

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS POR
REFLECTOMETRIA DE RAIOS X

Adicleison Vêla da Silva

São Cristóvão - SE

2013

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS POR REFLECTOMETRIA DE RAIOS X

Adicleison Vêla da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr^o Rogério Machado

São Cristovão - SE

2013

“Todos querem o perfume das flores, mas poucos sujam as suas mãos para cultivá-las”.

Augusto Cury

DEDICATÓRIA

A meus pais, Alberto Capistana da Silva (in memorian) e Maria Claudia Véla da Silva, que me deu o apoio necessário para alcançar esse objetivo. Aos meus irmão, Albecy Véla da Silva, Antonio Aldemir Véla da Silva, Aldeny Véla da Silva, Aldecy Véla da Silva, Aldeir Véla da Silva, Alzemir Luiz Véla da Silva, Aldeniza Véla da Silva, Ana Claudia Véla da Silva; a meus grandes amigos Rivelino Ramos de Azevedo (in memorian), pelos momentos matemáticos da vida. Ao meu orientador Rogério Machado. À Ulisses d'Ávila Modesto, pelo incentivo à educação. À Pablo Tyago Bregense de Souza pelo apoio moral e ético. À Jacinta Maciel da Silva (in memorian). A minha namorada Ravela de Souza Marinho; aos colegas de classe, enfim, a todos que me deram apoio e me ajudaram até o momento, de maneira direta ou indireta nessa desejada conquista.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me ajudado a chegar ao final do mestrado, mesmo enfrentando a distância da família, amigos e namorada.

Meu sincero obrigado a minha mãe e irmãos, que a todo momento, incentivaram-me nos momentos de difíceis da vida.

Aos colegas Irlan Marques Cunha Portela, Pedro Jhonatan dos Santos, George Kummel Soares, José Almeida e companheiros de apartamento, Diego Castanon Galeano, Daniel Félix dos Santos, Luiz Alberto Cohen e Rick Allen Ferreira Lima.

Ao ilustríssimo Professor Dr^o Rogério Machado, que me orientou e a quem, em nenhum momento, faltou estímulo a este trabalho. Aos professores Dr^o Mário Ernesto Giroldo Valério e professor Dr^o Edson Jesus Ramirez Plaza.

Meus sinceros agradecimentos aos professores: Dr^o Marcelo Andrade Macêdo, Dr^o Leonardo Cabral Gontijo por aceitarem fazer parte da banca de examinação.

A Coordenação de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe.

À Capes pelo apoio financeiro.

A todos meus amigos de classe pelos momentos de estudo e companheirismo.

A todos que me apoiaram, direta ou indiretamente, para essa conclusão de mestrado.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar e compreender a técnica de reflectometria de raios X aplicada à análise de filmes finos. Nesse sentido foram escolhidos alguns filmes finos singulares de composição química e de espessura nominal diferenciada produzidos por dois equipamentos diferentes, todavia com a mesma tecnologia (sputtering). Para a obtenção das curvas de reflexão foi utilizado um difratômetro de raios X marca RIGAKU RINT2000/PC, onde pequenas modificações foram necessárias à correta realização das medidas. Esses resultados foram analisados mediante duas variantes do formalismo de Parratt (PARRATT, 1954), um completo mediante a utilização do software IILXRR2013 (MACHADO, 2013) que permite a simulação de curvas de reflectometria para filmes finos incluindo efeitos de rugosidade (L. NEVOT, 1988) e outro simplificado baseado na avaliação das posições de máximo nas curvas de reflexões em função da ordem de reflexão. Este último, chamado aqui de simplificação para monocamada, sendo uma alternativa excelente para análise de filmes finos. Os resultados mostraram que é possível, através de pequenas modificações experimentais obter-se uma boa avaliação de espessuras de camada de filmes diversos, extendendo seu uso como um bom qualificador de filmes finos de modo geral.

Palavra-chave: Reflectometria de raios X, Filmes finos, Formalismo de Parratt, Interação dos raios X com a matéria.

ABSTRACT

This work deals with the study and the understand about the technique of X-ray reflectometry applied to the analysis of thin films. Accordingly thin films were chosen with a unique chemical composition (Ag, Cr and Nb) with different nominal thickness produced by two different equipments, but with the same technology (sputtering). For the curves of reflection, was used an X-ray diffractometer Rigaku RINT2000/PC, where small changes were necessary for correct implementation of the measurements. These results were analyzed using two variations of Parratt formalism (PARRATT, 1954), utilizing a complete software IILXRR2013 (MACHADO, 2013) that allows the simulation of reflectometry curves for thin films including roughness effects based on (CROCE, DEVANT, *et al.*, 1970) and another, called simplified method, based on evaluation of the positions of maximum of franjes with the respect to the order of reflection. The latter being an excellent alternative for a prior analysis of the thickness of thin films. The results showed that is possible, using minor experimental modifications to obtain a good evaluation of layer thicknesses of various films, extending its use as a good thin films qualifier in general.

