

RANIELLA FALCHETTO BAZONI

**CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DE $\text{TIO}_2:\text{AL}_2\text{O}_3$ POR
REFLETIVIDADE DE RAIOS -X**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2013**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

B364c
2013

Bazoni, Raniella Falchetto, 1988-
Caracterização de camadas de TiO₂:Al₂O₃ por refletividade
de Raios-x / Raniella Falchetto Bazoni. – Viçosa, MG, 2013.
xiii, 67f. : il. (algumas color.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Sukarno Olavo Ferreira

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 66-67

1. Deposição química de vapor. 2. Filmes finos.
3. Nanotecnologia. 4. Raios X. 5. Software. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de
Pós-Graduação em Física Aplicada. II. Título.

CDD 22. ed. 530.4175

RANIELLA FALCHETTO BAZONI

**CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS DE TiO_2 : Al_2O_3 POR REFLETIVIDADE DE
RAIOS-X**

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

APROVADA: 19 de fevereiro de 2013.

Luis Henrique Mendes da Silva

Renê Chagas da Silva

Sukarno Olavo Ferreira
(Orientador)

A todos que possibilitaram a conclusão deste trabalho.

Se tivesse que escolher entre o amor e o mundo. Se escolhesse o mundo magoaria o amor e se escolhesse o amor dominaria os dois por que quem ama domina o Mundo.

Albert Einstein

Agradecimentos

- Agradeço a Deus, por ter paciência comigo.
- A minha família que tanto me apoiou e me levantou quando caia ao chão. Em especial ao meu pai, Geraldino João Bazoni e minha mãe, Maria Tereza Falchetto Bazoni.
- Ao meu companheiro, Rodrigo, e nosso filho, Arthur, por estarem sempre comigo.
- Aos grandes amigos sempre lembrados: Kézia, Raphaella, Lorian, Michelle, Nane, Valéria, Mariana, Ronie, André, Cris, o pessoal todo da sala da pós-graduação e outros que podem não ter seus nomes aqui, mas que estão em meu coração.
- Ao meu orientador que aceitou trabalhar comigo, pela paciência e perseverança.
- Também a Muriel di Pauli pela grande colaboração nos softwares alternativos.
- Ao LNLS por ter disponibilizado a linha XRD-2 e suas instalações.
- Por fim, a UFV por todos estes anos de trabalho.

Sumário

Lista de figuras.....	vii
Lista de tabelas	xi
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiii
Cap.1 - Introdução.....	1
Cap.2 - Revisão bibliográfica	3
2.1-Deposição por camada atômica.....	3
2.2-Refletividade de raios-x.....	6
2.2.1Reflexão externa total	6
2.2.2Refração	8
2.2.3Intensidade da radiação refletida.....	9
2.2.4Reflexão por uma camada homogênea	11
2.2.5Reflexão de multicamadas.....	14
2.2.6Tratamento de camadas com rugosidade.....	19
2.3-Fontes de raios-x	20
Cap.3 - Metodologia	23
3.1-Crescimento das amostras	23
3.2-Medidas de refletividade.....	25
3.3-Análise das medidas de refletividade	28
3.2.1MOTOFIT	28
3.2.2Softwares alternativos.....	32
3.2.2.1 Aproximação cinemática	32
3.2.2.2Método de recursão de Parrat.....	33
3.4-Correção dos dados experimentais.....	34
Cap.4 -Resultados e discussões.....	36
4.1-Modelo de camada simples	38
4.1.1MOTOFIT	39
4.1.2Software que se baseia na aproximação cinemática	42
4.1.3Software que se baseia no método de recursão de Parrat.....	43
4.1.4Comparação entre métodos para o modelo de camada simples	46
4.2-Modelo de multicamadas	48
4.2.1MOTOFIT	48
4.2.2Software que se baseia no método de recursão de Parrat.....	51

4.2.3 Comparação entre métodos para o modelo de multicamadas	54
4.3- Discussão dos resultados	56
Cap.5 - Conclusão	57
Cap.6 - Anexos	58
Cap.7 - Bibliografia	66

Lista de figuras

- 2.1-** Etapas de deposição por camada atômica no caso dos precursores trimetilalumínio e água sobre um substrato de silício com hidróxidos, em ordem alfabética.
- 2.2-** a) impedimento histérico das reações e b) sítios não reativos na superfície.
- 2.3-** Esquema de um reator ALD com fluxo de gás inerte para 03 tipos de precursores distintos.
- 2.4-** Esquema de uma onda plana sendo refletida e refratada pela interface entre dois meios.
- 2.5-** Refração em uma interface entre meios de índice de refração n_1 e n_2 : uma onda com vetor de onda K_i sofrendo reflexão e refração.
- 2.6-** Curvas da refletividade de Fresnell para valores distintos do coeficiente de absorção.
- 2.7-** Transmissão e reflexão de uma camada infinita a) e finita b).
- 2.8-** Franjas de Kiessing de uma camada homogenia de Tungstênio com espessura de $10 \times 2\pi \text{ \AA}$.
- 2.9-** Representação de uma amostra multicamadas, onde temos duas camadas distintas empilhadas N vezes. À esquerda, a representação das folhas da aproximação cinemática.
- 2.10-** Refletividade de uma mostra multicamada de W/Si ; 10 bicamadas com 10 \AA de W e 40 \AA de Si (amorfos). a) refletividade cinemática e b) refletividade pelo método recursivo de Parrat.
- 2.11-** Curvas de refletividade obtidas por meio do software Parrat 32. Onde na parte superior tem-se uma bicamada de 10 \AA de Al_2O_3 e 40 \AA de TiO_2 repetidos 60 vezes, enquanto que na parte inferior essa repetição cai para somente 07.
- 2.12-** Esquema de um material com multicamadas em forma de barreiras de potencial de acordo com a formulação matricial. Em cada meio, tem-se as amplitudes das ondas incidente (a_i) e refletida (b_j), além das distâncias entre as camadas i e $i+1$ no eixo z é $z_{i,i+1}$.
- 2.13-** Esquema de uma superfície rugosa espalhando os raios.
- 2.14-** Esquema do tubo de raios-x convencional com fonte, alvo (anodo), sistema de refrigeração com água.
- 2.15-** Espectro do tubo de raios-x com os valores contínuos e discretos. À direita, o diagrama de níveis de energia para decaimentos L para K e M para K.
- 2.16-** Um elétron com velocidade relativística se movendo em uma trajetória circular de raio ρ . A radiação é emitida tangencialmente a um ponto de velocidade instantânea com forma cônica.
- 2.17-** Espectro do tubo de raios-x com os valores contínuos e discretos. À direita, o diagrama de níveis de energia para decaimentos L para K e M para K.

- 2.18-** Um elétron com velocidade relativística se movendo em uma trajetória circular de raio ρ . A radiação é emitida tangencialmente a um ponto de velocidade instantânea com forma cônica.
- 2.19-** Espectro de raios x para síncrotrons distintos, incluindo o presente no LNLS.
- 2.20-** Esquema geral de um síncrotron juntamente com as cabines de experimento.
- 3.1-** Na letra a) tem-se a vista do sistema de deposição por ALD utilizado. No interior da cabine de aço estão as válvulas e as fontes dos gases precursores. E em b) aparecem as fontes de gases precursores.
- 3.2-** Esquema das amostras analisadas onde d é a espessura do bloco que será repetido sequencialmente e D é a espessura total da multicamada.
- 3.3-** Foto da cabine XRD2 no LNLS em Campinas.
- 3.4-** Uma linha de luz é constituída por uma ótica de raios-x, uma estação experimental onde se colocam as amostras e um controle para calibrar e operar o sistema.
- 3.5-** Espelho curvo de Si que focaliza radiação do síncrotron e o monocromador usado para selecionar a energia do feixe.
- 3.6-** Foto do goniômetro no interior da estação experimental.
- 3.7-** Esquema de um detector Avalanche Photodiode Detector. À esquerda, as dimensões do APD e à direita, a foto do dispositivo.
- 3.8-** Esquema do alinhamento do feixe de raios-x em relação à amostra.
- 3.9-** Exemplos de amostras multicamadas e camada simples. Em a) duas camadas, uma de Al_2O_3 e outra de TiO_2 de espessuras distintas, são repetidas N vezes e em b) uma amostra de uma camada de TiO_2 dopada com Al_2O_3 , ambas camadas foram crescidas sobre finas camadas de dióxido de silício em um substrato de Si.
- 3.10-** Interface do IGOR pro já com o pacote MOTOFIT gerando uma curva de refletividade teórica, sem dados experimentais.
- 3.11-** Modelo das camadas do MOTOFIT.
- 3.12-** Painel principal do motofit.
- 3.13-** Global fit de 5 curvas de dados experimentais distintos.
- 3.14-** Painel de multicamadas.
- 3.15-** Janela do algoritmo que utiliza a aproximação cinemática para o cálculo da refletividade. Pode-se observar os parâmetros que serão utilizados no cálculo.
- 3.16-** Fit realizado em uma amostra bicamada com o software desenvolvido por Muriel di Pauli et all, reproduzindo os resultados obtidos por meio do Parrat32. Os pontos correspondem aos dados experimentais enquanto que a linha contínua é o resultado da curva teórica.
- 3.17-** Interação de um feixe com diâmetro r não unitário com uma amostra de tamanho d .
- 3.18-** Ângulo mínimo (θ_m) para que o feixe de raios-x interaja totalmente com a amostra.

3.19- Exemplo de dados de refletividade de raios-x sem correção e com correção para uma amostra multicamadas.

4.1- Dados experimentais de refletividade de raios x das 05 amostras de $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.2- Dados de refletividade de raios-x das 09 amostras de $\text{TiO}_2:\text{NiO}$.

4.3- Dados da amostra 1.4 juntamente com algumas correções para primeiros ângulos realizadas sobre os mesmos, onde os $2\theta_m$ são mostrados na legenda.

4.4- Dados experimentais da amostra 1.3 (pontos em azul) juntamente com as curvas teóricas para o sistema de camada simples (curva contínua em preto) calculadas para espessuras menor (300 Å) e maior (500 Å) do que a dos dados (486 Å).

4.5- Os dados experimentais da amostra 1.3 (pontos em azul) juntamente com a curva teórica para o sistema de camadas simples (curva em preto) para valores menores (3A) e maiores (11A) que o valor da rugosidade da camada (8,67Å).

4.6- Mantendo todos os demais parâmetros constantes de um sistema de camadas simples o SLD da camada foi variado para menos (28) e para mais (34) do que o valor ideal.

4.7- Gráficos de refletividade de raios-x para o sistema de camadas simples onde os pontos são os dados experimentais e as curvas cheias os valores teóricos.

4.8- Dados experimentais das amostra 1.3 e 1.5 juntamente com as curvas teóricas de cada um.

4.9- Dados de refletividade das amostras juntamente com os valores teóricos do sistema de monocamada do modelo cinemático.

4.10- Dados experimentais e curvas teóricas para as amostras 1.3 e 1.5, para as quais foram obtidos o melhor e o pior ajuste usando o software MOTOFIT e o modelo de camada simples.

4.11- Influência do índice de reflexão na curva ajustada aos dados experimentais da amostra 1.3. Os valores de δ foram variados para mais, à direita, e para menos, à esquerda, e suas características estudadas.

4.12- Influência do índice de absorção na curva ajustada aos dados experimentais da amostra 1.3. Os valores de β foram variados para mais, à direita, e para menos, à esquerda, e suas características estudadas.

4.13- Dados experimentais e curvas teóricas para as amostras 1.1 e 1.4, para as quais foram obtidos o melhor e o pior ajuste baseado no método de recursão de Parrat e o modelo de camada simples.

4.14- Valores obtidos para a espessura da camada nos 03 métodos.

4.15- Valores obtidos para a rugosidade da camada nos 03 métodos.

4.16- Considerando um modelo de multicamadas N foi variado para mais (200) e menos (50) repetições das camadas simples. Os pontos em azul são os dados experimentais enquanto que a linha contínua preta são os valores teóricos.

4.17- Efeito da espessura das camadas individuais do Al_2O_3 e do TiO_2 quando esta é variada.

4.18- Influência da rugosidade das camadas no modelo de multicamadas. À esquerda, a rugosidade do Al_2O_3 e à direita, rugosidade do TiO_2 foram variadas.

4.19- SLD das camadas foi variado no sistema de multicamadas. À esquerda, o SLD do TiO_2 é mantido constante e o do Al_2O_3 é variado e à direita, o contrário.

4.20- Dados experimentais e curvas teóricas para as amostras 1.4 e 1.5, para as quais foram obtidos o melhor e o pior ajuste utilizando o MOTOFIT e o modelo multicamadas.

4.21- Variação do índice de reflexão das duas camadas repetidas N vezes no sistema de multicamadas baseado no modelo de recursão de Parrat. Os pontos correspondem aos dados experimentais da amostra 1.3 e as curvas são os valores teóricos calculados com todos os parâmetros fixos menos o índice de reflexão.

4.22- Variação do índice de absorção das duas camadas repetidas N vezes no sistema de multicamadas baseado no modelo de recursão de Parrat. Os pontos correspondem aos dados experimentais da amostra 1.3 e as curvas são os valores teóricos calculados com todos os parâmetros fixos menos o índice de absorção.

4.23- Dados experimentais e curvas teóricas para as amostras 1.1 e 1.5, para as quais foram obtidos o melhor e o pior ajuste baseado no método de Parrat e o modelo de multicamadas.

4.24- Valores obtidos para a espessura de cada uma das camadas pelo método de recursão de Parrat e pelo MOTOFIT.

4.25- Valores obtidos para a rugosidade nas interfaces entre as camadas pelo método de recursão de Parrat e pelo MOTOFIT.

4.26- Esquema das amostras crescidas mostrando que não há realmente uma camada de Al_2O_3 , mas sim ilhas desse composto. Isso por que no ALD não há o crescimento de uma camada por ciclo.

Lista de tabelas

2.1- Alguns precursores e as camadas obtidas.

2.2- Coeficiente de absorção, reflexão, ângulo crítico e componente perpendicular do vetor de onda no ângulo crítico para diversos materiais. Esses valores para $E=8017,44\text{eV}$.

3.1- Quantidade de ciclos definidos para o crescimento de camadas de TiO_2 e Al_2O_3 e suas repetições em cada uma das amostras.

3.2- Quantidade de ciclos de cada uma das 02 camadas crescidas (TiO_2 e NiO) e a quantidade de vezes (N) na qual elas são repetidas.

3.3- Tempos de purga e de pulso de cada um dos precursores juntamente com as camadas formadas por cada par.

4.1- Valores de espessura e rugosidade obtidos com cada um dos métodos para dados das amostras 1.1, 1.3 e 1.5.

4.2- Valores de espessura e rugosidade das camadas repetidas no sistema de multicamadas das amostra 1.4 e 1.5 em cada um dos modelos.

Resumo

BAZONI, Raniella Falchetto, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2013. **Caracterização de camadas de $TiO_2:Al_2O_3$ por refletividade de raios-x.** Orientador: Sukarno Olavo Ferreira. Coorientadores: Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira e Maximiliano Luis Munford.

Neste trabalho, camadas ultra-finas de óxidos, crescidas pela técnica de deposição por camada atômica, foram caracterizadas através de medidas de refletividade de raios-x. As amostras de $TiO_2:Al_2O_3$ foram crescidas utilizando a técnica de deposição por camada atômica (ALD) usando como precursores isopropóxido de titânio ($Ti(O-i-Pr)_4$), trimetilalumínio ($Al(CH_3)_3$) e água. A proporção de alumina foi modificada de 8 á 44%, variando a quantidade de ciclos de cada um dos precursores. Foram crescidas, também, amostras de $TiO_2:NiO$, utilizando Niqueloceno ($NiCp_2$) e água como precursores para NiO. As medidas de refletividade de raios-x foram realizadas nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e mostraram uma redução na taxa de deposição durante o crescimento da série de amostras de $TiO_2:NiO$, que impediu a sua utilização no restante do estudo. Os resultados experimentais das amostras de $TiO_2:Al_2O_3$ foram analisados utilizando 03 softwares de simulação: MOTOFIT, um pacote livre desenvolvido para rodar na plataforma IGOR Pro, e dois códigos desenvolvidos para rodar na plataforma MATHEMATICA, o primeiro baseado na aproximação cinemática e o segundo no método de recursão de Parrat. Os ajustes das curvas experimentais foram feitos utilizando dois modelos: o de camada simples, considerando a alumina e o óxido de níquel como dopantes, e o de multicamada. Foi feita uma comparação detalhada entre os softwares e os modelos utilizados, analisando a influência dos vários parâmetros nos ajustes obtidos. Estes ajustes permitiram a determinação de diversos parâmetros característicos das amostras, tais como a espessura e a densidade eletrônica de cada camada e a rugosidade das várias interfaces. Na comparação entre os softwares, observou-se que o melhor ajuste aos dados experimentais foi obtido utilizando o método de recursão de Parrat. Em relação aos dois modelos utilizados, o de multicamada foi o que permitiu um melhor ajuste, refletindo a natureza repetitiva do processo de crescimento, apesar de fornecer valores de rugosidade das interfaces muito grande, comparados à espessura das camadas. Independente do software e do modelo utilizado, os ajustes permitem afirmar que a técnica de deposição por camada atômica permite a obtenção de camadas com espessura controlada e rugosidade menor que 1 nm, independente do número de ciclos utilizados na deposição.

Abstract

BAZONI, Raniella Falchetto, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2013. **X-Ray Reflectivity Characterization of TiO₂:Al₂O₃ Layers.** Advisor: Sukarno Olavo Ferreira. Co-Advisors: Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira and Maximiliano Luis Munford.

In this work, ultra-thin layers of oxides grown using the technique of atomic layer deposition were characterized by measurements of x-ray reflectivity. TiO₂:Al₂O₃ samples were grown using titanium isopropoxide (Ti(Hi-Pr)₄), trimethylaluminum (Al(CH₃)₃) and water. The proportion of alumina was changed from 8 to 44% by varying the number of cycles of each precursor. TiO₂:NiO samples were also grown using nickelocene (NiCp₂) and water as precursors for NiO. The x-ray reflectivity measurements were performed at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory and showed a reduction in deposition rate during growth of the TiO₂:NiO series of samples, which prevented its use in the remainder of the study. The experimental data of TiO₂:Al₂O₃ samples were analyzed using 03 simulation software: MOTOFIT, a free package designed to run on the IGOR Pro platform, and two MATHEMATICA codes; a first one based on kinematic approximation and another based in the Parrat recursion's method. The fitting procedure was based on two models: single layer, considering alumina as dopant, and multilayer, with sample composed of alternate layers of TiO₂ and Al₂O₃. We conducted a detailed comparison of the results obtained from the softwares and models used and analyzed the influence of various parameters on the fits obtained. The fittings allowed the determination of various sample parameters, such as electron density and thickness of each layer and the roughness of the various interfaces. Comparing the software, we found that the best fits to the experimental data were obtained using the Parrat recursion's method. The multilayer model resulted in a better fit, reflecting the repetitive nature of the growth process, although the interface roughness values obtained were too large compared to layer thickness. Irrespective of software and the model used, the results show that atomic layer deposition can be used to obtain layers with controlled thickness and roughness less than 1 nm, independent of the number of cycles used in the deposition process.

Capítulo 1- Introdução

Desde a construção do primeiro transistor em 1947 por Brattain, Bardeen e Shockley um investimento maciço tem sido realizado com o intuito de melhorar cada vez mais a eficiência dos dispositivos microeletrônicos. Além de aumentar a eficiência, um dos principais objetivos da indústria tem sido a redução nas dimensões destes dispositivos, o que tem se refletido principalmente no aumento da velocidade de processamento e da capacidade de memória dos processadores. A tecnologia atual permite a fabricação de dispositivos cujo tamanho e separação são da ordem de poucas dezenas de nanômetros.

Esta redução no tamanho traz inúmeras dificuldades no processo de fabricação e operação, principalmente relacionadas à isolamento dos contatos, capacidade de dissipação térmica e outros. Além disso, o número de passos necessários no processo de fabricação para acomodar tantos dispositivos em tão pouco espaço, requer arquiteturas cada vez mais complexas.

Um dos materiais chave para atingir tal grau de miniaturização são os óxidos de alta constante dielétrica, tais como Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , entre outros e a principal técnica utilizada para a fabricação destes materiais é a deposição por camada atômica (atomic layer deposition – ALD). A técnica ALD é um método de deposição química de filmes finos desenvolvido nos anos 70 para a fabricação de displays eletroluminescentes que tem sido cada vez mais utilizado na indústria da microeletrônica, permitindo a deposição de camadas ultra-finas de alta uniformidade dos mais diversos tipos de materiais, tanto óxidos, quanto semicondutores e metais. Além de produzir filmes de alta uniformidade, outra importante característica do ALD é a conformidade, isto é, o recobrimento de toda a superfície disponível, mesmo quando o substrato não é plano.

O processo de deposição do composto Al_2O_3 por ALD é um dos mais estudados na literatura, sendo este considerado um composto modelo para a descrição da técnica [1] [2]. Outro composto muito estudado e que pode ser depositado por ALD é o TiO_2 . Este óxido semiconductor, independente da técnica de fabricação, tem sido investigado para utilização em sistemas fotovoltaicos, em sensores de gases, fotocatalizadores, contato transparente, etc, além de suas propriedades de auto-limpeza e possibilidade de apresentar propriedades ferromagnéticas à temperatura ambiente.

Além destas propriedades, nos últimos anos, TiO_2 é o composto mais utilizado na fabricação de dispositivos baseados no efeito de memória resistiva [3,7], efeito previsto em 1971 por Leon Chua [4] e fabricado pela primeira vez em 2008 por pesquisadores da Hewlett-Packard [5]. As estruturas investigadas neste trabalho têm com principal objetivo o estudo das propriedades destes dispositivos.

O objetivo deste trabalho é a utilização da técnica de refletividade de raios-x para a caracterização de uma série de amostras de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ depositadas utilizando a técnica ALD. As amostras foram depositadas num sistema de ALD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) sobre substratos de Silício monocristalino orientado na direção (100), variando-se a concentração de Al_2O_3 entre 8 e 44%. Além destas amostras, serão estudadas, também, uma série de amostras de TiO_2/NiO , também depositadas por ALD sobre Si(100).

As medidas foram realizadas na linha XRD-2 do LNLS. Os dados experimentais foram analisados através de 03 softwares que simulam curvas de refletividade de raios-x e permitem determinar diversos parâmetros dos filmes depositados, tais como: espessura, densidade e rugosidade das interfaces.

Será feita uma descrição detalhada de cada um dos softwares utilizados, do efeito de cada parâmetro nas curvas de simulação e dos diversos modelos que podem ser utilizados para a simulação. Para os três softwares, serão utilizados dois modelos para descrição das amostras: no primeiro cada amostra é descrita como sendo composta por uma camada simples de TiO_2 com Al_2O_3 ou NiO distribuído homogeneamente como um dopante; e um segundo no qual a amostra é descrita como sendo formada por multicamadas alternadas de TiO_2 e Al_2O_3 ou NiO .

No primeiro capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica abordando a técnica de crescimento e a técnica de caracterização utilizada. Logo em seguida, o capítulo dois trata da metodologia de crescimento e caracterização, apresentando uma descrição detalhada do sistema de crescimento utilizado, das amostras estudadas e das medidas de refletividade, além dos softwares que reproduzem as curvas de refletividade. Em seguida, o capítulo 3 apresenta os resultados das medidas experimentais e a discussão das curvas de simulação obtidas com cada um dos softwares para os dois modelos utilizados.

Os resultados mostram que os parâmetros obtidos para as diversas amostras não diferem muito, independente do software e do modelo utilizado na simulação. Entretanto, é possível dizer que qualitativamente o modelo de multicamadas, fornece ajustes melhores, por refletir melhor o processo pulsado de fabricação por ALD, utilizado no crescimento.

Capítulo 2- Revisão bibliográfica

2.1 Deposição por camada atômica

Nos últimos 20 anos, o interesse em dispositivos com propriedades eletrônicas e magnéticas em escalas cada vez menores aumentou significativamente e com ele o desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas de deposição de filmes finos. Uma das preocupações na confecção de nanodispositivos eletrônicos é evitar a redução na resistência dos isolamentos associada à redução nas espessuras e uma das soluções obtidas é a deposição de óxidos com alta constante dielétrica utilizando a técnica de deposição por camada atômica (atomic layer deposition-ALD) [6].

A atenção se direcionou para filmes finos crescidos por ALD devido às várias propriedades e facilidades apresentadas. Uma delas é a capacidade de deposição contornando obstáculos, isto é, a alta conformidade, que permite que até mesmo materiais porosos sejam recobertos. Outra são as propriedades magnéticas que alguns materiais crescidos por ALD apresentam após serem recozidos em temperaturas por volta de 600°C [8].

A técnica de ALD nada mais é do que uma deposição química a partir da fase vapor, na qual os gases que reagirão não são injetados ao mesmo tempo, isto é, há um controle preciso da entrada e saída de cada um dos gases na câmara onde ocorrerá o crescimento. O processo de deposição ocorre em ciclos onde o precursor, transportado por meio de um gás inerte, usualmente nitrogênio, reage com a superfície (adsorvido quimicamente), e os resíduos são eliminados.

Podemos resumir o ciclo da seguinte forma: primeiramente a superfície do substrato deve ser reativa, o que normalmente se consegue fazendo com que o mesmo fique em contato com a umidade do ar. Assim teremos grupos hidróxidos na superfície do silício, por exemplo. Observe a figura 2.1 a).[6]

Em seguida colocamos a amostra na câmara de reação e na mesma é feito vácuo. Depois disso o primeiro precursor, por exemplo trimetilalumínio, é transportado para a câmara juntamente com o gás inerte (gás transportador), isso tudo a temperaturas relativamente próximas a ambiente. A reação com os grupos hidroxila ocorre até que todos os sítios disponíveis sejam preenchidos e liberando metano, observe que o tempo da exposição deve ser suficiente para que a cobertura da superfície seja completa. Dada à cobertura completa, o resíduo juntamente com o restante do primeiro precursor são retirados da câmara por meio da purga, onde a bomba de vácuo é acionada. Essa sequência está sendo exemplificada na figura 2.1 das letras b) à d).

Agora o segundo precursor deve ser transportado para a câmara, onde reagirá com a nova superfície do substrato até que a superfície se sature. Observe que é uma reação auto finalizada, já que quando tudo for coberto a reação se cessa. Por fim, o resíduo e o restante do segundo precursor são retirados da câmara pela purga, restando somente o filme sobre o substrato (figura 2.1 e), f) e g)).[6]

Devido à característica de auto finalização da reação superficial, a camada obtida em cada ciclo é muito fina, o que leva a uma taxa de crescimento por ciclo pequena de 100-300nm/h. Entretanto, é possível o crescimento em um grande número de substratos ao mesmo tempo, de maneira uniforme, desde que o tempo e a quantidade dos precursores seja suficiente para recobrir todas as superfícies.

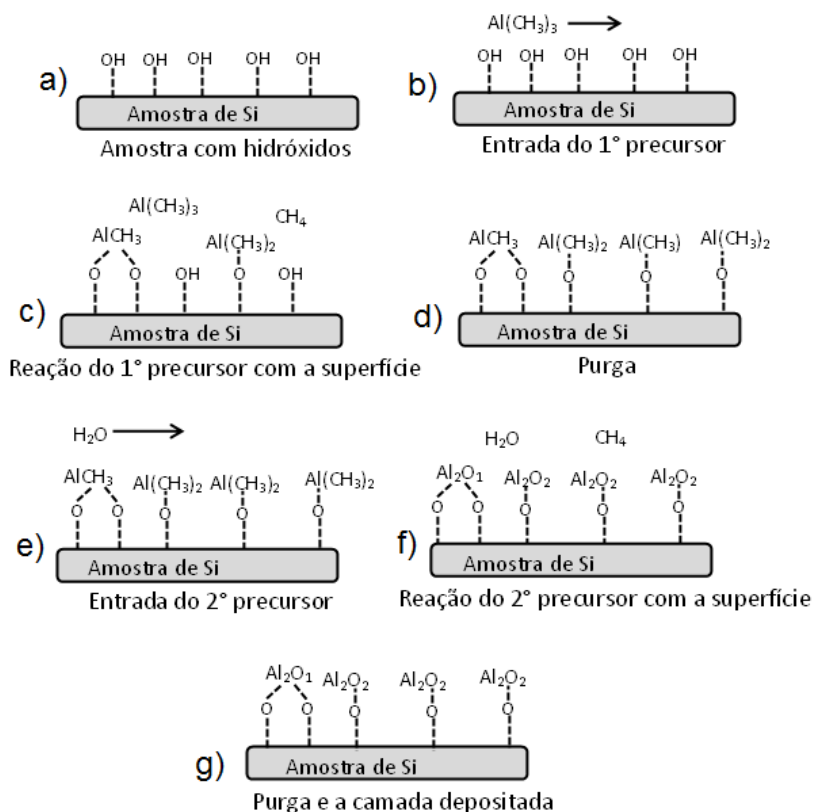


Figura 2.1: Etapas de deposição por camada atômica no caso dos precursores trimetilalumínio e água sobre um substrato de silício com hidróxidos, em ordem alfabética.

Os precursores são os mais variados possíveis, usualmente metais ligados a cadeias orgânicas como pode ser constatado pela tabela 2.1. Mas devem ser escolhidos de forma que o resultado da principal reação seja a camada desejada. Além disso, a corrosão da camada devido a resíduos da reação, o tempo de reação, o tempo de purga e a dessorção das moléculas devem ser estudados cuidadosamente.

Tabela 2.1: Alguns precursores e as camadas obtidas [6].

Z ^a	Material	Reagente A	Reagente B
13 alumínio	Al_2O_3	AlCH_3	H_2O
	$\text{Al}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$	AlMe_3	CrO_2Cl_2
14 Silício	SiO_2	SiCl_4	H_2O
	$\text{Si}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$	$\text{Si}(\text{OEt})_4$	AlCH_3
22 titânio	TiO_2	$\text{Ti}(\text{OPr})_4$	H_2O

É comum afirmar que em cada ciclo se deposita uma camada atômica, mas isso não é necessariamente verdade. Isso por que normalmente moléculas orgânicas ocupam um volume considerável o que transforma sítios anteriormente disponíveis em inacessíveis, esse fenômeno é conhecido como impedimento histórico (figura 2.2a). Além disso, apenas os sítios reativos serão ocupados (figura 2.2b). Portanto, na esmagadora maioria das vezes não há o crescimento de uma camada atômica por ciclo [4,7].

