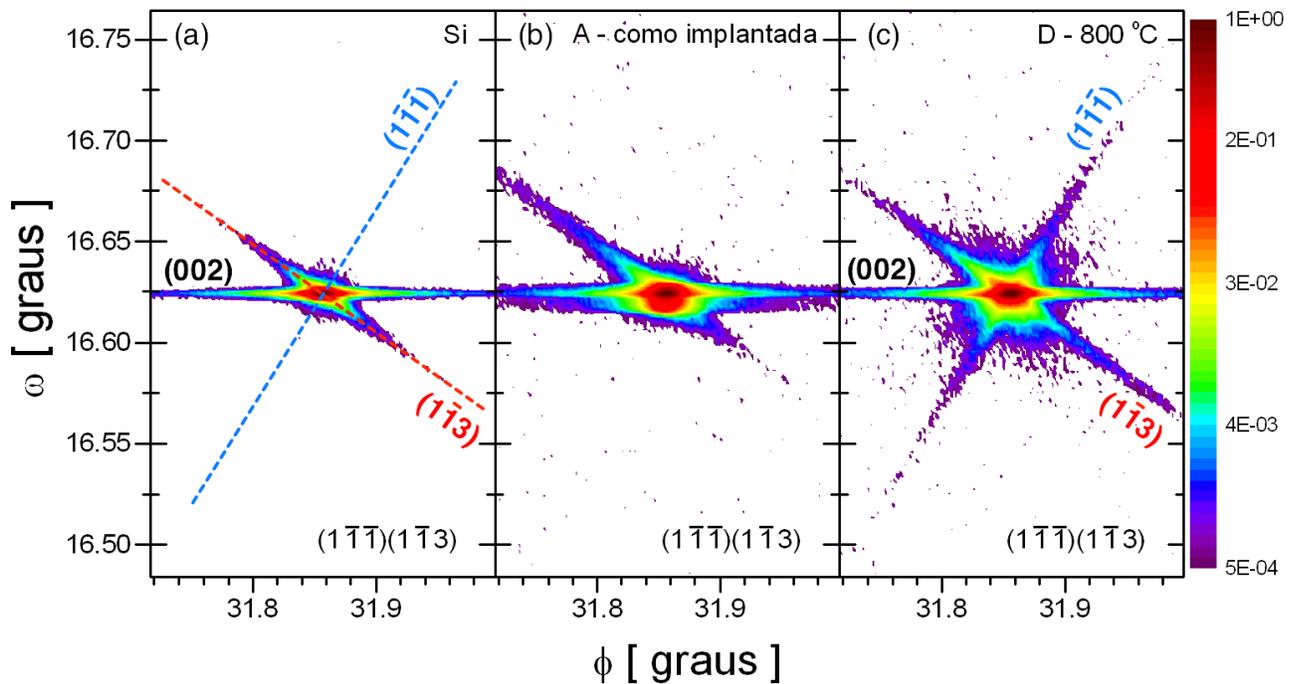
A Figura 39 mostra a condição de XRMD dos mapeamentos  $\omega:\phi$  da Figura 38 através da intersecção dos cones de difração. Nela, é possível observar que realmente está previsto para essa

condição de XRMD o aparecimento de 3 rastros de intensidade: um para o feixe primário (002) e mais outros dois rastros correspondentes às reflexões secundárias ( $1\bar{1}\bar{1}$ ) e ( $1\bar{1}3$ ).



**Figura 39.** Mapeamento  $\omega:\phi$  do caso de 4-feixes (000)(002)( $1\bar{1}\bar{1}$ )( $1\bar{1}3$ ), exemplificado pela interseção de cones.

A identificação dos rastros feita pelas cores dos cones é mostrada na Figura 40. O rastro do plano ( $1\bar{1}\bar{1}$ ) correspondente ao cone de cor azul, inicialmente não é visível na amostra de Si puro, Figura 40(a), só aparecendo o rastro correspondente ao plano ( $1\bar{1}3$ ), cone vermelho.



**Figura 40.** Mapeamentos  $\omega:\phi$  para o caso de 4-feixes  $(000)(002)(1\bar{1}\bar{1})(1\bar{1}3)$  com a identificação dos planos responsáveis pelos rastros observados.

Fundamentalmente, o índice “ $l$ ” negativo da reflexão secundária  $(1\bar{1}\bar{1})$  indica que estes planos entram em condição de difração satisfazendo as condições de Laue, i.e., o feixe difratado por estes planos se propaga em direção ao interior da amostra (vetor de espalhamento azul da Figura 39). Desse modo, já era esperado uma atenuação do seu rastro correspondente no mapeamento  $\omega:\phi$ . Contudo, a condição Laue de difração para estes planos se mantém idêntica também para a amostra D, e o seu rastro que antes não era visível na amostra A, Figura 40(a), agora fica evidente, como mostra a Figura 40(c).

Esse comportamento das intensidades dos rastros dos planos  $(1\bar{1}\bar{1})$  pode ser explicado pela **Teoria Dinâmica de Difração de Raios-X**. Em condição de difração, cristais com grandes blocos difratantes, i.e., os chamados cristais perfeitos, o feixe incidente pode ser espalhado (refletido) sucessivas vezes no interior de um mesmo bloco cristalino. Cada um desses espalhamentos introduz uma diferença de fase de  $\pi/2$ , ou  $\lambda/4$ . Isso faz com que feixes “refletidos” por um número par de reflexões tenham um atraso de fase de  $n\pi$  com relação ao feixe incidente ( $n$ : número inteiro). Contudo, por razões geométricas, a direção de tais feixes refletidos é a mesma do feixe incidente, fazendo com que estes interfiram destrutivamente, embora a absorção pela penetração do feixe incidente tenha que ser levada em consideração. A intensidade observada nesse caso, proporcional à

contribuição da célula unitária para o espalhamento, i.e., o fator de estrutura da reflexão ( $|F|$ ), é significativamente atenuada, caracterizando o fenômeno conhecido por **Extinção Primária**. Por outro lado, em cristais imperfeitos constituídos por pequenos blocos difratantes, conhecidos como cristais mosaicos, as sucessivas reflexões não mantêm relação de fase por não ocorrerem em um mesmo bloco cristalino. Desse modo, a interferência destrutiva entre as ondas deixa de ser significativa e o efeito de extinção primária é fortemente reduzido. Portanto, nessa condição de análise de cristais idealmente imperfeitos ocorre o aumento da intensidade observada ( $\propto |F|^2$ ), como previsto pela **Teoria Cinemática de Difração de Raios-X**.<sup>[45-52]</sup>

Uma representação da extinção primária é mostrada na Figura 41. Os feixes gerados por duas reflexões consecutivas (feixe nº 3) que ocorrem dentro de um mesmo bloco cristalino se propagam na mesma direção do feixe incidente (feixe nº 1). No entanto, feixe nº 3 tem um atraso total de  $\pi$  ( $\lambda/2$ ) com relação ao feixe nº 1. Desse modo, como os feixes nº 1 e 3 se propagam na mesma direção, esse atraso de fase faz com que eles interfiram destrutivamente. Como resultado, essa interferência faz com que o feixe incidente sofra uma forte atenuação e, por consequência, penetre menos no material. De forma análoga, o mesmo conceito pode ser aplicado para o feixe difratado (feixe nº 2) se considerado outras reflexões consecutivas (feixe nº 4). Assim, a intensidade difratada sofre uma significativa atenuação se comparada com a intensidade esperada, que é dada pela teoria cinemática de raios-X, onde não se considera reflexões sucessivas no interior do material.

