

VANESSA ISABEL TARDILLO SUAREZ

**ESTUDO DE PERFIS EM PROFUNDIDADE DE DOPANTES
MAGNÉTICOS EM ÓXIDOS SEMICONDUTORES USANDO
TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE RAIOS X SOB INCIDÊNCIA
RASANTE**

Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências
do Programa de Pós-Graduação em Física
para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

T183e
2016 Tardillo Suárez, Vanessa Isabel, 1985-
Estudo de perfis em profundidade de dopantes magnéticos
em óxidos semicondutores por técnicas espectroscópicas de raio
x sob incidência rasante / Vanessa Isabel Tardillo Suárez. –
Viçosa, MG, 2016.
xv, 97f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Carlos Alberto Perez.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.88-97.

1. Ferromagnetismo. 2. Filmes finos - Propriedades físicas.
3. Óxido de estanho. 4. Semicondutores.
5. Materiais magnéticos. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Física. Programa de Pós-graduação em Física.
II. Título.

CDD 22. ed. 538

VANESA ISABEL TARDILLO SUAREZ

**ESTUDO DE PERFIS EM PROFUNDIDADE DE DOPANTES MAGNÉTICOS EM
ÓXIDOS SEMICONDUTORES USANDO TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS
DE RAIOS X SOB INCIDÊNCIA RASANTE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 31 de março de 2016.



Sukarno Olavo Ferreira
(Coorientador)



Maximiliano Luís Munford



Gustavo de Medeiros Azevedo



Rogério Magalhães Paniago



Carlos Alberto Perez
(Orientador)

À minha mãe Blanca Suárez, porque sem ela eu não teria conseguido. Obrigada mãe, essa vitória é sua!

Agradecimentos

Primeiro e sobre todas as coisas, quero agradecer a Deus, por ser a minha guia em todos os momentos da minha vida. A minha mãe, por ser a responsável de eu estar aqui, por ter me encorajado a sair do meu país natal, o Peru, à procura de um futuro melhor, por me dar todo o carinho e amor, por ser essa guerreira, mulher forte que me ensinou e mostrou todas as coisas boas dessa vida. A minha família, começando pelo meu irmão Andrés, por ter me ajudado a entrar na faculdade, sem sua ajuda eu não teria conseguido. Aos meus padrinhos Agueda e José, por estarem sempre presentes nos momentos que eu precisei desde criança e por me ajudarem a ser uma melhor pessoa. Aos amigos e o restante da família que deixei no Peru, por sempre torcer e acreditar em mim, por me ouvir nos momentos de solidão e de tristeza, por me dar o suporte nos momentos que eu precisei e não me deixarem desistir jamais. Quero agradecer também aos amigos que fiz durante estes 4 anos de doutorado. Aos amigos que fiz em Viçosa: os peruanos, por me fizeram sentir mais perto do meu querido Peru, aos colegas de sala especialmente ao Fabiano, Angélica, Raniela, Bruno e o companheiro, obrigada pelo carinho e a amizade. Um agradecimento aos professores da UFV, em especial ao Sukarno, pela co-orientação, pelas discussões sobre semicondutores e pela sugestão de vir desenvolver a tese de doutorado no LNLS. Aos colegas de Campinas: Ana, Glauco, Carlos, Jackson e Lívia, meu muito obrigado pela amizade e a parceria. Um agradecimento especial a minha cara amiga Ximena, por ser a pessoa especial, preocupada e alegre que é, pelos cafezinhos depois do almoço, especialmente quando eles eram colombianos, gracias Xime! Ao pessoal do laboratório GPOMS da Unicamp, por me permitir fazer as medidas de SQUID e VSM. Ao pessoal do LCS do LNNano, em especial ao Evandro e o Carlos, obrigada pelas medidas de AFM e pela amizade, claro. Meu muito obrigado ao pessoal do LMF do LNNano, especialmente ao Angelo Gobbi, pela ajuda e orientação no crescimento dos filmes por Sputtering. Gostaria de agradecer também à Cristiane Aparecida da Silva do LMN do LNNano pelos ensinamentos respeito à técnica de XPS. Obrigada aos pesquisadores do LNLS: Júlio Criginski, Flávio Vicentin e ao Márcio Soares, por me deixarem roubar um pouquinho do tempo deles para fazer medidas nas linhas de luz. Entre eles, um agradecimento especial ao Santiago Figueiroa, pela paciência, a amizade e a ajuda na medida e análise dos dados de absorção de raios X. Agradeço também ao Eduardo Miqueles e ao Hugo Slepicka, por me ajudarem no desenvolvimento do programa de simulação ANDEN. Meu muito obrigado à Dra. Claudia Torres da Universidad de la Plata em Argentina, pelo suporte no que diz respeito ao desenvolvimento das minhas amostras. Gostaria de agradecer especialmente

ao Carlos Alberto Pérez, meu orientador, pelos ensinamentos, pelas horas extras em que ele teve que ficar no laboratório até altas horas da noite para me ajudar fazer as medidas, pela paciência e pela amizade. Agradeço também ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelo uso das suas instalações para desenvolver a minha pesquisa de doutorado: o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e o Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). Meu agradecimento à CAPES, pela bolsa de estudo para desenvolver meu doutorado. Finalmente, mas não menos importante, meu muitíssimo obrigado ao meu parceiro, esposo e meu melhor amigo, Saimon Filipe, por estar ao meu lado nos momentos de desespero, por cuidar de mim quando estava doente, por me fazer comidinha e paparicar quando chegava em casa tarde do laboratório, por me encorajar a seguir em frente e por me aguentar quando descarregava meu cansaço nele. Muito obrigado a todos os que esqueci de mencionar nesta folha, precisaria de um milhão delas para agradecer pelo apoio e carinho de cada um de vocês, muito obrigada mesmo! Muchas gracias!

Sumário

Abreviações	viii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Resumo	xiv
Abstract	xv
1 Introdução Geral	1
2 Fundamentos de Fluorescência de Raios X (XRF)	3
2.1 Introdução	3
2.2 Origem e produção dos raios X	5
2.2.1 Tubo de raios X	5
2.2.2 Radiação síncrotron	5
2.3 Fluorescência de Raios X (XRF)	7
2.3.1 Atenuação de Raios X	9
2.3.1.1 Absorção Fotoelétrica	10
2.3.1.2 Espalhamento de Raios X	10
2.3.2 Refração dos Raios X	11
2.3.3 Efeitos de Reforço	13
2.4 Fluorescência de Raios X para filmes multicamadas	13
2.4.1 Aproximação desenvolvida para o calculo das amplitudes a_j e b_j baseado no formalismo matricial	16
2.4.2 Rugosidade	18
2.4.3 Fator Geométrico	19
3 Semicondutores Magnéticos Diluídos	20
3.1 Introdução	20
3.2 Semicondutores Magnéticos Diluídos	22

3.2.1	Ferromagnetismo a temperatura ambiente (RTFM) de Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS)	22
3.2.1.1	Modelo de troca de centro F (FCE)	23
3.2.1.2	Ferromagnetismo produzido por Polarons Magnéticos Ligados	24
4	Atividade Experimental	26
4.1	Preparo de amostras	26
4.1.1	Substratos	27
4.1.2	Deposição de Filmes por Sputtering	27
4.2	Técnicas Experimentais de Caracterização	30
4.2.1	Caracterização Magnética	30
4.2.2	Microscopia de Força Atômica (AFM)	31
4.2.3	Técnicas Espectroscópicas baseadas em Radiação Síncrotron	32
4.2.3.1	Fluorescência de Raios X em condições de incidência rasante (GI-XRF)	32
4.2.3.2	Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (XAFS)	34
4.2.3.3	Difração de Raios X (XRD)	38
5	Resultados e Discussões	41
5.1	Ferromagnetismo em filmes finos de SnO ₂ dopados com cobalto	41
5.2	Microscopia de Força Atômica	43
5.3	Calculo do perfil de concentração usando GI-XRF	44
5.3.1	Desenvolvimento de um programa de simulação para o estudo de filmes multicamadas usando GI-XRF	44
5.3.1.1	O programa	46
5.3.1.2	Interface Gráfica de Usuário (GUI)	47
5.3.1.3	Verificação do programa	48
5.3.2	Filmes crescidos por Sputtering	50
5.3.3	Filmes crescidos por PLD	51
5.4	Espectroscopia de Absorção de Raios X próximo da borda em condições de incidência rasante (GI-XANES)	52
5.5	Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida (EXAFS)	54
5.6	Difração de Raios X	58
6	Conclusões Gerais	63
6.1	Conclusões	63
6.2	Perspectivas	65
6.2.1	Processo de Optimização do Programa de Simulação de GI-XRF	65
6.2.2	Caracterizações Magnéticas Complementares	66
6.3	Considerações Finais	67

A	Algoritmo para o Cálculo da Fluorescência e Refletividade de Raios X	68
A.1	Fluorescência de raios X sob condições de incidência rasante	68
A.2	Refletividade de raios X	74
B	Notação IUPAC e Siegbahn das Linhas de Fluorescência de Raios X	76
C	Artigos produto da tese de doutorado	77
	Referências Bibliográficas	88

Abreviações

LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
UFV	Universidade Federal de Viçosa
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
LCS	Laboratório de Ciência de Superfícies
LMF	Laboratório de Micro Fabricação
LMN	Laboratório de Materiais Nanoestruturados
GPOMS	Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento do PE ssual de nível S uperior
GIXRF	Grazing Incidence X Ray Fluorescence
TXRF	Total Reflection X-ray Fluorescence
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRR	X Ray Reflectivity
XAS	X Ray Absorption
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
XMCD	X-ray Magnetic Circular Dichroism
AFM	Atomic Force Microscopy
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
VSM	Vibrating Sample Magnetometer

Lista de Símbolos

Z	numero atômico	
P	vetor de impedância	
n	índice de refração complexo	
H_L	matriz lower de Heisenberg	
H_u	matriz upper de Heisenberg	
\vec{k}	vetor de onda	
k	número de onda	
E_0	energia de ligação	
λ	comprimento de onda	
ω	frequência angular	rads ⁻¹

Lista de Figuras

2.1	Arranjo experimental de um experimento convencional de XRF, onde o ângulo de incidência θ é geralmente 45°	4
2.2	Tubo de raios X do tipo Coolidge. Adaptado de [1].	5
2.3	Radiação Síncrotron é produzida de forma natural no universo como no exemplo da Nebulosa do Caranguejo. Adaptado de [2].	6
2.4	Representação esquemática do anel de armazenamento de um acelerador de partículas. Adaptado de [3].	7
2.5	Representação atômica de Niels Bohr.	8
2.6	Espectro de Fluorescência de raios X. Adaptado de [4].	9
2.7	Coefficiente de absorção de massa fotoelétrico total para o Chumbo em função da energia dos raios x	11
2.8	Um feixe de raios X incidindo desde o meio 1 é parcialmente transmitido no meio 2 e parcialmente refletido de volta ao meio 1.	13
2.9	Estrutura de uma amostra estratificada de N camadas onde a_j e b_j são as amplitudes do campo eletromagnético e n_j é o índice de refração complexo na j-ésima camada	14
2.10	Representação esquemática da geometria de um experimento de GI-XRF. Adaptado de [5].	19
3.1	(a) Representação de um Semicondutor Magnético e um (b) Semicondutor Magnético Diluído.	21
3.2	Esquematização do modelo de troca de centro F.	24
3.3	Representação de polarons magnéticos. Adaptado de [6]	25
4.1	Esquematização das amostras estudadas nesta tese.	27
4.2	(a) Configuração da câmara de sputtering onde os filmes são crescidos.(b) Sistema de sputtering RF/DC da empresa AJA International Inc. (Orion 8) localizado no LMF do LNNano, localizado em Campinas, Brasil.	29
4.3	Comportamento magnético de materiais (a) Superparamagnéticos, (b) Diamagnéticos e (c) Ferromagnéticos em função do campo aplicado (H). Para o ultimo caso, M_s é a magnetização de saturação, M_r é a magnetização remanente e H_c é o campo coercitivo.	30
4.4	Representação da configuração de um Microscópio de Força Atômica Convencional. Adaptado de [7].	31
4.5	Configuração da linha de luz XRF do LNLS. Adaptado de [8].	33
4.6	Arranjo experimental para GI-XRF	34

4.7	Espectro de absorção de (a) um átomo isolado de (b) do átomo de Co na estrutura do CoO. A representa o átomo de cobalto e B os átomos vizinhos na estrutura do CoO.	35
4.8	Regiões do espectro XAS	37
4.9	Arranjo experimental para GI-XANES	37
5.1	Medidas do momento magnético (M) em função do campo magnético (H).	42
5.2	Medidas do momento magnético (M) em função da temperatura (T) para os filmes de SnO ₂ dopados com (a) 5at% e (b) 10at% de Co.	42
5.3	Imagens de AFM de (a)10×10μm ² , (b) zoom de 1×1μm ² e (c) distribuição do tamanho de grão para o filme de SnO ₂ dopado com 5%at de Co	44
5.4	Imagens de AFM de (a)10×10μm ² , (b) zoom de 1×1μm ² e (c) distribuição do tamanho de grão para o filme de SnO ₂ dopado com 10%at de Co	45
5.5	Variação das curvas de fluorescência de raios X para o Co-Kα em função da variação da espessura (esquerda) e da rugosidade (direita).	46
5.6	(a) GI-XRF do As-KL3 (simulado e experimental) e (b) perfil em profundidade dos implantes de Arsênio. Adaptado de [9].	47
5.7	Estrutura do programa ANDEN	48
5.8	Interface gráfica do programa de simulação de Fluorescência de raios x sob incidência rasante, ANDEN	48
5.9	Dependência da intensidade fluorescente do Cr-Kα com o angulo para um filme de 20nm de Cr depositado sobre um substrato de Si medido a 12 KeV. As curvas simulada (linha) e experimental (circulo) são comparadas para obter os parâmetros fundamentais da amostra.	49
5.10	Comparação entre o programa de simulação para GI-XRF desenvolvido por (a) Boer e (b) o desenvolvido nesta tese.	50
5.11	Ajuste das curvas de GI-XRF do Co-K e Sn-L para os filmes de SnO ₂ depositados por sputtering usando uma concentração de (a) 5%at de Co e (b)10%at de Co.	51
5.12	Ajuste das curvas de GI-XRF do Co-K e Sn-L e Ti-K para os filmes de SnO ₂ depositados por PLD usando uma concentração de 10%at de Co e substrato de (a) STO e (b) LAO.	52
5.13	Medidas de GI-XANES ao redor da borda de absorção do Co para os filmes de SnO ₂ dopados com (a) 5%at Co e (b) 10%at, crescidos por sputtering e medidos com três ângulos de incidência diferentes.	53
5.14	(a)Estrutura da cassiterita, onde um átomo de Co substituiu um sitio do Sn na matriz de SnO ₂ . (b) Comparação da simulação do espectro de XANES para a borda K do Co na estrutura da cassiterita calculado usando o programa FEFF10, e os dados experimentais para os filmes de SnO ₂ dopados com 5%at de Co.	54
5.15	Espectro de absorção EXAFS dos filmes de SnO ₂ dopados com 5%at de Co	56
5.16	Espectro EXAFS $\chi(R)$ para o melhor ajuste.	58

5.17	Medidas de XRD do filme de SnO ₂ depositado sobre substrato de LAO, utilizando a técnica de sputtering, na configuração θ - 2θ	59
5.18	Medidas de XRD do filme de SnO ₂ depositado sobre substrato de LAO, utilizando a técnica de sputtering, onde a amostra se manteve a um ângulo fixo $\theta_{fixo} = 2^\circ$ (vermelho) e variando $\theta - 1$ (azul), enquanto o detector fez uma varredura em 2θ	60
5.19	Medidas de XRD do filme de SnO ₂ dopado com 5%at de Co depositado sobre substrato de LAO, utilizando a técnica de sputtering, medido na configuração θ - 2θ	61
5.20	Medidas de XRD do filme de SnO ₂ dopado com 10%at de Co depositado sobre substrato de LAO, utilizando a técnica de sputtering, medido na configuração θ - 2θ	62
6.1	Fluxograma do processo de otimização	66

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros Fundamentais de Fluorescência	17
2.2	Ângulos e pesos estatísticos para o calculo da integral angular da equação 2.22	18
4.1	Propriedades dos substratos LAO e STO usados na fabricação dos filmes finos. Informação proporcionada pela MTI Corporation [10]	28
4.2	Valores dos parâmetros da configuração geométrica do arranjo experimental para os experimentos de GI-XRF.	34
4.3	Gases nas câmaras de ionização.	37
4.4	Distancias entre planos cristalinos para diferentes sistemas cristalinos, onde a, b, c são os parâmetros de rede da célula unitária enquanto α, β e γ são os ângulos entre eles.	39
5.1	Valores encontrados a partir da simulação de um filme de 20nm de Cr.	49
5.2	Range de energia utilizado nas medidas de EXAFS.	55
5.3	Parâmetros obtidos a partir do ajuste do espectro EXAFS.	57
B.1	Notação das principais transições eletrônicas.	76

RESUMO

TARDILLO SUÁREZ, Vanessa Isabel, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2016. **Estudo de perfis em profundidade de dopantes magnéticos em óxidos semicondutores usando técnicas espectroscópicas de raio X sob incidência rasante.** Orientador: Carlos Alberto Pérez. Co-orientador: Sukarno Olavo Ferreira

Um dispositivo spintrônico é aquele onde o spin do elétron (usado no armazenamento da informação) e a carga do elétron (usada no processamento da informação) são manipulados ao mesmo tempo, de forma que o ferromagnetismo e as propriedades semicondutoras co-existem no mesmo material. Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS) são compostos de um semicondutor dopado com íons de metais de transição. Estes materiais são considerados bons candidatos para seu uso em dispositivos spintrônicos, devido a sua temperatura de Curie (T_c) acima da temperatura ambiente. Neste contexto, é imprescindível compreender como as propriedades físicas destes materiais variam com alguns parâmetros, tais como espessura e distribuição dos dopantes. Neste trabalho, filmes finos de SnO_2 dopados com cobalto foram crescidos sobre substratos de LaAlO_3 (LAO) e SrTiO_3 (STO) usando a técnica de sputtering DC/RF pelo método de co-evaporação e a técnica de Deposição assistida por Laser Pulsado (PLD). Medidas do comportamento magnético dos filmes foram feitas usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM). Os filmes foram estudados usando diferentes técnicas experimentais. Com a finalidade de estudar o perfil de concentração do dopante nestes filmes, a técnica de Fluorescência de Raios X em condições de incidência rasante (GI-XRF) foi utilizada bem como foi desenvolvido um programa de cálculo da curva teórica para obtenção de diversos perfis em profundidade dos elementos que compõem o filme. Outras técnicas de espectroscopia de raios X baseadas em luz síncrotron como Espectroscopia de Absorção de Raios X próximo da borda em condições de incidência rasante (GI-XANES) e Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida (EXAFS), foram utilizadas para estudar a estrutura local entorno do átomo dopante. Além disso, Microscopia de Força Atômica (AFM) e Difração de Raios X (XRD) foram utilizadas para caracterização morfológica da superfície bem como a estrutura de longo alcance dos filmes finos.

ABSTRACT

TARDILLO SUÁREZ, Vanessa Isabel, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, march of 2016. **Study of magnetic dopants depth profile in oxide-semiconductors using grazing incidence x-ray spectroscopic techniques.** Advisor: Carlos Alberto Pérez. Co-advisor: Sukarno Olavo Ferreira

An spintronic device is a device where the spin of the electron (used for storage information) and the charge of the electron (used for processing data) are manipulated at the same time, in order to ferromagnetism and semiconducting properties coexist in the same material. Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) are composed by a transition metal ion doped semiconductor. These materials are considered good candidates to be used as spintronic devices, due to their high Curie temperature (T_c) above room temperature. In this context, it is necessary to understand how physical properties of these materials depend on several parameters, such as thickness and dopant distribution. In this work, Co doped SnO_2 thin films were grown on LaAlO_3 (LAO) and SrTiO_3 (STO) substrates using sputtering DC/RF growing technique by co-evaporation method and Pulsed laser Deposition (PLD). Measurements of the magnetic behavior for these films were performed using a Vibrating Sample Magnetometer (VSM). These films were studied using different experimental techniques. In order to study depth concentration profile of the dopants, Grazing Incidence X-Ray Fluorescence (GI-XRF) analysis was used and a modeling program was developed in order to calculate the GI-XRF theoretical curve to obtain several depth profiles of the elements present in the films. Other synchrotron-based x-ray spectroscopic techniques such as Grazing Incidence X-ray Absorption Near Edge Structure (GI-XANES) and Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) were used to study the local structure around the dopant atom. Furthermore, Atomic Force Microscopy (AFM) and X-ray Diffraction (XRD) were used to characterize the topography of the surface as well as the long range structure of thin films.

Capítulo 1

Introdução Geral

Na atualidade, filmes finos são usados em inúmeras aplicações tecnológicas como revestimento ótico para componentes óticos, dispositivos de armazenamento de dados e administração de drogas. No último caso, um filme fino é usado para administrar drogas através da absorção na boca [11]. Filmes finos também são usados na produção de baterias como o caso das baterias de filmes finos de íons de lítio, onde a diferença com as baterias convencionais é que as primeiras são feitas de filmes tão finos que o tamanho final pode chegar a ser de apenas alguns poucos microns [12]. Filmes finos também são usados na produção de células solares [13], além de semicondutores. Do mesmo jeito a indústria de semicondutores também tem muitas aplicações, onde semicondutores podem ser usados em dispositivos para celulares [14], computadores, iluminação a base de LED [15] e aplicações aeroespaciais [16], entre outros. Neste trabalho estamos interessados em estudar um tipo especial de semicondutores, chamados de semicondutores magnéticos diluídos (DMS, pelas suas siglas em inglês). DMS's são formados por semicondutores dopados com metais de transição. Desde a explanação da origem do ferromagnetismo em (Ga, Mn) As por T. Dietl no ano 2000 [17] e a demonstração do ferromagnetismo a temperatura ambiente em TiO_2 dopado com cobalto por Matsumoto em 2001 [18], muitos trabalhos têm sido desenvolvidos nesta área. Este tipo de materiais são ótimos candidatos para serem usados em dispositivos spintrônicos, onde o spin e a carga do elétron são manipulados ao mesmo tempo, isto significa que propriedades ferromagnéticas e semicondutoras coexistem no mesmo material. Os últimos avanços em dispositivos spintrônicos prometem reforçar as capacidades e diminuir o consumo de energia, quando comparados com os dispositivos eletrônicos que temos hoje em dia. Assim, com a finalidade de entender as propriedades físicas destes semicondutores, é preciso compreender como elas dependem com os parâmetros do material, como espessura dos filmes, perfil de concentração dos dopantes, etc. Desde o desenvolvimento dos

fundamentos da análise de fluorescência de raios X por Moseley em 1913, diferentes técnicas espectroscópicas baseadas na fluorescência de raios X têm sido desenvolvidas para a caracterização da composição elementar de diferentes materiais. Algumas décadas depois disto, o primeiro espectrômetro de fluorescência de raios X seria desenvolvido. A técnica de fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica de análise espectro-química, onde os elementos presentes em uma amostra podem ser determinados, sempre que usados raios X suficientemente energéticos para excita-los. Além disso, XRF é uma técnica sensível ao ângulo de incidência dos raios X. i.e., a profundidade de penetração dos raios X depende do ângulo de incidência, atingindo profundidades de penetração tão pequenas quanto alguns nanômetros até vários microns. Assim, para ângulos de incidência pequenos, perto do ângulo crítico, podemos obter informação da composição elementar perto da superfície dos filmes, e para ângulos maiores, por encima do ângulo crítico, informação do volume. Desta forma nasce o conceito de fluorescência de raios X sob incidência rasante (GI-XRF), onde o perfil de concentração dos elementos presentes na amostra pode ser obtido a partir da incidência de raios X primários sob baixos ângulos. Além disso, comparando os dados experimentais com dados simulados, pode se obter outros parâmetros da amostra, como espessura, densidade e rugosidade dos filmes. Neste trabalho será usada a técnica de GI-XRF para estudar o perfil de concentração em profundidade dos dopantes nos filmes semicondutores, assim como algumas técnicas complementarias para uma caracterização completa destes materiais. Assim, no capítulo 2 serão dados os conceitos básicos sobre Fluorescência de raios X em filmes multicamadas sob incidência rasante, começando pela descrição de alguns fatos relevantes na história dos raios x, passando pela descrição de como os raios X são produzidos até a descrição do fenômeno de fluorescência de raios X e sua aplicação ao estudo de filmes finos. Logo, no capítulo 3 será dada uma breve definição do que são os semicondutores magnéticos diluídos, suas propriedades e aplicações, assim como as teorias que explicam o comportamento ferromagnético a temperatura ambiente. Além disso, no capítulo 4 serão descritas brevemente as técnicas complementares que foram usadas na caracterização dos filmes semicondutores, assim como os detalhes das medidas feitas. No capítulo 5 serão mostrados os resultados atingidos e finalmente, no capítulo 6 serão mostradas as conclusões e perspectivas futuras do trabalho desta tese.

Capítulo 2

Fundamentos de Fluorescência de Raios X (XRF)

A técnica de fluorescência de raios X (XRF, sigla em inglês se baseia na produção de raios x secundários devido à irradiação de uma amostra com raios x (primários). A técnica é rápida e na maioria dos casos requer pouca ou nenhuma preparação de amostra. XRF é uma técnica sensível ao elemento, assim irradiando uma amostra com raios x suficientemente energéticos, podemos obter uma serie dos elementos presentes na amostra. Com exceção dos elementos leves (com $Z < 11$), todos os elementos podem ser detectados. Existem varias variantes desta técnica como Fluorescência de Raios X em condições de incidência rasante (GIXRF) e Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF) onde o ângulo de incidência dos raios x primários são definidos ao redor e por embaixo do ângulo crítico, respetivamente. Usando a ultima técnica, podem ser detectadas quantidades de amostra tão pequenas quanto algumas femtogramas (1 femtograma (fg) = 10^{-15} gramas). Assim, XRF é uma técnica robusta e precisa no analise de diferentes tipos de amostras, cujas aplicações vão desde as aplicações ambientais, geociências, passando pelas aplicações em matéria condensada, analise químico, entre outros. Nas linhas seguintes serão descritos os fundamentos da técnica, desde a descoberta dos raios X, passando pelos métodos de produção dos raios x até a expressão final da fluorescência de raios x para o estudo de filmes multicamadas.

2.1 Introdução

Em 1895, o físico alemão W. C. Roentgen observou por primeira vez os raios x. Ele estava fazendo um experimento com um tubo de raios catódicos, similar às lamparas fluorescentes que temos hoje em dia. Ao aplicar um alto voltagem, ele percebeu que

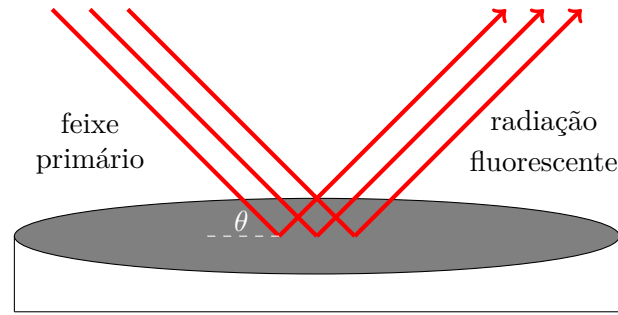


FIGURA 2.1: Arranjo experimental de um experimento convencional de XRF, onde o ângulo de incidência θ é geralmente 45° .

uma luz fluorescente poderia ser vista em uma tela que se localizava a alguns metros de distancia de onde encontrava-se fazendo o experimento. Ele chamou esta radiação, de raios x, uma vez que ele desconhecia a origem dela. Tempo depois, em 1913 Moseley com sua famosa lei [19], estabelece a relação entre o comprimento de onda dos raios x característicos com o número atômico do elemento que produz essa radiação. XRF tornou-se uma técnica versátil e muito útil, especialmente utilizada em análise espectroquímica. A Figura 2.1 mostra a configuração de um experimento convencional de XRF. Como veremos mais adiante, a profundidade de penetração dos raios X depende da sua energia e do ângulo de incidência. Assim em um experimento convencional de XRF, onde o ângulo de incidência é geralmente de 45° , os raios X podem atingir profundidades de penetração de até algumas centenas de microns. Isto quer dizer que dependendo da amostra poderemos obter informação do volume inteiro.

Um avanço importante foi feito em 1971, onde Yoneda e Horiuchi [20] decidiram modificar a configuração do experimento de XRF e fazer uso do fenômeno de reflexão total de raios X, descoberto por Compton em 1923 [21]. Assim, a técnica de TXRF usa um angulo incidente fixo abaixo do ângulo crítico, caindo o limite de detecção no range dos femtogramas. A partir dai abriu-se um novo caminho para o analise de superfícies usando fluorescência de raios X. Em 1983, [22] realizou por primeira vez um experimento de fluorescência de raios X com dependência angular no range do angulo critico de reflexão total . Esta técnica, chamada de GI-XRF seria nos próximos anos utilizada para o estudo de impurezas na superfície de filmes finos, muito importante na industria de semicondutores, implantes e filmes enterrados em substratos, filmes multicamadas, entre outros.

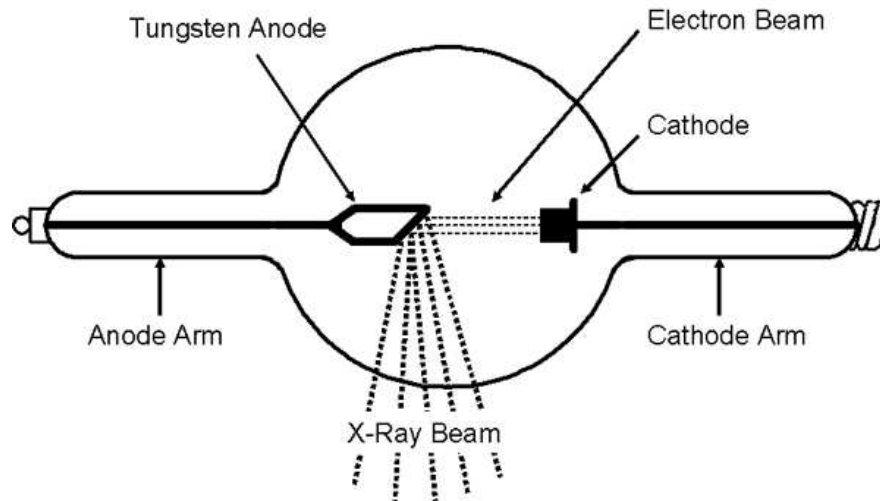


FIGURA 2.2: Tubo de raios X do tipo Coolidge. Adaptado de [1].

2.2 Origem e produção dos raios X

Existem basicamente duas formas de produzir raios X: a primeira, usando um tubo de raios X e a segunda, usando radiação síncrotron. A continuação, será descrito a produção de raios X a partir destas duas fontes.

2.2.1 Tubo de raios X

Uma forma de produzir raios X é bombardeando a matéria com elétrons acelerados. Um tubo de raios é formado por um tubo selado a vácuo que no seu interior possui um filamento de tungstênio, usado como catodo, e um alvo que pode ser feito de diferentes materiais como cromo, cobre ou molibdênio, e usado como anodo. Uma alta diferença de potencial é aplicada entre o catodo e o anodo, acelerando os elétrons do catodo em direção ao anodo. O bombardeamento do alvo com estes elétrons altamente energético produz raios X que são emitidos com uma energia característica do elemento que compõe o alvo. Logo, os raios X emitidos emergem por uma pequena janela de Berílio em forma de um feixe de raios X. A Figura 2.2 mostra a configuração de um tubo de raios X do tipo Coolidge descrito acima.

2.2.2 Radiação síncrotron

Radiação síncrotron é a radiação emitida por partículas aceleradas que viajam a velocidades perto da velocidade da luz. Naturalmente a radiação síncrotron pode ser vista

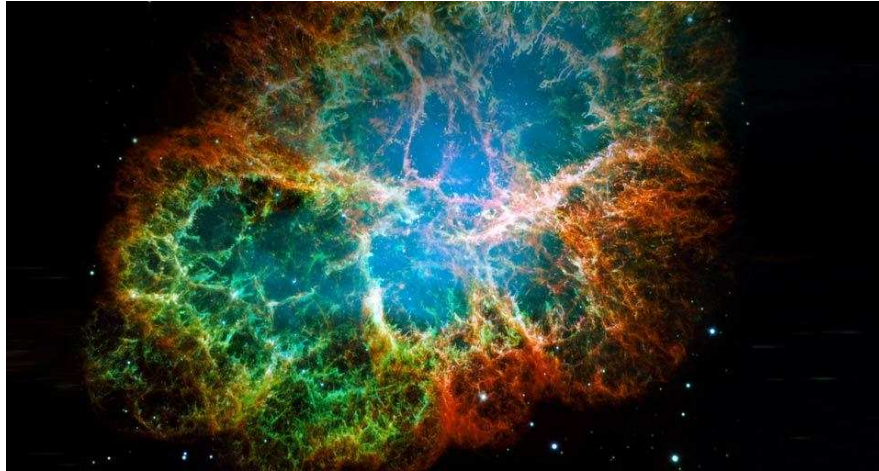


FIGURA 2.3: Radiação Síncrotron é produzida de forma natural no universo como no exemplo da Nebulosa do Caranguejo. Adaptado de [2].

no universo, como no exemplo da Nebulosa do Caranguejo (Figura 2.3). A radiação síncrotron pode ser gerada no laboratório a partir do uso de aceleradores de partículas.

A Figura 2.4 mostra uma representação esquemática de um acelerador de partículas. Uma fonte de radiação síncrotron esta composta por 4 partes fundamentais: Um sistema de injeção, um anel menor chamado de *buster* e um anel de armazenamento em forma de polígono. O sistema de injeção possui um canhão de elétrons, onde um alto voltagem é aplicado no catodo, aquecendo-lo até ele atingir uma temperatura suficiente onde elétrons são liberados desde a superfície por um processo de emissão termo-iônica. Estes elétrons são acelerados em direção ao *buster*. Inicialmente os elétrons giram no *buster* até atingir uma velocidade próxima da velocidade da luz para logo depois serem injetados no anel de armazenamento. Este anel de armazenamento na verdade é um polígono, que em cada vértice possui um ímã encarregado de defletir os elétrons, produzindo radiação síncrotron em forma de cone. Estes ímãs podem ser de vários tipos: dipolo magnético, onduladores, *wigglers* e conversor de comprimento de onda. A radiação síncrotron emite ondas eletromagnéticas no range desde os raios X até o infravermelho. Assim, usando uma óptica apropriada esta radiação pode ser canalizada nas linhas de luz onde os pesquisadores escolhem o comprimento de onda desejado para executar os experimentos. A radiação síncrotron possui características como brilho intenso, alta intensidade e alta colimação (divergência na ordem dos mrad) que faz com que seu uso seja vantajoso quando comparado com equipamentos convencionais como um tubo de raios X, por exemplo.

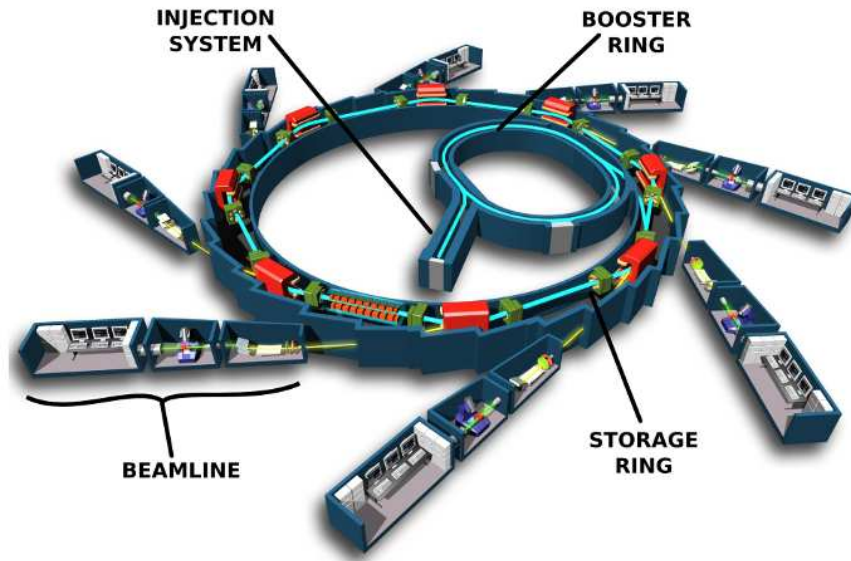


FIGURA 2.4: Representação esquemática do anel de armazenamento de um acelerador de partículas. Adaptado de [3].

2.3 Fluorescência de Raios X (XRF)

Como indicado anteriormente, a fluorescência de raios X baseia-se na produção de raios X secundários. Assim, quando raios x primários atingem a amostra, esta radiação irá interagir com a matéria produzindo raios x secundários. Visto de forma atômica, o átomo pode ser representado pelo modelo de Niels Bohr, onde Z elétrons, arranjados em camadas e sub-camadas, giram ao redor do núcleo, onde Z é o número atômico, como mostrado na Figura 2.5.

Se o raio X (primário) for suficientemente energético, um elétron das camadas mais internas do átomo pode ser ejetado, criando uma vacância. Isto só acontece se a energia do raio X incidente é maior do que a energia de ligação do elétron. Neste momento, o átomo encontra-se em um estado instável, assim para recuperar sua estabilidade, um elétron das camadas mais externas decairá preenchendo esta vacância. Como resultado deste processo, dois fenômenos podem acontecer: um raio x (secundário) ou um elétron Auger podem ser emitidos. Assim, este processo de decaimento se repetirá de forma sucessiva até que o átomo retome seu estado fundamental. É bom deixar claro que a emissão dos elétrons Auger e de fótons de raios X co-existem, porém, dependendo do número atômico do elemento, um ou o outro fenômeno é mais provável de acontecer. Assim, o processo Auger é predominante no caso de elemento mais leves, fazendo mais complicado o processo de detecção de raios x para elementos com $Z < 13$.