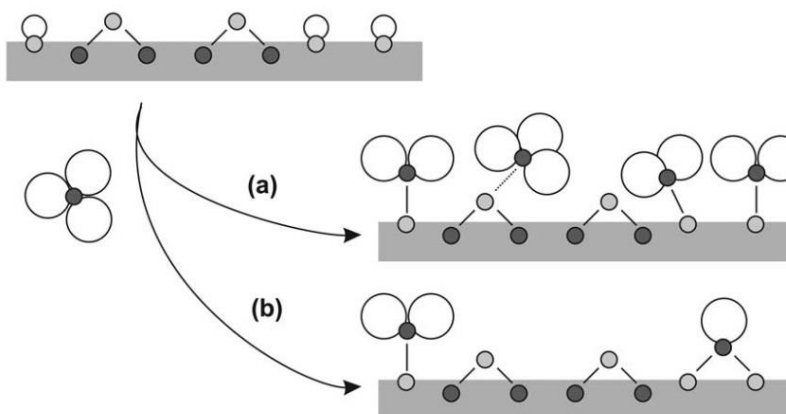


Figura 2.2: a) impedimento histórico das reações e b) sítios não reativos na superfície [6].

Existem muitos tipos de reatores de ALD, que operam em diferentes faixas de pressão, de atmosférica até UHV (ultra alto vácuo), e temperatura. [6]

As principais partes de um reator podem ser resumidas nos pontos:

- Fornecimento de gás transportador e válvulas.
- Fontes dos gases precursores; podem ser líquidas, sólidas ou gasosas.
- Controle de fluxo e seqüência das fontes.
- Câmara reatora.
- Controle de temperatura da câmara e das fontes dos precursores.
- Bomba de vácuo e exaustor relacionado.

As fontes dos gases precursores e do gás transportador se encontram fora da câmara de reação e entram na mesma por meio de tubulações aquecidas. Como as fontes podem ser sólidas, líquidas e gasosas, devem ser aquecidas ou se pode borbulhar o gás inerte dentro das fontes líquidas fazendo com que o mesmo carregue a molécula desejada para dentro da câmara. [9]

Os gases não são injetados simultaneamente na câmara reatora, portanto válvulas controladas por computador devem existir para que somente o gás desejado entre e reaja. Além disso, controladores de fluxo devem ser acoplados já que o fluxo do gás altera o tempo necessário para que a superfície esteja saturada.

O substrato também deve ser aquecido, fornecendo energia para que a reação desejada aconteça. Um cuidado redobrado deve ser tomado com essa variável, pois dependendo de seu valor pode fazer com que as moléculas desejadas sejam desorvidas da superfície. As paredes da câmara também devem ser aquecidas. [6]

Além do esquema mostrado na figura 2.3, existem reatores onde a entrada de gás é na vertical, onde as amostras estão em grandes quantidades e onde o porta amostra gira.[9]

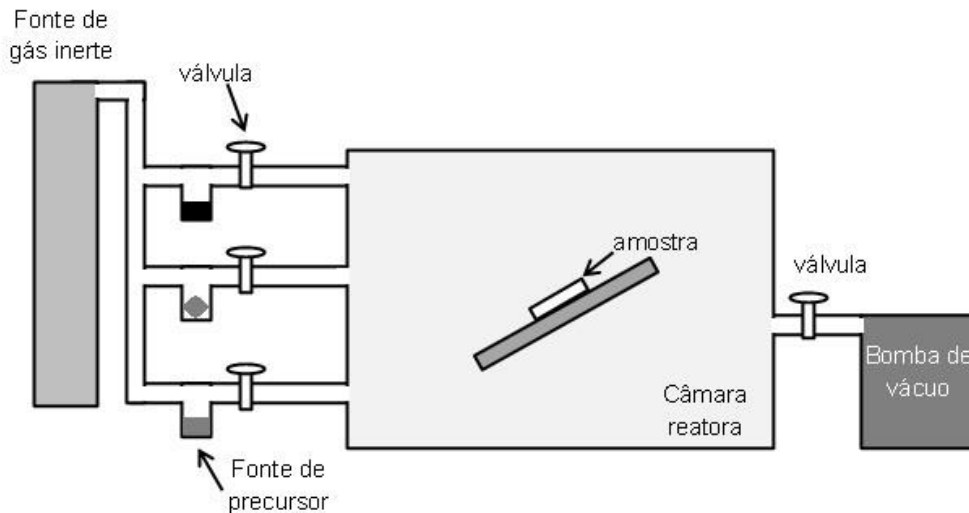


Figura 2.3: Esquema de um reator ALD com fluxo de gás inerte para 03 tipos de precursores distintos.

Como na maioria das vezes os filmes crescidos por ALD não são cristalinos muitas das técnicas mais utilizadas de caracterização, como a difração de raio x, não podem ser utilizadas. Uma das técnicas utilizadas *in situ* é a medida da taxa de deposição com microbalança de cristal de quartzo (QCM)[6]. Para a caracterização *ex-situ* podem ser utilizadas a microscopia eletrônica de varredura e transmissão e técnicas ópticas. Além destas, uma técnica muito útil é a refletividade de raios-x, pois permite a determinação da espessura e de outros parâmetros dos filmes obtidos e será utilizada neste trabalho [12].

2.2 Refletividade de raios-x

2.2.1 Refletividade externa total

Quando um feixe de luz incide em uma interface entre dois meios ocorrem principalmente dois fenômenos: a reflexão de uma parte do feixe e a refração. O feixe refratado sofre um desvio na sua trajetória devido à variação da velocidade de propagação causada pela mudança no índice de refração.

Considerando a luz como uma onda eletromagnética plana onde, por simplicidade, somente o campo elétrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ será representado[10, 11], tem-se:

$$E_{1,in}(\mathbf{r}, t) = E_{1,in} \exp i(-\mathbf{K}_{1,in} \cdot \mathbf{r} + \omega t) \quad (2.0) \quad e$$

$$E_{1,refl}(\mathbf{r}, t) = E_{1,refl} \exp i(-\mathbf{K}_{1,refl} \cdot \mathbf{r} + \omega t) \quad (2.1)$$

onde $\mathbf{K}_{1,inc}$ e $\mathbf{K}_{1,refl}$ são os vetores de onda das ondas incidente e refletida no meio n_1 e w é a frequência do campo elétrico, como podemos ver na figura 2.4.

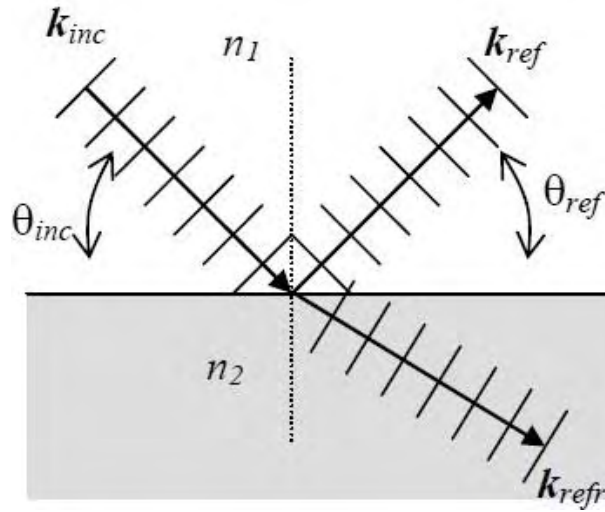


Figura 2.4: Esquema de uma onda plana sendo refletida e refratada pela interface entre dois meios.

Se tratando da reflexão especular, o ângulo de incidência e o refletido possuem o mesmo valor de forma que $2\theta = \theta_{inc} + \theta_{refl}$.

Sabe-se que o índice de refração depende da frequência da onda incidente. No caso dos raios-x, tem-se que para a grande maioria dos materiais sólidos, o índice de refração é menor que 1 e pode ser representado da forma [11, 12]:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.2)$$

onde δ é o índice de reflexão e β é o índice de absorção, definidos como:

$$\delta = \frac{2\pi\rho r_0}{k^2} = \frac{2\pi\rho_{at} f^0(0) r_0}{k^2} \quad \text{e} \quad \beta = \mu/2k \quad (2.3)$$

com ρ sendo a densidade eletrônica, k o vetor de onda, r_0 o comprimento de espalhamento para cada elétron, ρ_{at} é a densidade de número atômico, $f^0(0)$ é fator de espalhamento atômico $f(\mathbf{Q})$ desconsiderando a correção de dispersão e μ o coeficiente de absorção. Tanto δ quanto β dependem da energia do feixe incidente e do material no qual o feixe está incidindo, porém não dependem da estrutura interna do composto [10, 12].

Como $n < 1$, haverá reflexão total sempre que o raio-x incidir vindo do ar e o ângulo de incidência for menor que um ângulo crítico θ_c , específico para cada composto e dependente da energia incidente. Utilizando a Lei de Snell-Descartes e o fato de que θ_c ser muito pequeno, é possível mostrar que [12]:

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} = \frac{\sqrt{4\pi\rho r_0}}{k} \quad (2.4)$$

2.2.2 Refração

Depois de analisar a reflexão externa total dos raios-x, é hora de analisar melhor a refração. Podemos decompor o campo elétrico em componentes paralelas e perpendiculares, de acordo com a figura 2.5, onde \mathbf{K}_I é o vetor de onda da onda incidente, seu meio tem índice de refração igual a n_1 , e \mathbf{K}_T da onda refratada (transmitida) com índice de refração n_2 .

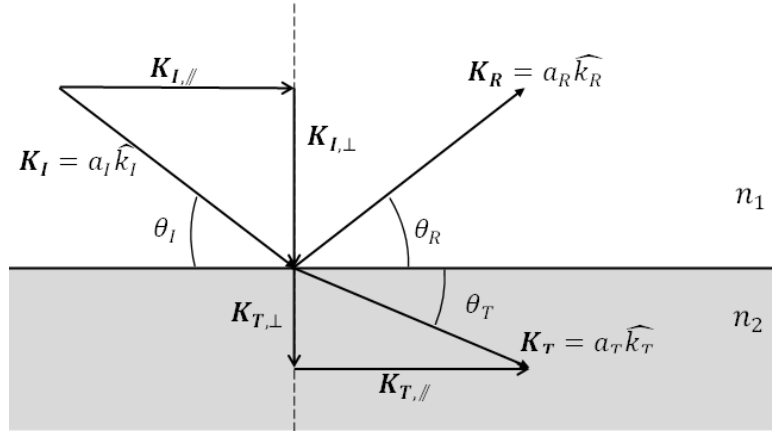


Figura 2.5: Refração em uma interface entre meios de índice de refração n_1 e n_2 : uma onda com vetor de onda \mathbf{K}_I sofrendo reflexão e refração.

Sabendo que dado o módulo de um vetor de onda incidente k , o vetor de onda refratado será nk [12], tem-se que as componentes perpendiculares e paralelas do vetor de onda no meio 2 serão:

$$k_{T,\perp} = \sqrt{n_2^2 k^2 - k_{\parallel}^2} \quad (2.5)$$

Como para ângulos pequenos, que é o nosso interesse, não há alteração na componente paralela do vetor de onda tem-se [12]:

$$k_{\parallel} = k_{I,\parallel} = k \cos(\theta_I) \quad (2.6)$$

Substituindo (2.6) em (2.5), segue que:

$$k_{T,\perp} = k \sqrt{n_2^2 - \cos^2(\theta_I)} \quad (2.7)$$

onde $k = 2\pi/\lambda$ e θ_I é o ângulo incidente em relação à interface.

Analisando esse resultado para $Re(n_2) < \cos(\theta_I)$, o valor da componente perpendicular do vetor de onda será totalmente imaginária, indicando que o feixe não penetra no material (reflexão externa total). Tem-se um limite quando as duas quantidades são iguais, aqui se pode obter o mesmo resultado da equação (2.4) substituindo a parte real da equação (2.7), da forma:

$$Re(n_2) = \cos(\theta_c) = 1 + \delta \quad \Rightarrow \quad \cos^2(\theta_c) \approx 1 - 2\delta \quad (2.8)$$

Expandindo o cosseno para ângulos pequenos e considerando somente a primeira ordem chega-se na equação (2.4).

Nessa condição podemos obter também a componente perpendicular do vetor de onda crítico da onda incidente [12].

$$k_{\perp,c} = k \operatorname{sen}(\theta_c) \cong k\theta_c = k\sqrt{2\delta} \quad (2.9)$$

Incluindo que $k = 2\pi/\lambda$ e que $\delta = 2\pi\rho r_0/k^2$, obtém-se:

$$k_{\perp,c} = \sqrt{\frac{2\pi\rho r_0}{\lambda}} \quad (2.10)$$

Já existem valores tabelados dos coeficientes de absorção e reflexão os quais são da ordem de 10^{-6} no caso dos raios-x, além do ângulo crítico que normalmente é menor que um grau. Esses dados podem ser obtidos no site do CXRO (the center for x-ray optics) como podemos ver na tabela 2 correspondente a energia de 8017,44eV.

Tabela 2.2: Coeficiente de absorção, reflexão, ângulo crítico e componente perpendicular do vetor de onda no ângulo crítico para diversos materiais. Esses valores para E= 8017,44eV.

Material	δ (10^{-6})	β (10^{-7})	θ_c ($^\circ$)	$K_{c,\perp}$ (10^{-3}\AA^{-1})
Si	7,6956	1,7565	0,224	15,94
SiO ₂	7,1806	0,9284	0,217	15,40
TiO ₂	13,210	6,7167	0,294	20,88
Al ₂ O ₃	12,721	1,4854	0,289	20,49
NiO	19,115	3,2473	0,354	25,12

2.2.3 Intensidade da radiação refletida.

Por meio da análise da continuidade da onda e de sua derivada na interface podemos obter tanto a lei de Snell-Descartes quanto a equação de Fresnel. Para isso considere a figura 2.5 onde a_I é o módulo da onda incidente, a_R da refletida e a_T da transmitida (refratada) e também faça $n_1 = 1$ e $n_2 = n$, dessa maneira tem-se:

$$a_I + a_R = a_T \quad (2.11)$$

$$a_I \mathbf{k}_I + a_R \mathbf{k}_R = a_T \mathbf{k}_T \quad (2.12)$$

Pela expressão $n = \frac{c}{v}$ e $v = \lambda f$ [12] pode-se tirar que $k = |\mathbf{k}_I| = |\mathbf{k}_R|$ e $nk = |\mathbf{k}_T|$.

Obtendo também as componentes paralelas e perpendiculares à interface, da forma:

$$a_I k \cos(\theta_I) + a_R k \cos(\theta_R) = a_T n k \cos(\theta_T) \quad (2.13)$$

$$-(a_I - a_R) k \sin(\theta_I) = -a_T n k \sin(\theta_T) \quad (2.14)$$

Agora, pode-se por meio das equações (2.11) e (2.13) obter a lei de Snell-Descartes:

$$\cos(\theta_R) = n \cos(\theta_T) \quad (2.15)$$

Caso o interesse seja trabalhar com ângulos pequenos, pode-se expandir os cossenos e substituir a equação (2.2) para obter:

$$1 - \frac{\theta_R^2}{2!} = (1 - \delta + i\beta)(1 - \frac{\theta_T^2}{2!})$$

$$\theta_R^2 = \theta_T^2 + \theta_c^2 - 2i\beta \quad (2.16)$$

Associando a projeção perpendicular do vetor de onda (2.14) com a equação (2.11) obtém-se:

$$-(a_I - a_R) \sin(\theta_I) = -(a_I + a_R) n \sin(\theta_T)$$

$$\frac{(a_I - a_R)}{(a_I + a_R)} = n \frac{\sin(\theta_T)}{\sin(\theta_I)} \cong \frac{\theta_T}{\theta_I} \quad (2.17)$$

Por definição a amplitude de refletividade é dada pela razão entre a amplitude de reflexão e a amplitude da onda incidente. Analogamente tem-se o coeficiente de transmissão, módulo da onda transmitida pela onda incidente. Logo, têm-se as equações de Fresnel [12]:

$$r = \frac{a_R}{a_I} = \frac{\theta_I - \theta_T}{\theta_I + \theta_T} \quad t = \frac{a_T}{a_I} = \frac{2\theta_I}{\theta_I + \theta_T} \quad (2.18)$$

As intensidades de refletividade (R) e transmissividade (T) são dadas pelos módulos quadrados das quantidades acima, respectivamente.

Pela equação (2.16) pode-se concluir que θ_T é um número complexo e dessa maneira pode ser reescrito como:

$$\theta_T = \text{Re}(\theta_T) + i \text{Im}(\theta_T) \quad (2.19)$$

A absorção da onda transmitida depende da profundidade atingida pelo feixe no material, essa absorção é descrita por uma curva que decai da maneira abaixo:

$$a_T \exp(ik\theta_T z) = a_T \exp(ik \text{Re}(\theta_T)z) + a_T \exp(-k \text{Im}(\theta_T)z) \quad (2.20)$$

Assim, a intensidade cairá com 1/e para a profundidade de penetração:

$$\Lambda = \frac{1}{2k \text{Im}(\theta_T)} \quad (2.21)$$

Note que a profundidade de penetração depende da parte imaginária do ângulo de transferência e está diretamente relacionado com a absorção da onda pelo material. Isso nos remete ao fato de o índice de refração ser composto por uma parte imaginária e esta ser definida como coeficiente de absorção [12].

Fazendo uma mudança de variáveis para os vetores transferência de momento, pode-se ter uma visão mais geral desse problema com muitas variáveis. Por definição tem-se que:

$$Q_I = 2k \operatorname{sen}(\theta_I) \cong 2k\theta_I \quad \text{e} \quad Q_c = 2k \operatorname{sen}(\theta_c) = 2k\theta_c \quad (2.22)$$

Colocando os parâmetros de maneira adimensional:

$$q_I = \frac{Q_I}{Q_c} = \left(\frac{2k}{Q_c}\right)\theta_I \quad q_T = \frac{Q_T}{Q_c} = \left(\frac{2k}{Q_c}\right)\theta_T \quad (2.23)$$

Realizando a substituição na expressão (2.16):

$$q_R^2 = q_T^2 + 1 - 2ib_\mu \quad (2.24)$$

onde $b_\mu = \left(\frac{2k}{Q_c}\right)^2 \beta = \left(\frac{2k}{Q_c}\right)^2 \frac{\mu}{2k}$, com μ sendo o coeficiente de absorção e se refere à intensidade de atenuação da absorção.

Analogamente podemos determinar a nova forma das expressões (2.18) e (2.21).

$$r(q_I) = \frac{q_I - q_T}{q_I + q_T}; \quad t(q_I) = \frac{2q_I}{q_I + q_T}; \quad \Lambda = \frac{1}{Q_c \operatorname{Im}(q_T)} \quad (2.25)$$

É importante ressaltar que os coeficientes de Fresnel (figura 2.6) são ligados à reflexão especular, ou seja, o raio incidente e o refletido pertencem ao mesmo plano e possuem o mesmo ângulo.

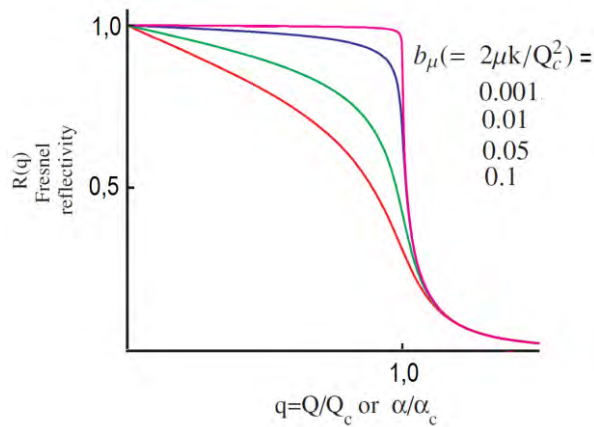


Figura 2.6: Curvas da refletividade de Fresnell para valores distintos do coeficiente de absorção [12].

2.2.4 Reflexão por uma camada homogênea

Nas duas seções anteriores considerou-se somente uma interface onde se tem refração e reflexão (figura 2.7a), ou seja, uma camada grande o suficiente para ser considerada infinita nas escalas desejadas. Aqui, se inserirá uma camada de espessura finita (Δ) entre os dois meios (figura 2.7b). Observe que a refletividade total será a soma de um infinito número de reflexões, como pode-se notar da figura 2.7b.

A introdução dessa camada fará com que ocorra uma diferença entre os caminhos óticos dos raios refletidos pela interface 0-1 e a interface 1-2, o que causará padrões de interferência na reflexão [12, 13].

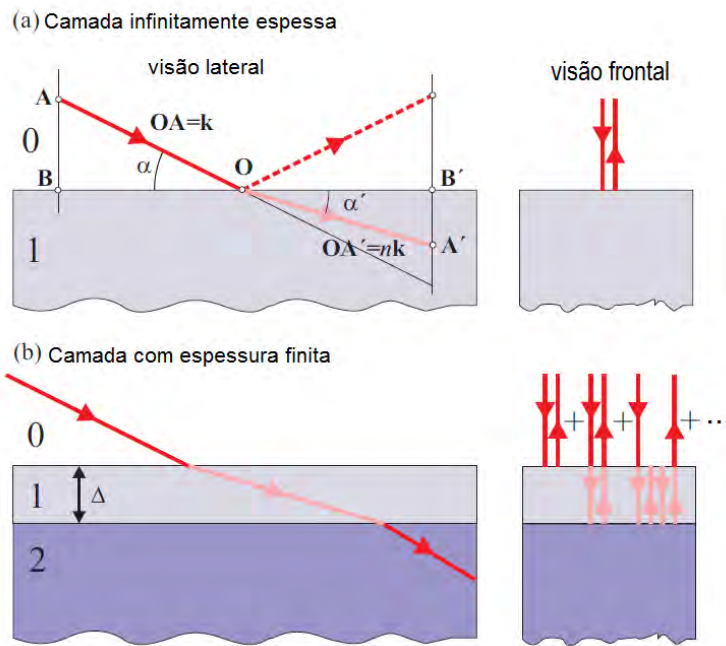


Figura 2.7: Transmissão e reflexão de uma camada infinita a) e finita b) [12].

Analisando essas reflexões temos que no primeiro caso o feixe é refletido já na interface 01, portanto a amplitude de reflexão será dada por r_{01} .

No segundo caso, a transmissão para o meio 1 ocorre, portanto t_{01} , seguida de uma reflexão entre o meio 1 e 2, r_{12} , com a conseqüente transmissão para o meio 0 novamente, t_{10} . Além disso, também se deve levar em conta a profundidade atingida pelo feixe, assim consideraremos o fator de fase, $p^2 = \exp(iQ_1\Delta)$ onde Q_1 é o módulo do vetor transferência de momento da onda incidente. Assim, a amplitude da reflexão será $t_{01}r_{12}t_{10}p^2$.

Por último, temos a transmissão do meio 0 para o 1, t_{01} , temos a reflexão entre o meio 1 e 2, r_{12} , a reflexão entre o meio 1 e 0, r_{10} , a reflexão entre o meio 1 e 2, r_{12} e por fim a transmissão entre o meio 1 e 0, t_{10} . Levando em conta novamente o fator de fase, p^4 . Nesse caso, a amplitude de reflexão será $t_{01}r_{12}^2r_{10}t_{10}p^4$.

Portanto, levando em conta as reflexões, transmissões e os fatores de fase, tem-se que a amplitude de reflexão total será a soma de todas as reflexões e da mesma extrai-se a refletividade.

$$r_{camada} = r_{01} + t_{01}r_{12}t_{10}p^2 + t_{01}r_{12}^2r_{10}t_{10}p^4 + t_{01}r_{12}^3r_{10}^2t_{10}p^6 + \dots$$

$$r_{camada} = r_{01} + t_{01}r_{12}t_{10}p^2(1 + r_{12}r_{10}p^2 + r_{12}^3r_{10}^2p^4 + \dots)$$

$$r_{camada} = r_{01} + t_{01}r_{12}t_{10}p^2 \sum_{m=0}^{\infty} (r_{10}r_{12}p^2)^m \quad (2.26)$$

A somatória é uma série geométrica cuja solução é dada por: $\sum_{n=0}^{\infty} k^n = \frac{1}{1-k}$, porém esse resultado somente é válido para o caso $|k| < 1$. Logo, tem-se que:

$$r_{camada} = r_{01} + t_{01}r_{12}t_{10}p^2 \frac{1}{1-r_{10}r_{12}p^2} \quad (2.27)$$

Para simplificar podemos utilizar as expressões (2.25). Modificando as equações para ficarem de acordo com as considerações aqui previstas [12].

$$r_{01} = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0 + Q_1} \quad t_{01} = \frac{2Q_0}{Q_0 + Q_1} \quad (2.28)$$

Isso implica que $r_{01} = -r_{10}$ e realizando os devidos cálculos tem-se $t_{10}t_{01} = 1 - r_{01}^2$. Assim chega-se a equação que descreve a amplitude de refletividade geral.

$$r_{camada} = \frac{r_{01} + r_{12}p^2}{1 + r_{10}r_{12}p^2} \quad (2.29)$$

A expressão acima descrita é exata. Para a melhor visualização da curva de refletividade, faremos com que os meios 0 e 2 sejam os mesmos, o que quer dizer que, $r_{01} = -r_{12}$. Portanto, a equação da amplitude de refletividade será levemente modificada, da maneira abaixo:

$$r_{camada} = \frac{r_{01}(1-p^2)}{1+r_{10}^2p^2} \quad (2.30)$$

Dessa expressão pode-se extrair a intensidade de refletividade, o módulo quadrado da expressão (2.30). Os valores obtidos formam uma curva que apresenta oscilações, conhecidas como franjas de Kiessing [14]. A origem destas vem da interferência entre os feixes refletidos por duas interfaces paralelas (figura 2.8).

A espessura da camada pode ser obtida por meio do período da curva de refletividade:

$$d = \frac{\lambda}{2\Delta\theta} = \frac{2\pi}{\Delta Q} \quad (2.31)$$

onde d é a espessura da camada, λ é o comprimento de onda e $\Delta\theta$ é a variação do ângulo. Lembrando que $Q_I = 2k\theta_I$. Nesse caso, ΔQ será equivalente ao período das oscilações e será $1/10 \text{ 1/\AA}$ para a camada descrita pela figura 2.8.

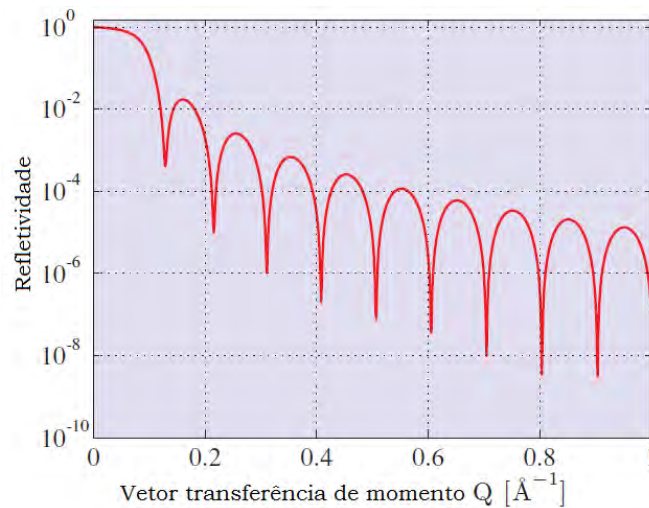


Figura 2.8: Franjas de Kiessing de uma camada homogeneia de Tungstênio com espessura de $10 \times 2\pi \text{ \AA}$ [12].

Caso seja de interesse obter curvas de refletividade de camadas muito finas longe dos valores onde as reflexões múltiplas e a refração apresentam grande importância, pode-se obter a seguinte expressão:

$$r_{camada\ fina} \cong -i \frac{4\pi\rho_0 D}{Q} = -i \frac{\lambda\rho_0 D}{\text{sen}(\theta_i)} \quad (2.32)$$

onde D é a espessura da camada, ρ é a densidade eletrônica da camada, r_0 é o comprimento de espalhamento Thompson, λ o comprimento de onda e θ_i o ângulo do feixe incidente.

Tratou-se até aqui de camadas ideais, mas nunca será uma camada realmente plana. Portanto quando se deseja calcular a refletividade de camadas graduais precisa-se levar em consideração um coeficiente de atenuação, fator de Debye-Waller.

O fator atenuador vem do fato de o feixe incidente ser espalhado pelas deformidades fazendo com que a reflexão não seja mais especular (os ângulos de incidência e reflexão não são iguais). Assim, tem-se:

$$R_{total} = R_{Fresnel} \exp(-\sigma_{12}^2 4k_l^2) \quad (2.33)$$

onde σ_{12} é o desvio quadrático médio entre a posição dos átomos da interface em relação à posição média dos átomos do plano [12].

Um tratamento mais detalhado sobre rugosidades nas interfaces será introduzido na secção 2.2.6. Ver referências [12], [16] e [17].

2.2.5 Reflexão de multicamadas

Multicamadas ou superredes são camadas, amorfas ou não, de 2 ou mais materiais distintos repetidas de forma periódica (N vezes). Com o desenvolvimento de técnicas de crescimento observou-se que esses materiais podem apresentar características que não se observam em camadas simples.

Tendo consciência dessa importância, nesta secção abordar-se-á as aproximações e considerações quando o intuito é realizar medidas de refletividade de raio x de amostras multicamadas e, por conseguinte, extrair informações sobre as mesmas.

Aproximação cinemática

No modelo cinemático [12] as reflexões múltiplas e a refração são considerados pequenos, assim essa representação se restringe a valores de ângulo distantes do valor crítico. Nessa região o cálculo da amplitude de refletividade pela superposição de ondas refletidas por várias camadas infinitesimais de espessura z e de fator de fase $\exp(iQz)$ é plausível (figura 2.9).