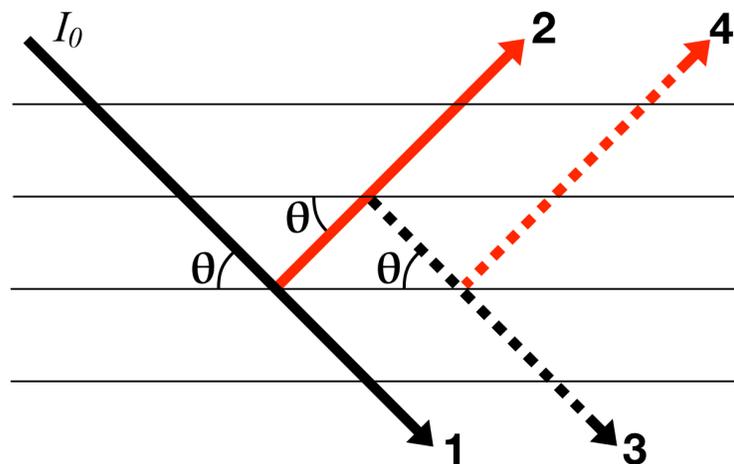


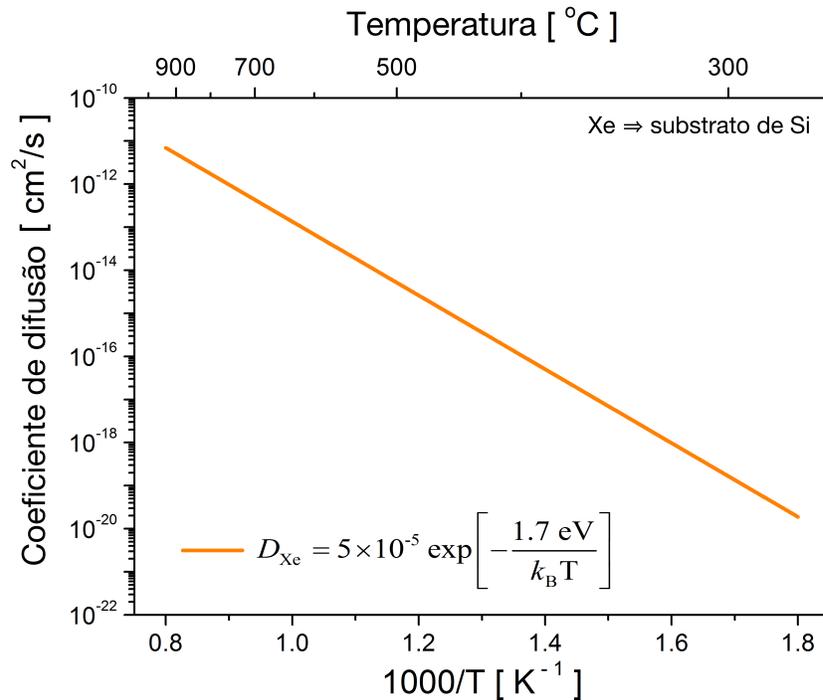
Figura 41. Representação do fenômeno de extinção primária.

A relação de fase entre os feixes refletido e o feixe incidente só é mantida caso essas reflexões aconteçam dentro de um mesmo bloco cristalino, por isso o efeito de extinção primária só é significativo em cristais perfeitos, ou quase-perfeitos, como é o caso do Si puro. Nesse sentido, o que foi observado pelo mapeamento  $\omega:\phi$  (Figura 40(a)) é a extinção primária atenuando a intensidade do feixe gerado pelo plano  $(1\bar{1}\bar{1})$ . Em seguida, com a implantação de  $\text{Xe}^+$  e o posterior tratamento térmico, houve a produção e evolução de certos tipos de defeitos cristalinos na matriz de Si, observado aqui pelas técnicas de difração supracitadas (RSM e MBSD). O processo de recristalização da camada implantada conjuntamente com a formação de defeitos estendidos devido a minimização da tensão-deformação da rede (relaxação da matriz) pode ter diminuído significativamente o tamanho dos blocos cristalinos na região da subsuperfície da amostra D, i.e., na região que estão presentes os planos cristalográficos que participam mais significativamente nos casos de XRMD. A diminuição dos blocos cristalinos faz com que o efeito da extinção primária observada na amostra de Si puro, Figura 40(a), fosse aniquilado, favorecendo o aparecimento dos rastros dos feixes secundários na amostra D, Figura 40(c).