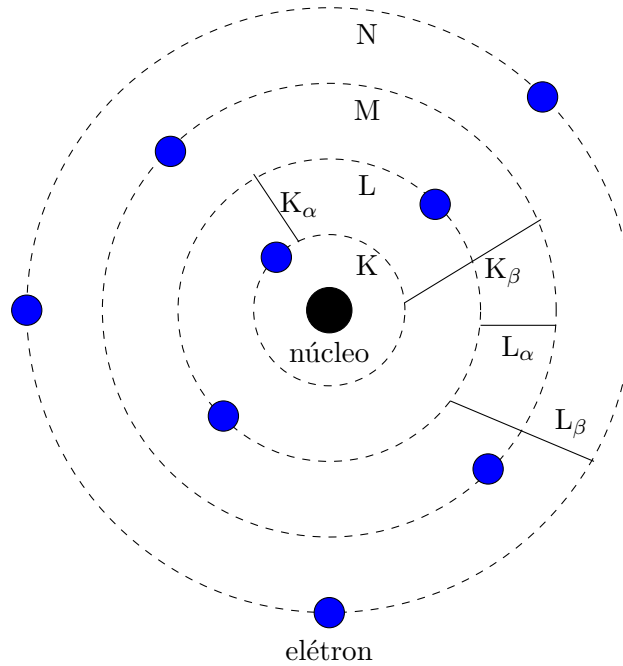


FIGURA 2.5: Representação atômica de Niels Bohr.

Contudo, não é qualquer elétron que pode preencher a vacância que foi deixada pelo elétron que foi ejetado. Só as transições eletrônicas que obedecem as regras de seleção para a radiação de dipolo elétrico serão permitidas. Onde, para um único elétron temos que:

$$\Delta L = \pm 1, \Delta M = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0, \Delta M_s = 0$$

A Figura 2.5 mostra algumas das transições eletrônicas que podem ser produzidas em um átomo. Assim, se um elétron decair da camada L_3 para K , por exemplo, diz-se que a fluorescência é devido à linha $K-L_3$, na notação IUPAC ou $K\alpha_1$ na notação Siegbahn. A linha mais intensa será a α , seguida da β , γ , η e assim sucessivamente. O apêndice B mostra a notação usada para todas as possíveis transições eletrônicas.

No processo de fluorescência, o raio X emitido é característico, possuindo uma energia própria para cada elemento. Assim, raios X de um mesmo elemento produzirão picos centrados em uma energia característica do elemento, produzindo um padrão que é usado como uma impressão digital dos elementos presentes em uma amostra. A Figura 2.6 mostra um espectro de fluorescência de raios X que possui Fe, Ni, Ti, entre outros elementos. A intensidade do pico de fluorescência é uma função de depende da produção de fluorescência ω . Isto quer dizer, que a intensidade esta relacionada com a probabilidade da produção de um fóton de raios X no lugar de um elétron Auger. Onde $\omega = Z^4/(A + Z^4)$. Onde A é uma constante.

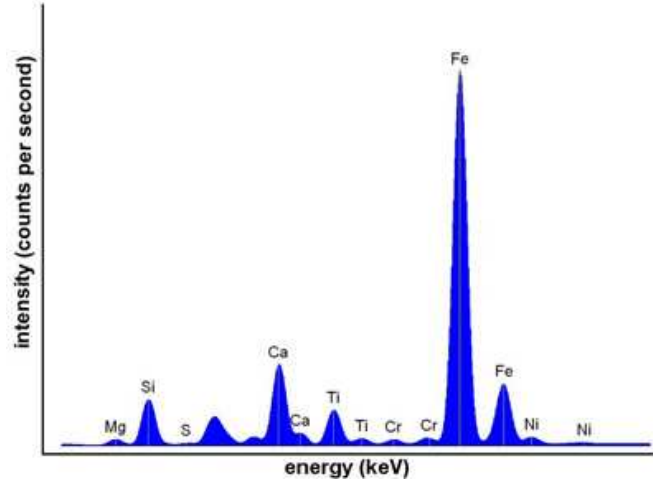


FIGURA 2.6: Espectro de Fluorescência de raios X. Adaptado de [4].

2.3.1 Atenuação de Raios X

Até agora nós já discutimos como os raios x primários são produzidos, seja usando um tubo de raios X ou radiação síncrotron. De agora em diante estudaremos alguns fenômenos que devem ser considerados quando este tipo de radiação interage com a matéria.

Cada vez que os raios x interagem com a matéria, eles perdem intensidade devido a diferentes fenômenos. Assim, um feixe de raios x com uma intensidade inicial I_0 , logo após atravessar um material de espessura d e densidade ρ terá uma intensidade I_N , determinada pela Lei de Lambert-Beer:

$$I_N = I_0 \exp(-(\mu/\rho)\rho d) \quad (2.1)$$

onde (μ/ρ) é o coeficiente de atenuação em massa. Para efeitos de simplicidade, de agora em diante nós chamaremos $(\mu/\rho) = \mu$. Este coeficiente é expressado em cm^2/gr e depende da composição do material, quer dizer, dos elementos e da energia (feixe monocromático) dos raios x. Ele pode ser obtido a partir de tabelas ou pode ser calculado a partir das expressões dadas por Williams [23]. Porém, neste trabalho, nós usaremos a biblioteca XRAYLIB [24] para obter este e vários outros parâmetros que serão descritos mais em diante. Esta biblioteca usa as tabelas dadas por Elam (espalhamento) [25] e Kissel (absorção fotoelétrica) [26] para o cálculo do coeficiente de atenuação em massa. O coeficiente de atenuação em massa total μ segue a lei aditiva, assim, ele será a soma dos coeficientes de atenuação em massa de cada um dos elementos presentes no material:

$$\mu_{total} = \sum_{i=0}^{i=N} c_i \mu_N \quad (2.2)$$

onde c_i é a fracção em massa de cada um dos elementos, assim $\sum c_i = 1$.

A atenuação de raios x é produzida pela interação dos fótons de raios x com os elétrons internos, externos ou inclusive com o núcleo. Ela é resultados de três fenômenos competitivos: absorção fotoelétrica, o espalhamento de raios x (Rayleigh e Compton) e a produção de pares. Cada um deles é predominante em um range específico de energia, sendo eles de baixa ($< 100\text{KeV}$), media e alta energia ($> 1\text{MeV}$), respetivamente. Assim, levando em consideração que os raios x possuem um comprimento de onda entre 0.01nm e 10nm ($0.124\text{ KeV} < E < 123\text{ KeV}$), o efeito fotoelétrico é o mais importante em espectroscopia de raios x.

2.3.1.1 Absorção Fotoelétrica

A absorção fotoelétrica é produzida devido ao efeito fotoelétrico, onde um elétron das camadas mais internas é ejetado devido a um fóton de raios x suficientemente energético. O fóton transfere toda sua energia ao elétron, e “desaparece” no processo. O elétron ejetado é chamado de fotoelétron. A absorção fotoelétrica é definida pelo coeficiente de absorção em massa (τ/ρ) que para fines práticos, como no caso anterior, será chamado de τ de agora em diante. O coeficiente de absorção em massa total pode ser considerado como a somatória de todas a possíveis contribuições de todas as camadas: K, L, M, N, O e P, assim:

$$\tau = \tau_K + \tau_L + \tau_M + \tau_N + \tau_O + \tau_P \quad (2.3)$$

A Figura 2.7 mostra o coeficiente de absorção em massa total para o Chumbo em função da energia dos fótons de raios x. Este gráfico foi calculado usando a biblioteca XrayLib [24].

Outra definição importante é a borda de absorção. Ela é definida como o valor de energia onde se observam as mudanças abruptas no coeficiente de absorção em massa. A diferença entre os valores do coeficiente de absorção em massa τ antes e depois da borda de absorção é chamado de Salto de absorção. Além disso, o Fator de Salto de absorção é definido como a razão entre o coeficiente de absorção em massa de uma camada ou subcamada τ_j e o coeficiente de absorção em massa total do elemento:

$$J = \frac{\tau_j}{\sum \tau_j} \quad (2.4)$$

2.3.1.2 Espalhamento de Raios X

Outro fenômeno que acontece no range dos raios x, mas que tem uma contribuição pequena é o espalhamento de raios X. O fóton de raios x não é capaz de ionizar o átomo,

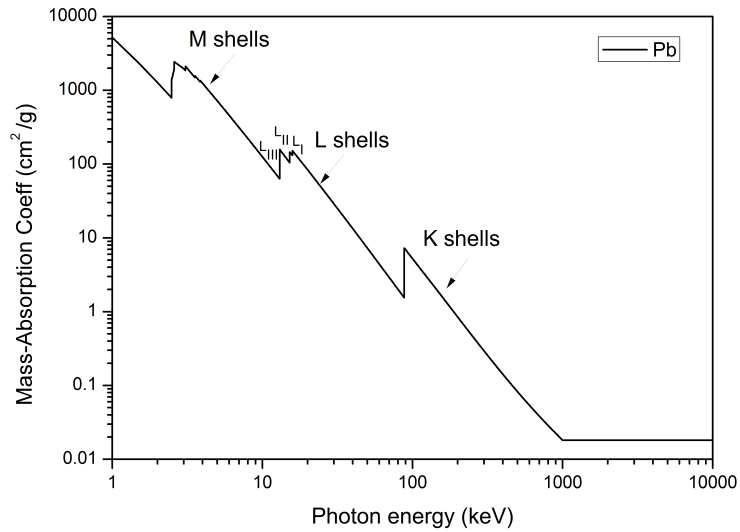


FIGURA 2.7: Coeficiente de absorção de massa fotoelétrico total para o Chumbo em função da energia dos raios x

e são defletidos da sua direção original. Existem dois casos que podem ser distinguidos: o Espalhamento Rayleigh ou também chamado de espalhamento elástico, onde o fóton mantém a mesma energia antes e depois do choque com o elétron, e o Espalhamento Compton, também chamado de inelástico onde o fóton perde energia no choque com o elétron. Assim, o espalhamento de raios x será definido como: $\sigma = \sigma_R + \sigma_C$, onde σ , σ_R e σ_C são o coeficiente de espalhamento em massa total, e as contribuições do espalhamento Rayleigh e Compton, respectivamente.

A atenuação total dos raios x será a soma de ambas as contribuições de absorção fotoelétrica e espalhamento de raios x, segundo a equação:

$$\mu = \tau + \sigma \quad (2.5)$$

2.3.2 Refração dos Raios X

A Figura 2.8 mostra um feixe de raios x viajando desde um meio 1 em direção a um meio 2. Assim que o feixe atinge a interface entre os dois meios, ele será parcialmente refletido e transmitido. Cada um destes meios é caracterizado pelo índice de refração n_1 e n_2 , respectivamente, onde $n = c/v$, sendo c é a velocidade da luz e v a velocidade de fase do feixe no meio. Assim, segundo a Lei de Snell:

$$n_1 \cos \theta_i = n_2 \cos \theta_t \quad (2.6)$$

onde θ_i e θ_t são os ângulos de incidência e refração, respectivamente.¹

O comportamento ótico de cada camada é definido pelo índice de refração complexo:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.7)$$

onde δ é o desvio da parte real de n , ou seja, a diferença entre o índice de refração do meio e o vácuo ($n_{vacuo} = 1$), e β é a medida da atenuação dos raios X no meio. Assim, a parte imaginária β pode ser escrita como:

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (2.8)$$

E δ é definida como [27]:

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r_e \rho \frac{1}{A} (f_0 + f(\lambda)) \lambda^2$$

onde N_A é o número de Avogadro, r_e é o raio do elétron, ρ é a densidade do material, Z é o número atômico, A é a massa atômica, λ é o comprimento de onda dos raios X, f_0 é uma quantidade que para os raios X é igual ao número atômico Z e $f(\lambda)$ é um termo de correção que só é importante por embaixo e na borda de absorção do elemento. Assim, por encima da borda de absorção, δ como ser simplificada como:

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r_e \rho \frac{Z}{A} \lambda^2 \quad (2.9)$$

Um fenômeno muito interessante, chamado de reflexão total, acontece quando $\theta_t = 0$, assim o feixe incidente é totalmente refletido e nenhuma parte do feixe é transmitida ao segundo meio. Quando isto acontece, o ângulo de incidência é chamado de ângulo crítico θ_c . Uma vez que a profundidade de penetração dos raios X depende do ângulo de incidência, em condições de reflexão total, pode se obter informação da superfície da amostra, onde os raios X conseguem penetrar apenas alguns poucos nanômetros.

A partir da equação de Snell, então: $\cos \theta_c = n_2$. Usando a expansão da Série de Taylor para o cosseno: $\cos \theta_c = 1 - \frac{\theta_c^2}{2}$. Assim, igualando estas duas últimas equações e usando eq. 2.7, temos que: $\theta_c = \sqrt{2\delta}$.

¹Na área da óptica de raios X os ângulos de incidência são definidos como o complemento dos usados em óptica convencional. (Como mostrado na Figura 2.8)

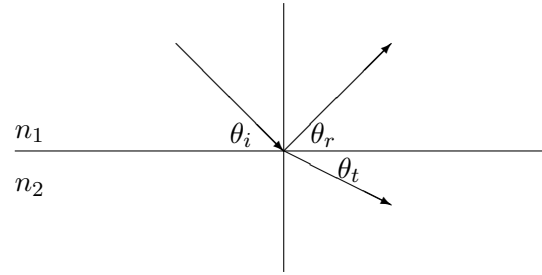


FIGURA 2.8: Um feixe de raios X incidindo desde o meio 1 é parcialmente transmitido no meio 2 e parcialmente refletido de volta ao meio 1.

2.3.3 Efeitos de Reforço

Os efeitos de reforço são causados por um processo de excitação entre elementos [28, 29], ou entre linhas [30]. No primeiro caso, processos de excitação secundários e terciários podem ser observados. Estes processos de excitação entre elementos são causados quando a energia de ligação de um elemento dado m é menor que a energia de emissão de um outro elemento p presente na amostra. Assim, a fluorescência total medida para o elemento m será causada não só pela intensidade primária, mas também pela intensidade secundária devido ao elemento p . No caso de excitação terciária, a fluorescência do elemento m será causada pelo elemento p , via um outro elemento q . No caso dos processos de excitação entre linhas, o reforço será causado por uma interação entre linhas de emissão de fluorescência do mesmo elemento. Neste trabalho levaremos em consideração efeitos de reforço causados só por um processo de interação secundária entre elementos. Os outros efeitos serão negligenciados por estarem presentes só em casos muito específicos e que não estão presentes nos materiais estudados neste trabalho. A expressão do reforço tem sido largamente estudada [31, 32].

2.4 Fluorescência de Raios X para filmes multicamadas

Consideremos um feixe monocromático que atinge uma amostra multicamada de N camadas sob um determinado ângulo de incidência θ . O termo *incidência rasante* refere-se a um ângulo de incidência perto do ângulo crítico de reflexão total na superfície da amostra. A metodologia para calcular a intensidade fluorescente é a seguinte: Fazemos o cálculo da intensidade fluorescente na j -ésima camada e logo integramos ao longo de toda a amostra, levando em consideração a absorção dos raios x secundários ao longo de todo o caminho até o detector. A Figura 2.9 mostra o modelo de uma amostra estratificada de N camadas. Definimos o meio incidente como 0 (zero), a primeira interface como 1 (um) e assim sucessivamente para as outras camadas e interfaces. O primeiro passo

para calcular a intensidade fluorescente na j -ésima camada é calcular a intensidade do campo elétrico incidente. Assim as amplitudes do campo eletromagnético na interface da j -ésima camada estão definidas em função dos coeficientes de Fresnel. Definimos a e b como as amplitudes do campo elétrico, onde a_j é a onda elétrica transmitida e b_j é a onda elétrica refletida na interface j . Assim, a_0 é a amplitude incidente que vem da fonte, usualmente considerada como 1, e b_{N+1} é igual a 0, enquanto que não existe feixe refletido vindo do substrato.

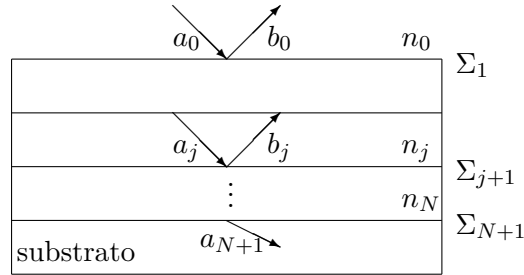


FIGURA 2.9: Estrutura de uma amostra estratificada de N camadas onde a_j e b_j são as amplitudes do campo eletromagnético e n_j é o índice de refração complexo na j -ésima camada

As amplitudes das ondas eletromagnéticas na interface j são dadas a partir das equações de Fresnel

$$t_j = \frac{2P_{j-1}}{P_{j-1} + P_j} \quad (2.10)$$

$$r_j = \frac{P_{j-1} - P_j}{P_{j-1} + P_j} \quad (2.11)$$

onde $P_j = n_j \sin \theta_j$. Para ângulos pequenos P_j é aproximado como [33]: $P_j = (\theta^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j)^{1/2}$.

As amplitudes transmitida e refletida na $(j-1)$ -ésima e j -ésima camada são avaliados na j -ésima interface e podem ser calculados em função dos coeficientes de Fresnel:

$$a_j = t_j a_{j-1} - r_j b_j \quad (2.12)$$

$$b_j = t_j b_{j-1} - r_j a_j \quad (2.13)$$

onde t_j e r_j são os coeficientes de Fresnel transmitido e refletido, respetivamente.

Assim, nós podemos escrever as equações 2.12 e 2.13 na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} a_{j-1} \\ b_{j-1} \end{pmatrix} = \frac{1}{t_j} \begin{pmatrix} 1 & r_j \\ r_j & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_j \\ b_j \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Para conseguir calcular a_{j-1} e b_{j-1} na j -ésima camada, (eq-c) precisa ser corrigida. Com a finalidade de obter a expressão correta, o lado direito da equação 2.14 precise ser multiplicado por ν , assim:

$$\begin{pmatrix} a_{j-1} \\ b_{j-1} \end{pmatrix} = \frac{1}{t_j} \begin{pmatrix} \nu_j & 0 \\ 0 & 1/\nu_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & r_j \\ r_j & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_j \\ b_j \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

onde $\nu_j = -\exp(2\pi i P_j h_j / \lambda)$ e h_j é a espessura da j -ésima camada.

Para calcular a intensidade do campo elétrico na j -ésima camada, precisamos achar a_j e b_j , que podem ser obtidas usando um formalismo matricial ou a relação de recursão [34, 35].

Assim, usando o método recursivo para o cálculo das amplitudes a_j e b_j , temos que, escrevendo a equação 2.15 de uma forma simples: $x_{j-1} = G_j x_j$. Onde $x_{j-1} = \begin{pmatrix} a_{j-1} \\ b_{j-1} \end{pmatrix}$ e $G_j = E_j F_j$ com $E_j = \begin{pmatrix} \nu_j & 0 \\ 0 & 1/\nu_j \end{pmatrix}$ e $F_j = \frac{1}{t_j} \begin{pmatrix} 1 & r_j \\ r_j & 1 \end{pmatrix}$

Agora resolvendo a equação 2.15 para o caso mais simples de um filme de uma única camada:

$$\text{Passo 1: Escreva 2.15 com } j=1, 2: \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix} = G_0 \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} \text{ e } \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} = G_1 \begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \end{pmatrix}$$

Passo 2: Reescreva o passo 1: $\begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \end{pmatrix} = G_0 G_1 \begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \end{pmatrix}$. Considerando que a intensidade incidente a_0 seja conhecida e a intensidade refletida dentro do substrato $b_2 = 0$, então nós podemos calcular os valores de (b_0, a_2) .

Passo 3: Agora podemos calcular (a_1, b_1) usando as equações no passo 1. A expressão mostrada acima é a chamada relação de recursão.

A principal desvantagem deste método é encontrada no passo 2, onde os valores calculados para b_0 e a_2 dependem no cálculo do produto das matrizes $G_0 G_1$ onde um erro no cálculo pode ser facilmente propagado no passo 3. Assim, para o caso geral onde o produto das matrizes $G_0 G_1 \dots G_N$ é necessário, a propagação do erro será grande se

N é grande. Isto quer dizer que, usando o método recursivo, o valor das amplitudes a_j e b_j dependem do valor das amplitudes a_{j-1} e b_{j-1} , que dependem de a_{j-2} e b_{j-2} e assim sucessivamente.

Neste trabalho, um novo formalismo matricial foi desenvolvido para o cálculo das amplitudes a_j e b_j . Ele será mostrado a continuação.

2.4.1 Aproximação desenvolvida para o cálculo das amplitudes a_j e b_j baseado no formalismo matricial

Neste trabalho desenvolvemos um formalismo rápido e fácil com a finalidade de calcular as amplitudes a , b . Escrevamos a equação 2.15:

$$\begin{aligned} t_j a_{j-1} &= \nu_j a_j + \nu_j b_j r_j \\ t_j b_{j-1} &= \frac{r_j}{\nu_j} a_j + \frac{b_j}{\nu_j} \end{aligned}$$

Assim, para o caso mais simples $j=1, 2$:

$$t_1 a_0 = \nu_1 a_1 + \nu_1 b_1 r_1 \quad (2.16)$$

$$t_2 a_1 = \nu_2 a_2$$

E,

$$t_1 b_0 = \frac{r_1}{\nu_1} a_1 + \frac{b_1}{\nu_1} \quad (2.17)$$

$$t_2 b_1 = \frac{r_2}{\nu_2} a_2$$

Logo, reordenando as equações 2.16 e 2.17 e escrevendo-as em forma matricial, obtemos:

$$\begin{pmatrix} H_L & Q \\ D & H_u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_0 t_1 \rho_1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

onde $H_L = \begin{pmatrix} \nu_1 & 0 \\ -t_2 & \nu_2 \end{pmatrix}$ e $H_u = \begin{pmatrix} t_1 & 1/r_1 \\ 0 & t_2 \end{pmatrix}$ são a matriz lower e upper de Heisenberg, respetivamente. Do mesmo jeito, $Q = \begin{pmatrix} 0 & \nu_1 r_1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$, ρ_1 é o primeiro vetor canônico e $D = \begin{pmatrix} r_1/\nu_1 & 0 \\ 0 & r_2/\nu_2 \end{pmatrix}$ é a matriz diagonal.

Assim,

$$H_L a + Q b = a_0 \rho_1 t_1 \quad (2.18)$$

$$D a + H_u b = 0$$

Em seguida, as amplitudes a , b são facilmente obtidas a partir da equação 2.18. De forma semelhante é calculado o caso generalizado para $j=1, 2, \dots, N+1$. [36]

Uma vez calculadas as amplitudes a_j e b_j , agora podemos calcular a intensidade incidente na j -ésima camada:

$$I(z_j, \theta) = |a_j \exp(-ikP_j z_j) + b_j \exp(ikP_j z_j)|^2 \quad (2.19)$$

Onde k é o vetor de onda e z_j é o eixo de coordenadas perpendicular à superfície do filme na j -ésima camada. Para poder calcular a intensidade fluorescente, usamos o Método dos Parâmetros Fundamentais [37]. Finalmente, a intensidade fluorescente do elemento m na j -ésima camada sob o ângulo de incidência θ é:

$$F_m(j, \theta) = G \rho_j W_m^j Q_m \tau_{m,\lambda} \exp\left(-\sum_{i=1}^{j-1} \mu_{i,\lambda_m} \rho_i h_i\right) \int_0^{h_j} I(z_j, \theta) \exp(-\mu_{j,\lambda_m} \rho_j h_j) dz_j \quad (2.20)$$

onde $Q_m = J_m \omega_m g_m$. A intensidade fluorescente total será a soma da contribuição de todas as camadas. A tabela 2.1 mostra a notação usada na última equação.

G	Fator geométrico que leva em consideração a geometria do setup experimental
ρ_j	Densidade da j -ésima camada
W_m^j	Concentração do elemento m na j -ésima camada
J_m	Fator de Salto de absorção do elemento m
ω_m	Produção de fluorescência do elemento m
g_m	Probabilidade de emissão de fluorescência de uma linha do elemento m
$\tau_{m,\lambda}$	Coefficiente de absorção em massa do elemento m para raios x de comprimento de onda λ
μ_{j,λ_m}	Coefficiente de atenuação em massa do elemento j para raios x de comprimento de onda λ característicos do elemento m
λ_m	Comprimento de onda dos fótons de raios x característicos do elemento m
h_j	Espessura da j -ésima camada
z_j	Profundidade dentro da j -ésima camada

TABELA 2.1: Parâmetros Fundamentais de Fluorescência

Além disso, a intensidade fluorescente adicional, causada pelos efeitos de reforço descritos na seção 2.3.3, ($\Delta F_{m,p}$) do elemento m devido à radiação característica λ_p do

elemento p é:

$$\Delta F_{m,p} = K Q_m \tau_{m,\lambda_p} Q_p \tau_{p,\lambda} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n W_{p,j} \rho_j W_{m,i} \rho_i \int_{z=0}^{h_j} I_j z \int_{z_m=0}^{h_i} \exp(-\mu_{i,\lambda_m} \rho_i z_m) \int_{\phi=0}^{\pi/2} \exp\left(-\mu_{i,\lambda_p} \rho_i \frac{|z-z_m|}{\cos \phi}\right) \tan \phi d\phi dz_m dz \quad (2.21)$$

onde n é o número de camadas, z_m é o eixo de coordenadas em profundidade do elemento m e ϕ é o ângulo de emissão azimutal. A solução L da integral angular tem a forma $L = -Ei(-\mu_{i,\lambda_p} \rho_i |z - z_m|)$, onde Ei é a integral exponencial. Esta solução pode ser aproximada usando uma soma de exponenciais [38]:

$$L = \frac{a_1}{\cos \phi_1} \exp\left(-\mu_{i,\lambda_p} \rho_i \frac{|z-z_m|}{\cos \phi_1}\right) + \frac{a_2}{\cos \phi_2} \exp\left(-\mu_{i,\lambda_p} \rho_i \frac{|z-z_m|}{\cos \phi_2}\right) + \frac{a_3}{\cos \phi_3} \exp\left(-\mu_{i,\lambda_p} \rho_i \frac{|z-z_m|}{\cos \phi_3}\right) \quad (2.22)$$

Os ângulos ϕ_i ($i=1,2,3$) assim como seus pesos estatísticos a_i são definidos na tabela 2.2.

a_1	a_2	a_3	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
25%	18%	7%	39 °	73 °	86 °

TABELA 2.2: Ângulos e pesos estatísticos para o cálculo da integral angular da equação 2.22

Finalmente, a intensidade fluorescente total para o elemento m é: $F_{total} = F_m + \Delta F_{m,p}$. Até agora só o caso ideal, onde filmes finos sem nenhum tipo de rugosidade foi considerado nos cálculos. Além disso, a curva de fluorescência também é afetada pela configuração do arranjo experimental utilizado como foi mostrado por D. Ingerle e colaboradores [39]. A seguir, serão descritos estes dois fenômenos que podem ser incluídos no cálculo da intensidade fluorescente.

2.4.2 Rugosidade

Para superfícies rugosas, as equações 2.10 e 2.11 não são mais exatas. Com a finalidade de incluir a rugosidade, podemos dividir nosso problema em 2 casos, um para rugosidades pequenas [40] e o outro para rugosidades intermediárias [41]. No primeiro caso, um fator de perturbação $S_j = \exp(-2(2\pi\sigma_j/\lambda)^2 P_{j-1} P_j)$, chamado de fator de Debye-Waller, é multiplicado por r_j em 2.11, em quanto que t_j em 2.10 tem que ser multiplicado por $\exp((2\pi\sigma_j/\lambda)^2 (P_{j-1} - P_j)^2 / 2)$. Esta aproximação é válida só quando: $2\pi\sigma_j |P_{j-1}| / \lambda < 1$, onde σ é o desvio quadrado médio, a partir do caso de uma interface perfeitamente lisa. Para o segundo caso, a interface rugosa é aproximada como

várias camadas muito finas onde a constante dielétrica varia suavemente. Nesta tese de doutorado, só a primeira aproximação será usada.

2.4.3 Fator Geométrico

O fator geométrico é um efeito importante a ser considerado quando se calcula a fluorescência de raios X. Este efeito dependente do ângulo pode causar uma mudança na forma da curva de fluorescência para ângulos acima do ângulo crítico. No seu trabalho, Webin et al. [5] demonstraram os efeitos do fator geométrico na produção de fluorescência. Assim, a intensidade fluorescente detectada pode ser expressada pelo produto de dois fatores dependentes do ângulo:

$$I_m = F_m(j, \theta)G(\theta) = F_m(j, \theta) \frac{\Delta\Omega}{4\pi} S(\theta) I_0 \varepsilon_{det} T_{ar} \quad (2.23)$$

onde $F_m(j, \theta)$ é a intensidade fluorescente total descrita na equação 2.23, Ω é o ângulo sólido contido pela superfície do detector, $S(\theta)$ é a área da superfície da amostra que é iluminada pelo feixe incidente e detectado pelo detector de fluorescência. I_0 , ε_{det} e T_{ar} representam a intensidade inicial do feixe incidente, a eficiência do detector e a eficiência de transmissão dos raios x ao longo do caminho desde a amostra até o detector, respectivamente.

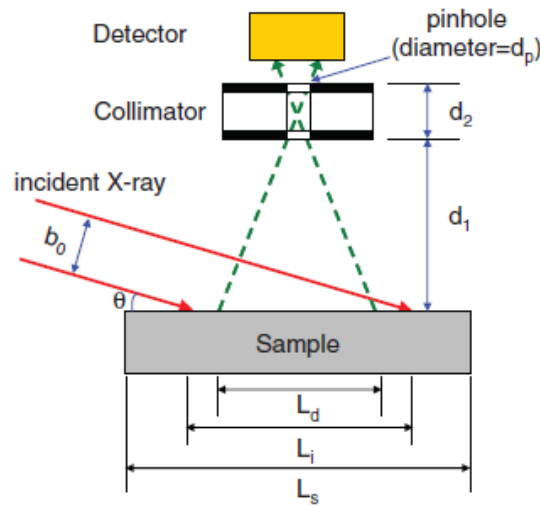


FIGURA 2.10: Representação esquemática da geometria de um experimento de GI-XRF. Adaptado de [5].

Capítulo 3

Semicondutores Magnéticos Diluídos

Neste capítulo será discutidos os conceitos básicos relacionados aos Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS), desde os primeiros trabalhos publicados, passando pelos diferentes compostos que tem sido estudados e as evidencias do ferromagnetismo a temperatura ambiente.

3.1 Introdução

Os dispositivos eletrônicos podem ser divididos em dois tipos: o primeiro, que usa o spin do elétron para o armazenamento da informação (e.g. discos rígidos) e o segundo, que usa a carga do elétron para o processamento da informação (e.g. microchips). Os dispositivos que possuem estas duas propriedades, são chamados de dispositivos spintrônicos. Assim, em spintrônica, propriedades ferromagnéticas e semicondutoras co-existem no mesmo material. Ao longo do tempo, semicondutores tem sido dopados com a finalidade de mudar as suas propriedades. Assim, os dopantes são escolhidos dependendo das propriedades desejadas no material. Semicondutores não magnéticos começaram a ser dopados com grandes quantidades de elementos magnéticos, o que deu origem aos Semicondutores Magnéticos (MS). Basicamente, um MS é um semicondutor dopado com íons metálicos periodicamente distribuídos no material (Figura 3.1(a)). Estes semicondutores começaram a ser estudados no final dos anos 60's e inícios dos anos 70's, porem eles apresentavam algumas desvantagens, como estrutura cristalina diferente da estrutura cristalina de materiais amplamente utilizados em dispositivos eletrônicos, como Silício (Si) e Arseneto de Gálio (GaAs), além da dificuldade

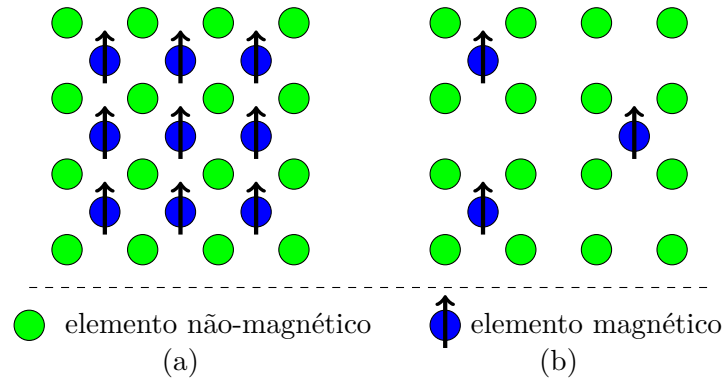


FIGURA 3.1: (a) Representação de um Semicondutor Magnético e um (b) Semicondutor Magnético Diluído.

no crescimento dos cristais. Como uma alternativa aos MS, surgiram os Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS) que basicamente são semicondutores não magnéticos, dopados com elementos magnéticos (principalmente metais de transição) que se encontram arranjados de forma aleatória na matriz do semicondutor (Figura 3.1(b)). Os primeiros DMS estudados foram os baseados em semicondutores do tipo II-VI, como CdTe e ZnSe dopados com Mn. Porém, eles também apresentaram algumas desvantagens como dificuldade na dopagem e o ferromagnetismo só foi observado em baixas temperaturas ($<2\text{K}$) [42]. Mas, até este momento semicondutores de GaAs tinham sido amplamente utilizados em diferentes aplicações tecnológicas, assim, dopando eles com elementos magnéticos poderia se adicionar inúmeras aplicações. É assim que os semicondutores do tipo III-V começam a ser estudados. Um dos principais obstáculos a ser vencido foi a baixa solubilidade de elementos magnéticos (como Mn) na hora de dopar semicondutores do tipo III-V. Isto foi alcançado usando a técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) de baixa temperatura como método de crescimento, onde foi observado um comportamento ferromagnético em filmes de $(\text{In}, \text{Mn})\text{As}$ ¹ [43] e em filmes de $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ [44]. Em este tipo de semicondutores as temperaturas de Curie (T_C) mais altas até agora encontradas foram de $T_C=180\text{K}$ no caso de $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ [45] e $T_C=200\text{K}$ no caso de $(\text{Ge}, \text{Mn})\text{Te}$ [46]. Porém esta temperatura não é alta o suficiente para que este tipo de semicondutores sejam aplicados em dispositivos que utilizamos no dia a dia (que funcionam a temperatura ambiente). Assim, em 2001 Y. Matsumoto *et al.* apresentou o primeiro DMS com comportamento ferromagnético a temperatura ambiente usando uma matriz de TiO_2 dopada com Cobalto [47]. Este resultado abriu novas portas no estudo de DMS a temperatura ambiente (RT-DMS).

¹Esta nomenclatura será usada de agora em diante para definir a matriz InAs e o dopante Mn, sendo feito de forma similar para outros compostos.

3.2 Semicondutores Magnéticos Diluídos

Na procura de materiais multifuncionais, o estudo de semicondutores com propriedades ferromagnéticas tem sido um dos temas mais controversos na área de matéria condensada nos últimos anos. A não-repetitividade dos resultados em muitos dos casos, além da origem desconhecida do ferromagnetismo são assuntos que fazem estes materiais tão polêmicos mas ao mesmo tempo interessantes. Por isto, uma caracterização completa é necessária para conhecer como as propriedades magnéticas do material se modificam com a estrutura, além de identificar a origem do ferromagnetismo, esteja ela ligada à dopagem magnética ou à alguma fase espúria.

Nesta tese de doutorado vamos dar especial atenção aos DMS baseados em óxidos (O-DMS). Desde a primeira observação do ferromagnetismo a temperatura ambiente em TiO_2 dopado com Co, diferentes matrizes e dopantes têm sido utilizados, sendo sintetizadas tanto em nanoestruturas, assim como pó e filmes finos. Além do Co, outros dopantes também foram usados, como são os casos de Cu, Cr, Fe e Mn. Por outro lado, trabalhos teóricos usando cálculos *ab-initio*, mostraram que um comportamento ferromagnético seria observado quando ZnO é dopado com metais de transição como Mn, V, Cr, Fe, Co e Ni [48]. A partir deste cálculo, muito trabalhos experimentais foram desenvolvidos para estes e outros metais de transição, como: Ni [49–52], V [53, 54], Mn [55, 56], Cr, Fe and Co.

Embora, SnO_2 tenha sido sintetizado na forma de pó e nanocristais, existem muitos poucos trabalhos onde tenha sido sintetizado na forma de filmes finos.

O processo de crescimento é uma etapa crítica para a obtenção de RT-DMS. Por exemplo, quando uma grande concentração de dopante (por encima do limite de solubilidade [57, 58]) é introduzida no processo de crescimento, e se as condições estão perto do equilíbrio, a formação de uma segunda fase pode ser observada [59]. Assim diferentes técnicas de crescimento tem sido usadas ao longo do tempo. Entre elas a Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) [59], Deposição assistida por Laser Pulsado (PLD) [60], Epitaxia de Fase de Vapor Metalorgânica (MOVPE) [61], Deposição de Camadas Atômicas (ALD) [62], Sputtering [63], Implantação de Íons [64] e Fusão assistida por Laser Pulsado de camadas implantadas.

3.2.1 Ferromagnetismo a temperatura ambiente (RTFM) de Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS)

Semicondutores magnéticos diluídos têm sido estudados nos últimos vinte anos, porém ainda não é clara a origem do ferromagnetismo neles. Contudo, alguns modelos tem

sido desenvolvidos com a finalidade de explicar o ferromagnetismo em DMS. Em 2000, T. Dietl *et al.* apresentaram o primeiro modelo para explicar o ferromagnetismo em (Ga,Mn)As [65], porém este modelo parece não se aplicar ao caso de O-DMS. A seguir, iremos explicar dois modelos que tem sido propostos para explicar o ferromagnetismo em O-DMS.

