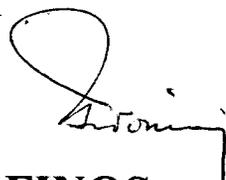


**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS  
POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X  
COM BAIXO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA**

**Leide Passos Cavalcanti**

*Este exemplar corresponde à versão final da tese de Mestrado defendida por Leide Passos Cavalcanti e aprovada pela banca examinadora*

13/03/96



# **CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X COM BAIXO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA**

**LEIDE PASSOS CAVALCANTI**

Orientadora: Iris L. Torriani

Tese apresentada ao  
Instituto de Física 'Gleb Wataghin',  
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,  
para obtenção do título de  
Mestre em Ciências

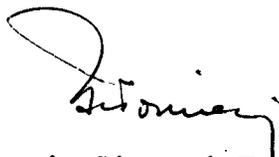
Área de Concentração:  
Física da Matéria Condensada: Caracterização de Materiais

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP  
1995

**PARECER DE APROVAÇÃO**  
**DEFESA DE TESE DE MESTRADO**  
**LEIDE PASSOS CAVALCANTI**

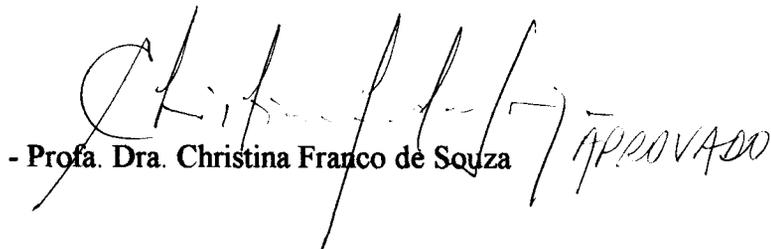
DATA: 30 / 03 / 95

BANCA EXAMINADORA:



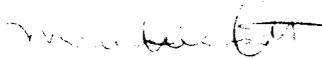
- Profa. Dra. Iris Concepcion Linares de Torriani (Orientadora)

APROVADO



- Profa. Dra. Christina Franco de Souza

APROVADO



APROVADO

- Profa. Dra. Monica Alonso Cotta

*Quero dedicar meu trabalho...*

*aos meus pais*

*pela confiança  
apoio  
amor  
cuidados  
(extremos cuidados)  
exageros  
proteção  
(e superproteção)  
e todo carinho!*

*a eles, o meu profundo respeito  
e todo o meu amor.*

*Quero agradecer...*

*a Deus, sobretudo,*

*à professora Iris, em especial,*

*à minha prima Denise, pelo carinho,*

*e aos meus amigos!*

*o que eu faria sem eles?*

*Quero ainda lembrar*

*dos que me ajudaram*

*com livros e periódicos na biblioteca,  
papelada e burocracia na secretaria de pós-graduação,  
software e hardware no centro de computação,  
amostras e grandes idéias no laboratório,  
pão de queijo e morango com leite na cantina!*

*Agradeço, ainda, ao CNPq e ao IFGW pelo apoio financeiro.*

# SUMÁRIO

<i>Resumo</i>	7
<hr/>	
<i>Abstract</i>	8
<hr/>	
<i>Capítulo 1</i> <i>Introdução</i>	9
<hr/>	
<i>Capítulo 2</i> <i>Instrumentação</i>	11
<hr/>	
<i>Capítulo 3</i> <i>Difração por Reflexão Assimétrica</i>	29
<hr/>	
<i>Capítulo 4</i> <i>Resultados Experimentais</i>	38
<hr/>	
<i>Capítulo 5</i> <i>Conclusões</i>	53
<hr/>	
<i>Apêndice</i>	55
<hr/>	
<i>Referências</i>	56
<hr/>	
<i>Bibliografia Adicional</i>	57

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo de filmes finos e ultrafinos por difração de raios-X com reflexão assimétrica e baixo ângulo de incidência através da utilização do Goniômetro de Guinier. O objetivo principal deste trabalho foi estudar de maneira geral as propriedades da difração por reflexão assimétrica com o intuito de mostrar as possibilidades da técnica na aplicação ao estudo de filmes finos. São apresentados resultados da caracterização de filmes finos de Ge nanocristalino crescidos por sputtering sobre lâmina monocristalina do mesmo material. As análises permitem identificar um perfil de profundidade com relação à textura. Tanto nestas amostras como também em filmes de Au sobre Si monocristalino foi possível subtrair completamente as reflexões do substrato. Outro aspecto interessante desta técnica abordado neste estudo é mostrado com os resultados de uma amostra de GaAs não dopado crescido epitaxialmente sobre substrato de Si monocristalino. Foi obtida uma caracterização da epitaxia sob diferentes ângulos azimutais. Além de mostrar a aplicação desta geometria no estudo dos filmes mencionados, uma grande contribuição desta tese foi, sem dúvida, a implementação da técnica no Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X do IFGW onde será usado como importante instrumento de pesquisa.

## **ABSTRACT**

In this work we present a study of thin and ultrathin films by X-Ray diffraction with asymmetric reflection and small incidence angle using a Guinier goniometer. The main purpose of this work was to study, in general, the properties of the diffraction by asymmetric reflection showing all the possibilities of this technique when applied to the study of thin films. We present results on characterization of nanocrystalline Germanium thin films deposited by sputtering on a Ge substrate. The analyses allow us to identify a depth profile of the films texture. Both for these Germanium samples and for Gold thin films on monocrystalline Silicon it was possible to suppress the substrate reflection. Another interesting aspect of this technique is revealed by the results obtained in the study of an undoped GaAs epitaxial layer grown on a monocrystalline Silicon substrate. A characterization of the epitaxy under different azimuths was obtained. Besides showing the application of this geometry in the study of thin films, another contribution of this thesis was the implementation of the technique in the 'Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X' (IFGW) where it is going to be used as an important research tool.

# INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da instrumentação relacionada à caracterização de materiais por difração de raios-X aconteceu depois de uma série de idéias e descobertas que sucederam nas primeiras décadas deste século. Imediatamente após as experiências de Max Von Laue em 1912, nas quais se usou geometria de transmissão, W. L. Bragg e W. H. Bragg usaram a geometria de reflexão para detectar a intensidade refletida por uma face de clivagem de um cristal<sup>1</sup>. O sucesso desta experiência culminou na construção do primeiro espectrômetro de raios-X que permitiu a determinação precisa das linhas dos espectros de emissão de vários elementos e a medida quantitativa das intensidades de difração por monocristais.

Os primeiros exemplos de aplicação da difração de raios-X surgiram em 1916 por Debye e Scherrer na Alemanha e, independentemente, em 1917 por Hull nos Estados Unidos. Foi A. W. Hull quem primeiro mostrou que a dificuldade química de distinguir os compostos NaF e NaHF<sub>2</sub> era facilmente solucionada comparando seus diagramas de difração de raios-X obtidos usando o método de pó. Um desses métodos, ficou conhecido como o método de Debye-Scherrer.

Vários tipos de câmaras foram idealizadas alterando alguns aspectos geométricos com vistas a estudar diferentes particularidades na estrutura dos materiais. Dentre elas, a câmara focalizante desenvolvida, na Alemanha, independentemente por Seemann<sup>2</sup> em 1919 e Bohlin<sup>3</sup> em 1920, por causa de sua geometria privilegiada, tem um poder de resolução que é o dobro daquele conseguido com uma câmara de Debye-Scherrer de mesmo raio.

Foi mesmo nessa época que muitos esforços foram empreendidos no sentido de focalizar o feixe de raios-X incidente para amplificar a intensidade da radiação. Originalmente, foram os trabalhos de Johann<sup>4</sup>, Mlle. Cauchois<sup>5</sup> e Johansson<sup>6</sup>, no começo da década de 30, que mostraram os primeiros resultados de um monocromador focalizante de cristal curvo. Essa idéia foi aproveitada por André Guinier<sup>7</sup> que apresentou em 1939 sua montagem experimental para difração e espalhamento de raios-X. Ela consistia de duas configurações básicas: a primeira era essencialmente uma câmara Seemann-Bohlin (SB) colocada depois de um monocromador de cristal curvo. A segunda configuração caracterizava-se pela difração por transmissão. Foram os estudos de Weiner<sup>8</sup> os primeiros trabalhos a apresentar a câmara de Guinier

com a primeira configuração. Como será mais detalhado no corpo desta tese, essa configuração permite que se use algumas propriedades muito importantes da difração com baixo ângulo de incidência que se aplicam principalmente ao estudo de filmes finos.

Poucos trabalhos foram publicados sobre a utilização da difração com baixo ângulo de incidência no estudo de filmes finos. Mas podemos mencionar os estudos de Zevin<sup>9</sup> utilizando a câmara de Seemann-Bohlin e o trabalho de Cong<sup>10</sup> utilizando um difratômetro convencional de Bragg-Brentano. Esta tese mostra alguns resultados utilizando a própria câmara de Guinier para difração por reflexão com baixo ângulo de incidência na caracterização de filmes finos de alguns materiais policristalinos e epitaxiais crescidos sobre diferentes substratos.

O conteúdo desta tese foi dividido da seguinte maneira: O próximo capítulo (2) mostra a comparação entre a geometria das câmaras de Debye-Scherrer e Seemann-Bohlin, um estudo sobre monocromadores comparando alguns materiais e cortes e a apresentação do goniômetro de Guinier que foi utilizado neste trabalho, sua montagem e componentes. O capítulo seguinte (3) descreve a geometria de difração por reflexão assimétrica e suas propriedades aplicadas ao estudo de filmes finos. Logo depois, então, no capítulo 4, são apresentados os resultados experimentais e análises dos materiais estudados. Fechamos o trabalho com as conclusões no capítulo 5 e, a seguir, a bibliografia consultada.

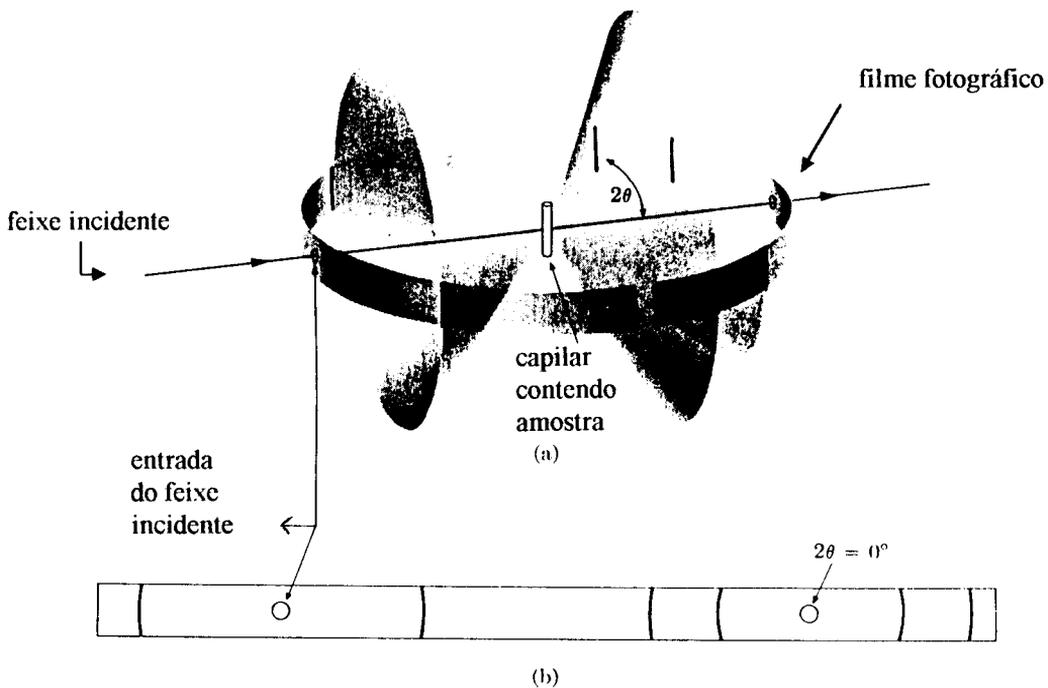
# INSTRUMENTAÇÃO

Analizamos aqui a instrumentação relacionada com experiências que permitem estudar materiais policristalinos por difração de raios-X. Em particular, centraremos a atenção nas câmaras com registro fotográfico e duas geometrias diferentes denominadas de Debye-Scherrer e Seemann-Bohlin. Isto permitirá avaliar as vantagens do arranjo experimental utilizado nas experiências desta tese (goniômetro de Guinier para filmes finos).

### 2.1. CÂMARA DE DEBYE-SCHERRER (DS)

O método de Debye-Scherrer (DS) é um importante método de difração de raios-X capaz de fornecer informação estrutural sobre materiais policristalinos. É muito utilizado na análise de materiais em forma de pó.

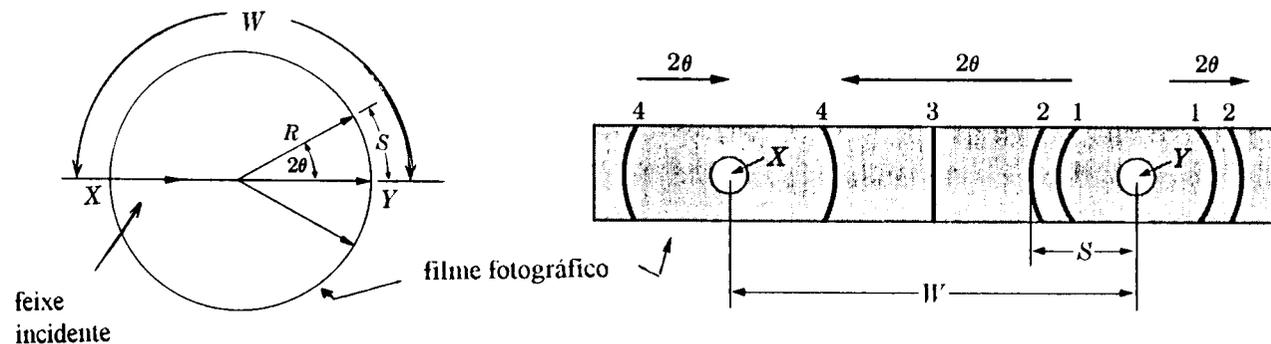
A Câmara DS é contruída de maneira a registrar os picos de difração do material policristalino quando um feixe monocromático de raios-X incide sobre ele. Os feixes difratados por conjuntos de planos hkl nos grãos cristalinos da amostra se encontram sobre a superfície de um cone. O padrão de difração consiste de linhas formadas pela intersecção dos cones de radiação com o filme no qual é registrado (figura 1).



**figura 1** (Cullity, 3-12)  
*Método de Debye-Scherrer: a) posições relativas do filme, amostra e feixe incidente; b) aparência do filme fotográfico depois de revelado.*

A câmara em si consiste de um cilindro vedado contra luz, em cuja circunferência interna se fixa a fita de filme fotográfico, um colimador que admite e define o feixe incidente sobre a amostra, um beam-stop que absorve o feixe transmitido e o porta amostra, que é um capilar que contém o material policristalino, no centro do sistema.

É importante que a câmara tenha um alto poder de resolução para que possa separar duas linhas correspondentes a um conjunto de planos com espaçamentos muito próximos. Para calcular essa quantidade, consideramos na figura (2) a distância  $S$  medida no filme fotográfico para uma determinada linha de difração.