### 5.2.1 Investigando a formação de nanobolhas e/ou cavidades de $\text{Xe}^+$

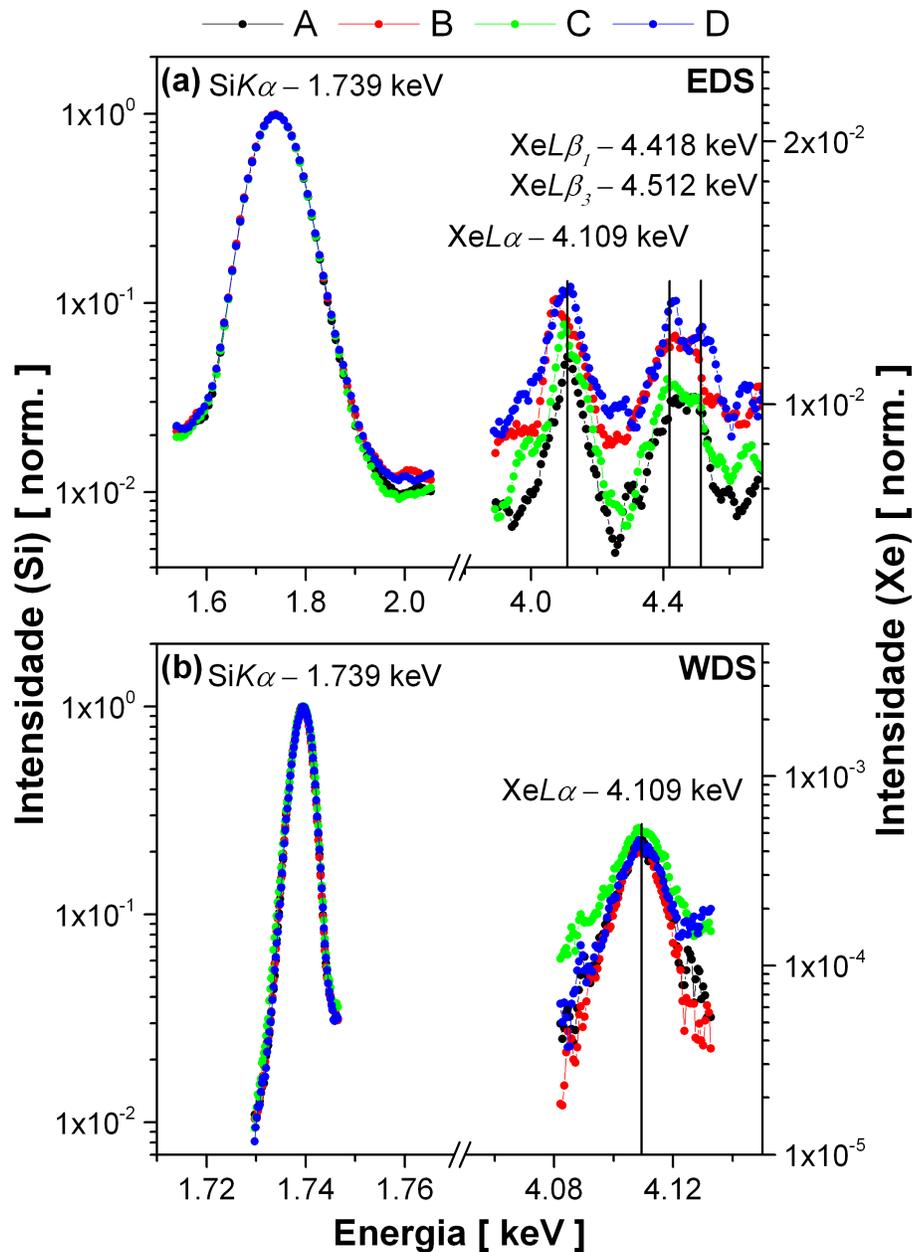
As técnicas de difração de raios-X apresentadas até agora possibilitaram um estudo da modificação estrutural da rede cristalina do Silício, utilizada como matriz hospedeira, quando esta é submetida à implantação iônica e subsequente tratamento térmico. Os resultados de RSM e XRMD sugerem um aumento da densidade de defeitos na amostra D (recozida a 800 °C / 30 min). Porém nenhuma técnica mencionada até aqui é sensível na identificação dos elementos químicos presentes na matriz, ou melhor, não seria possível afirmar que os átomos de Xe permaneceram no interior da matriz após o tratamento térmico em alta temperatura. É conhecido que durante o tratamento térmico de amostras de silício implantado com elementos que são difusores rápidos (ex: Cu, Ag, Au), os átomos implantados podem se difundir para superfície da amostra, e por vezes até saírem dela. Por esse motivo, a confirmação da presença ou não dos átomos de Xe no interior da matriz daria uma grande contribuição na investigação da formação de nanobolhas e/ou cavidades de Xe no interior da região implantada.<sup>[53]</sup>

Uma primeira abordagem nesse sentido foi feita baseando-se no coeficiente de difusão do Xe em Si,<sup>[54]</sup> reproduzido na Figura 42. Como pode ser visto, em uma temperatura de 800 °C (a maior utilizada nos tratamentos térmicos), o coeficiente de difusão do Xe é significativamente baixo, da ordem de  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s. Essa informação indica uma baixa mobilidade dos átomos de Xe nesse tipo de substrato, favorecendo sua permanência no interior da matriz.



**Figura 42.** Gráfico do coeficiente de difusão do Xe em Si em função da temperatura. Dado extraído do trabalho de Allen et al.<sup>[54]</sup>

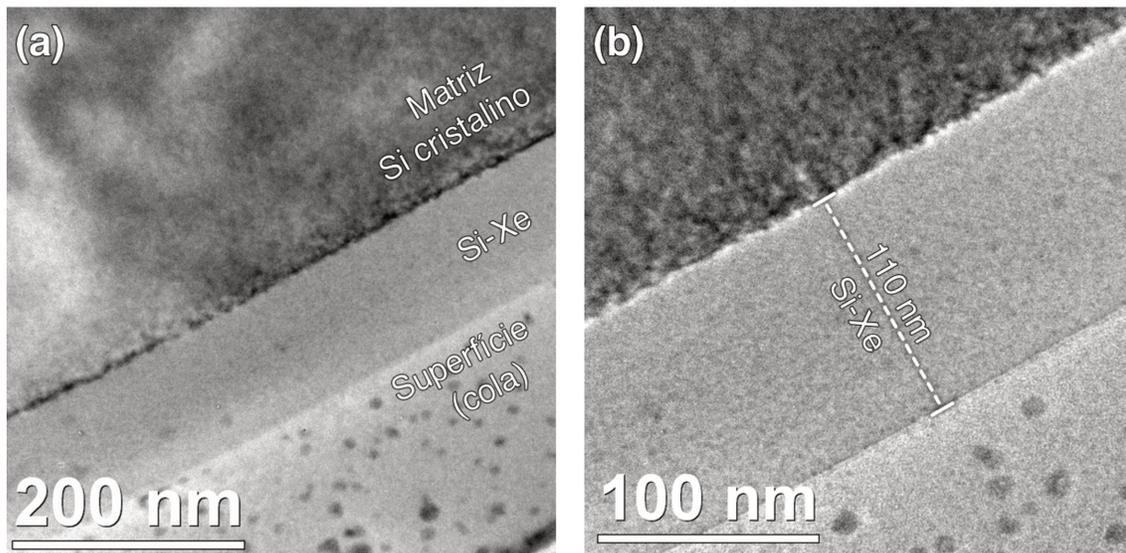
Com o intuito de confirmar experimentalmente a presença de Xe na matriz, foram feitas medidas de Fluorescência de Raios-X (XRF) em todas as amostras contendo Xenônio, por duas técnicas de espectroscopia distintas: Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS) e por Espectroscopia por Dispersão em Comprimento de Onda (WDS). Os resultados são mostrados na Figuras 43(a) e (b), respectivamente.



**Figura 43.** Medidas de XRF nas amostras A (como-implantada), B (600 °C), C (700 °C) e D (800 °C).

Pela medida de EDS foi possível observar claramente o pico  $XeL\alpha$ , em 4,109 KeV, ao lado dos picos de  $XeL\beta_1$  e  $XeL\beta_3$ , em 4,418 e 4,512 keV. O pico  $K\alpha$  do silício, em 1,739 keV, é mostrado para comparação e normalização das intensidades. Na medida por WDS a leitura de intensidades foi feita somente nas regiões das energias do  $XeL\alpha$  e do  $SiK\alpha$ , e novamente houve a confirmação da presença do Xenônio no interior da matriz.