3.2.1.1 Modelo de troca de centro F (FCE)

Quando se fala de materiais magnéticos, podemos dizer que são aqueles materiais onde as interações de troca são varias ordens de grandeza maiores do que as interações do tipo dipolo-dipolo. Estas interações de troca são efeitos mecano-quânticos que acontecem entre partículas idênticas, como por exemplo, os elétrons. Assim, as interações de troca são as responsáveis pelo alinhamento (paralelo ou antiparalelo) dos spins de elétrons de valência de átomos vizinhos, devido à superposição dos seus orbitais. Existem 4 tipos de interações de troca que dão origem ao comportamento ferromagnético, anti-ferromagnético, diamagnético, etc dos materiais. Elas são: A troca direta, a Troca do tipo RKKY, Troca dupla e a Supertroca. Esta ultima é a responsável por dar origem ao comportamento ferromagnético e (principalmente) anti-ferromagnético de alguns materiais. No caso do monóxido de manganés por exemplo, o acoplamento anti-ferromagnético dos spins de elétrons de valência dos átomos de manganés tem sua origem no acoplamento dos orbitais $3d$ do manganés com os orbitais $2p$ do oxigênio. Assim, no mecanismo de Supertroca o comportamento ferromagnético ou anti-ferromagnético é devido à interação entre dois cations magnéticos vizinhos (Mn) a traves de um anion não-magnético (O). Baseado neste mecanismo, Coey *et al.* propuseram modelo de troca de centro F (FCE, por suas siglas em inglês) para explicar o ferromagnetismo em filmes de SnO_2 dopados com Co. Também chamado de ferromagnetismo assistido por vacâncias de oxigênio, este modelo propõe que o acoplamento ferromagnético de iones magnéticos é produzido a traves do spin associado a um elétron preso em uma vacância de oxigênio [66]. Neste modelo, o ferromagnetismo deveria estar relacionado com as vacâncias de oxigênio que surgem naturalmente para garantir a neutralidade da carga quando íons trivalentes substituem os sítios de SnO_2 . Assim, seria esperado que a configuração $\text{Fe}^{3+} + \square\text{Fe}^{3+}$ seja comum na estrutura, onde \square representa uma vacância de oxigênio. Um elétron preso na vacância de oxigênio constitui um centro F, onde o centro F se assemelha ao polaron magnético de Kasuya [67]. Assim, neste modelo o elétron ocupa um orbital que se sobrepõe com as camadas d de ambos os vizinhos de Fe. Uma vez que os íons de $\text{Fe}^{3+} 3d^5$ só tem orbitais minoritários desocupados, o elétron preso terá spin \downarrow e os dois átomos vizinhos de Fe \uparrow , como mostrado na figura 3.2.

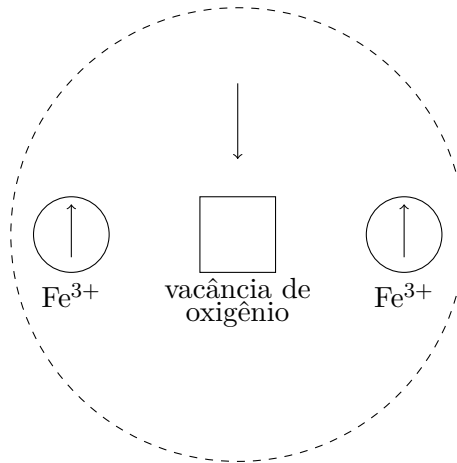


FIGURA 3.2: Esquemática do modelo de troca de centro F.

3.2.1.2 Ferromagnetismo produzido por Polarons Magnéticos Ligados

O modelo de ferromagnetismo produzido por polarons magnéticos ligados foi originalmente proposto por C. Song *et al.* com a finalidade de explicar o ferromagnetismo observado em filmes finos de ZnO dopado com Co [63]. O modelo anterior não se aplicaria para este caso, uma vez que não existe a produção de vacâncias de oxigênios (Zn⁺² e Co²⁺) em estes filmes. Assim, baseados na teoria de Polarons magnéticos ligados (BMP) [68, 69] C. Song *et al.* tentaram explicar o ferromagnetismo em estes materiais. Devido a que processos fora do equilíbrio acontecem em métodos de deposição como sputtering, isto faz possível que defeitos (que tem um papel importante nas propriedades magnéticas [70]) no filme dopado estejam localizados ao longo da rede em posições arbitrárias em relação aos sítios de Co.

Assim, um elétron associado com um defeito particular estará confinado em um orbital hidrogenoide de raio $\gamma = \epsilon_r(m/m_e)$, onde ϵ_r é a constante dielétrica, m é a massa do elétron e m_e é a massa efetiva dos elétrons doadores. Um polaron magnético é formado pelas interações de troca do spin associado a um elétron preso no defeito e o spin de íons magnéticos presentes em DMS. Esta interação é a responsável pelo acoplamento ferromagnético dos spins localizados na vizinhança do defeito e um ordenamento ferromagnético entre polarons como mostrado na Figura 3.3.

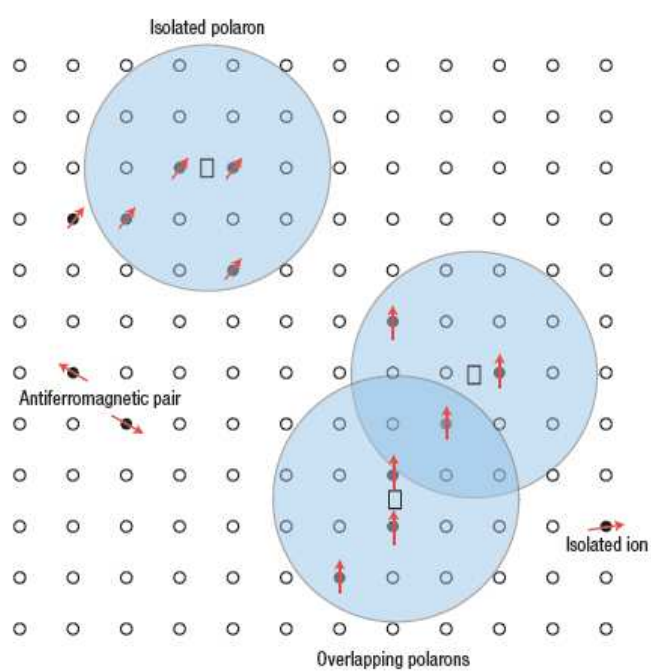


FIGURA 3.3: Representação de polarons magnéticos. Adaptado de [6]

Capítulo 4

Atividade Experimental

Neste capítulo será descrita de forma breve os conceitos básicos e os detalhes experimentais das técnicas de caracterização utilizadas no estudo dos filmes semicondutores magnéticos diluídos. Será descrito o procedimento de crescimento dos filmes finos e as técnicas utilizadas na caracterização estrutural e magnética.

4.1 Preparo de amostras

Com a finalidade de estudar Semicondutores Magnéticos Diluídos, dois conjuntos de amostras foram estudadas nesta tese. Assim, filmes finos de SnO_2 foram dopados com 5at% e 10at% de cobalto e depositados sobre substratos de LaAlO_3 (LAO) e SrTiO_3 (STO). O primeiro conjunto de filmes, foram crescidos usando a técnica de Deposição por Laser Pulsado (PLD) [71] em colaboração com a Dra. Claudia Rodriguez Torres da Universidad de la Plata em Argentina. Para isto, um laser de Nd:YAG, operando em 10 Hz e com comprimento de onda 266 nm, foi focalizado em um alvo (que se manteve girando sobre seu próprio eixo) de $\text{SnO}_2:\text{Co}$ com composição nominal, com a finalidade de manter uma densidade de energia de 3.4 J/cm^2 . A temperatura do substrato, a pressão do oxigênio, e a taxa de repetição do pulso foi $650 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 J/cm^2 , 6 Pa, e 10 Hz, respectivamente. Assim, filmes finos de espessura entre 100 e 150 nm foram depositados. O segundo conjunto de filmes foi depositado usando um sistema de sputtering disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), na cidade de Campinas, Brasil. Uma descrita mais completa do processo de crescimento dos filmes para a segunda técnica será descrito mais em diante. A figura 4.1 mostra de forma esquemática os filmes que serão estudados nesta tese de doutorado.

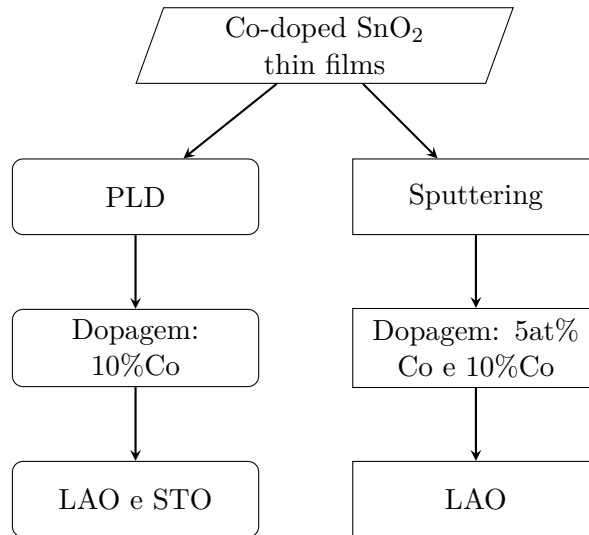


FIGURA 4.1: Esquematização das amostras estudadas nesta tese.

É importante ressaltar que para os filmes crescidos por PLD, só os resultados da caracterização por GI-XRF serão mostrados nesta tese de doutorado produto do trabalho em parceria com Dra Claudia Torres. Outras caracterizações tanto magnéticas como estruturais foram feitas nestes filmes, porém os resultados serão reportados em outros trabalhos.

4.1.1 Substratos

No caso dos filmes crescidos por PLD, os filmes foram simultaneamente depositados em substratos de LAO (100) e STO (100). Para o crescimento dos filmes crescidos por sputtering, foram usados substratos de LAO (100) da empresa MTI Corporation [10]. A escolha do substrato é um passo muito importante no processo de crescimento dos filmes. Com a finalidade de obter o crescimento epitaxial dos filmes, é preciso que os parâmetros de rede de ambos, substrato e filme, sejam próximos um do outro. Como pode ser observado na tabela 4.1, o substrato de LAO é romboédrico a temperatura ambiente, mas torna-se cúbico para temperaturas acima dos 435°. Este é um fato muito importante que será discutido na seção 4.1.2. Os substratos possuem dimensões de 5x5x0.5mm, além de serem polidos de um lado só, sendo a rugosidade de fábrica menor a 10Å.

4.1.2 Deposição de Filmes por Sputtering

Filmes finos de SnO₂ dopados com cobalto foram crescidos usando as instalações do Laboratório de Micro Fabricação (LMF), que forma parte do Laboratório Nacional de

Substratos/Propriedades	LAO	STO
Orientação cristalográfica	(100)	(100)
Estrutura cristalina	Romboédrico a 25 °C: a=3.79Å, c= 13.11Å Cubico a > 435°C : a=3.821Å	Cubico, a=3.905Å
Método de crescimento	Czochralski	Vernuil

TABELA 4.1: Propriedades dos substratos LAO e STO usados na fabricação dos filmes finos. Informação proporcionada pela MTI Corporation [10]

Nanotecnologia (LNNano). A técnica de co-evaporação por sputtering foi usada na deposição dos filmes. Sputtering é uma técnica de Deposição Física de Vapor (PVD) que reúne vários métodos de deposição a vácuo usados para a deposição de filmes finos mediante a condensação do material a ser depositado (alvo), em um ou mais substratos. Todo o processo de deposição dos filmes é feito numa câmara de alto vácuo, onde átomos de argônio (Ar) são ionizados e acelerados em direção ao alvo. Neste processo, átomos do alvo são ejetados em direção ao substrato. O processo é esquematizado na figura 4.2 (a).

Para a deposição dos filmes, usamos um sistema de sputtering RF/DC da empresa AJA International Inc. (Orion 8), mostrado na figura 4.1(b). Antes de começar o processo de deposição, as paredes da câmara de vácuo são aquecidas com a finalidade de evaporar qualquer gás que possa se encontrar na superfície das paredes. Logo de carregar os substratos, eles também são aquecidos a uma temperatura de 200°C com a finalidade de evaporar a água que possa ter sido depositada na superfície devido à sua exposição com o meio ambiente. Esta temperatura é muito menor que a temperatura de transição de fase do LAO e do STO (ver tabela 4.1). Depois de esfriar o substrato, espera-se até a câmara atingir um nível de vácuo adequado para começar o processo de crescimento (na ordem dos 10^{-7} Torr). Os filmes são depositados numa temperatura de substrato de 650°C. Esta temperatura é escolhida principalmente por dois motivos: O primeiro, porque por encima de 435°C o substrato de LAO é cubico com parâmetro de rede 3.82Å que é um valor intermédio entre o parâmetro de rede da fase rutilo do SnO₂ (a=b=4.7380Å, c=3.1865Å). O segundo motivo esta relacionado à formação de uma fase amorfa do SnO₂ em baixas temperaturas.

A pressão base na câmara de vácuo antes de começar o processo de crescimento variou de 7×10^{-8} Torr quando o substrato estava frio, até 6×10^{-6} Torr depois que o substrato foi aquecido. A pressão de deposição foi de 5mTorr. O fluxo do gás Ar foi $\phi_{Ar}=20$ sccm (centímetros cúbicos estandar por minuto). Além do gás de Ar, outros gases como O₂ e N₂ podem ser usados no processo de crescimento dos filmes (sputtering reativo). No nosso caso, só o gás Ar foi utilizado no processo. Dois alvos foram usados no processo

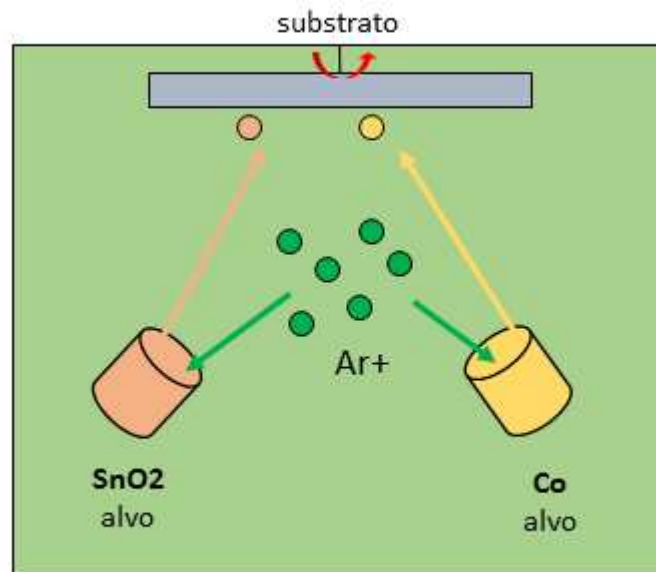


FIGURA 4.2: (a) Configuração da câmara de sputtering onde os filmes são crescidos.(b) Sistema de sputtering RF/DC da empresa AJA International Inc. (Orion 8) localizado no LMF do LNNano, localizado em Campinas, Brasil.

de evaporação dos filmes: o primeiro, um alvo de SnO_2 e o segundo um alvo de cobalto metálico. No processo de co-evaporação, dois alvos são abertos, permitindo a deposição de ambos os materiais ao mesmo tempo. O alvo de SnO_2 foi depositado usando uma potência de 200W que corresponde com uma taxa de deposição de aproximadamente $1\text{\AA}/\text{seg}$. Já no alvo de cobalto foi usada uma potência de 18W e 25W o que corresponde com uma taxa de deposição de $(0.04-0.08)\text{\AA}/\text{seg}$ e $(0.13-0.17)\text{\AA}/\text{seg}$ para os filmes com 5at% e 10at% de cobalto, respectivamente. O processo de crescimento demorou 35 minutos com a finalidade de depositar aproximadamente 200nm de filme. Depois do crescimento, o sistema que aquece o substrato foi desligado, deixando esfriar dentro da

câmara de crescimento até atingir a temperatura ambiente.

4.2 Técnicas Experimentais de Caracterização

4.2.1 Caracterização Magnética

Medidas do comportamento magnético dos filmes foram feitas usando um Magnetômetro de amostra vibrante (VSM, por suas siglas em inglês). A partir das medidas do momento magnético (M) em função do campo magnético aplicado (H) pode se determinar se os filmes são paramagnéticos, diamagnéticos, ferromagnéticos, etc., como mostrado na figura 4.3. De todos estes materiais, um dois mais interessantes são os materiais ferromagnéticos, por eles manter uma magnetização remanescente (M_r) mesmo depois do campo aplicado ser retirado. Este comportamento ferromagnético esta presente até uma temperatura de transição, chamada de temperatura de Curie (T_c), por encima da qual, estes materiais tornam-se paramagnéticos [72].

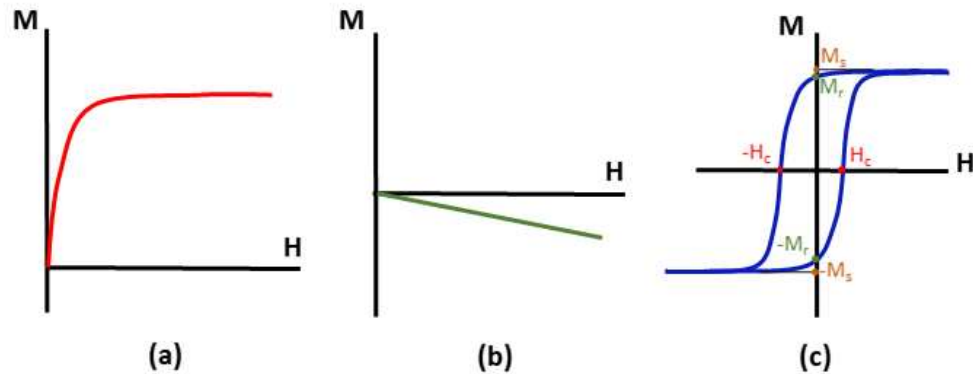


FIGURA 4.3: Comportamento magnético de materiais (a) Superparamagnéticos, (b) Diamagnéticos e (c) Ferromagnéticos em função do campo aplicado (H). Para o ultimo caso, M_s é a magnetização de saturação, M_r é a magnetização remanescente e H_c é o campo coercitivo.

O objetivo principal de medir o momento magnético magnético dos filmes de SnO_2 dopados com Co foi saber se eles possuíam um comportamento ferromagnéticos a temperatura ambiente, e determinar a temperatura de Curie deles. Estas duas características são fundamentais para eles serem considerados como potenciais candidatos para aplicações em spintrônica.

4.2.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica está baseada na existência de uma força dependente da separação entre dois corpos. Assim, uma ponteira nanoscópica que se encontra unida a uma haste é utilizada para fazer uma varredura na superfície da amostra. Inicialmente este haste vibra na frequência natural de ressonância dele. Forças de interação entre a ponteira e a amostra faz com que o haste mude a frequência natural de ressonância que ele tinha inicialmente, o que será traduzido em uma diferença na topografia da amostra. Um laser junto com um fotodiodo é utilizado para medir a deflexão que sofre a ponteira a medida que ela varre a superfície da amostra. Uma representação da configuração de um microscópio convencional de AFM é mostrada na figura 4.4.

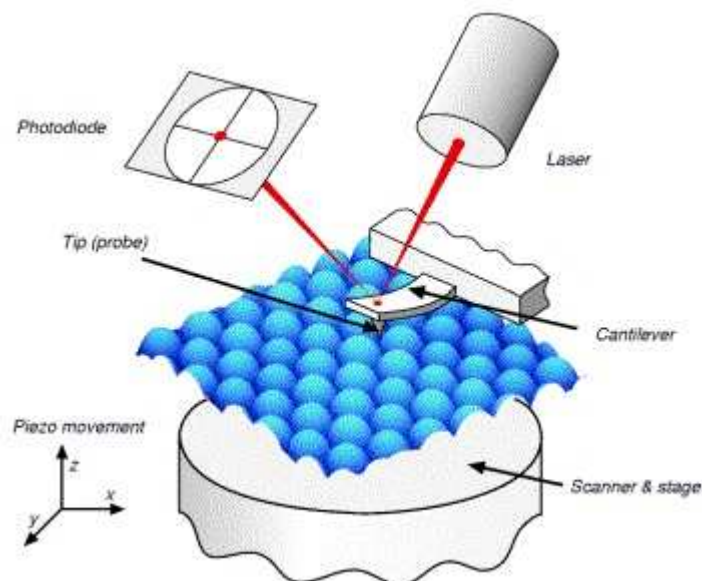


FIGURA 4.4: Representação da configuração de um Microscópio de Força Atômica Convencional. Adaptado de [7].

Microscópios de Força Atômica são capazes não só de obter a topografia da superfície da amostra em escala nanométrica, mas também de determinar a condutividade de um material (C-AFM, por suas siglas em inglês), assim como obter os domínios magnéticos presentes na amostra (MFM, por suas siglas em inglês).

Medidas de AFM foram feitas nas nossas amostras com a finalidade de estudar se algum tipo de estrutura foi formada na superfície da amostra como foi anteriormente reportado por R. Karmakar *et al.* [73]. O estudo da formação de aglomerados nos filmes é de importância vital para o estudo da origem do comportamento magnético.

As medidas de AFM foram realizadas no Laboratório de Ciência de Superfícies (LCS) do LNNano. Para isto foi usado um microscópio da marca *Digital Instruments*, modelo

Nanoscope III . O instrumento pode varrer uma área de $125 \times 125 \mu\text{m}^2$ e possui uma resolução em z de 0.03nm . A Microscopia de Força Atômica é uma técnica que requer pouca ou quase nenhuma preparação de amostra. Antes de fazer as medidas, os filmes foram limpos usando álcool isopropílico, mergulhados em um becker por 30 segundos sem fazer uso de nenhuma outra ferramenta que possa agredir a superfície da amostra. Logo os filmes foram secos usando um jato de gás nitrogênio. Finalmente, usando uma fita dupla face os filmes são colados sobre um suporte de acrílico que é colocado na base do microscópio. As medidas foram feitas no modo AFM de não contato.

4.2.3 Técnicas Espectroscópicas baseadas em Radiação Síncrotron

Como foi explicado na seção 2.2.2, a radiação síncrotron é gerada a partir de elétrons acelerados. No mundo todo existem varias fontes de radiação síncrotron, embora só existe uma na América do Sul. Uma lista completa de todas as fontes construídas até agora e em processo de comissionamento pode ser encontrada em [74]. Todas as técnicas descritas em esta seção foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

4.2.3.1 Fluorescência de Raios X em condições de incidência rasante (GI-XRF)

Os conceitos relacionados à Fluorescência de raios X foram amplamente discutidos no capítulo 2, por isso nesta seção serão dados só os detalhes relacionados à configuração experimental que foi usada para levar a cabo as medidas de GI-XRF. As medidas de GI-XRF, foram feitas na Linha XRF (D09B) do LNLS [75]. A fonte de radiação síncrotron da linha de fluorescência XRF é o dipolo magnético D09B (15°) do anel de armazenamento do LNLS. Na linha de luz XRF podem ser feitas medidas no range de energia desde os 5keV até 24keV . Além disso, podem ser feitos experimentos de fluorescência de raios x (em condições normais, assim como incidência rasante e reflexão total), além de experimentos de micro-fluorescência de raios x. Estas técnicas são usadas no mapeamento químico de elementos traços (com resolução espacial de $20 \mu\text{m}$), perfil de concentração em filmes finos e determinação química de elementos presentes na amostra, entre outras aplicações. Estas técnicas são usadas em aplicações em física atômica e molecular, química analítica, ciências ambientais e geociências.

A figura 4.5 mostra o arranjo dos componentes ópticos da linha de luz desde que a radiação síncrotron sai do dipolo até a estação experimental. Dois modos de operação podem ser utilizados nas medidas: feixe branco (onde o feixe possui todos os comprimentos de onda) ou feixe monocromático. No ultimo caso, um monocromador do

tipo *Channel-cut* de dois cristais é utilizado para selecionar um comprimento de onda específico. Finalmente uma fenda é utilizada para controlar o tamanho do feixe antes dele chegar na estação experimental.

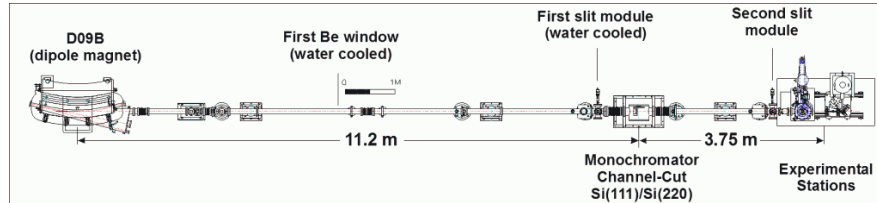


FIGURA 4.5: Configuração da linha de luz XRF do LNLs. Adaptado de [8].

A figura 4.6 mostra o arranjo experimental utilizado nas medidas de GI-XRF. Um feixe monocromático de $E=12$ KeV foi usado como fonte para produzir fluorescência nos elementos Co (linha $K\alpha$), La (linha $L\alpha$) e Sn (linha $L\alpha$). O tamanho do feixe na direção vertical, foi fixado em 0.2 mm e 3mm na direção horizontal. O tamanho da amostra foi $5 \times 5 \times 0.5$ mm. A tabela 4.2 mostra os parâmetros correspondente ao arranjo experimental, como mostrado na figura 2.10.

Como mencionado anteriormente, as medidas de XRF requerem muito pouca preparação de amostra e a técnica é bastante simples de medir, quando comparado com outras técnicas espectroscópicas. Os filmes finos foram colocados em pequenos suportes de acrílico e colocados no sistema de varredura. Este sistema possui só dois graus de liberdade para ajustar a posição da amostra: um no eixo vertical (z) e o outro no ângulo (θ). Logo depois que a amostra é colocada no sistema de varredura, devemos colocar ela de tal forma que corte a metade do feixe no eixo z , fixando este valor como o $z = 0$. Depois, se alinha a amostra fazendo uma varredura em θ , de forma que ela esteja totalmente paralela ao feixe incidente. O ângulo onde se observar a maior intensidade do feixe ($I_0/2$), será o ângulo $\theta = 0$. Uma vez ajustados a altura e o ângulo, podemos começar fazer a medida. Em condições de incidência rasante, o feixe atinge a amostra em ângulos de incidência pequenos, ao redor do ângulo crítico (θ_c para $\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2 = 0.22^\circ$). No nosso caso, o range de varredura angular foi de 0 até 2° , usando um passo de 0.005 graus e o tempo de medida em cada ponto foi de 1 seg. As medidas foram repetidas cinco vezes com a finalidade de obter uma boa estatística. Um detector do tipo *Silicon Drift* (SDD) e um colimador de 2 mm foram usando na detecção da fluorescência dos raios X. Além disso, o sinal da fluorescência de Co, La e Sn foram detetadas ao mesmo tempo, usando três diferentes ROI's (Regiões de Interesse, pelas suas siglas em inglês).

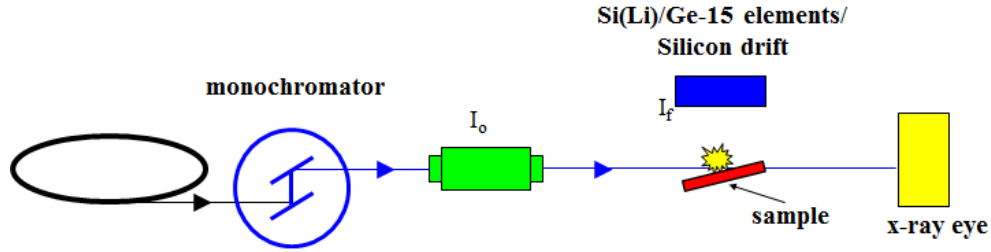


FIGURA 4.6: Arranjo experimental para GI-XRF

Parâmetro	Valor
Tamanho do feixe (b_0)	0.2mm
Tamanho da amostra (L_s)	5x5x0.5mm
Região do detector (L_d)	$2d_p d_1 / d_2 + d_p$
Distância amostra-colimador (d_1)	9mm
Espessura do colimador (d_2)	6mm
Tamanho do colimador (d_p)	2mm

TABELA 4.2: Valores dos parâmetros da configuração geométrica do arranjo experimental para os experimentos de GI-XRF.

4.2.3.2 Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (XAFS)

A espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X (XAFS, pelas suas siglas em inglês) é uma técnica que mede o coeficiente de absorção dos raios X ($\mu(E)$) descrito pela equação de Lambert-Beer (equação 2.1), que descreve a absorção dos raios X em função da energia dos raios X incidentes. Se o fóton incidente possui uma energia igual à energia de ligação de um elétron dos níveis mais profundos de um átomo (átomo absorvedor), existe a probabilidade deste elétron ser arrancado (fotoelétron) e promovido até um orbital desocupado. Nesta energia, a absorção aumenta drasticamente, formando uma borda de absorção. A figura 4.7(a) mostra a variação do coeficiente de absorção com a energia para um átomo isolado de Co. Já quando o átomo forma parte de uma estrutura, ou seja, não está mais isolado, o fotoelétron irá ser espalhado pelos elétrons dos átomos vizinhos (átomo espalhador) formando oscilações, produto da interferência entre o fotoelétron emitido e o fotoelétron espalhado, mostradas na figura 4.7(b). O espectro de XAS pode ser dividido em duas regiões, a primeira chamada de XANES (Espectroscopia de absorção de raios X próximo da borda, pelas suas siglas em inglês) que se refere à estrutura fina perto da borda de absorção (até 50 eV acima da borda) e a segunda chamada de EXAFS (Espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X estendida, pelas suas siglas em inglês) que se refere à região até alguns centos de eV por encima da borda de absorção. Na região de EXAFS, o livre caminho meio dos fotoelétrons é curto, assim só contribuições de espalhamento simples são consideradas, fornecendo informação da geometria da estrutura local ao redor do átomo absorvedor.

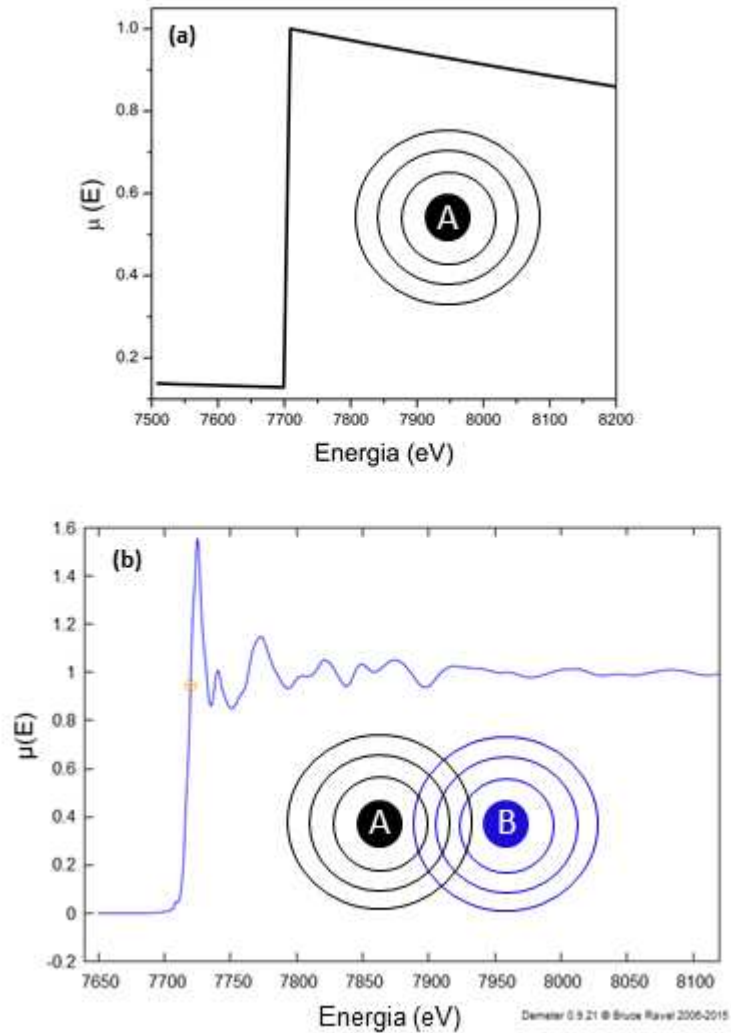


FIGURA 4.7: Espectro de absorção de (a) um átomo isolado de (b) do átomo de Co na estrutura do CoO. A representa o átomo de cobalto e B os átomos vizinhos na estrutura do CoO.

Já na região de XANES, perto da borda, o livre caminho meio dos fotoelétrons é maior, então as contribuições de múltiplo espalhamento tornam-se mais importantes, fornecendo informação da estrutura eletrônica (estado de oxidação).

A equação de XAFS pode ser definida como:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (4.1)$$

Onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção, $\mu_0(E)$ representa a absorção de um átomo isolado e $\Delta\mu_0(E)$ é a medida do salto de absorção μ_E na energia de ligação E_0 mostrado na

figura 4.8. A equação 4.1 pode ser transformada no espaço k usando a relação:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar}} \quad (4.2)$$

onde k é o número de onda do fotoelétron, m_e a massa do elétron e E_0 a energia de ligação. As oscilações em $\chi(E)$ estão composta de diferentes frequências relacionadas a cada uma das esferas de coordenação (átomos localizados à mesma distância do átomo absorvedor). Assim, tomando a transformada de Fourier desta função se pode obter informação das distancias inter-atômicas e do número de coordenação (N , número de átomos em uma esfera de coordenação).

A equação de EXAFS pode ser obtida a partir de [76]:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 F_j(k)}{2kR_j^2} \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \quad (4.3)$$

onde j é o índice da esfera de coordenação, N é o numero de átomos vizinhos em uma distancia R_j com deslocamento meio quadrado σ_j^2 , S_0^2 é a diferença no estado eletrônico antes e depois do fotoelétron ser emitido, $F_j(k)$ (amplitude de espalhamento) e $\delta_j(k)$ (mudança de fase total) são as propriedades de espalhamento dos átomos vizinhos ao átomo excitado. $\delta_j(k)$ é comumente referida como a função de mudança de fase total e é a soma da mudança de fase do átomo absorvedor e a mudança de fase do átomo espalhado.

Assim, fazendo uso de programas de cálculo de múltiplo espalhamento como FEFF [77], e comparando estes resultados com os dados experimentais, podemos obter informação sobre a estrutura local ao redor do átomo absorvedor.

Nesta tese de doutorado foram feitas medidas nas duas regiões do espectro de absorção. A primeira, na região de XANES foi feita em condições de incidência rasante para diferentes ângulos de incidência. Estas medidas foram feitas na linha de luz XRF do LNLS.

Por outro lado, as medidas na região de EXAFS foram feitas na linha de luz XAFS2 do LNLS. Esta linha de luz encontra-se na saída do dipolo magnético (D08B) do anel de armazenamento e opera no range dos raios X duros, com energias entre 4keV e 17keV. Enquanto as medidas de XANES foram feitas sob ângulos rasantes, as medidas de EXAFS foram feitas para um angulo fixo na configuração 45°/45°. Foram usados padrões de Co metálico, CoO, Co₂O₃ e Co₃O₄ que foram medidos no modo transmissão. A figura 4.9 mostra a configuração experimental para as medidas de GI-XANES e

¹ Atominstitut, TU Wien <http://www.ati.ac.at/index.php?id=247> Acessado em 13-01-2016

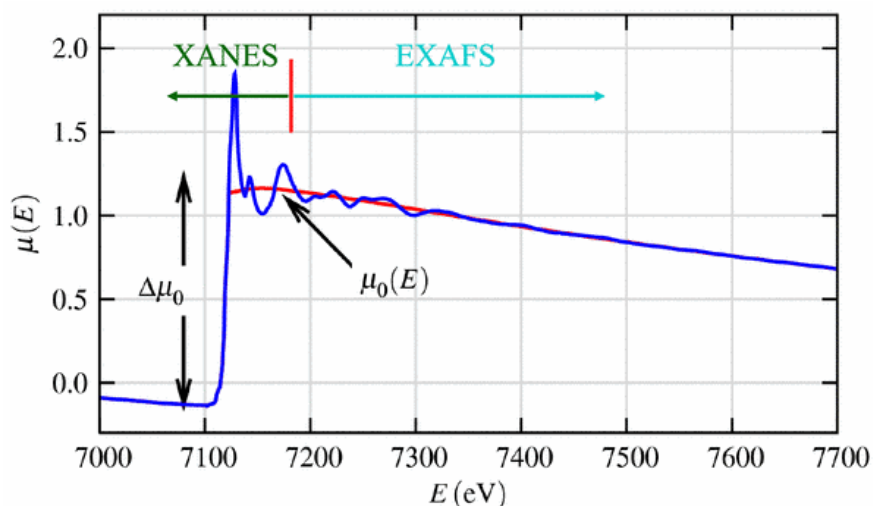


FIGURA 4.8: Espectro XAS de FeO (azul) mostrando as regiões de XANES e EXAFS, assim como o salto de absorção $\Delta\mu_0$ e o background $\mu_0(E)$ (vermelho)¹.

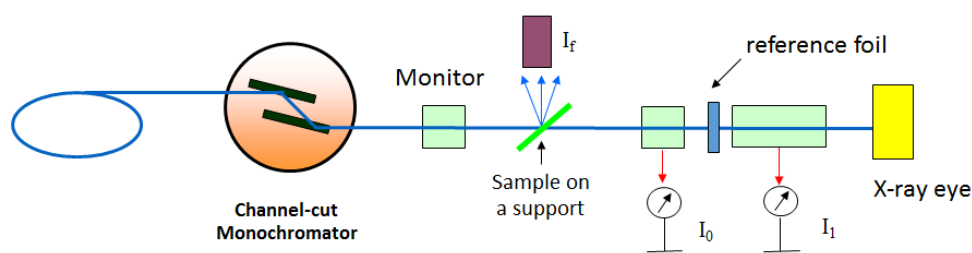


FIGURA 4.9: Arranjo experimental para as medidas de GI-XANES e EXAFS.

EXAFS. Os gases nas câmaras de ionização se encontram nas proporções mostradas na tabela 4.3.

I_0	10% He	90% N_2
I_1	10% Ar	90% N_2
I_2	20% Ar	80% N_2

TABELA 4.3: Gases nas câmaras de ionização.

Ambas as técnicas foram medidas na borda de absorção K do Co ($E=7709\text{eV}$) e o modo de detecção utilizado foi o modo fluorescência. A Espectroscopia de Absorção de Raios X pode ser medida em três modos diferentes: transmissão, fluorescência ou produção total de elétrons. Medidas nos últimos dois modos são possíveis uma vez que a produção de fluorescência e de elétrons Auger esta diretamente relacionados com a absorção de raios X. O modo de transmissão é usado quando se tem uma membrana fina e uma alta concentração do átomo absorvedor (baixas concentrações fazem com que I e I_0 tenham valores muito próximos, obtendo um sinal ruidoso). Assim, se temos uma concentração baixa do átomo absorvedor, será necessário usar o modo fluorescência. Em ambos os

modos se pode obter informação do volume da amostra e eles são usados maiormente em raios X duros. Finalmente, usando o modo de produção total de elétrons, se obtém informação só dos primeiros nanômetros da superfície da amostra, uma vez que os elétrons que estão sendo produzidos não conseguem sair das partes mais profundas da amostra. Este ultimo modo é geralmente usado em raios X moles.