**figura 2** (Cullity, 6-2/6-5)  
*Esquema da câmara de Debye-Scherrer e reflexões no filme fotográfico.*

Essa distância corresponde ao arco subtendido pelo ângulo  $2\theta$ . Então,

$$S = 2\theta R \quad (1)$$

$$\Delta S = R \Delta 2\theta \quad (2)$$

onde  $R$  é o raio da câmara. Diferenciando a Lei de Bragg, obtemos:

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (3)$$

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta d} = -\frac{1}{d} \tan\theta \quad (4)$$

e, de (2), sabemos que

$$\Delta\theta = \frac{\Delta S}{2R} \quad (5)$$

que substituído em (4) resulta em

$$\frac{\Delta S}{\Delta d} = -\frac{2R}{d} \tan\theta \quad (6)$$

e, portanto, temos:

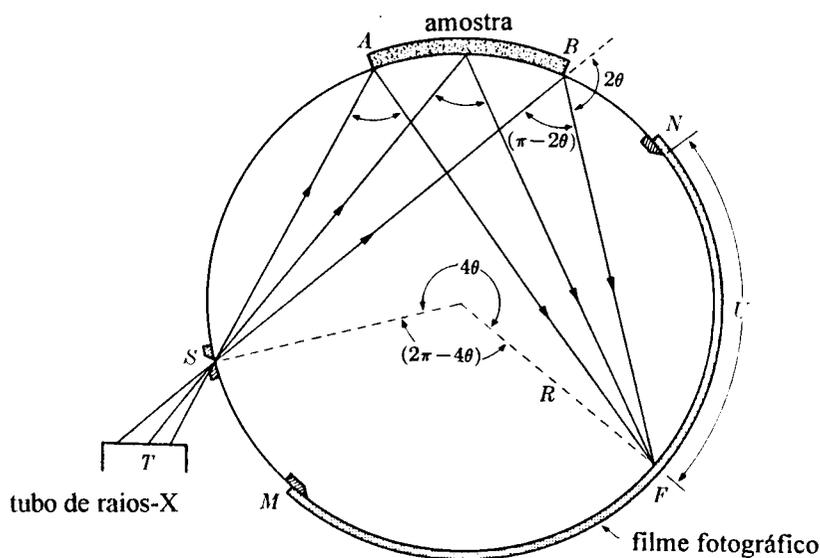
$$\frac{d}{\Delta d} = -\frac{2R}{\Delta S} \tan\theta \quad (7)$$

onde  $d$  é o espaçamento médio dos dois conjuntos de planos e  $\Delta d$ , a diferença entre os espaçamentos. Essa quantidade,  $d/\Delta d$ , é o poder de resolução da câmara. Quanto maior o poder de resolução, maior é a capacidade de distinguir duas linhas muito próximas registradas no filme fotográfico. A equação (7) mostra ainda, que o poder de resolução aumenta com o tamanho da câmara. Entretanto, quanto maior for a câmara, maior será a distância percorrida pela radiação e, portanto, maior a absorção pelo ar. Este é um dos fatores de perda de intensidade que ainda pode ser contornado aumentando-se o tempo de exposição.

Depois de ter analisado o funcionamento geral da técnica DS, é possível compreender melhor algumas das vantagens da câmara de Seemann-Bohlin que será apresentada na próxima secção.

## 2.2. CÂMARA DE SEEMANN-BOHLIN (SB)

Esta câmara se diferencia da anterior essencialmente na posição relativa de amostra, filme fotográfico e fonte de raios-X. Em SB, todos estão sobre a superfície do cilindro, como vemos na figura 3.



*figura 3 (Cullity, 6-7)*  
Câmara focalizante de Seemann-Bohlin

Câmaras como esta são chamadas focalizantes. Apenas os raios convergentes que saem do tubo entram pela fenda e, depois de passar por ela,

formam um feixe divergente que incide sobre a amostra AB. Para um determinado conjunto de planos, os raios difratados pela região extensa AB da amostra convergem todos para um ponto do filme. O desenho da câmara está baseado no seguinte teorema da geometria: todos os ângulos inscritos no círculo e que têm como base o mesmo arco SF são iguais entre si e iguais a metade do ângulo de mesmo arco que tem vértice no centro do círculo. Dessa maneira é possível garantir que em F são focalizados apenas os feixes provenientes da difração de *um* determinado conjunto de planos. Simplesmente porque todos eles têm direções que formam o mesmo ângulo  $2\theta$  com as direções do feixe transmitido. Num outro ponto F' do filme seriam focalizados os feixes difratados por outro conjunto de planos e que formariam com o feixe transmitido um ângulo  $2\theta'$  e assim por diante.

Para registrar essas reflexões, o filme fotográfico é colocado na câmara limitado entre os pontos M e N. O valor de  $\theta$  para qualquer linha de difração pode ser determinado pela distância U medida no filme conforme equação (8):

$$4\theta R = U + \text{arc SABN} \quad (8)$$

(Na prática,  $\theta$  é melhor encontrado calibrando-se a câmara com uma substância padrão.)

Para fazer o cálculo do poder de resolução, diferenciamos a equação (8), considerando o arco SABN constante, e obtemos:

$$\Delta\theta = \frac{\Delta U}{4R} \quad (9)$$

E, da diferenciação da Lei de Bragg, conforme equação (4), já tínhamos obtido

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta d} = -\frac{1}{d} \tan\theta \quad (10)$$

que combinada com a equação (9) origina

$$\frac{\Delta U}{\Delta d} = -\frac{4R}{d} \tan\theta \quad (11)$$

e portanto,

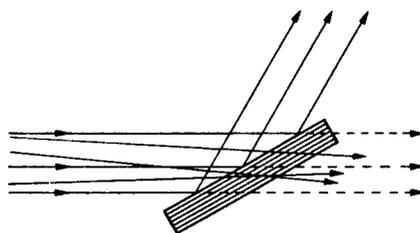
$$\text{poder de resolução} = \frac{d}{\Delta d} = -\frac{4R}{\Delta U} \tan\theta \quad (12)$$

Logo, o poder de resolução, ou a capacidade de separar linhas de difração de conjuntos de planos com espaçamentos muito próximos, é exatamente o dobro daquele encontrado para a câmara de Debye-Scherrer de mesmo raio. Além disso, o tempo de exposição é bem menor. Isso porque o tamanho da amostra utilizada é maior e, portanto, fica disponível mais material difratante e, ainda, todo o espalhamento é concentrado pelo enfoque num só ponto do filme.

Embora o princípio focalizante de Seemann-Bohlin tenha trazido inovação considerável às técnicas de difração de raios-X por materiais policristalinos, só se tornou mais interessante depois do advento do monocromador focalizante. Este componente adicionado ao sistema faz com que o feixe de raios-X produzido pelo alvo seja satisfatoriamente aproveitado na entrada da câmara reduzindo o tempo de exposição e possibilitando o uso de feixe altamente monocromático. Esta associação foi apresentada pela primeira vez em 1939 por André Guinier. Nas próximas secções, apresentamos um estudo sobre monocromadores e a montagem de Guinier.

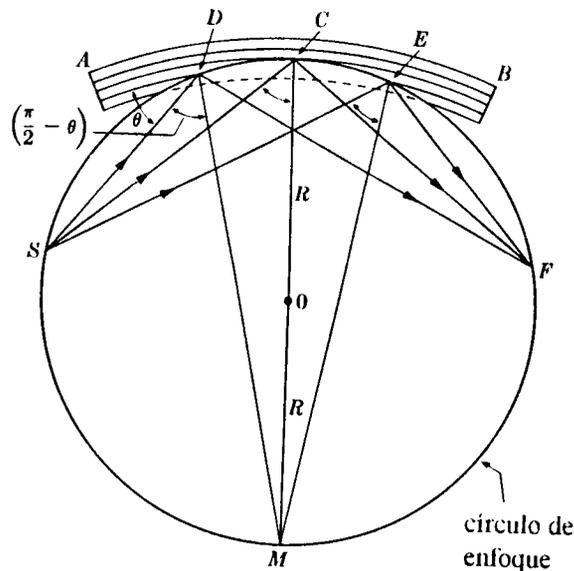
### 2.3. MONOCROMADORES

O espectro obtido de um tubo de raios-X não contém um único comprimento de onda, mas uma banda larga de radiação branca superposta às linhas características do material utilizado como alvo. Um dos métodos mais eficazes de monocromatização está baseado na difração de raios-X por um cristal único. A figura (4) mostra o esquema de um cristal monocromador plano.



**figura (4)** (Cullity, 6-14)  
*Difração por um cristal monocromador plano. O feixe incidente não é totalmente paralelo.*

Por questões puramente geométricas, o cristal plano pode não ser um refletor muito eficiente. Como vemos na figura (4), o feixe que sai do tubo de raios-X nunca é totalmente paralelo, mesmo quando ele é definido por fendas ou por um colimador, mas contém uma considerável proporção de raios convergentes e divergentes. Quando o cristal é posicionado corretamente na direção do ângulo de Bragg para os raios paralelos do feixe incidente, ele reflete somente essa parte da radiação. Perde-se, dessa maneira, bastante intensidade e isso resulta em um feixe difratado com baixa amplitude. Modificando a geometria, um grande ganho em intensidade pode ser obtido. A figura (5) abaixo ilustra a reflexão segundo o princípio de enfoque utilizado em um monocromador de cristal curvo:



*figura (5) (Cullity, 6-15)  
Difração por um cristal monocromador focalizante  
do tipo curvo e cortado.*

A fonte de raios-X é posicionada sobre o ponto S. O cristal AB está cortado de maneira que um conjunto de planos cristalinos seja paralelo à sua superfície. O cristal é curvado de maneira que o raio de curvatura no ponto C seja  $2R$ , ou seja, a medida CM. Sendo assim as normais aos planos cristalinos se encontram no ponto M que está posicionado sobre a mesma circunferência de raio R onde se encontra a fonte S. Se, posteriormente, a superfície do cristal é cortada ao longo da linha pontilhada com um raio de curvatura R, então, todos os raios divergentes da fonte S vão encontrar os planos cristalinos sob o mesmo ângulo de Bragg, já que todos os ângulos do tipo SDM, SCM ou SEM são iguais entre si, porque estão inscritos no mesmo arco SM, e têm valor  $\pi/2 - \theta$ , como ilustra a figura (5).

Quando o ângulo de Bragg é ajustado para selecionar a componente  $K\alpha$  da radiação incidente, o resultado é um intenso feixe monocromático difratado pelo cristal e focalizado no ponto F. Esse é o monocromador do tipo Johansson<sup>6</sup>.

O valor de  $\theta$  escolhido para difratar um comprimento de onda  $\lambda$  por um conjunto de planos cristalinos que tem espaçamento d é dado pela lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (13)$$

A distância SC, da fonte ao cristal, é igual a distância CF, do cristal ao foco, e é dada por:

$$SC = 2R \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \quad (14)$$

Combinando as equações (13) e (14), obtemos:

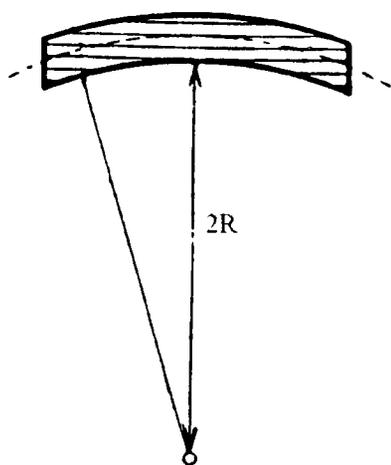
$$SC = R \frac{\lambda}{d} \quad (15)$$

A equação (15) dá a conhecer os valores importantes para uma montagem experimental: R, o raio de corte do cristal e SC, a distância da fonte ao monocromador.

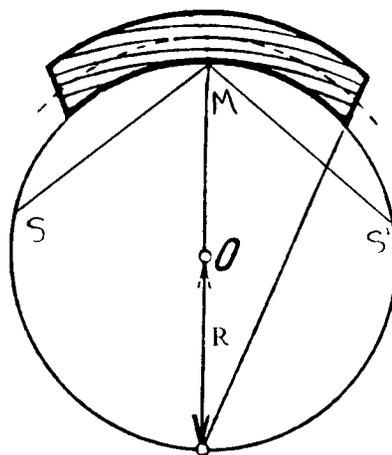
Na prática, o cristal pode ser curvado com raio 2R e depois cortado ou lapidado ou mesmo sofrer um ataque químico de maneira a produzir uma superfície de raio R<sup>11</sup>. Mas, ao contrário, pode também ser cortado com raio 2R e só então curvado contra uma superfície cilíndrica de raio R<sup>6</sup> (figura (6)). Os dois procedimentos vão produzir o mesmo resultado final.

cristal monocromador *cortado*  
com raio de curvatura  $2R$  e ...

depois *curvado* contra uma  
superfície de raio  $R$ .



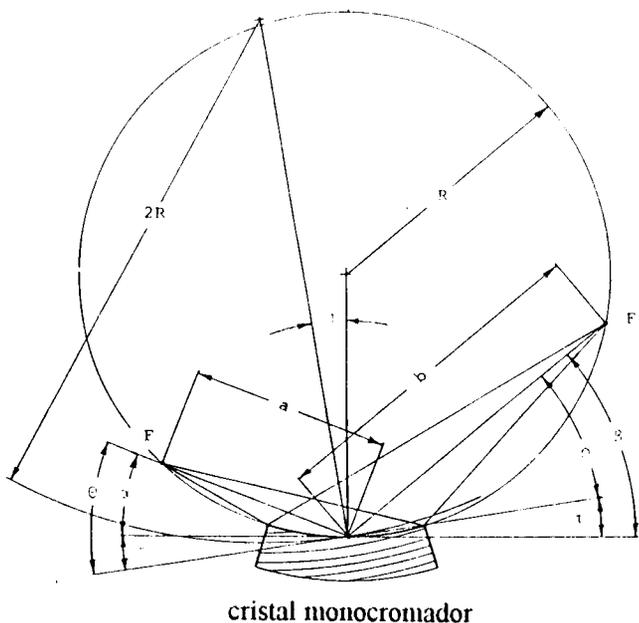
a



b

**figura (6)** (Johansson, 2)  
Etapas de a) corte e b) curvatura do  
monocromador tipo Johansson.

Cortar o cristal único com assimetria de alguns graus faz com que as distâncias focais  $SM$  e  $MS'$  possam ser desiguais. Esse tipo de enfoque assimétrico é muito utilizado para diminuir a divergência do feixe difratado e aumentar a resolução do duplete  $K\alpha$ . A figura (7) abaixo ilustra detalhes da geometria de corte assimétrico do monocromador tipo Johansson-Guinier:



**figura (7)** (Huber Man.G.S., 2)  
*Geometria de corte assimétrico do monocromador focalizante.*

O ângulo de assimetria é  $\tau$ ;  $a$  e  $b$  são as distâncias focais;  $\theta$  é o ângulo de Bragg;  $\alpha$  e  $\beta$  são os ângulos de incidência e reflexão respectivamente.

$R$  é o raio do círculo de enfoque, o chamado círculo de Rowland. Segundo Rowland, a focalização ocorre quando o raio de curvatura dos planos cristalinos do cristal monocromador é igual a  $2R$ . Isso é facilmente verificável, já que o raio de curvatura  $C$  dos planos cristalinos é, segundo essa geometria de corte assimétrico, dado por<sup>12</sup>:

$$\frac{2}{C} = \frac{\text{sen}(\theta + \tau)}{b} + \frac{\text{sen}(\theta - \tau)}{a} \quad (16)$$

e as distâncias  $a$  e  $b$ , como vemos na figura (7), são respectivamente,

$$a = 2R \cdot \text{sen}(\theta - \tau) \quad (17)$$

$$b = 2R \cdot \text{sen}(\theta + \tau) \quad (18)$$

Substituindo (17) e (18) em (16), chegamos a  $C=2R$  como queríamos.

A grande importância do monocromador focalizante está na sua capacidade de aproveitar todo o feixe incidente para a difração, por uma área bastante extensa do cristal, e de fazê-lo convergir totalmente para o foco F. Isso resulta em uma grande concentração de energia, o que o torna muito superior ao monocromador de cristal plano, descrito anteriormente, no que diz respeito ao tempo de exposição de uma amostra num determinado experimento.

*Eficiência do cristal monocromador:*

Na maioria das vezes, escolhemos cristais de Si, quartzo ou Ge para confecção de cristais monocromadores. Esses materiais garantem uma boa eficiência na monocromatização e reflexão. Mas existem outros materiais com boas propriedades<sup>13</sup>. A escolha depende de muitos fatores, alguns dos quais comentamos a seguir.