Tem como base o fato de as camadas apresentarem distintas densidades eletrônicas e portanto, espalhamento por elétrons específicos. Isso faz com que a dependência na densidade eletrônica seja perceptível nesta formulação. Não é necessário que se faça nenhuma consideração sobre a estrutura desses materiais, o que é importante

é a diferença entre as densidades eletrônicas de cada um. Portanto, essa aproximação se adequa tanto a materiais cristalinos quanto amorfos.

A figura 2.9 representa uma amostra multicamadas onde dois materiais A e B, que somados possuem espessura Λ , são repetidos N vezes. A direita da figura a representação das camadas de um material em finas camadas é exemplificada onde $\Gamma\Lambda$ corresponde a espessura de uma das camadas.

Para realizar o cálculo da refletividade calcular-se-á a amplitude de espalhamento de uma bicamada com a conseqüente soma sobre todas as N bicamadas, isso tomando o devido cuidado com a diferença no fator de fase decorrente da onda espalhada por cada bicamada. A superfície das camadas é considerada lisa e, portanto, para a reflexão especular, somente tem-se componente do vetor transferência de momento perpendicular à superfície (figura 2.9).

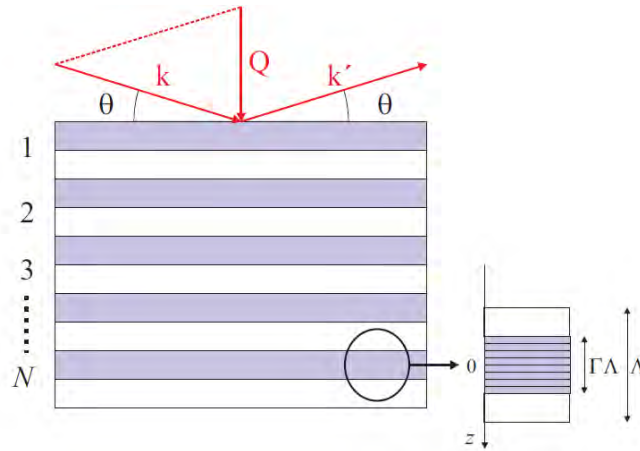


Figura 2.9: Representação de uma amostra multicamadas, onde temos duas camadas distintas empilhadas N vezes. À esquerda, a representação das folhas da aproximação cinemática [12].

Considerando r_b como a amplitude de refletividade de uma bicamada, então se tem que a resultante da refletividade para a amostra inteira constituída por N bicamadas será [12]:

$$r_{Nb}(\epsilon) = r_b(\epsilon) \frac{1 - \exp(i2\pi N\epsilon) \exp(-\beta N)}{1 - \exp(i2\pi\epsilon) \exp(-\beta)} \quad * \quad (2.34)$$

onde N é o número de bicamadas, β é a absorção média por bicamada e ϵ é definido como $Q = \frac{2\pi\epsilon}{\Lambda}$.

Trabalhando com ângulos distantes do ângulo crítico, pode-se utilizar a equação (2.32) para calcular a refletividade da camada formada pelos materiais A e B. Porém, modificações devem ser realizadas. Primeiro a densidade eletrônica será colocada como a diferença entre as densidades dos materiais A e B supondo que $\rho_A > \rho_B$. Segundo, precisa-se levar em conta a variação da fase ocasionada pela reflexão por diferentes profundidades da bicamada. Por isso supor-se-á um material com maior densidade A que abrange uma fração Γ da bicamada. Esse material será dividido em finas camadas com densidade eletrônica $\rho_{AB} = \rho_A - \rho_B$ e assim cada uma dessas terá a refletividade de um filme fino. Portanto:

* Série geométrica sem aproximações.

$$r_b(\varepsilon) = -i \frac{\lambda \rho_{AB} r_0}{\text{sen}(\theta_I)} \int_{-\Gamma\Lambda/2}^{\Gamma\Lambda/2} \exp(i2\pi\varepsilon z/\Lambda) dz$$

$$r_b(\varepsilon) = -2i\rho_{AB}r_0 \left(\frac{\Lambda^2\Gamma}{\varepsilon}\right) \frac{\sin(\pi\Gamma\varepsilon)}{\pi\Gamma\varepsilon} \quad (2.35)$$

Substituindo (2.35) em (2.34) obtém-se a amplitude de refletividade de uma multicamada cuja configuração é duas camadas sequenciais. Esta expressão pode ser alterada de forma a exemplificar mais de duas camadas repetidas sequencialmente isso tomando o devido cuidado de obter a amplitude de refletividade do bloco de camadas que se sobrepõem.

Método de recursão de Parrat

Parrat em 1954 [12, 15] realizou um trabalho onde utilizou a solução exata da amplitude de refletividade para uma monocamada (equação (2.29)) e estendeu este resultado para multicamadas. Assim, a amostra é constituída de N camadas dispostas sobre um substrato infinitamente espesso, onde a N'ésima camada está sobre o mesmo. Cada camada tem espessura Δ_j e índice de refração $n_j = 1 - \delta_j + i\beta_j$.

Com o intuito de determinar a refletividade obter-se-á a componente perpendicular do vetor de onda na j'ésima camada. Isso, sabendo que a componente paralela não se altera para todas as camadas ($k_{//j} = k_{//}$) e que o vetor de onda total na camada j é $k_j = n_j k$.

$$k_{\perp,j}^2 \cong k_{\perp}^2 - 2\delta_j k^2 + 2i\beta_j k^2 \quad (2.36)$$

Agora, calcula-se o vetor transferência de momento da camada j, isso tendo em mente que $Q_j = 2k_j \sin \theta_j = 2k_{\perp,j}$.

$$Q_j = \sqrt{Q^2 - 8k^2\delta_j + i8k^2\beta_j} \quad (2.37)$$

Tratando-se de planos ideais, pode-se obter a refletividade da interface j,j+1 por meio do coeficiente de Fresnel. Além disso, também é necessária a obtenção da refletividade entre a N'ésima camada e o substrato, assim:

$$r''_{jj+1} = \frac{Q_j - Q_{j+1}}{Q_j + Q_{j+1}} \quad (2.38)$$

$$r''_{N,\infty} = \frac{Q_N - Q_{\infty}}{Q_N + Q_{\infty}} \quad (2.39)$$

onde as duas linhas significam que as reflexões múltiplas não estão sendo levadas em conta.

Utilizando a expressão (2.29) obtém-se que a refletividade entre a camada N-1 e N é:

$$r''_{N-1,N} = \frac{r''_{N-1,N} + r''_{N,\infty} p_N^2}{1 + r''_{N-1,N} r''_{N,\infty} p_N^2} \quad (2.40)$$

onde p_N^2 é o fator de fase ($\exp(iQ_N\Delta_N)$).

De maneira análoga podemos calcular a refletividade entre a interface N-1 e N-2, e isso pode ser continuado recursivamente até que se chegue ao r_{01} , ou seja, a interface entre a última camada e o ar. Todas as refletividades serão somadas recursivamente.

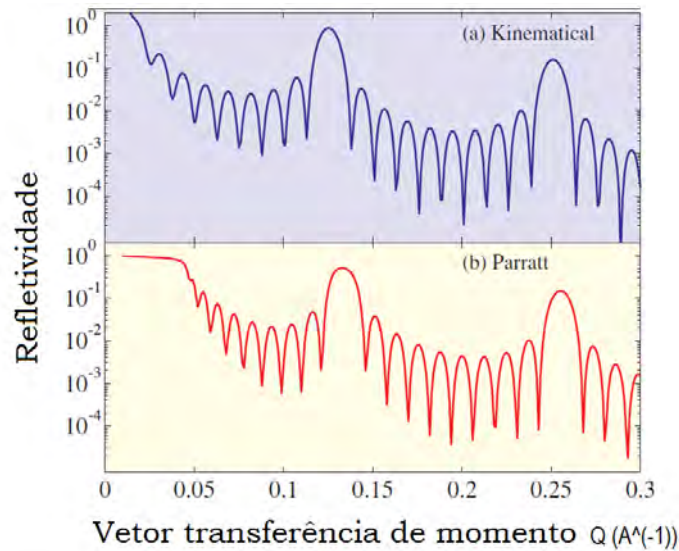


Figura 2.10: Refletividade de uma mostra multicamada de W/Si ; 10 bicamadas com 10Å de W e 40Å de Si (amorfo). a) refletividade cinemática e b) refletividade pelo método recursivo de Parrat [12].

A figura 2.10 mostra as curvas de refletividade tanto para o modelo cinemático quanto para o método de recursão de Parrat. Tem-se um exemplo de uma amostra multicamadas cuja configuração é 10 bicamadas formadas por 10 Å de W e 40 Å de Si. Para ângulos suficientemente distantes do ângulo crítico, as curvas são semelhantes, mas quando se trata de ângulos pequenos o modelo de Parrat reproduz melhor os resultados experimentais e a diferença entre os dois modelos se torna inquestionável.

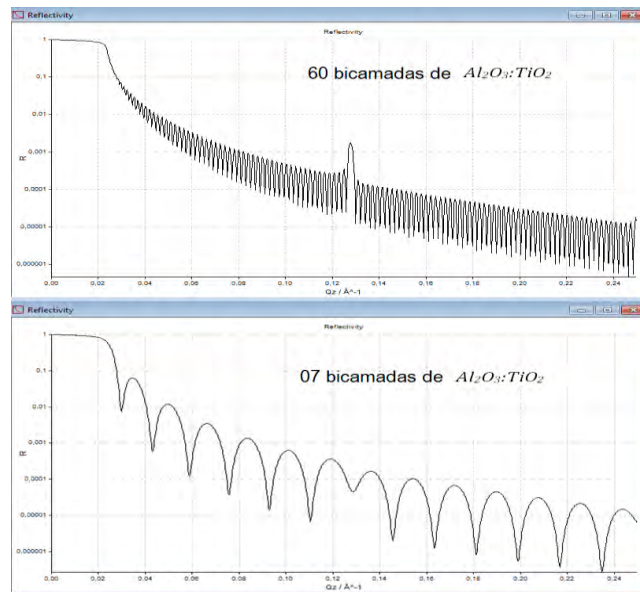


Figura 2.11: Curvas de refletividade obtidas por meio do software Parrat 32. Onde na parte superior tem-se uma bicamada de 10Å de Al₂O₃ e 40Å de TiO₂ repetidos 60 vezes, enquanto que na parte inferior essa repetição cai para somente 07.

Parrat elaborou um programa computacional com o seu próprio nome que desenvolve curvas teóricas para se adequarem a dados experimentais [15]. Na figura 2.11 apresentam-se duas curvas de refletividade de multicamadas de $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, com 40 Å e 10 Å respectivamente, onde a quantidade de bicamadas é alterada, uma possui 7 bicamadas e a outra 60. Ambas foram obtidas por meio do software Parrat 32.

Analogamente ao caso de uma camada, pode-se utilizar o fator de atenuação de Debye-Waller para inserir a gradual modificação na camada analisada, mas, nesse caso, este fator será utilizado recursivamente até que todas as camadas sejam analisadas.

Formulação matricial de Abeles

Nessa formulação as camadas são consideradas como barreiras de potencial com uma onda de energia menor que o topo das barreiras incidindo na interface entre as mesmas, se assemelhando em muito ao cálculo das equações de onda dos elétrons no caso de barreiras de potencial na quântica [13, 17, 19].

A figura 2.12 representa uma amostra geral com N camadas e 2N condições de contorno, onde cada camada possui um índice de refração (n_i), um vetor de onda na direção z ($k_{z,i} = k_{\perp,i}$) e suas respectivas amplitudes da onda incidente (a_i) e refletida (b_i). Além disso, a distância entre as interfaces i e i+1, ou seja, a espessura da camada i no eixo z é $z_{i,i+1}$, assim a origem do sistema será a primeira interface, o que significa que $z_{0,1} = 0$ [18].

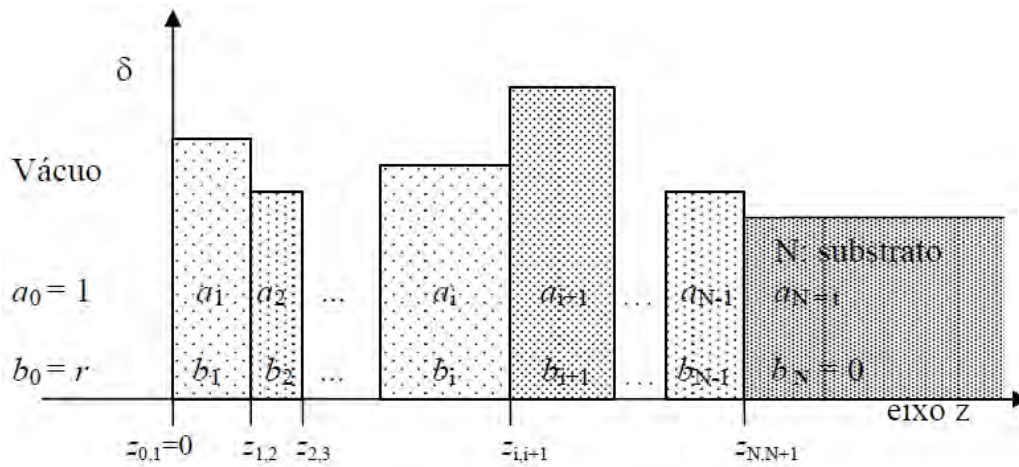


Figura 2.12: Esquema de um material com multicamadas em forma de barreiras de potencial de acordo com a formulação matricial. Em cada meio, tem-se as amplitudes das ondas incidente (a_i) e refletida (b_j), além das distâncias entre as camadas i e i+1 no eixo z é $z_{i,i+1}$.

Analisando a continuidade do feixe e de sua derivada na interface i, i+1, tem-se:

$$a_i \exp(ik_{z,i}z_{i,i+1}) + b_i \exp(-ik_{z,i}z_{i,i+1}) = a_{i+1} \exp(ik_{z,i+1}z_{i,i+1}) + b_{i+1} \exp(-ik_{z,i+1}z_{i,i+1}) \quad (2.41)$$

$$k_{z,i} a_i \exp(ik_{z,i}z_{i,i+1}) - k_{z,i} b_i \exp(-ik_{z,i}z_{i,i+1}) = k_{z,i+1} a_{i+1} \exp(ik_{z,i+1}z_{i,i+1}) - k_{z,i+1} b_{i+1} \exp(-ik_{z,i+1}z_{i,i+1}) \quad (2.42)$$

Colocando em termos das matrizes transferência, tem-se:

$$a_i = A_{i,i+1,11} a_{i+1} + B_{i,i+1,12} b_{i+1} \quad b_i = A_{i,i+1,21} a_{i+1} + B_{i,i+1,22} b_{i+1} \quad (2.43)$$

onde as matrizes estão relacionadas aos campos elétricos nos lados i e $i+1$.

Levando em consideração todas as N interface, analogamente ao caso das barreiras de potencial quântico, tem-se:

$$(a_0, b_0) = A_{0,1}A_{1,2} \dots A_{i,i+1} \dots A_{N,N+1}(a_N, b_N) = A(a_N, b_N) \quad (2.44)$$

Agora, observe que na camada 0 a onda incidente é normalizada ($a_0 = 1$), $b_0 = r$ (refletividade) e também que, pela N ésima camada ser muito extensa, $b_N = 0$ e $a_N = t$ (amplitude de transmissão). Realizando essas pequenas modificações:

$$(\mathbf{1}, \mathbf{r}) = \mathbf{A}(\mathbf{t}, \mathbf{0}) \quad (2.45)$$

e ainda $r = \frac{A_{21}}{A_{11}}$, também como $t = \frac{1}{A_{11}}$ [17, 19].

Novamente pode-se introduzir uma graduação, utilizando-se o fator de Debye-Waller recursivamente levando em consideração todas as camadas.

2.2.6 Tratamento de camadas com rugosidade

Quando se trata de sistemas reais, os planos ou interfaces não são ideais. Portanto deve-se evidenciar a variação na altura para menos e para mais em torno de um valor médio, o que quer dizer que a superfície apresenta rugosidade.

O tratamento desta secção é baseado na aproximação cinemática onde as reflexões múltiplas são negligenciadas. Além disso, o formalismo para descrever a interface será estatístico [Wong, 1985, Sinha et al., 1988, Cowley, 1994]. Nesse tratamento há uma correlação entre a rugosidade (variação na altura) de pontos diferentes no plano e é esta correlação que limita a reflexão especular da amostra.

Suponha um feixe de raios x com intensidade I_0 incidindo sobre uma amostra rugosa com um ângulo θ_1 e o raio refletido é observado em um ângulo θ_2 . Como o feixe não é pontual há um volume V iluminado pelo mesmo na amostra onde a profundidade é ditada pelo coeficiente de absorção (figura 2.13). Utilizando a aproximação acima especificada tem-se que o cálculo da amplitude de espalhamento consiste da soma de todas as ondas espalhadas por um elemento de volume $d\mathbf{r}$ em V juntamente com os fatores de fase adequados, assim:

$$r_V = -r_0 \iiint (\rho d\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.46)$$

onde r_0 é o comprimento de espalhamento Thompson de um único elétron, ρ é a densidade eletrônica, \mathbf{Q} é o vetor transferência de momento e \mathbf{r} é o vetor posição [12].

Utilizando o teorema de Gauss pode-se transformar a integral volumétrica em uma integral superficial. Assim:

$$r_V = -r_0 \iiint (\rho d\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) = -r_0 \rho \left(\frac{1}{iQ_z} \right) \iint \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{z}} \cdot d\mathbf{S} \quad (2.47)$$

onde \hat{z} é o vetor unitário ao longo da direção de z e $d\mathbf{S}$ é o vetor de área. Além disso $\hat{z} \cdot d\mathbf{S}$ é a projeção da superfície rugosa no plano xy , o que implica que $\hat{z} \cdot d\mathbf{S} = dxdy$.

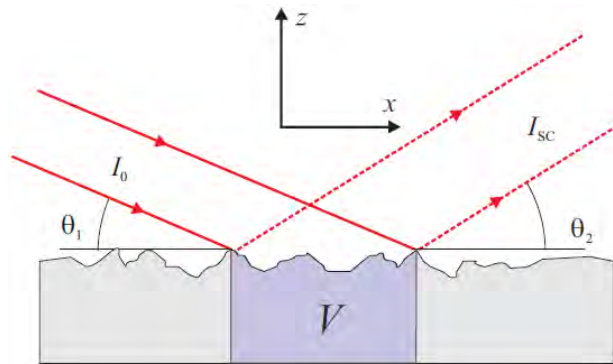


Figura 2.13: Esquema de uma superfície rugosa espalhando os raios [12].

A equação (2.46) supõe que todo o volume V é somado, mas sabe-se que devido à absorção o feixe pode ter intensidade nula em uma determinada profundidade.

Considere uma função que descreva a variação da altura na superfície rugosa, $h(x, y)$, assim tem-se que $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} = Q_z h(x, y) + Q_x x + Q_y y$. Por fim, a amplitude de espalhamento é:

$$r_V = -r_0 \rho \left(\frac{1}{i Q_z} \right) \iint \exp(i Q_z h(x, y)) \exp i(Q_x x + Q_y y) dx dy \quad (2.48)$$

onde Q_i é a componente do vetor transferência de momento na direção i .

2.3 Fontes de raios-x

Existem basicamente dois tipos de fontes para geração de raios-x: o tubo de raios-x e o sincrotron.

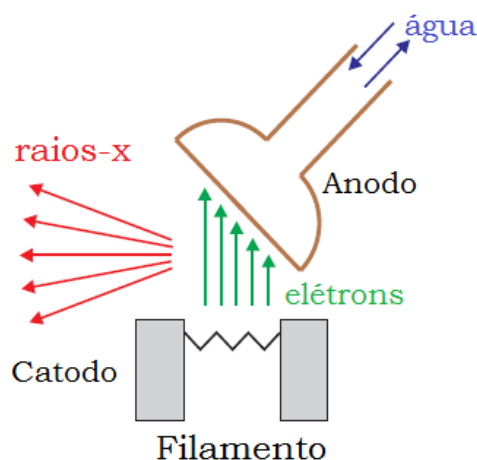


Figura 2.14: Esquema do tubo de raios x convencional com fonte, alvo (anodo), sistema de refrigeração com água [12].

Em um tubo, os raios x são gerados quando um feixe de elétrons produzido por um filamento e acelerado, com energias em torno de 40 keV, se choca com um alvo de metal pesado (figura 2.14).

A figura 2.15 mostra o espectro de raio x para um tubo, pode-se observar que além dos valores discretos de energia característicos do material do alvo tem-se a radiação branca que engloba vários comprimentos de onda, gerada pelo processo de frenagem do feixe de elétrons, quando estes se aproximam do alvo.

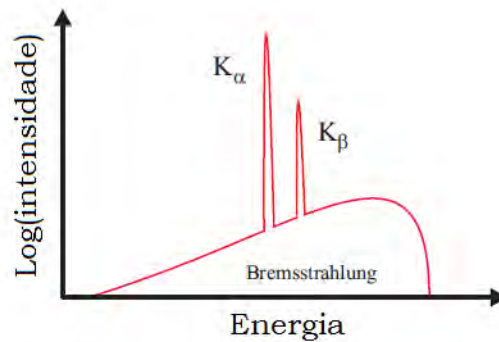


Figura 2.15: Espectro do tubo de raios-x com os valores contínuos e discretos. À direita, o diagrama da de níveis de energia para decaimentos L para K e M para K [12].

No caso do síncrotron, um feixe de elétrons acelerados a energias da ordem de GeV emite radiação ao descrever um círculo pela ação de um campo magnético (figura 2.16).

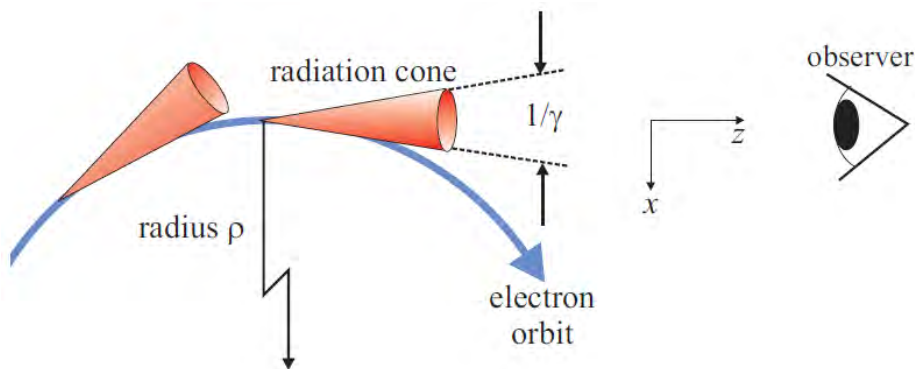


Figura 2.16: Um elétron com velocidade relativística se movendo em uma trajetória circular de raio ρ . A radiação é emitida tangencialmente a um ponto de velocidade instantânea com forma cônica [12].

No caso do síncrotron o espectro de radiação é contínuo, ou seja, a radiação é branca. A figura 2.17 mostra o espectro da radiação emitida para os síncrotrons do ESRF, na França e do LNSL em Campinas. Pode-se notar a dependência da faixa de comprimentos de onda (ou energia) com relação à energia de aceleração que no caso do Brasil é 1.37GeV e na França, 6 GeV. Além disso, undulador e Wiggler são sistemas acoplados aos síncrotrons que no geral diminuem o raio de curvatura do elétron fazendo com que a aceleração seja maior.

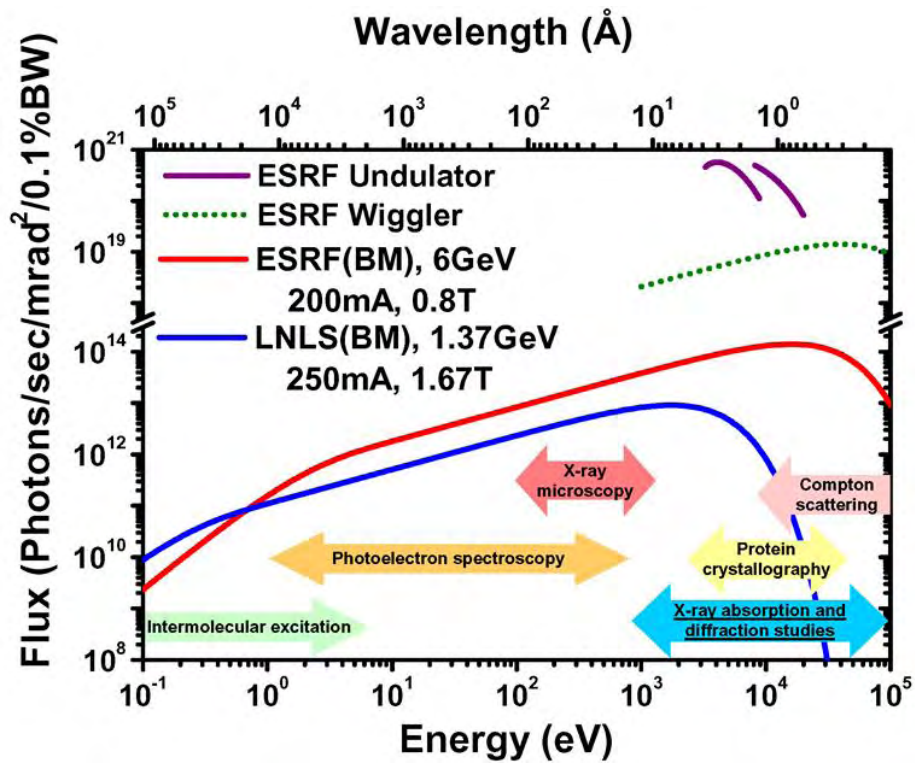


Figura 2.17: Espectro de raios x para síncrotrons distintos, incluindo o presente no LNLS.

A figura 2.18 mostra um esquema geral de um síncrotron onde os elétrons são primeiramente acelerados e depois que atingem uma determinada energia cinética se dirigem para o anel principal.

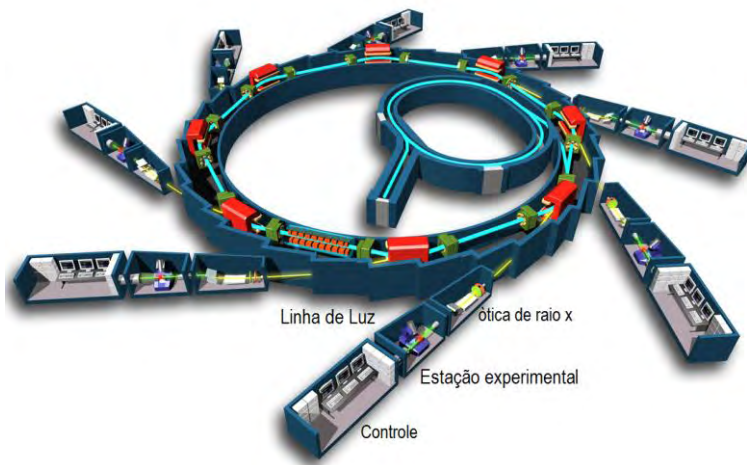


Figura 2.18: Esquema geral de um síncrotron juntamente com as cabines de experimento.

Mais informações sobre fontes de raios x e seu funcionamento são encontrados em [12] e no site do LNLS.

Capítulo 3 – Metodologia

3.1 Crescimento das Amostras

Substratos de silício (100) foram utilizados para que multicamadas de $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ fossem depositadas por ALD (atomic layer deposition). Os precursores utilizados foram trimetilalumínio ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), isopropóxido de titânio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ou $\text{Ti}(\text{OPr})_4$) e água (H_2O).

O equipamento para realizar a deposição está mostrado na figura 3.1. Todas as válvulas que controlam os gases precursores e gás carreador são controladas por computador bem como o sistema de vácuo, e estão localizadas no interior do gabinete logo abaixo da câmara reatora juntamente com as fontes (figura 3.1b).

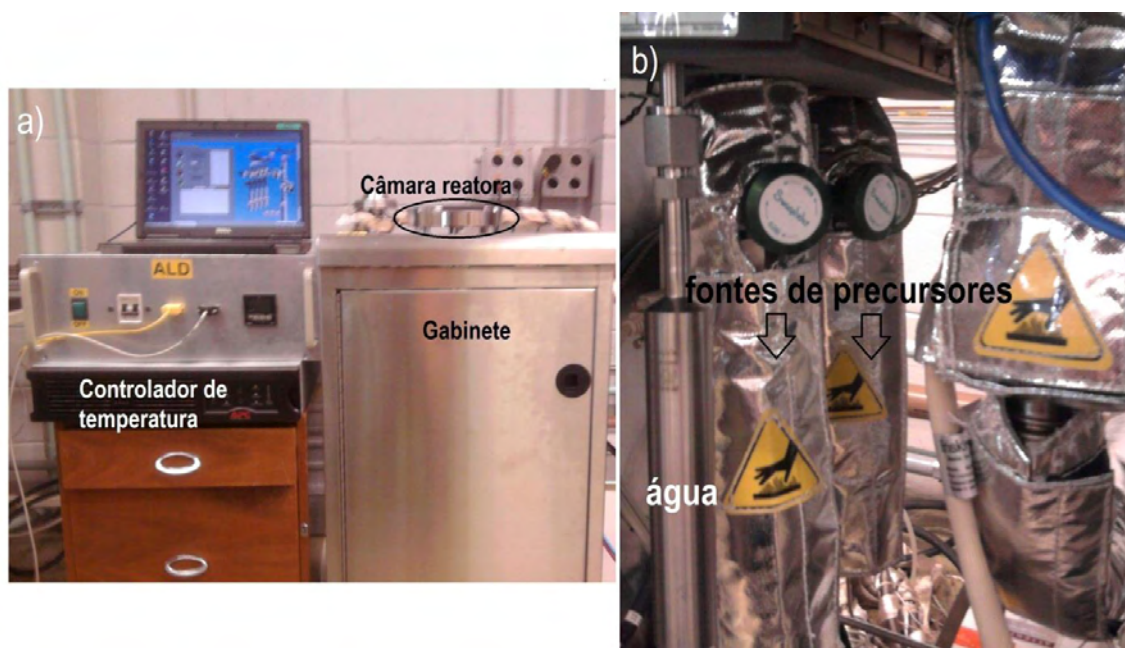


Figura 3.1: Na letra a) tem-se a vista do sistema de deposição por ALD utilizado. No interior da cabine de aço estão as válvulas e as fontes dos gases precursores. E em b) aparecem as fontes de gases precursores.