Para inferir se o Xe implantado evoluiu para nanobolhas após o tratamento térmico, medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram realizadas nas amostras A e D. As imagens de seção transversal foram feitas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) utilizando um microscópio JEOL JEM-2100F. Os resultados para a amostra A são mostrados na Figura 44. Claramente observa-se uma região amorfa Si-Xe de  $\sim 110$  nm, mostrando então um bom acordo com a previsão feita pela simulação com SRIM, Figura 24. Na Figura 44(a) as regiões estão identificadas, e na Figura 44(b) elas são mostradas em maior detalhe.\*

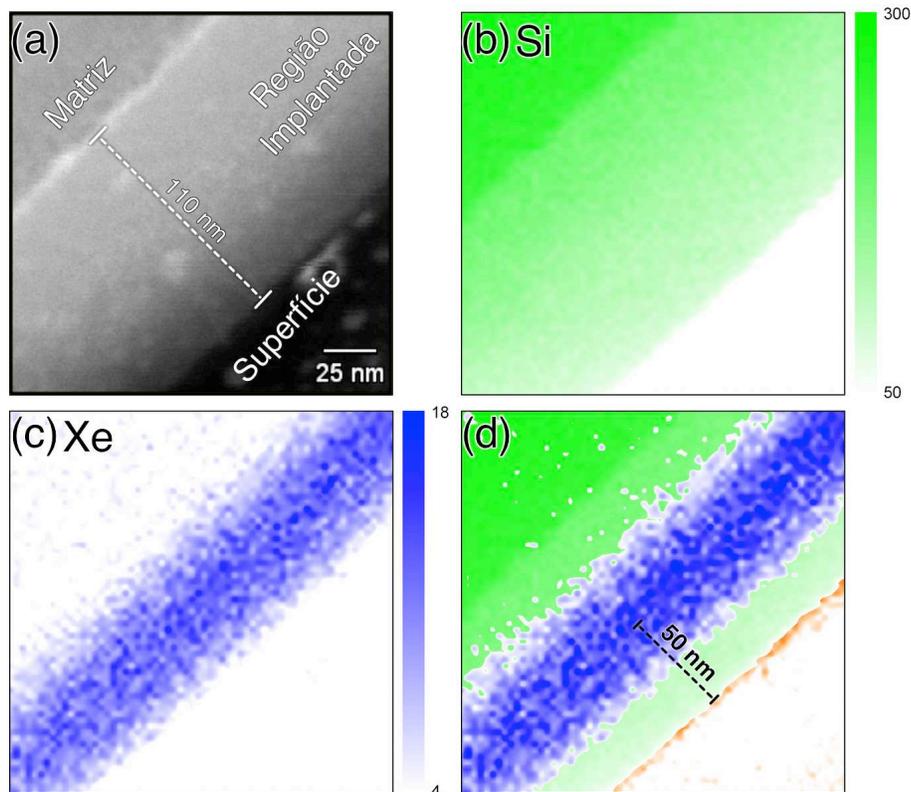


**Figura 44.** Microscopias por TEM da amostra A (como-implantada) em magnificações diferentes para observação mais detalhada.

Utilizando um sensor de área, sensível em posição e em energia de fótons, foi possível mapear a região implantada em uma análise elementar por EDS. Os resultados são mostrados na Figura 45. A Figura 45(a) mostra a imagem por STEM da região mapeada, para uma melhor identificação da região. A Figura 45(b) exibe a contagem dos fótons de fluorescência dos átomos de Si, com escala de intensidade em tons de verde. A área que compreende a região que recebeu implantação de Xe aparece em tons mais claros de verde, evidenciando uma menor concentração desse elemento. A Figura 45(c), por sua vez, mostra a área com maior concentração de átomos de

\* As manchas escuras que aparecem na região da cola, nessas imagens, são nanopartículas de cobre do porta amostra re-depositadas durante o processo de desbaste iônico.

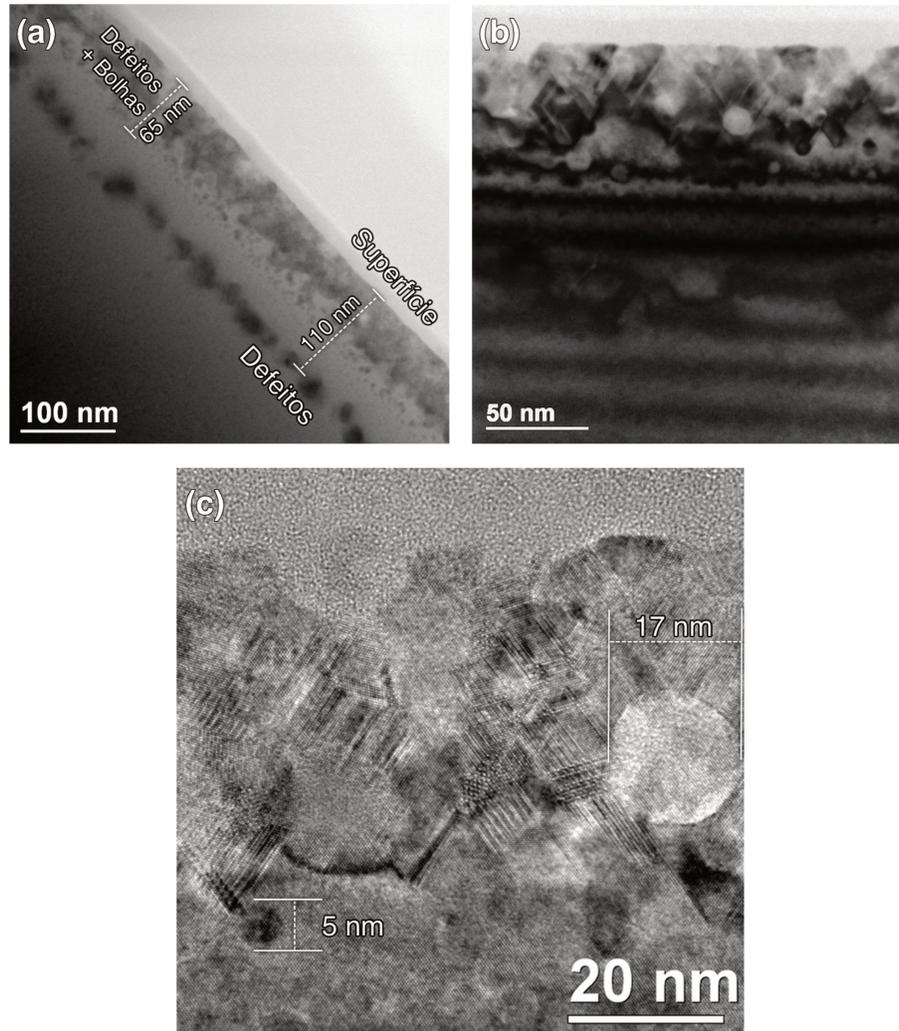
Xe, com escala de contagem de fótons em tons de azul. O perfil apresentado, em função da profundidade, é muito parecido com o perfil gaussiano simulado por SRIM, tendo o pico de concentração centrado em  $\sim 50$  nm de profundidade. A Figura 45(d) mostra a sobreposição das intensidades observadas na fluorescência do Si e do Xe. Também foi identificada uma fina camada ( $< 10$  nm) de  $\text{SiO}_2$  na superfície do material (óxido nativo), em tons de laranja.