Além da perfeição no crescimento, é necessário que o cristal seja cortado na direção dos planos cristalinos de maior refletividade. É interessante escolher uma orientação com espaço interplanar relativamente pequeno para que o ângulo de Bragg seja grande. Isso permite uma maior separação do duplete  $K\alpha$ , pois quanto maior o valor de  $\theta$  maior é o poder de resolução,

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{1}{\Delta\theta} \tan\theta \quad (19),$$

além de facilitar a montagem, pois um valor de  $2\theta$  muito pequeno resultaria em um feixe difratado numa direção muito próxima a do feixe primário.

Outro detalhe muito importante é a capacidade de eliminar harmônicos: quando um conjunto de planos é escolhido para refletir determinado comprimento de onda  $\lambda$ , na verdade, esse mesmo conjunto de planos vai difratar uma radiação de comprimento  $\lambda/2$  e  $\lambda/3$  na segunda e terceira ordem, respectivamente, na mesma posição  $2\theta$  de  $\lambda$ , como se vê nas expressões abaixo:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta_{\lambda} \quad (20)$$

$$2\theta_{\lambda} = 2 \operatorname{sen}^{-1} \frac{\lambda}{2d}, \quad \text{para } n = 1 \quad (21)$$

$$n \frac{\lambda}{2} = 2d \operatorname{sen}\theta_{\frac{\lambda}{2}} \quad (22)$$

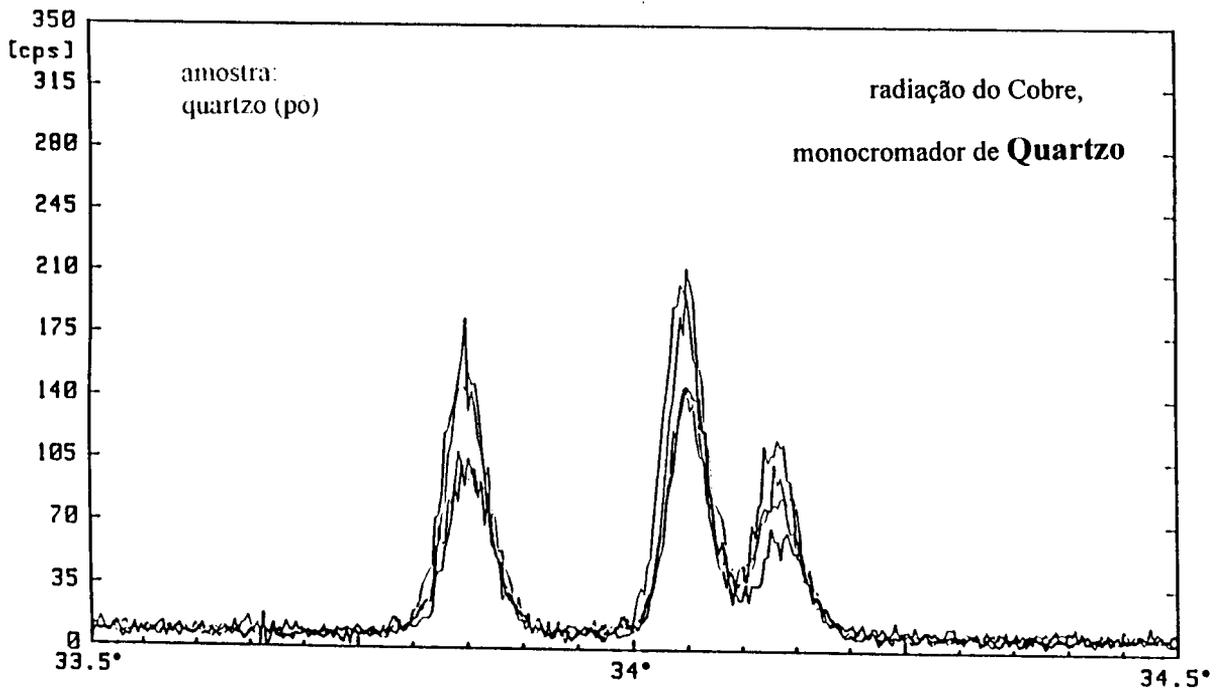
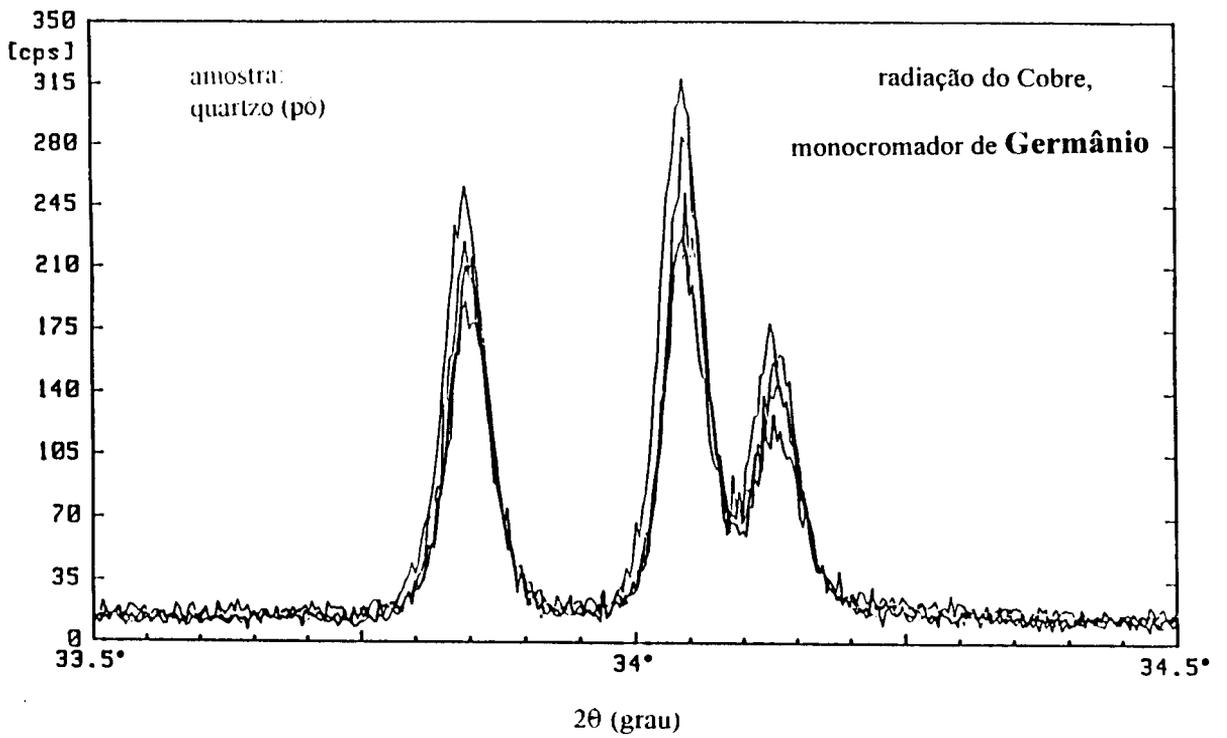
$$2\theta_{\frac{\lambda}{2}} = 2 \operatorname{sen}^{-1} \frac{\lambda}{2d}, \quad \text{para } n = 2 \quad (23)$$

$$n \frac{\lambda}{3} = 2d \operatorname{sen}\theta_{\frac{\lambda}{3}} \quad (24)$$

$$2\theta_{\frac{\lambda}{3}} = 2 \operatorname{sen}^{-1} \frac{\lambda}{2d}, \quad \text{para } n = 3 \quad (25)$$

Embora esse submúltiplos tenham baixa intensidade com referência à componente principal, eles contribuem negativamente às análises de intensidade. Isso pode ser controlado de duas maneiras: primeiramente, reduzindo-se a voltagem do tubo de raios-X, evitando a excitação dos harmônicos maiores. Mas isto reduziria a intensidade do feixe como um todo, o que não seria conveniente. Outro recurso seria usar um monocristal que tenha, para um determinado conjunto de planos, uma intensidade desprezível para a componente de segunda ordem, ao menos, já que a terceira e as demais ordens são cada vez mais fracas. O cristal de  $\text{CaF}_2$  cortado na direção 111 é um desses exemplos: devido ao valor do fator de estrutura, o poder refletor na direção da reflexão 222 é muito menor que para 111. O diamante e os cristais de silício e germânio cortados nessa mesma direção são ainda melhores porque a reflexão 222 é proibida.

A mistura de todos esse fatores é que determina a melhor escolha. De fato, não deve existir um material ideal, aquele que satisfaça totalmente todos os quesitos. O que precisa ser considerado, afinal, é o tipo de aplicação como, por exemplo, a radiação utilizada, a durabilidade do material sob as condições reais de uso ou mesmo as propriedades mecânicas para suportar curvatura. Abaixo, estudamos a comparação entre os cristais de Ge e quartzo testados pela Huber Diffraktionstechnik para a radiação  $K\alpha$  do cobre. Neste estudo, foram analisados quatro cristais de cada material, sob as mesmas condições e com uma mesma amostra de pó de  $SiO_2$ . O resultado é mostrado na figura (8) abaixo:

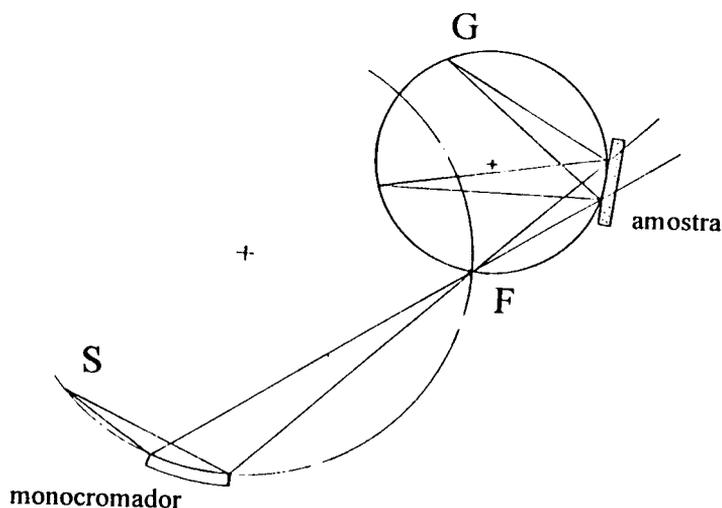


*figura (8) (Huber-A.N., 2 e 3)*  
*Comparação entre monocromadores de germânio e quartzo sob mesmas condições.*

A intensidade difratada mostrou um aumento de até 160% para o Ge comparado ao quartzo. Supõe-se que o desvio padrão de  $\pm 30\%$  entre os cristais de um mesmo material, como se vê nos gráficos, seja devido, principalmente aos processos de confecção: corte, polimento, curvatura... Então, segundo esses resultados, poderíamos concluir que um cristal muito ruim de Ge teria a mesma eficiência que um bom cristal de quartzo. O equipamento utilizado para as medidas que compõem essa tese contém um monocromador de cristal curvo e assimétrico do tipo Johansson-Guinier e o cristal utilizado é o Ge cortado na direção 111.

## 2.4. GONIÔMETRO DE GUINIER

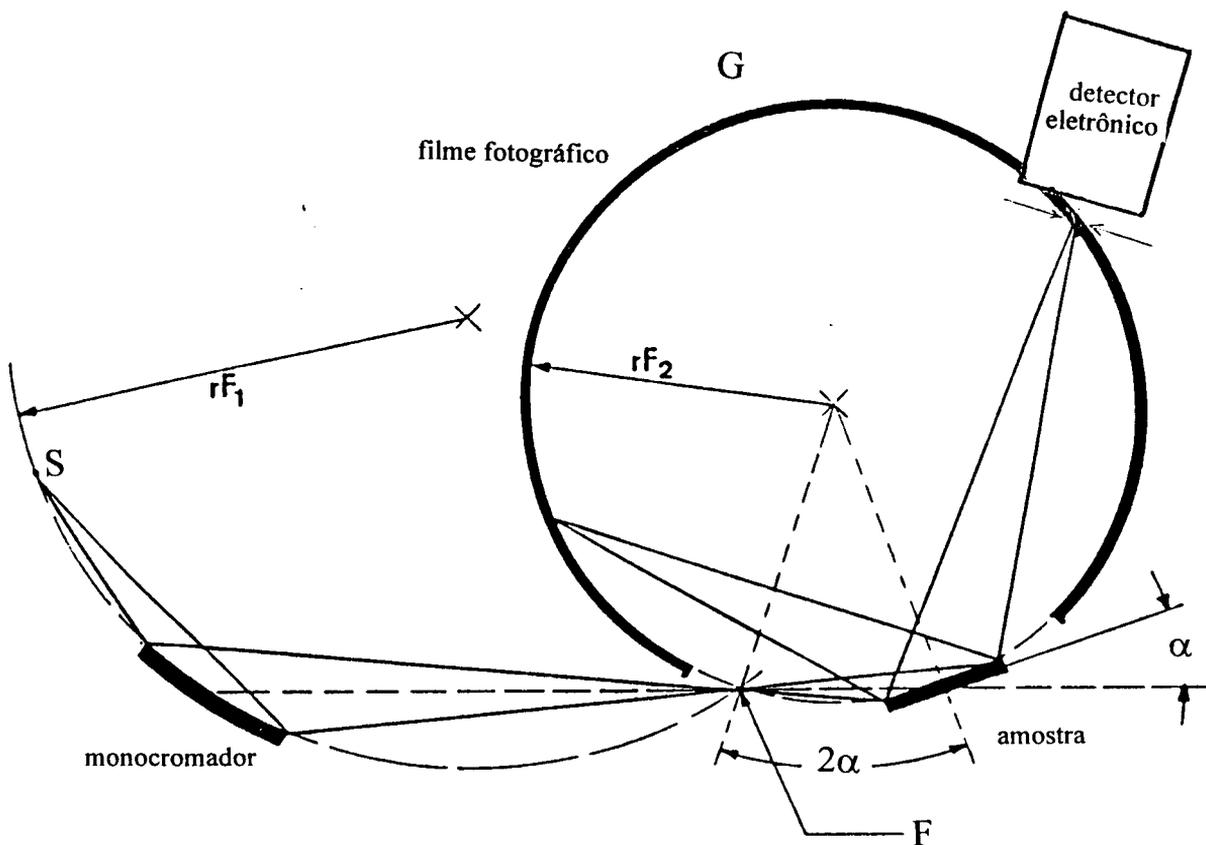
A montagem experimental de André Guinier foi apresentada pela primeira vez em 1939<sup>7</sup>. Ela consiste de uma câmara focalizante colocada depois de um monocromador focalizante. Vamos substituir *câmara* por *goniômetro* nos textos que seguem já que o instrumento por nós utilizado, além de permitir registro em filme fotográfico, possibilita a obtenção de diagramas com detector eletrônico. A montagem utilizada para as medidas que compõem essa tese é a configuração de difração por reflexão como se vê na figura (9):