Keyword: X-ray reflectometry, Thin films, formalism of Parratt, Interaction of X-rays with matter.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 Esquema de um Sputtering (TEXAS, 2013)	15
FIGURA 2.2 Espectro eletromagnético [adaptado de (CULLITY, 1977)]	16
FIGURA 2.3 Tubo de raios X tipo lateral selado [adaptado de (CULLITY, 1977)].....	16
FIGURA 2.4 Ilustração dos processos de geração de raios X.	17
FIGURA 2.5 Ilustração dos processos de interação raios X com a matéria (MACHADO, 2013).....	17
FIGURA 2.6 Ilustração da dedução da Lei de Bragg.	18
FIGURA 2.7 Esquema geral de um difratômetro de raios X.....	19
FIGURA 2.8 Curva de reflexão de raios X exibindo as franjas de Kiessig (KIESSIG, 1931)	20
FIGURA 2.9 Exemplo de curvas de reflexão teórica para filme de cobre sobre vidro (PARRATT, 1954)	21
FIGURA 2.10 Exemplos de curvas posição da franja versus ordem de reflexão (SEGMULLER, 1973).....	22
FIGURA 2.11 Exemplo de rugosidade rms (VELINOV, AHTAPODOV, <i>et al.</i> , 2010).23	
FIGURA 2.12 Ilustração do processo de reflexão dos raios X em uma amostra	24
FIGURA 2.13 Ilustração de um processo de reflexão múltipla	24
FIGURA 2.14 Esquema da interação dos raios X via reflexão (adaptado de (PARRATT, 1954))	25
FIGURA 2.15 Intensidade refletida para vidro polido a pequenos ângulos de incidência. O ângulo θ_c é o ângulo crítico para reflexão total	29
FIGURA 2.16 Curva de reflexão de raios X mostrando as ordens de reflexão	31
FIGURA 2.17 Curva da correlação entre $2\theta^2$ e a ordem de reflexão m^2	31
FIGURA 2.18 Curva de reflexão teórica para um sistema bi-camada mostrando os ordens de reflexão de cada camada	32
FIGURA 2.19 Curvas de ajuste via modelo simplificado.	32
FIGURA 3.1:Tela principal do programa IILXRR2013.....	35
FIGURA 3.2 Tabela de camadas	35
FIGURA 3.3 Tela de apresentação gráfica de resultados	37
FIGURA 3.4 Tabela de curvas experimentais importadas	38
FIGURA 3.5 Tabela de parâmetros ajustáveis – Aba Corrections	39
FIGURA 3.6 Tabela de parâmetros ajustáveis – Aba “Top Layer”	40
FIGURA 3.7 Tabela de parâmetros ajustáveis – Aba “Substrate”	41
FIGURA 3.8 Tela de acompanhamento do ajuste.....	41
FIGURA 4.1 Conjunto Ag10nm	43
FIGURA 4.2 Ajuste Ag10nm.....	44
FIGURA 4.3 Ajuste simplificado para Ag10nm.....	45
FIGURA 4.4 Conjunto Ag25nm	46
FIGURA 4.5 Ajuste Ag25nm.....	47
FIGURA 4.6 Ajuste simplificado para o Ag25nm.....	48
FIGURA 4.7 Conjunto Ag35nm	49

FIGURA 4.8 Ajuste Ag35nm.....	49
FIGURA 4.9 Ajuste simplificado para o Ag35nm.....	51
FIGURA 4.10 Conjunto Ag50nm	52
FIGURA 4.11 Ajuste Ag50nm.....	52
FIGURA 4.12 Ajuste simplificado para Ag50nm.....	54
FIGURA 4.13 Segundo conjunto Ag50nm.....	54
FIGURA 4.14 Segundo ajuste Ag50nm.....	55
FIGURA 4.15 Ajuste simplificado para o segundo Ag50nm	56
FIGURA 4.16 Conjunto Cr10nm.....	57
FIGURA 4.17 Ajuste Cr10nm	58
FIGURA 4.18 Ajuste simplificado para o Cr10nm	59
FIGURA 4.19 Segundo conjunto Cr10nm	60
FIGURA 4.20 Segundo ajuste do Cr10nm	60
FIGURA 4.21 Ajuste simplificado para o segundo Cr10nm.....	62
FIGURA 4.22 Conjunto Cr15nm.....	63
FIGURA 4.23 Ajuste Cr15nm	63
FIGURA 4.24 Ajuste simplificado para o Cr15nm	65
FIGURA 4.25 Conjunto Cr20nm.....	66
FIGURA 4.26 Ajuste Cr20nm	66
FIGURA 4.27 Ajuste simplificado para o Cr20nm	68
FIGURA 4.28 Conjunto Nb15nm	69
FIGURA 4.29 Ajuste Nb15nm	69
FIGURA 4.30 Conjunto Nb20nm	71
FIGURA 4.31 Ajuste Nb20nm	71
FIGURA 4.32 Ajuste simplificado para o Nb20nm.....	73
FIGURA 4.33 Segundo conjunto Nb20nm	73
FIGURA 4.34 Ajuste do segundo Nb20nm.....	74
FIGURA 4.35 Ajuste simplificado para o segundo Nb20nm	75