**Figura 45.** Mapeamento por EDS da região implantada da amostra A.

A área correspondente à região implantada da amostra D também foi analisada por imagens de microscopia, mostrada na Figura 46. A Figura 46(a) mostra uma visão geral da profundidade e dos defeitos remanescentes do processo de implantação de Xe e tratamento térmico a  $800\text{ °C}/30$  min, através da técnica STEM com contraste de massa. Na região de  $\sim 110$  nm de profundidade é visível uma concentração de defeitos do tipo estendidos (anéis de discordância). Defeitos pontuais gerados pela implantação de Xe nessa profundidade (defeitos de fim de alcance na interface cristal-amorfo) evoluíram com a temperatura para este tipo de defeito. Contudo, é próximo a superfície que está presente uma maior concentração de defeitos, e junto com eles nanobolhas ou cavidades. A Figura 46(b) é uma imagem formada por campo claro (*bright field*) de mais alta magnificação que revela

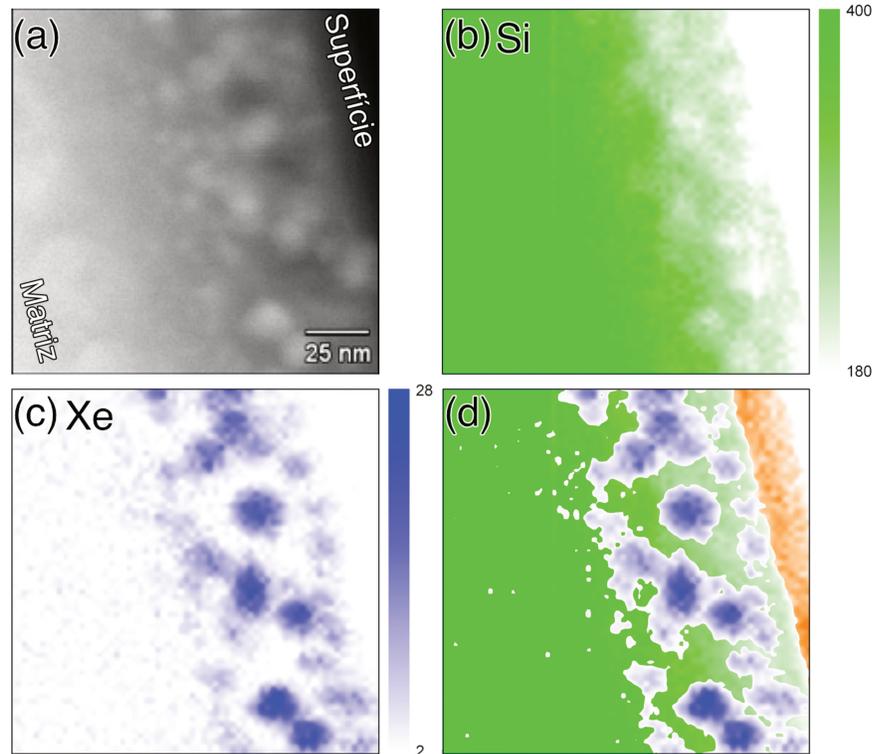
melhor o contorno das nanoestruturas. Pode-se afirmar que a região de maior concentração de defeitos (próximo à superfície) também é a área de maior concentração de nanobolhas ou cavidades. Com o aumento da profundidade, o tamanho médio das bolhas/cavidade diminui, até que após 70 nm elas aparentemente se extinguem. Uma vista mais detalhada da região próxima à superfície, rica em nanod defeitos, possivelmente dos tipo  $\{111\}$  e  $\{113\}$ , e bolhas/cavidades, é mostrada na Figura 46(c).



**Figura 46.** Microscopias da região implantada da amostra D. Técnica de STEM em (a), campo claro em (b) e TEM em (c).

Até o momento, não foi possível afirmar se as estruturas esféricas observadas são nanobolhas, ou seja contém Xe no seu interior. Em caso contrário, a falta de Xe caracterizará a formação de cavidades ao invés de nanobolhas. Por esse motivo, foram feitas análises elementares

da região de até  $\sim 120$  nm de profundidade através de mapeamentos de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para confirmar a presença, ou não, de Xe no interior das estruturas esféricas. Os resultados estão na Figura 47.



**Figura 47.** Mapeamento por EDS na região implantada da amostra D.

A Figura 47(a) exibe a região em que foi realizado o mapeamento EDS por STEM com contraste de massa. Em tons de verde, a intensidade observada dos fótons de fluorescência dos átomos de Si aparece na Figura 47(b). Nota-se a presença de pequenas áreas, de contorno na forma esférica, com baixa concentração de Si. As regiões com maior concentração de Xe são mostradas na Figura 47(c), em tons de azul. Através desse resultado pode-se afirmar que houve a formação de nanobolhas de Xe no interior da matriz de Si. A sobreposição das intensidades de fluorescência do Si e do Xe está na Figura 47(d), onde também foi identificada uma pequena camada de  $\text{SiO}_2$ , dessa vez com  $\sim 13$  nm na superfície da amostra, na cor laranja. O aumento da espessura da camada de  $\text{SiO}_2$  foi causado pelo tratamento térmico realizado em atmosfera de ar, o que propiciou a oxidação do Si.

Com os resultados obtidos e apresentados aqui foi possível confirmar a presença de nanobolhas de Xe em Si(001) formadas pelo processo de implantação e posterior tratamento

térmico. Além disso, as imagens da Figura 46 mostram que a região implantada realmente recristalizou, conforme foi previsto pelas técnicas de RSM e XRMD, (Figuras 34, 37 e 38). Entretanto, a maior indicação do aumento expressivo da densidade de defeitos localizados na superfície do material, vistos nas imagens da Figura 46, vieram dos mapeamentos  $\omega:\phi$  da XRMD: *i*) pelo espalhamento difuso observado no MBSD (Figura 37), e *ii*) pela atenuação da extinção primária do caso de 4-feixes (Figura 40), indicando a diminuição dos tamanhos dos blocos cristalinos no interior do material.

## CONCLUSÕES

No presente trabalho foi estudado sistematicamente a formação de danos gerados pela implantação/irradiação de íons de Fe, Au e Xe em matriz de Silício. Essa dissertação de mestrado englobou a síntese e a caracterização estrutural do material formado e modificado. Através de diferentes técnicas de difração de raios-X convencionais, difração múltipla de raios-X utilizando radiação sincrotron, também complementadas por espectrometria de fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em geometria de seção-transversal, e análise elementar por STEM/EDS, foram realizados estudos dos sistemas Fe/Si implantado e irradiado por íons de Au e Xe/Si implantado e tratado termicamente. Nesse capítulo estão os resultados relevantes obtidos sobre as propriedades estruturais dos seguintes sistemas.