**figura (9)** (Huber *Man. G. S.*, 2-2)  
*Goniômetro de Guinier: esquema da difração por reflexão.*

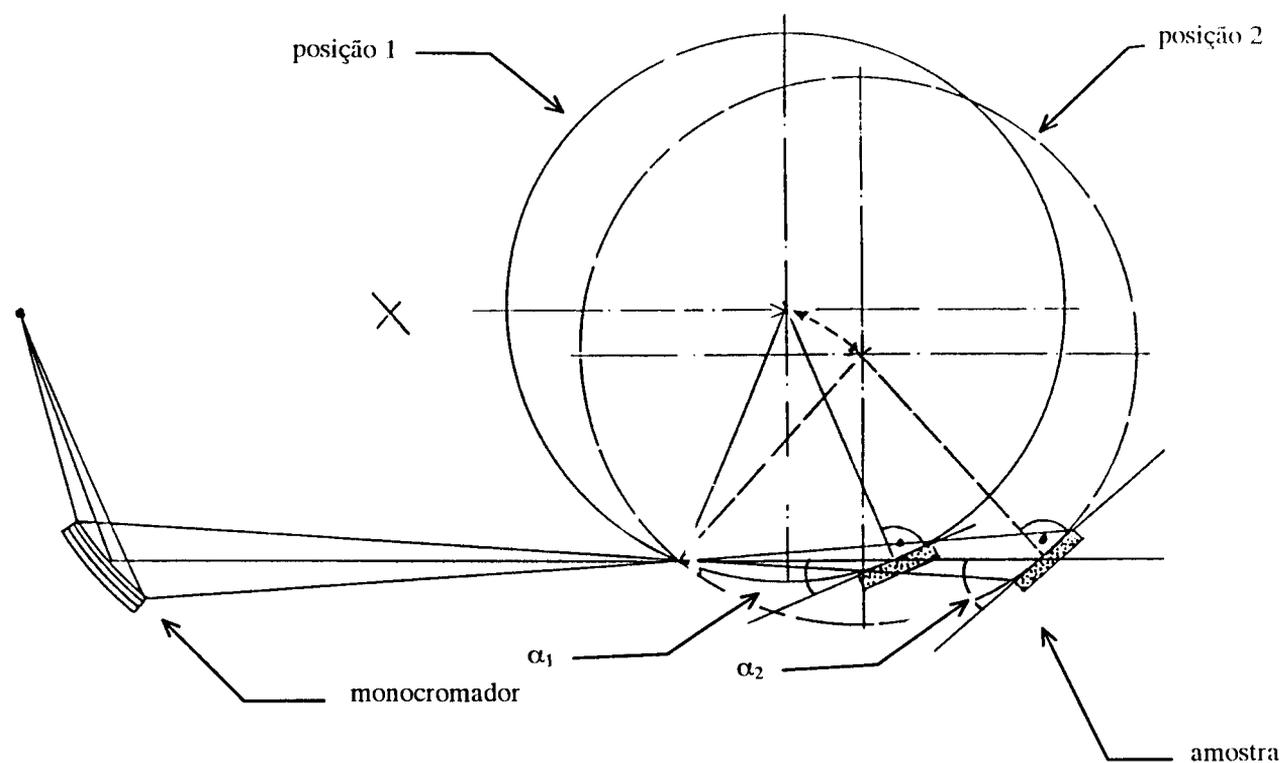
A figura (9) ilustra os componentes já descritos. O goniômetro de Guinier com geometria focalizante segundo o princípio de Seemann-Bohlin é representado

pelo círculo G. A amostra é posicionada tangente a esse círculo. F é o ponto de focalização da radiação incidente difratada pelo monocromador. S é a fonte de raios-X. As reflexões podem ser registradas em filme fotográfico ou com detector eletrônico como pode ser visto na figura (10):



**figura (10)** (Huber Man. T. F. G. C., pág 1)  
*Goniômetro de Guinier:  $rF_1$  é o raio do círculo de enfoque do monocromador e  $rF_2$  é o raio do círculo de enfoque do goniômetro.*

O ângulo de incidência do feixe sobre a amostra,  $\alpha$ , pode ser fixado num valor que varia entre  $0^\circ$  e  $10^\circ$ . Para cada ângulo  $\alpha$  escolhido, é possível fazer uma varredura em  $\theta$  no intervalo médio de  $7^\circ$  a  $70^\circ$ . Para mudar o ângulo de incidência  $\alpha$ , sem alterar a geometria de enfoque, faz-se um translado do goniômetro como ilustra a figura (11):



**figura (11)** (Huber Man. T. F. G. C., 3-2)  
*Varição do ângulo de incidência  $\alpha$ .*

Nas posições 1 e 2, os ângulos de incidência são  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  respectivamente. Essa configuração permite que se use algumas propriedades muito importantes de difração por reflexão assimétrica. O próximo capítulo descreve essas propriedades esclarecendo porque elas se aplicam principalmente ao estudo de filmes finos.



de um domínio cristalino. Em relação à superfície da amostra, o feixe de raios-X incide com um ângulo  $\alpha$  e difrata com um ângulo diferente  $\beta$ . A relação entre  $\beta$  e o ângulo de difração  $2\theta$  é expressa por:

$$\beta = 2\theta - \alpha \quad (26).$$

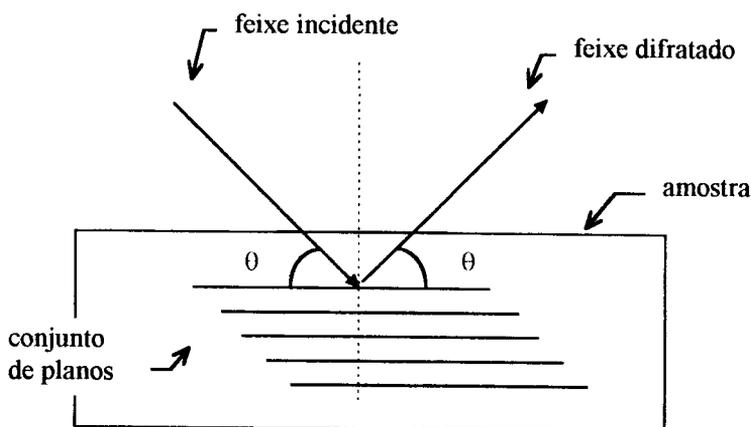
$\varphi_{hkl}$  é o ângulo azimutal definido como sendo a inclinação do conjunto de planos difratantes  $hkl$  que satisfaz a condição de Bragg em  $\theta_{hkl}$  para a configuração do esquema da figura (12); expressamos a relação de ângulo azimutal por:

$$\varphi_{hkl} = \theta_{hkl} - \alpha \quad (27)$$

Segundo essa geometria, deve-se concluir que, para um dado ângulo de incidência  $\alpha$ , é possível registrar um pico de difração na direção  $2\theta$  se existir um conjunto de planos  $hkl$  que satisfaz a condição de Bragg e também a relação de ângulo azimutal (27).

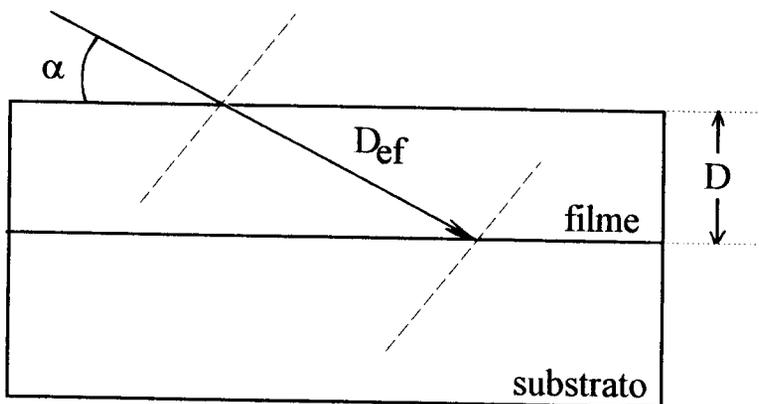
Em um material policristalino os domínios cristalinos têm orientação aleatória. Então, é possível registrar a reflexão de cada conjunto de planos que satisfaz a condição de Bragg para qualquer valor de  $\alpha$ . Ao contrário, em um material monocristalino, um conjunto de planos  $hkl$ , formando um ângulo  $\varphi_{hkl}$  com a superfície da amostra, satisfaz a condição de Bragg para um único valor de  $\alpha$ .

A **reflexão simétrica** pode ser considerada um caso particular importante. O ângulo de incidência  $\alpha$  é o próprio  $\theta$  de Bragg, como esquematizado abaixo:



Como consequência da reflexão simétrica, vemos que, qualquer que seja o ângulo  $\theta_{hkl}$ , só contribuem à intensidade difratada os conjuntos de planos  $hkl$  paralelos à superfície da amostra.

Com o método por nós utilizado, o fato da radiação incidir rasante sobre a amostra permite um controle da penetração dos raios-X no material. A figura (13) ilustra o esquema da radiação incidindo sobre uma película de espessura  $D$  crescida sobre um substrato qualquer:



**figura (13)**

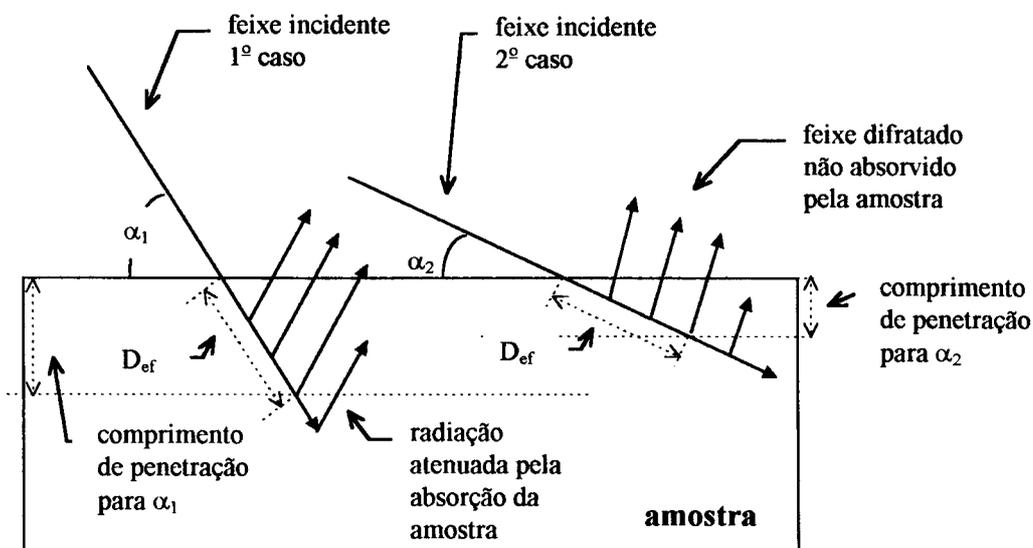
*Esquema do caminho percorrido pela radiação dentro de uma película crescida sobre substrato qualquer.*

O esquema mostra a direção do feixe incidente; chamamos  $D_{ef}$  a espessura efetiva, ou seja, o caminho percorrido pela radiação dentro da espessura  $D$  da película. E o valor de  $D_{ef}$  depende do ângulo de incidência segundo a igualdade

$$D_{ef} = \frac{D}{\text{sen}\alpha} \quad (28)$$

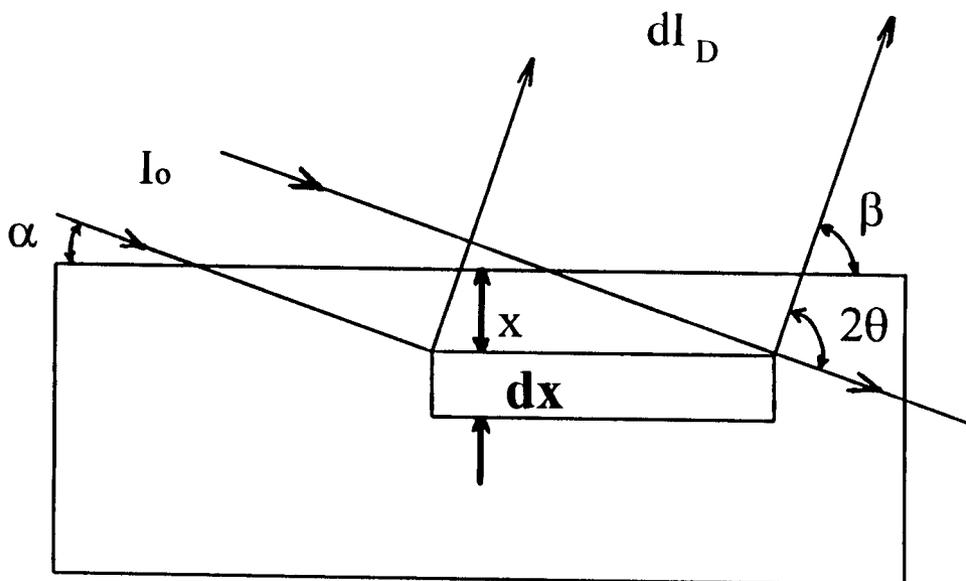
Essa expressão revela que é possível controlar o caminho percorrido pela radiação através do valor de  $\alpha$ . Quanto maior o valor da espessura efetiva, maior vai ser a contribuição do material do filme na intensidade difratada em relação ao material do substrato. Entretanto o valor de  $D_{ef}$  não cresce indefinidamente a medida que diminui o ângulo de incidência. Ele é limitado pela absorção do material do filme; a igualdade (28) é válida nos casos em que é possível desprezar a absorção, ou seja, nos casos em que o comprimento de

penetração do material é bem maior que a espessura  $D$ . No caso em que não é possível desprezar a absorção, a variação de  $\alpha$  controla a *profundidade de penetração dos raios-X*, como ilustrado na figura abaixo:



Algumas vezes é necessário conhecer a profundidade efetiva de penetração dos raios-X, ou melhor, dado um diagrama de difração, reconhecer exatamente a localização da camada que dá a informação contida no diagrama. Na verdade não é possível dar uma resposta exata, porque a intensidade do feixe de raios-X não se extingue completamente, mas decresce exponencialmente a medida que penetra no material. Entretanto podemos obter uma resposta que, embora não seja exata, é uma aproximação bastante útil.

Primeiramente vamos estudar a intensidade integrada difratada por uma camada de espessura infinitesimal  $dx$  localizada a uma profundidade  $x$  da superfície conforme o esquema da figura (14) abaixo:



*figura (14) (Cullity, 4-19)*

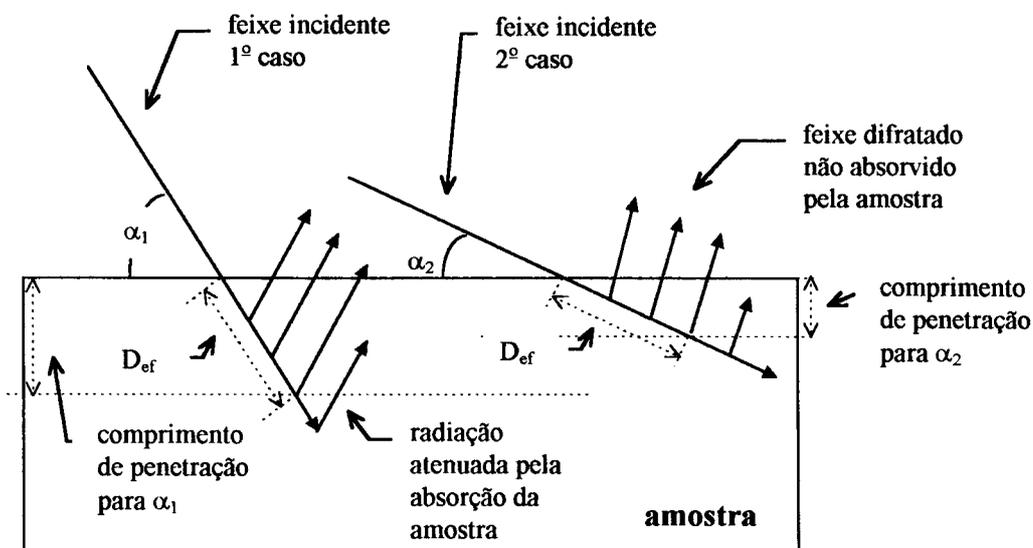
*Difração por uma camada de espessura infinitesimal  $dx$  a uma profundidade  $x$ .*

Encontramos o valor de  $dl_D$  através da expressão<sup>14</sup>

$$dl_D = \frac{I_0 ab}{\text{sen}\alpha} \exp\left(-\mu x \left(\frac{1}{\text{sen}\alpha} + \frac{1}{\text{sen}\beta}\right)\right) dx \quad (29)$$