Os detetores utilizados foram um detetor do tipo *Silicon Drift* nas medidas de XANES e um detetor de fluorescência de 15 canais no caso das medidas de EXAFS.

4.2.3.3 Difração de Raios X (XRD)

A difração de raios X é uma técnica utilizada para estudar a estrutura cristalina de um material. Assim o fenômeno de difração acontece quando a radiação eletromagnética interage com a matéria, especificamente com estruturas periódicas onde o espaçamento é da ordem do comprimento de onda da radiação incidente. As distancias interatômicas estão ao redor de 0.15-0.4nm, correspondente com o comprimento de onda dos raios X. A difração de raios X é um tipo de espalhamento elástico (espalhamento Thomson), onde os raios X são elasticamente espalhados por elétrons, conservando seu comprimento de onda. Assim, os elétrons oscilam como um dipolo de Hertz na frequência da onda incidente, tornando-se uma fonte de radiação de dipolo [78]. Segundo o modelo do espalhamento de Thomson, a radiação espalhada por um átomo será a soma das contribuições da radiação espalhada por cada um dos elétrons do átomo espalhador [78]. Para o caso mais simples de uma célula cubica, a intensidade da radiação espalhada num ponto R (R muito maior do que a distancia interatômica) esta dada pela expressão: [78]

$$\mathfrak{I}(Q) = \frac{\sin^2(N_1 a \mathbf{Q} \mathbf{c}_1 / 2)}{\sin^2(a \mathbf{Q} \mathbf{c}_1 / 2)} \frac{\sin^2(N_2 a \mathbf{Q} \mathbf{c}_2 / 2)}{\sin^2(a \mathbf{Q} \mathbf{c}_2 / 2)} \frac{\sin^2(N_3 a \mathbf{Q} \mathbf{c}_3 / 2)}{\sin^2(a \mathbf{Q} \mathbf{c}_3 / 2)} \quad (4.4)$$

onde $\mathbf{Q} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ é o vetor de espalhamento, a é o parâmetro de rede da célula cubica, N_1 , N_2 , N_3 é o numero de células unitárias de um único cristalito ao longo da sua direção ortogonal e c_1 , c_2 , c_3 são os vetores das três direções ortogonais no espaço. A partir da equação 4.4, podemos obter a expressão para o cálculo da distancia entre planos paralelos para uma célula cubica. Ela depende do parâmetro de rede a e dos índices de Miller (hkl):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.5)$$

A tabela 4.4 mostra a distancia entre planos cristalinos para outros sistemas cristalinos. Outra expressão importante que será utilizada na análise dos resultados é a Lei de

Sistema Cristalino	Parâmetros	$1/d_{hkl}^2$
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$
Tetragonal	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrômbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$\frac{4}{3} \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Trigonal/ Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$	$\frac{(h^2+k^2+l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk+hl+kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1-3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$
Monoclínico	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$

TABELA 4.4: Distancias entre planos cristalinos para diferentes sistemas cristalinos, onde a , b , c são os parâmetros de rede da célula unitária enquanto α , β e γ são os ângulos entre eles.

Bragg, que é usada para descrever a posição dos picos de difração em função do ângulo:

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda \quad (4.6)$$

onde θ_B é o ângulo onde se observa a intensidade máxima no padrão de difração para a interferência construtiva das ondas espalhadas por um conjunto de átomos de planos cristalinos equivalentes. Assim, θ_B é chamado de ângulo de Bragg e o pico relacionado a ele é chamado de reflexão de Bragg.

A distância entre planos cristalinos, assim como a Lei de Bragg serão utilizadas para estudar se existe algum tipo de stress na amostra depois da dopagem com íons de cobalto. O objetivo principal de utilizar esta técnica foi estudar a possível formação de segundas fases após a dopagem dos filmes e procurar evidências da substituição de íons de Co nas posições de Sn na matriz de SnO₂. A partir da posição, forma e intensidade das reflexões de Bragg, se pode obter informação da estrutura cristalina.

As medidas de XRD foram realizadas na linha XRD2 do LNLS usando uma energia de excitação dos raios X de 8KeV. Esta energia foi escolhida uma vez que a linha de luz encontra-se otimizada para esta energia, onde se tem o maior fluxo de fótons. Antes de começar as medidas é feito um alinhamento da amostra com relação à altura (eixo z), ao ângulo de varredura (θ) e ao ângulo azimutal (ϕ). Foram feitas medidas na configuração $\theta/2\theta$, $(\theta - 1)/2\theta$ e $(\theta_{fixo} = 4^\circ)/2\theta$, onde θ , $(\theta - 1)$ e $(\theta_{fixo} = 4^\circ)$ foram os ângulos da amostra e 2θ é o ângulo do detector. As duas últimas configurações foram feitas com a finalidade de procurar planos cristalinos não paralelos à superfície da amostra [78]. O detector de área Pilatus foi utilizado no registro do padrão de difração. Inicialmente, diferentes filtros foram usados com a finalidade de procurar as reflexões de Bragg do

substrato (que são varias ordens de grandeza maior que as reflexões do filme) com a finalidade de evitar a saturação do detetor. Depois, os padrões de difração dos filmes foram medidos sem o uso de filtros, porem por regiões, evitando assim os ângulos onde as reflexões de Bragg do subtrato aparecem. Esta é a razão pela qual alguns padrões de difração no capítulo 5 aparecem cortados. A varredura do angulo 2θ foi escolhida entre 20° e 90° , região onde são observados as reflexões de Bragg mais intensas da fase rutilo do SnO_2 segundo o Banco de dados ICSD [79]. Finalmente, o passo de varredura angular foi 0.1° para 2θ e a metade para θ .

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Nesta tese de doutorado, filmes finos de SnO₂ dopados com 5at% e 10at% de cobalto foram depositados sobre substratos de LAO, usando a técnica de sputtering. Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos a partir da caracterização magnética, estrutural e composicional dos filmes, onde foram utilizadas as técnicas de AFM, GI-XRF, XANES, EXAFS e XRD descritas no capítulo anterior.

5.1 Ferromagnetismo em filmes finos de SnO₂ dopados com cobalto

O momento magnético dos filmes de SnO₂ dopados com 5%at e 10%at de Co foi medido usando um magnetômetro VSM. A figura 5.1 mostra o momento magnético (M) em função do campo magnético aplicado paralelo ao filme (H) para os filmes dopados com (a) 5at% e (b) 10at% de Co, medidos para três diferentes temperaturas: T=10K, 100K e 300K. Em ambos os casos se observado uma componente ferromagnética e paramagnética. Acreditamos que o ferromagnetismo observado nestes filmes possa ter a sua origem na formação de vacâncias de oxigênio descrito na seção 3.2.1.1. No caso dos filmes dopados com 5at% de Co, a componente ferromagnética possui o mesmo comportamento para as medidas feitas em três temperaturas diferentes. A diferença na componente paramagnética para as três temperaturas diferentes esta associada com o fato que a susceptibilidade magnética aumenta com a diminuição da temperatura ($\chi = M/H \propto 1/T$). Já para o caso dos filmes dopados com 10at% de Co, observa-se que a componente paramagnética é maior do que a componente ferromagnética. Sendo esta ultima mais evidente para baixas temperaturas (T=10K) e com uma forte tendencia ao superparamagnetismo para temperaturas mais altas (T=100K e T=300K).

Se tirarmos a contribuição da componente paramagnética, o momento magnético referente à componente ferromagnética é calculado como sendo $0.14\mu_B/\text{átomo de Co}$ e $0.03\mu_B/\text{átomo de Co}$ para os filmes dopados com 5%at e 10%at, respetivamente. É interessante observar que mesmo a amostra dopada com 10%at de Co tenha o dobro da quantidade de átomos de Co quando comparada com a amostra dopada com 5%at de Co, o momento magnético nesta ultima é muito maior do que na primeira. Este resultado esta em bom acordo com o observado por Coey *et al.* onde o momento magnético para o SnO_2 dopado com diferentes íons magnéticos (incluindo o Co), decai exponencialmente com o aumento da concentração dos dopantes [6].

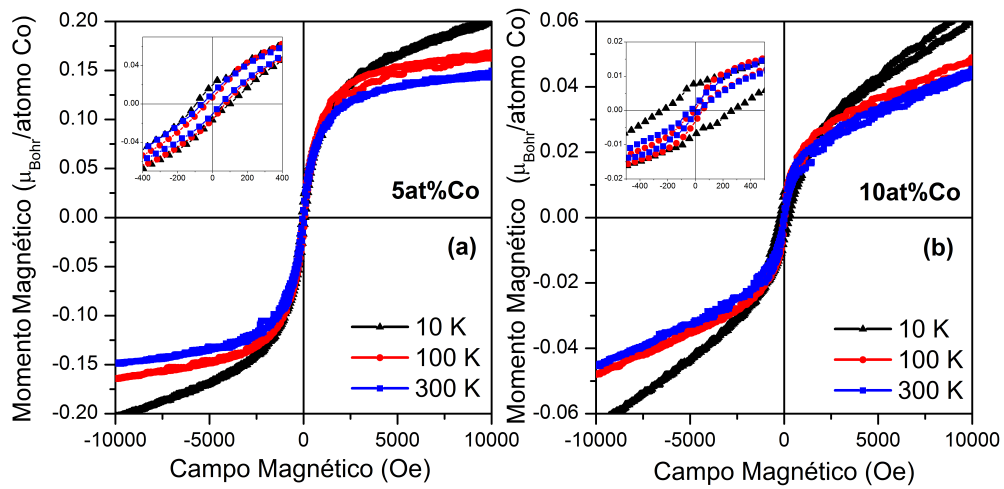


FIGURA 5.1: Medidas do momento magnético (M) em função do campo magnético (H).

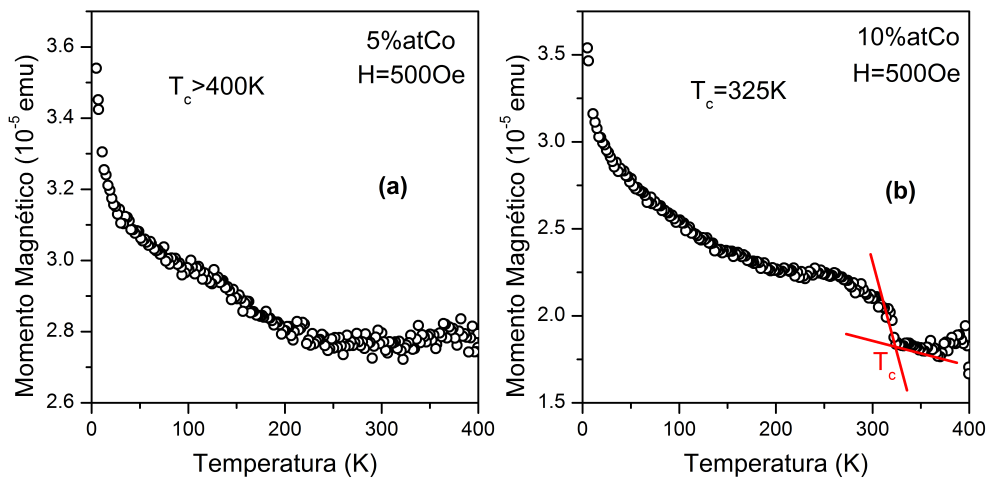


FIGURA 5.2: Medidas do momento magnético (M) em função da temperatura (T) para os filmes de SnO_2 dopados com (a) 5at% e (b) 10at% de Co.

Também foi medido o momento magnético (M) em função da temperatura, com a finalidade de encontrar a temperatura de Curie para os filmes crescidos por sputtering (ver figura 5.2). Para isto se usou um VSM com o campo aplicado fixo em 500 Oe. No caso do filme dopados com 10at% de Co pode se observar a presença das duas componentes ferromagnética e paramagnética por embaixo dos 400K, onde a Temperatura de Curie referente à componente ferromagnética encontra-se em $T_c = 325K$. Já no caso do filme dopado com 5at% de Co, por embaixo de 400K só se observa a componente paramagnética, o que nos leva a acreditar que a temperatura de Curie referente à componente ferromagnética estaria por encima dos 400K. Medidas para temperaturas mais altas não foram feitas devido as limitações do equipamento.

De agora em diante estudaremos como a estrutura destes filmes e a distribuição dos dopantes magnéticos estão relacionados com o comportamento ferromagnetismo observado neles.

5.2 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica foi utilizada para estudar a morfologia da superfície dos filmes na procura de evidencias da formação de clusters ou aglomerados. As imagens 5.3(a) e 5.4(a) mostram as medidas de AFM dos filmes de SnO₂ dopados com 5%at e 10%at de Co, respetivamente. As imagens mostram que os filmes possuem uma natureza granular, porem nenhuma evidencia de aglomerados ou a formação de nanoestruturas foi observada. As figuras 5.3(b) e 5.4(b) mostram um zoom das imagens de AFM dos filmes para ambas as concentrações. A partir destas figuras foram obtidos os valores médios de rugosidade e os perfis de distribuição de tamanho de grão, usando o programa Gwyddion [80]. A rugosidade media obtida foi de 17.35nm para o filme de SnO₂ dopado com 5%at de Co e 24.66nm para o filme dopado com 10%at de Co. Para ambos os casos se observa uma distribuição do tamanho do grão bastante homogênea. No caso dos filmes dopados com 5%at de Co, a maior parte dos grãos possuem uma tamanho ao redor de 6nm, como se observa na figura 5.3(c). Já para o caso dos filmes dopados com 10%at de Co, o tamanho dos grãos encontra-se igualmente distribuídos entre 4.5nm e 6.5nm (figura 5.4(c)). Em ambos os casos, não se observa grãos com tamanhos acima dos 12nm.

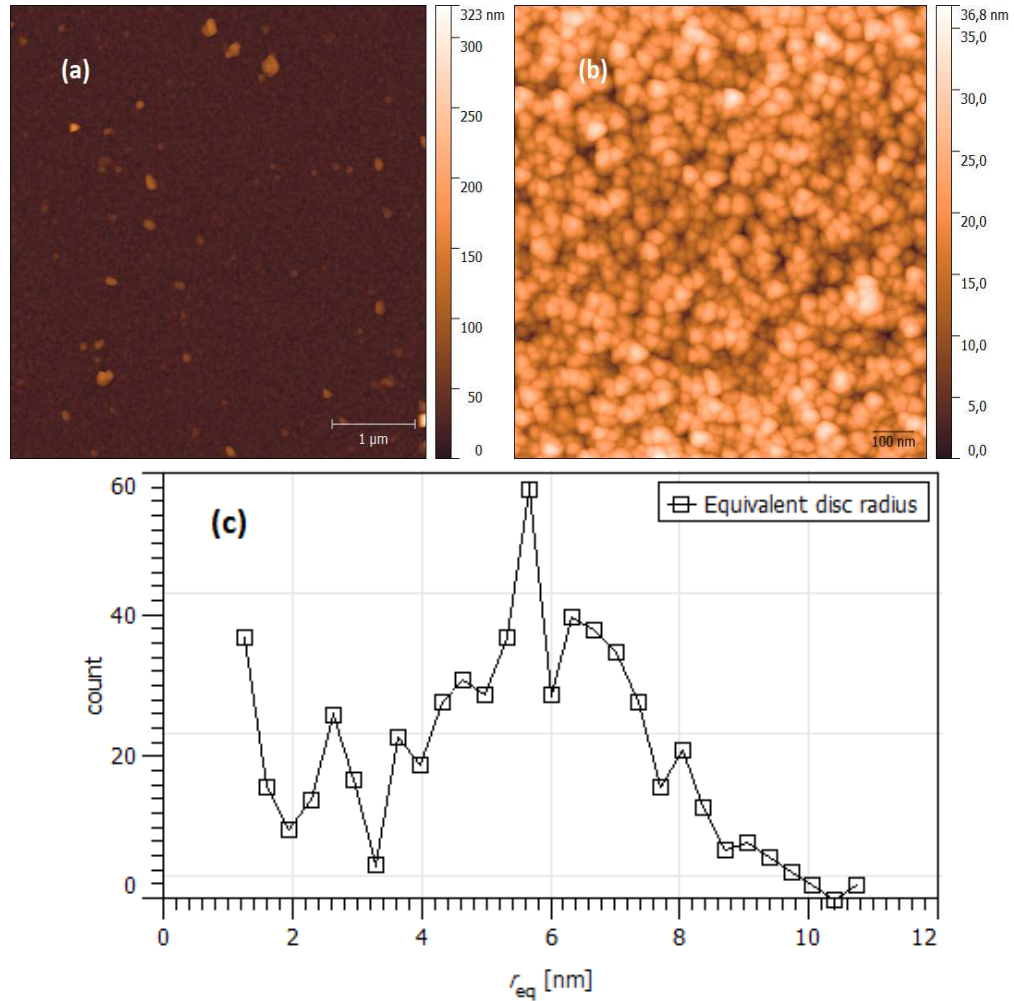


FIGURA 5.3: Imagens de AFM de (a) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, (b) zoom de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ e (c) distribuição do tamanho de grão para o filme de SnO_2 dopado com 5%at de Co

5.3 Cálculo do perfil de concentração usando GI-XRF

5.3.1 Desenvolvimento de um programa de simulação para o estudo de filmes multicamadas usando GI-XRF

Um programa de simulação foi desenvolvido com a finalidade de calcular a fluorescência de raios x sob incidência rasante produzida por um determinado elemento presente na amostra. Mudando os parâmetros da amostra como: espessura, densidade, rugosidade, etc, a curva de fluorescência também irá mudar. Para ilustrar isto, imaginemos um filme de Co depositado sobre um substrato de Si. Na figura 5.5 pode se observar a variação da curva de fluorescência de raios X para o $\text{Co-K}\alpha$ em função da variação da espessura e da rugosidade. Assim, se tivermos um filme de Co muito fino, entre 1nm e 2nm, a forma da curva de fluorescência será um pico muito estreito e se tivermos

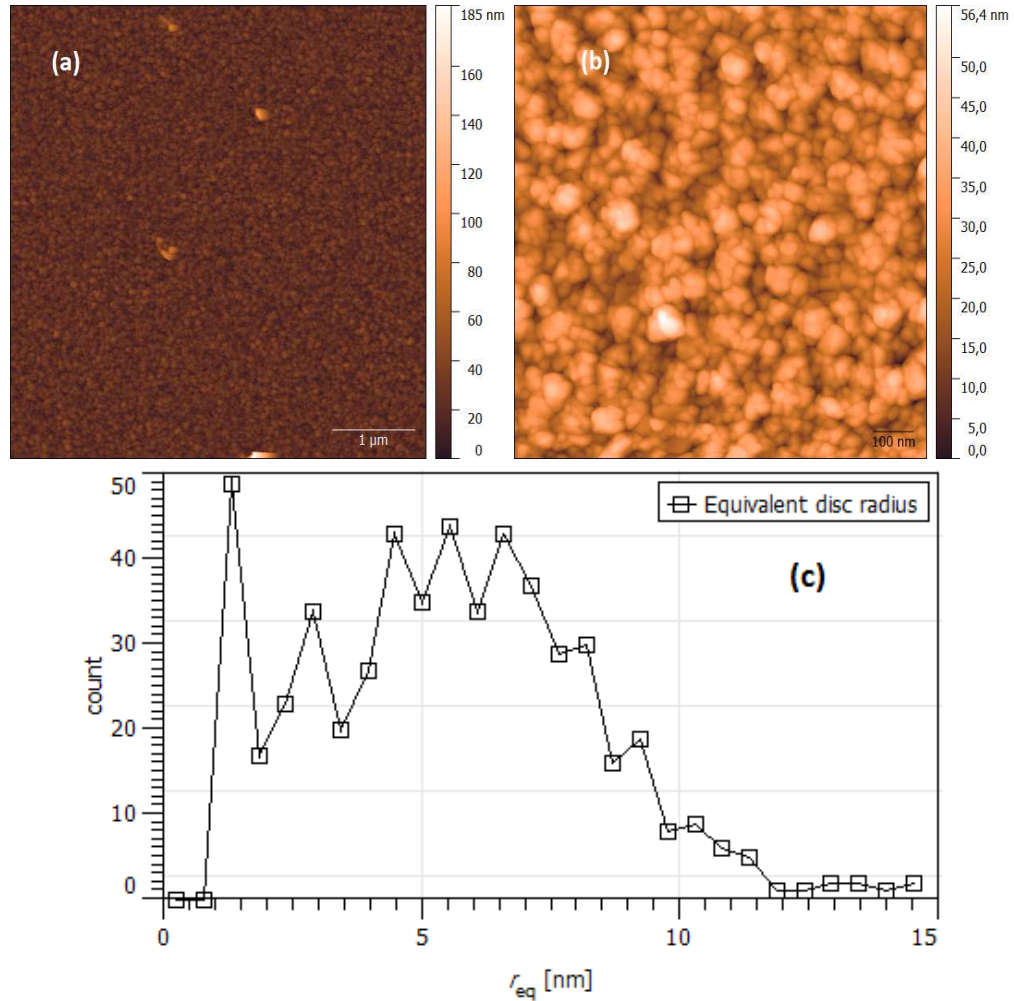


FIGURA 5.4: Imagens de AFM de (a) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, (b) zoom de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ e (c) distribuição do tamanho de grão para o filme de SnO_2 dopado com 10%at de Co

que a curva de fluorescência tem a forma de um platô, o filme será muito mais grosso, podendo ser de 200nm. No caso da variação da rugosidade, podemos observar que a intensidade da curva decai com o aumento da rugosidade na interface Si/Co.

Assim, ajustando ambas as curvas simulada e experimental podemos encontrar os parâmetros da amostra em estudo. Na figura 5.6(a) é mostrado o ajuste das curvas de fluorescência simulada e experimental correspondente ao As-KL3 para implantes de Arsênio em um filme de silício. A partir do ajuste de ambas as curvas, obteve-se o perfil de concentração do Arsênio mostrado na figura 5.6(b).

Assim, o objetivo desta parte do trabalho é usar o programa para obter a máxima quantidade de informação das amostras, diminuindo a quantidade de técnicas experimentais usadas na análise.

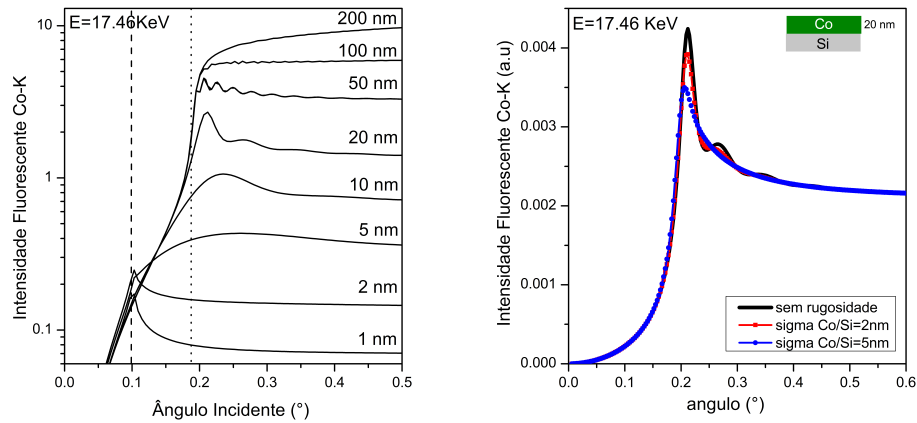


FIGURA 5.5: Variação das curvas de fluorescência de raios X para o Co-K α em função da variação da espessura (esquerda) e da rugosidade (direita).

5.3.1.1 O programa

ANDEN foi escrito usando a linguagem de programação Python versão 3.3. Python é uma linguagem de programação moderna, simples e bem estruturado que permite criar, de forma fácil, interfaces gráficas amigáveis contendo a maioria dos parâmetros necessários para o modelamento complexo de dados. ANDEN foi estruturado usando módulos, assim cada um destes módulos foi escrito com a finalidade de calcular alguma parte do código principal. A figura 5.7 mostra como ANDEN está organizado. Primeiro, uma interface gráfica é usada para definir os parâmetros iniciais correspondente à configuração da amostra. Por outro lado, a biblioteca xraylib [24] é usada com a finalidade de obter alguns parâmetros fundamentais dos elementos envolvidos na simulação como: número atômico, massa atômica, densidade atômica, energia das linhas de emissão de raios x, energia de ligação, fator de salto de absorção e produção de fluorescência. Logo, calcula-se a intensidade incidente, que depende do índice de refração complexo e o ângulo crítico (modulo DELTABETA), e os coeficientes de Fresnel e as amplitudes do campo eletromagnético (modulo COEFF) em cada uma das camadas. Para o cálculo de superfícies rugosas, a rugosidade (σ) é introduzida como uma perturbação a partir do caso de superfícies lisas. O cálculo da intensidade fluorescente primaria é feito fazendo uso destes dois módulos, da biblioteca xraylib e dos dados de entrada obtidos a partir da interface gráfica (GUI). O modulo ENHANCEMENT faz o cálculo da intensidade fluorescente secundaria devido a efeitos de reforço entre elementos. Ele foi adicionado ao cálculo da intensidade fluorescente primaria como uma contribuição adicional. A soma destas duas contribuições resulta no valor da fluorescência total. O apêndice A contém o algoritmo por extenso, dividido em cada um dos módulos usados para fazer o cálculo da Fluorescência Total.

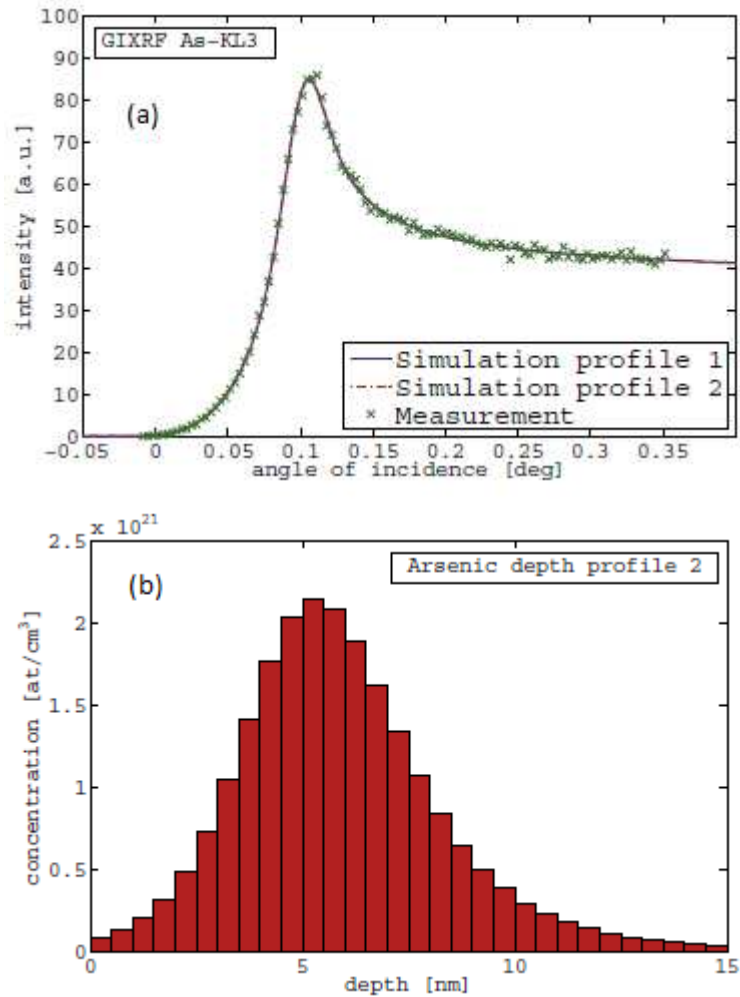


FIGURA 5.6: (a) GI-XRF do As-KL3 (simulado e experimental) e (b) perfil em profundidade dos implantes de Arsênio. Adaptado de [9].

5.3.1.2 Interface Gráfica de Usuário (GUI)

Com a finalidade de fazer os cálculos mais simples e que possam ser usados por alguém que não necessariamente saiba programar, uma interface gráfica (GUI) foi desenvolvida para o programa. A interface mostrada na figura 5.8 foi feita usando o pacote Tkinter [81] para Python. Para iniciar uma simulação, o usuário define os dados de entrada na interface gráfica, dependendo da configuração da sua amostra. Primeiro define-se se irá simular uma monocamada ou uma multicamada. Logo, vários parâmetros que dependem da configuração do experimento deverão ser definidos, entre eles: Energia dos raios x incidentes, número de camadas, fórmula química para cada uma das camadas, intervalo angular em graus (ângulo inicial, final e passo), elemento para o qual a intensidade fluorescente será calculada, rugosidade da amostra, largura do feixe incidente, tamanho da amostra, distância da amostra até o detector e abertura do colimador.

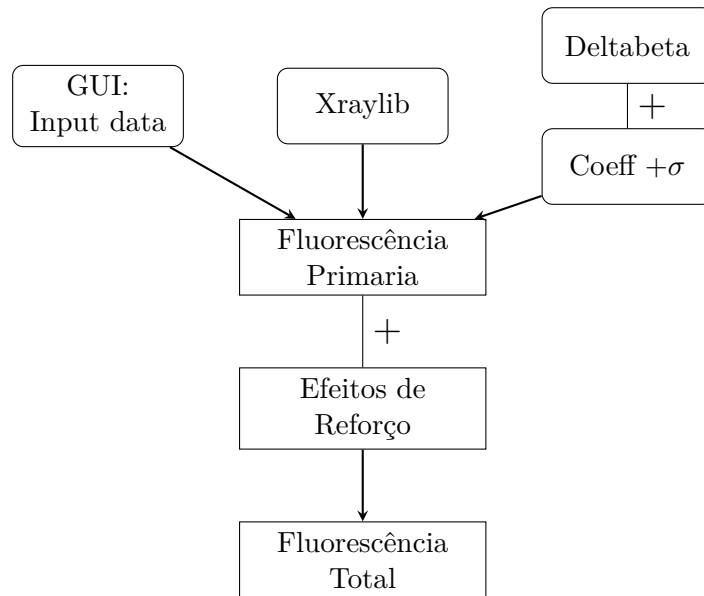


FIGURA 5.7: Estrutura do programa ANDEN

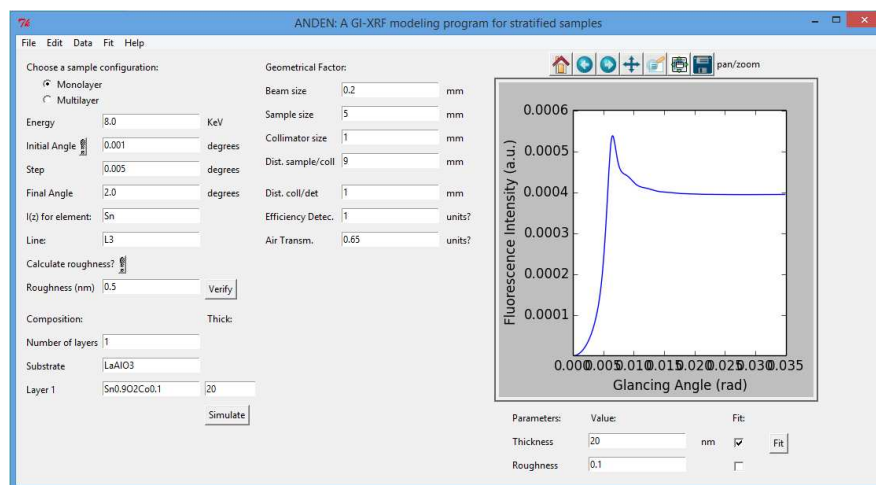


FIGURA 5.8: Interface gráfica do programa de simulação de Fluorescência de raios x sob incidência rasante, ANDEN

5.3.1.3 Verificação do programa

Vários filmes foram crescidos usando o sistema de Sputtering RC/RF do Laboratório de Microfabricação do Laboratório Nacional de nanotecnologia (LNNano) em Campinas, Brasil. As medidas de GI-XRF foram feitas na linha de luz XRF (D09B) do LNLS. Ambas as curvas simulada e experimental foram comparadas com a finalidade de obter alguns parâmetros fundamentais da amostra. Assim, mudando o valor dos parâmetros, nós podemos mudar o resultado da simulação com a finalidade de fazer que a curva teórica corresponda com a curva experimental. Assim, quanto mais a curva simulada

chegue perto dos dados experimentais, mais precisos serão os parâmetros da amostra. A equação 2.20 é usada para a simulação. A figura 5.9 mostra a dependência da intensidade fluorescente do Cr-K α com o ângulo de incidência para ambas as curvas simulada e experimental de um filme de 20nm de Cr depositado sobre um substrato de Si medido a 12 KeV. Depois de feita a simulação, os valores encontrados para a espessura, densidade e rugosidade são mostrados na tabela 5.1.

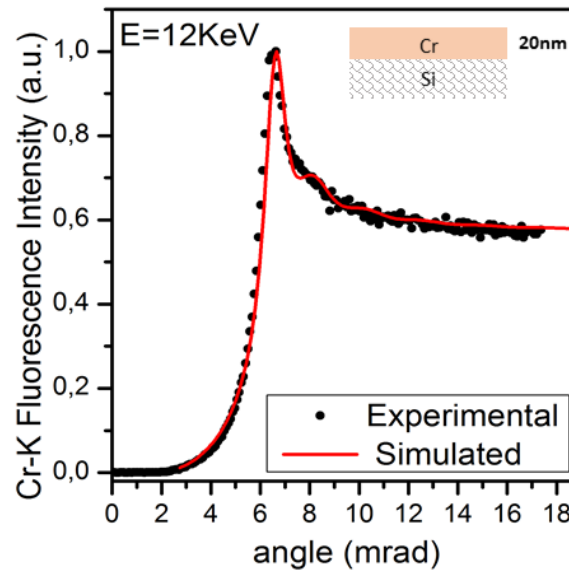


FIGURA 5.9: Dependência da intensidade fluorescente do Cr-K α com o ângulo para um filme de 20nm de Cr depositado sobre um substrato de Si medido a 12 KeV. As curvas simulada (linha) e experimental (circulo) são comparadas para obter os parâmetros fundamentais da amostra.

Propriedade	Valor
Espessura	$(25,8 \pm 5)$ nm
Densidade	$7,19$ g/cm ³
Rugosidade	(5 ± 1) Å

TABELA 5.1: Valores encontrados a partir da simulação de um filme de 20nm de Cr.

O melhor ajuste corresponde com uma espessura do filme de Cr de 25.8 nm, que está de acordo com o erro do método usado para o crescimento do filme (± 5 nm). Densidade manteve-se igual ao valor teórico, o que sugere que não houve contaminação na amostra. Além disso, encontramos um valor baixo de rugosidade, o que mostra uma alta qualidade do filme. Os erros correspondentes mostrados na tabela 5.1 são calculados a partir da mínima diferença observada entre duas curvas calculadas.

Um segundo método foi usado para validar o bom funcionamento do programa. Desta vez foram comparados dois programas de simulação, o primeiro desenvolvido por Boer [34] e o segundo desenvolvido nesta tese. O primeiro usa um método recursivo para o

calculo das amplitudes a_j e b_j da intensidade incidente da equação 2.19, e o segundo usa o formalismo matricial. A figura 5.10 mostra a intensidade fluorescente simulada do Si-K e Au-L para um filme de 70 nm de Si depositado sobre um substrato de Au, calculados a partir do programa desenvolvido por (a) Boer e (b) o programa desenvolvido nesta tese. Em ambos os casos foi usada uma energia $E=17.4$ KeV (correspondente ao Mo-K). Assim, o programa desenvolvido nesta tese mostra-se em boa concordância com o programa desenvolvido por Boer. A única diferença significativa é a intensidade, porém este parâmetro é facilmente ajustável incluindo os parâmetros do arranjo experimental discutidos na seção 2.4.3.

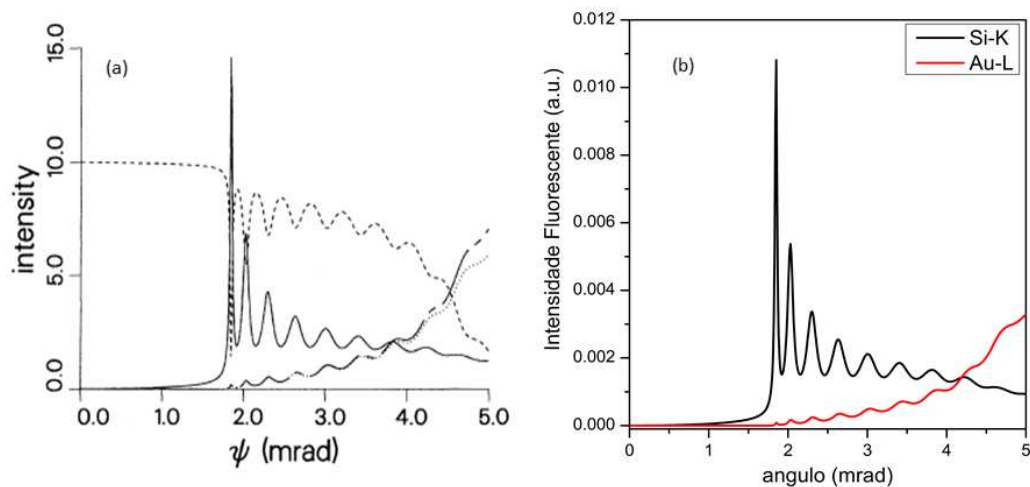


FIGURA 5.10: Comparação entre o programa de simulação para GI-XRF desenvolvido por (a) Boer e (b) o desenvolvido nesta tese.

5.3.2 Filmes crescidos por Sputtering

Medidas de GI-XRF foram feitas com a finalidade de estudar o perfil de concentração de Co em filmes de SnO_2 . Comparando os resultados experimentais e simulados utilizando o programa desenvolvido nesta tese de doutorado, alguns dos parâmetros da amostra podem ser obtidos. As figuras 5.11(a) e 5.11(b) mostram o melhor ajuste entre as curvas experimentais e simuladas de fluorescência de raios X do Co-K α e Sn-L α para os filmes de SnO_2 depositados por sputtering usando uma concentração de 5%at e 10%at de Co, respectivamente. O melhor ajuste das curvas de GI-XRF foi obtido a partir do modelo de um filme homogêneo para compostos da forma $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, indicando uma distribuição homogênea de Co ao longo da espessura. A partir do ajuste, foram encontrados os valores de espessura dos filmes, sendo (190 ± 5) nm para os filmes com 5%at Co e (205 ± 5) nm para os filmes com 10%at Co.