A figura 3.2 mostra um esquema de como são constituídas as amostras que foram analisadas. Usando como exemplo a amostra 1.1, tem-se que d é a espessura resultante de 1 ciclo de Al_2O_3 e 45 ciclos de TiO_2 e estas camadas são repetidas $N=50$ vezes.

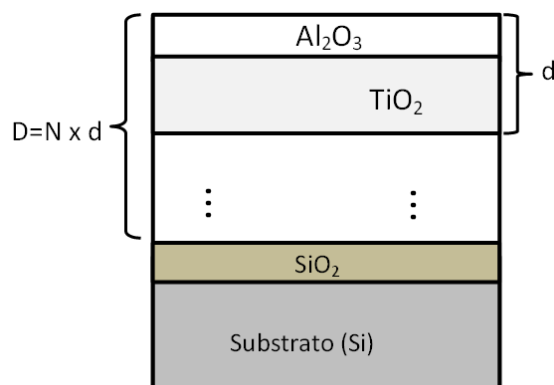


Figura 3.2: Esquema das amostras analisadas onde d é a espessura do bloco que será repetido sequencialmente e D é a espessura total da multicamada.

A tabela 3.1 mostra a quantidade de ciclos das 02 camadas depositadas e o número de vezes (N) em que são repetidas em cada uma das 05 amostras de $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ crescidas.

Tabela 3.1: Quantidade de ciclos definidos para o crescimento de camadas de TiO_2 e Al_2O_3 e suas repetições em cada uma das amostras.

Amostras	Ciclos		N (repetições)
	Al_2O_3	TiO_2	
1.1	01	45	50
1.2	01	20	100
1.3	01	12	150
1.4	01	08	200
1.5	01	05	270

Foram, também, estudadas multicamadas de $\text{TiO}_2:\text{NiO}$. Analogamente as amostras anteriores às porcentagens de NiO são variadas alterando o número de ciclos de cada precursor, como mostra a tabela 3.2. Observe que todas as amostras possuem aproximadamente a mesma quantidade total de ciclos de forma que a espessura total de todas as amostras deve ser a mesma.

Tabela 3.2: Quantidade de ciclos de cada uma das 02 camadas crescidas (TiO_2 e NiO) e a quantidade de vezes (N) na qual elas são repetidas.

Amostras	Ciclos		N (repetições)
	TiO_2	NiO	
2.0	02	00	1000
2.1	99	01	20
2.2	49	01	40
2.3	32	01	61
2.4	24	01	80
2.5	09	01	200
2.6	04	01	400
2.7	08	02	200
2.8	01	01	1000

Como se viu na secção 2.1 os gases precursores entram na câmara reatora e ficam em contato com a amostra por um período de tempo suficiente para que os sítios ativos sejam preenchidos (pulso). A tabela 3.3 mostra os tempos de pulso de cada um dos precursores e os tempos de purga (gases sendo retirados da câmara), juntamente com as camadas formadas por cada par de precursor.

Tabela 3.3: Tempos de purga e de pulso de cada um dos precursores juntamente com as camadas formadas por cada par.

Camada	Precursores	Tempos (s)	
		Pulso	Purga
TiO ₂	Ti(OPr) ₄	0,030	5,00
	H ₂ O	0,030	5,00
Al ₂ O ₃	Al(CH ₃) ₃	0,015	5,00
	H ₂ O	0,015	5,00
NiO	(C ₅ H ₅) ₂ Ni	0,500	5,00
	O ₃	0,030	5,00

A deposição por camada atômica destas amostras foi realizada no trabalho de pós-doutorado do professor Sukarno Olavo Ferreira realizado no LNLS no ano de 2011.

3.2 Medidas de Refletividade

As medidas de refletividade de raios-x das amostras produzidas foram realizadas na linha de difração de raios-x XRD2 do LNLS, em Campinas. A figura 3.3 mostra uma foto da cabine experimental.

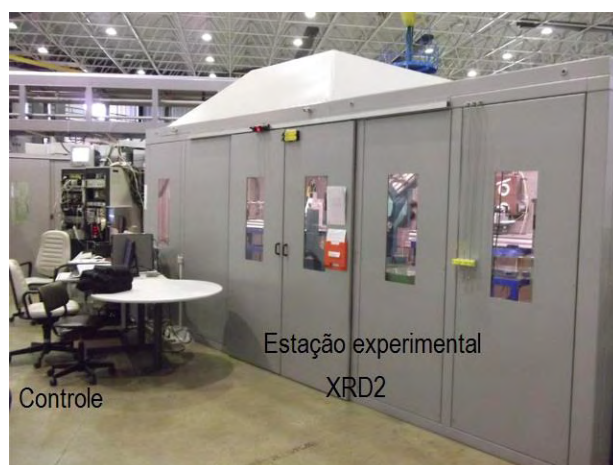


Figura 3.3: Foto da cabine XRD2 no LNLS em Campinas.



Figura 3.4: Uma linha de luz é constituída por uma ótica de raios-x, uma estação experimental onde se colocam as amostras e um controle para calibrar e operar o sistema.

A constituição geral de uma linha de luz é mostrada na figura 3.4. Esta é formada por uma ótica de raios-x, uma estação experimental e um sistema de controle. A ótica da linha XRD2 é composta por um espelho focalizador, um monocromador de Si, que permite a seleção do comprimento de onda a ser utilizado, e um conjunto de fendas e filtros que controlam o tamanho e a intensidade do feixe que incide na amostra. A energia utilizada nas medidas foi de 8000 eV o que equivale a um comprimento de onda de 1,54696 Å. A figura 3.5 mostra o espelho e o monocromador da linha XRD2.

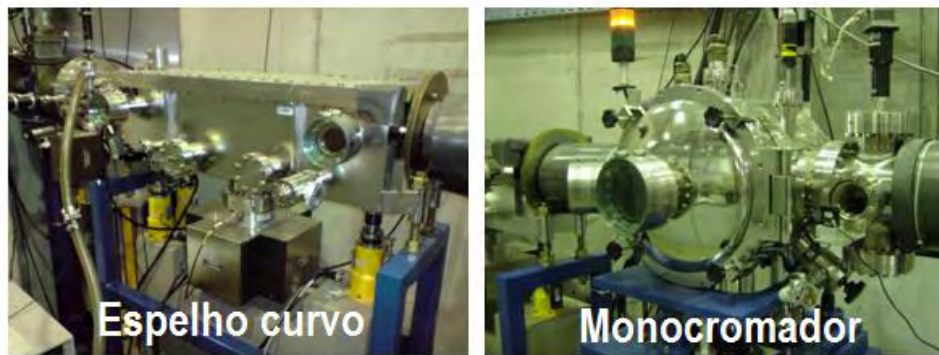


Figura 3.5: Espelho curvo de Si que focaliza radiação do sincrotron e o monocromador usado para selecionar a energia do feixe.

A figura 3.6 apresenta uma vista geral do interior da cabine experimental, mostrando o goniômetro, o tubo de vácuo que conduz o feixe incidente, o porta amostra e o braço que sustenta o detector.

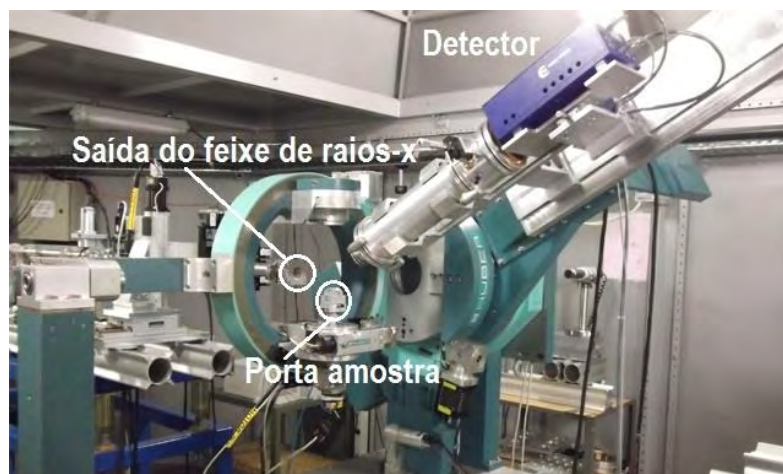


Figura 3.6: Foto do goniômetro no interior da estação experimental.

O detector utilizado nas medidas de refletividade é um Avalanche Photodiode Detector (APD), mostrado na figura 3.7, o qual possui uma faixa de detecção extensa sendo um dos mais adequados para medidas de refletividade de raios-x, cuja intensidade, geralmente, varia até 8 ordens de magnitude.

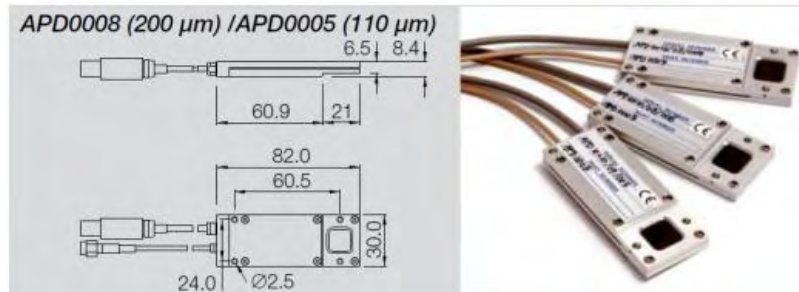


Figura 3.7: Esquema de um detector Avalanche Photodiode Detector. À esquerda, as dimensões do APD e à direita, a foto do dispositivo.

A medida de refletividade é feita através de uma varredura θ - 2θ , na qual o ângulo de detecção, entre a radiação incidente e o detector, é sempre o dobro do ângulo de incidência (entre o feixe incidente e a superfície da amostra), satisfazendo a condição de refletividade especular. Nas medidas realizadas o ângulo 2θ foi variado entre 0.2° e 8° .

Antes da medida, deve ser feito um alinhamento cuidadoso da amostra em relação ao feixe, de forma que quando os ângulos de incidência e detecção são iguais à zero, a superfície da amostra é perfeitamente paralela ao feixe e a amostra cobre exatamente metade do feixe (figura 3.8).

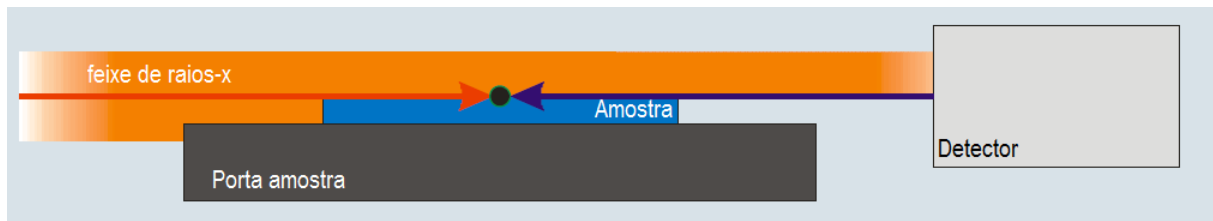


Figura 3.8: Esquema do alinhamento do feixe de raios-x em relação à amostra.

3.3 Análise das medidas de refletividade

Os resultados das medidas de refletividade foram analisados através de softwares de uso livre que utilizam a teoria descrita na secção 2.2 para simular a intensidade da radiação refletida. Cada um dos softwares utilizados permite a escolha do modelo para a amostra (camada simples ou multicamada).

Os programas utilizados nas simulações foram o MOTOFIT, um pacote de simulação de refletividade [21] que usa a plataforma IGOR Pro e softwares alternativos desenvolvidos por di Pauli *et al* utilizando o software MATHEMATICA.

Dois modelos distintos foram adotados para que as curvas teóricas fossem calculadas. A figura 3.9 exemplifica os dois modelos. No modelo de camada simples a amostra é considerada como sendo formada por uma camada homogênea de TiO_2 dopada com concentrações diferentes de Al_2O_3 . No modelo de multicamadas, a amostra é formada por camadas alternadas de TiO_2 e Al_2O_3 , repetidas N vezes, como mostra a figura 3.9. Nos dois casos, considerou-se a presença de uma fina camada de SiO_2 sobre o substrato de Si.

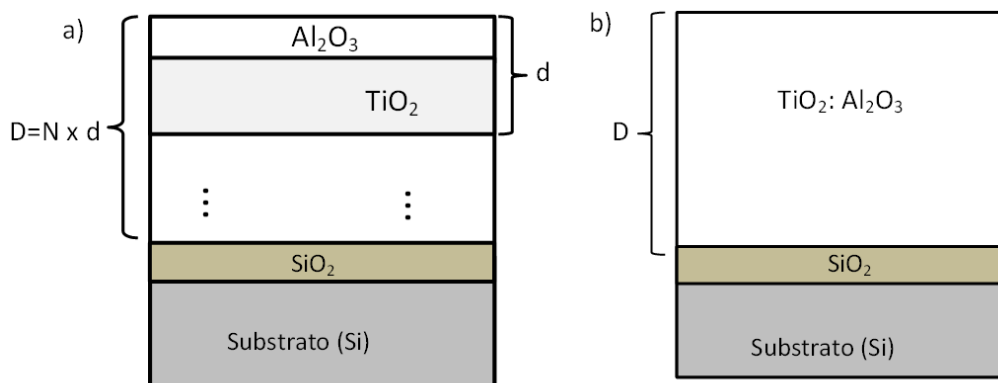


Figura 3.9: Exemplos de amostras multicamadas e camada simples. Em a) duas camadas, uma de Al_2O_3 e outra de TiO_2 de espessuras distintas, são repetidas N vezes e em b) uma camada de TiO_2 é dopada com Al_2O_3 . Nos dois casos existe uma fina camada de óxido sobre o substrato de Si.

3.3.1 MOTOFIT

Essa ferramenta foi desenvolvida pela Organização de Ciência e Tecnologia Nuclear Australiana (ANSTO) para rodar no software IGOR Pro. Os arquivos de instalação, a descrição e as instruções de operação do MOTOFIT estão disponíveis no site: http://motofit.sourceforge.net/wiki/index.php/Main_Page.

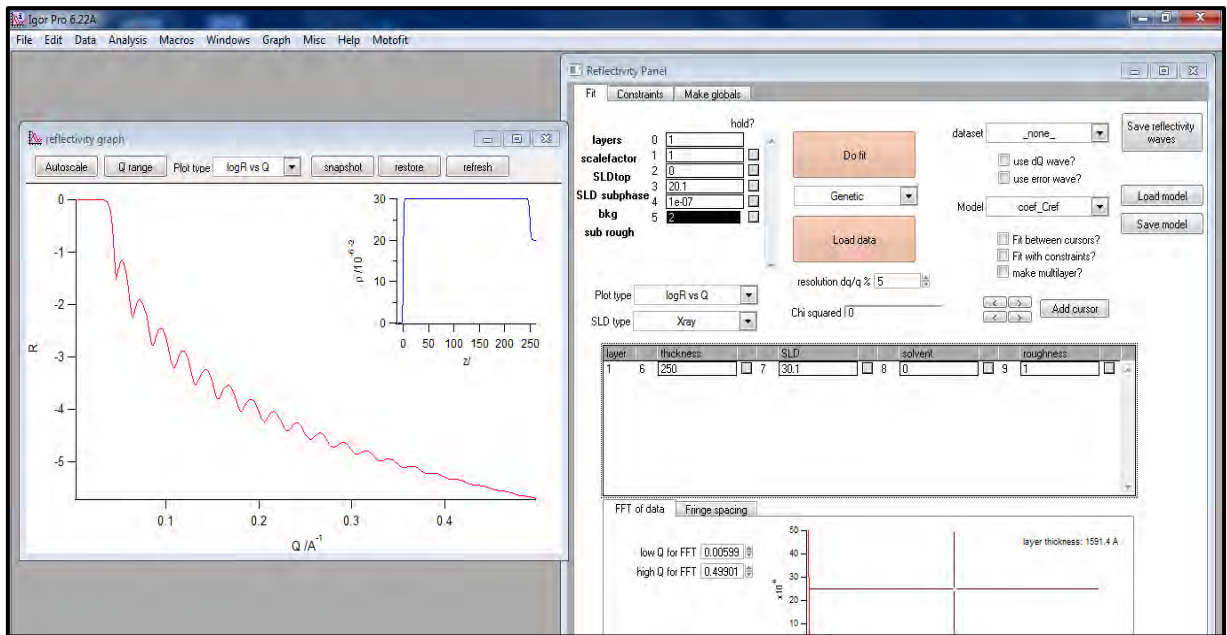


Figura 3.10: Interface do IGOR pro já com o pacote MOTOFIT gerando uma curva de refletividade teórica, sem dados experimentais.

O pacote MOTOFIT [21] utiliza o formalismo de Abeles (secção 2.2.4) [19] [20] para calcular curvas teóricas de refletividade de raios-x como função do vetor transferência de momento perpendicular ($Q_z = 4\pi/\lambda \text{sen}\theta$), as quais são em muito semelhantes às geradas pelo método de recursão de Parrat (figura 3.10).

Modelo de camada simples

O MOTOFIT supõe a amostra composta por m camadas com espessura d_m , densidade de comprimento de espalhamento (SLD) ρ_m e rugosidade $\sigma_{m,m+1}$ isso entre uma subfase (substrato) e uma sobrefase (ar) (figura 3.11).

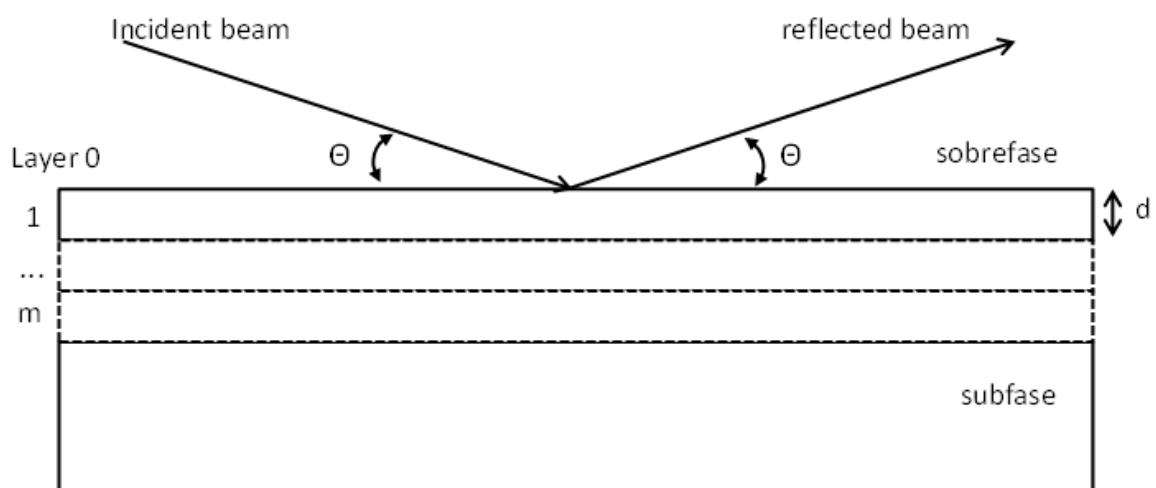


Figura 3.11: Modelo das camadas do MOTOFIT.

Escrevendo o vetor transferência de momento com base nas densidades de comprimento de espalhamento e utilizando a matriz de Abele obtém-se a amplitude de

refletividade constituída pelo coeficiente de Fresnel juntamente com uma função erro determinada por Nevot e Croce [12] [16] entre as camadas.

A figura 3.12 mostra o painel de refletividade do MOTOFIT na aba fit. Esta aba apresenta uma série de campos que representam os valores dos parâmetros que serão usados no cálculo da curva teórica. Nessa janela dados como o número de camadas (layers), SLD, rugosidade e espessura (Thickness) de cada uma das camadas podem ser especificados. O programa compara o valor calculado com os dados experimentais e utilizando um algoritmo varia os parâmetros até que a curva teórica se ajuste à curva experimental. Os algoritmos de ajuste podem ser selecionados e são: Genetic, Levenberg-Marquardt, ambos e Genetic+MC_Analysis.

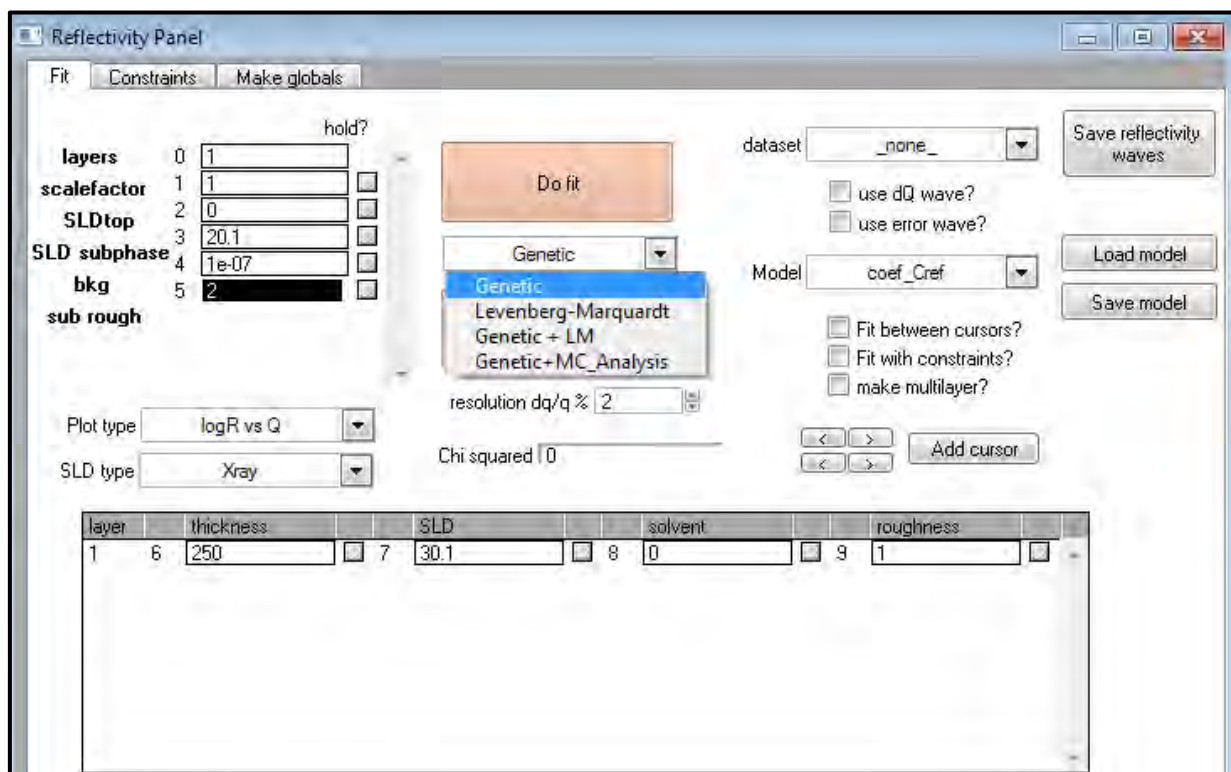


Figura 3.12: Painel principal do motofit.

Além da aba fit, no painel de refletividade há uma janela onde é possível definir quais os parâmetros serão variados e a faixa de variação de cada um. É possível também ajustar várias curvas ao mesmo tempo, mantendo fixos alguns parâmetros para todas (make globals- global fit). Nessa opção as amostras precisam ter a mesma estrutura. A figura 3.13 mostra a aba do global fit para 05 amostras distintas.

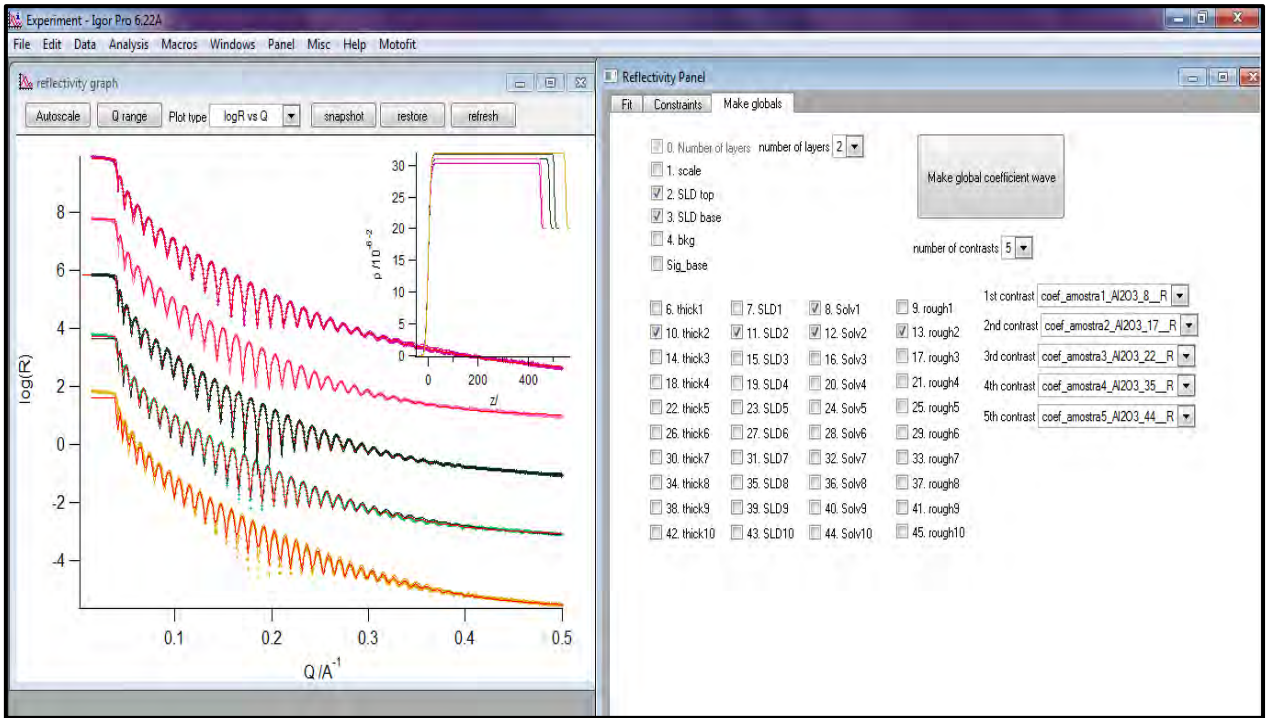


Figura 3.13: Global fit de 5 curvas de dados experimentais distintos.

Caso o interesse seja ajustar curvas de amostras multicamadas, deve-se selecionar a opção multicamadas acionando assim uma janela com campos destinados a designar a posição e a quantidade de camadas repetidas, o número de repetições, espessura, rugosidade e SLD das camadas (figura 3.14).

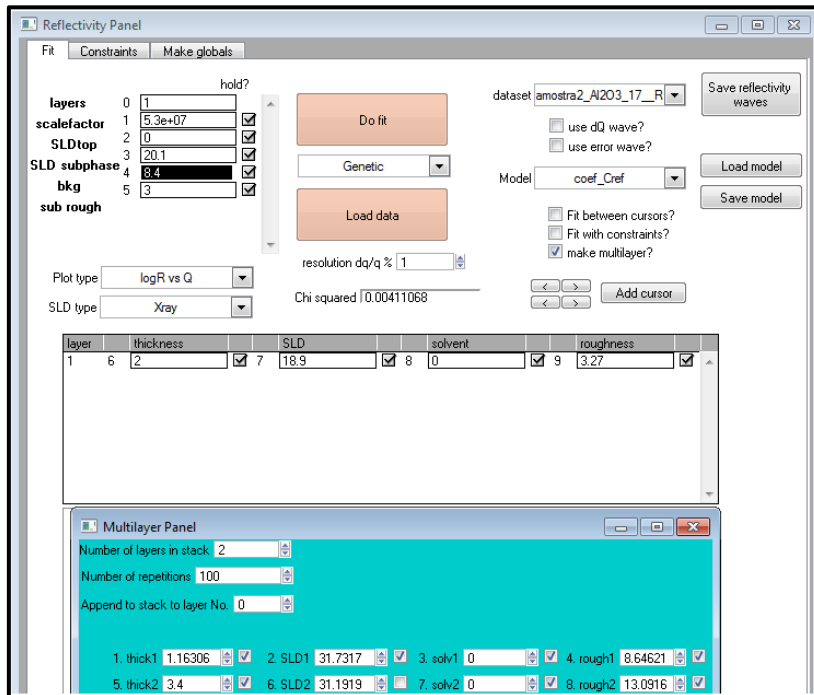


Figura 3.14: Painel de multicamadas.

3.3.2 Softwares alternativos

Utilizando a plataforma MATHEMATICA, di Pauli *et al* [22] desenvolveram algoritmos que simulam curvas de refletividade de raios-x tanto de camadas simples como de multicamadas, baseados na aproximação cinemática e no método de recursão de Parrat. Neste caso, o software não faz um ajuste das curvas teóricas aos dados experimentais. É necessário variar manualmente cada um dos parâmetros até que as duas curvas, visualmente, se sobreponham.

3.3.2.1 Aproximação cinemática

O software com base no modelo cinemático (secção 2.2.4) foi desenvolvido de maneira que a densidade eletrônica, a rugosidade, a espessura de cada camada precisam ser informadas juntamente com a faixa de variação de cada uma delas para, assim, a curva teórica de uma camada simples ser calculada.