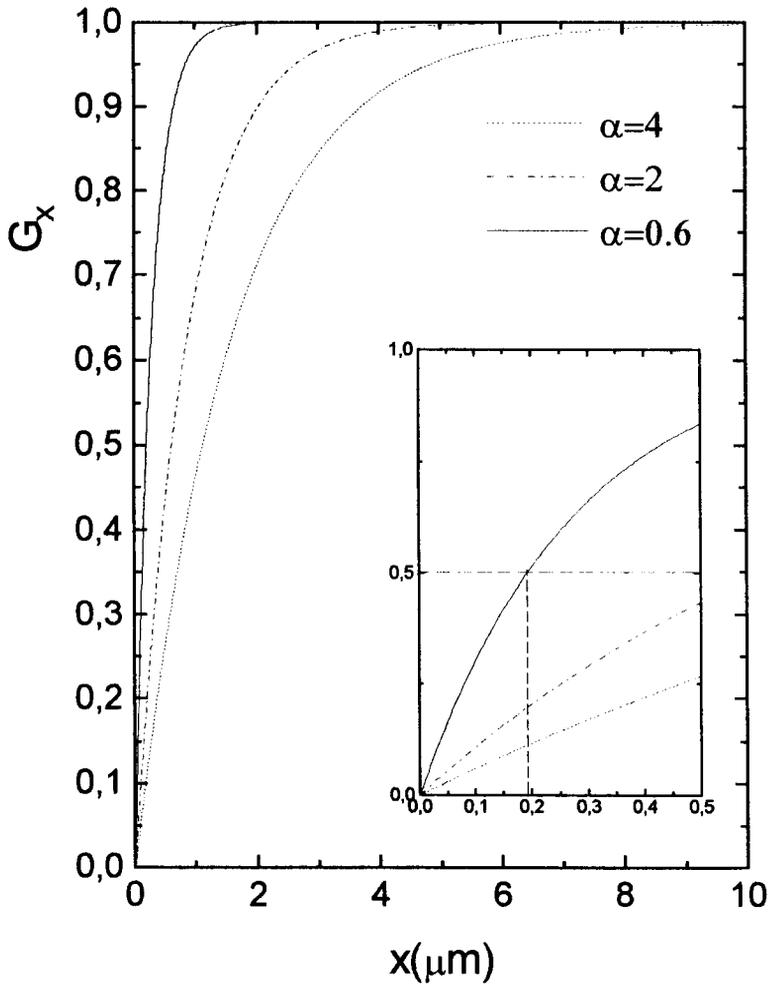
onde  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente;  $\mu$  é o coeficiente de absorção do material;  $\left(\frac{1}{\text{sen}\alpha} + \frac{1}{\text{sen}\beta}\right)$  é o caminho percorrido pelos raios-X e as constantes de proporcionalidade  $a$  e  $b$  se referem aos fatores limitantes da intensidade que dependem do material e do ângulo de Bragg. Essa expressão integrada sobre toda a profundidade  $x$  fornece a intensidade integrada produzida pela camada, mas em termos de constantes não determinadas, como a intensidade absoluta  $I_0$  incidente no material e os fatores  $a$  e  $b$  já mencionados. Essas constantes podem ser canceladas se expressamos a intensidade difratada por uma camada como uma fração da intensidade integrada total difratada por uma amostra de espessura infinita. Chamamos essa fração de  $G_x$ :

penetração do material é bem maior que a espessura  $D$ . No caso em que não é possível desprezar a absorção, a variação de  $\alpha$  controla a *profundidade de penetração dos raios-X*, como ilustrado na figura abaixo:



Algumas vezes é necessário conhecer a profundidade efetiva de penetração dos raios-X, ou melhor, dado um diagrama de difração, reconhecer exatamente a localização da camada que dá a informação contida no diagrama. Na verdade não é possível dar uma resposta exata, porque a intensidade do feixe de raios-X não se extingue completamente, mas decresce exponencialmente a medida que penetra no material. Entretanto podemos obter uma resposta que, embora não seja exata, é uma aproximação bastante útil.

Primeiramente vamos estudar a intensidade integrada difratada por uma camada de espessura infinitesimal  $dx$  localizada a uma profundidade  $x$  da superfície conforme o esquema da figura (14) abaixo:



*figura (15)*  
*A função  $G_x$  para três valores de  $\alpha$ .*

Podemos observar que a profundidade de penetração muda consideravelmente para cada valor de  $\alpha$ . Para  $G_x(\text{corte}) = 95\%$ , a profundidade de penetração é  $\approx 0,8 \mu\text{m}$  para  $\alpha=0,6^\circ$ ,  $\approx 2,6 \mu\text{m}$  para  $\alpha=2^\circ$  e  $\approx 4,8 \mu\text{m}$  para  $\alpha=4^\circ$ . No detalhe ampliado do gráfico, o que se pode concluir ainda é que, por exemplo, no caso de  $\alpha=0,6^\circ$  (linha sólida), 50% da intensidade difratada vem de uma porção da amostra de espessura  $x=0,19\mu\text{m}$  a contar da superfície.

Considerar  $G_x(\text{corte})$  em torno de 65% equivaleria proceder usando o critério conhecido de estimar a espessura da amostra que produz uma absorção  $\frac{I}{I_0} = \frac{1}{e}$ . Esse então poderia ser um valor conveniente e adequado nesse tipo de estudo, já que os resultados são semelhantes para ambos os cálculos, como vemos abaixo:

O caminho percorrido pela radiação é  $\gamma = \frac{1}{\text{sen}\alpha} + \frac{1}{\text{sen}\beta}$ . Então, para o caso mais direto, temos:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu x \gamma) = \frac{1}{e} \quad (32)$$

$$\Rightarrow x = \frac{1}{\mu \gamma} \quad (33)$$

No estudo de  $G_x$ , partindo da equação (31),

$$G_x = 1 - \exp\left(-\mu x \left(\frac{1}{\text{sen}\alpha} + \frac{1}{\text{sen}\beta}\right)\right),$$

encontramos um valor para  $x$ ,

$$\Rightarrow x = \frac{1}{\mu \gamma} [-\ln(1 - G_x)] \quad (34)$$

que se iguala ao resultado anterior, em (33), para o valor de  $G_x$  tal que,

$$-\ln(1 - G_x) = 1 \quad (35)$$

ou seja,

$$G_x = 1 - \frac{1}{e} \approx 63\% \quad (36)$$

### *Aplicação ao estudo de filmes finos.*

Neste capítulo, pôde-se estudar de maneira geral as propriedades da difração por reflexão assimétrica com o intuito de mostrar as possibilidades da técnica na aplicação ao estudo de filmes finos. Dois pontos principais devem ser bem fixados: a relação de ângulo azimutal e o controle da profundidade de penetração.

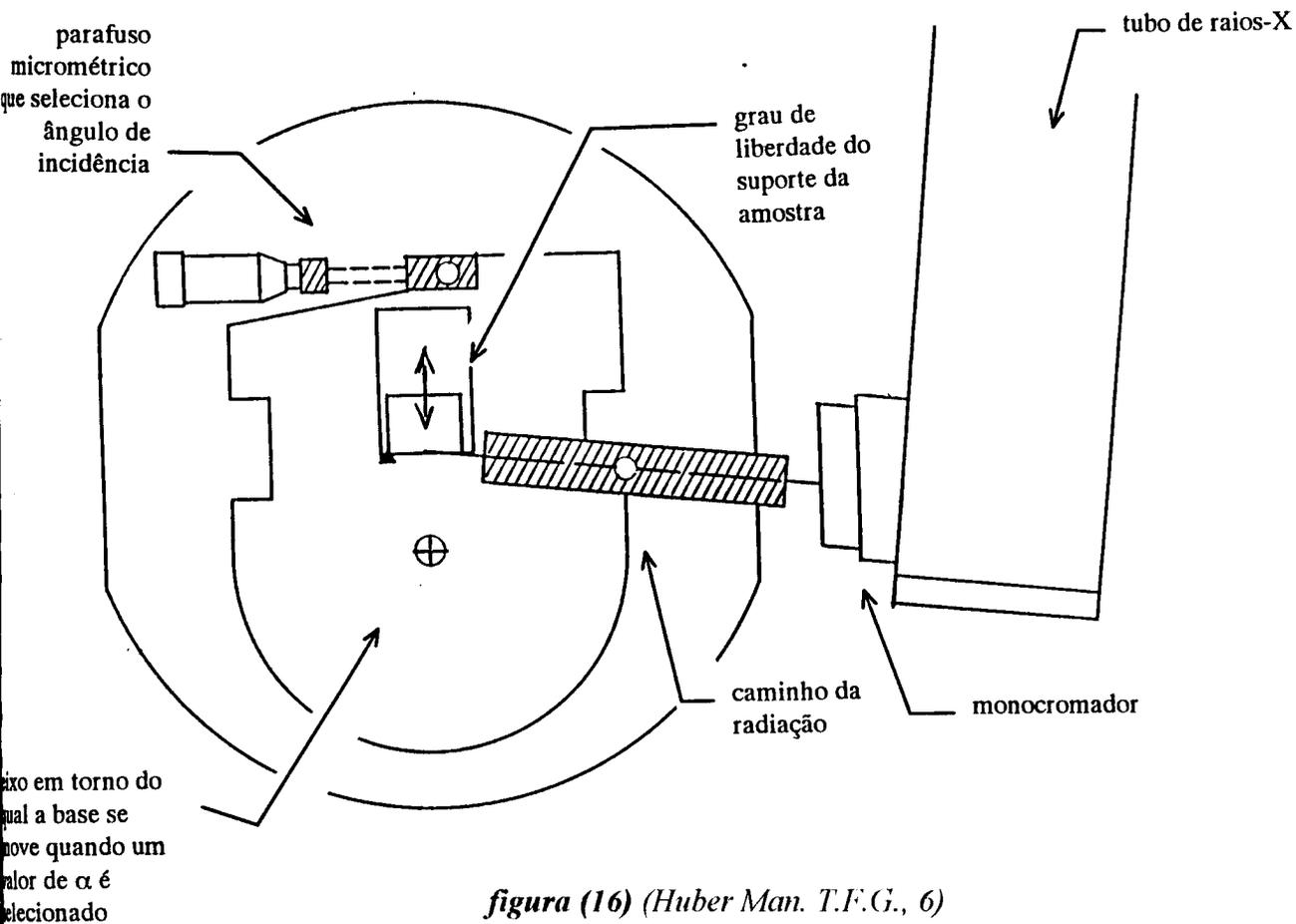
O **primeiro** ponto, a relação de ângulo azimutal (27), revela, como já descrito, que *para um material monocristalino, um conjunto de planos hkl, formando um ângulo  $\varphi_{hkl}$  com a superfície da amostra, satisfaz a condição de Bragg em  $\theta_{hkl}$  para um único valor de  $\alpha$*  (pág 30). Essa característica permite, no estudo de filmes ultrafinos sobre substrato monocristalino, eliminar completamente a reflexão do substrato quando se escolhe o  $\alpha$  adequado.

O **segundo** ponto de grande importância é a possibilidade de controlar a profundidade de penetração dos raios-X no material. Foram demonstradas duas consequências. Primeiro, que *quanto maior o valor da espessura efetiva, maior vai ser a contribuição do material do filme na intensidade difratada em relação ao material do substrato* (pág. 31), ou seja, nos casos em que não é possível suprimir totalmente as reflexões do substrato, pode-se ao menos diminuir bastante as suas intensidades. Por último mostramos que *dado um diagrama de difração, é possível reconhecer aproximadamente a localização da camada que dá a informação contida no diagrama* (pág. 32), ou seja, o método permite que as características do material, tais como cristalinidade, textura (orientação preferencial), composição, possam ser analisadas em função da profundidade, na direção do eixo de crescimento.

## capítulo 4

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os resultados das medidas de difração de raios-X que compõem este trabalho. A montagem experimental utilizada (goniômetro de Guinier da Huber Diffractionstechnik) é mostrada a seguir:



*figura (16) (Huber Man. T.F.G., 6)*  
*Montagem da amostra no goniômetro de Guinier.*

O registro das reflexões foi feito com um detector de cintilação e varredura contínua. Foi utilizada a radiação  $K\alpha_1$  do Cobre proveniente de um gerador Philips de tubo selado operando com 40 kV e 20 mA.

Nas medidas realizadas com o goniômetro  $\theta$ - $2\theta$ , utilizamos um gerador de anodo rotatório Rigaku e radiação  $K\alpha$  do Cobre.

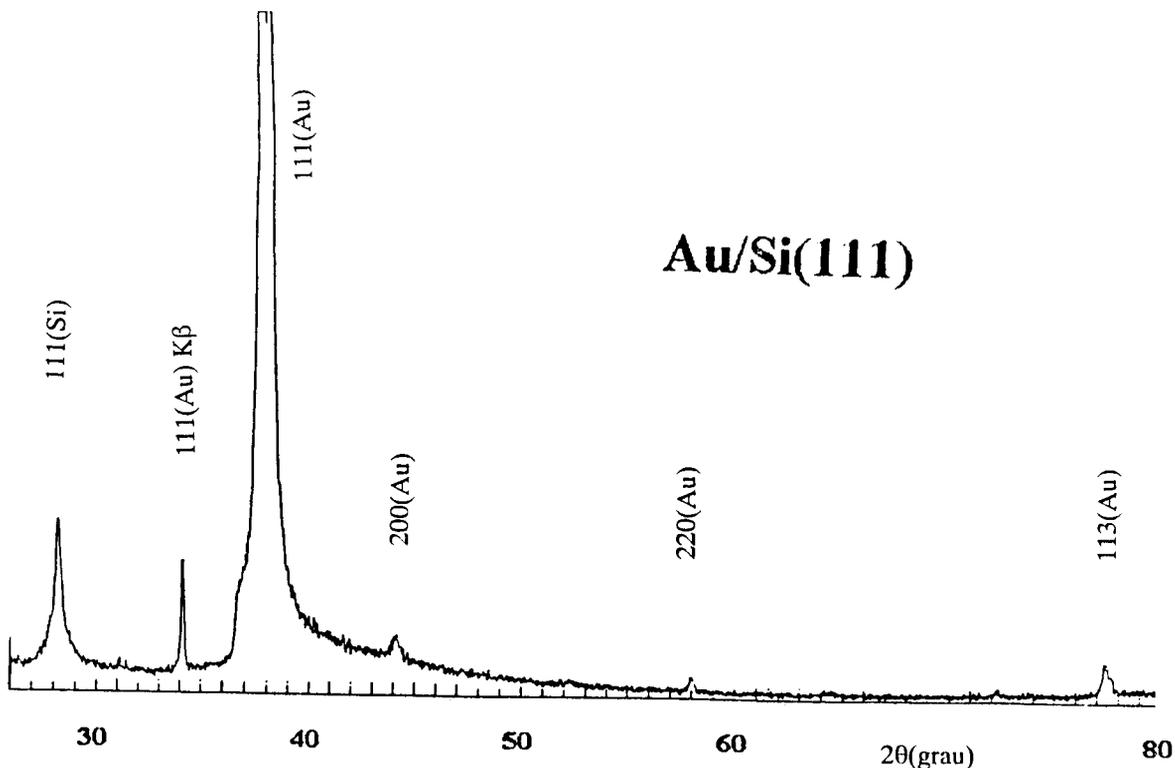
## 4.1. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Em continuação, apresentamos a análise dos resultados de algumas amostras com a finalidade de explorar as características mais importantes da técnica.

Dentre os sistemas estudados, foram selecionados três tipos de maior interesse que são: 1) camadas finas que possuem textura em função da profundidade, 2) camadas finas policristalinas crescidas sobre substrato monocristalino e 3) filmes epitaxiais. As amostras que contêm tais sistemas estão descritas abaixo nos três itens que seguem.

### a) *Camadas finas de Au policristalino sobre Si monocristalino:*

Camadas finas de ouro foram evaporadas sobre substrato de Si monocristalino cortado na direção 111. Essas amostras foram confeccionadas no próprio laboratório em uma evaporadora Hitachi modelo HUS-4GB. As espessuras são de aproximadamente  $1\mu\text{m}$ . Os resultados das medidas de difração de raios-X com a geometria  $\theta$ - $2\theta$  revelaram que se tratava de filmes policristalinos e procedemos, então a realizar medidas com o goniômetro de Guinier para obter dados comparativos das duas técnicas. Primeiramente mostramos o difratograma obtido com a geometria  $\theta$ - $2\theta$  (figura (17)).