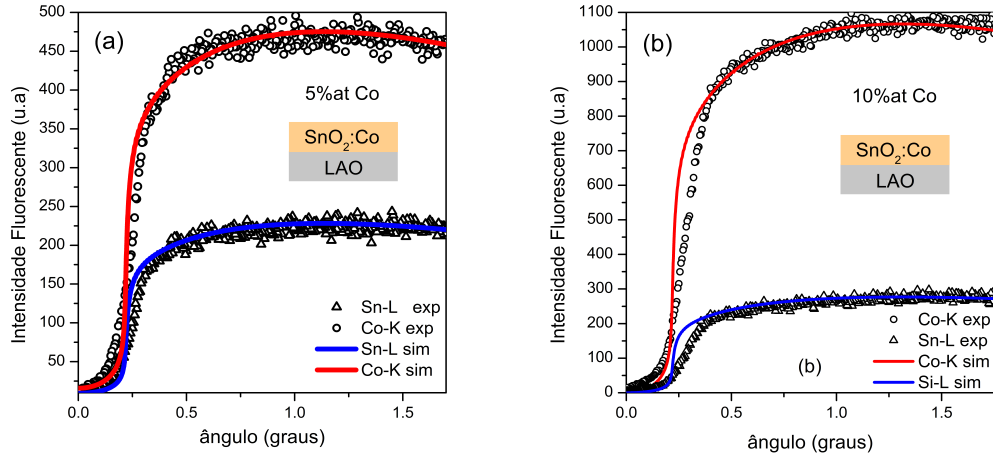


FIGURA 5.11: Ajuste das curvas de GI-XRF do Co-K e Sn-L para os filmes de SnO_2 depositados por sputtering usando uma concentração de (a) 5%at de Co e (b) 10%at de Co.

5.3.3 Filmes crescidos por PLD

As figuras 5.12(a) e 5.12(b) mostram o ajuste das curvas de GI-XRF para os filmes de SnO_2 dopados com 10at%Co crescidos em substratos de STO e LAO, respectivamente. Assim, é claramente observado que o perfil de concentração do Co é bem diferente quando comparado com os resultados obtidos para os filmes crescidos por sputtering.

Analisando o perfil de $\text{Co-K}\alpha$ da curva de GI-XRF da figura 5.12(a), podemos observar um pico estreito em um ângulo baixo, o que sugere a presença de um filme fino de cobalto na superfície do filme. Além disso, para ângulos maiores, a curva de fluorescência continua crescendo, o que sugere o aumento da concentração de cobalto perto do substrato. A partir destas observações, foi proposto um modelo de três camadas: um filme de cobalto, seguido por um filme de SnO_2 , e finalmente outro filme perto do substrato. O melhor ajuste mostrou que o primeiro foi um filme de Co_3O_4 de $(3.8 \pm 0.2)\text{nm}$, seguido de um filme não dopado de SnO_2 de $(183 \pm 5)\text{nm}$ e finalmente um filme de CoO de $(8 \pm 1)\text{nm}$. Assim, observa-se uma segregação do cobalto por encima e embaixo do filme de SnO_2 .

No caso do filme depositado em substrato de LAO, o perfil de concentração do cobalto mostrado na figura 5.12 (b) é um pouco diferente do caso anterior. É claramente observado que a concentração de cobalto cresce para ângulos maiores, isto sugere a presença do cobalto perto do substrato. Baseados nesta hipótese, foi proposto um modelo, onde o melhor ajuste mostrou a presença de um filme de Co metálico de $(15 \pm 1)\text{nm}$ embaixo de um filme de $\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ de $(135 \pm 5)\text{nm}$. A segregação do

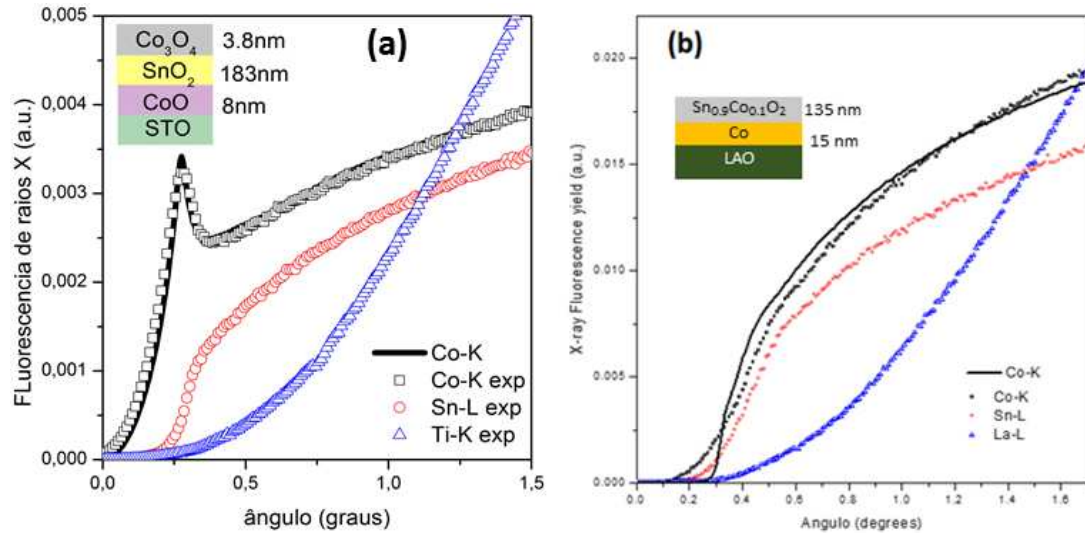


FIGURA 5.12: Ajuste das curvas de GI-XRF do Co-K e Sn-L e Ti-K para os filmes de SnO₂ depositados por PLD usando uma concentração de 10%at de Co e substrato de (a) STO e (b) LAO.

cobalto acontece para os filmes depositados sobre STO, assim como também para os filmes depositados sobre LAO. Isto sugere que a segregação do cobalto é independente do substrato usado e poderia estar diretamente relacionada com o método de crescimento.

5.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X próximo da borda em condições de incidência rasante (GI-XANES)

Medidas de GI-XANES foram feitas para obter informação sobre o estado de oxidação e a estrutura local ao redor do átomo absorvedor, no nosso caso o cobalto. As medidas de XANES foram feitas em condições de incidência rasante uma vez que a profundidade de penetração dos raios X depende do ângulo de incidência, assim para ângulos pequenos iremos obter informação da superfície do filme, e a medida que aumentamos o ângulos, iremos obter informação sobre o volume.

A figura 5.13(a) mostra as medidas normalizadas de GI-XANES ao redor da borda de absorção do cobalto para os filmes de SnO₂ dopados com 5%at Co crescidos por sputtering, e medidos com três ângulos de incidência diferentes: 0.68°, 0.83° e 1.4°. De forma similar, a figura 5.13(b) mostra as medidas de GI-XANES para os filmes de SnO₂ dopados com 10%at crescidos pelo mesmo método e medidos sob ângulos de incidência: 0.64°, 0.84° e 1.5°. As linhas azul e rosa, mostram o espectro de XANES para as amostras de referencia do Co metálico e CoO. Em ambos os casos as medidas de XANES dos filmes aproximam-se bastante com a referencia de CoO, o que sugere

que a maioria dos átomos de Co encontram-se no estado de oxidação 2+. Neste caso, se o cobalto entrasse de forma substitucional na rede de SnO_2 , isto criaria vacâncias de oxigênio, o que segundo o modelo FCE [66], explicaria o comportamento ferromagnético. Além disto, podemos observar também que em ambos os casos, as curvas de XANES para os 3 ângulos de incidência é muito próxima uma da outra, o que sugere que o cobalto se encontra no mesmo estado de oxidação ao longo de toda a espessura dos filmes. Isto confirma, o modelo proposto anteriormente para as medidas de GI-XRF, onde o cobalto se encontra homogeneamente distribuído nos filmes. A diferença nas intensidades da linha branca para os 3 diferentes ângulos de incidência, para ambos os casos dos filmes dopados com 5%at e 10%at, acredita-se que teria a sua origem nos efeitos de auto-absorção do feixe incidente, como foi reportado anteriormente por F. Meirer *et al.* [82].

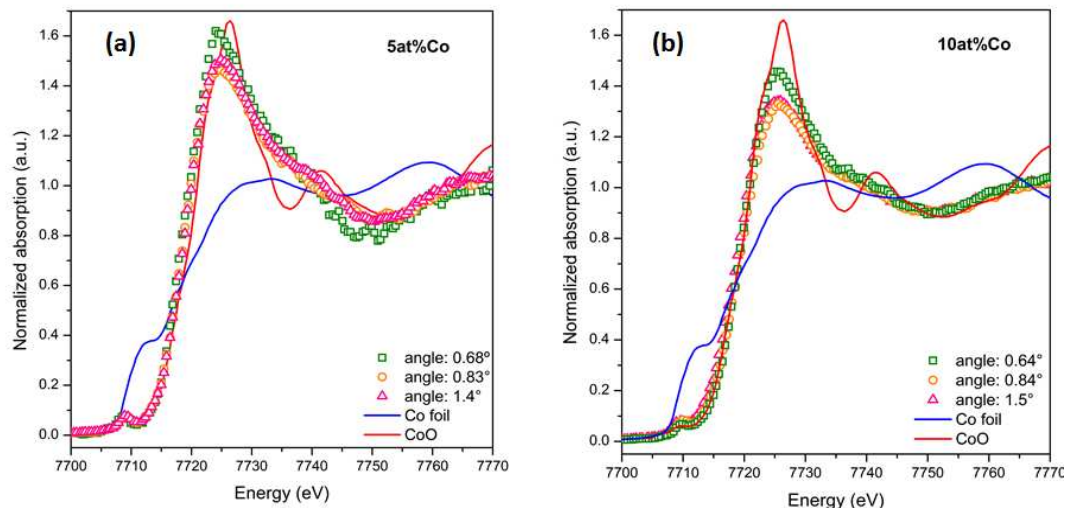


FIGURA 5.13: Medidas de GI-XANES ao redor da borda de absorção do Co para os filmes de SnO_2 dopados com (a) 5%at Co e (b) 10%at, crescidos por sputtering e medidos com três ângulos de incidência diferentes.

Foi feita também a simulação do espectro XANES (considerando o Co como átomo absorvedor, que substituiu um dos sítios do Sn na estrutura cassiterita) usando o programa de cálculo JFEFF [77]. O parâmetro *Exchange* que especifica o potencial de correlação de intercambio dependente da energia a ser usado para a estrutura fina e para o background atômico. O potencial calculado pode ser corrigido adicionando um shift ao nível de Fermi (νr_0) e ao potencial “óptico” imaginário puro (νi_0) [83]. Para a simulação, os parâmetros νr_0 e νi_0 foram definidos nos valores de 0.0 e 5.0, respectivamente. Além disso, o potencial Hedin Lundquist (definido por *default*) foi utilizado no cálculo do espectro XANES. A figura 5.14 (a) mostra a estrutura da cassiterita, considerando um átomo de Co como átomo absorvedor. O átomo rosa é o átomo de cobalto, o cinza são os átomos de estanho e os vermelhos são os átomos de oxigênio. A

figura 5.14 (b) mostrando a comparação dos espectro XANES calculado e experimental para o filme de SnO_2 dopado com 5%Co. Os dois espectros, simulado e experimental, são muito próximos um do outro, coincidindo máximos e mínimos do espectro de absorção o que fortemente sugere que a estrutura proposta é muito próxima da estrutura da amostra.

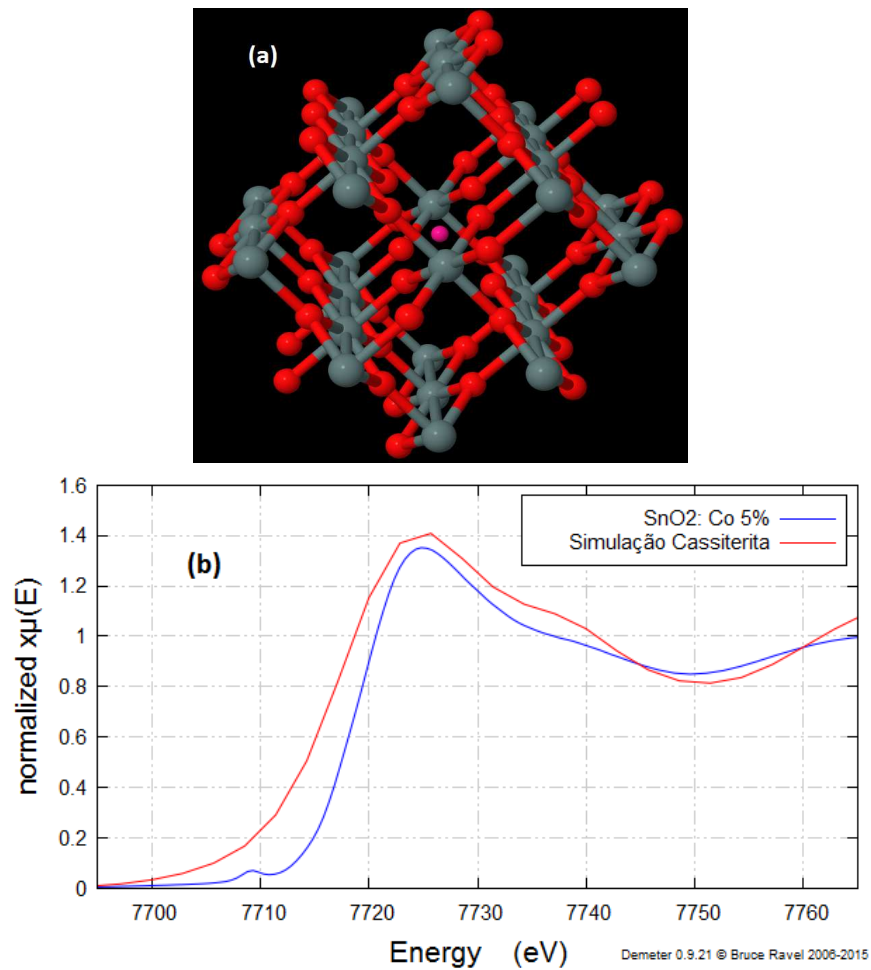


FIGURA 5.14: (a)Estrutura da cassiterita, onde um átomo de Co substituiu um sitio do Sn na matriz de SnO_2 . (b) Comparação da simulação do espectro de XANES para a borda K do Co na estrutura da cassiterita calculado usando o programa FEFF10, e os dados experimentais para os filmes de SnO_2 dopados com 5%at de Co.

5.5 Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida (EXAFS)

Medidas de EXAFS para o filme de SnO_2 dopado com 5%at de Co depositado sobre substrato de LAO, foram feitas na borda de absorção K do Co para energias entre

7550 e 8350, usando passos e tempo de aquisição mostrados na tabela 5.2. O range de energia foi definido desta forma com a finalidade de obter um espectro até $k = 12 \text{ \AA}^{-1}$. Este valor foi calculado usando a relação 4.2. Foram feitas 27 varreduras com a finalidade de aumentar a estatística.

Espaço k	E_i	E_f	Passo	Tempo de Adquisição
No	7550	7690	5	1s
No	7690	7810	0.3	2s
Yes	7810	8100	0.05	3s
Yes	8100	8350	0.05	5s

TABELA 5.2: Range de energia utilizado nas medidas de EXAFS.

A extração do sinal foi feito utilizando o programa Athena [84]. A calibração do sinal foi feita usando o espectro de absorção do padrão de cobalto, encontrando um *shift* em energia de 0.076eV. Os processos de remoção do *background* e normalização foram feitos usando os parâmetros $E_0 = 7715$, Rbkg=1.24, o range de pre borda entre 7750eV e 7680eV e post-borda entre 7817eV e 8340eV. O parâmetro Rbkg foi tomado em 1.24 com a finalidade de diminuir o ruído do $\chi(R)$ por embaixo de 1\AA . Este valor foi o menor possível evitando mudanças na intensidade do pico principal correspondente à primeira esfera de coordenação. A remoção do ruído do espectro $k^2\chi(k)$ foi feito usando a ferramenta *deglitching* do programa Athena. Este processo foi feito de forma muito cuidadosa para $k > 7\text{\AA}^{-1}$, considerando que nesta região o sinal é bastante ruidoso, como pode ser observado na figura 5.15(b). O uso errado desta função poderia levar à remoção do sinal EXAFS da amostra. A figura 5.15(a) mostra o espectro de absorção normalizado para os filmes de SnO₂ dopados com 5%at de Co. Pode-se observar que o espectro de EXAFS perde o sinal rapidamente. Isto se pode explicar supondo que não existe ordem a longo alcance, ou seja, o entorno local ao redor dos átomos de cobalto é diferente para cada um deles.

A análise dos dados é feito fazendo um ajuste entre os dados experimentais e os dados simulados, calculados usando o programa Artemis [84]. A partir da equação de EXAFS (equação 4.3), os parâmetros que irão ser ajustados são mostrados em vermelho:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 F_j(k)}{2k(R0_j + \Delta R_j)^2} \sin(2k(R0_j + \Delta R_j) + \delta_j(k)) \exp(-2\sigma_j^2 k^2)$$

Os outros parâmetros $F(k)$, $\delta(k)$ e $R0$ são fixos e obtidos a partir do calculo FEFF.

A partir das medidas de XANES observamos que o espectro de absorção dos filmes era mais próximo ao espectro do padrão de CoO. A partir desta observação decidimos ajustar o espectro EXAFS usando dois modelos e ver qual deles se ajustava melhor. O primeiro modelo foi supor que o cobalto se encontraria na forma do monóxido de

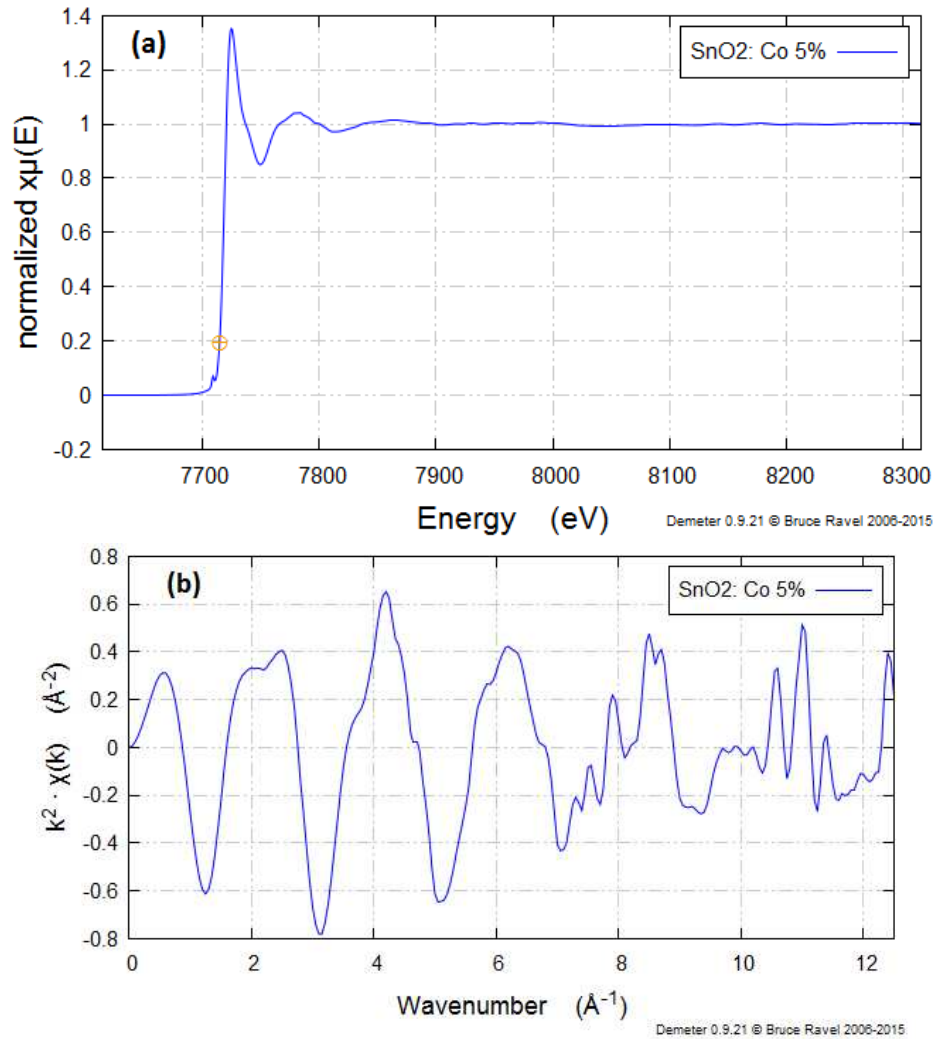


FIGURA 5.15: Espectro de absorção EXAFS dos filmes de SnO₂ dopados com 5%at de Co

cobalto (CoO). O segundo modelo proposto foi pensar que o cobalto entraria de forma substitucional em um dos sítios do estanho na matriz de SnO₂. Inicialmente, os arquivos de entrada (FEFF6) foram obtidos a partir do programa ATOMS [85]. Para o segundo modelo, o arquivo de entrada foi o da cassiterita (SnO₂). Em ambos os modelos o átomo de cobalto foi considerado como sendo o átomo absorvedor. Para o segundo modelo, 3 testes foram feitos: O primeiro onde o Co estaria presente apenas na segunda esfera de coordenação (a primeira esfera é o O₂) substituindo um dos sítios disponíveis de Sn. Na segunda esfera de coordenação da cassiterita N=2 (numero de coordenação). Assim, teríamos um átomo de Co (N=1) e um átomo de Sn (N=1) na segunda esfera e todos os átomos de Sn restantes se manteriam inalterados. Este modelo foi proposto pensando que o Cobalto estaria substituindo os sítios do Sn e além disso, ele estaria na forma de aglomerados. Para o segundo teste consideramos que o Co substituiria todos

os sítios do Sn na matriz de SnO₂ e no terceiro consideramos que todos os sítios de Sn se mantem inalteradas.

De todos os modelos testados, só o ultimo modelo (onde o Co substitui uma das posições do Sn na matriz de SnO₂ e todas as outras posições de Sn se mantem inalteradas) mostrou ser o mais adequado, porém mesmo para o melhor ajuste, o ajuste da primeira esfera de coordenação (oxigênios) não foi satisfatória devido ao deslocamento no pico e à diferença na amplitude. A diferença de amplitudes foi resolvida ajustando o numero de coordenação (N) da primeira esfera de coordenação. O valor de N=6 teórico para a primeira esfera de coordenação foi encontrado como sendo N=4.78 o que pode ser interpretado como a formação de vacâncias de oxigênio, levando em consideração que o Sn tem um estado de oxidação 4+, o oxigênio estado de oxidação 2- e o Co estado de oxidação 2+. O problema do deslocamento do pico da primeira esfera de coordenação foi resolvido, primeiro, re-definindo o valor de $E_0 = 7715$ (definido anteriormente em outros valores: $E_0=7719\text{eV}$ e $E_0=7709\text{eV}$) e fazendo uma contração da célula unitária. A ultima escolha foi feita devido a que nos ajustes prévios, o valor de R era sempre menor que o R_{eff} ¹. Isto pode estar relacionado com as vacâncias de oxigênios, uma vez que a substituição do Co nos sítios de Sn produziria um desbalance de cargas na matriz, o que levaria a uma diminuição do R .

O arquivo de entrada para o caso de uma contração da célula unitária foi calculado usando o programa JFEFF [77], que produz um arquivo de entrada FEFF9. O espectro EXAFS foi calculado usando o parâmetro $R\text{-multiplier}=0.95$ que é o responsável pela contração da célula unitária. Só a primeira esfera de coordenação foi considerada no

Esfera	N	S_0^2	σ^2	e_0	ΔR	R_{eff}	R
O1_1	4.788 ± 1.714	0.812	0.006	-1.061	-0.088 ± 0.027	2.053	1.965

TABELA 5.3: Parâmetros obtidos a partir do ajuste do espectro EXAFS.

ajuste dos dados de EXAFS. Os parâmetros ΔR e x foram ajustados obtendo-se os valores mostrados na tabela 5.3. O parâmetro x foi multiplicado por S_0^2 com a finalidade de representar a contribuição de cada átomo de oxigênio. Assim $x * N$ será o numero de coordenação ajustado. Os parâmetros σ^2 e e_0 foram fixados depois de obter estes valores para o melhor ajuste quando ΔR e x foram constantes. O parâmetro S_0^2 foi calculado a partir do ajuste de espectro de absorção do padrão de cobalto metálico. Deve ser indicado aqui que S_0^2 é um parâmetro característico do átomo absorvedor e não dos átomos espalhadores. Finalmente o efeito das vacâncias de oxigênio foi calculado multiplicando $N = 6$ da primeira esfera de coordenação vezes o parâmetro x . Assim um valor de $x = 0.798$ corresponde a um numero de coordenação $N = 4.788$. Este valor deve ser considerado como a media do numero de coordenação da primeira esfera

¹ R_{eff} é a distancia teórica calculado a partir do programa FEFF.

de oxigênio ao qual o átomo absorvedor estado ligado em toda a amostra. Assim, $N < N_{\text{teórico}}$ é uma clara evidencia da formação de vacâncias de oxigênio. Para o ajuste foram considerados 4.51 pontos independentes e 2 variáveis. A transformada de Fourier foi tomada entre $r_{\text{min}}=1.24$ e $r_{\text{max}}=2.05$, e $k_{\text{min}}=1.24$ e $k_{\text{max}}=10.5$. A figura 5.16 mostra o espectro $\chi(R)$ para o melhor ajuste (R-factor=0.13) do espectro de absorção na borda K do cobalto dos filmes de SnO_2 dopados com 5%at de Co depositados sobre substrato de LAO.

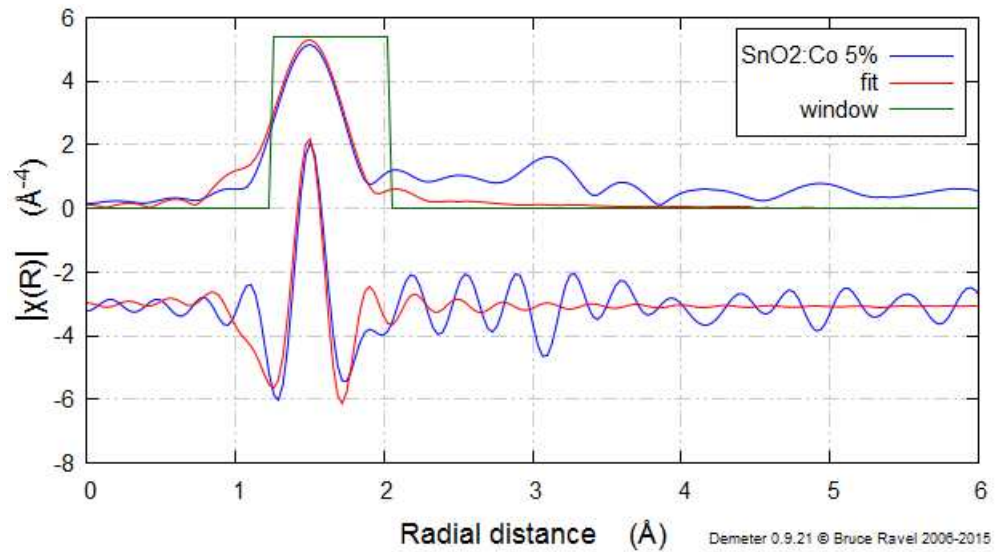


FIGURA 5.16: Espectro EXAFS $\chi(R)$ para o melhor ajuste.

5.6 Difração de Raios X

Medidas de Difração de Raios X foram feitas com a finalidade de estudar a estrutura dos filmes crescidos por sputtering e procurar alguma evidencia da substituição do Co na matriz de SnO_2 . A identificação das fases cristalográficas foram feitas usando o banco de dados ICSD [79].

A figura 5.17 mostra a medida de Difração de Raios X para o filme puro de SnO_2 depositado sobre substrato de LAO, usando a técnica de sputtering. A medida foi feita na configuração θ - 2θ , onde a amostra varia sob um dado ângulo θ enquanto o detector acompanha a varredura sob o ângulo 2θ . Nesta configuração só os planos hkl que estão orientados paralelos à superfície da amostra contribuem com uma reflexão de Bragg [78]. Os três picos mais intensos são picos do substrato, identificados usando a ficha cristalográfica do LAO cubico (código de identificação 92562) e os três gráficos inseridos mostram o zoom de três regiões diferentes onde aparecem picos que foram identificados como sendo da fase rutilo do SnO_2 (ficha cristalográfica com código de

identificação 9163). Não foi observada a presença de picos referentes à formação de segundas fases. Os picos do substrato são muito mais intensos do que os picos do filme, uma vez que a espessura do substrato (0.5mm) é muito maior quando comparada com a espessura do filme (200nm), assim se observara mais reflexões para os picos identificados de LAO, aumentando consideravelmente a intensidade deles. O substrato de LAO foi adquirido com uma orientação preferencial de [100], sendo ele ortorrômbico a temperatura ambiente e cúbico acima dos 435° . Assim, uma vez que o filme foi crescido a uma temperatura de 650° , aconteceu uma transição de fase que se manteve mesmo depois do filme ser resfriado até a temperatura ambiente. Os picos de LAO identificados mostraram ser os correspondentes aos picos do LAO cúbico. O filme de SnO_2 se encontra orientado principalmente nas direções [200] e [002] o que sugere o crescimento preferencial em ambas as direções, uma vez que o substrato de LAO é orientado na direção [100]. Isto pode ser explicado uma vez que o substrato de LAO na sua forma cubica possui um parâmetro de rede $a = 3.82\text{\AA}$ que é próximo dos parâmetros de rede da fase rutilo do SnO_2 : $a = 4.7380\text{\AA}$, $c = 3.1865\text{\AA}$.

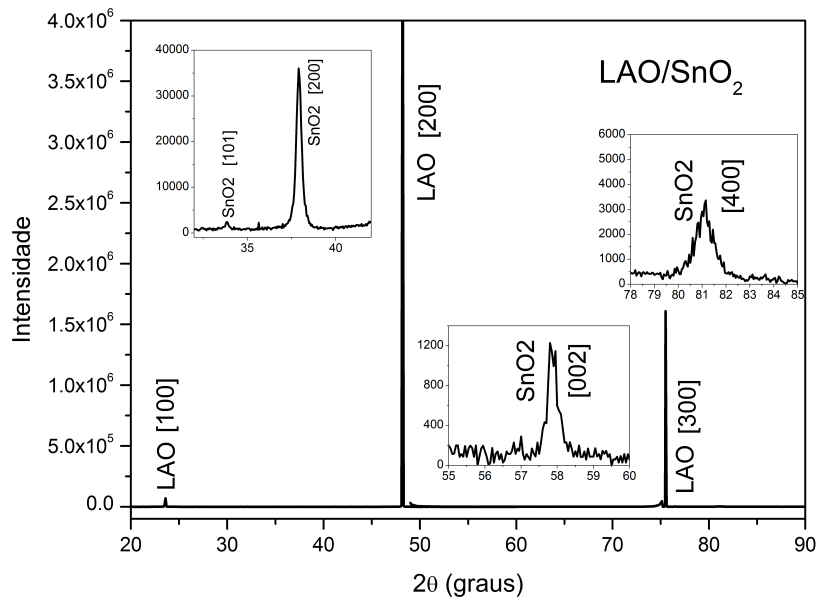


FIGURA 5.17: Medidas de XRD do filme de SnO_2 depositado sobre substrato de LAO, utilizando a técnica de sputtering, na configuração θ - 2θ .

A figura 5.18 mostra medidas de XRD para a mesma amostra, desta vez feitas sob diferentes configurações. A primeira medida foi feita com a amostra mantida em um ângulo fixo $\theta = 2^\circ$, enquanto o detetor fazia uma varredura em 2θ (figura 5.18, linha vermelha). A segunda medida foi feita com a amostra mantida em um ângulo $(\theta - 1)$ e o detetor, variando em um ângulo 2θ (figura 5.18, linha azul). A última foi deslocada no

eixo da intensidade com a simples finalidade de uma melhor visualização dos resultados. Medidas feitas em configurações diferentes da configuração $\theta/2\theta$ tem como objetivo a procura de outras fases cristalinas. Assim, observou-se só a presença da fase rutilo do SnO_2 , porém outros plano cristalinos (além dos identificados na configuração $\theta/2\theta$) foram observados. Com isto podemos concluir que o filme de SnO_2 é policristalino.

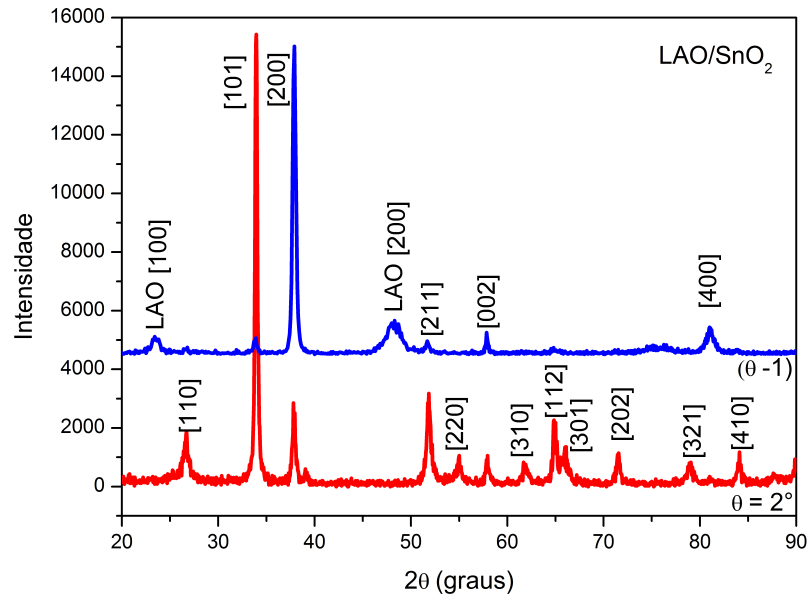


FIGURA 5.18: Medidas de XRD do filme de SnO_2 depositado sobre substrato de LAO, utilizando a técnica de sputtering, onde a amostra se manteve a um ângulo fixo $\theta_{fixo} = 2^\circ$ (vermelho) e variando $\theta - 1$ (azul), enquanto o detector fez uma varredura em 2θ .

A figura 5.19 mostra a medida de XRD para o filme de SnO_2 dopado com 5%at de Co, depositado sobre substrato de LAO, usando a técnica de sputtering. Também feita sob a configuração $\theta-2\theta$, e quando comparada com a figura 5.17, claramente pode se observar que os picos dominantes [002] e [200] (antes presentes no filme puro de SnO_2), desaparecem no filme dopado com 5%at de Co. Além disso, também foram feitas medidas mantendo a amostra em um ângulo fixo $\theta = 4^\circ$ (não mostradas aqui), porém nenhum dos picos mostrados na figura 5.18 foi observado. Nenhum pico associado a alguma fase de Co foi identificado. Isto não necessariamente significa a ausência do Co, uma vez que foi comprovada a presença dele no filme usando a técnica de GI-XRF. Uma vez que o Co encontra-se em baixa concentração comparada com o Sn, não foi possível determinar a estrutura do Co presente na amostra. Por outro lado, se pode observar um deslocamento ($2\theta = 25.5^\circ$) para a esquerda na posição do pico [110] do SnO_2 (figura 5.19(a)), além da divisão do pico [211] do SnO_2 (figura 5.19(b)). O ultimo fenômeno já foi reportado no passado

no caso de filmes de SiO_2 dopado com Ge [86]. Estas duas ultimas observações são geralmente explicadas devido ao stress produzido pelo dopante (neste caso o Co) na matriz de SnO_2 .

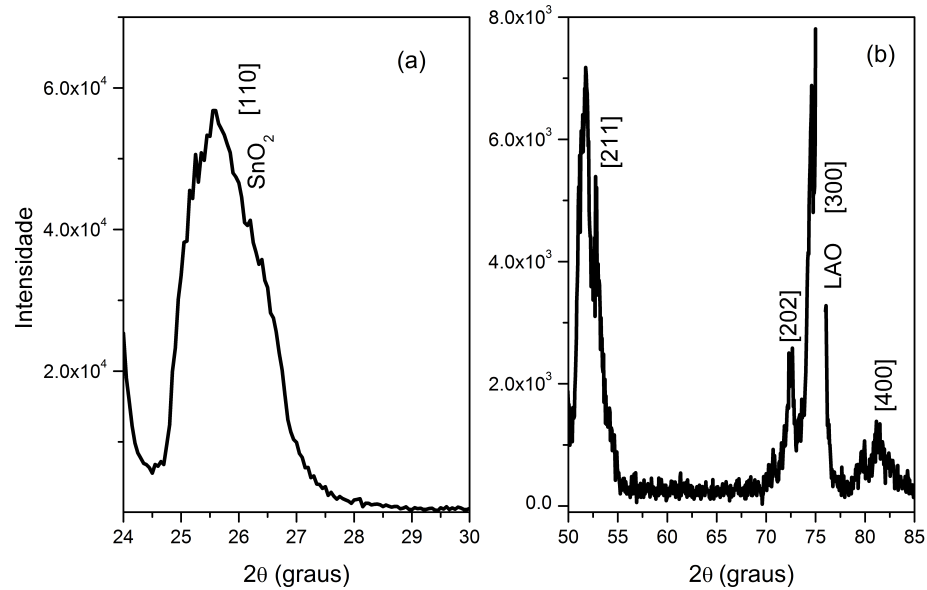


FIGURA 5.19: Medidas de XRD do filme de SnO_2 dopado com 5%at de Co depositado sobre substrato de LAO, utilizando a técnica de sputtering, medido na configuração θ - 2θ .

Para fase rutilo do SnO_2 é calculada a distancia entre os planos [110], usando a equação da distancia interplanar para uma estrutura tetragonal mostrado na tabela 4.4. A partir dela é obtido o valor: $d_{110} = 3.35\text{Å}$. Agora usando a Lei de Bragg 4.6 é calculada a distancia entre os planos [110], desta vez usando os dados da figura 5.19(a), obtendo: $d_{110} = 3.49\text{Å}$. Uma vez que o espaçamento da fase rutilo do SnO_2 é menor que o encontrado no filme de SnO_2 dopado com 5%at de Co, isto é um indicativo que o stress no filme é um stress do tipo tênsil ([78] pag. 245), provavelmente causado pela presença do Co. Isto faz sentido se pensarmos que o Co possa ter substituído os sítios de Sn, uma vez que o raio iônico do Co é 75pm^2 (Co 2+) e o do Sn é 69pm (Sn 4+), causando um alargamento da célula unitária.