### 6.1 Caso 1: Implantação de Fe<sup>+</sup> e irradiação de Au<sup>++</sup>

Os defeitos induzidos pela implantação de íons de Fe e irradiação por íons de Au em substrato de Si(001) foram investigados por técnicas de raios-X, utilizando tanto radiação convencional como também luz sincrotron. As amostras sintetizadas e usadas para este estudo foram: (#1) o substrato de Si puro usado para comparação, (#2) camada amorfa de Fe-Si como-implantada, (#3) a camada amorfa de Fe-Si após irradiação com feixe de Au, (#4) o substrato de Si simultaneamente irradiado pelo mesmo feixe de Au. Pelas medidas de incidência rasante de raios-X (GIXRD) foi possível concluir que não houve a formação de nenhuma região policristalina na superfície das amostras #2 e #3. As medidas de XRR indicaram que as amostras #2, #3 e #4 formaram camadas com densidade distintas, em cada uma delas. O período de oscilação revelou espessuras e densidades de

aproximadamente: 18 nm e  $5,3 \text{ g.cm}^{-3}$  para a amostra #2; 27 nm e  $3,0 - 3,7 \text{ g.cm}^{-3}$ , para a amostra #3; e 5 nm e  $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$  para a amostra #4.

A geometria em alta resolução empregada nos *Q-scans* e RSM permitiu a obtenção de resultados coerentes. As medidas de *Q-scan* para a reflexão simétrica (004) mostrou uma contribuição de uma região distorcida (RD) na direção perpendicular, com perfil diferente para cada amostra irradiada, #3 e #4. O padrão de intensidade observado na região de  $\sim 0,7385 \text{ \AA}^{-1}$  em  $Q_Z$  diferenciou duas distintas interações dos íons de Au com: *i*) uma superfície com uma camada de Si-Fe amorfo (#3) e *ii*) uma superfície monocristalina de Si puro (#4). Essa técnica também permitiu o cálculo do parâmetro de rede  $a_{\perp} = 5,4235(4) \text{ \AA}$  para a região distorcida. Medidas de RSM utilizando a reflexão assimétrica (113) confirmou o mesmo padrão observado nas *Q-scans* das amostras #3 e #4 na direção  $Q_Z$ . Porém ainda mostrou uma contribuição no padrão de intensidade na direção  $Q_X$  (paralela), também causado por dois efeitos distintos: *i*) arraste e difusão de átomos de Fe para o interior da matriz de Si e *ii*) defeitos pontuais como vacâncias e intersticiais de Si. Ambos *i*) e *ii*) induzidos pela irradiação de  $\text{Au}^{++}$  a  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Através de mapeamentos  $\omega:\phi$  da difração múltipla na exata condição  $(000)(002)(1\bar{1}\bar{1})(1\bar{1}3)$  (caso de 4-feixes simultâneos) para as amostras #3 e #4 foi possível observar o aparecimento de um pico de reflexão híbrida coerente (CHR) do tipo substrato/camada (SL), envolvendo as reflexões  $(1\bar{1}3)_s + (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_L$ . Tal observação, inédita em sistemas desse tipo, indica, pela própria natureza do fenômeno de reflexões híbridas, uma boa qualidade de interface entre as diferentes regiões das amostras mencionadas, i.e., das regiões distintas na subsuperfície observadas por refletividade de raios-X (XRR). Os mapeamentos  $\omega:\phi$  também permitiram os cálculos dos parâmetros de rede da região distorcida através da posição do seu próprio pico ( $a_{\parallel} = 5,4313(2) \text{ \AA}$  e  $a_{\perp} = 5,4232(4) \text{ \AA}$ ) e pela posição do pico da CHR ( $a_{\parallel} = 5,4310(2) \text{ \AA}$  e  $a_{\perp} = 5,4232(4) \text{ \AA}$ ).

Em resumo, a aplicação de diversas técnicas de caracterização por raios-X, abrangendo técnicas de difração em geometria de alta resolução e Difração Múltipla de Raios-X, possibilitou resultados qualitativos e quantitativos sobre defeitos de engenharia e os efeitos de tensão/deformação no sistema substrato de Si implantado/irradiado. Este sistema é particularmente importante, pois defeitos de engenharia atuam como centros ópticos ativos, ou seja, atuam como centros para recombinação radiativa de portadores de carga.

## 6.2 Caso 2: Implantação de Xe<sup>+</sup>

Os defeitos produzidos pela implantação iônica de íons de Xe e posterior tratamento térmico, também foram objeto de pesquisa deste trabalho. Diferentes técnicas experimentais foram utilizadas para caracterizar estruturalmente este sistema. As amostras sintetizadas e usadas para este estudo foram: o substrato de Si puro usado para comparação, (A) camada amorfa de Xe-Si como-implantada e posteriormente tratada termicamente por 30 minutos em atmosfera de ar a temperaturas de (B) 600 °C, (C) 700 °C e (D) 800 °C. A amostra como-implantada foi submetida a recozimentos com o propósito de avaliarmos a formação e evolução de defeitos do tipo {111} e {113}, nanobolhas e ou cavidades de Xe.

Mapeamentos do espaço recíproco (RSM), em geometria de alta resolução, ao redor da reflexão assimétrica (113), mostraram as modificações na rede cristalina do Si causadas pela implantação iônica e os recozimentos. O RSM da amostra A revelou um alargamento do pico da matriz na direção  $Q_x$ , indicando a formação de defeitos pontuais (defeitos de fim de alcance), e ao mesmo tempo um rastro significativo na direção  $Q_z$ , indicando a formação de um gradiente de parâmetro na direção perpendicular à superfície da amostra (*out-of-plane*), a mesma direção com que o feixe de íons de Xe intercepta a matriz alvo. Para as amostras tratadas termicamente, B, C e D, foi observado o processo de recristalização da rede do Si pela tendência do rastro na direção  $Q_z$  em ficar simétrico, comparável ao CTR observado na amostra Si. Na amostra D nota-se um espalhamento difuso, concentrado na direção  $Q_x$ , indicando um aumento da densidade de defeitos nessa amostra. Ainda na amostra D, foi possível identificar a formação de uma região com valor de  $0,553 \text{ \AA}^{-1}$  em  $Q_z$  ( $a_{\perp} = 5,425(2) \text{ \AA}$ ) comparado ao Si puro ( $a_{\perp} = 5,4309 \text{ \AA} / Q_{z(113)} = 0,55239 \text{ \AA}^{-1}$ ) caracterizando uma tensão compressiva. *Q-scans* para as amostras A e D confirmaram, mais detalhadamente, o perfil de intensidades observado pelo RSM dessas amostras na direção  $Q_z$ .

Varreduras Renninger mostraram que a implantação de Xe e o tratamento térmico não provocaram alterações significativas na simetria cristalográfica das amostras. Porém são nos mapeamentos  $\omega:\phi$  que se encontram os indícios das modificações estruturais nas subsuperfícies das amostras. A deformações na direção perpendicular à superfície da amostra também foi observadas nos mapeamentos MBSD, além da tendência de recristalização da matriz com o aumento de temperatura do tratamento térmico. Contudo, nas amostras C e D foi visível o aparecimento de um espalhamento difuso ao redor do pico de difração múltipla. Como neste caso, a condição

(000)(002)(1 $\bar{1}$ 1) escolhida gera um feixe de superfície, o espalhamento difuso observado garante que os defeitos gerados estão localizados na subsuperfície do material.