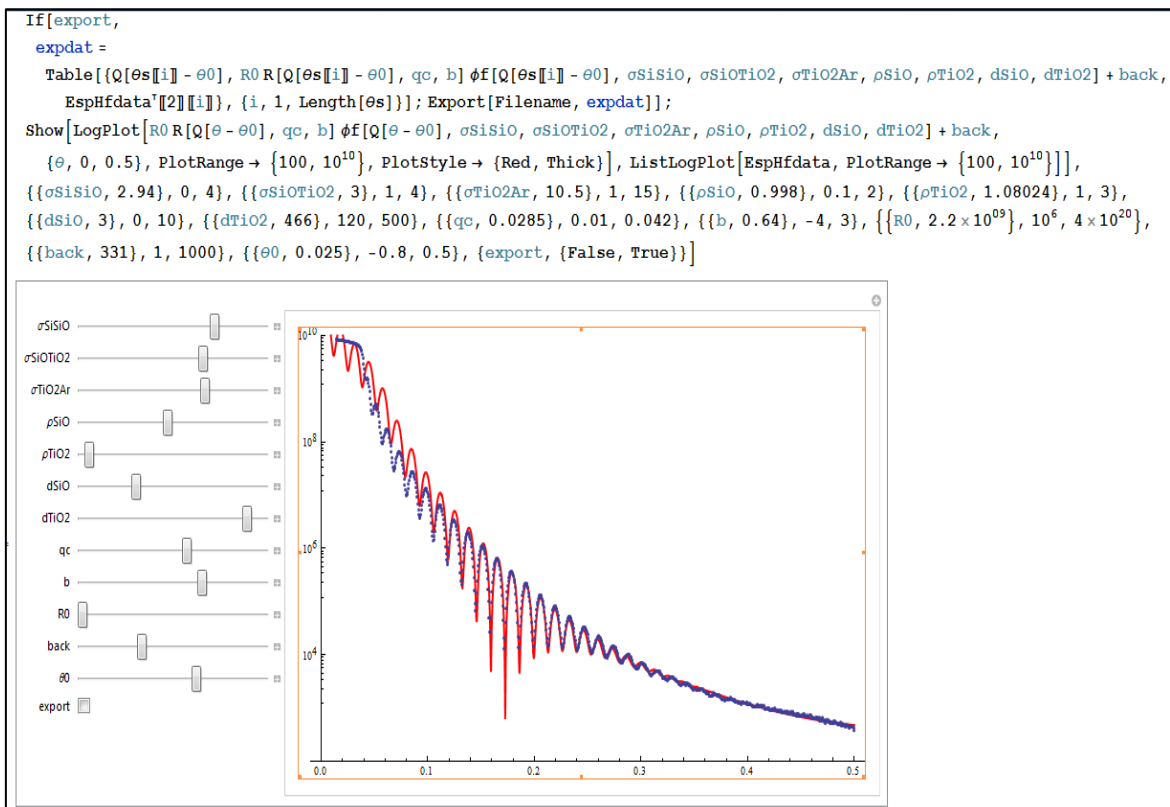


Figura 3.15: Janela do algoritmo que utiliza a aproximação cinemática para o cálculo da refletividade. Pode-se observar os parâmetros que serão utilizados no cálculo.

A figura 3.15 mostra a interface do código desenvolvido com um exemplo do cálculo realizado para uma amostra bicamada de Al_2O_3 sobre SiO_2 dispostos entre o ar e um substrato de Si.

No caso de um sistema onde se tem uma amostra multicamadas, o número de camadas repetidas deve ser informado no programa juntamente com o número de repetições, além dos dados já informados para o caso de camadas simples (densidade eletrônica, espessura, rugosidade).

3.3.2.2 Método de recursão de Parrat

No caso do algoritmo que utiliza o método de recursão de Parrat as exigências para que as curvas teóricas sejam calculadas para uma amostra com camadas simples são: o comprimento de onda no qual a medida foi realizada, o número de camadas, o coeficiente de reflexão (δ) e absorção (β), a espessura e a rugosidade de cada camada.

A figura 3.16 mostra a interface do algoritmo com uma curva teórica. Trata-se de uma monocamada de Al_2O_3 sobre uma fina camada de dióxido de silício entre o ar e um substrato de Si (100).

Se o interesse é calcular curvas teóricas de amostras multicamadas, deve-se informar a quantidade total de camadas e não somente as camadas repetidas, os coeficientes de reflexão e absorção, a espessura de cada um dos compostos das camadas repetidas e a rugosidade entre as camadas.

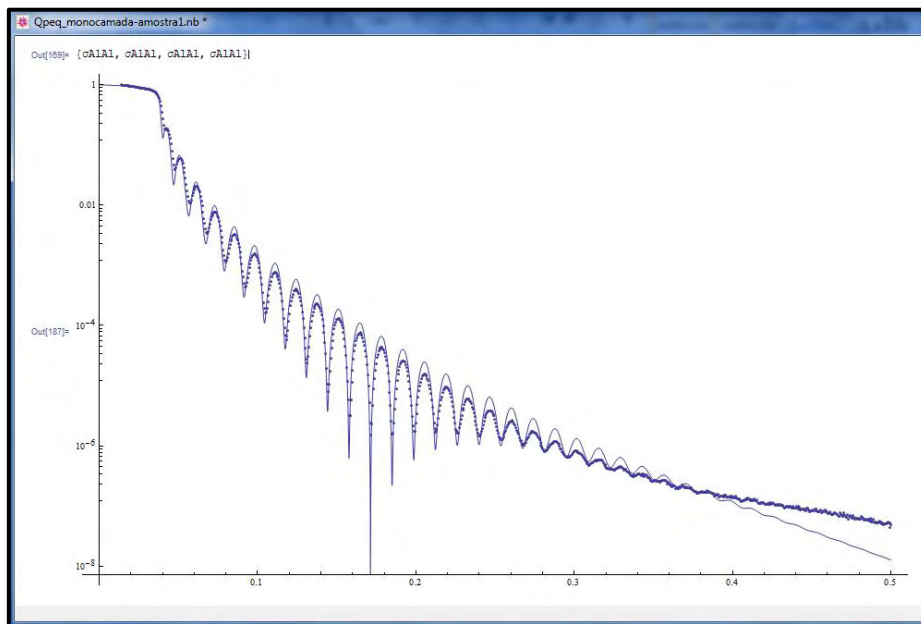


Figura 3.16: Fit realizado em uma amostra bicamada com o software desenvolvido por Muriel di Pauli et al, reproduzindo os resultados obtidos por meio do Parrat32. Os pontos correspondem aos dados experimentais enquanto que a linha contínua é o resultado da curva teórica.

Os algoritmos dos softwares alternativos acima descritos estão nos anexos deste trabalho.

3.4 Correção dos dados experimentais

Devido à espessura do feixe incidente e da dimensão da amostra, principalmente para pequenos valores do ângulo de incidência, há uma perda significativa da intensidade. Isso por que uma parte do feixe passa sobre a amostra, não interagindo com a mesma. Portanto, uma correção nos dados da intensidade precisa ser realizada.

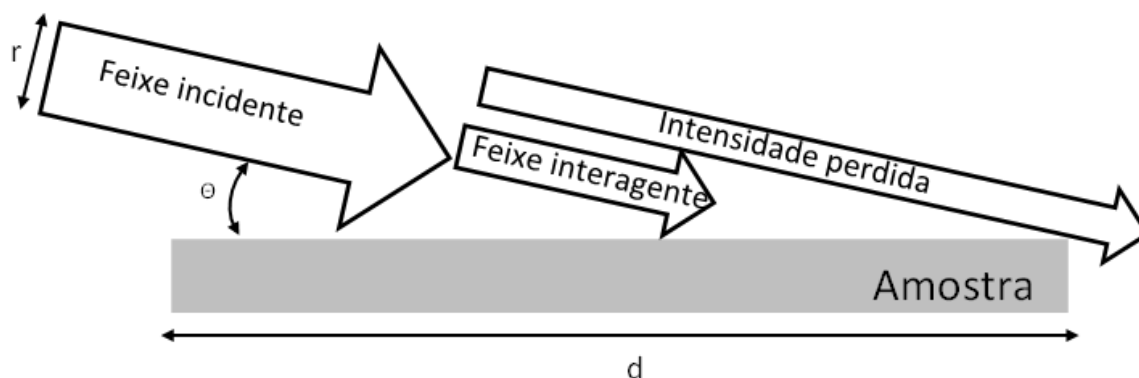


Figura 3.17: Interação de um feixe com diâmetro r não unitário com uma amostra de tamanho d .

A figura 3.17 mostra um feixe de largura r incidindo com um ângulo pequeno (θ) sobre uma amostra de tamanho d , percebe-se uma quantidade do feixe que se perde e outra que interage com a amostra. Aumentando o ângulo de incidência, menor é a perda de intensidade, até que para um ângulo θ_m , todo o feixe incide sobre a amostra (figura 3.18).

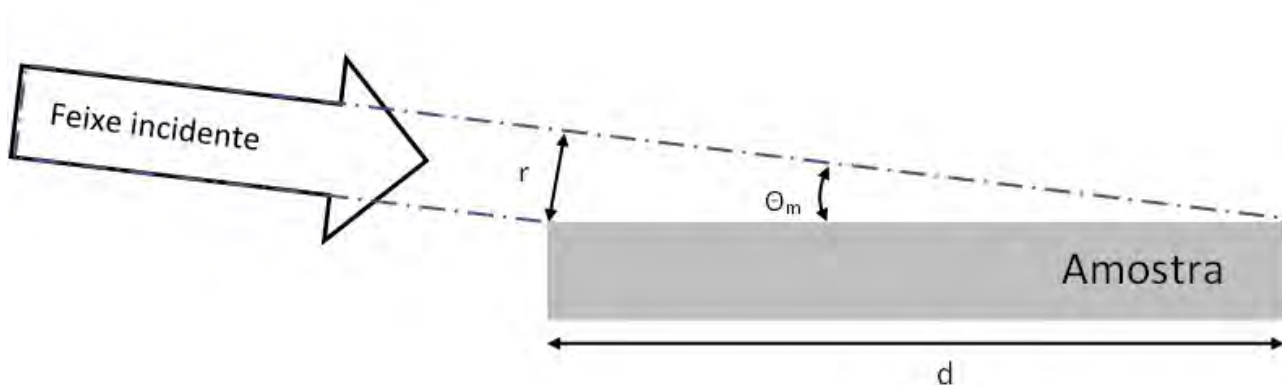


Figura 3.18: Ângulo mínimo (θ_m) para que o feixe de raios-x interaja totalmente com a amostra.

Assim, os dados para $\theta < \theta_m$ serão corrigidos de acordo com a equação 3.1.

$$I_T = I_R \frac{\sin \theta_m}{\sin \theta} \quad (3.1)$$

onde I_T é a intensidade total, I_R é a intensidade da medida de refletividade de raios-x, θ_m é o ângulo mínimo para que a interação do feixe seja total e θ é um ângulo qualquer menor que θ_m .

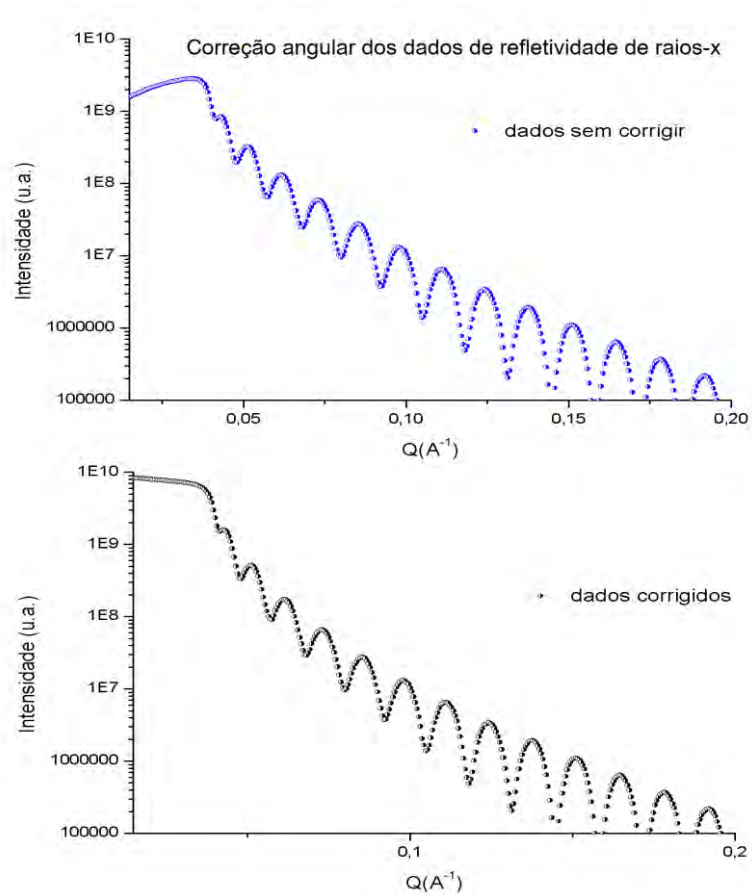


Figura 3.19: Exemplo de dados de refletividade de raios-x sem correção e com correção para uma amostra multicamadas.

A figura 3.19 mostra um exemplo de dados de refletividade sem ajuste e com o ajuste descrito pela equação (3.5). Observe que o ideal é transformar os primeiros valores da intensidade em uma reta, pois estamos no domínio da reflexão externa total.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Os resultados das medidas de refletividade para as primeiras 05 amostras descritas na secção 2.1, multicamadas de $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ estão mostrados na figura 4.1.

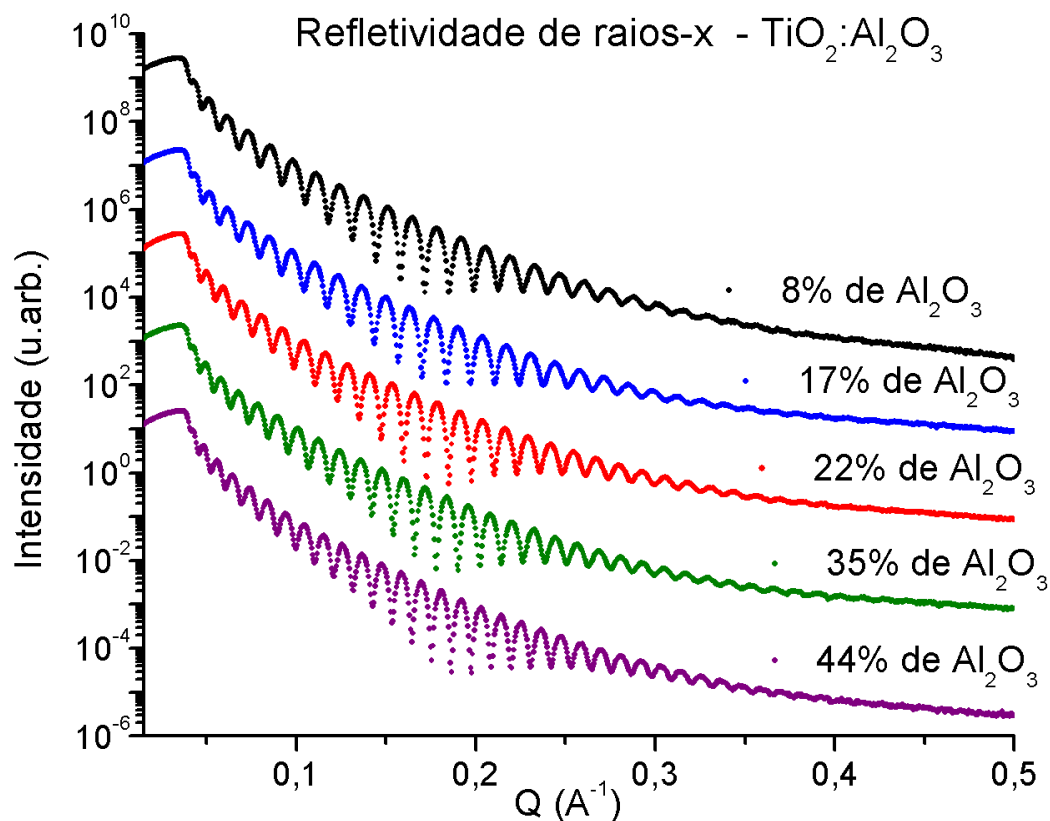


Figura 4.1: Dados experimentais de refletividade de raios x das 05 amostras de $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$.

Todas as 05 curvas dispostas no gráfico da figura 4.1 possuem ângulos críticos ($\sim 0,037 \text{ \AA}^{-1}$) e oscilações com o período semelhante ($\sim \frac{2\pi}{500} \left(\frac{1}{\text{\AA}}\right)$). Indicando que os valores das espessuras totais e os índices de refração das camadas são próximos.

Além das 05 amostras da figura 4.1, o mesmo processo de caracterização foi realizado para as 09 amostras de $\text{TiO}_2:\text{NiO}$ também descritas na secção 2.1. Comparando as duas figuras (4.1 e 4.2) percebe-se que os conjuntos de gráficos são bem distintos, com as oscilações das curvas da figura 4.1 perdurando por mais tempo e com a figura 4.2 apresentando possivelmente um padrão de batimento, ou seja, está ocorrendo uma superposição das oscilações geradas pela reflexão entre a primeira e a última camada e a reflexão entre os pares repetidos de camadas. Nesse caso esse efeito é mais visível devido à espessura considerável da bicamada repetida.

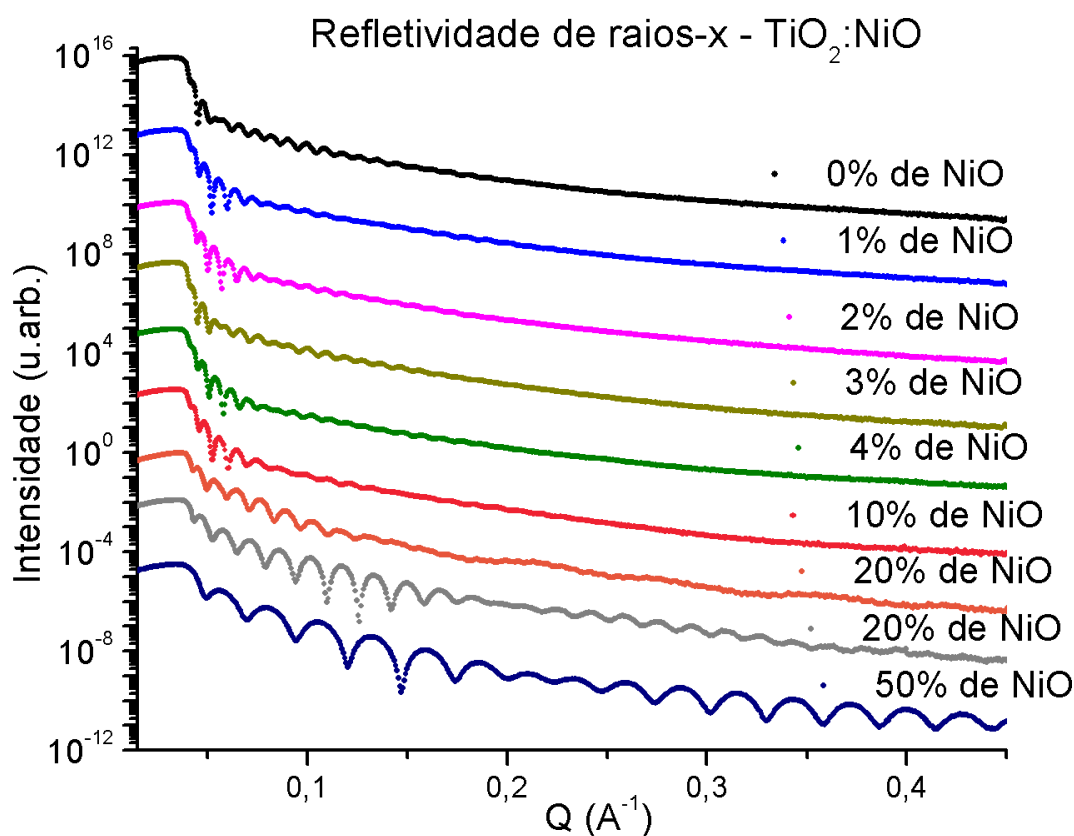


Figura 4.2: Dados de refletividade de raios-x das 09 amostras de $\text{TiO}_2:\text{NiO}$.

As primeiras 06 curvas da figura 4.2 possuem tanto o ângulo crítico ($\sim 0,036 \text{ \AA}^{-1}$) quanto o período das oscilações ($\sim \frac{2\pi}{600} \left(\frac{1}{\text{\AA}}\right)$) similares. Porém as 03 últimas amostras apresentam curvas com oscilações muito distintas das primeiras e entre si, tanto o período ($\sim \frac{2\pi}{400} e \frac{2\pi}{300} \left(\frac{1}{\text{\AA}}\right)$) quanto o ângulo crítico ($\sim 0,038$ e $0,042 \text{ \AA}^{-1}$) variam consideravelmente. Pelas oscilações, pode-se concluir que a espessura das 03 últimas amostras é decrescente, sendo a amostra 2.8 a de menor espessura.

É importante ressaltar que as amostras da figura 4.2 foram depositadas com ciclos que resultariam em espessuras totais semelhantes. Entretanto as medidas indicam que possivelmente a taxa dos precursores por ciclo se alterou, ou mesmo que uma degradação da amostra por exposição ao meio possa ter ocorrido. Portanto, a relação entre as amostras não é mais confiável, já que o vínculo do crescimento por ciclo constante não é mais válido. Devido a perda de controle sobre estas amostras, o ajuste através dos modelos teóricos será feito apenas para as amostras de $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$.

De posse dos dados de refletividade as correções para os ângulos pequenos foram realizadas. Para isso considerou-se a largura da amostra como sendo 10mm, o diâmetro do feixe 0,2 mm fornecendo um ângulo mínimo (θ_m) de $0,572^\circ$. Mas nem todas as amostras possuem as mesmas dimensões, por isso um ângulo adequado para uma nem sempre é o mesmo da outra.

A figura 4.3 mostra os dados experimentais da amostra 1.4 juntamente com 03 correções dos dados realizados com base na equação (3.5). Esses ajustes foram feitos para $2\theta_m$ sendo $1,144^\circ$, $0,600^\circ$, $0,550^\circ$ buscando transformar os valores iniciais do gráfico ($q < 0,036$) em uma linha reta. No estudo que será desenvolvido a seguir considerou-se somente a correção realizada com $2\theta_m = 1,144^\circ$.

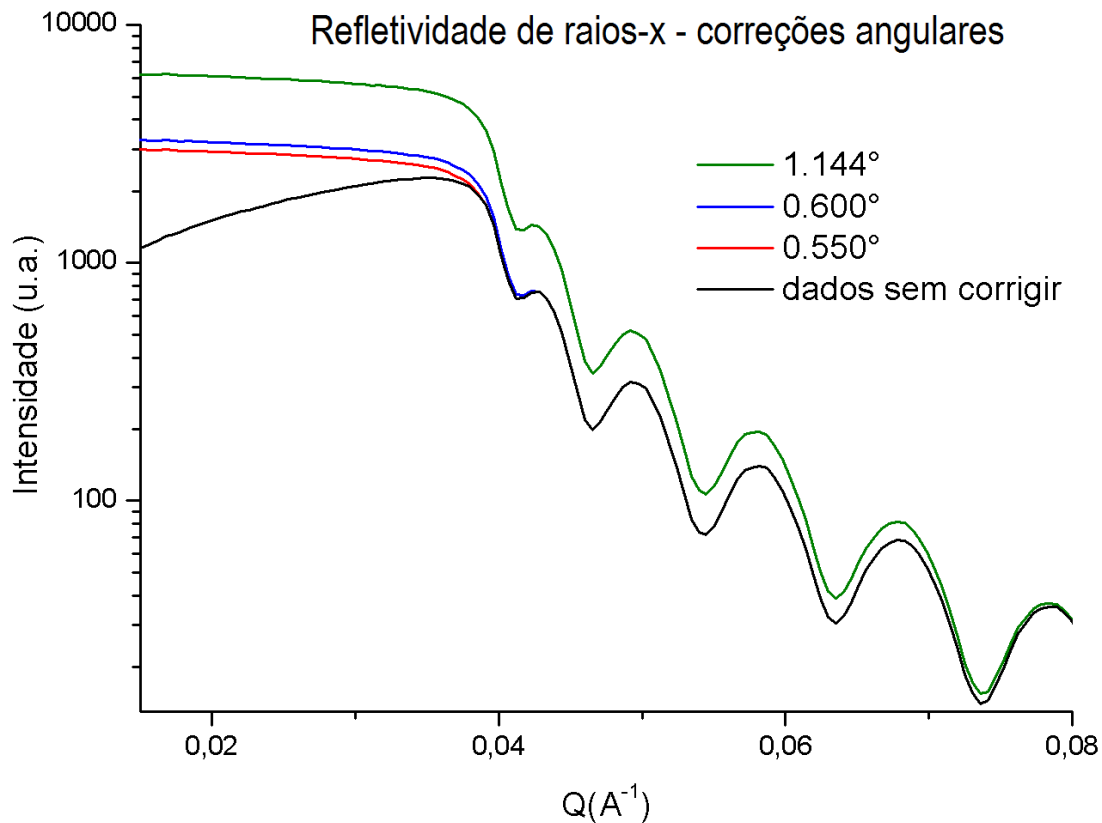


Figura 4.3: Dados da amostra 1.4 juntamente com algumas correções para primeiros ângulos realizadas sobre os mesmos, onde os $2\theta_m$ são mostrados na legenda.

Com os dados experimentais corrigidos, pode-se utilizar o MOTOFIT e os softwares alternativos para calcular curvas teóricas capazes de se ajustarem as curvas de refletividade experimentais e assim, obter características das amostras.

4.1 O modelo de camadas simples

Primeiramente serão estudados os ajustes calculados supondo que as amostras são constituídas de uma camada de TiO_2 dopada com Al_2O_3 depositada sobre uma camada fina de SiO_2 ambas sobre um substrato de Si. O SiO_2 é o óxido nativo que se forma espontaneamente sobre o silício e não pode ser evitado. No cálculo das curvas teóricas a rugosidade do substrato de Si foi mantida fixa com o valor de 3Å e também a espessura da fina camada de SiO_2 com 4Å .

4.1.1 MOTOFIT

A seguir, a amostra 1.3 será utilizada como exemplo para mostrar o efeito de cada um dos parâmetros na curva de refletividade calculada utilizando o MOTOFIT.

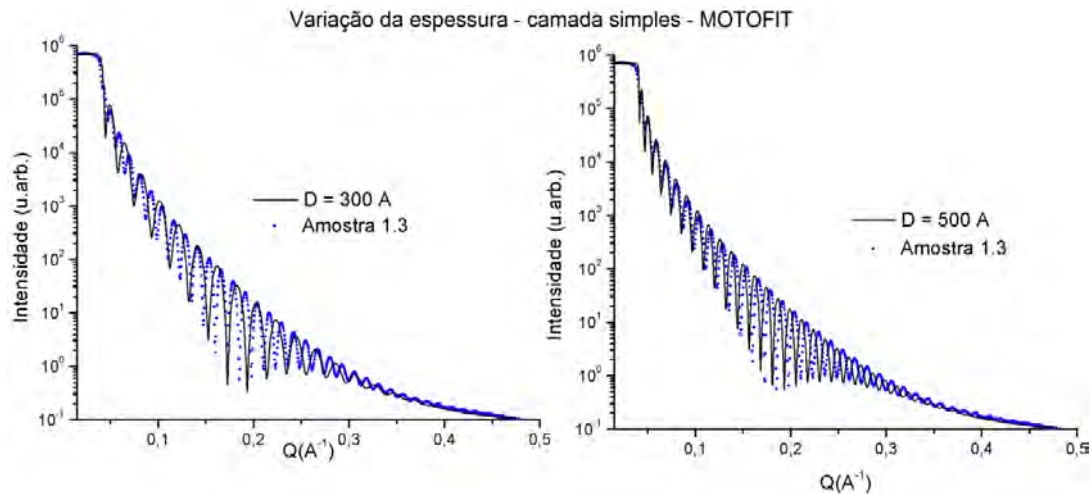


Figura 4.4: Dados experimentais da amostra 1.3 (pontos em azul) juntamente com as curvas teóricas para o sistema de camada simples (curva contínua em preto) calculadas para espessuras menor (300 Å) e maior (500 Å) do que a dos dados (486 Å).

No gráfico da esquerda na figura 4.4 (300 Å) as oscilações da curva teórica são mais espaçadas $\left(\frac{2\pi}{300} \left(\frac{1}{\text{Å}}\right)\right)$ do que as dos dados experimentais $\left(\frac{2\pi}{486} \left(\frac{1}{\text{Å}}\right)\right)$, ou seja, o período da curva teórica é maior do que o dos dados de refletividade. Já no gráfico da direita (500 Å) o oposto ocorre. Logo, quando se tem um período muito grande em relação ao desejado deve-se aumentar a espessura e vice versa, resultando em uma relação inversa como era de se esperar pela equação (2.31).

Adotando a espessura ideal (~486 Å) a figura 4.5 mostra o efeito da variação da rugosidade.

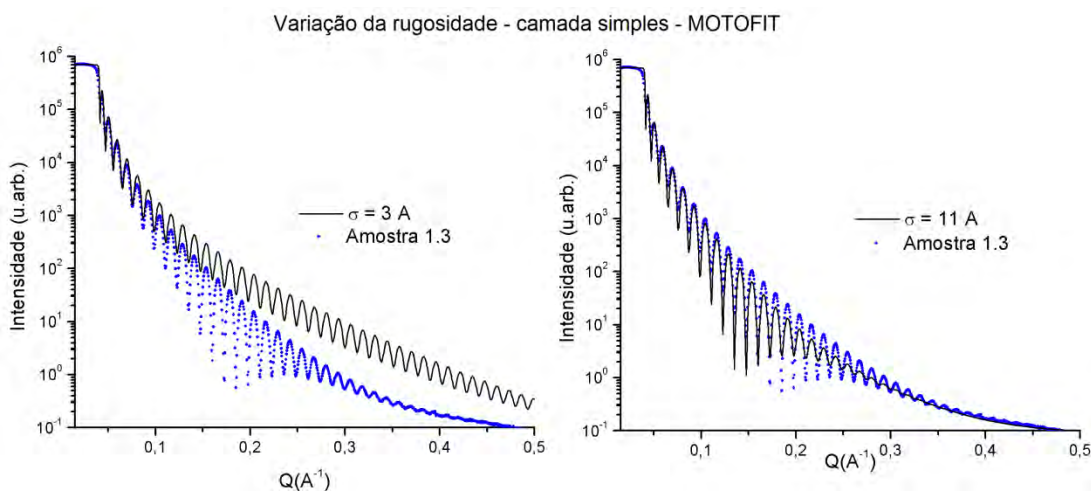


Figura 4.5: Os dados experimentais da amostra 1.3 (pontos em azul) juntamente com a curva teórica para o sistema de camadas simples (curva em preto) para valores menores (3Å) e maiores (11Å) que o valor da rugosidade da camada (8,67Å).