**figura (17)**

*Au policristalino evaporado sobre substrato monocristalino de Si cortado na direção 111. Medida realizada com a geometria  $\theta$ - $2\theta$ , radiação  $K\alpha$  do Cobre selecionada com filtro de Ni.*

Na figura 17, podemos observar as quatro primeiras reflexões do filme de ouro além da reflexão 111 do substrato de Si. A reflexão 111 do ouro, sendo muito intensa, aparece acompanhada da reflexão correspondente à linha  $K\beta$  da radiação de cobre. Nota-se uma forte orientação preferencial do filme na direção 111. Este fato poderia ser atribuído à influência do substrato de Si que foi cortado nessa direção.

Foram feitas medidas com o goniômetro de Guinier para estudar essa orientação preferencial. Para isso usamos as reflexões 111 e 200 do Au cuja relação de intensidades reportada nos arquivos JCPDS é 100:52, uma boa relação para mostrar o efeito de orientação preferencial. Os ângulos de incidência usados na montagem foram  $\alpha=8^\circ$ ,  $7^\circ$ ,  $6^\circ$  e  $5^\circ$ . A figura (18) mostra os resultados das medidas.

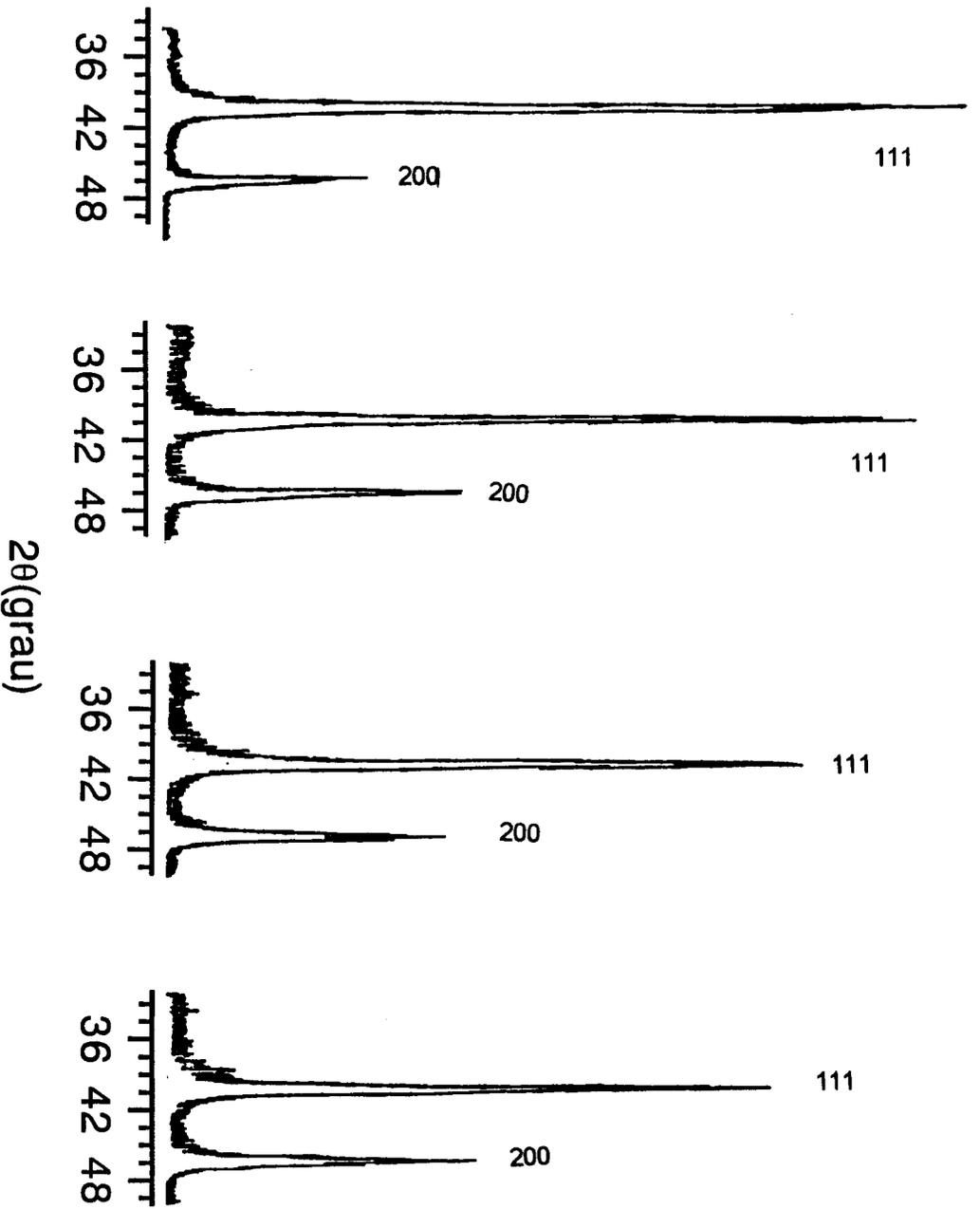
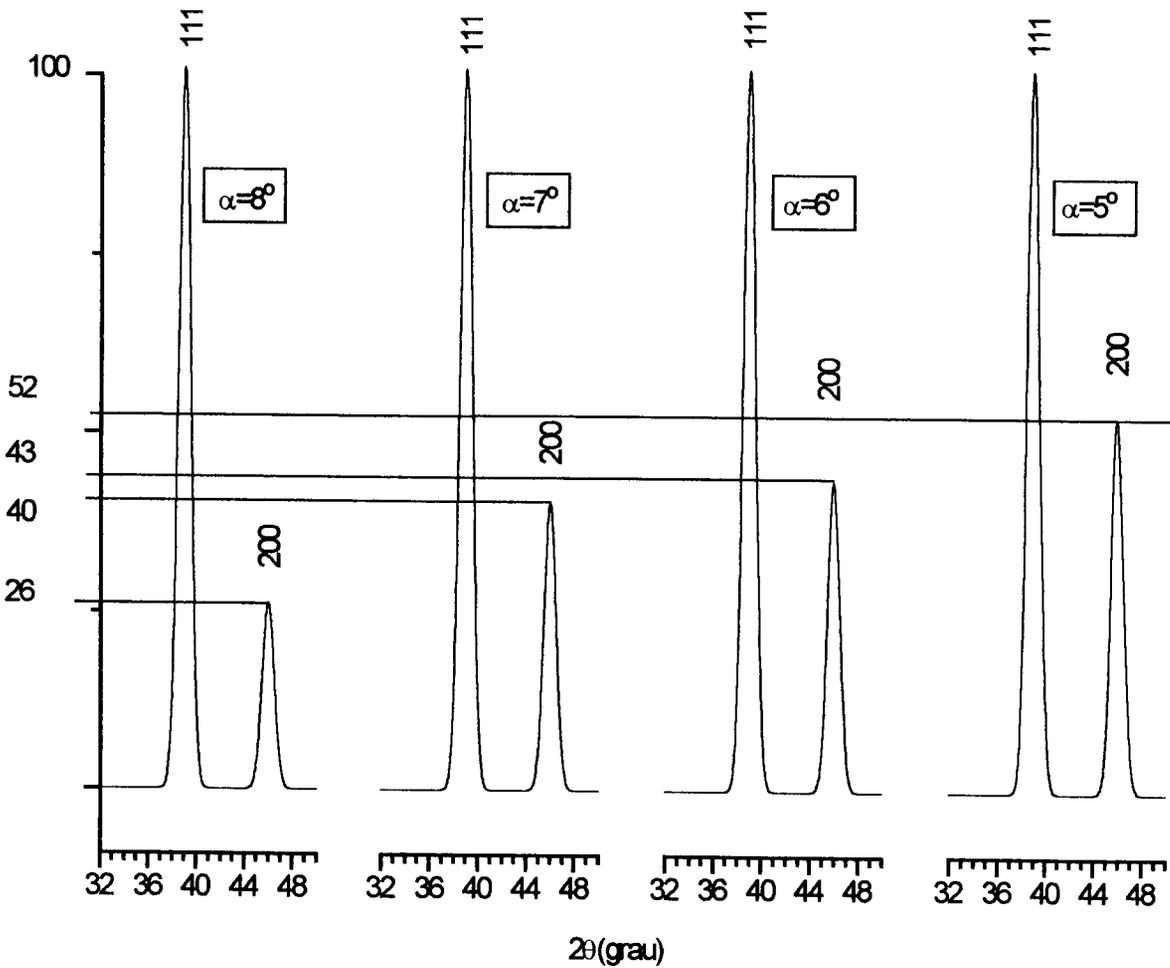


figura (18)

Au policristalino sobre Si monocristalino. Medida realizada com goniômetro de Guinier, radiação  $K\alpha_1$  do Cobre selecionada com monocromador tipo Johansson-Guiniér. V. 1b. representação esquemática figura 19.



*figura (19)*  
*Representação esquemática dos difratogramas da figura 18*  
*por gaussianas de mesma altura, largura e posição das reflexões*  
*observadas no experimento.*

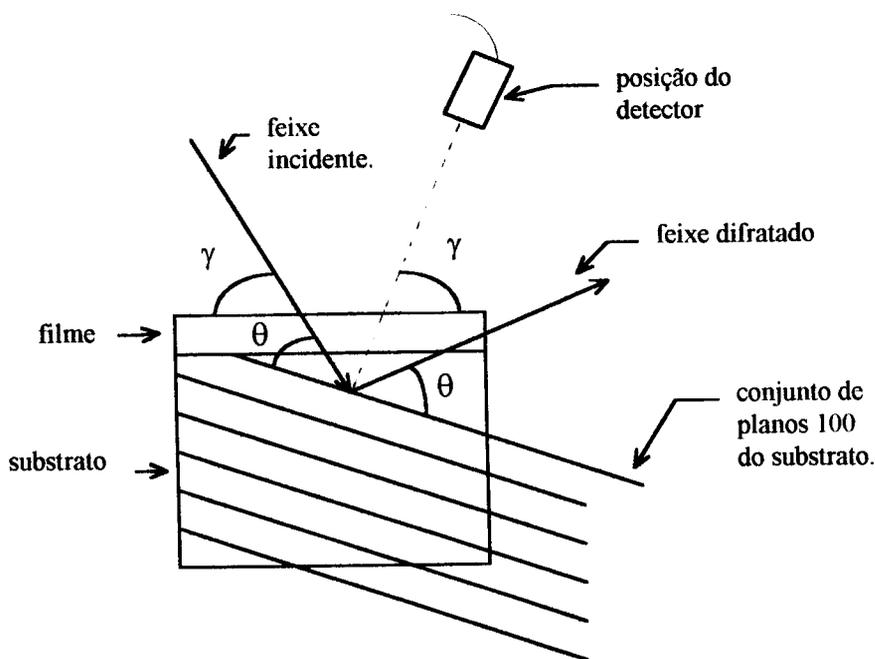
Apesar de parecer apresentar também uma orientação preferencial na direção 111, é possível verificar que essa orientação não é uniforme, mas é mais evidenciada para valores maiores de  $\alpha$ , ou seja, nas regiões próximas à interface, ao passo que nas regiões mais superficiais, investigadas com um valor de  $\alpha$  em torno de  $5^\circ$ , encontramos uma relação entre os dois picos, 111 e 200, como em um material orientado aleatoriamente.

Concluimos, então, que essa amostra tem uma textura em função da profundidade na direção do eixo de crescimento. Isto foi revelado somente depois das medidas terem sido feitas com o goniômetro de Guinier.

b) *Camadas finas epitaxiais sobre substrato monocristalino:*

Neste caso, estudamos uma camada fina epitaxial de GaAs não dopado crescida sobre substrato de Silício monocristalino cortado na direção 100 com 4° de assimetria. A técnica utilizada no crescimento foi VCE, Vacuum Chemical Epitaxy<sup>15</sup>.

A análise dessa amostra com a geometria convencional  $\theta$ - $2\theta$  é muito importante porque permite caracterizar o grau de perfeição da epitaxia na direção do eixo de crescimento através das reflexões do filme. Nenhuma das reflexões do substrato pode ser registrada devido ao fato dele ser cortado assimetricamente. De acordo com o esquema da figura abaixo, com 4° de assimetria nenhum conjunto de planos da rede cristalina do substrato está paralelo à superfície da amostra, condição necessária para o registro das reflexões na geometria  $\theta$ - $2\theta$ :

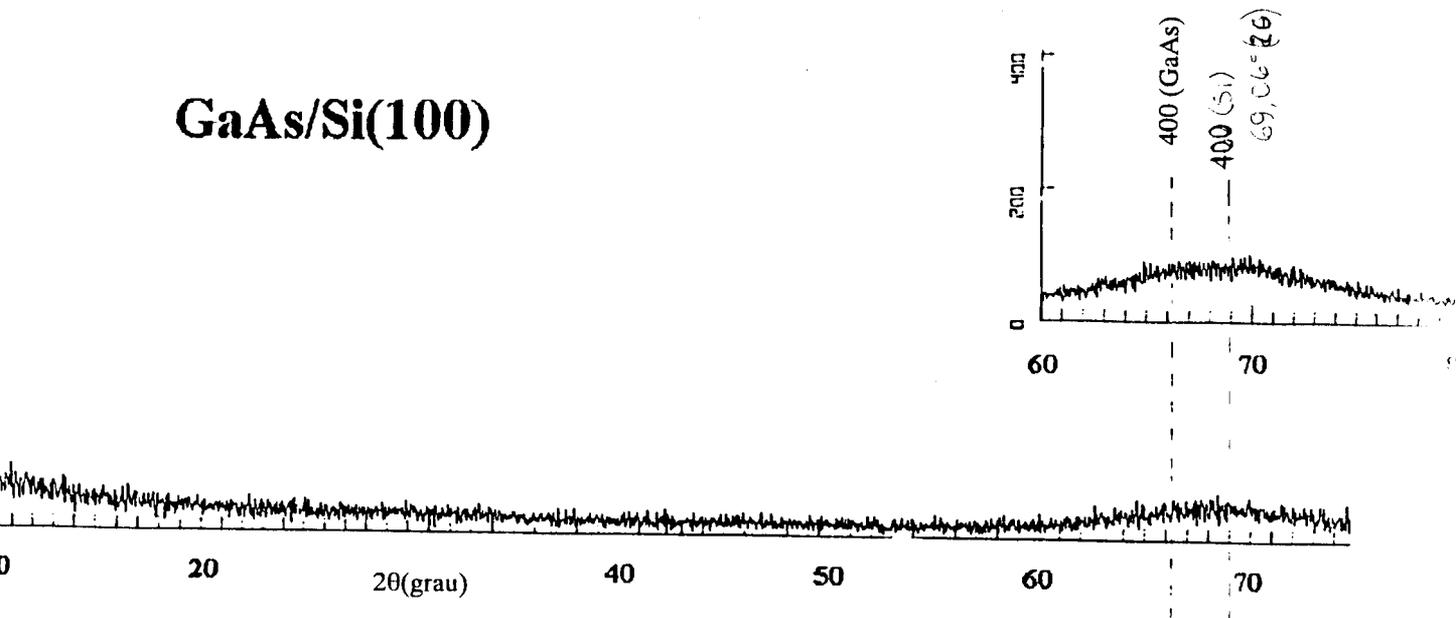


**figura (20)**

*Esquema da geometria  $\theta$ - $2\theta$  para uma amostra que possui corte assimétrico do substrato. Mesmo que o ângulo  $\theta$  satisfaça a condição de Bragg, a intensidade difratada não é registrada pelo detector.*

A figura (21) abaixo mostra o difratograma medido para essa amostra com a geometria  $\theta$ - $2\theta$ :