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 Tabela de ângulo crítico de alguns materiais (SEGMULLER, 1973)	22
TABELA 3.1 Tabela de amostras com as respectivas condições	33
TABELA 3.2 Configuração para realização de medidas de DRX para filmes finos ...	34
TABELA 4.1 Experimentos Ag10nm	44
TABELA 4.2 Modelo de camada para Ag10nm.....	44
TABELA 4.3 Correções Instrumentais para o modelo Ag10nm.....	44
TABELA 4.4 Parâmetros da camada de Ag10nm	45
TABELA 4.5 Parâmetros do substrato de Ag10nm	45
TABELA 4.6 Experimentos Ag25nm	47
TABELA 4.7 Modelo de camadas para o Ag25nm	47
TABELA 4.8 Parâmetros instrumentais para o Ag25nm	47
TABELA 4.9 Parâmetros da camada de Ag para o Ag25nm.....	47
TABELA 4.10 Parâmetros do substrato para o Ag25nm	48
TABELA 4.11 Experimentos Ag35nm	50
TABELA 4.12 Modelo de camadas para o Ag35nm	50
TABELA 4.13 Parâmetros instrumentais para o Ag35nm	50
TABELA 4.14 Parâmetros da camada de Ag para o Ag35nm.....	50
TABELA 4.15 Parâmetros de substrato para o Ag35nm	50
TABELA 4.16 Experimentos Ag50nm	53
TABELA 4.17 Modelo de camadas Ag50nm	53
TABELA 4.18 Parâmetros instrumentais para Ag50nm	53
TABELA 4.19 Parâmetros da camada de Ag para Ag50nm.....	53
TABELA 4.20 Parâmetros do substrato para Ag50nm	53
TABELA 4.21 Segundo conjunto de experimentos Ag50nm	55
TABELA 4.22 Modelo de camadas para o segundo Ag50nm	55
TABELA 4.23 Parâmetros instrumentais para o segundo Ag50nm.....	55
TABELA 4.24 Parâmetros da camada de Ag para o segundo Ag50nm	56
TABELA 4.25 Parâmetros do substrato para o segundo Ag50nm	56
TABELA 4.26 Experimentos Cr10nm	58
TABELA 4.27 Modelo de camadas para o Cr10nm.....	58
TABELA 4.28 Parâmetros instrumentais para o Cr10nm	58
TABELA 4.29 Parâmetros da camada de Cr para o Cr10nm	59
TABELA 4.30 Parâmetros do substrato para o Cr10nm.....	59
TABELA 4.31 Experimentos do segundo conjunto Cr10nm	61
TABELA 4.32 Modelo de camadas para o segundo Cr10nm	61
TABELA 4.33 Parâmetros instrumentais para o segundo Cr10nm	61
TABELA 4.34 Parâmetros da camada de Cr para o segundo Cr10nm	61
TABELA 4.35 Parâmetros do substrato para o segundo Cr10nm	61
TABELA 4.36 Experimentos Cr15nm	64
TABELA 4.37 Modelo de camada para o Cr15nm	64