Quando a rugosidade da camada é muito pequena o comportamento da curva é oscilar indefinidamente (figura 4.5). Porém quando a rugosidade aumenta a curva cai e as oscilações cessam mais rapidamente. Isso era de se esperar já que quanto mais rugoso é o filme maior a reflexão difusa.

Por fim, mantendo a espessura ($\sim 486 \text{ \AA}$) e a rugosidade ($\sim 8,67 \text{ \AA}$) constantes a figura 4.6 mostra o efeito da variação do SLD. Os gráficos menores representam um zoom para valores de $Q < 0,06$. Como esperado, o valor de SLD altera o valor do ângulo crítico, mas também a queda da curva sofre a sua influência.

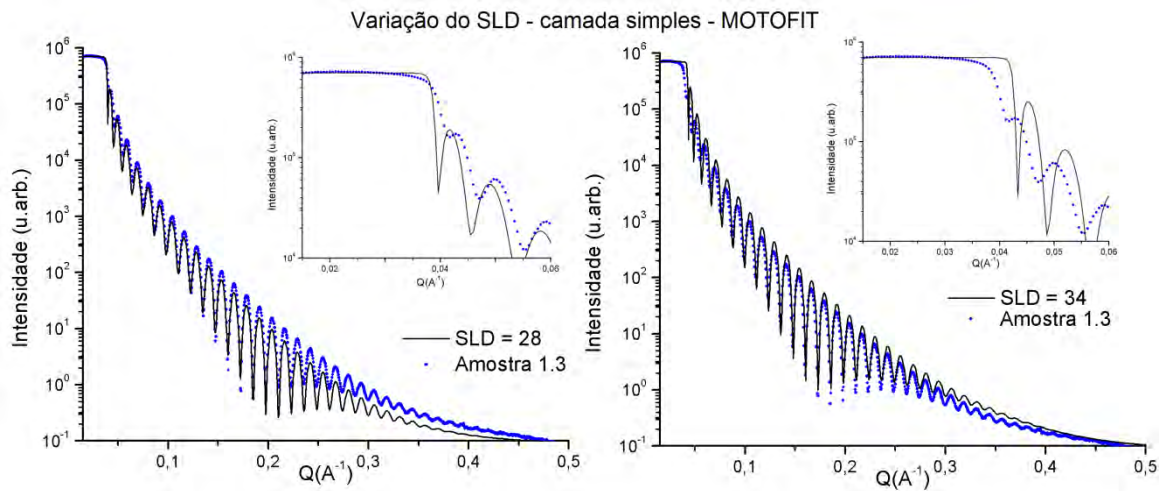


Figura 4.6: Mantendo todos os demais parâmetros constantes de um sistema de camadas simples o SLD da camada foi variado para menos (28) e para mais (34) do que o valor ideal.

Curvas ajustadas – MOTOFIT

A figura 4.7 mostra os dados de refletividade das 05 amostras de $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (pontos) juntamente com as curvas teóricas (curvas contínuas).

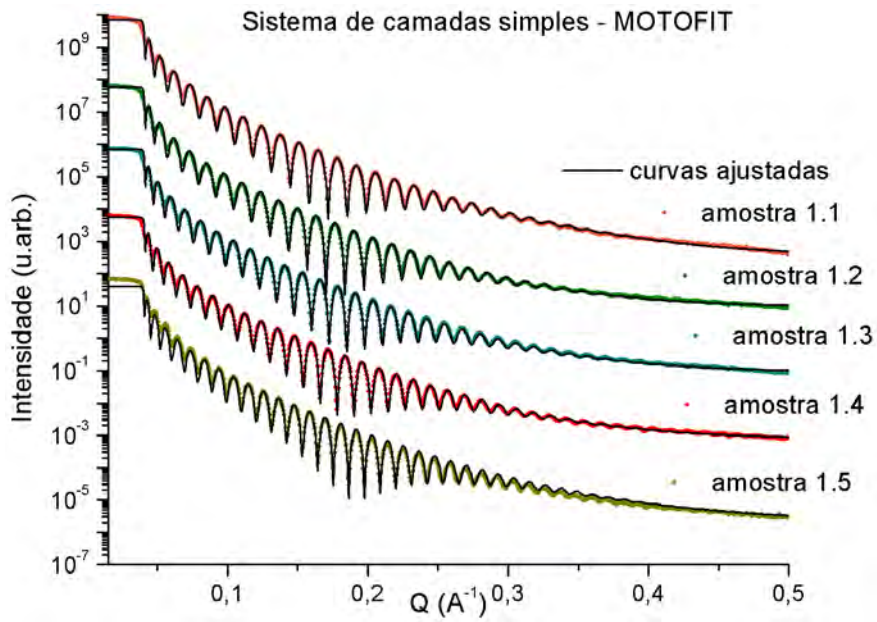


Figura 4.7: Gráficos de refletividade de raios-x para o sistema de camadas simples onde os pontos são os dados experimentais e as curvas cheias os valores teóricos.

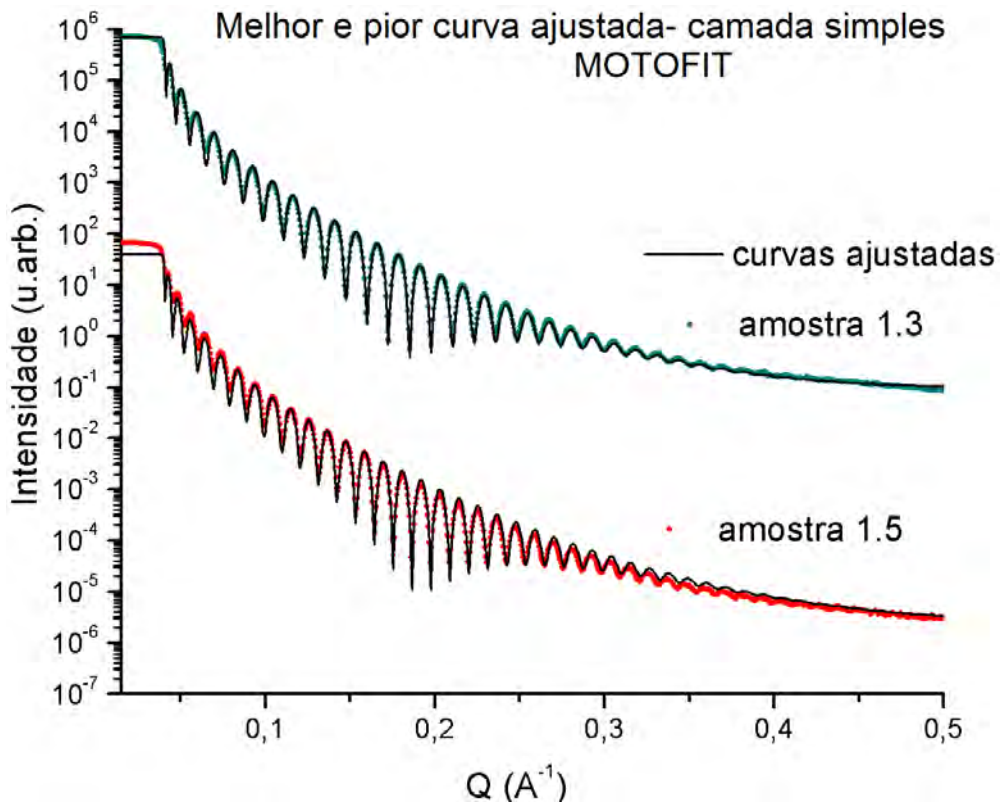


Figura 4.8: Dados experimentais e curvas teóricas para as amostras 1.3 e 1.5, para as quais foram obtidos o melhor e o pior ajuste usando o software MOTOFIT e o modelo de camada simples.

Na figura 4.8 foram selecionadas as amostras 1.3 e 1.5, para as quais foram obtidos o melhor e o pior ajuste utilizando o MOTOFIT com o modelo de camada simples.

4.1.2 Software que se baseia na aproximação cinemática

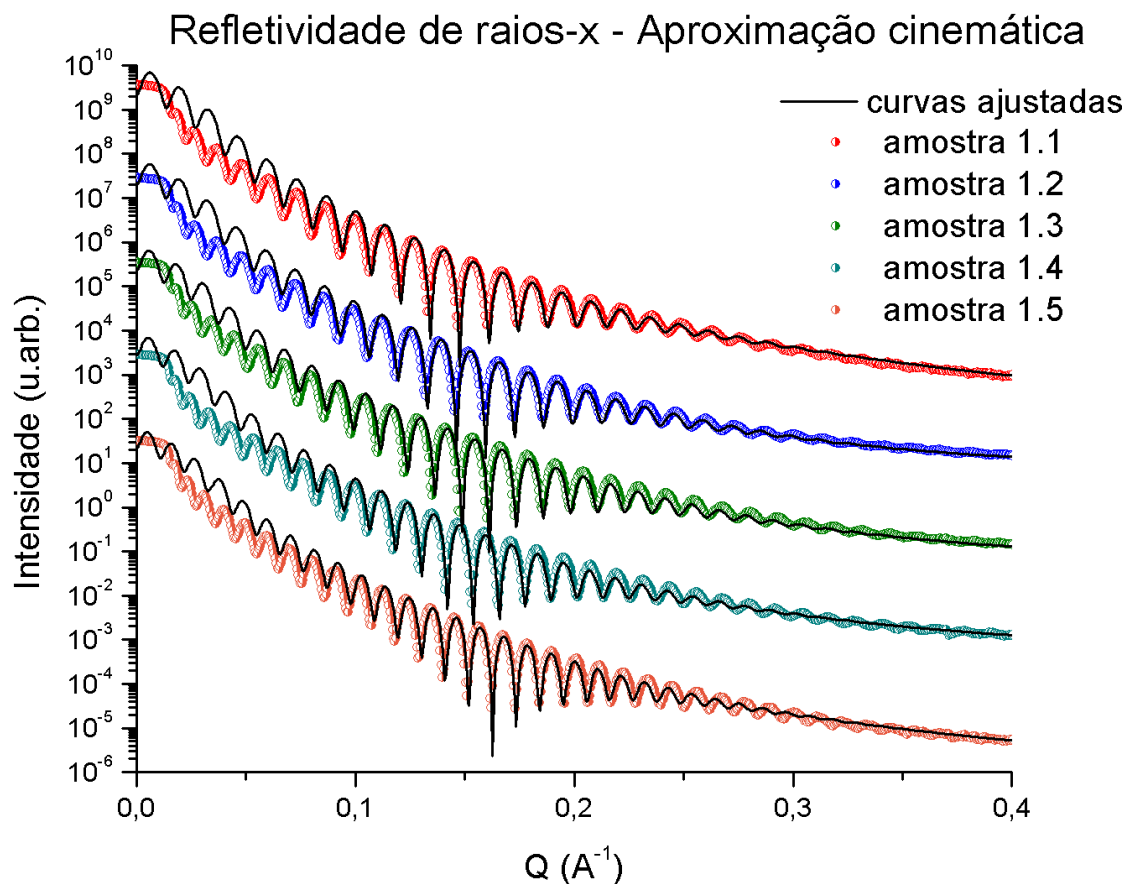


Figura 4.9: Dados de refletividade das amostras juntamente com os valores teóricos do sistema de monocamada do método de aproximação cinemática.

A figura 4.9 mostra os dados experimentais (pontos) e as curvas teóricas (curvas cheias pretas) do modelo de camada simples utilizando a aproximação cinemática. Observe que realmente não há precisão nos valores iniciais das curvas, portanto não se deve esperar parâmetros como o ângulo crítico e o índice de refração.

A aproximação cinemática permite a determinação precisa da rugosidade e da espessura da camada. A figura 4.10 mostra o melhor e o pior ajuste obtido pelo modelo de camada simples na aproximação cinemática.

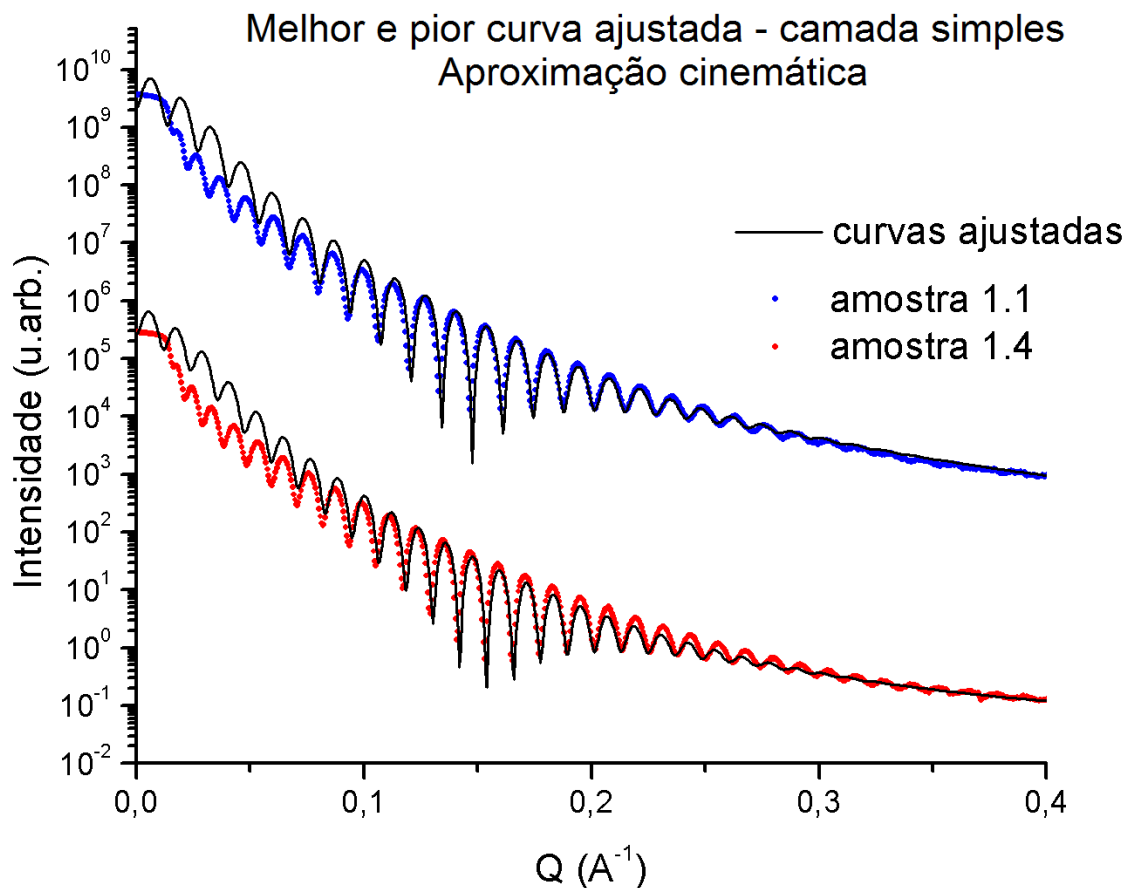


Figura 4.10: Dados experimentais e curvas teóricas para as amostras 1.1 e 1.4, para as quais foram obtidos o melhor e o pior ajuste baseado na aproximação cinemática e o modelo de camada simples.

4.1.3 Software que se baseia no modelo de recursão de Parrat

Nesse caso, como se viu na secção 2.2.4 parâmetros como o índice de reflexão (δ) e o índice de absorção (β) de cada composto são essenciais no cálculo dos valores teóricos. A amostra 1.3 novamente será tomada como exemplo para observar o efeito desses dois parâmetros.

O índice de reflexão influenciaria tanto no ângulo crítico quanto no decaimento da curva, como pode ser observado na figura 4.11.

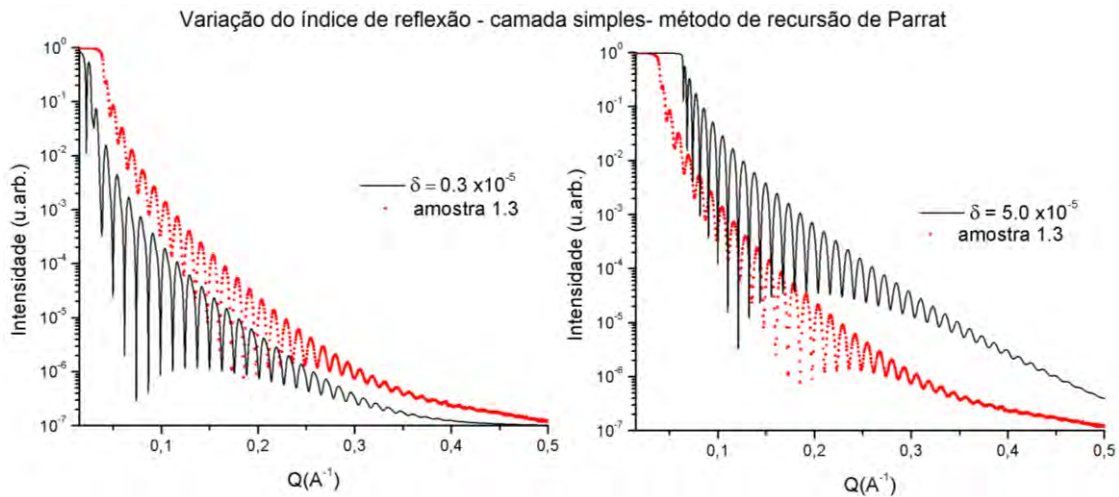


Figura 4.11: Influência do índice de reflexão na curva ajustada aos dados experimentais da amostra 1.3. Os valores de δ foram variados para mais, à direita, e para menos, à esquerda, e suas características estudadas.

O gráfico à esquerda na figura 4.12 mostra uma curva teórica calculada para β pequeno note que as amplitudes são grandes mesmo nas primeiras oscilações e, além disso, a curva na posição equivalente ao ângulo crítico decai abruptamente. Já no gráfico à direita, a curva teórica foi calculada para um β grande fazendo com que as oscilações perdessem intensidade e suavizando o degrau do ângulo crítico. Os gráficos menores mostram os mesmos dados em uma escala onde os valores iniciais estão focalizados.

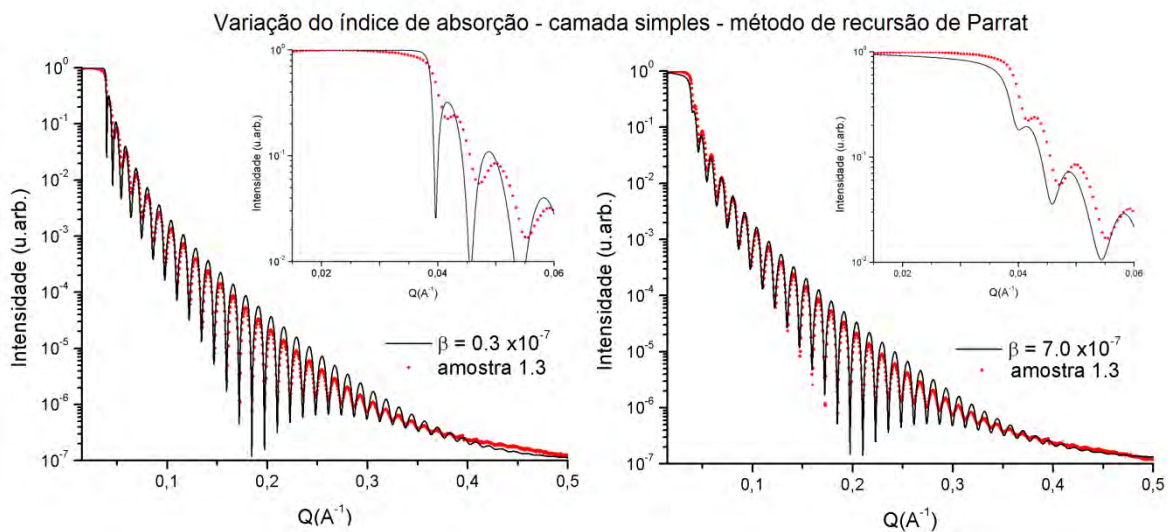


Figura 4.12: Influência do índice de absorção na curva ajustada aos dados experimentais da amostra 1.3. Os valores de β foram variados para mais, à direita, e para menos, à esquerda, e suas características estudadas.

Curvas ajustadas- modelo de recursão de Parrat

Na figura 4.13 os dados das amostras 1.1 e 1.5 juntamente com as curvas teóricas calculadas com base no modelo de recursão de Parrat são mostradas. Observe que os valores iniciais são muito bem reproduzidos com a consequente perda dessa precisão para valores maiores de intensidade. A curva teórica se desloca um pouco para cima dos dados, mostrando que os valores dos índices de absorção e refletividade estão incorretos, mas ao alterá-los também o valor do ângulo crítico se modifica, porém a preferência foi por manter o ângulo crítico mais preciso.

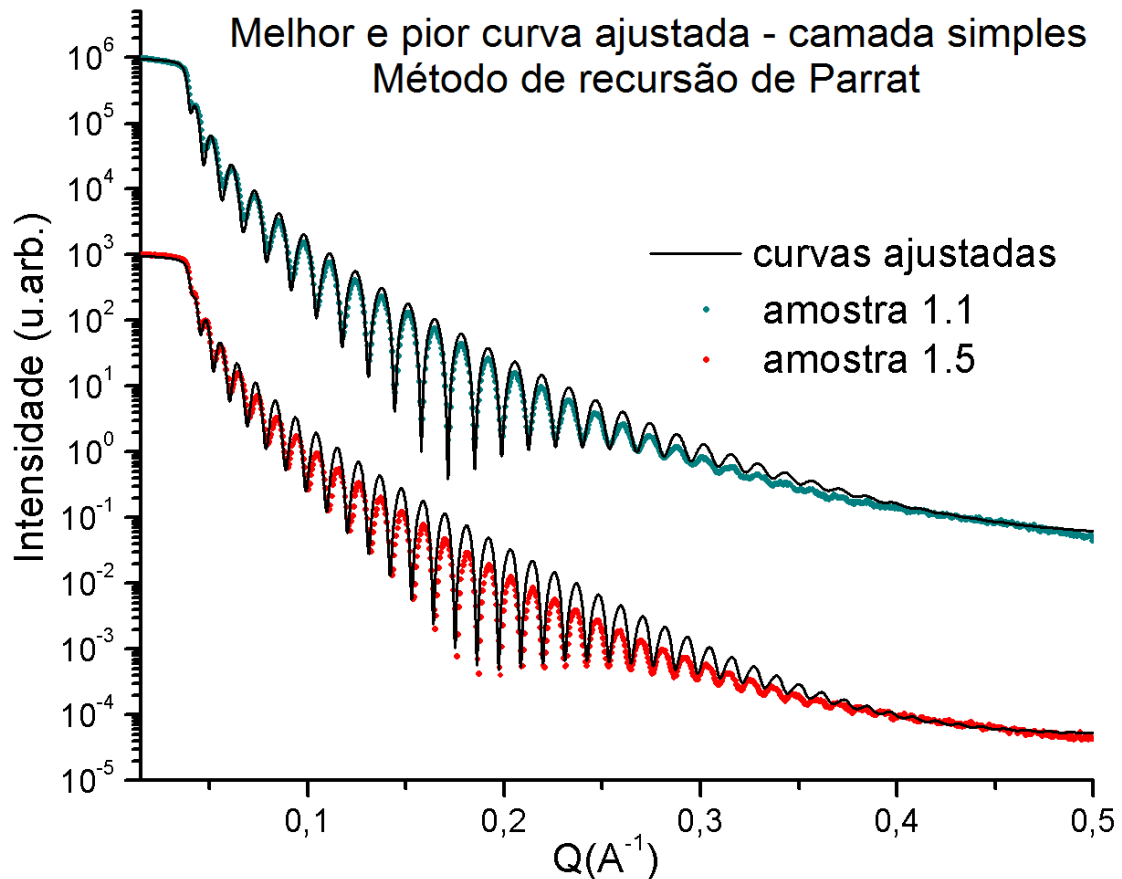


Figura 4.13: Dados experimentais e curvas teóricas para as amostras 1.1 e 1.4, para as quais foram obtidos o melhor e o pior ajuste baseado no método de recursão de Parrat e o modelo de camada simples.

4.1.4 Comparação entre os métodos para o modelo camada simples.

A tabela 4.1 mostra os parâmetros obtidos para todas as amostras no modelo de camada simples usando os 3 software. Para facilitar a comparação os parâmetros específicos de cada método foram omitidos deixando apenas parâmetros em comum, dispostos na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores de espessura e rugosidade obtidos com cada um dos métodos para o modelo de camada simples.

Camada simples							
Método	Amostra	D (Å)	ΔD (Å)	σ_c (Å)	$\Delta\sigma_c$ (Å)	$\sigma \text{ SiO}_2$ (Å)	$\Delta\sigma \text{ SiO}_2$ (Å)
MOTOFIT	1.1	451	01	8,98	0,02	3,2	0,2
	1.2	455,2	0,1	8,65	0,03	3,5	0,3
	1.3	486,7	0,3	8,67	0,01	3,3	0,2
	1.4	506,9	0,1	8,47	0,04	3,5	0,5
	1.5	552	01	8,29	0,03	3,5	0,4
Aproximação cinemática	1.1	466	01	10,5	0,2	03	01
	1.2	471	01	10,1	0,4	2,9	0,5
	1.3	505	01	10,0	0,4	2,8	0,7
	1.4	528	01	10,7	0,3	2,8	0,6
	1.5	579	01	10,5	0,1	03	0,3
Recursão de Parrat	1.1	451	01	4,10	0,01	1,9	0,2
	1.2	455	01	3,70	0,03	1,9	0,1
	1.3	486,7	0,5	3,70	0,02	1,9	0,2
	1.4	507	01	3,68	0,04	2,0	0,2
	1.5	552,4	0,7	3,90	0,01	2,3	0,4

Na tabela 4.1 as cores distintas simbolizam métodos distintos, além disso, D é a espessura total da camada, σ_c é a rugosidade da camada e $\sigma \text{ SiO}_2$ é a rugosidade da camada de SiO_2 juntamente com os respectivos erros.

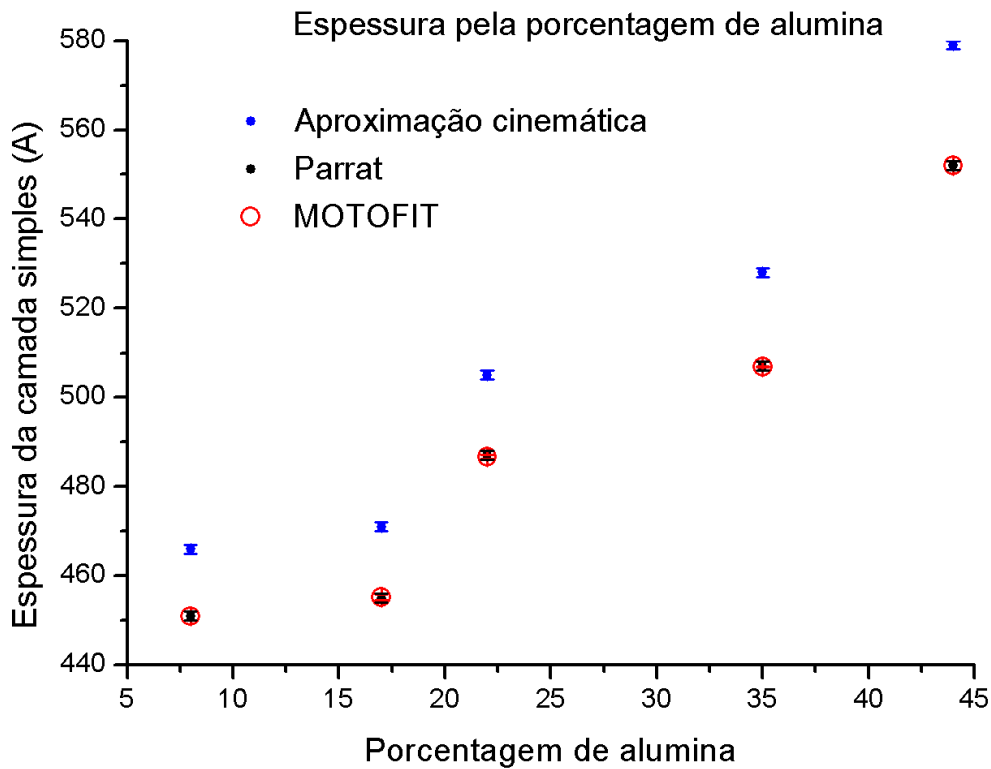


Figura 4.14: Valores obtidos para a espessura da camada nos 03 métodos.

Os valores das espessuras das amostras ajustadas pelo MOTOFIT e pelo método de recursão de Parrat são praticamente os mesmos, porém os valores das espessuras na aproximação cinemática são cerca 20 Å maiores, como pode ser melhor observado no gráfico da figura 4.14.

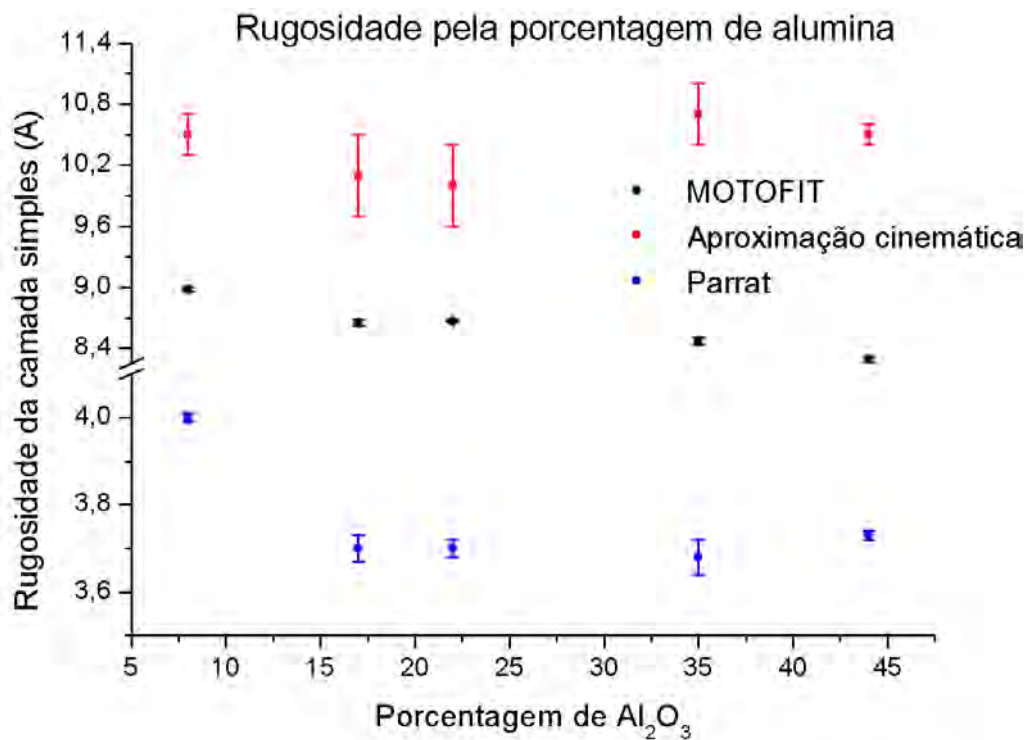


Figura 4.15: Valores obtidos para a rugosidade da camada nos 03 métodos.