Os mapeamentos  $\omega:\phi$  da condição de 4-feixes (000)(002)(1 $\bar{1}\bar{1}$ )(1 $\bar{1}$ 3) evidenciou o efeito de extinção primária presentes em cristais perfeitos (ou quase-perfeitos), i.e., cristais com grandes blocos difratantes (como é o caso dos semicondutores). Por ser descrita através da teoria dinâmica de raios-X, onde são consideradas reflexões consecutivas dentro do cristal, este efeito só foi visível nas medidas de difração múltipla. O aparecimento do terceiro rastro no resultado da amostra D, identificado como sendo gerado pela reflexão (1 $\bar{1}\bar{1}$ ), comprovou o decréscimo significativo do tamanho médio dos blocos cristalinos, aniquilando o efeito da extinção primária. Esse resultado também corroborou o aumento drástico do número de defeitos cristalinos na subsuperfície da amostra D, tratada com 800 °C. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de seção transversal juntamente com análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) confirmaram a presença de nanod defeitos, possivelmente os do tipo {111} e {113}, e formação de nanobolhas de Xe, que por sua vez devem ser os responsáveis pela tensão compressiva observada por RSM.

## PERSPECTIVAS

### 7.1 Caso 1: Implantação de Fe<sup>+</sup> e irradiação de Au<sup>++</sup>

A principal perspectiva deste sistema está no estudo da caracterização estrutural da interface “Si cristalino/camada amorfa Fe-Si irradiada” por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão além da caracterização óptica de emissão de luz. Em medidas de refletância óptica na faixa de comprimento de onda UV-Vis (200 - 800 nm), foi detectado uma forte absorção na região espectral do ultravioleta entre 200 - 400 nm para a amostra como-implantada com Fe e irradiada com íons de Au a alta energia, quando comparada a amostra somente como-implantada. Isto sugere que centros de defeitos tanto no Si bulk quanto na camada Fe-Si modificada pela irradiação de Au atuam como centros ópticos absorvedores. Seria interessante explorar este sistema como material passivo para dispositivos fotodetectores de luz UV. Além disso, estudos de fotoluminescência podem trazer novas perspectiva, como material emissor de luz baseado em Si.

### 7.2 Caso 2: Implantação de Xe<sup>+</sup>

Como perspectiva futura neste sistema, seria importante um estudo complementar da formação de nanobolhas e/ou cavidades e defeitos associados, para o fim específico de aprisionamento de impurezas e formação de nanopartículas. Isto vem sendo projetado, na tentativa de preenchimento das nanobolhas/cavidades com Cádmi e Selênio formando nanoaglomerados de material semiconductor com propriedades ópticas tal como fotoluminescência e eletroluminescência. No curto

prazo, pretende-se realizar mais investigações utilizando a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) com variação de temperatura *in situ*, com o objetivo de observar a nucleação das nanobolhas de Xe. Além disso, em conjunto com a técnica de Espectroscopia por Perda de Energia de Elétron (EELS), espera-se inferir se a incorporação do íon de Xe é feita intersticial ou substitucionalmente, informação complementada também com futuros resultados de medidas de resistividade do tipo 4-pontas (van der Pauw) nas amostras de Xe estudadas aqui.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. M. Sze, M.-K. Lee. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. 3<sup>rd</sup> ed. 2012: John Wiley & Sons, Inc.
- [2] D. A. B. Miller, *Proc. IEEE*, (2000) **88**, 728-749.
- [3] D. A. B. Miller, *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics*, (2000) **6**, 1312-1317.
- [4] V. E. Borisenko. *Semiconducting Silicides*. 2000, Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
- [5] H. Lange, *Phys Status Solidi B*, (1997) **201**, 3-65.
- [6] M. Shaban, K. Nomoto, S. Izumi, T. Yoshitake, *Appl Phys Lett*, (2009) **94**, 222113-222113.
- [7] D. N. Leong, M. A. Harry, K. J. Reeson, K. P. Homewood, *Nature*, (1997) **387**, 686-688.
- [8] G. K. Dalapati, S. L. Liew, A. S. W. Wong, Y. Chai, S. Y. Chiam, D. Z. Chi, *Appl Phys Lett*, (2011) **98**, 013507.
- [9] L. Antwis, R. Gwilliam, A. Smith, K. Homewood, C. Jeynes, *Semicond Sci Technol*, (2012) **27**, 035016.
- [10] S. Mantl, *Mater Sci Rep*, (1992) **8**, 1-95.
- [11] E. Chason, S. T. Picraux, J. M. Poate, J. O. Borland, M. I. Current, T. Diaz de la Rubia, D. J. Eaglesham, O. W. Holland, M. E. Law, C. W. Magee, J. W. Mayer, J. Melngailis, A. F. Tasch, *J Appl Phys*, (1997) **81**, 6513-6561.
- [12] A. V. Krashennnikov, K. Nordlund, *J Appl Phys*, (2010) **107**, -.
- [13] G. Z. Pan, R. P. Ostroumov, Y. G. Lian, K. N. Tu, K. L. Wang. *{113} defect-engineered silicon light-emitting diodes*. in *Electron Devices Meeting, 2004. IEDM Technical Digest. IEEE International*. 2004.
- [14] J. Bao, M. Tabbal, T. Kim, S. Charnvanichborikarn, J. S. Williams, M. J. Aziz, F. Capasso, *Optics Express*, (2007) **15**, 6727-6733.
- [15] M. Bruel, *Mater Res Innovations*, (1999) **3**, 9-13.
- [16] T. L. Marcondes. *Formação de nanopartículas de Sn e PbSe via implantação iônica em Si(100)*, PhD Thesis, UFRGS, (2009).
- [17] M. J. Mörschbacher. *Relaxação Estrutural de Camadas Pseudomórficas de SiGe/Si(100) Induzida pela Implantação iônica de He ou Si e Tratamento Térmico*, PhD Thesis, UFRGS, (2005).
- [18] D. Follstaedt, S. Myers, G. Petersen, J. Medernach, *J Electron Mater*, (1996) **25**, 157-164.
- [19] P. F. Fewster. *X-Ray Scattering from Semiconductors*. Imperial College Press. 2005.
- [20] U. Pietsch, V. Holy, T. Baumbach. *High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures*. 2nd ed. Advanced Texts in Physics. 2004, New York.
- [21] S. L. Chang. *X-Rays Multiple-Wave Diffraction: Theory and Application*. Solid-State Sci Series, Vol. 143. 2004, New York: Springer Verlag.