A figura 5.20 mostra a medida de Difração de Raios X para o filme de SnO_2 dopado com 10%at de Co, depositado sobre substrato de LAO, usando a técnica de sputtering e usando a configuração $\theta/2\theta$. Como pode ser observado, só picos do substrato de LAO foram observados. Medidas também foram feitas mantendo o angulo da amostra variando em $\theta - 1$ e o angulo do detector em 2θ (não mostradas aqui), porem novamente,

²1pm=10⁻¹²m

nenhum pico do SnO_2 foi observado. Isto poderia ser uma evidencia da baixa cristalinidade do filme. Assim, o aumento na concentração de Co estaria contribuindo com o crescimento de uma fase amorfa do filme.

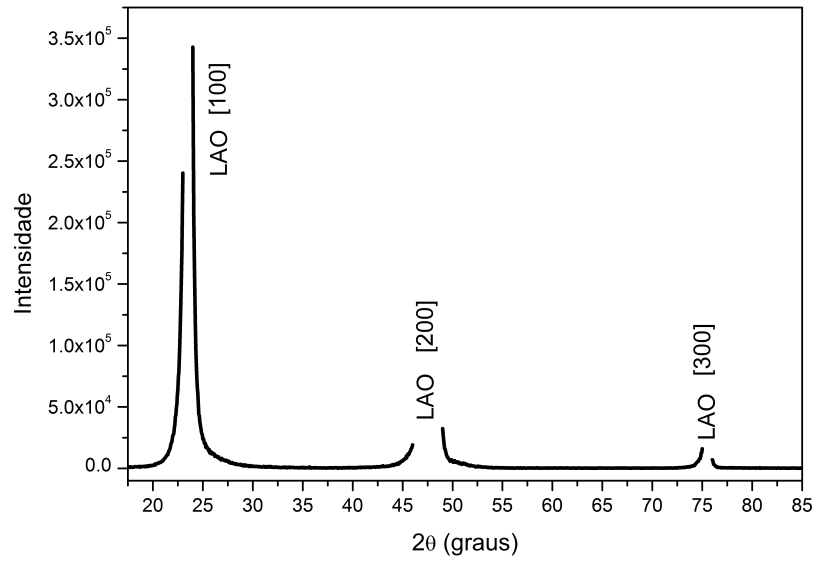


FIGURA 5.20: Medidas de XRD do filme de SnO_2 dopado com 10%at de Co depositado sobre substrato de LAO, utilizando a técnica de sputtering, medido na configuração θ - 2θ .

Capítulo 6

Conclusões Gerais

6.1 Conclusões

Filmes de SnO₂ dopados com Co foram crescidos em substratos de LAO e STO com a finalidade de estudar a sua estrutura, propriedades magnéticas e composição química para sua possível aplicação na área de spintrônica.

Dois métodos de crescimento foram utilizados: sputtering e PLD. A partir das medidas de GI-XRF, constatamos que os filmes crescidos por sputtering mostraram ter uma distribuição homogênea de Co ao longo do filme. No caso dos filmes crescidos por PLD, uma segregação do cobalto foi observada para este método de preparação. A partir destas observações, concluímos que sputtering mostrou ser um método mais adequado para garantir a homogeneidade de Co ao longo dos filmes de SnO₂ dopados com Co.

Em relação aos filmes crescidos usando o método de PLD, dois tipos de substratos diferentes foram usados. Ambos os filmes foram crescidos sob as mesmas condições porém mostraram perfis de concentração de cobalto bastante diferentes. Podemos concluir assim, que a escolha certa do substrato é de vital importância na estrutura destes filmes.

No que diz respeito às caracterizações magnéticas, os filmes crescidos por sputtering mostraram comportamento ferromagnético para três temperaturas diferentes, incluindo temperatura ambiente. Os momentos magnéticos encontrados para os filmes dopados com 5%at (0.14 μ_B /átomo de Co) e 10%at de Co (0.03 μ_B /átomo de Co) diferem do valor do momento magnético teórico para o Co metálico (1.7 μ_{Bohr} /átomo de Co). Se o momento magnético medido fosse comparável com o momento magnético do Co metálico, isto indicaria que a maior contribuição para o ferromagnetismo das amostras vem da formação de aglomerados de Co metálico, o que não acontece no nosso caso.

Por outro lado, medidas de AFM mostraram que a superfície dos filmes é homogênea, porém granulada com tamanho de grãos não superior aos 10nm e 12nm para os filmes dopados com 5%at e 10%at de Co, respectivamente. A partir destas medidas podemos concluir que não há evidências da formação de aglomerados na superfície.

Foi desenvolvido um programa de simulação de fluorescência de raios X em condições de incidência rasante para filmes multicamadas. Embora o programa tenha sido inicialmente desenvolvido para o estudo do perfil de concentração de dopantes magnéticos em filmes de SnO₂, ele pode ser aplicado para qualquer tipo de filme multicamada. Alguns algoritmos têm sido desenvolvidos por outros grupos de pesquisa [87–90], porém nenhum deles é um software livre. Espera-se poder implementar este software na linha XRF do LNLS futuramente para o uso dos usuários. Novas contribuições foram implementadas para o cálculo da intensidade fluorescente em meios estratificados usando uma nova formulação matemática não reportada em outros trabalhos (mostrado no apêndice C). O programa de simulação foi testado em padrões conhecidos mostrando ser bem robusto.

Com relação às medidas de XAFS, observamos que o espectro XANES do padrão de cobalto metálico é bem diferente do espectro XANES dos filmes de SnO₂ dopados com Co. Por outro lado, no caso de EXAFS, a primeira esfera de coordenação do cobalto metálico (Co-Co) encontra-se a uma distância de 2.49Å, distante do valor de 1.965Å para a primeira esfera de coordenação (Co-O) que observamos para os filmes de SnO₂ dopados com Co. A partir destas duas observações, podemos concluir que não há evidências da presença de cobalto na forma metálica. Além disso, os resultados do ajuste das medidas de EXAFS sugerem a formação de vacâncias de oxigênio e uma diminuição na distância na primeira esfera de coordenação (Co-O). Isto poderia ter sua origem no desbalanço de cargas induzido pela formação de vacâncias de oxigênio.

Medidas de XRD foram feitas para obter informações da estrutura de longo alcance. O filme de SnO₂ puro mostrou ser policristalino com orientação preferencial nas direções [200] e [002]. Isto sugere um crescimento preferencial do filme em ambas as direções, uma vez que o substrato é orientado na direção [100]. O difratograma para o filme com 5%at. de Co mostrou um deslocamento do pico correspondente ao SnO₂ na direção [110] e um desdobramento do pico associado à direção [211]. Estes dois efeitos são característicos de um stress no material, que pode ser de compressão (quando a distância entre planos paralelos diminui) ou expansão (quando a distância entre planos paralelos aumenta). Neste caso houve um deslocamento do pico para esquerda, pelo que por a Lei de Bragg 4.6, a distância entre planos paralelos aumenta. Sendo que o radio iônico do Co é maior que o radio iônico do Sn, no caso de uma substituição, o tamanho da célula unitária aumentaria, o que levaria a um aumento na distância entre planos paralelos, neste caso na direção [110]. Além disto, também foi observado que muitos dos picos que

foram observados no filme puro, não estão mais presentes no filme dopado com 5%at de Co. Isto sugere uma diminuição na cristalinidade do filme. No caso do filme dopado com 10%at de Co, nenhum pico do SnO₂ foi observado, fazendo a baixa cristalinidade ainda mais evidente. Assim, a partir das medidas de XRD podemos concluir que existe uma forte evidencia da substituição do Co nas posições do Sn na matriz de SnO₂ além de se observar uma diminuição da cristalinidade do filme com o aumento da dopagem do Co.

Finalmente, todas as técnicas de caracterização utilizadas mostraram fortes evidencias da substituição do Co nas posições de Sn. Não houve diferencias significativas entre os filmes dopados com 5%at. e 10%at. de Co.

Futuramente esperamos utilizar outras técnicas de raios X para complementar a caracterização magnética dos filmes finos de SnO₂ dopados com Co. Pretendemos também estudar o efeito de outros dopantes em diferentes semicondutores.

6.2 Perspectivas

6.2.1 Processo de Otimização do Programa de Simulação de GI-XRF

Uma vez que o processo de ajuste fica mais complexo dependendo do número de parâmetros envolvidos, é necessário um processo de otimização para fazer o processo de ajuste mais rápido e preciso. Além disso, foi demonstrado que em certos casos GI-XRF pode dar uma solução ambígua para o perfil de concentração [9], assim pretendemos usar a técnica de Refletividade de Raios X (XRR, por suas siglas em inglês) como uma restrição para eliminar esta ambiguidade. Diferentes métodos de otimização são encontrados na literatura, alguns deles usando algoritmos genéticos [91–93] e evolução diferencial [94] para XRR e espalhamento de raios x, respetivamente. Diferentes de todos os trabalhos prévios, um método de otimização rápido e moderno será considerado aqui: Programação Quadrática Sequencial (SQP). [95] Como primeiro passo do processo de otimização, um conjunto de parâmetros iniciais deverá ser definido. Logo, o algoritmo calcula ambas as curvas de GI-XRF e XRR. Assim também, os valores dos parâmetros serão limitados a valores positivos, uma vez que não faz sentido físico ter uma espessura negativa, por exemplo. Se o mínimo da diferença entre os dados experimentais e simulados é atingida, o algoritmo reportará o melhor conjunto de parâmetros, se não, um novo conjunto de parâmetros será criado e o processo de otimização continuará até que um critério de finalização do processo iterativo seja atingido. A figura 6.1 mostra o fluxograma do processo de otimização.

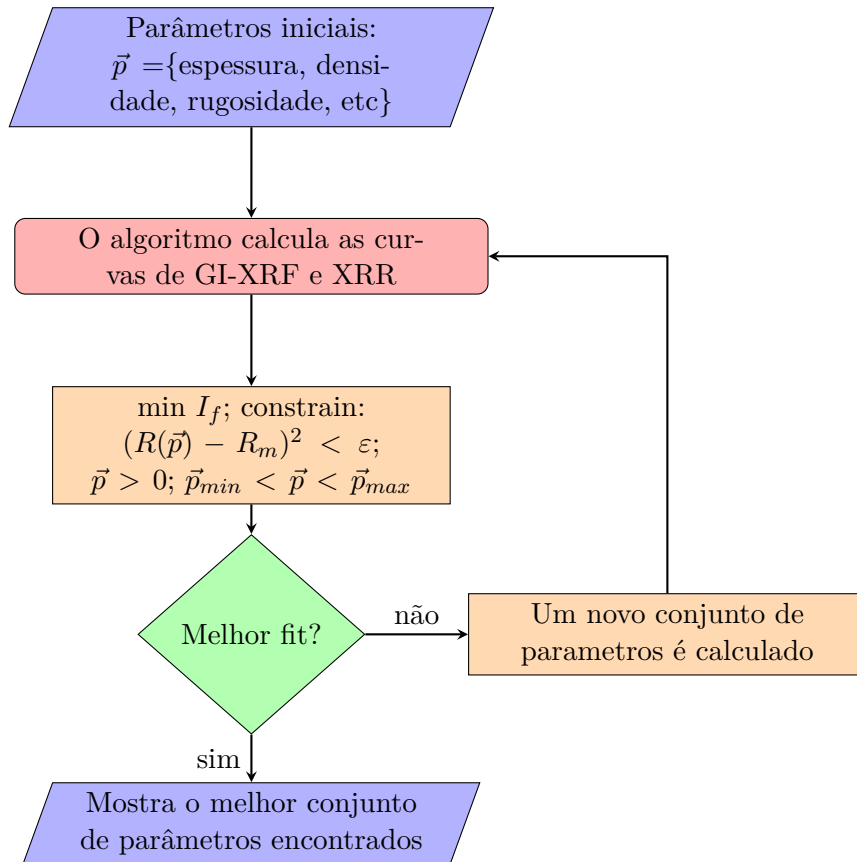


FIGURA 6.1: Fluxograma do processo de otimização

6.2.2 Caracterizações Magnéticas Complementares

O estudo de semicondutores magnéticos diluídos é uma área de pesquisa muito interessante que vem desafiando os cientistas nos últimos anos. Nesta tese de doutorado foi feito um estudo estrutural e composicional de filmes de $\text{SnO}_2:\text{Co}$, porém uma caracterização magnética mais completa também é necessária.

O comportamento ferromagnético dos filmes foi mostrado no capítulo 5, porém é preciso estudar a origem deste ferromagnetismo, seja ele intrínseco ou devido a alguma fase espúria. A técnica de Dicroísmo Circular Magnético de Raios X (XMCD) mede a diferença na absorção de raios X quando a amostra é irradiada com um feixe de raios X polarizado circularmente para direita e para esquerda. Esta técnica mede a resposta magnética relacionada a um determinado elemento. Assim, por exemplo, se obtemos que os filmes são ferromagnéticos, porém o dopante é paramagnético, então poderíamos inferir que o ferromagnetismo é intrínseco e não devido à formação de aglomerados de Co (uma vez que o Co metálico é ferromagnético). Medidas de XMCD (não mostradas aqui) foram feitas na linha PGM do LNLS. As medidas de XMCD foram feitas a

temperatura ambiente, na borda L3-2 do Co ($E=793.2\text{eV}$ e $E=778\text{eV}$), usando um campo magnético aplicado fixo em $H = 2T$ e o método de detecção foi a produção total de elétrons. Nas condições medidas, nenhum sinal de dicroísmo foi observado, sendo que o sinal detectado representa apenas os primeiros angstroms (aproximadamente 10\AA) do filme, informação que não é necessariamente, representativa da nossa amostra (com 200nm). Como alternativa para contornar este problema, no futuro se espera fazer medidas de XMCD na borda K do Co no modo fluorescência. Esta última medida não foi feita no desenvolvimento desta tese, uma vez que esta facilidade não está disponível em nenhuma linha de luz do LNLS.

Além disto, medidas de magneto-transporte também são importantes porque, a menos que os dopantes magnéticos polarizem os portadores de carga, o material pode não ser um verdadeiro semiconductor ferromagnético [96].

6.3 Considerações Finais

Os resultados desta tese de doutorado foram apresentados em diversos congressos e conferencias internacionais durante os últimos 3 anos. Resultados preliminares referentes ao desenvolvimento do programa de simulação de GI-XRF foram apresentados em forma de poster na conferencia *15th International Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods (TXRF 2013)* realizada na cidade Osaka, Japão. Além disso, a versão final do programa desenvolvido, assim como o seu uso para o estudo de filmes de SnO_2 dopados com Co e crescidos pelas técnicas de PLD e Sputtering, foram mostrados na escola *Synchrotron 2015: São Paulo school of advance Science on Recent developments in Synchrotron Radiation*, realizada na cidade de Campinas, Brasil. Finalmente, os resultados finais correspondentes à caracterização dos filmes estudados nesta tese de doutorado foram apresentados em forma oral na conferencia *Denver X-ray Conference and Total Reflection X-ray Conference (TXRF 2015)* realizada na cidade de Denver, USA.

Apêndice A

Algoritmo para o Cálculo da Fluorescência e Refletividade de Raios X

Neste apêndice são mostrados os algoritmos escritos para o cálculo de cada um dos módulos usados para obter o valor da Intensidade Fluorescente Total para filmes multicamadas.

A.1 Fluorescência de raios X sob condições de incidência rasante

Input data

```
from numpy import *
from xraylib import *

# Number of interfaces (including substrate), i.e: 2 layers + substrate, then N=3
N = int(input("Number of layers = ")) + 1

h = zeros(N, dtype=float)
for i in range(0, N): #if N=1+1, i=0,1
    if i == N - 1:
        h[i] = 0.0001 #cm=1micron. Substrate is considered infinite.
    else:
        h[i] = float(input("Thickness of layer " + str(i + 1) + " in nm = ") * 1e-07) #h (cm)

E = float(input("Energy (keV): "))

#geometrical factor
b0 = 0.02
Ls = 0.5
dp = 0.1
d1 = 0.9
d2 = 0.1
Ld = 2 * dp * d1 / (d2 + dp)
```

```

Z = input('Fluorescence intensity for: ')
Z= SymbolToAtomicNumber(Z)

#shell = L3_SHELL
shell = input("Using E="+str(E)+" we will excite which shell of "+AtomicNumberToSymbol(Z)+"?; (ex: K, L1, L2
, L3, M1, ...M5, etc): ")
shell = shell+"_SHELL"
shell = eval(shell)

lamb = 1.2397e-7/E #wavelength
K = 2*pi/lamb #wavevector
vari = int(input("Calculate roughness? 0 if yes, 1 if no: "))

if vari == 0:
    sigma = zeros(N, dtype=float)
    for i in range(0,N):
        if i != N-1:
            sigma[i] = float(input("Roughness for layer "+str(i+1)+" in nm: ")+"e-07")
        else:
            sigma[i] = float(input("Roughness for substrate in nm: ")+"e-07")

#Chemical formula
formula = [];
#formula contains chemical formula of each layer
for i in range (0,N): #if N=i+1, i=0,1
    if i != N-1:
        f = input("Chemical formula for layer "+ str(i+1)+ ":")
        formula.append(f)
    else: # For the substrate.
        f = input("Chemical formula for substrate: ")
        formula.append(f)

theta = 0.00001
step = 0.00001
theta_fin = 0.035

```

Modulo DELTABETA

```

from numpy import *
from inputdata import E, N, formula
import math
from xraylib import *

#real part of the refractive index at each layer
delta = zeros(N,dtype=float)
#imaginary part of the refractive index at each layer
beta = zeros(N,dtype=float)
#critical angle at each interface
thc = zeros(N,dtype=float)
#density of each layer
Density = zeros(N,dtype=float)

for i in range (0, N): #i:for each layer
    density = 0
    #formula[i]: formula of the i-th layer
    cdtest = CompoundParser(formula[i])
    #nElements: number of elements in formula
    for j in range(cdtest['nElements']):
        density = density + cdtest['massFractions'][j]*ElementDensity(cdtest['Elements'][j])
    Density[i] = density
    delta[i] = 1- Refractive_Index_Re(formula[i],E, Density[i])
    beta[i] = Refractive_Index_Im(formula[i],E, Density[i])
    thc[i] = sqrt(2*delta[i])

```

Modulo COEFF

```

import math
from math import sqrt
from numpy import *
from numpy.linalg import *
import cmath

```

```

from inputdata import h, lamb, K, N, var1
from deltabeta import delta, beta , thc

if var1 == 0:
    from inputdata import sigma

#computing the amplitudes -----
def coeff(theta):
    p = zeros(N, dtype=complex)
    t = zeros(N, dtype=complex)
    r = zeros(N, dtype=complex)
    gamma = zeros(N, dtype=complex)

    for i in range (0,N):
        if i==0: #at the first layer
            p[i] = cmath.sqrt(theta**2 - 2*delta[i] - multiply(beta[i], 2j))
            pp = theta
            gamma[i] = 1
            if var1 == 0: #with roughness
                t[i] = (2*pp/(pp+p[i]))*exp(0.5*(2*pi*sigma[i]*(pp-p[i])/lamb)**2)
                r[i] = ((pp - p[i])/(pp+p[i]))*exp(-2*pp*p[i]*(2*pi*sigma[i]/lamb)**2)

            else:#without roughness
                t[i] = 2*pp/(pp+p[i])
                r[i] = (pp - p[i])/(pp+p[i])

        else: # no resto da amostra
            p[i] = cmath.sqrt(theta**2 - 2*delta[i] - multiply(beta[i], 2j) )
            gamma[i] = exp(multiply( multiply(1j, K), multiply(p[i-1], h[i-1])))
            if var1 == 0: #with roughness
                t[i] = (2*p[i-1]/(p[i-1]+p[i]))*exp(0.5*(2*pi*sigma[i]*(p[i-1]-p[i])/lamb)
                **2)
                r[i] = ((p[i-1]-p[i])/(p[i-1]+p[i]))*exp(-2*p[i-1]*p[i]*(2*pi*sigma[i]/lamb)
                **2)

            else: #without roughness
                t[i] = 2*p[i-1]/(p[i-1]+p[i])
                r[i] = (p[i-1]-p[i])/(p[i-1]+p[i])

    #Tridiagonal Matrix M
    Hu = zeros((N,N), dtype=complex)
    invD = zeros((N,N), dtype=complex)
    Hl = zeros((N,N), dtype=complex)
    Q = zeros((N,N), dtype=complex)

    for k in range (0,N):
        for i in range (0,N):
            if k==i+1:
                Hl[k,i] = -t[k]

            elif k==i:
                Hl[k,i] = gamma[k]
                invD[k,i] =gamma[k]/r[k]
                Hu[k,i] = -t[k]

            elif k==i-1:
                Hu[k,i] = 1/gamma[k]
                Q[k,i] = r[k]*gamma[k]

    J=dot(dot(Hl, invD),Hu)

    M = Q-J

    #Source amplitude dum=1

    dum=1

    e = zeros((N,1),dtype=complex)
    e[0] = 1
    w = multiply( multiply(dum,t[0]),e)

    b = dot(inv(M),w)
    a = dot(dot(-invD,Hu),b)

    #-----
    A = zeros(N+1, dtype=complex)

```

```

A[0] = 1
for i in range (1, N+1):
    A[i] = a[i-1,0]
B = zeros(N+1, dtype=complex)
for i in range (0, N):
    B[i] = b[i,0]

P = zeros(N+1, dtype=complex)
P[0] = theta
for i in range (1, N+1):
    P[i] = p[i-1]
return A, B, P

```

Modulo Enhancement

```

#Enhancement
#The additional intensity DI of element i due to the characteristic radiation with wavelength lambda_j from
  element j is
from numpy import *
import cmath
from scipy import integrate
from math import *
import matplotlib.pyplot as plt
from xraylib import *

from inputdata import N, shell, Z, E, b0, Ls, Ld, K, h, theta, step, theta_fin, formula
from deltabeta import Density
from COEFF import coeff

Zi = Z

Zj = input('Enhancement for '+AtomicNumberToSymbol(Zi)+' due to : ')#Co
Zj = SymbolToAtomicNumber(Zj)

#energy of the incident xray
Ei = E
line = input('In order to calculate the emission energy of '+AtomicNumberToSymbol(Zj)+' , insert the K, L or M
  LINE; ex: KA (for k-aplha), KA1, KA2: ')
line = line+"_LINE"
line = eval(line)
Ej = LineEnergy(Zj, line)

#refers to the electron binding energy of the element for the energy used. ex: K, L1, L2, L3, M1,...M5
Ji = shell

#We will only excite shells with binding energy below the energy of the incident xrays
Jj = input("Using E="+str(Ej)+" we will excite which shell of "+AtomicNumberToSymbol(Zi)+"?; (ex: K, L1, L2,
  L3, M1, ...M5, etc): ")
Jj = Jj+"_SHELL"
Jj = eval(Jj)

def e(Z, J):
    return JumpFactor(Z,J)*FluorYield(Z,J)

# (x,y) add a "y" value in the x-th position
formula.insert(0, 0)

#Total absorption cross section for each layer-----
Mu_Ei = zeros(N+1, dtype=float)
Mu_Ej = zeros(N+1, dtype=float)
for i in range (1, len(formula)):
    mu_Ei = 0
    mu_Ej = 0
    # formula of the i-th layer
    mu_tau = CompoundParser(formula[i])
    #nElements: number of elements in formula
    for j in range(mu_tau['nElements']):
        mu_Ei = mu_Ei + mu_tau['massFractions'][j]*CS_Total(mu_tau['Elements'][j], Ei)
        mu_Ej = mu_Ej + mu_tau['massFractions'][j]*CS_Total(mu_tau['Elements'][j], Ej)
    Mu_Ei[i] = mu_Ei
    Mu_Ej[i] = mu_Ej

#Density for each layer
Rho = zeros(N+1, dtype=float)
Rho[0] = 0 # 1st value of DDensity will be 0

```

```

for i in range (1, N+1):
    Rho[i] = Density[i-1]

#Mass Fraction of element Zi and Zj at each layer
W_Zi = zeros(N+1, dtype=float) #W peso do elemento Zi na camada
W_Zj = zeros(N+1, dtype=float) #W peso do elemento Zj na camada
for i in range(1, len(formula)):
    # formula of the i-th layer
    data = CompoundParser(formula[i])
    #nElements: number of elements in formula[layer i]. ex: 'SnO2' -> nElements=2
    for k in range(data['nElements']):
        if data['Elements'][k]==Zi:
            # concentration of element m in the i-th layer.
            W_Zi[i] = data['massFractions'][k]
            break
    #nElements: number of elements in formula[layer i]. ex: 'SnO2' -> nElements=2
    for k in range(data['nElements']):
        if data['Elements'][k]==Zj:
            # concentration of element m in the i-th layer.
            W_Zj[i] = data['massFractions'][k]
            break

def sgn(x):
    if x==0:
        signo = 0
    else:
        signo = x/abs(x)
    return signo

#Enhancement at certain angle, for element Zi due to element Zj
def enhancement(angle, Zi, Zj):
    A, B, P = coeff(angle)
    iK = multiply(1j,K)
    a1, a2, a3 = 0.25, 0.18, 0.07
    phi1, phi2, phi3 = 0.68, 1.27, 1.5 #39, 73, 86 degrees
    a, b, c = a1/phi1, a2/phi2, a3/phi3
    I = 0
    for m in range(1,N+1): #if layers=2, N=3 -> m=1,2
        for l in range(1,N+1):
            def funcao(y,x):
                #'y must be the first argument, and x the second.'
                arg = multiply(iK,P[m])
                intensity = (abs( multiply(A[m], cmath.exp(multiply(-arg,x))) + multiply(B[
                    m], cmath.exp(multiply(arg,x))))**2
                expo = exp(-Mu_Ei[l]*Rho[l]*y)
                angular = a*exp(-Mu_Ej[l]*Rho[l]*abs(x-y)/cos(phi1))+ b*exp(-Mu_Ej[l]*Rho[l]
                    ]*abs(x-y)/cos(phi2))+c*exp(-Mu_Ej[l]*Rho[l]*abs(x-y)/cos(phi3))
                return intensity*expo*angular

            if W_Zj[m]==0 or W_Zi[l]==0:
                I=I
            else:
                integral = integrate.dblquad(funcao, 0, h[m-1], lambda x: 0, lambda x: h[l
                    -1])[0]
                I = I + W_Zj[m]*Rho[m]*W_Zi[l]*Rho[l]*integral

    #Geometrical factor (G)
    Li = b0/sin(angle) #b0: beam height
    g = lambda t: exp((-4*log(2)*t**2)/Li**2)*(sgn(t+Ld/2)-sgn(t-Ld/2))/2 # gaussiana*rectangularfunctio
        # g = A*exp()
    G = integrate.quad(g, -Ls/2, Ls/2)[0]
    return G*0.5*e(Zi, Ji)*CS_Photo(Zi,Ej)*e(Zj, Jj)*CS_Photo(Zj,E)*I #G refers to geometrical factor

#THETA must be different from zero
Theta=[]; DI = []; #Theta: en radianes
x=open(input("File name: "), "w")
while theta <= theta_fin:
    dI = enhancement(theta, Zi, Zj)
    DI.append(float(dI))
    Theta.append(float(theta))
    x.write(str(theta)+ " " + str(dI)+"\n")
    theta = theta + step
x.close()

plt.plot(Theta, DI)
plt.show()

```

Código principal para GI-XRF

```

from numpy import *
import cmath
from math import *
from scipy import integrate
import matplotlib.pyplot as plt
from xraylib import *

from inputdata import N, Z, E, b0, Ls, Ld, K, h, shell, theta, step, theta_fin, formula
from deltabeta import Density
from COEFF import coeff

formula.insert(0, 0) # (x,y) add a "y" value in the x-th position
Rho = zeros(N+1, dtype=float)
Rho[0] = 0
for i in range (1, N+1):
    Rho[i] = Density[i-1]

Mu = zeros(N+1, dtype=float)

#Mu for each layer
for i in range (1, len(formula)):
    mu=0
    # formula of the i-th layer
    mu_tau = CompoundParser(formula[i])
    #nElements: number of elements in formula
    for j in range(mu_tau['nElements']):
        mu = mu + mu_tau['massFractions'][j]*CS_Total(mu_tau['Elements'][j], E)
    Mu[i] = mu

def sign(x):
    if x==0:
        signo = 0
    else:
        signo = x/abs(x)
    return signo

#incident intensity for a given angle, i-th layer and element z(type(z)=int)
def inc_int(angle, i, z):
    #Z = int(zeta(zz))
    A, B, P = coeff(angle)
    iK = multiply(1j,K)
    #Remember: P[0]=vacuo, P[1]=camada 1, and so on...
    arg = multiply(iK,P[i])
    field = lambda x: (abs( multiply(A[i], cmath.exp(multiply(-arg,x))) + multiply(B[i] , cmath.exp(multiply
        (arg,x))))**2)*exp(-Mu[i]*Rho[i]*x)
    Field = integrate.quad(field,0, h[i-1])[0]
    if i==1: #There is no attenuation for the 1st layer
        Att = exp(0)
    else:
        #attenuation for the other layers
        att=zeros(i,dtype=float)
        for t in range (1,i): #t=2,...,i-1
            att[t] = Mu[t]*Rho[t]*h[t-1]
        Att = exp(-sum(att))
    data = CompoundParser(formula[i])
    for j in range(data['nElements']):
        if data['Elements'][j]==Z:
            #concentration of element m in the i-th layer.
            W = data['massFractions'][j]
            break
    Q = CS_Photo(z,E)*JumpFactor(z,shell)*FluorYield(z,shell)*W #*g
    Li = b0/sin(angle)
    g = lambda t: exp((-4*log(2)*t**2)/Li**2)*(sgn(t+Ld/2)-sgn(t-Ld/2))/2
    #G: geometrical factor
    G = integrate.quad(g, -Ls/2 , Ls/2)[0]
    Field = G*Rho[i]*Q*Att*Field
    return Field

def Flu(angle, item): #item int
    Fm = 0
    for i in range (1, len(formula)):
        data2= CompoundParser(formula[i])
        for j in range(data2['nElements']):
            if data2['Elements'][j]==item:

```

```

        Fm = Fm + inc_int(angle ,i , item )
    return Fm

#THETA mjust be different from zero
Theta=[]; Fluor = []; #Theta: en radianes
x=open(input("File name: "), "w")
while theta <= theta_fin:
    fluor = Flu(theta, Z)
    Fluor.append(float(fluor))
    Theta.append(float(theta))
    x.write(str(theta)+ " " + str(fluor)+"\n")
    theta = theta + step
x.close()

plt.plot(Theta, Fluor)
plt.show()

```

A.2 Refletividade de raios X

Código principal para XRR

```

import math
from math import sqrt
from numpy import *
from numpy.linalg import *
import cmath
from inputdata import h, lamb, K, N, var1, theta, step, theta_fin
from deltabeta import delta, beta , thc
import matplotlib.pyplot as plt

if var1 == 0:
    from inputdata import sigma
else:
    sigma = zeros(N, dtype=complex)

p = zeros(N, dtype=complex) #p[0]=0, nao existe interface zero
r = zeros(N, dtype=complex)
R = zeros(N, dtype=complex)
Q = zeros(N, dtype=complex)

def Reflectivity(angle):
    #Fresnel reflection coeff: Calculados na interface, star at interface 1
    for i in range (0,N): # i=0,1,...,N-1
        if i==0: #at the first layer
            p[i] = cmath.sqrt(angle**2 - 2*delta[i] - beta[i]*2j)
            pp = angle
            r[i] = ((pp - p[i])/(pp+p[i]))*exp(-2*pp*p[i]*(2*pi*sigma[i]/lamb)**2)

        else: # no resto da amostra
            p[i] = cmath.sqrt(angle**2 - 2*delta[i] - beta[i]*2j )
            r[i] = ((p[i-1]-p[i])/(p[i-1]+p[i]))*exp(-2*p[i-1]*p[i]*(2*pi*sigma[i]/lamb)**2)

    #Vetor de onda
    for i in range (0,N):
        q = 2*K*sin(angle)
        Q[i] = cmath.sqrt((q**2) - 8*(K**2)*delta[i] + 1j*8*(K**2)*beta[i] )

    #Reflectivity
    R[N-1] = r[N-1]

    for k in range (N-2,-1, -1):
        R[k] = (r[k]+R[k+1]*exp(1j*h[k]*Q[k]))/(1+r[k]*R[k+1]*exp(1j*h[k]*Q[k]))

    #Reflectivity Intensity
    RR = abs(R[0])**2
    return RR

#THETA must be different from zero
Reflection=[]; Theta = []; #Theta: en radianes
x=open(input("File name: "), "w")
while theta <= theta_fin:
    refle = Reflectivity(theta)

```

```
Reflection.append(refle)
Theta.append(theta)
x.write(str(theta)+ " " + str(refle)+"\n")
theta = theta + step
x.close()

plt.plot(Theta, Reflection)
plt.show()
```

Apêndice B

Notação IUPAC e Siegbahn das Linhas de Fluorescência de Raios X

A informação reproduzida a continuação foi obtida a partir do site da União Internacional de Química Pura e Aplicada [97].

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	$K-L_3$	$L\alpha_1$	L_3-M_5	$L\gamma_1$	L_2-N_4	$M\alpha_1$	M_5-N_7
$K\alpha_2$	$K-L_2$	$L\alpha_2$	L_3-M_4	$L\gamma_2$	L_1-N_2	$M\alpha_2$	M_5-N_6
$K\beta_1$	$K-M_3$	$L\beta_1$	L_2-M_4	$L\gamma_3$	L_1-N_3	$M\beta$	M_4-N_6
$K\beta_2^I$	$K-N_3$	$L\beta_2$	L_3-N_5	$L\gamma_4$	L_1-O_3	$M\gamma$	M_3-N_5
$K\beta_2^I I$	$K-N_2$	$L\beta_3$	L_1-M_3	$L\gamma_4'$	L_1-O_2	$M\zeta$	$M_{4,5}-N_{2,3}$
$K\beta_3$	$K-M_2$	$L\beta_4$	L_1-M_2	$L\gamma_5$	L_2-N_1		
$K\beta_4^I$	$K-N_5$	$L\beta_5$	$L_3-O_{4,5}$	$L\gamma_6$	L_2-O_4		
$K\beta_4^I I$	$K-N_4$	$L\beta_6$	L_3-N_1	$L\gamma_8$	L_2-O_1		
$K\beta_4 x$	$K-N_4$	$L\beta_7$	L_3-O_1	$L\gamma_8'$	$L_2-N_{6(7)}$		
$K\beta_5^I$	$K-M_5$	$L\beta_7'$	$L_3-N_{6,7}$	$L\eta$	L_2-M_1		
$K\beta_5^I I$	$K-M_4$	$L\beta_9$	L_1-M_5	$L\iota$	L_3-M_1		
		$L\beta_{10}$	L_1-M_4	Ls	L_3-M_3		
		$L\beta_{15}$	L_3-N_4	Lt	L_3-M_2		
		$L\beta_{17}$	L_2-M_3	Lu	$L_3-N_{6,7}$		
				Lv	$L_2-N_{6(7)}$		

TABELA B.1: Notação das principais transições eletrônicas.

Apêndice C

Artigos produto da tese de doutorado

Neste apêndice serão mostrados os artigos obtidos como produto desta tese de doutorado. O primeiro artigo já publicado na revista "*Computer Physics Communication*" [98] reporta os resultados de uma nova aproximação desenvolvida para o cálculo dos coeficientes do campo eletromagnético da intensidade incidente na j -ésima camada de um filme multicamada. Como foi mencionado anteriormente, existe dois métodos para o cálculo destes coeficientes: o formalismo recursivo e o matricial. Neste trabalho foi desenvolvido um novo formalismo matricial que mostrou ser mais rápido e preciso.

O segundo artigo que está sendo escrito se refere ao estudo de semicondutores magnéticos diluídos sintetizados usando duas técnicas diferentes: PLD e Sputtering. Neste artigo são comparados os resultados da caracterização estrutural e magnética para os filmes que foram crescidos usando as técnicas acima mencionadas.

Finalmente, o terceiro artigo em preparação descreve o desenvolvimento do programa de simulação ANDEN, dedicado ao cálculo da fluorescência de raios X para amostras multicamadas. Como foi descrito nesta tese, diferentes efeitos foram incluídos no cálculo: rugosidade dos filmes, efeitos de reforço inter-elemento e efeitos devido à configuração do experimento (efeito geométrico).