A figura 4.15 mostra que o MOTOFIT e a aproximação cinemática apresentam valores de rugosidade tanto da camada dopada quanto da camada de SiO_2 próximos. São justamente eles que se baseiam no SLD e na densidade eletrônica. Já no método de Parrat os valores de rugosidade são menores. Note que as rugosidades não sofreram grande atuação pela variação da porcentagem de alumina.

4.2 O modelo de multicamadas

Nessa secção o modelo utilizado será o de multicamadas no qual uma camada de TiO_2 e uma camada de Al_2O_3 são repetidas N vezes e depositadas sobre uma fina camada de SiO_2 com 4Å sobre um substrato de Si com rugosidade de 3Å.

Os programas utilizados para calcular as curvas teóricas serão o MOTOFIT e o software alternativo que se baseia no modelo de recursão de Parrat. A aproximação cinemática não é adequada à análise deste tipo de amostra, pois não reproduz satisfatoriamente os dados quando a espessura da camada é da ordem da rugosidade e, além disso, nesse método as reflexões múltiplas das muitas camadas são desconsideradas.

4.2.1 MOTOFIT

No estudo da influência dos parâmetros o número de repetições não será analisado, pois é definido no processo de fabricação das amostras.

O gráfico á esquerda na figura 4.17 mostra o efeito da variação da espessura da camada de Al_2O_3 , mantendo fixa a espessura de TiO_2 , enquanto no gráfico á direita na figura 4.17 a espessura da camada de TiO_2 é variada. Apesar da espessura total poder ser obtida para diferentes pares de espessura do Al_2O_3 e TiO_2 , a oscilação e a fase correta só são obtidas para um par específico.

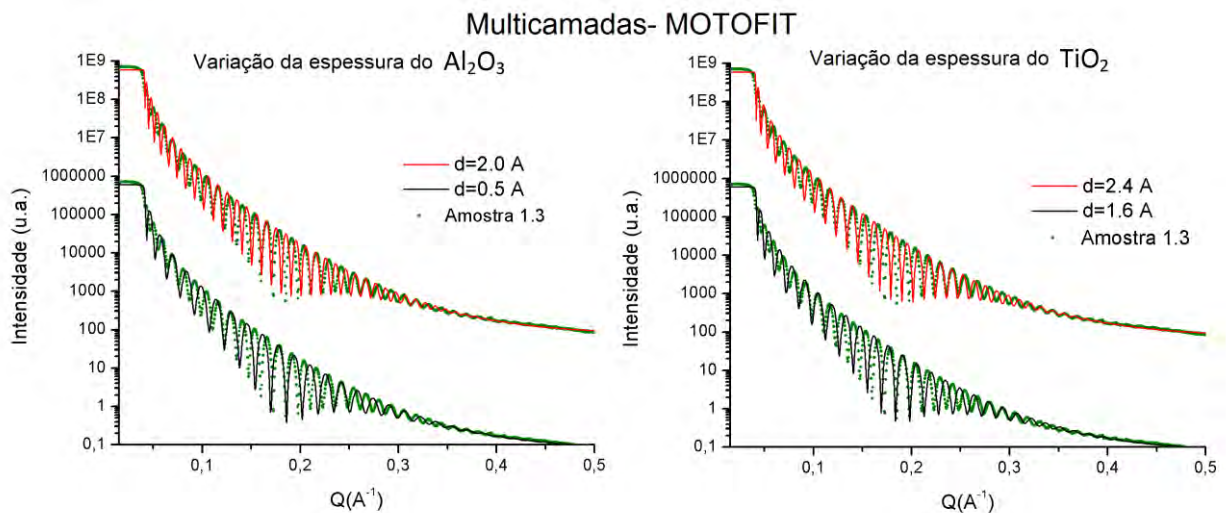


Figura 4.17: Efeito da espessura das camadas individuais do Al_2O_3 e do TiO_2 quando esta é variada.

Estes valores, d do $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,2 \text{ \AA}$ e d do $\text{TiO}_2 = 2,04 \text{ \AA}$, são usados na figura 4.18, para mostrar a influência da rugosidade de cada uma das camadas no processo de ajuste.

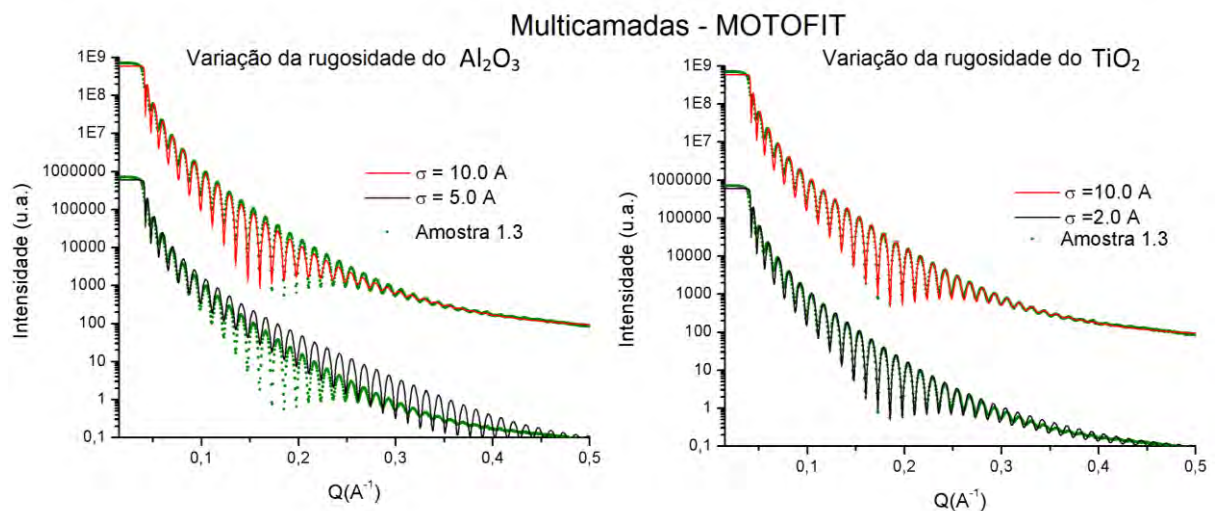


Figura 4.18: Influência da rugosidade das camadas no modelo de multicamadas. À esquerda, a rugosidade do Al_2O_3 e à direita, rugosidade do TiO_2 foram variadas.

Pela figura 4.18 tem-se que a rugosidade da camada de Al_2O_3 influencia na posição do vale com as maiores amplitudes de oscilação enquanto que a rugosidade do TiO_2 faz com que as oscilações cessem ou sejam mantidas.

Por fim, uma análise do SLD dos filmes será elaborada. A figura 4.19 mostra as curvas teóricas calculadas para o sistema de multicamadas quando os SLD das camadas são alterados. À esquerda, o SLD do Al_2O_3 é alterado e os demais parâmetros mantidos e à direita, o SLD do TiO_2 é variado. Observe que os gráficos menores são um zoom nos valores de $Q < 0,08 \text{ \AA}^{-1}$.

Analisando os gráficos da figura 4.19 pode-se notar que o SLD do Al_2O_3 não tem influência sobre a maioria dos dados teóricos, isso possivelmente devido a sua espessura ser muito pequena. Logo, o valor do SLD do TiO_2 será responsável por alterações na curva de refletividade teórica e além disso, alterará a rugosidade dependendo de seu valor.

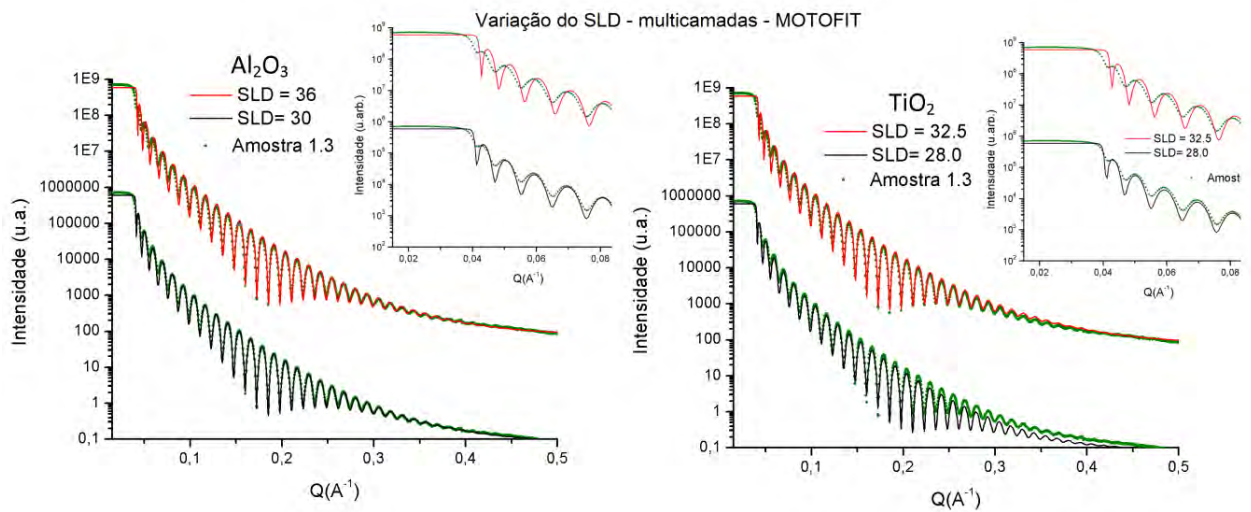


Figura 4.19: SLD das camadas foi variado no sistema de multicamadas. À esquerda, o SLD do TiO₂ é mantido constante e o do Al₂O₃ é variado e à direita, o contrário.

Curvas ajustadas- MOTOFIT

Continuando com o estudo serão analisadas com o MOTOFIT as curvas teóricas desenvolvidas para representar os dados no sistema de multicamadas. Novamente a melhor e a pior reprodução dos dados serão dispostas em um gráfico. Nesse caso, as curvas teóricas das amostras 1.4 e 1.5 foram as que apresentaram a melhor e a pior reprodução dos dados experimentais, respectivamente. As curvas ajustadas podem ser observadas na figura 4.20.

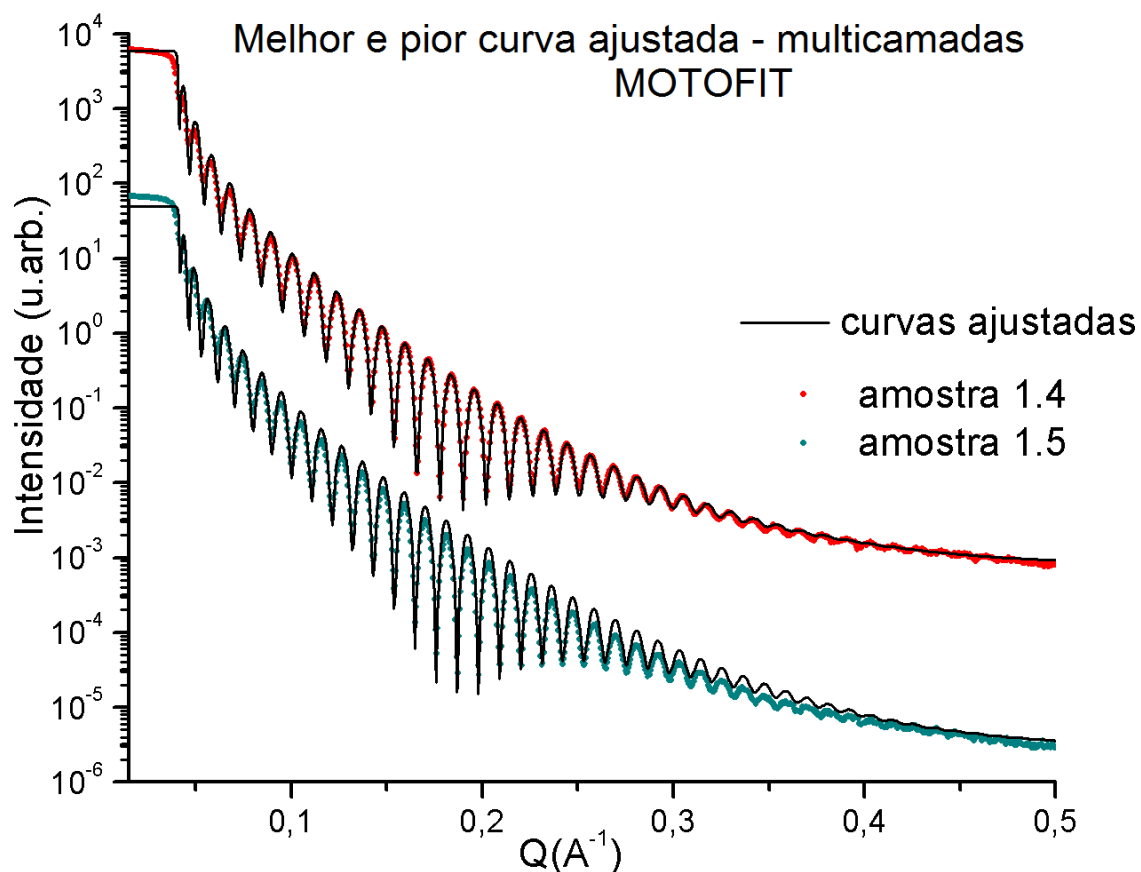


Figura 4.20: Dados experimentais e curvas teóricas para as amostras 1.4 e 1.5, para as quais foram obtidos o melhor e o pior ajuste utilizando o MOTOFIT e o modelo multicamadas.

4.2.2 Software que se baseia no método de recursão de Parrat

Analogamente ao modelo de camada simples com base no modelo de recursão de Parrat os índices de reflexão e absorção serão estudados, porém, nesse caso, a influência dos índices será analisada separadamente para cada camada. Continuando com a amostra exemplo (amostra 1.3) estudar-se-á a influência da variação do índice de reflexão (δ) e de absorção (β) para os dois compostos.

Na figura 4.21 as curvas cheias (preta e vermelha) são as curvas teóricas calculadas variando-se o índice de reflexão de cada composto. Nos gráficos pode-se notar que a variação do índice de reflexão da camada de alumina não influencia muito no valor correspondente ao ângulo crítico, mas sim na queda da curva. Já o índice de reflexão do dióxido de titânio aumenta ou diminui a amplitude das oscilações, além de atuar visivelmente no valor do ângulo crítico e na queda da curva teórica.

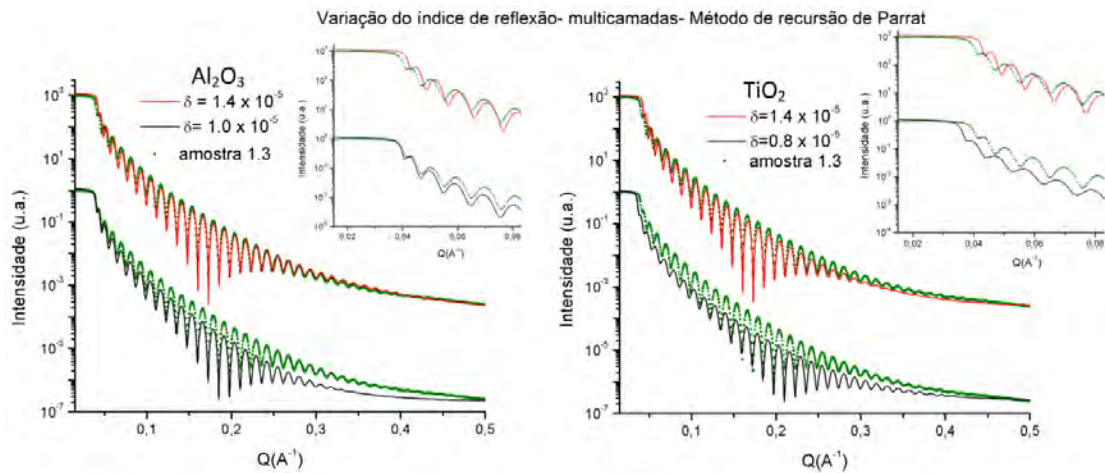


Figura 4.21: Variação do índice de reflexão das duas camadas repetidas N vezes no sistema de multicamadas baseado no modelo de recursão de Parrat. Os pontos correspondem aos dados experimentais da amostra 1.3 e as curvas são os valores teóricos calculados com todos os parâmetros fixos menos o índice de reflexão.

A figura 4.22 mostrou que a alteração do índice de absorção da alumina resultou em uma queda na curva de refletividade e suavizou as amplitudes de oscilação enquanto que no caso do dióxido de titânio, além de suavizar mais efetivamente a curva, atuou também na queda e na amplitude de oscilação.

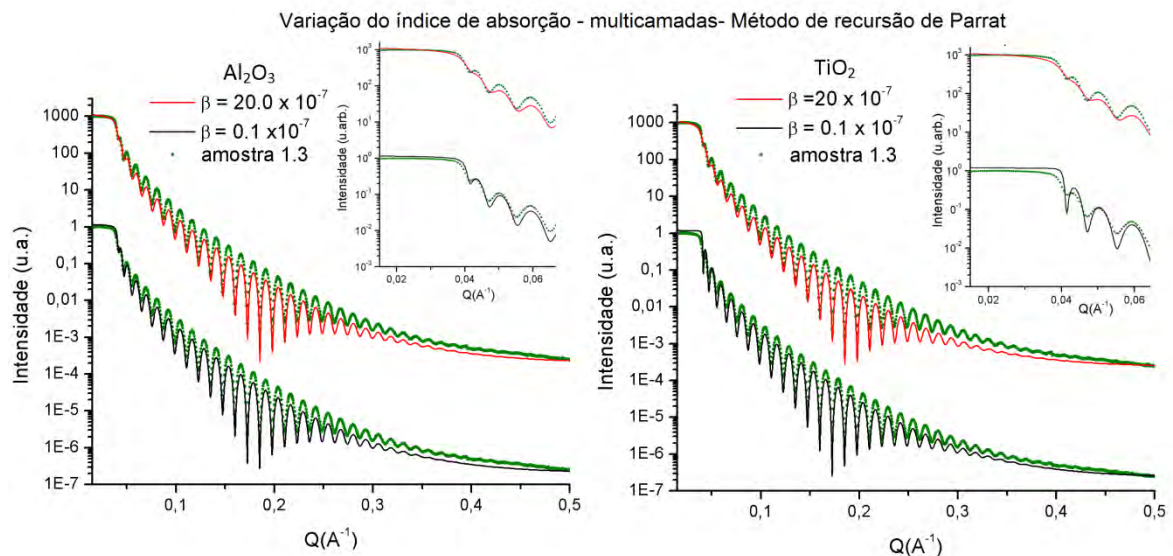


Figura 4.22: Variação do índice de absorção das duas camadas repetidas N vezes no sistema de multicamadas baseado no modelo de recursão de Parrat. Os pontos correspondem aos dados experimentais da amostra 1.3 e as curvas são os valores teóricos calculados com todos os parâmetros fixos menos o índice de absorção.

Tanto no índice de reflexão quanto no de absorção a atuação do dióxido de titânio é mais evidente, pois na maioria das amostras a espessura da camada de titânio é maior que a de alumina resultando em uma influência maior na interação com o raio-x.

Curvas ajustadas- modelo de recursão de Parrat

Finalmente tem-se as curvas ajustadas no modelo de multicamadas baseado no método de recursão de Parrat a nossa última análise de dados. Novamente dados específicos das camadas como o índice de absorção e reflexão foram mantidos constantes em todos os cálculos de curvas teóricas e parâmetros como espessura e rugosidade foram alterados até que uma boa reprodução fosse alcançada.

As curvas teóricas calculadas para o modelo de multicamadas reproduziram melhor os dados experimentais até mesmo para a amostra que quase sempre se destacava como a pior reprodução de dados (1.5). Os primeiros valores dos dados foram bem reproduzidos, além da queda correspondente ao ângulo crítico e das maiores amplitudes de oscilação. A melhor e a pior reprodução estão dispostas na figura 4.23.

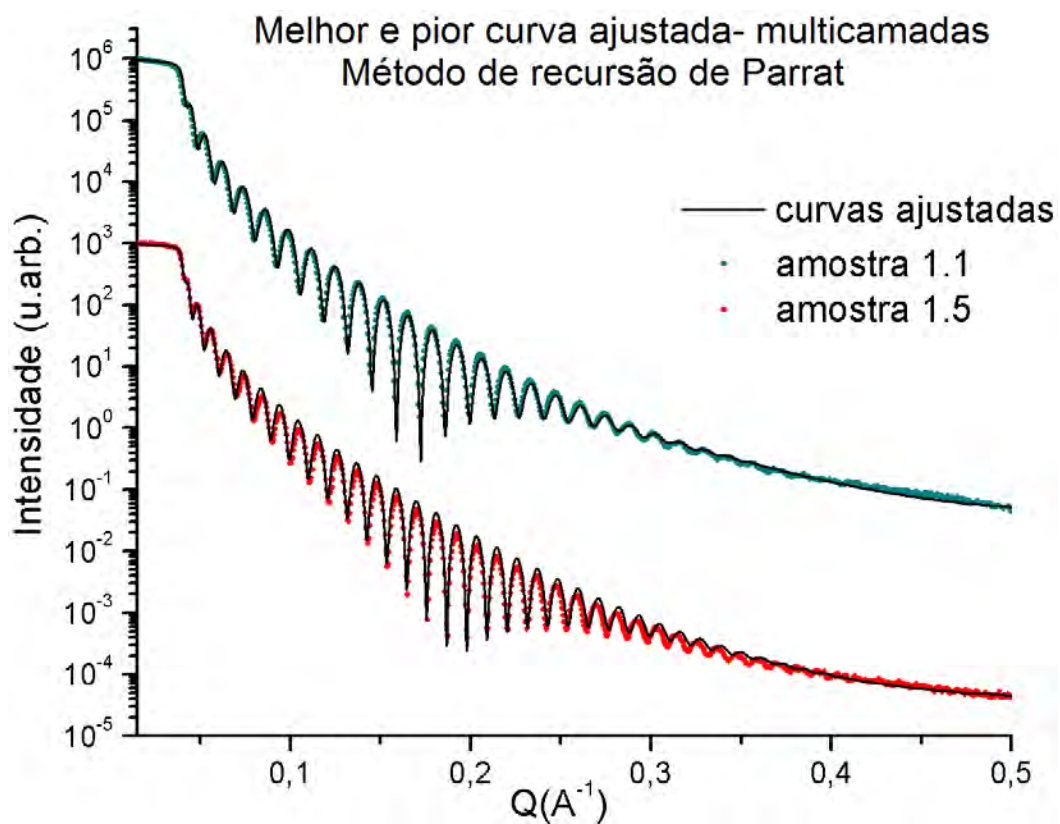


Figura 4.23: Dados experimentais e curvas teóricas para as amostras 1.1 e 1.5, para as quais foram obtidos o melhor e o pior ajuste baseado no método de Parrat e o modelo de multicamadas.

4.2.3 Comparação entre os métodos para multicamadas.

A tabela 4.2 mostra os valores comuns para os dois métodos que simularam curvas teóricas do modelo de multicamadas. Os valores das espessuras de cada camada são muito próximos, apresentando uma variação inferior a 4 Å. Além disso, a rugosidade obtida pelo MOTOFIT é praticamente o dobro da rugosidade apresentada pelo modelo de recursão de Parrat. Um outro comportamento interessante é que a rugosidade das camadas de TiO_2 são praticamente constantes para todas as amostras.

Tabela 4.2: Valores de espessura e rugosidade das camadas repetidas no modelo de multicamadas.

Multicamada	MOTOFIT					Modelo de recursão de Parrat				
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
$D_{total}(\text{Å})$	452	460	486	512	556	450	455	486	508	551
$d(\text{Å}) Al_2O_3$	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2	1,35	1,15	1,20	1,18	1,18
$\Delta d(\text{Å}) Al_2O_3$	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,06	0,05	0,04	0,05	0,02
$d(\text{Å}) TiO_2$	7,64	3,4	2,04	1,36	0,86	7,65	3,4	2,04	1,36	0,86
$\Delta d(\text{Å}) TiO_2$	0,07	0,1	0,08	0,03	0,06	0,05	0,1	0,06	0,03	0,06
$\sigma Al_2O_3(\text{Å})$	8,99	8,7	8,55	8,6	8,49	4,86	4,44	4,47	4,35	4,40
$\Delta\sigma Al_2O_3(\text{Å})$	0,05	0,1	0,06	0,03	0,03	0,03	0,02	0,05	0,06	0,03
$\sigma TiO_2(\text{Å})$	5,4	6,0	6,0	5,8	5,9	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
$\Delta\sigma TiO_2(\text{Å})$	0,3	0,4	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,2	0,4	0,3
N	50	100	150	200	270	50	100	150	200	270

Na figura 4.24 estão dispostos os valores teóricos da espessura de cada uma das camadas repetidas obtidos nos dois métodos pela porcentagem de alumina em cada amostra multicamada. Os valores obtidos estão bem próximos, com pequenas variações entre os modelos. Observe que o valor da espessura do Al_2O_3 permanece a mesma mesmo com a mudança das amostras. Já a espessura do dióxido de titânio decai com a amostra, isso era esperado já que a quantidade de ciclos diminui entre as amostras. Observe ainda que o erro do MOTOFIT engloba até mesmo o erro do modelo de recursão de Parrat, sendo o primeiro menos preciso.

A figura 4.25 mostra a rugosidade de cada uma das camadas pela porcentagem de alumina presente em cada amostra. Como se constatou anteriormente a rugosidade correspondente a cada camada é maior do que a espessura da própria camada nos dois modelos, sendo mais perceptível no MOTOFIT.

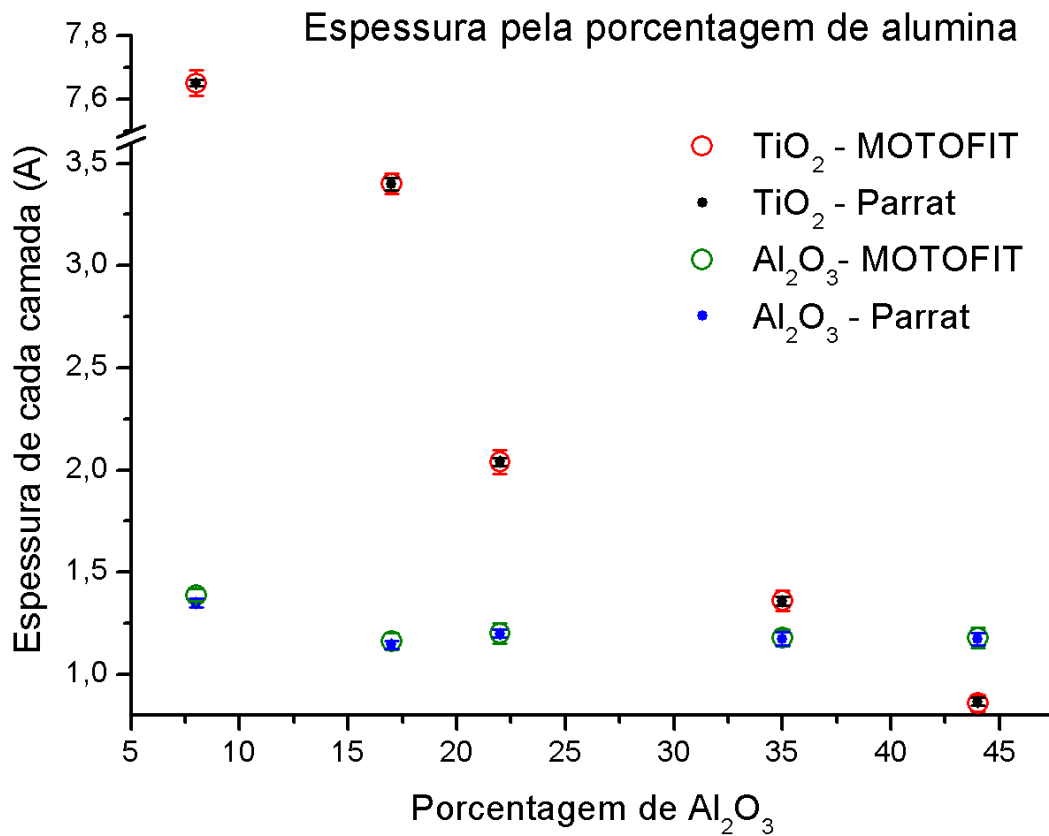


Figura 4.24: Valores obtidos para a espessura de cada uma das camadas pelo método de recursão de Parrat e pelo MOTOFIT.