## GaAs/Si(100)

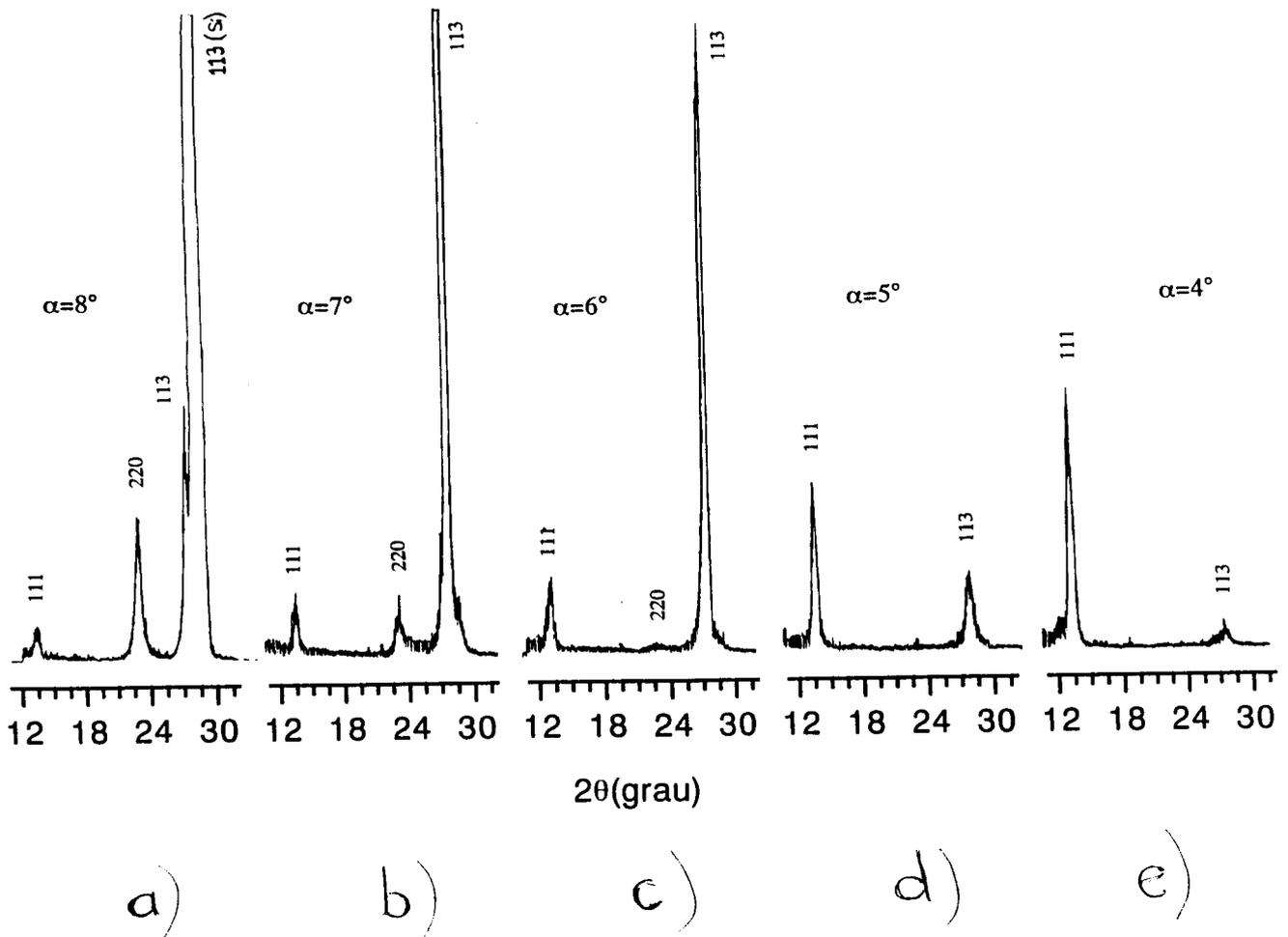


*figura (21)*

*GaAs crescido epitaxialmente sobre substrato monocristalino de Si cortado na direção 100 com  $4^\circ$  de assimetria. Detalhe expandido da banda larga na região da reflexão 400 do GaAs. Medida realizada com a geometria  $\theta$ - $2\theta$ , radiação  $K\alpha$  do Cobre selecionada com filtro de Ni.*

Podemos observar, a partir da figura (21), uma banda larga na região do pico 400 do GaAs, ou seja,  $2\theta=66,13^\circ$ . A ausência das outras reflexões mais intensas (111 em  $2\theta=27,33^\circ$ ; 220 em  $2\theta=45,39^\circ$ ; 311 em  $2\theta=53,80^\circ$ ) deve significar uma orientação preferencial dos grãos na direção 100, ou melhor, a perfeita epitaxia do filme nessa direção. Entretanto, como o filme é ultrafino ( $\approx 500\text{\AA}$ ) não podemos assegurar que a intensidade difratada por ele é suficiente para uma boa caracterização.

As medidas realizadas com o Goniômetro de Guinier e geometria assimétrica analisam outros planos que não aqueles paralelos à superfície da amostra. Esses conjuntos de planos, para a amostra estudada, dão origem às reflexões que vemos nos gráficos da figura (22).



**figura (22)**

*GaAs crescido epitaxialmente sobre substrato monocristalino de Si cortado na direção 100 com 4° de assimetria. Medida realizada com goniômetro de Guinier, radiação  $K\alpha_1$  do Cobre selecionada com monocromador tipo Johansson-Guinier*

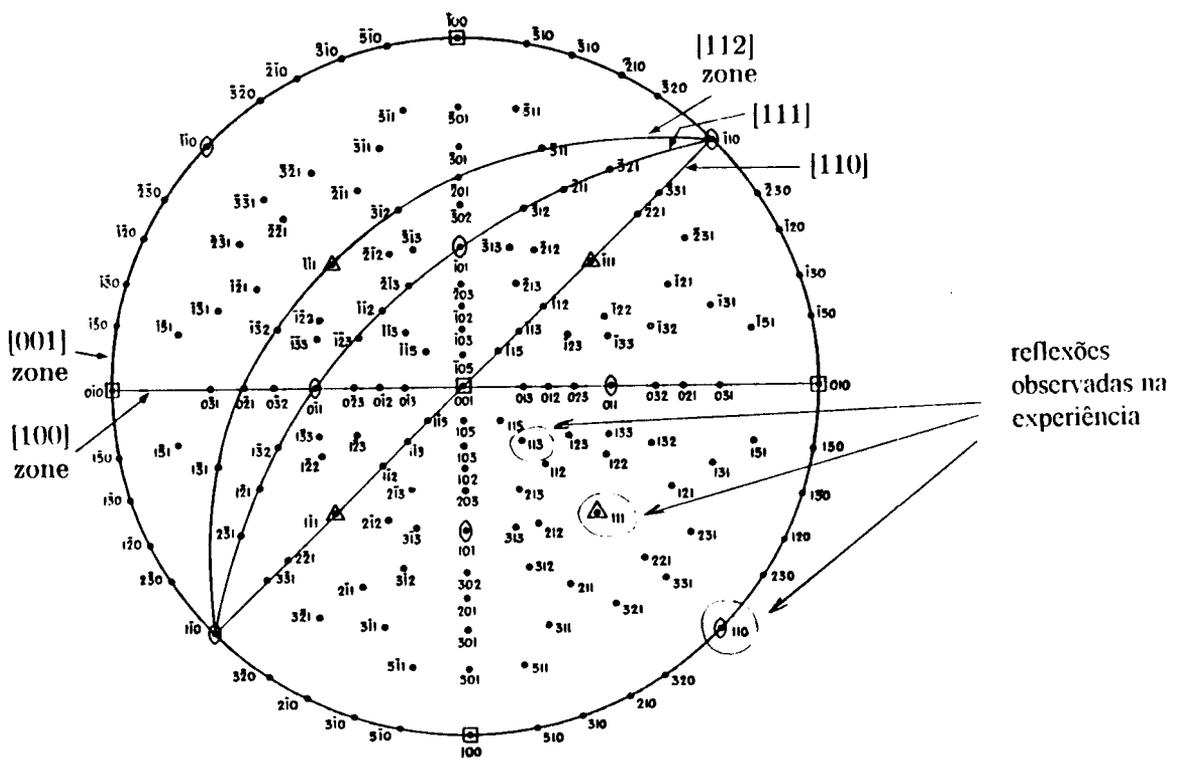
Várias reflexões aparecem para cada ângulo de incidência  $\alpha$ . Mas o mais interessante é que uma mesma reflexão hkl é registrada para diferentes valores de  $\alpha$ . Este fato contraria a relação de ângulo azimutal,

$$\varphi_{hkl} = \theta_{hkl} - \alpha \quad (37)$$

que diz que, **para um material monocristalino**, um conjunto de planos hkl formando um ângulo  $\varphi_{hkl}$  com a superfície da amostra, deve satisfazer a condição de Bragg em  $\theta_{hkl}$  para um único valor de  $\alpha$ .

Essa afirmação fica melhor evidenciada se estudamos os difratogramas a) e b) da figura (22). Aí se pode observar que a reflexão 113 do substrato monocristalino de Si que aparece em (22)a),  $\alpha=8^\circ$ , desaparece completamente em (22)b),  $\alpha=7^\circ$ , porque uma variação de  $1^\circ$  é suficiente para tornar inválida a condição 37.

Portanto, o fato das medidas apresentarem esse resultado para o filme de GaAs deve indicar alguma imperfeição na epitaxia. O filme não se comporta da mesma maneira que o substrato monocristalino. As reflexões registradas para um determinado ângulo de incidência  $\alpha$  não desaparecem imediatamente a medida que trocamos o valor de  $\alpha$ , mas vão sumindo dentro de um intervalo médio de  $4^\circ$  ou  $5^\circ$ . Isso poderia ser explicado como uma largura mosaico muito grande do filme nessas direções, sem precisar, então, abandonar a hipótese da formação epitaxial, já que as reflexões que aparecem na experiência pertencem todas a uma única zona cristalográfica, propriedade de cristal único, como vemos na figura (23).



**figura (23)** (Cullity, 2-37)

Projeção estereográfica de um cristal único cúbico orientado na direção 100. A zona cristalográfica estudada tem índices  $\perp 110$ .

Com esses resultados poderíamos concluir, então, que a amostra estudada possui boa qualidade de epitaxia na direção de crescimento, entretanto, uma certa desorientação nas outras direções.

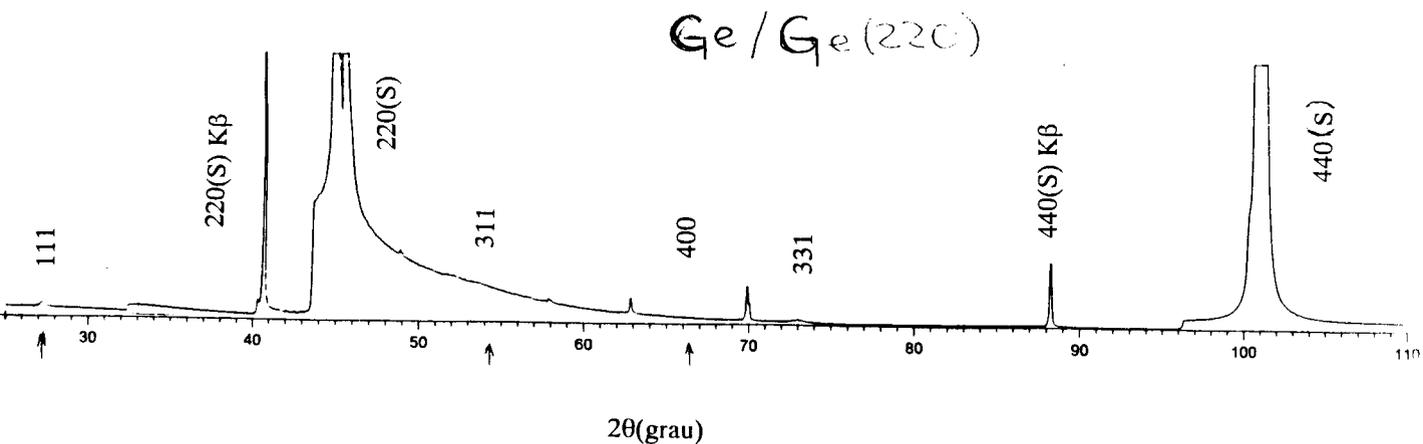
### c) Camadas finas de Ge nanocristalino sobre substrato de Ge monocristalino:

As amostras consistem de camadas finas ( $\approx 1\mu\text{m}$ ) de germânio nanocristalino crescidas por sputtering sobre substrato monocristalino de germânio cortado na direção 110. Estas amostras representam um problema interessante porque já foram objeto de estudo usando as técnicas de espectroscopia Raman e difração de raios-X<sup>16</sup>. O tamanho de grão cristalino foi determinado por ambas as técnicas através da análise do perfil de linha. Os resultados obtidos indicaram que a forma dos grãos cristalinos é a principal responsável pelas diferenças que aparecem para os tamanhos de grãos calculados através do ajuste do perfil de linha Raman, já que neste caso se faz a suposição de grãos esféricos<sup>17</sup>. A difração de raios-X mostrou, de maneira

clara, a assimetria dos grãos. Entretanto, um detalhe que não foi investigado anteriormente, é a espessura da camada analisada com cada técnica. A diferença nos resultados entre uma técnica e outra poderia ter sua principal raiz neste aspecto.

Portanto, o estudo feito com o goniômetro de Guinier pretendeu adicionar nova informação aos resultados já obtidos no caso destes filmes policristalinos.

Os resultados das medidas realizadas com difração de raios-X com a geometria  $\theta$ - $2\theta$  e com o Goniômetro de Guinier são mostrados nas figuras (24) e (25) respectivamente.



**figura (24)**

*filme nanocristalino de germânio crescido sobre substrato monocristalino de germânio.  
Geometria  $\theta$ - $2\theta$ .*

A figura (24) mostra várias reflexões do filme de germânio policristalino. As reflexões 220 e 440 do substrato de germânio monocristalino têm uma intensidade muito grande que, além de se superpor às reflexões

correspondentes do filme, atrapalham o delineamento dos outros picos. A figura (25), abaixo, mostra claramente uma das vantagens do Goniômetro de Guinier que é suprimir totalmente as reflexões do substrato monocristalino.