- [22] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, *Solid State Commun*, (1993) **88**, 465-469.
- [23] W. C. Sun, H. C. Chang, B. K. Wu, Y. R. Chen, C. H. Chu, S. L. Chang, M. Hong, M. T. Tang, Y. P. Stetsko, *Appl Phys Lett*, (2006) **89**, 091915-091913.
- [24] M. A. Hayashi, S. L. Morelhão, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, L. C. Kretly, S. L. Chang, *Appl Phys Lett*, (1997) **71**, 2614-2616.
- [25] A. O. dos Santos, R. Lang, A. S. de Menezes, E. A. Meneses, L. Amaral, S. Reboh, L. P. Cardoso, *J Phys D: Appl Phys*, (2009) **42**, 195401-195407.
- [26] R. Lang, A. S. de Menezes, A. O. dos Santos, S. Reboh, E. A. Meneses, L. Amaral, L. P. Cardoso, *Cryst Growth Des*, (2010) **10**, 4363-4369.
- [27] M. Renninger, *Z Phys A: Hadrons Nucl*, (1937) **106**, 141-176.
- [28] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, M. M. G. de Carvalho, *J Appl Phys*, (1991) **70**, 2589-2593.
- [29] R. V. Orloski, M. A. A. Pudenzi, M. A. Hayashi, J. W. Swart, L. P. Cardoso, *J Mol Catal A: Chem*, (2005) **228**, 177-182.
- [30] S. B. Peripolli. *Caracterização da Implantação de Ne em Si (001)*, PhD Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (2007).
- [31] J. F. Ziegler. *Handbook of ion implantation technology*. 1992, Amsterdam: Noth-Holland.
- [32] J. R. Tesmer, M. A. Nastasi. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. 1995, Pittsburg: Materials Research Society.
- [33] P. Sigmund, ed M. Cardona, et al. *Particle Penetration and Radiation Effects: General Aspects and Stopping of Swift Point Charges*. Solid-State Sciences. 2006, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [34] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, *Stopping and Range of Ions in Matter, SRIM-2012*.
- [35] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. 1978: Addison-Wesley Publishing Company, Inc. p: 555.
- [36] L. V. Azároff, M. J. Buerger. *The Powder Method in X-Ray Crystallography*. McGraw-Hill Book Company. 1958. p: 342.
- [37] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, *J Appl Crystallogr*, (1996) **29**, 446-456.
- [38] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, *J Appl Phys*, (1993) **73**, 4218-4226.
- [39] B. J. Isherwood, B. R. Brown, M. A. G. Halliwell, *J Cryst Growth*, (1981) **54**, 449-460.
- [40] B. Greenberg, J. Ladell, *Appl Phys Lett*, (1987) **50**, 436-438.
- [41] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, *J Cryst Growth*, (1991) **110**, 543-552.
- [42] S. L. Morelhão, L. H. Avanci, M. A. Hayashi, L. P. Cardoso, S. P. Collins, *Appl Phys Lett*, (1998) **73**, 2194-2196.
- [43] E. R. Weber, *Applied Physics A*, (1983) **30**, 1-22.
- [44] E. Rossmannith, *J Appl Crystallogr*, (2003) **36**, 1467-1474.
- [45] C. G. Darwin, *Philos Mag*, (1914) **27**, 315-333.
- [46] C. G. Darwin, *Philos Mag*, (1914) **27**, 675-690.
- [47] R. W. James, ed L. Bragg. *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. The Crystalline State Series, Vol. 2. 1962, London: G. Bell and Sons LTD.
- [48] A. J. C. Wilson. *Elements of X-ray Crystallography*. Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials. 1970, London: Addison-Wesley. p: 256.
- [49] M. M. Woolfson. *An Introduction to X-ray Crystallography*. 2nd ed. 1970, Cambridge: Cambridge University Press. p: 380.
- [50] J. Als-Nielsen, D. McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics*. 2001, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd. p: 318.

- [51] A. Authier. *Dynamical Theory of X-Ray Diffraction*. IUCr - Monographs on Crystallography Series, Vol. 11. 2001, New York: Oxford University Press Inc. p: 661.
- [52] C. Giacobazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, ed C. Giacobazzo. *Fundamentals of Crystallography*. IUCr - Texts on Crystallography Series, Vol. 7. 2006, New York: Oxford University Press Inc. p: 825.
- [53] E. R. Weber. *Properties of Silicon*. 1988, London: INSPEC, The Institute of Electrical Engineers. p: 416.
- [54] C. E. Allen, D. L. Beke, F. Bénére, H. Bracht, C. M. Bruff, A. W. Chadwick, F. M. d'Heurle, M. B. Dutt, G. Erdélyi, F. Faupel, P. Gas, C. H. Hsieh, H. Jain, G. Kroll, H. Matzke, C. J. A. Monty, G. E. Murch, V. Rondinella, E. G. Seebauer, B. L. Sharma, N. A. Stolwijk. *Diffusion in Semiconductors and Non-Metallic Solids - Diffusion in Semiconductors*. Atomic Defects and Diffusion Series, Vol. 33. 1998: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

## TRABALHOS REALIZADOS DURANTE O PERÍODO DO CURSO

Aqui serão apresentados alguns trabalhos que foram desenvolvidos durante o período do mestrado, tanto os relacionados com o tema dessa dissertação como os trabalhos em colaboração com outros grupos de pesquisa.

### 8.1 Trabalhos relacionados com essa dissertação

#### **Publicado:**

*“On the effect of  $Au^{2+}$  ion irradiation in an amorphous Fe-Si thin layer synthesized by ion implantation: a high resolution X-ray diffraction study”*, de Menezes, A. S., Calligaris, G. A., Lang, R., dos Santos, A. O., Cardoso, L. P., *CrystEngComm* **2013**, 15, (12), 2251-2259.

#### **Apresentados em congressos:**

*“Observation of Coherent Hybrid Reflections in Fe-Si system irradiated by  $Au^{++}$  ions at high energy”*, R. Lang, **G. A. Calligaris**, A. S. de Menezes, A. O. dos Santos, L. Amaral, L. P. Cardoso, no Fourth European Conference on Crystal Growth, Glasgow, UK. 17 a 20/06/2012. (Trabalho convidado – Apresentação oral)

*“N-beam X-ray diffraction study of  $\{113\}$  defects induced by  $Xe^+$  implantation in Si(001)”*, **G. A. Calligaris**, A. S. de Menezes, A. O. dos Santos, R. Lang, L. P. Cardoso, na 21ª Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia - ABCr, 18 a 20/09/2013, Goiânia, GO.

“Study of {113} defects induced by  $Xe^+$  implantation in Si(001) by high resolution X-ray diffraction”, **G. A. Calligaris**, A. S. de Menezes, A. O. dos Santos, R. Lang, L. P. Cardoso, no XII Encontro da SBPMat, 29/09 a 03/10/2013, Campos do Jordão, SP.

## 8.2 Outros trabalhos em colaboração

“Hardfats as crystallization modifiers of cocoa butter”, Ribeiro, A. P. B., Basso, R. C., dos Santos, A. O., Andrade, G. C., Cardoso, L. P. & Kieckbusch, T. G. (2013). *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **115**, 1462-1473.

“Effect of diacylglycerol addition on crystallization properties of pure triacylglycerols”, Silva, R. C., Soares, F. A. S. D. M., Maruyama, J. M., Dagostinho, N. R., Silva, Y. A., Calligaris, G. A., Ribeiro, A. P. B., Cardoso, L. P. & Gioielli, L. A. (2014). *Food Res. Int.* **55**, 436-444.