TABELA 4.38 Parâmetros instrumentais para o Cr15nm	64
TABELA 4.39 Parâmetros de camada para o Cr15nm.....	64
TABELA 4.40 Parâmetros do substrato para o Cr15nm.....	64
TABELA 4.41 Experimentos Cr20nm	67
TABELA 4.42 Modelo de camada para o Cr20nm	67
TABELA 4.43 Parâmetros instrumentais para o Cr20nm	67
TABELA 4.44 Parâmetros da camada de Cr para o Cr20nm	67
TABELA 4.45 Parâmetros do substrato para o Cr20nm.....	67
TABELA 4.46 Experimentos Nb15nm	70
TABELA 4.47 Modelo de camada para o Nb15nm.....	70
TABELA 4.48 Parâmetros instrumentais para o Nb15nm	70
TABELA 4.49 Parâmetros da camada de Nb para o Nb15nm	70
TABELA 4.50 Parâmetros do substrato para o Nb15nm.....	70
TABELA 4.51 Experimentos Nb20nm	72
TABELA 4.52 Modelo de camadas para o Nb20nm.....	72
TABELA 4.53 Parâmetros instrumentais para o Nb20nm	72
TABELA 4.54 Parâmetros da camada de Nb para o Nb20nm	72
TABELA 4.55 Parâmetros de substrato para o Nb20nm.....	72
TABELA 4.56 Experimentos do segundo Nb20nm.....	74
TABELA 4.57 Modelo de camadas para o segundo Nb20nm	74
TABELA 4.58 Parâmetros instrumentais para o segundo Nb20nm.....	74
TABELA 4.59 Parâmetros da camada de Nb para o segundo Nb20nm.....	75
TABELA 4.60 Parâmetros de substrato para o segundo Nb20nm	75
TABELA 4.61 Comparação de resultados.....	76

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	IV
AGRADECIMENTOS	V
RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	X
1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 OBJETIVOS	13
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
2.1 FILMES FINOS.....	14
2.2 TÉCNICA DE “SPUTTERING”	14
2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	15
2.4 REFLECTOMETRIA DE RAIOS X.....	19
2.4.1 FORMALISMO DE PARRATT	25
2.4.2 APROXIMAÇÃO PARA MONOCAMADA	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 AMOSTRAS.....	33
3.2 DIFRATÔMETRO DE RAIOS X	33
3.3 SOFTWARE IILXRR2013.....	34
3.3.1 DESCRIÇÃO GERAL	34
3.3.2 DETALHAMENTO	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 FILMES DE PRATA	43
4.2 FILMES DE CROMO	57
4.3 FILMES DE NIÓBIO	69
5 CONCLUSÕES.....	78
6 BIBLIOGRAFIA	79

1 INTRODUÇÃO

Novas técnicas de caracterização surgem e/ou evoluem no sentido de abranger novas necessidades de análise. Nesse sentido técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difratomia de Raios X, Fluorescência de Raios X, dentre outras tem tido ao longo dos tempos um constante aprimoramento. A escolha da técnica adequada para a caracterização está relacionada com as propriedades do material a ser caracterizado. Para o caso de filme finos não podemos excluir a relação com o substrato, pois, para uma boa deposição, via de regra, há necessidade de uma baixa rugosidade, para efeitos de uma boa aderência do filme a ser depositado.

Atualmente a técnica de reflectometria de raios X tem atraído muito interesse pelo fato de dar suporte a uma caracterização quase que completa de filmes finos, incluindo substrato a nível microestrutural e em razão disso, iremos aqui discuti-la em maiores detalhes. Essa técnica tem como principais parâmetros determináveis: a espessura de camada, a rugosidade das camadas incluindo a do substrato e a densidade atômica das mesmas, incluindo derivações como a densidade específica, a densidade eletrônica, etc, etc, etc. Dependendo do modelo a ser usado como suporte na análise há possibilidades de avaliação de gradientes de densidade e/ou de deformação. (STOEV e SAKURAI, 1999) (BRUKER, 2005) (BANERJEE, FERRARI, *et al.*, 2004).

1.1 OBJETIVOS

- Caracterizar um conjunto de filmes finos obtidos pela técnica sputtering do ponto de vista de sua espessura, rugosidade e densidade, utilizando a técnica de reflectometria de raios X.
- Como objetivo específico, testar um novo software de análise de filmes finos pela técnica de reflectometria de raios X denominado de IILXRR2013 (MACHADO, 2013) com foco nas condições ideais de espessura, rugosidade e densidade.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 FILMES FINOS

Com o constante avanço tecnológico, novas rotas de preparação de materiais tem-se desenvolvido, em particular as de produção de filmes finos. Filme fino é uma região de material condensado na ordem de nanômetros que possui dimensões desprezíveis em comparação ao seu suporte para sustentabilidade mecânica (substrato). Podemos ter filmes em escalas de espessuras variadas, dentre alguns nanômetros (filmes ultra-finos) até alguns micrometros (nesse caso geralmente chamado de recobrimentos). Para qualificar um material, sua produção, em geral deve-se utilizar uma técnica de caracterização apropriada, no sentido da obtenção dos respectivos parâmetros desejados. Técnicas como difratometria de raios X, microscopias eletrônicas, ópticas e de força atômica além de outras tem evoluído no sentido de dar suporte adequado a esse tipo de análise.