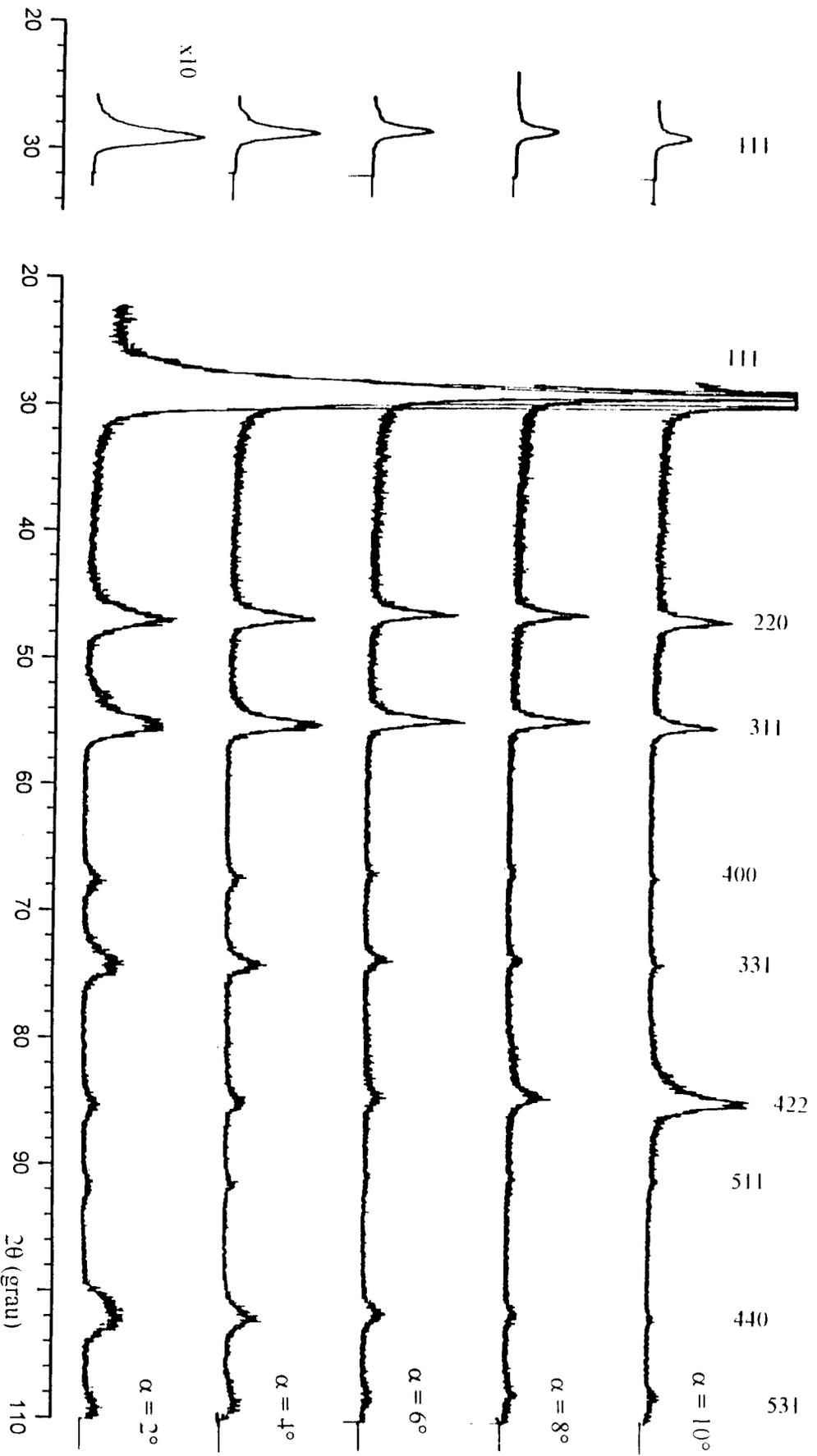
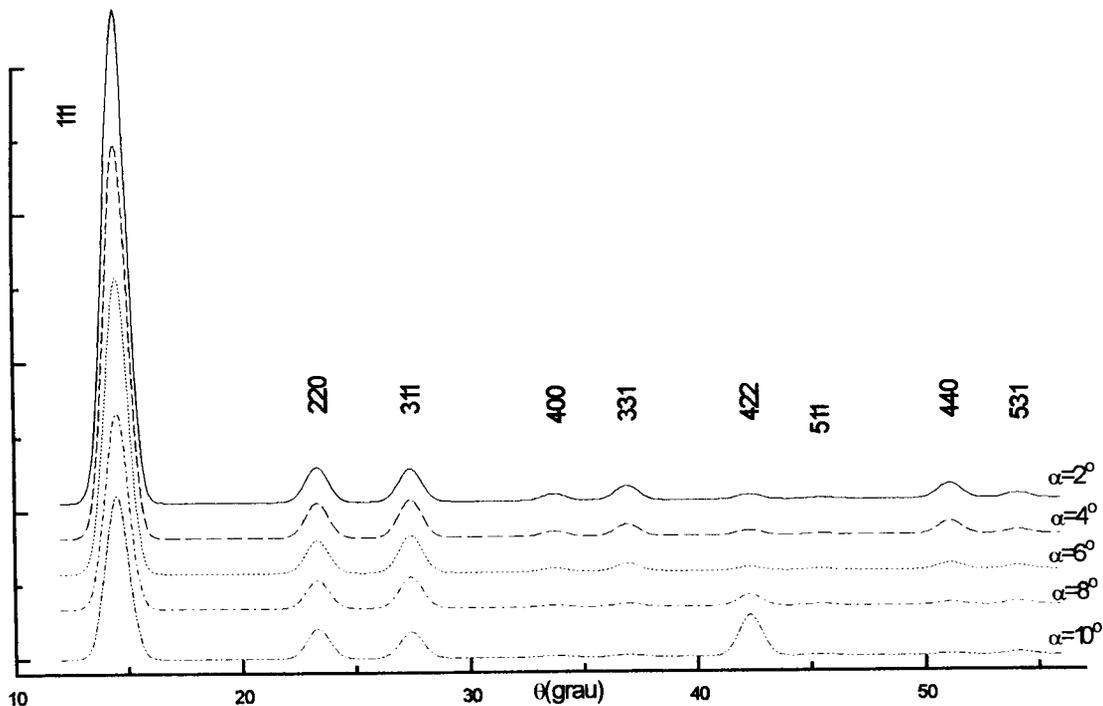


figura (25)

filme nanocristalino de germânio crescido sobre substrato monocristalino de germânio. Goniômetro de Guinier. 1.ª. representação esquemática figura 26



*figura (26)*

*Representação esquemática dos difratogramas da figura 25 por gaussianas de mesma altura, largura e posição das reflexões observadas no experimento.*

A análise das reflexões com a técnica de Guinier permitiu verificar que existe uma textura em função da profundidade. Isso pode ser visto pela diferença nas intensidades relativas entre os difratogramas medidos com diferentes ângulos de incidência ( $\alpha=2^\circ, 4^\circ, 6^\circ, 8^\circ$  e  $10^\circ$ ). Vemos também que as regiões próximas à superfície (valores menores de  $\alpha$ ) são bastante orientadas na direção 111. A intensidade relativa para essa reflexão é maior quando comparada com as intensidades relativas calculadas para um material orientado aleatoriamente.

A orientação preferencial de um material não tem um vínculo direto com o tamanho ou a forma dos grãos. Mas é razoável pensar que a possibilidade de obter uma orientação preferencial com grãos esféricos é menor. Portanto a suposição de grãos esféricos seria menos provável nos casos de um filme com orientação preferencial.

A figura (26) mostra que a intensidade das reflexões a uma profundidade maior ( $\alpha=10^\circ$ ), tende a uma orientação aleatória. Portanto, somente próximo à interface é que os grãos poderiam ser considerados esféricos. Com dados da referência<sup>18</sup> abaixo, podemos calcular aproximadamente o comprimento de penetração do Raman para essa amostra

de Ge. Este valor não ultrapassa 200 Å para as medidas feitas com a linha  $\lambda=5.145,36$  Å de um laser de argônio operando com  $\approx 200$  mW de potência. Então, constatamos que a região próxima à interface é justamente a região cega para a espectroscopia Raman com tais condições experimentais.

As medidas com baixo ângulo de incidência vêm, então, reforçar as conclusões da referência 16: medidos os tamanhos de grão em diferentes direções através da difração de raios-X e verificada uma forma aproximadamente esférica para os cristalitos, certamente os resultados de Raman iriam concordar com os de Raios-X.

Nosso estudo verificou que, por causa da orientação preferencial nas regiões próximas à superfície, não seria razoável fazer a suposição de grãos esféricos para as amostras de Ge policristalino estudadas. Somente nas regiões próximas à interface poderíamos sugerir tal aproximação, entretanto o comprimento de penetração da radiação utilizada nas experiências de Raman descritas não permitiria a caracterização dessas regiões.

### CONCLUSÕES

Um objetivo importante deste trabalho de tese foi a implementação da técnica de difração de raios-X por reflexão assimétrica com baixo ângulo de incidência no Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-X através da utilização do goniômetro focalizante de Guinier.

Foi estudada a potencialidade desta técnica na caracterização estrutural de filmes finos e ultrafinos. Para tanto, foram realizadas experiências com filmes policristalinos e epitaxiais sobre substratos monocristalinos.

#### FILMES POLICRISTALINOS DE Ge:

—Os resultados com o método de Difração de Raios-X com Baixo Ângulo de Incidência em filmes policristalinos de Ge/Ge (110) confirmaram a presença de uma orientação preferencial na direção (111) (de acordo com resultados de Difração de Raios-X com geometria  $\theta$ - $2\theta$ ) e mostraram a variação da textura em função da profundidade da camada, informação que não se pode obter por outros métodos não destrutivos.

—Com esses resultados foi possível concluir que as discrepâncias entre os métodos de Espectroscopia Raman e Difração de Raios-X ( $\theta$ - $2\theta$ ) observadas num estudo anterior<sup>16</sup>, se devia essencialmente à variação de textura em função da profundidade, ou seja, as regiões mais superficiais medidas pela Espectroscopia Raman tinham características estruturais diferentes de regiões mais profundas analisadas pela Difração de Raios-X ( $\theta$ - $2\theta$ ), dado que a região de análise do primeiro método é bem mais superficial ( $\approx 200\text{\AA}$ ).

#### FILMES EPITAXIAIS DE GaAs:

—Filmes epitaxiais de GaAs crescidos sobre substrato de Si (111) foram estudados em função do ângulo azimutal com o objetivo de se obter uma descrição da epitaxia para orientações diferentes da normal à superfície dos filmes.

—As propriedades intrínsecas da geometria de reflexão assimétrica do método utilizado neste trabalho revelaram resultados inéditos sobre as características estruturais da amostra estudada medidas em função do ângulo azimutal.

—Foi possível comprovar a capacidade de subtração de reflexões do substrato monocristalino bem como uma maneira alternativa de análise da mosaicidade em filmes epitaxiais.

GERAL:

—Concluimos, então, que uma completa caracterização estrutural de filmes finos deve incluir estudos em função do *ângulo azimutal* e da *profundidade*. O método apresentado nesta dissertação tem como propriedade o controle efetivo tanto do ângulo azimutal quanto da profundidade através do variação do ângulo de incidência.

—O primeiro caso é aplicado especificamente para a caracterização de filmes epitaxiais proporcionando uma perfeita descrição da estrutura monocristalina do filme em direções não usuais.

—O segundo caso é aplicado aos filmes finos policristalinos para a caracterização de textura (orientação preferencial), cristalinidade, tamanho de grão, stress, etc., em função da profundidade. A análise pode ser realizada para controle dessas características na direção de crescimento.

\* \* \*

# APÊNDICE

## Tabela 1

Crystal	Reflection	Spacing in Å	Properties of reflection		Properties of crystal			Special uses
			Peak intensity	Breadth	Crystal imperfection	Stability	Mechanical properties	
$\beta$ alumina	0002 0004	11.24 5.62	Weak Weak-medium	Moderate	Great	Perfect	Hard, brittle	For long wavelengths, but usable crystals hard to obtain.
Mica	001 004	10.1 2.53	Weak	Small	Negligible for selected specimens	Fair	Flexible, easily cleaved	For point-focusing devices; exhibits irradiation effects.
Gypsum	020	7.60	Medium-strong	Very small	Good specimens hard to find	Poor	Soft, flexible	For small-angle scattering; focusing long wavelengths.
Pentaerythritol	002	4.40	Very strong	Moderate	Great	Poor	Soft, easily deformed	General purposes; exhibits irradiation effects.
Quartz	1011	3.35	Weak-medium	Very small	Negligible	Perfect	Can be elastically bent	For small-angle scattering; focusing.
Potassium bromide	200	3.29	Medium-strong	Moderate	Negligible	Slightly deliquescent	—	
Fluorite	111 220	3.16 1.94	Medium-strong Very strong	Moderate	Small	Perfect	Moderately hard	For eliminating harmonics; general purposes; short wavelengths.
Urea nitrate	002	3.14	Strong	Very large	Very great	Very poor	Very easily deformed	For large specimens; soon decays.
Calcite	200	3.04	Medium	Small	Negligible	Perfect	Moderately soft	For small-angle scattering; isolation of $\alpha_1$ or $\alpha_2$ .
Rock salt	200	2.82	Medium-strong	Large	Great	Slightly deliquescent	Can be plastically bent in warm supersaturated saline	For focusing.
Aluminium	111	2.33	Very strong	Moderate to large	—	Good	Soft, can be seeded and grown to shape, then plastically shaped at room temperature	For focusing; diffuse scattering.
Diamond	111	2.05	Weak	Very small	Negligible	Perfect	Very hard	For eliminating harmonics.
Lithium fluoride	200	2.01	Very strong	Small-moderate	Negligible	Perfect	Hard, can be plastically bent at high temperature	For focusing; diffuse scattering; general purposes.

*tabela (1) (Crystallography International Tables III, 2.3.3)  
 Comparação de parâmetros físicos de vários cristais.  
 Para Ge e Si como cristais monocromadores, ver referência 19.*

## FIGURAS

---

### Citações de:

- Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, (1978)  
Huber Appl. Note 1.00 (1989)  
Huber Manual Guinier System 611, 615, 621, 624.  
Huber Manual Thin Film Guinier Camera 651,653.  
Johansson, T., *Z. Phys.*, **82** (1933) 507

### REFERÊNCIAS

---

- <sup>1</sup> Bragg and Bragg, *Introduction to X-Ray Diffraction*  
<sup>2</sup> Seemann, H., *Ann. Phys. [Leipzig]*, **59** (1919) 455  
<sup>3</sup> Bohlin, H., *Ann. Phys. [Leipzig]*, **61** (1920) 421  
<sup>4</sup> Johann, H. H., *Z. Phys.*, **69** (1931) 185  
<sup>5</sup> Cauchois, Y., *C. R. Acad. Sci. [Paris]*, **194**, (1932a) 362 e 1479 e tb **195** (1932c) 228;  
*J. Phys Radium*, **3** (1932b) 320 e tb **4** (1933) 61;  
*Ann. Phys. [Paris]*, **1** (1934) 215.  
<sup>6</sup> Johansson, T., *Z. Phys.*, **82** (1933) 507  
<sup>7</sup> Guinier, A., *Ann. Phys. [Paris]*, **12** (1939) 161  
<sup>8</sup> Weiner, K. L., *Z. Krist.*, **123** (1966) 315  
<sup>9</sup> Zevin, *Powder Diffraction*, **3** (1988) 25  
<sup>10</sup> Cong, *Thin Solid Film*, **213** (1992) 13  
<sup>11</sup> *Crystallography International Tables*, **III**,83  
<sup>12</sup> Caciuffo, R. et al., *Monochromator for X-Ray Sincrotron Radiation*, (1989)13  
<sup>13</sup> Tabela 1, apêndice  
<sup>14</sup> Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, (1978) 292  
<sup>15</sup> Cotta, M. A. et al, *J. Appl. Phys.*, **69**(2) (1991) 732-735  
<sup>16</sup> Santos, D. R. dos, Tese de Mestrado, IFGW, Universidade Estadual de Campinas (1992)  
<sup>17</sup> Richter, H. et al, *Solid State Commun.*, **39** (1981) 625  
<sup>18</sup> Aspnes, D. E., *Physical Review B*, **27** (2)(1983) 985-1009  
<sup>19</sup> Maloof, S. R. , *The Review of Scientific Instruments*, **27**(3) (1956) 146

## **BIBLIOGRAFIA ADICIONAL:**

---

### **SOBRE CÂMARAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X:**

- Hofmann and Jagodzinski, *Z. Metallkde.*, **46**(9) (1955) 601  
Korekawa, Weiner and Wolf, *Z. Kristallographie*, **125** (1967) 226  
Mack and Parrish, *Acta Cryst.*, **23** (1967) 700  
Wolf, *Acta Cryst.*, **1** (1967) 207

### **SOBRE MONOCROMADORES:**

- Barraud, *J. C. R. Acad. Sci. Instr.*, **214** (1942) 795  
Deslattes, *Nuclear Instruments and Methods*, **172** (1980) 201  
DuMond and Kirkpatrick, *Phys. Rev.*, **33**(5) (1929) 643  
Freund, *Nuclear Instruments and Methods*, **216** (1983) 269  
Freund, *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. A*, **266** (1988) 461  
Malgrange, *Acta Phys. Polonica A*, **82** (1992) 13  
Matsushita and Hashizume, *X-Ray Monocromators*,

### **SOBRE TÉCNICAS DE MEDIDAS COM FILMES FINOS:**

- Araki, *The Rigaku Journal*, **8**(1) (1991) 29  
Brussel and De Hosson, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(12) (1994) 1585  
Segmüller, *Thin Solid Films*, **154** (1987) 33