Grazing-incidence XRF analysis of layered samples: Detailed study of amplitude calculation



Eduardo X. Miqueles^{a,*}, Carlos A. Pérez^a, Vanessa I. Suárez^{a,b}, Rafael F.C. Vescovi^{a,c}

^a Brazilian Synchrotron Light Laboratory/CNPEN, Campinas, SP, Brazil

^b Department of Physics, Universidade Federal de Viçosa, MG, Brazil

^c Inst. Física Gleb-Wataghin (IFGW), University of Campinas, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 July 2014

Received in revised form

22 December 2014

Accepted 31 March 2015

Available online 21 April 2015

Keywords:

Grazing

Incidence

Synchrotron

Matrix

Algorithm

Glancing

ABSTRACT

In this article, we propose a new mathematical approach for the computation of electromagnetic wave amplitudes in grazing incidence X-ray fluorescence (GIXRF)—an analytical method for surface and near-surface layer analysis. The new contribution comes from an applied point of view, in order to have stable and fast algorithms to simulate the fluorescence intensity from a stacking of thin layer films. The calculation of transmitted/reflected amplitudes is an important part of the direct and/or inverse problem. An analysis of the amplitude versus layer thickness is also given.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Grazing incidence X-ray Fluorescence GIXRF is nowadays a useful analytical method to perform nondestructive studies of in-depth distribution of chemical elements from a few to several hundred nanometers range below the surface of thin films. General depth profiling analysis involves all kinds of varying profiles, the most complex samples having a continuous variation of elemental composition or density with depth. For stratified media, the propagation of X-rays at grazing angles can be calculated by representing the sample as a stratified structure in order to obtain analytical solution of the problem. This involves a great number of mathematical operations and therefore an efficient calculation method of X-ray propagation at grazing angles is required. The complete theory for GIXRF is beyond the scope of this manuscript. For a complete description of the main equations and physical properties we refer to [1–4]. Each layer is a composition of many chemical elements, with different concentrations. According to [1] and [3], the predicted total fluorescence intensity for a given element m in stratified media can be written as:

$$F_m(\theta, \mathbf{u}) = \sum_{j=1}^{N+1} c_{mj}(\mathbf{u}) \int_0^{h_j} f_j(z, \theta, \mathbf{u}) e^{-d_{mj}(\mathbf{u})z} dz, \quad (1)$$

where f_j is the contribution from a layer of infinitesimal thickness at depth z and within the j th layer, described by

$$f_j(z, \theta, \mathbf{u}) = |a_j(\theta, \mathbf{u})e^{-ikz p_j(\theta)} + b_j(\theta, \mathbf{u})e^{ikz p_j(\theta)}|^2. \quad (2)$$

Here, $c_{mj}(\mathbf{u})$ and $d_{mj}(\mathbf{u})$ are appropriate physical constants, dependent on the parameter $\mathbf{u} \in \mathbb{R}^{N+1}$. Each entry of the vector $\mathbf{f} = (f_j) \in \mathbb{R}^{N+1}$ represents the emitted fluorescence intensity at the layer j , whereas $\mathbf{h} = (h_j) \in \mathbb{R}^N$ is the thickness of the j th layer and $|\cdot|$ stands for the complex modulus. Function $\theta \in \Theta \mapsto F_m(\theta, \mathbf{u}) \in \mathbb{R}$ is a real-valued function supported in the grazing angle set Θ . In practice, a measure

* Corresponding author.

E-mail address: eduardo.miqueles@lnls.br (E.X. Miqueles).

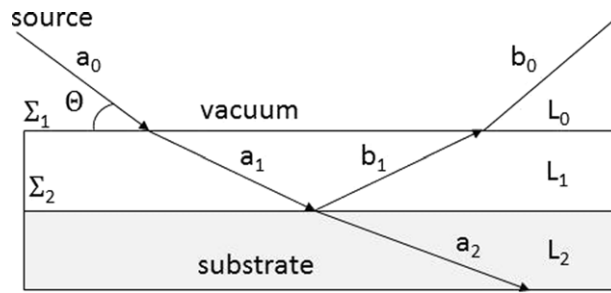


Fig. 1. Reflection/transmittance of an electromagnetic wave with grazing angle θ at a single layered model.

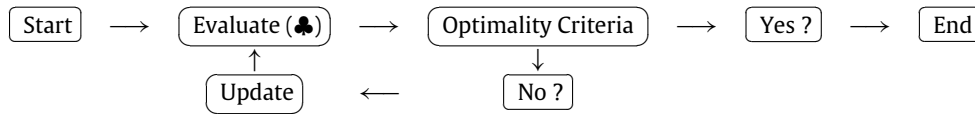
of total fluorescence intensity F_m is obtained, say $\{q_1, q_2, \dots, q_v\}$ satisfying $F_m(\theta_k) = q_k$ (at least hypothetically), $\theta_k \in \mathcal{O}$. Working with grazing-incidence XRF, we usually want to find the set of parameters, say $\mathbf{u} \in \mathbb{R}^N$, in such a way that $q_k - F_m(\theta_k, \mathbf{u})$ is minimized.

There are many optimization techniques to solve the non-linear least squares problem, for instance the Gauss–Newton or the Levenberg–Marquardt method [5]. Like most of the iterative approaches, we find a sequence $\{\mathbf{u}^k\}$ converging to the approximated solution, and the computation of each iterate strongly depends on the value $F_m(\theta, \mathbf{u}^k)$, for a given θ . The parameter \mathbf{u} could be the vector of layer thickness $\mathbf{u} = \mathbf{h}$, or the concentration of a given element within each layer. It is easy to note that the inner integral in Eq. (1) resembles a Laplace transform of function f_j and it is easily calculated using a quadrature formula. To solve a fitting problem, using a standard optimization algorithm, we will have to compute the partial derivatives of the residual function \mathbf{r} , given below, in terms of the parameter \mathbf{u} :

$$\mathbf{r}(\mathbf{u}) = \mathbf{q} - \mathbf{F}_m(\mathbf{u}), \quad \mathbf{F}_m(\mathbf{u}) = (F_m(\theta_s, \mathbf{u})) \in \mathbb{R}^v, \quad (3)$$

with m standing for the index of a given element under investigation. Eqs. (1) and (2) clearly reveals that partial derivatives of \mathbf{r} will depend on the computation of the partial derivatives of $\mathbf{a}(\theta, \mathbf{u})$ and $\mathbf{b}(\theta, \mathbf{u})$.

In this work, a new strategy for the computation of functions a_j and b_j is derived. Although old strategies were already used [2,3,6–8], the one presented here is fast and stable, designed to use as a sub-routine of a direct and/or inverse problem, e.g., the fitting problem described above. This is an important step at many iterative algorithms. In fact, an inverse problem is generally solved using a sequence of direct problems, and the computation of amplitudes must be an accurate and fast step. The fluxogram below presents a typical iterative algorithm for estimating parameters:



Here, we present a direct and fast method to compute amplitudes at step (♣). If the updating step goes through a differential optimization strategy, partial derivatives are also required, and can be easily obtained using the same algorithm, as presented in Section 5. For a derivative-free optimization method (heuristic approach), our algorithm also applies as well.

The article is divided in the following sections: Section 2 presents a brief overview of the main equations for wave incidence/transmission at a one single layer film; Section 3 presents the general description of the new mathematical model for amplitude computation; Section 4 describes some theoretical properties of the matrices used in our approach; Section 5 presents the rate of change of amplitude in terms of the physical parameters; and Section 6 some numerical experiments with simulated data.

2. Single-layer structure

As a motivation for the multidimensional case and also to establish a useful notation, we consider the wave propagation at a single-layer structure model. This analysis is also done in [6–9]. The electromagnetic wave starts from vacuum and penetrates the first layer at grazing angle θ . Part of the field is reflected at the bottom interface of first layer while the other part is transmitted to the substrate. This situation is indicated by the up/down arrows of Fig. 1.

As depicted in Fig. 1, the vacuum is represented by layer L_0 , the first layer by L_1 and the substrate by L_2 . The layer is divided by plane interfaces, the first being denoted by Σ_1 and the last Σ_2 . Also, the thickness of the layer is denoted by h_1 . Symbols a_j, b_j stand for the amplitude of the transmitted/incident electromagnetic wave at interface Σ_j , respectively. Value a_0 represents the source amplitude, usually taken as one; while b_2 is the amplitude for a wave coming from the substrate, usually taken as zero. It is a well-known fact that $\mathbf{x}_j = (a_j, b_j) \in \mathbb{C}^2$ obeys the so-called Fresnel equation [6,3]:

$$\mathbf{x}_{j-1} = \mathbf{G}_j \mathbf{x}_j, \quad \mathbf{G}_j = \mathbf{E}_j \mathbf{F}_j, \quad \mathbf{F}_j = \frac{1}{t_j} \begin{bmatrix} 1 & r_j \\ r_j & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{E}_j = \begin{bmatrix} v_{j-1} & 0 \\ 0 & \frac{1}{v_{j-1}} \end{bmatrix}, \quad j = 1, 2. \quad (4)$$

For a grazing incidence angle at the surface, say θ , values t_j and r_j denote the transmission/reflection coefficients at interface Σ_j – see [3,7,8] – given by

$$t_j = \frac{2p_{j-1}}{p_{j-1} + p_j}, \quad r_j = \frac{p_{j-1} - p_j}{p_{j-1} + p_j}, \quad p_j = \sqrt{\theta^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j}, \quad j = 1, 2 \quad (5)$$

where $p_0 = \theta$ and $n_j = 1 - \delta_j - i\beta_j$ is the complex refractive index for layer L_j . Quantity v_j is explicitly given by

$$v_j = \exp(ikp_j h_j), \quad K \equiv \frac{2\pi}{\lambda} \quad (6)$$

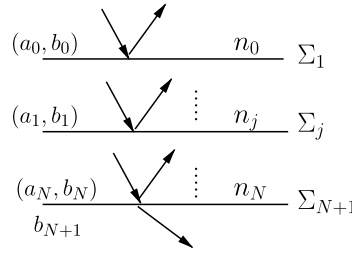


Fig. 2. Schematic of sample with N layers. The pair (a_j, b_j) is to be determined at each Layer.

(taking $v_0 = 1$) representing the phase change for the wave propagation at layer L_j . Constant λ is the source wavelength. For this particular example, we write

$$\mathbf{h} = (h_1), \quad \mathbf{v} = (v_1, v_2), \quad \mathbf{r} = (r_1, r_2), \quad \boldsymbol{\delta} = (\delta_1, \delta_2), \quad \mathbf{t} = (t_1, t_2), \quad \boldsymbol{\beta} = (\beta_1, \beta_2), \quad \mathbf{p} = (p_1, p_2) \quad (7)$$

to indicate explicitly each dimension. Note that $\Phi = \{\mathbf{h}, \boldsymbol{\delta}, \boldsymbol{\beta}\}$ is the input data, while $\{\mathbf{v}, \mathbf{t}, \mathbf{r}, \mathbf{p}\}$ are variables dependent on Φ .

Classical algorithm

The classical approach for computing the amplitude coefficients is restated below. From (4) we have that $\mathbf{x}_{j-1} = \mathbf{G}_j \mathbf{x}_j$ with $\mathbf{G}_j = \mathbf{E}_j \mathbf{F}_j$. The calculation procedure for the amplitudes (at a single-layer structure) follows in two-steps:

$$\begin{array}{l} \boxed{\text{A}} : \begin{bmatrix} a_0 \\ b_0 \end{bmatrix} = \mathbf{G}_0 \begin{bmatrix} a_1 \\ b_1 \end{bmatrix} \\ \boxed{\text{B}} : \begin{bmatrix} a_1 \\ b_1 \end{bmatrix} = \mathbf{G}_1 \begin{bmatrix} a_2 \\ b_2 \end{bmatrix} \end{array} \quad \begin{array}{l} \searrow \\ \nearrow \end{array} \quad \boxed{\text{C}} : \begin{bmatrix} a_0 \\ b_0 \end{bmatrix} = \mathbf{G}_0 \mathbf{G}_1 \begin{bmatrix} a_2 \\ 0 \end{bmatrix} \rightarrow \boxed{\text{D}} : \begin{cases} \text{Solve } \boxed{\text{A}}, \\ \text{find } \{a_1, b_1\} \end{cases}$$

Given a_0 : find $\{b_0, a_2\}$

The above algorithm was already presented in [6,7,3,2]. Solving step C is the problematic part of the method; indeed, the linear system associated to (a_2, b_0) depends on the computation of the matrix product $\mathbf{G}_0 \mathbf{G}_1$ and the error can be easily propagated to step D.

3. Generalized matrix formalism

We present now a generalized matrix approach to compute the amplitude coefficients $\mathbf{x}_j = (a_j, b_j)$. A schematic representation for a N -layered model is depicted in Fig. 2. Now, $\mathbf{h} \in \mathbb{R}^N$ is the thickness vector, $\{\boldsymbol{\delta}, \boldsymbol{\beta}\} \in \mathbb{R}^{N+1}$ the refractive index vectors (phase speed and absorption loss respectively), $\{\mathbf{t}, \mathbf{r}\} \in \mathbb{C}^{N+1}$ the transmission/reflection coefficient vectors and $\mathbf{p} \in \mathbb{C}^{N+1}$ the impedance vector.

Eqs. (4) and (5) remain unaltered, with the only difference of index j , now varying from 1 to $N + 1$. In this case, the same classical algorithm presented in the previous Section is valid, and it will be denoted by RM—standing for recursive matricial algorithm:

$$\left. \begin{array}{l} \boxed{\text{A}}_0 : \mathbf{x}_0 = \mathbf{G}_0 \mathbf{x}_1 \\ \vdots \\ \boxed{\text{A}}_N : \mathbf{x}_N = \mathbf{G}_N \mathbf{x}_{N+1} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \left[\begin{array}{l} a_0 \\ b_0 \end{array} \right] = \mathbf{G}_0 \mathbf{G}_1 \dots \mathbf{G}_N \left[\begin{array}{l} a_{N+1} \\ 0 \end{array} \right] \\ \boxed{\text{S}}_0 : \text{Given } a_0 : \text{find } \{b_0, a_{N+1}\} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \boxed{\text{S}}_1 : \left\{ \text{find } \mathbf{x}_1 \text{ at } \boxed{\text{A}}_0 \right. \\ \downarrow \\ \boxed{\text{S}}_{N-1} : \left\{ \text{find } \mathbf{x}_N \text{ at } \boxed{\text{A}}_{N-1} \right. \end{array} \quad (8)$$

$\boxed{\text{RM}}$: Recursive Matricial Algorithm

In the above algorithm, each step S_k depends on the solution of the previous step S_{k-1} . Since each linear system is 2×2 , the solution is straightforward using some numerical method. Therefore, solving N linear equations will provide a total computational complexity of $O(N)$. The propagation of errors can also be large if N is large. Also, a previous computation of the matrix product $\mathbf{G}_0 \mathbf{G}_1 \dots \mathbf{G}_N$ is needed, which can also lead to deviance.

We aim at fast and easy form to compute the amplitude coefficients \mathbf{a}, \mathbf{b} . Our methodology comes immediately, after writing down the set of Fresnel equations in (4), with index j varying from 1 to $N + 1$. Indeed, a huge system of equations can be easily obtained:

$$\begin{bmatrix} v_0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & r_1 v_0 & 0 & \dots & 0 \\ -t_2 & v_1 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & r_2 v_1 & \dots & 0 \\ 0 & -t_3 & \dots & 0 & 0 & 0 & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & 0 & 0 & 0 & \dots & r_N v_{N-1} \\ 0 & 0 & \dots & -t_{N+1} & v_N & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \frac{r_1}{v_0} & 0 & \dots & 0 & 0 & -t_1 & \frac{1}{v_0} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{r_2}{v_1} & \dots & 0 & 0 & 0 & -t_2 & \frac{1}{v_1} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \frac{r_N}{v_{N-1}} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{1}{v_{N-1}} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \frac{r_{N+1}}{v_N} & 0 & 0 & 0 & \dots & -t_{N+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_{N+1} \\ b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_0 t_1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -b_{N+1} \frac{1}{v_N} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (9)$$

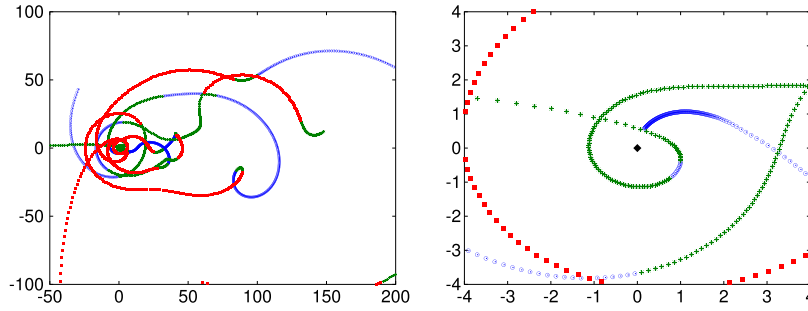


Fig. 3. Left: All possible complex eigenvalues of $\mathbf{M}(\theta)$ for a nonvanishing vector \mathbf{t} and a variety of grazing angles $\theta \in [0.001, \frac{\pi}{100}]$. Right: Neighborhood of origin (zoomed region of figure at left); $\lambda = 0$ is not an eigenvalue of $\mathbf{M}(\theta)$. Data from Table 2 from Section 6.

Proof. It follows from (14) that

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \frac{t_1 v_0^2}{r_1} & r_1 v_0 - \frac{v_0}{r_1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -t_1 t_2 \frac{v_1}{r_2} & \frac{t_2 v_1^2}{r_2} + \frac{t_2}{r_1} & r_2 v_1 - \frac{v_1}{r_2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -t_2 t_3 \frac{v_2}{r_3} & \frac{t_3 v_2^2}{r_3} + \frac{t_3}{r_2} & r_3 v_2 - \frac{v_2}{r_3} & \dots & 0 \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (15)$$

Therefore, taking $\theta = 0$ we obtain $t_1 = 0$ and the first column of \mathbf{M} is filled with zeros, i.e., a singular matrix. ■

Solving the equation $\mathbf{M}\mathbf{b} = a_0 t_1 \boldsymbol{\rho}_1$, as suggested by (12), requires about $O(N)$ operations using a fast algorithm for tridiagonal matrices. This is in contrast with the $O(N^3)$ operations requested by the complete Gaussian elimination, see [10,11]. The same computational cost is obtained using the RM algorithm in (8), where N two-dimensional linear systems must be solved to find \mathbf{a} and \mathbf{b} .

We can still use another approach for the computation of the analytical inverse of matrix \mathbf{L} (see Eq. (10)) using the Aitken-block diagonalization. The Banachiewicz inversion formula for 2×2 partitioned matrices [12] follows as an immediate consequence. Such an inversion, although explicit, involves at least three tridiagonal inversion. For later use in this manuscript, we provide the analytical formulation.

Matrix \mathbf{L} in (10) is a 2×2 partitioned nonsingular block matrix. It is nonsingular since the homogeneous system $\mathbf{L}\mathbf{s} = \mathbf{0}$ – with $\mathbf{s} = (\mathbf{a}; \mathbf{b})$ – gives the pair of equations in (12), with $\boldsymbol{\rho}_1$ replaced by $\mathbf{0} \in \mathbb{C}^{N+1}$. From Lemma 3.1, since \mathbf{M} is nonsingular, $\mathbf{M}\mathbf{b} = \mathbf{0}$ implies $\mathbf{b} = \mathbf{0}$. Hence $\mathbf{a} = \mathbf{0}$ and finally, $\mathbf{s} = \mathbf{0}$; where we obtain \mathbf{L} as a nonsingular matrix.

Since $\mathbf{L}_{11} = \mathbf{H}_U$ is square and nonsingular, \mathbf{L} can be decomposed using the Aitken-block diagonalization [12] formula:

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{D}\mathbf{H}_U^{-1} & \mathbf{I} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{H}_U & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{H}_U^{-1}\mathbf{Q} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} \end{bmatrix} \quad (16)$$

with \mathbf{I} the identity matrix of order $N + 1$ and

$$\mathbf{S} = \mathbf{H}_L - \mathbf{D}\mathbf{H}_U^{-1}\mathbf{Q} \quad (17)$$

the so-called Schur complement of \mathbf{H}_U in \mathbf{L} , see [13]. Furthermore, since \mathbf{L} is nonsingular, the Banachiewicz [14] formula for \mathbf{L}^{-1} reads

$$\mathbf{L}^{-1} = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_U^{-1} + \mathbf{H}_U^{-1}\mathbf{Q}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{D}\mathbf{H}_U^{-1} & -\mathbf{H}_U^{-1}\mathbf{Q}\mathbf{S}^{-1} \\ -\mathbf{S}^{-1}\mathbf{D}\mathbf{H}_U^{-1} & \mathbf{S}^{-1} \end{bmatrix}. \quad (18)$$

Denoting $\hat{\boldsymbol{\rho}}_1 = a_0 t_1 \boldsymbol{\rho}_1$, we obtain from (10) and (18) the final solution for \mathbf{a} and \mathbf{b} :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = \mathbf{L}^{-1} \begin{bmatrix} \hat{\boldsymbol{\rho}}_1 \\ \mathbf{0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_U^{-1}\hat{\boldsymbol{\rho}}_1 + \mathbf{H}_U^{-1}\mathbf{Q}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{D}\mathbf{H}_U^{-1}\hat{\boldsymbol{\rho}}_1 \\ -\mathbf{S}^{-1}\mathbf{D}\mathbf{H}_U^{-1}\hat{\boldsymbol{\rho}}_1 \end{bmatrix}. \quad (19)$$

The equivalence of (19) and (12) is obvious. In fact, from (19) and the definition of matrix \mathbf{S} , vector \mathbf{b} satisfies:

$$\begin{aligned} \mathbf{b} = -\mathbf{S}^{-1}\mathbf{D}\mathbf{H}_U^{-1}\hat{\boldsymbol{\rho}}_1 &\Leftrightarrow \mathbf{S}\mathbf{b} = -\mathbf{D}\mathbf{H}_U^{-1}\hat{\boldsymbol{\rho}}_1 \Leftrightarrow \mathbf{H}_L\mathbf{b} - \mathbf{D}\mathbf{H}_U^{-1}\mathbf{Q}\mathbf{b} = -\mathbf{D}\mathbf{H}_U^{-1}\hat{\boldsymbol{\rho}}_1 \\ &\Leftrightarrow \mathbf{Q}\mathbf{b} - \mathbf{H}_U\mathbf{D}^{-1}\mathbf{H}_L\mathbf{b} = \hat{\boldsymbol{\rho}}_1 \Leftrightarrow \mathbf{M}\mathbf{b} = \hat{\boldsymbol{\rho}}_1. \end{aligned} \quad (20)$$

For vector \mathbf{a} , the computation is similar. Inversion formula (19) give us the following algorithm:

$$\boxed{S_1} : \left\{ \begin{array}{l} \text{Solve for } \mathbf{c}: \\ \mathbf{H}_U\mathbf{c} = \hat{\boldsymbol{\rho}}_1 \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{S_2} : \left\{ \begin{array}{l} \text{Solve for } \mathbf{b}: \\ \mathbf{S}\mathbf{b} = -\mathbf{D}\mathbf{c} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{S_3} : \left\{ \begin{array}{l} \text{Solve for } \mathbf{d}: \\ \mathbf{H}_U\mathbf{d} = \mathbf{Q}\mathbf{b} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{S_4} : \left\{ \begin{array}{l} \text{Find } \mathbf{a}: \\ \mathbf{a} = \mathbf{c} + \mathbf{d} \end{array} \right\} \quad (21)$$

$\boxed{\text{SM}}$: Schur matrixial Algorithm

The sm algorithm (21) suffers mainly at step S_2 where matrix \mathbf{S} depends on the inverse matrix \mathbf{H}_U^{-1} ; nevertheless an analytical expression for \mathbf{H}_U^{-1} could be easily obtained using Gaussian elimination. Therefore, since each step has linear complexity, the sm algorithm has a total cost of order $O(N)$.

4. Matrix analysis

At this point, remember from (5) that $\{\mathbf{t}, \mathbf{r}, \nu\}$ is influenced by the data $\Phi = \{\mathbf{h}, \delta, \beta\}$. The following fluxogram, showing the variable dependences for $N = 2$, is helpful for further discussion:

$$r_1, t_1 \begin{cases} \swarrow p_0 = \theta \\ \searrow p_1 \rightarrow \delta_1, \beta_1 \end{cases}, \quad r_2, t_2 \begin{cases} \swarrow p_1 \rightarrow \delta_1, \beta_1 \\ \searrow p_2 \rightarrow \delta_2, \beta_2 \end{cases}, \quad r_3, t_3 \begin{cases} \swarrow p_2 \rightarrow \delta_2, \beta_2 \\ \searrow p_3 \rightarrow \delta_3, \beta_3 \end{cases}, \quad \nu_1 \begin{cases} \swarrow p_1 \rightarrow \delta_1, \beta_1 \\ \searrow h_1 \end{cases}, \quad \nu_2 \begin{cases} \swarrow p_2 \rightarrow \delta_2, \beta_2 \\ \searrow h_2 \end{cases} \quad (22)$$

Theorem 4.1. *The Schur complement of \mathbf{H}_U in \mathbf{L} satisfies $\text{cond}(\mathbf{S}) \leq \text{cond}(\mathbf{M})$.*

Proof. From [15], the Schur complement has lower condition number than his associated augmented matrix \mathbf{L} , i.e., $\text{cond}(\mathbf{S}) \leq \text{cond}(\mathbf{L})$ (see Eq. (9)). Assuming that $\text{cond}(\mathbf{S}) > \text{cond}(\mathbf{M})$; it follows that $\text{cond}(\mathbf{L}) > \text{cond}(\mathbf{M})$, which is a contradiction. ■

The condition number of \mathbf{M} can be computed in linear time using an efficient algorithm for tridiagonal matrices, see [16]. In rough terms, the SM algorithm (21) is better conditioned than TM, although we have to compute explicitly the Schur complement \mathbf{S} through the inversion of \mathbf{H}_U .

Lemma 4.1. *Any 2×2 real symmetric matrix $\mathbf{S} = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \delta \end{bmatrix}$ has eigenvalues given by $\lambda_{\pm} = \frac{1}{2}(\alpha + \delta) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha - \delta)^2 + 4\beta^2}$.*

Proof. Indeed, since \mathbf{S} is symmetric, his eigenvalues $\{\lambda_1, \lambda_2\}$ are real numbers. This is an immediate consequence of $\det(\mathbf{S}) = \lambda_+ \lambda_-$ and $\text{trace}(\mathbf{S}) = \lambda_+ + \lambda_-$. ■

Theorem 4.2. *The condition number of the 2×2 matrix $\mathbf{G}_j = \mathbf{E}_j \mathbf{F}_j$, given in (4), is given by*

$$\text{cond}(\mathbf{G}_j) = \frac{\sqrt{(1 + |r_j|^2) \left[|v_{j-1}|^2 + \frac{1}{|v_{j-1}|^2} \right]} + \sqrt{(1 - |r_j|^2)^2 \left[|v_{j-1}|^2 - \frac{1}{|v_{j-1}|^2} \right]^2 + 4|v_{j-1}|^4 [\text{Re}(r_j)]^2}}{\sqrt{(1 + |r_j|^2) \left[|v_{j-1}|^2 + \frac{1}{|v_{j-1}|^2} \right]} - \sqrt{(1 - |r_j|^2)^2 \left[|v_{j-1}|^2 - \frac{1}{|v_{j-1}|^2} \right]^2 + 4|v_{j-1}|^4 [\text{Re}(r_j)]^2}}.$$

Proof. A straightforward calculation of the self-adjoint matrix $\mathbf{G}_j^* \mathbf{G}_j$ give us

$$\mathbf{G}_j^* \mathbf{G}_j = \frac{1}{|t_j|^2} \begin{bmatrix} |v_{j-1}|^2 + \frac{|r_j|^2}{|v_{j-1}|^2} & 2|v_{j-1}|^2 \text{Re}(r_j) \\ 2|v_{j-1}|^2 \text{Re}(r_j) & \frac{1}{|v_{j-1}|^2} + |v_{j-1}|^2 |r_j|^2 \end{bmatrix}.$$

From Lemma 4.1 we obtain the eigenvalues $\{\lambda_+, \lambda_-\}$ of $\mathbf{G}_j^* \mathbf{G}_j$. The singular values of \mathbf{G}_j are given by $\sqrt{\lambda_{\pm}}$; where follows the condition number of \mathbf{G}_j :

$$\text{cond}(\mathbf{G}_j) = \frac{\max\{\sqrt{\lambda_+}, \sqrt{\lambda_-}\}}{\min\{\sqrt{\lambda_+}, \sqrt{\lambda_-}\}} = \frac{\sqrt{(\alpha + \delta) + \sqrt{(\alpha - \delta)^2 + 4\beta^2}}}{\sqrt{(\alpha + \delta) - \sqrt{(\alpha - \delta)^2 + 4\beta^2}}}$$

with $\alpha = |v_{j-1}|^2 + \frac{|r_j|^2}{|v_{j-1}|^2}$, $\beta = 2|v_{j-1}|^2 \text{Re}(r_j)$ and $\beta = \frac{1}{|v_{j-1}|^2} + |v_{j-1}|^2 |r_j|^2$. ■

It should be noted that the above theorem reduce to $\text{cond}(\mathbf{G}_j) = |r_j + 1|/|r_j - 1|$ whenever $|v_j| = 1$. This is the case for high grazing angles, when p_j converts to a real number.

The condition number of the matrix \mathbf{M} can be estimated using upper and lower bounds for the singular values $\{\sigma(\mathbf{M})\}$, see [17]; or even using the Gershgorin circle Theorem for the eigenvalues of $\mathbf{M}^* \mathbf{M}$. Quantities

$$\ell_{\max} = \max \left\{ \max_j \|\mathbf{M}_{(\cdot, j)}\|, \max_j \|\mathbf{M}_{(j, \cdot)}\| \right\}, \quad \ell_{\min} = \max \left\{ \min_j \|\mathbf{M}_{(\cdot, j)}\|, \min_j \|\mathbf{M}_{(j, \cdot)}\| \right\}, \quad (23)$$

are the lower and upper bounds for σ_{\max} and σ_{\min} respectively. In this case, a lower bound for $\text{cond}(\mathbf{M})$ is given by ℓ_{\max}/ℓ_{\min} . In the above equations, $\mathbf{M}_{(\cdot, j)}$ stands for the j th column, while $\mathbf{M}_{(j, \cdot)}$ for the j th row. Since \mathbf{M} is tridiagonal, quantities from (23) are easy and fast to calculate.

Theorem 4.3. *As the grazing angle θ increases, \mathbf{b} goes to zero and \mathbf{a} tends to a constant; i.e.,*

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} \mathbf{b}(\theta) = \mathbf{0} \in \mathbb{C}^{N+1}, \quad \lim_{\theta \rightarrow \infty} \mathbf{a}(\theta) = a_0 t_1 \bar{\mathbf{H}}_U \rho_1 \in \mathbb{C}^{N+1}$$

where $\bar{\mathbf{H}}_U = [\lim_{\theta \rightarrow \infty} \mathbf{H}_U(\theta)]^{-1}$. Conceptually, $\theta \rightarrow \infty$ indicate an angle much larger than the critical angle, or approaching 90° .

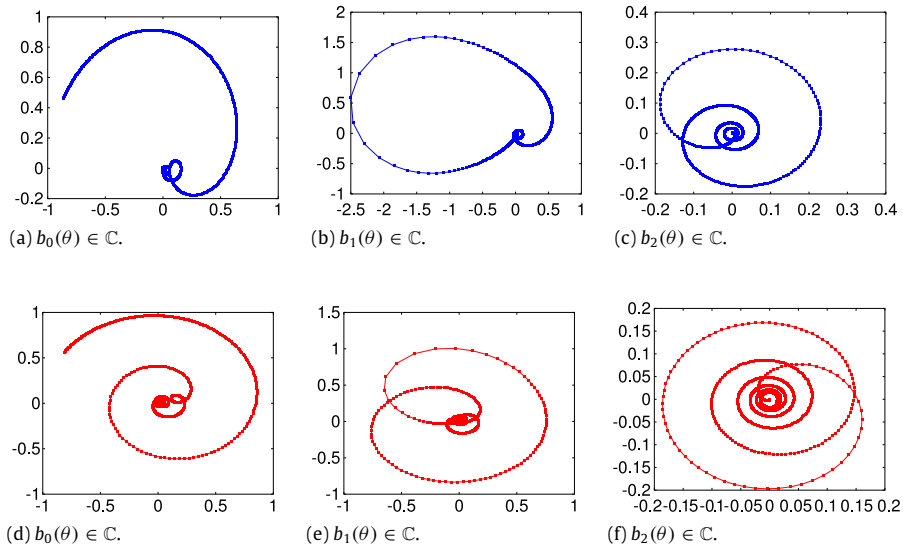


Fig. 4. Complex plot of $\mathbf{b}(\theta)$ with $10^{-3} \leq \theta \leq \frac{\pi}{180}$ mrad. (a)–(c): $\{\mathbf{h}, \lambda\}$ extracted from Table 1. (d)–(f): data extracted from Table 2. See Section for 6 for details.

Proof. This is an immediate consequence of $\{\mathbf{p}, \mathbf{r}, \mathbf{t}, \mathbf{v}\}$ defined in (5). In fact, as the magnitude of θ overcomes the magnitude of $\{\delta_j, \beta_j\}$, the pair $\{p_j, p_{j-1}\}$ tends to same number. In this case, $\lim_{\theta \rightarrow \infty} r_j(\theta) = 0$ and $\lim_{\theta \rightarrow \infty} t_j(\theta) = 1$. Therefore, matrices $\{\mathbf{D}(\theta), \mathbf{Q}(\theta)\}$ converge to zero entrywise:

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} \mathbf{H}_U(\theta) \mathbf{a}(\theta) + \mathbf{Q}(\theta) \mathbf{b}(\theta) = a_0 t_1 \rho_1 \Rightarrow \left[\lim_{\theta \rightarrow \infty} \mathbf{H}_U(\theta) \right] \left[\lim_{\theta \rightarrow \infty} \mathbf{a}(\theta) \right] = a_0 t_1 \rho_1$$

where follows the result for $\lim_{\theta \rightarrow \infty} \mathbf{a}(\theta)$ since $\lim_{\theta \rightarrow \infty} \mathbf{H}_U(\theta)$ is a non-singular matrix—see (9) and (12). The same reasoning applies to $\mathbf{b}(\theta)$, i.e.,

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} \mathbf{D}(\theta) \mathbf{a}(\theta) + \mathbf{H}_L(\theta) \mathbf{b}(\theta) = \mathbf{0} \Rightarrow \left[\lim_{\theta \rightarrow \infty} \mathbf{H}_L(\theta) \right] \left[\lim_{\theta \rightarrow \infty} \mathbf{b}(\theta) \right] = \mathbf{0},$$

with $\lim_{\theta \rightarrow \infty} \mathbf{H}_L(\theta)$ a non-singular matrix. ■

The above theorem coincides with the physical formulation of grazing incidence, i.e., below the critical angle we only obtain information from the surface of the sample. Above the critical angle, with an increasing θ , the incoming wave penetrates in the substrate interacting with the sample and producing fluorescence by photon absorption. In this case, coefficient $\mathbf{a}(\theta)$ is a non-vanishing function of θ while $\mathbf{b}(\theta)$ tends to zero with $\theta \rightarrow \infty$ since \mathbf{b} indicates the reflected radiation on the substrate, which do not exist. This theorem is important to justify the mathematical behavior of the complex paths generated by sequences $\mathbf{a}(\theta)$ and $\mathbf{b}(\theta)$ —for a variety of angles $\{\theta\}$. Those paths are illustrated in Figs. 4 and 5 (details are given Section 6), where the complex path of \mathbf{b} approach zero. The above theorem can be used to estimate the complex coefficients (\mathbf{a}, \mathbf{b}) , for a large angle θ (compared to the critical angle), without having to solve (10).

5. Partial derivatives of $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}\}$

Let the grazing incidence angle θ be fixed and assume that each component of the vectors $\mathbf{a}(\theta, \mathbf{u})$ and $\mathbf{b}(\theta, \mathbf{u})$ satisfies the recursive Eq. (4). It is obvious that a_j and b_j only depends on the parameters $\{h_j, \delta_j, \beta_j\}$. Assuming that $\{\delta, \beta\}$ are usually kept fixed, we have the following problem:

Problem: Find $\partial_l \mathbf{a}(\theta, \mathbf{u}) \in \mathbb{C}^{N+1}$ and $\partial_l \mathbf{b}(\theta, \mathbf{u}) \in \mathbb{C}^{N+1}$ for $l = 1, \dots, v$. Notation: $\partial_l = \frac{\partial}{\partial h_l}$.

Omitting the angle dependence for simplicity, Eq. (12) give us a direct formula to compute \mathbf{a} and \mathbf{b} through a simple matrix product, where each matrix also depends on the parameter \mathbf{u} . From basic matrix calculus, remember that, if $\mathbf{A}(s)$ and $\mathbf{B}(s)$ are matrices varying with the real parameter s then:

$$\frac{d}{ds} (\mathbf{A}\mathbf{B}) = \frac{d\mathbf{A}}{ds} \mathbf{B} + \mathbf{A} \frac{d\mathbf{B}}{ds}, \quad \frac{d}{ds} [\mathbf{A}^{-1}] = -\mathbf{A}^{-1} \left(\frac{d\mathbf{A}}{ds} \right) \mathbf{A}^{-1}. \quad (24)$$

First, let us find $\partial_l \mathbf{b}$. From (12), with $\alpha \equiv a_0 t_1$ and property (24) we find that

$$(\partial_l \mathbf{b}) = -\mathbf{M}^{-1} (\partial_l \mathbf{M}) \mathbf{M}^{-1} (\alpha \rho_1) \Rightarrow \begin{cases} \mathbf{M} (\partial_l \mathbf{b}) = -(\partial_l \mathbf{M}) \mathbf{b} & \text{(B)} \\ \mathbf{M} \mathbf{b} = \alpha \rho_1 & \text{(A)}. \end{cases} \quad (25)$$

This means that $\partial_l \mathbf{b}$ is obtained by solving the tridiagonal linear system (B), while (A) was previously solved, see Section 3. Matrix $\partial_l \mathbf{M}$ is obtained after the product rule (24) applied to $\mathbf{M} \equiv \mathbf{Q} - \mathbf{H}_U \mathbf{D}^{-1} \mathbf{H}_L$:

$$\begin{aligned} \partial_l \mathbf{M} &= \partial_l \mathbf{Q} - \{(\partial_l \mathbf{H}_U) \mathbf{D}^{-1} \mathbf{H}_L + \mathbf{H}_U \partial_l (\mathbf{D}^{-1}) \mathbf{H}_L + \mathbf{H}_U \mathbf{D}^{-1} \partial_l (\mathbf{H}_L)\} \\ &= \partial_l \mathbf{Q} - \{(\partial_l \mathbf{H}_U) \mathbf{D}^{-1} \mathbf{H}_L - \mathbf{H}_U \mathbf{D}^{-1} \partial_l (\mathbf{D}) \mathbf{D}^{-1} \mathbf{H}_L + \mathbf{H}_U \mathbf{D}^{-1} \partial_l (\mathbf{H}_L)\}. \end{aligned} \quad (26)$$

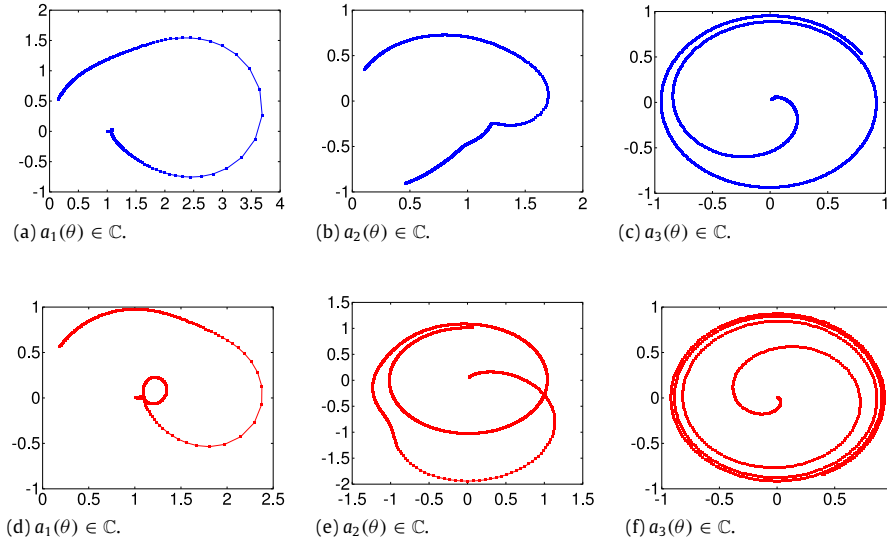


Fig. 5. Complex plot of $\mathbf{a}(\theta)$ with $10^{-3} \leq \theta \leq \frac{\pi}{180}$ mrad. (a)–(c) $\{\mathbf{h}, \lambda\}$ extracted from Table 1. (d)–(f): data extracted from Table 2. See Section 6 for details.