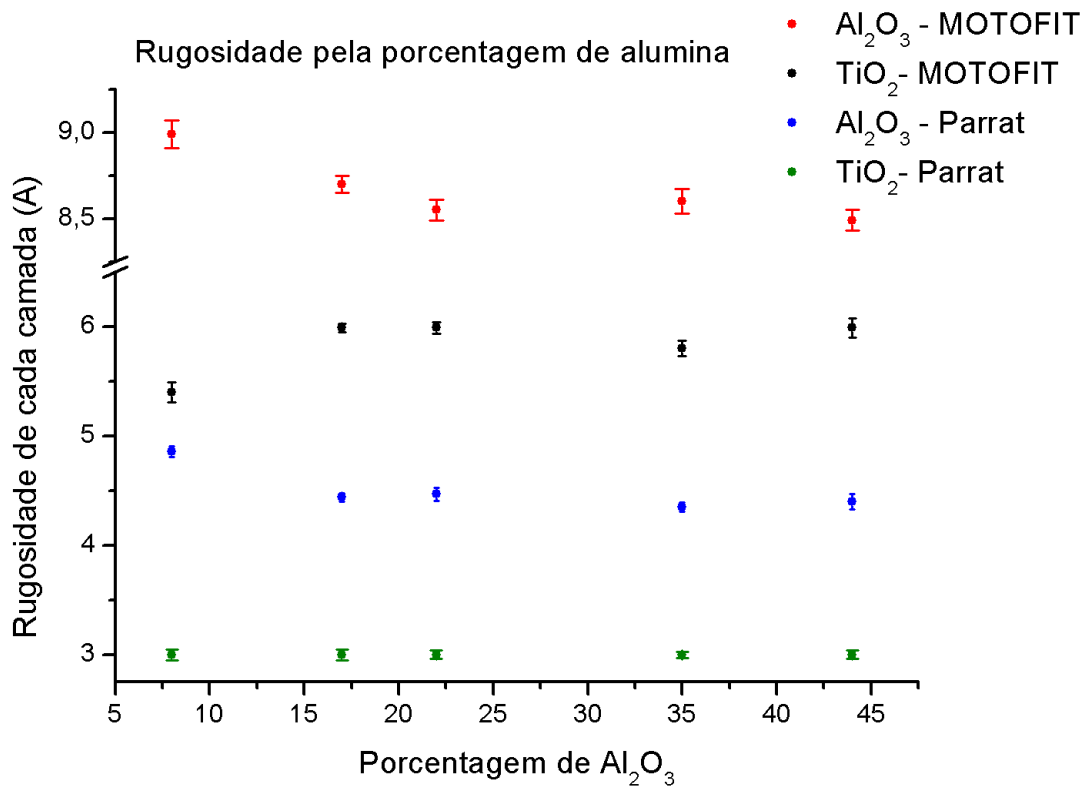


Figura 4.25: Valores obtidos para a rugosidade nas interfaces entre as camadas pelo método de recursão de Parrat e pelo MOTOFIT.

4.3 Discussões dos resultados.

Utilizando como base o MOTOFIT conclui-se que ambos os modelos reproduziram de forma similar os dados de refletividade, pois os valores de χ^2 foram por volta de 5×10^{-3} . Mesmo assim as espessuras dos modelos apresentaram uma defasagem de 2\AA .

O modelo de multicamadas visivelmente reproduziu melhor os dados, mas mesmo que o resultado da curva forneça uma boa reprodução dos dados os parâmetros utilizados para a construção da mesma estão em desacordo já que a espessura das camadas é menor do que o valor da rugosidade equivalente a ela. A origem desse desacordo vem do fato das amostras terem sido confeccionadas por uma técnica de deposição que não cresce uma camada por ciclo formando ilhas (figura 4.26).

No caso do método de recursão de Parrat a diferença é somente visível já que não há como comparar os dados de otimizações. Dessa forma, as curvas teóricas correspondentes ao modelo de multicamadas aparentemente reproduziram melhor os dados experimentais de refletividade.

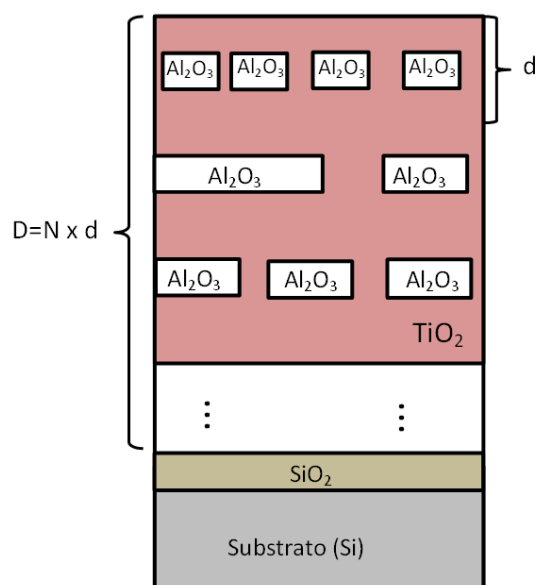


Figura 4.26: Esquema das amostras crescidas mostrando que não há realmente uma camada de Al_2O_3 , mas sim ilhas desse composto. Isso por que no ALD não há o crescimento de uma camada por ciclo.

Capítulo 5- Conclusão

Utilizando a cabine XRD2 do laboratório nacional de luz síncrotron realizaram-se medidas de refletividade de raios-x de amostras multicamadas de $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2:\text{NiO}$ depositadas por ALD em substratos de Si(100) já com finas camadas de SiO_2 sobre a superfície.

Por meio de softwares alternativos e do MOTOFIT curvas teóricas foram calculadas e ajustadas aos dados de refletividade de raios-x das amostras $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ para modelos de camada simples e multicamadas. Ambos os modelos forneceram valores próximos de rugosidade.

Os valores de χ^2 das curvas ajustadas para os dois modelos no pacote MOTOFIT foram muito próximos, de tal forma que são praticamente equivalentes. Porém, visivelmente as curvas calculadas para o modelo de multicamadas foram mais fiéis. Além disso, as curvas do modelo de multicamadas foram calculadas para valores de rugosidade maiores do que suas respectivas camadas, isso pois as amostras não são realmente multicamadas.

As curvas obtidas no método de recursão de Parrat para o modelo de multicamadas reproduziram melhor os dados visivelmente entre todos os modelos, já que até mesmo a suavização do ângulo crítico pôde ser obtida. Por outro lado, as curvas calculadas por meio da aproximação cinemática além de fornecer valores de espessura com uma defasagem de 20 Å, não permitiam precisão nos dados iniciais de tal forma que somente a rugosidade e a espessura são obtidos por esse método.

Logo, a reprodução das curvas experimentais foi possível dentro das limitações de cada um dos softwares, obtendo assim principalmente a espessura e rugosidade das amostras. Variando entre 450 e 560 Å de espessura no caso do modelo de camada simples. E variando entre 1,18 Å e 1,4 Å a espessura da camada de alumina e entre 8 Å e 0,7 Å a espessura de dióxido de titânio no caso do modelo de multicamadas. Os valores das rugosidades são dependentes dos métodos que foram utilizados, portanto tem-se 03 faixas distintas para cada um dos softwares.

Capítulo 6– Anexos

Os arquivos a seguir são os algoritmos correspondentes à aproximação cinemática e ao método de recursão de Parrat desenvolvidos por di Pauli *et al.*

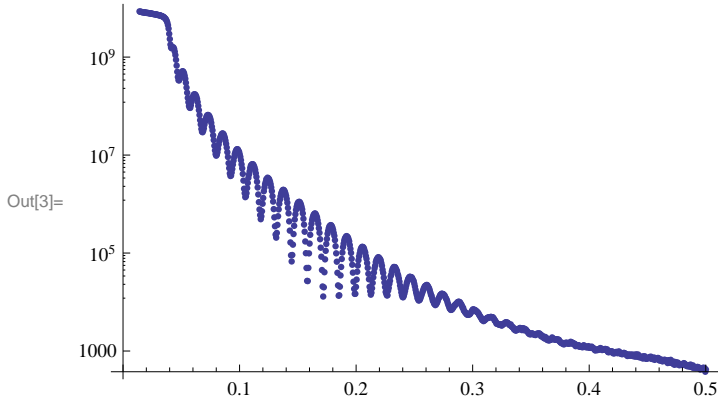
Modelo de aproximação cinemática - camada simples

```
SetDirectory[NotebookDirectory[]]
```

```
Out[1]= C:\Users\Raniella\Desktop\PESQUISA DO MESTRADO\PROGRAMAS DE REFLETIVIDADE\amostras  
de tio2;al2o3\Refletividade-mathematica\monocamada\dados correção 1.144
```

```
In[2]= EspHfdata = Import["amostra1-8%.dat"]; (*importar dados*)
```

```
In[3]= ListLogPlot[EspHfdata] (*plotar os dados*)
```



```
In[4]= (*Refletividade de Fresnel*)
```

```
In[5]= qp[x_, qc_, b_] =  $\sqrt{x^2 - qc^2 (1 - i 2 b)}$  ;  
R[x_, qc_, b_] = Abs  $\left[ \frac{x - qp[x, qc, b]}{x + qp[x, qc, b]} \right]^2 ;$ 
```

```
In[7]=  $\rho_{Si} = 0.699;$ 
```

```
In[8]=
```

```
In[9]=  $\phi f[Q_, \sigma_{SiSiO_}, \sigma_{SiOTiO2_},$   
 $\sigma_{TiO2Ar_}, \rho_{SiO_}, \rho_{TiO2_}, d_{SiO_}, d_{TiO2_}] :=$   
 $\frac{1}{\rho_{Si}^2} \text{Abs} \left[ (\rho_{Si} - \rho_{SiO}) e^{-\frac{Q^2 \sigma_{SiSiO}^2}{2}} + \rho_{TiO2} e^{-i Q (d_{TiO2} + d_{SiO})} e^{-\frac{Q^2 \sigma_{TiO2Ar}^2}{2}} + \right.$   
 $\left. (\rho_{SiO} - \rho_{TiO2}) e^{-i Q d_{SiO}} e^{-\frac{Q^2 \sigma_{SiOTiO2}^2}{2}} \right]^2 ;$ 
```

```
In[10]=
```

```
In[11]=  $Q[\theta_] = \theta ;$ 
```

```
In[12]=  $\theta s = \text{EspHfdata}[[1];$  (*coluna ângulo*)
```

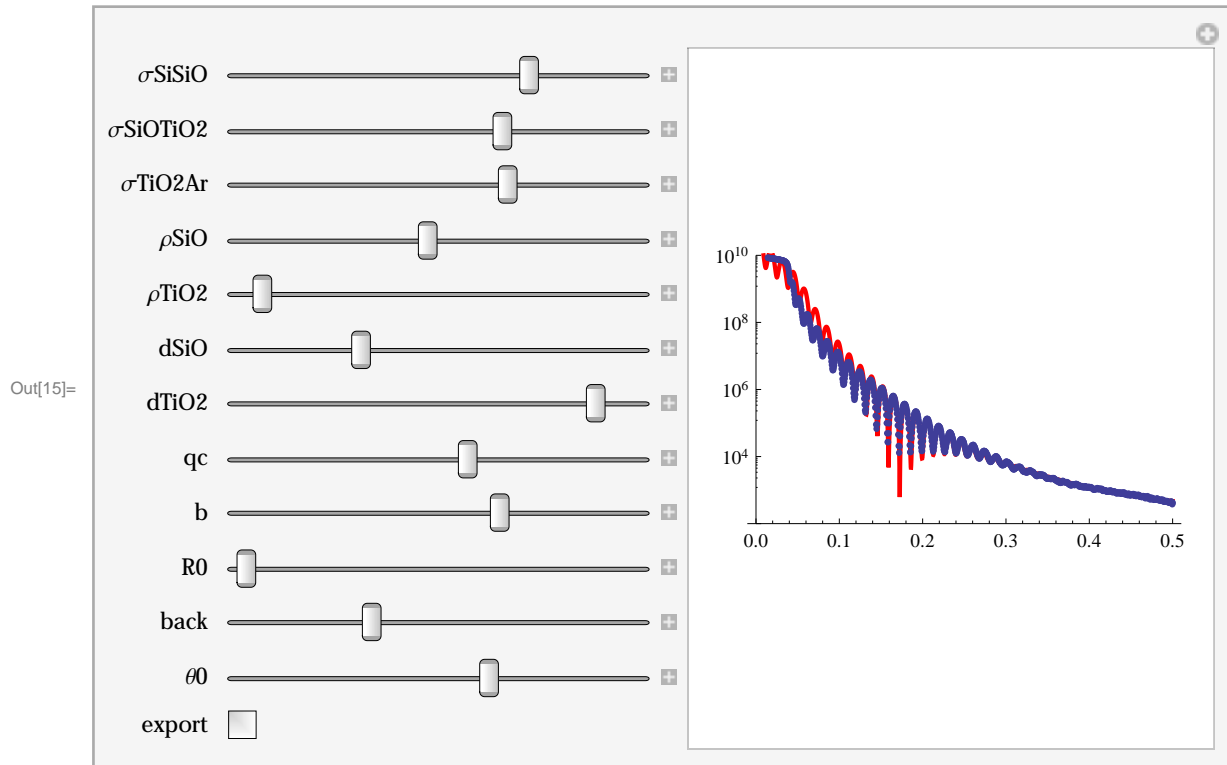
```
In[13]=  $\text{Filename} = \text{"amostraHf.dat"};$  (*nome do arquivo*)
```

```
In[14]=
```

```

In[15]:= Manipulate[If[export,
  expdat = Table[{Q[ $\theta_s$ [[i]] -  $\theta_0$ ], R0 R[Q[ $\theta_s$ [[i]] -  $\theta_0$ ], qc, b]
     $\phi_f$ [Q[ $\theta_s$ [[i]] -  $\theta_0$ ],  $\sigma_{SiSiO}$ ,  $\sigma_{SiOTiO2}$ ,  $\sigma_{TiO2Ar}$ ,  $\rho_{SiO}$ ,
     $\rho_{TiO2}$ , dSiO, dTiO2] + back, EspHfdata'[[2]][[i]],
  {i, 1, Length[ $\theta_s$ ]}]; Export[Filename, expdat]];
Show[LogPlot[R0 R[Q[ $\theta$  -  $\theta_0$ ], qc, b]  $\phi_f$ [Q[ $\theta$  -  $\theta_0$ ],  $\sigma_{SiSiO}$ ,
   $\sigma_{SiOTiO2}$ ,  $\sigma_{TiO2Ar}$ ,  $\rho_{SiO}$ ,  $\rho_{TiO2}$ , dSiO, dTiO2] + back,
  { $\theta$ , 0, 0.5}, PlotRange → {100, 1010},
  PlotStyle → {Red, Thick}],
  ListLogPlot[EspHfdata, PlotRange → {100, 1010}]],
  {{ $\sigma_{SiSiO}$ , 2.94}, 0, 4},
  {{ $\sigma_{SiOTiO2}$ , 3}, 1, 4},
  {{ $\sigma_{TiO2Ar}$ , 10.5}, 1, 15},
  {{ $\rho_{SiO}$ , 0.998}, 0.1, 2},
  {{ $\rho_{TiO2}$ , 1.08024}, 1, 3},
  {{dSiO, 3}, 0, 10},
  {{dTiO2, 466}, 120, 500},
  {{qc, 0.0285}, 0.01, 0.042},
  {{b, 0.64}, -4, 3},
  {{R0, 2.2 × 1009}, 106, 4 × 1020},
  {{back, 331}, 1, 1000},
  {{ $\theta_0$ , 0.025}, -0.8, 0.5},
  {export, {False, True}}]

```



In[16]:= (*dados antigos*)

Método de recursão de Parrat - camada simples

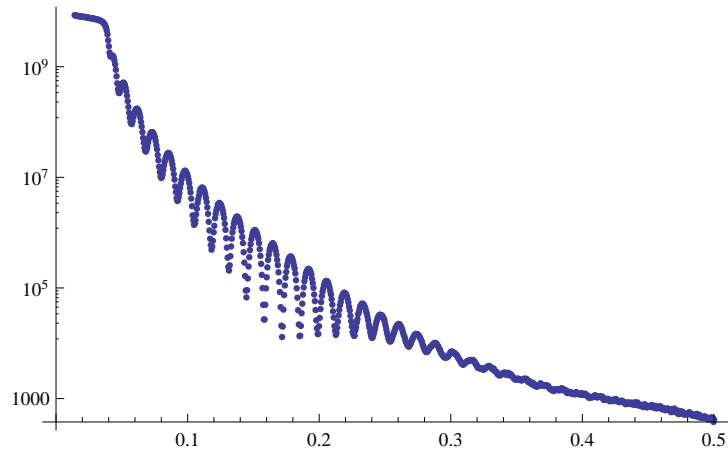
```
SetDirectory[NotebookDirectory[]]
```

```
C:\Users\Raniella\Desktop\PESQUISA DO MESTRADO\PROGRAMAS DE REFLETIVIDADE\amostras  
de tio2;al2o3\Refletividade-mathematica\Qpeq-monocamada\dados correção 1.144
```

```
expdat = Import["amostral-8%.dat"];
```

```
Qq[θ_] = θ;
```

```
ListLogPlot[expdat]
```



```
N1 = 2;
```

```
λ = 1.54969;
```

```
δAl = 1.115 × 10-5;
```

```
βAl = 5 × 10-7;
```

```
(*δTi=8.464 10-6;
```

```
βTi=2.85 10-7;)*)
```

```
δSi = 4.806 × 10-6;
```

```
βSi = 7.139 × 10-8;
```

```
δSiO = 5.428 × 10-6;
```

```
βSiO = 4.5423 × 10-8;
```

```
ΔAl = 451; (*espessura*)
```

```
(*ΔTi=80.8;*)
```

```
ΔSiO = 4;
```

```
σSiOAl = 2.0;
```

```
σSiOSi = 3;
```

```
(*σAlAl=3;*)
```

```
σAlAr = 4.00;
```

```
δ = Table[δAl, {i, 1, N1 + 2}];
```

```
β = Table[βAl, {i, 1, N1 + 2}];
```

```
Δ = Table[ΔAl, {i, 1, N1 + 2}];
```

```
σ = Table[σAlAl, {i, 1, N1 + 2}];
```

```

For[i = 2, i < Nl + 1, i = i + 2, δ[[i]] = δA1];
For[i = 2, i < Nl + 1, i = i + 2, β[[i]] = βA1];
For[i = 2, i < Nl + 1, i = i + 2, Δ[[i]] = ΔA1];

δ[[1]] = 0; (*air*)
β[[1]] = 0;
σ[[1]] = σAlAr;

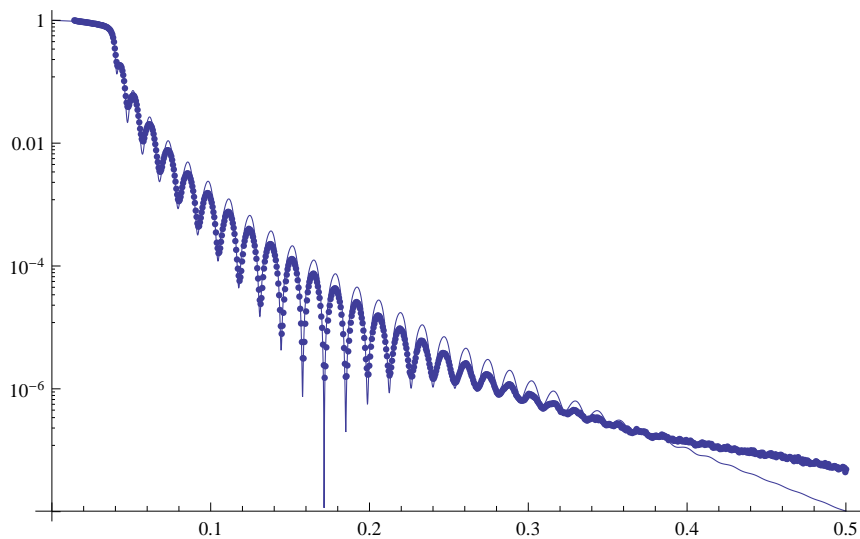
δ[[Nl + 2]] = δSi; (*substrate*)
β[[Nl + 2]] = βSi;
σ[[Nl]] = σSiOAl;
σ[[Nl + 1]] = σSiOSi; (*SiO2*)
δ[[Nl + 1]] = δSiO;
β[[Nl + 1]] = βSiO;
αs = Table[i, {i, 0.001, 0.5, 0.0001}];

Q = Table[ $\sqrt{\alpha s^2 - 2 \left(\frac{4 \pi}{\lambda}\right)^2 (\delta[[j]] + i \beta[[j]])}$ , {j, 1, Nl + 2}];

ps = Table[Exp[-i Q[[j]] Δ[[j]]], {j, 1, Nl + 1}];
f = {}; For[j = Nl + 1, j > 0, j--, f = Prepend[f, Exp[-2 σ²[[j]] Q[[j]] Q[[j + 1]]  $\frac{Q[[j]] - Q[[j + 1]]}{Q[[j]] + Q[[j + 1]]}$ ]];
R = ConstantArray[0, Nl + 1];
R[[Nl + 1]] = f[[Nl + 1]];
For[j = Nl, j > 0, j--, R[[j]] =  $\frac{f[[j]] + R[[j + 1]] ps[[j + 1]]}{1 + f[[j]] R[[j + 1]] ps[[j + 1]]}$ ];
Reflectivity = 1.0 Abs[R[[1]]]² /. {x → y};

Show[ListLogPlot[{αs, Reflectivity}ᵀ, Joined → True],
ListLogPlot[{Qq[expdatᵀ[[1]], expdatᵀ[[2]] / expdatᵀ[[2, 1]]}ᵀ]]
{σAlAl, σAlAl, σAlAl, σAlAl}

```



```

expdat = {αs, Reflectivity}ᵀ;
Export["amostral-8%monqpeq.dat", expdat]
amostral-8%monqpeq.dat

```

Método de recursão de Parrat - multicamada

SetDirectory[NotebookDirectory[]]

C:\Users\Raniella\Desktop\PESQUISA DO MESTRADO\PROGRAMAS DE REFLETIVIDADE\amostras
de tio2;al2o3\Refletividade-mathematica\Qpeq_multicamada\dados correção 1.144

expdat = Import["amostral-Al2O3-8%.dat"]; (*Importar dados*)

Qq[θ] = 0; (*Relação entre ângulo de incidência e vetor transferencia de momento*)

Nl = 101; (*Número de camadas*)

λ = 1.54696; (*Comprimento de onda*)

δ_{Al} = 1.15×10^{-5} ; (**)

β_{Al} = $1.49429681 \times 10^{-7}$;

δ_{Hf} = 1.19×10^{-5} ;

β_{Hf} = $6.75450679 \times 10^{-7}$; (*Absorção*)

δ_{Si} = 7.67×10^{-6} ;

β_{Si} = 1.77151×10^{-7} ;

δ_{SiO} = 7.21×10^{-6} ;

β_{SiO} = 9.46×10^{-8} ;

Δ_{Al} = 1.350; (*espessura*)

Δ_{Hf} = 7.64974;

Δ_{Si} = 4;

σ_{SiOAl} = 1.8; (*rugosidade*)

σ_{SiOSi} = 3.5;

σ_{AlHf} = 3;

σ_{HfAr} = 4.86;

δ = Table[δ_{Al} , {i, 1, Nl + 2}];

β = Table[β_{Al} , {i, 1, Nl + 2}];

Δ = Table[Δ_{Al} , {i, 1, Nl + 2}];

σ = Table[σ_{AlHf} , {i, 1, Nl + 2}];

For[i = 2, i < Nl + 1, i = i + 2, $\delta[[i]]$ = δ_{Hf}];

For[i = 2, i < Nl + 1, i = i + 2, $\beta[[i]]$ = β_{Hf}];

For[i = 2, i < Nl + 1, i = i + 2, $\Delta[[i]]$ = Δ_{Hf}];

$\delta[[1]]$ = 0; (*air*)

$\beta[[1]]$ = 0;

$\sigma[[1]]$ = σ_{HfAr} ;

$\delta[[Nl + 2]]$ = δ_{Si} ; (*substrate*)

$\beta[[Nl + 2]]$ = β_{Si} ;

$\sigma[[Nl]]$ = σ_{SiOAl} ;

$\sigma[[Nl + 1]]$ = σ_{SiOSi} ; (*SiO2*)

$\delta[[Nl + 1]]$ = δ_{SiO} ;

$\beta[[Nl + 1]]$ = β_{SiO} ;

```
αs = Table[i, {i, 0.001, 0.5, 0.0001}];
```

```
Q = Table[ $\sqrt{\alpha s^2 - 2 \left(\frac{4 \pi}{\lambda}\right)^2 (\delta[[j]] + i \beta[[j]])}$ , {j, 1, Nl + 2}];
```

```
ps = Table[Exp[-i Q[[j]] Δ[[j]]], {j, 1, Nl + 1}];
```

```
f = {}; For[j = Nl + 1, j > 0, j--, f = Prepend[f, Exp[-2 σ²[[j]] Q[[j]] Q[[j + 1]]  $\frac{Q[[j]] - Q[[j + 1]]}{Q[[j]] + Q[[j + 1]]}$ ]];
```

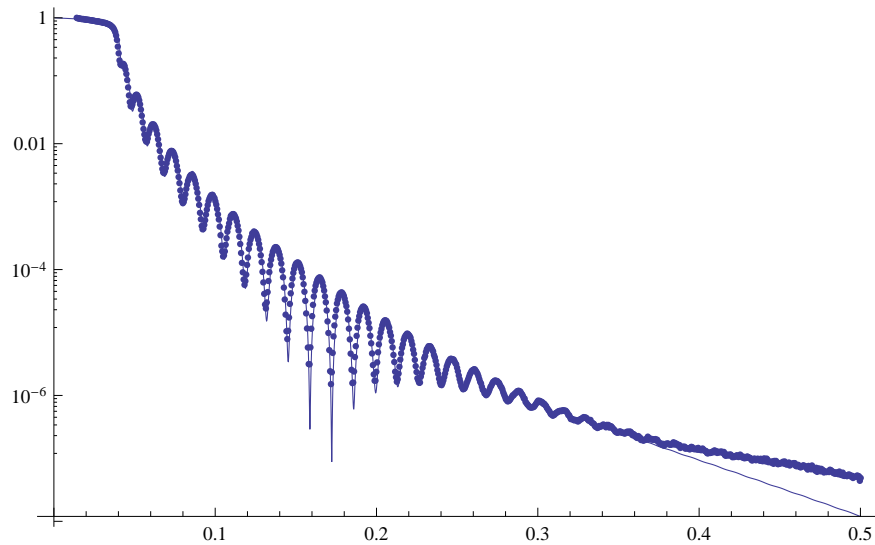
```
R = ConstantArray[0, Nl + 1];
```

```
R[[Nl + 1]] = f[[Nl + 1]];
```

```
For[j = Nl, j > 0, j--, R[[j]] =  $\frac{f[[j]] + R[[j + 1]] ps[[j + 1]]}{1 + f[[j]] R[[j + 1]] ps[[j + 1]]}$ ];
```

```
Reflectivity = Abs[R[[1]]]² /. {x → y};
```

```
Show[ListLogPlot[{αs, Reflectivity}ᵀ, Joined → True],  
ListLogPlot[{Qq[expdatᵀ[[1]], expdatᵀ[[2]] / expdatᵀ[[2, 1]]}ᵀ]]
```



```
expdat = {αs, Reflectivity}ᵀ;
```

```
Export["amostr1-8%qpeq.dat", expdat] (*exportar os dados*)
```

```
amostr1-8%qpeq.dat
```

Capítulo 7 - Bibliografia

- [1] Arxiv-1107.5401.
- [2] Arxiv-1109.2566.
- [3] Park, Y. R.; Choi, Seung-li; Lee, J.H.; Kim, K.J.; Kim, C. S.; Journal of the Korean Physical Society, Vol. 50, No. 3, March 2007, pp. 638_642
- [4] Chua, L. O. "Memristor—The Missing Circuit Element", *IEEE Transactions on Circuit Theory* **CT-18** (5): 507–519, (1971).
- [5] Strukov, Dmitri; Snider, Gregory S.; Steward, Duncan R.; Williams, R. Stanley, "The missing memristor found", *Nature* **543**(7191):80-3, (2008).
- [6] Ritala, Mikko; Leskela, Markku; " Handbook of thin film materials", volume 1: Deposition and Processing of thin films , chapter 2: atomic layer deposition, Copyright © 2002 by Academic Press. ISBN 0-12-512909-2.
- [7] Kim, Dongyoo; Hong, Jisang; Park, Y.Ran; Kim, K. Joo; " the origin of oxygen vacancy induced ferromagnetism in undoped TiO₂" JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER **21**, 195405 (2009).
- [8] Pore, Vijiami; Dimri, Mukesh; Khanduri, Himani; Stern, Raivo; Lu, Jun; Hultman, Lars; Kukli, Kaupo; Ritala, Mikko; Leskela, Markku; " Atomic layer deposition of ferromagnetic cobalt doped titanium oxide thin films"; ELSEVIER: thin solid films **519**, 3318 (2011).
- [9] Puurunen, R. L.; "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process". JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **97**, 121301 (2005).
- [10] Klein M. V., Optics (John Wiley & Sons, N.Y, Inc, Second Edition, 1970).
- [11] Fowles G. R, Introduction to Modern Optics (DOVER Publications, Inc, N.Y, Second Edition, 1975).
- [12] Als-Nielsen, Jens; McMorrow, Des;" Elements of modern x-ray physics"; 2º edição; A John Wiley & Sons, ltd Publication; 2011.
- [13] Born M. and Wolf E., Principles of Optics (Pergamon Press. Sixth Edition, 1980).
- [14] H. Kiessing, Ann. Phys., 10 (1931), 769.
- [15] Parratt, L.G.; " Surface studies of solids by total reflection of x-rays". Physical review **95**, 359 (1954).
- [16] L. Nevot and P. Croce. Rev. Phys. Appl., 15:761, 1980.
- [17] H. Dosch. Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces: Evanescent x-ray and neutron. Springe Tracts in Modern Physics 126, 1992.
- [18] Heavens O. S., Optical Properties of Thin Solid Films (DOVER Publications, INC, New York, 1991).

[19] F. Abeles, *Ann. phys.* 3, 504 (1948).

[20] F. Abeles, *Le Journal de Physique et le Radium, LA THÉORIE GÉNÉRALE DES COUCHES MINCES*, 11, (1950) 307 – 310.

[21] A. Nelson. 'Co-refinement of multiple contrast neutron / X-ray reflectivity data using MOTOFIT.' *Journal of Applied Crystallography*, 39, 273-276, 2006.

[22] M. de Pauli, A. Malachias, H. Westfahl Jr., J. Bettini, A. Ramirez, G. S. Huang, Y. F. Mei, O. G. Schmidt. *Journal of Applied Physics*, 109, 063524 (2011).