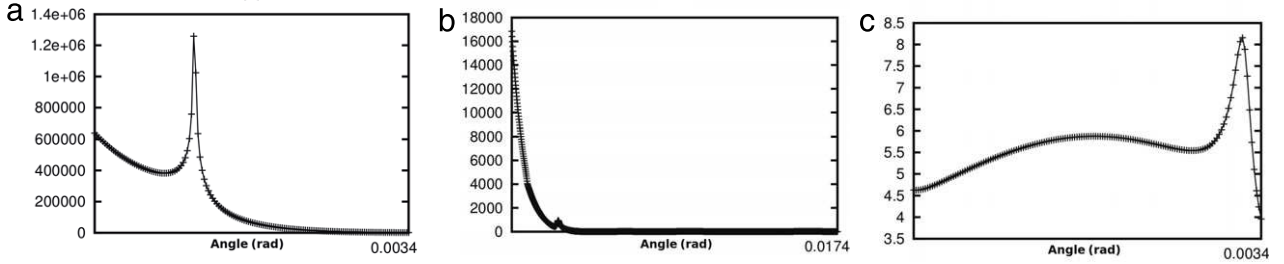


Fig. 6. Condition number for a variety of grazing angles θ . (A) cond (\mathbf{G}), (B) cond (\mathbf{M}), (C) cond (\mathbf{S}). See text for details.

To find $\partial_l \mathbf{a}$ we use (12) and (24) once again. Indeed, from $\mathbf{D}\mathbf{a} + \mathbf{H}_L \mathbf{b} = 0$ we arrive at

$$-\mathbf{D}(\partial_l \mathbf{a}) = (\partial_l \mathbf{D})\mathbf{a} + (\partial_l \mathbf{H}_L)\mathbf{b} + \mathbf{H}_L(\partial_l \mathbf{b}). \quad (27)$$

In order to evaluate (26) and (27), we use matrices $\{\partial_l \mathbf{Q}, \partial_l \mathbf{D}, \partial_l \mathbf{H}_L, \partial_l \mathbf{H}_U\}$; presented in (29).

Using the same reasoning from Lemma 3.1, it is easy to observe that matrices $\{\mathbf{H}_L, \mathbf{H}_U, \mathbf{D}\}$ are a sum of single-entry matrices. In fact,

$$\mathbf{H}_L = \sum_{k=1}^{N+1} -t_k \mathbf{B}_k + \sum_{k=1}^N \frac{1}{v_{k-1}} \mathbf{C}_k, \quad \mathbf{H}_U = \sum_{k=1}^{N+1} v_{k-1} \mathbf{B}_k - \sum_{k=1}^N t_{k+1} \mathbf{C}_k^T, \quad \mathbf{D} = \sum_{k=1}^{N+1} \frac{r_k}{v_{k-1}} \mathbf{C}_k \quad (28)$$

with $\mathbf{B}_k = \boldsymbol{\rho}_k \boldsymbol{\rho}_k^T$ and $\mathbf{C}_k = \boldsymbol{\rho}_k \boldsymbol{\rho}_{k+1}^T$. In practice, it is more likely that $\{\boldsymbol{\delta}, \boldsymbol{\beta}\}$ remain fixed for a given material set, while \mathbf{h} is variable. From this, it is interesting to analyze the rate of change of $\{\mathbf{H}_L, \mathbf{H}_U, \mathbf{D}\}$ in terms \mathbf{h} . From (22), it is clear that only \mathbf{v} depends on \mathbf{h} , and from (28) follows immediately that

$$\begin{aligned} \partial_l \mathbf{H}_L &= \frac{\partial}{\partial h_l} \left(\frac{1}{v_l} \right) \mathbf{C}_{l+1} & \partial_l \mathbf{H}_U &= \frac{\partial}{\partial h_l} (v_l) \mathbf{B}_{l+1}, \\ \partial_l \mathbf{Q} &= \frac{\partial}{\partial h_l} (v_l) r_{l+1} \mathbf{C}_{l+1}, & \partial_l \mathbf{D} &= \frac{\partial}{\partial h_l} \left(\frac{1}{v_l} \right) r_{l+1} \mathbf{C}_{l+1}, \quad l = 1, 2, \dots, N. \end{aligned} \quad (29)$$

From the definition of v_l in (6), we obtain $\frac{\partial}{\partial h_l} (v_l^{\pm 1}) = \pm i K p_l v_l^{\pm 1}$.

6. Simulated experiments

In order to verify the matrix formalism in (12), we consider an example extracted from [1]. Let us consider a 2-layered thin film, deposited on silicon substrate; first layer being Cobalt and second Gold (a model usually denoted as CoAuSi). Layers have complex refractive index given by $n_j = 1 - \delta_j - i\beta_j$ with

$$\boldsymbol{\delta} = (5.56 \times 10^{-6}, 1.06 \times 10^{-5}, 1.58 \times 10^{-6}), \quad \boldsymbol{\beta} = (2.03 \times 10^{-7}, 1.19 \times 10^{-6}, 8.11 \times 10^{-9})$$

where n_3 is the refractive index of substrate. Thickness \mathbf{h} and source wavelength λ are given (in meters) in Tables 1 and 2.

Figs. 4 and 5 show the complex solution $\mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3) \in \mathbb{C}^3$ and $\mathbf{b} = (b_0, b_1, b_3) \in \mathbb{C}^3$ of Eq. (12), for a variety of grazing angles $\{\theta_k\}$, from 0.001 milliradians to $\frac{\pi}{180}$ radians (i.e., 1°). The condition number of matrices $\{\mathbf{G}, \mathbf{M}, \mathbf{S}\}$ versus $\{\theta_k\}$ – for algorithms RM, TM and SM

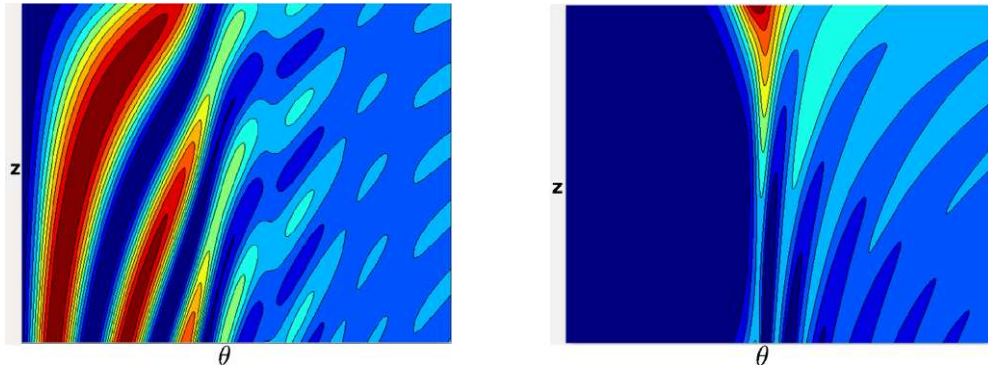


Fig. 7. Fluorescence intensity map $f_j(\theta, z)$ (see Eq. (2)) with data extracted from Table 1. Left: contours maps for $f_1(\theta, z)$. Right: contour maps for $f_2(\theta, z)$.

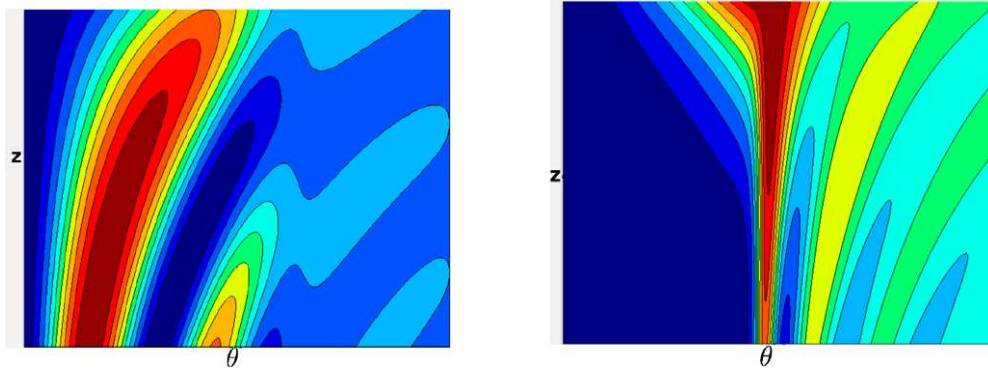


Fig. 8. Fluorescence intensity map $f_j(\theta, z)$ (see Eq. (2)) with data extracted from Table 2. Left: contour maps for $f_1(\theta, z)$. Right: contour maps for $f_2(\theta, z)$.

Table 1

Example I—Two-layered model CoAuSi.

$$\mathbf{h} = (1.0 \times 10^{-9} \text{ m}, 10 \times 10^{-9} \text{ m})$$

$$\lambda = 0.07100 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Table 2

Example II—Two-layered model CoAuSi.

$$\mathbf{h} = (10 \times 10^{-9} \text{ m}, 14 \times 10^{-9} \text{ m})$$

$$\lambda = 0.097339 \times 10^{-9} \text{ m}$$

respectively – are presented in Fig. 6. We see that, even though the Schur complement \mathbf{S} has the lowest condition number, the inversion of matrix \mathbf{H}_U^{-1} takes its price, making SM an expensive algorithm. The two-dimensional fluorescence intensity function f_j , as defined in (2) is presented in Figs. 7 and 8, for $(\theta, z) \in [\epsilon, \frac{\pi}{180}] \times [0, h_1 + h_2]$. The corresponding slice, through $\theta \equiv \theta_A = \frac{\pi}{360}$ – for f in Fig. 7 – is shown in Fig. 10. Fig. 9 shows the total fluorescence intensity F , as in (1), for data of Table 2 for Gold (Au) and Cobalt (Co), obtained with our matricial strategy and comparable with the literature [1].

Computational codes for algorithms RM and TM were implemented in Octave and Python programming languages. The average execution time was computed using the following strategy:

```

for j = 1 : 100
  Choose random {h, delta, beta} with N = 10
  t_j^TM = time[TM(h, delta, beta, theta_0, theta_1, ..., theta_{N-1})]
  t_j^SM = time[SM(h, delta, beta, theta_0, theta_1, ..., theta_{N-1})]
end.

```

Time sequences $\{t_j^{\text{RM}}\}$ and $\{t_j^{\text{SM}}\}$ are depicted in Fig. 11, where RM clearly overcomes TM. Implementation at a low level language, like C or Fortran, reduce dramatically the execution times. In fact, solving tridiagonal linear system, as required by the TM method, can be made very fast using appropriate computational techniques.

7. Conclusion

We have presented an extended strategy for the computation of amplitudes in grazing incidence X-ray fluorescence simulations. Our method, compared to the classical recursive formulation, is fast and well-conditioned. After a simple transformation of the Fresnel

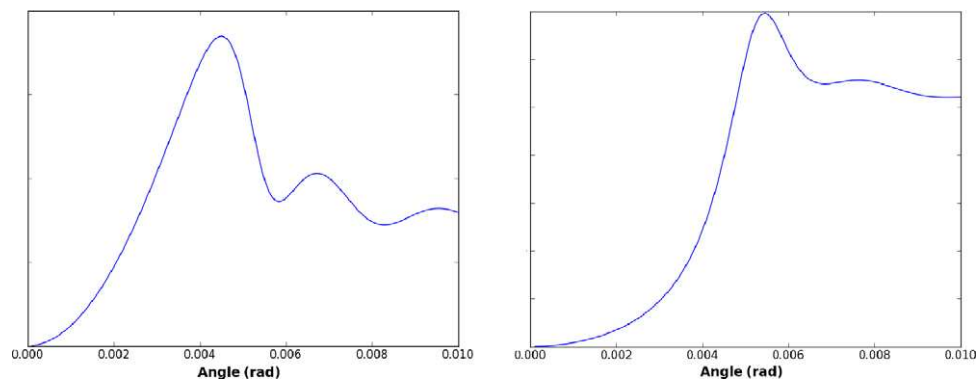


Fig. 9. Total fluorescence intensity F as a function of θ , see Eq. (1), using our matricial strategy, for the example of Table 1. Left: fluorescence intensity for Cobalt (Co). Right: fluorescence intensity for Gold (Au).

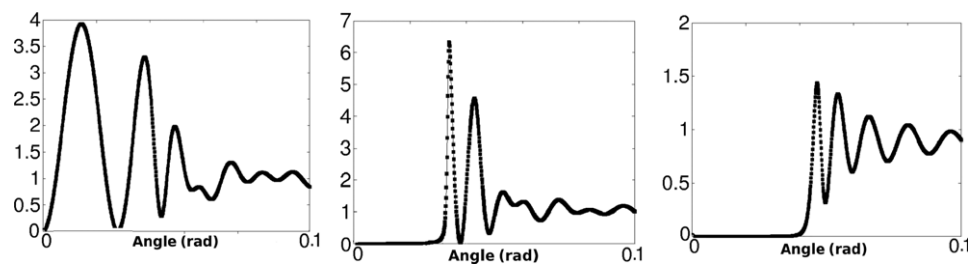


Fig. 10. Slice of functions $\{f_0, f_1, f_2\}$ through constant $\theta_A = \frac{\pi}{360}$. Left: $f_0(\theta_A, \cdot)$. Center: $f_1(\theta_A, \cdot)$. Right: $f_2(\theta_A, \cdot)$.

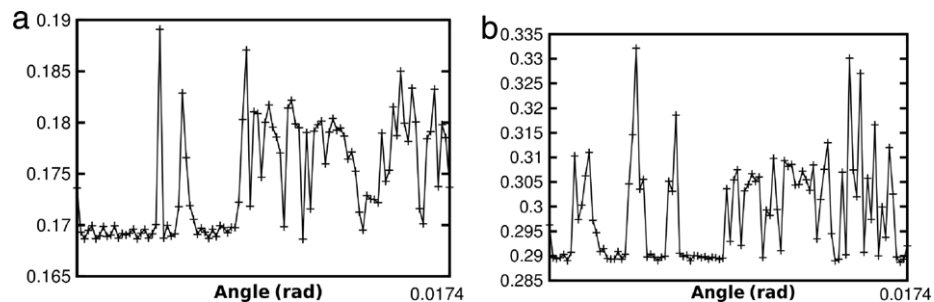


Fig. 11. CPU time with Octave. (A) sequence $\{t_j^{TM}\}$. (B) sequence $\{t_j^{RM}\}$. See text for details.

equations into a block-partitioned augmented system, we are able to compute all amplitude coefficients at once, using a tridiagonal linear system, or using the Aitken-block diagonalization. As a consequence, we can also obtain partial derivatives of amplitudes at once, using a similar tridiagonal equation. This has a great impact at optimization techniques using derivatives, e.g., the Levenberg–Marquardt or Conjugate Gradient method. Therefore, in the development of any optimization algorithm for fitting physical parameters (e.g., depth), a sub-routine for amplitude calculation can easily incorporate any of these algorithms.

References

- [1] D.K.G. de Boer, *Phys. Rev. B* 42 (2) (1991) 498–511.
- [2] R.D. Pérez, H.J. Sánchez, M. Rubio, C.A. Pérez, *X-Ray Spectrom.* 28 (1999) 342–347.
- [3] H.J. Sánchez, C.A. Pérez, R.D. Pérez, M. Rubio, *Radiat. Phys. Chem.* 48 (1996) 325–331.
- [4] L.G. Parrat, *Phys. Rev.* 95 (2) (1994) 359–369.
- [5] G. Streeck, S. Brunken, M. Gerlack, C. Herzog, P. Hönicke, C.A. Kaufmann, J. Lubeck, B. Pollakowski, R. Unterumsberger, A. Weber, B. Beckhoff, B. Kanngießner, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 113904.
- [6] A. Król, C.J. Sher, Y.H. Kao, *Phys. Rev. B* 38 (13) (1988) 8579–8592.
- [7] R. Klockenkamper, *Total-Reflection X-ray Fluorescence Analysis*, John Wiley & Sons, 1997.
- [8] R.E.V. Grieken, A.A. Markowicz, *Handbook of X-ray Spectrometry*, second ed., 2002, revised and expanded.
- [9] S.H. Nowak, F. Reinhardt, B. Beckhoff, J.C. Dousse, J. Szlachetko, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 689.
- [10] R.A. Usmani, *Comput. Math. Appl.* 27 (8) (1994) 59–66.
- [11] J.W. Lewis, *Numer. Math.* 38 (3) (1982) 333–345.
- [12] Y. Tian, Y. Takane, *Comput. Math. Appl.* 57 (8) (2009) 1294.
- [13] F. Zhang, *Numer. Methods Algorithms* 4 (2005).
- [14] Y. Tian, Y. Takane, *Electron. J. Linear Algebra* 13 (2005) 405–418.
- [15] J. Mandel, *Numer. Math.* 58 (1990) 79–93.
- [16] G. Hargreaves, *SIAM J. Matrix Anal. Appl.* 27 (3) (2006) 801–820.
- [17] Q. Lique, *Lin. Alg. Appl.* 56 (1984) 105–119.

Referências Bibliográficas

- [1] Coolidge x-ray tubes. <https://www.orau.org/ptp/collection/xraytubescoolidge/coolidgeinformation.htm>, Acessado em 20-10-2015.
- [2] Arquivo de imagens do bing. <http://www.istartedsomething.com/bingimages/#20120622-us>, Acessado em 20-10-2015.
- [3] Synchrotron science. <http://www.chemicalghosts.org/research/synchrotron-science/>, Acessado em 23-10-2015.
- [4] Horiba- x-ray fluorescence. <http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/x-ray-fluorescence-multiple-transitions/>, Acessado em 11-11-2015.
- [5] W. Li, J. Zhu, X. Ma, H. Li, H. Wang, K. J. Sawhney, and Z. Wang. Geometrical factor correction in grazing incident x-ray fluorescence experiment. *Review of Scientific Instruments*, 83(5):053114, May 2012. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4722495>.
- [6] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Materials*, 4:173–179, 2005. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1310>.
- [7] Atomic force microscopy (afm). <http://www.farmfak.uu.se/farm/farmfyskem/instrumentation/afm.html>, Acessado em 09-10-2015.
- [8] Linha de fluorescência de raios x do lnls. <http://lnls.cnpem.br/beamlines/xafs/beamlines/xrf/>, Acessado em 09-10-2015.
- [9] D. Ingerle, F. Meirer, G. Pepponi, E. Demenev, D. Giubertoni, P. Wobrauschek, and C. Strelti. Combined evaluation of grazing incidence x-ray fluorescence and x-ray reflectivity data for improved profiling of ultra-shallow depth distributions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 99(1):121–128, Setembro 2014. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.06.019>.
- [10] MTI corporation. <http://www.mtixtl.com/>, Acessado em: 07-10-2015.

- [11] H. Kathpalia and A. Gupte. An introduction to fast dissolving oral thin film drug delivery systems: a review. *Curr Drug Deliv.*, 10(6):667–684, 2013. URL <http://dx.doi.org/10.2174/156720181006131125150249>.
- [12] J.B Bates, N.J Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C.D Evans. Thin-film lithium and lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 35:33–45, 2000. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00327-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00327-1).
- [13] M. C. Nguyen, Jin-Ho Choi, X. Zhao, Cai-Zhuang Wang, Z. Zhang, and Kai-Ming Ho. New layered structures of cuprous chalcogenides as thin film solar cell materials: Cu_2Te and Cu_2Se . *Phys. Rev. Lett.*, 111(16):165502, 2013. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.165502>.
- [14] Qing-Xin Su, P. Kirby, E. Komuro, M. Imura, Q. Zhang, and R. Whatmore. Thin-film bulk acoustic resonators and filters using ZnO and Lead–Zirconium–Titanate thin films. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 49(4):769–778, 2001. URL <http://dx.doi.org/10.1109/22.915462>.
- [15] JJ-J Huang, H-C Kuo, and S-C Shen. *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs)*. Woodhead Publishing Limited, 2014. ISBN 978-0-85709-507-7.
- [16] M.A. Fraga, R. S. Pessoa, M. Massi, and H.S. Maciel. Silicon carbide as base material for mems sensors of aerospace use: An overview. *Matéria (Rio J.)*, 19(3): 274–290, 2014. URL <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762014000300011>.
- [17] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287(5455):1019–1021, February 2000. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>.
- [18] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. *Science Magazine*, 291(5505):854–856, February 2001. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1056186>.
- [19] H. G. J. Moseley. The high frequency spectra of the elements. *Philosophical Magazine*, 1024, 1913.
- [20] Y. Yoneda and T. Horiuchi. Optical flats for use in x-ray spectrochemical microanalysis. *Review of Scientific Instruments*, 42(7):1069–1070, July 1971. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1685282>.
- [21] A. H. Compton. *Philosophical Magazine*, 45:1121, 1923.

- [22] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, and J. R. Patel. X-ray evanescent-wave absorption and emission. *Physical Review Letters*, 50(3):153–156, January 1983. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.153>.
- [23] K. L. Williams. *An Introduction to X-Ray Spectrometry*. Allen and Unwin, 1987.
- [24] T. Schoonjans, A. Brunetti, B. Golosio, M. S. del Rio, V. A. Solé, C. Ferrero, and L. Vincze. The xraylib library for x-ray–matter interactions. recent developments. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66(11-12):776–784, Novembro/-Dezembro 2011. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2011.09.011>.
- [25] W.T. Elam, B.D. Ravel, and J.R. Sieber. A new atomic database for x-ray spectroscopic calculations. *Radiation Physics and Chemistry*, 63(2):121–128, February 2002. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X\(01\)00227-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00227-4).
- [26] L. Kissel. Rtab: the rayleigh scattering database. *Radiation Physics and Chemistry*, 59(2):185–200, August 2000. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X\(00\)00290-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(00)00290-5).
- [27] R. W. James. *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1967. ISBN 9783527310524.
- [28] T. Shiraiwa and N. Fujino. Theoretical calculation of fluorescent x-ray intensities in fluorescent x-ray spectrochemical analysis. *Japanese Journal of Applied Physics*, 5(10):886, 1966. URL <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.5.886>.
- [29] M. L. Verheijke and A. W. Witmer. *Spectrochimica Acta.*, 33B:817–831, 1978.
- [30] A. G. Karydas. Self-element secondary fluorescence enhancement in xrf analysis. *X-ray Spectrometry*, 34(5):426–431, September/October 2005. URL <http://dx.doi.org/10.1002/xrs.848>.
- [31] C.J. Sparks Jr. *Advances in X-ray Analysis.*, 19:19, 1976.
- [32] J. Sherman. The theoretical derivation of fluorescent x-ray intensities from mixtures. *Spectrochimica Acta*, 7:283–306, 1955.
- [33] L.G. Parrat. Surface studies of solids by total reflection of x-rays. *Physical Review*, 95(2):359–369, July 1954.
- [34] D.K.G. de Boer. Glancing-incidence x-ray fluorescence of layered materials. *Physical Review B*, 44(2):498–511, July 1991. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.44.498>.
- [35] H. J. Sánchez, C. A. Pérez, R. D. Pérez, and M. Rubio. Surface analysis by total reflection x-ray fluorescence. *Radiation Physical Chemistry*, 48(3):325–331, 1996.

- [36] E. X. Miqueles, C. A. Pérez, V. I. T. Suárez, and R. F. C. Vescovi. Grazing-incidence xrf analysis of layered samples: Detailed study of amplitude calculation. *Computer Physics Communications*, 194:33–42, September 2015. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2015.03.025>.
- [37] C. W. Criss and L.S. Birks. Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry empirical coefficients vs. fundamental parameters. *Analytical Chemistry*, 40(7): 1080–1086, June 1968.
- [38] V. Rosiger. A simple treatment of secondary excitation in x-ray emission analysis. *Isotopenpraxis.*, 23(9):325–328, 1987. URL <http://dx.doi.org/10.1080/10256018708623833>.
- [39] D. Ingerle, P. Wobrauschek, C. Streli, G. Pepponi, J. Leani, A. Migliori, A.G. Karydas, D. Eichert, W. Jark, J. Zecevic, and F. Meirer. Comparison of Grazing Incidence X-ray Fluorescence and X-ray Reflectivity data obtained at the xrf beamline of the elettra sincrotrone trieste and an optimized lab spectrometer. *TXRF 2015 Conference, Westminster, CO, USA*, August 2015. URL <http://www.dxcicdd.com/txrf/TXRF-Program-May%202015.pdf>. Acessado em: 25-02-2016.
- [40] L. Névoit and P. Crooce. Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons x. application à l'étude du polissage de quelques verres silicates. *Revue Phys. Appl.*, 15:761–779, 1980. URL <http://dx.doi.org/10.1051/rphysap:01980001503076100>.
- [41] H. Schwenke, R. Gutschke, J. Knoth, and M. Kock. Treatment of roughness and concentration gradients in total reflection x-ray fluorescence analysis of surfaces. *Applied Physics A*, 54(5):460–465, May 1992. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF00324172>.
- [42] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, and Y. Merle d'Aubigné. Observation of a ferromagnetic transition induced by two-dimensional hole gas in modulation-doped CdMnTe quantum wells. *Physical Review Letters*, 79(3):511, July 1997. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.511>.
- [43] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár, and L. L. Chang. Magneto-transport properties of p-type (In,Mn)As diluted magnetic iii-v semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 68(17):2664, April 1992. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.2664>.
- [44] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 69(3):363, 1996. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.118061>.

- [45] K. Olejník, M. H. S. Owen, V. Novák, J. Mašek, A. C. Irvine, J. Wunderlich, and T. Jungwirth. Enhanced annealing, high curie temperature, and low-voltage gating in (Ga,Mn)As: A surface oxide control study. *Phys. Rev. B*, 78(5):054403, 2008. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.054403>.
- [46] M. Hassan, G. Springholz, R.T. Lechner, H. Groiss, R. Kirchschlager, and G. Bauer. Molecular beam epitaxy of single phase GeMnTe with high ferromagnetic transition temperature. *Journal of Crystal Growth*, 323(1):363—367, 2011. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.135>.
- [47] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. *Science*, 291(5505):854–856, February 2001. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.1056186>.
- [48] K. Sato and H. Katayama-Yoshida. Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors. *Japan. Jour. App. Phys.*, 39:L555, 2000. URL <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.39.L555>.
- [49] H. Wang, Y. Chen, H. B. Wang, C. Zhang, F. J. Yang, J. X. Duan, C. P. Yang, Y. M. Xu, M. J. Zhou, and Q. Li. High resolution transmission electron microscopy and raman scattering studies of room temperature ferromagnetic Ni-doped ZnO nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 90:052505, 2007. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2435606>.
- [50] J. B. Cui and U. J. Gibson. Electrodeposition and room temperature ferromagnetic anisotropy of Co and Ni-doped ZnO nanowire arrays. *Appl. Phys. Lett.*, 87:133108, 2005. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2058222>.
- [51] D. A. Schwartz, K. R. Kittilstved, and D. R. Gamelin. Above-room-temperature ferromagnetic Ni²⁺-doped ZnO thin films prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, 85(8):1395, 2004. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1785872>.
- [52] C. Jin, R. Aggarwal, W. Wei, S. Nori, D. Kumar, D. Ponarin, A. I. Smirnov, J. Narayan, and R. J. Narayan. Intrinsic room-temperature ferromagnetic properties of Ni-doped ZnO thin films. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42(11):3250–3254, 2011. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-010-0479-9>.
- [53] J. Wu, T. Li, T. Qi, B. Zhu, W. Wang, D. Wei, and Ch. Xie. The microstructure, stoichiometric ratio and room temperature ferromagnetic properties of V-doped ZnO films deposited at different substrate temperatures. *Journal of Materials*

- Science: Materials in Electronics*, 27(1):163–170, 2016. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-015-3732-6>.
- [54] N. H. Hong, J. Sakai, and A. Hassini. Magnetic properties of v-doped zno thin films. *J. Appl. Phys.*, 97:10D312, 2005. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1848451>.
- [55] R. Karmakar, S.K. Neogi, Aritra Banerjee, and S. Bandyopadhyay. Structural; morphological; optical and magnetic properties of Mn doped ferromagnetic ZnO thin film. *Applied Surface Science*, 263:671–677, 2012. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.133>.
- [56] X.L. Wang, K.H. Lai, and A. Ruotolo. A comparative study on the ferromagnetic properties of undoped and Mn-doped ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 542:147–150, 2012. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.035>.
- [57] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, and R. Zeller. First-principles theory of dilute magnetic semiconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 82(2):1633, 2010. URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.82.1633>.
- [58] T. Dietl and H. Ohno. Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures. *Rev. Mod. Phys.*, 86(1):187, 2014. URL <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.86.187>.
- [59] H. Ohno. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*, 281(5379):951–956, 1998. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.281.5379.951>.
- [60] T. Fukumura, H. Toyosaki, and Y. Yamada. Magnetic oxide semiconductors. *Semicond. Sci. Technol.*, 20:S103, 2005. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/012>.
- [61] A. Bonanni, M. Kiecana, C. Simbrunner, Tian Li, M. Sawicki, M. Wegscheider, M. Quast, H. Przybylinska, A. Navarro-Quezada, A. Wolos, W. Jantsch, and T. Dietl. Paramagnetic GaN:Fe and ferromagnetic (Ga,Fe)N: The relationship between structural, electronic, and magnetic properties. *Phys. Rev. B*, 75:125210, 2007. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.125210>.
- [62] M. I. Lukasiewicz et al. ZnO, ZnMnO and ZnCoO films grown by atomic layer deposition. *Semicond. Sci. Technol.*, 27(7):074009, 2012. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/27/7/074009>.
- [63] C. Song, F. Zeng, K.W. Geng, X.B. Wang, Y.X. Shen, and F. Pan. The magnetic properties of co-doped zno diluted magnetic insulator films prepared by direct

- current reactive magnetron co-sputtering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 309(1):25–30, February 2007. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.06.012>.
- [64] S. J. Pearton et al. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. *J. Appl. Phys.*, 93(1), 2003. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1517164>.
- [65] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287(5455):1019–1022, 2000. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>.
- [66] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, and M. Venkatesan. Ferromagnetism in fe-doped Sn_2SnO_2 thin films. *App. Phys. Letters*, 84(8):1332–1334, February 2004. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1650041>.
- [67] T. Kasuya. Mobility of the antiferromagnetic large polaron. *Solid State Communications*, 8(20):1635–1638, 1970. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90480-1](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(70)90480-1).
- [68] P. A. Wolff, R. N. Bhatt, and A. C. Durst. Polaron/polaron interactions in diluted magnetic semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 79(8):5196, 1996. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.361338>.
- [69] A. Kaminski and S. Das Sarma. Polaron percolation in diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 88(24):247202, 2002. URL <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.247202>.
- [70] P.A. Cox. *Transition Metal Oxides*. Oxford University Press, 2010.
- [71] D. H. Lowndes, D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, D. P. Norton, and C. M. Rouleau. Synthesis of novel thin-film materials by pulsed laser deposition. *Science*, 273(5277):898–903, 1996. URL <http://dx.doi.org/10.1126/science.273.5277.898>.
- [72] J. M. D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010. ISBN 9780521816144.
- [73] R. Karmakar, S. K. Neogi, Aritra Banerjee, and S. Bandyopadhyay. Structural, morphological, optical and magnetic property of Mn doped ferromagnetic ZnO thin film. *Applied Surface Science*, 263:671–677, December 2012. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.133>.
- [74] Lightsources. <http://www.lightsources.org/>. Acessado em: 23-01-2015.

- [75] C. A. Pérez, M. Radtke, H. J. Sánchez, H. Tolentino, R. T. Neuenschwander, W. Barg, M. Rubio, M. I. Silveira Bueno, I. M. Raimundo, and J. J. R. Rohweder. Synchrotron radiation x-ray fluorescence at the Inls: beamline instrumentation and experiments. *X-Ray Spectrometry*, 28(5):320–326, Setembro/Outubro 1999. URL [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4539\(199909/10\)28:5<320::AID-XRS359>3.0.CO;2-1](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4539(199909/10)28:5<320::AID-XRS359>3.0.CO;2-1).
- [76] Scott Calvin. *XAFS for everyone*. CRC Press, 2013. ISBN 9781439878637.
- [77] The feff project. <http://feffproject.org/>, Acessado em: 10-03-2016.
- [78] Dr. Mario Birkholz. *Thin Film Analysis by X-ray Scattering*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2006. ISBN 9783527310524. URL <http://dx.doi.org/10.1002/3527607595>.
- [79] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html, Acessado em: 16-02-2016.
- [80] Gwyddion Free SPM data analysis software. <http://gwyddion.net/>, Acessado em: 06-03-2016.
- [81] Tkinter for python. <https://wiki.python.org/moin/TkInter>, Acessado em: 2015-10-08.
- [82] F. Meirer, G. Pepponi, C. Strelì, P. Wobrauschek, P. Kregsamer, N. Zoeger, and G. Falkenberg. Parameter study of self-absorption effects in total reflection x-ray fluorescence–x-ray absorption near edge structure analysis of arsenic. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(12):1496–1502, 2008. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.05.004>.
- [83] Feff documentation. http://leonardo.phys.washington.edu/feff/wiki/static/f/e/f/FEFF_Documentation_b0ae.html, Acessado em: 10-03-2016.
- [84] B. Ravel and M. Newville. Athena, artemis, hephaestus: data analysis for x-ray absorption spectroscopy using ifeffit. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12:537–541, 2005. URL <http://dx.doi.org/10.1107/S0909049505012719>.
- [85] Atoms on the web. <http://cars9.uchicago.edu/cgi-bin/atoms/atoms.cgi>, Acessado em: 11-03-2016.
- [86] J. Li, X.L. Wu, D.S. Hu, Y.M. Yang, T. Qiu, and J.C. Shen. Splitting of X-ray diffraction peak in (Ge:SiO₂)/SiO₂ multilayers. *Solid State Communications*, 131(1):21–25, 2004. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2004.04.026>.

- [87] M. K. Tiwari, G. S. Lodha, , and K. J. S. Sawhney. Applications of the CATGIXRF computer program to the grazing incidence x-ray fluorescence and x-ray reflectivity characterization of thin films and surfaces. *X Ray Spectrometry*, 39(2):127–134, 2010. URL <http://dx.doi.org/10.1002/xrs.1215>.
- [88] B. Detlefs, G. Picot, E. Nolot, H. Rotella, G. Pepponi, F. Brigidi, B. Caby, M. Muller, P. Honicke, and B. Beckhoff. Medepy : a new software for the investigation of depth-dependent properties using x-rays. *TXRF 2015 Conference, Westminster, CO, USA*, August 2015. URL <http://www.dxcicdd.com/txrf/abstracts/T23.pdf>. Acessado em: 14-03-2016.
- [89] B. Caby, F. Brigidi, D. Ingerle, B. Detlefs, G. Picot, L. Lutterotti, E. Nolot, G. Pepponi, C. Strelti, M. Morales, and D. Chateigner. Comparison of four data analysis software for combined x-ray reflectivity and grazing incidence x-ray fluorescence measurements. *TXRF 2015 Conference, Westminster, CO, USA*, August 2015. URL <http://www.dxcicdd.com/txrf/abstracts/T21.pdf>. Acessado em: 14-03-2016.
- [90] D. Ingerle, G. Pepponi, F. Meirer, P. Wobrauschek, and C. Strelti. Jgixa — a software package for the calculation and fitting of grazing incidence x-ray fluorescence and x-ray reflectivity data for the characterization of nanometer-layers and ultrashallow-implants. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 118:20–28, 2016. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2016.02.010>.
- [91] A.D. Dane, A. Veldhuis, D.K.G. D. Boer, A.J.G. Leenaers, and L.M.C. Buydens. Application of genetic algorithms for characterization of thin layered materials by glancing incidence x-ray reflectometry. *Phys. B Condens. Matter*, 253(3-4): 254–268, Outubro 1998. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(98\)00398-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(98)00398-6).
- [92] J. Tiilikainen, V. Bosund, J-M Tilli, J. Sormunen, M. Mattila, T. Hakkarainen, and H. Lipsanen. Genetic algorithm using independent component analysis in x-ray reflectivity curve fitting of periodic layer structures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(19):6000–6004, Setembro 2007. URL <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/40/19/033>.
- [93] A. Ulyanekov, K. Omote, and J. Harada. The genetic algorithm: refinement of x-ray reflectivity data from multilayers and thin films. *Phys. B Condens. Matter*, 283(1-3):237–241, June 2000. URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)01972-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(99)01972-9).
- [94] M. Wormington, C. Panaccione, K.M. Matney, and D.K. Bowen. Characterization of structures from x-ray scattering data using genetic algorithms. *Philos. Trans.*

- R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 357(1761):2827–2848, Outubro 1999. URL <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1999.0469>.
- [95] Jorge Nocedal and Stephen J. Wright. *Numerical Optimization. Springer Series in Operations Research and Financial Engineering*. Springer Science & Business Media, 1999.
- [96] Interview to Scott Chambers by Fabio Pulizzi. Is it really intrinsic ferromagnetism? *Nature Materials*, pages 956–957, November 2010. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2905>.
- [97] International Union of Pure and Applied Chemistry. <http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1991/pdf/6305x0735.pdf>, Acessado em: 11-03-2016.
- [98] Computer physics communication. <http://www.journals.elsevier.com/computer-physics-communications>, Acessado em: 10-12-2015.