Na sua grande maioria, os filmes finos são crescidos termicamente ou depositados a partir de fase vapor. Exemplos de aplicações de grande interesse estão na tecnologia de células solares (CHOPRA, K.L.; MAJOR, S.; PANDYA, D.K.;, 1983, p. 72) e na de óxidos condutores transparentes (devido as suas propriedades elétricas e óticas) e que são aplicadas em superfícies refletoras, revestimentos anti-reflexo, camadas isolantes, semicondutoras e condutoras (LEE, J.H.; KO, K.H.; PARK, B.O.;, 2003).

Atualmente há uma variedade de técnicas de produção de filmes finos, Sputtering, DIP Coating, SPIN Coating (SOLOOKINEJAD, ROZATIAN e HABIBI, 2012), Filtered Vacuum Arc Deposition – Deposição a vácuo por arco catódico filtrado (FVAD), MBE (YOON, LUI e ZHENG, 1999) entre outras.

2.2 TÉCNICA DE “SPUTTERING”

A técnica de deposição “sputtering” é uma técnica de deposição física a vácuo (PVD - Physical Vapour Deposition) que possibilita a deposição em superfície sólida para uma linha diversificada de materiais. É uma das mais utilizadas para deposição de filmes finos e consiste na remoção de átomos da superfície de um alvo a partir da interação com íons⁺. Essa técnica é muito utilizada na produção de filmes finos, devido a boa aderência destes nos diversos substratos e boa reprodutividade.

No processo de deposição por sputtering se bombardeia o alvo do material desejado para deposição com um feixe de ions de um gás inerte (argônio, o mais usual) (FIGURA 2.1).

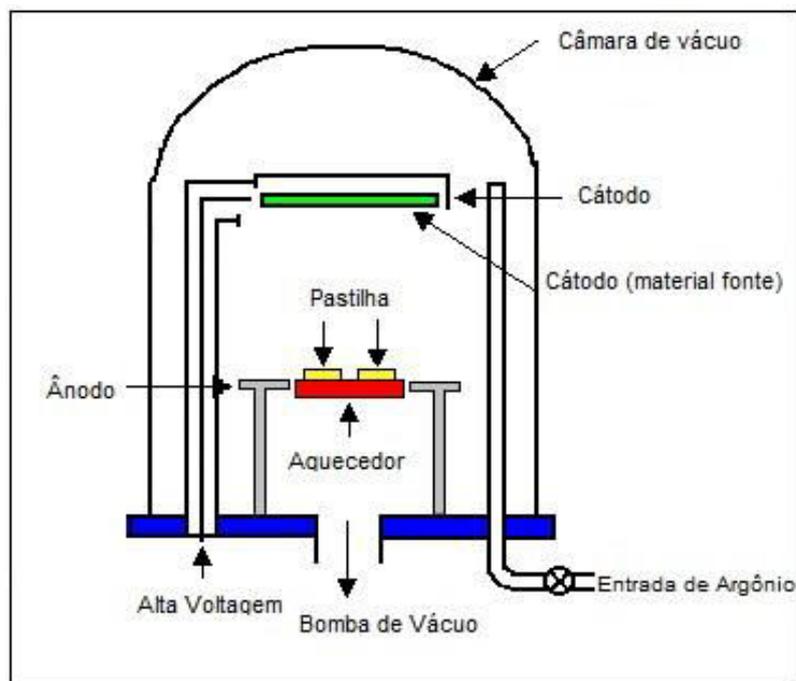


FIGURA 2.1 Esquema de um Sputtering (TEXAS, 2013)

De maneira geral, essa técnica possui diversos parâmetros de controle, permitindo uma ampla faixa de condições de deposição.

2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A técnica de difratometria de raios X (DRX) é uma das técnicas de maior alcance na análise de materiais. Essa técnica se baseia em incidir um feixe de raios X (monocromático ou não) em um material (amostra) e coletar a resposta do material à interação. A interpretação do resultado dessa interação permite a caracterização de materiais de diversos pontos de vista.

Os raios X são ondas eletromagnéticas, tais como a luz visível, as ondas de rádio, os raios infravermelhos, os raios ultravioletas e outros, que apresentam as propriedades típicas de ondas transversais, como polarização, reflexão, refração, interferência e difração (WARREN, 1990) (GIACOVAZZO, MONACO, *et al.*, 2000). Em particular, os raios X apresentam comprimento de onda bastante curto, em geral, em torno de 1,0 Å e frequência da ordem de grandeza de 10^{16} Hz (FIGURA 2.2)

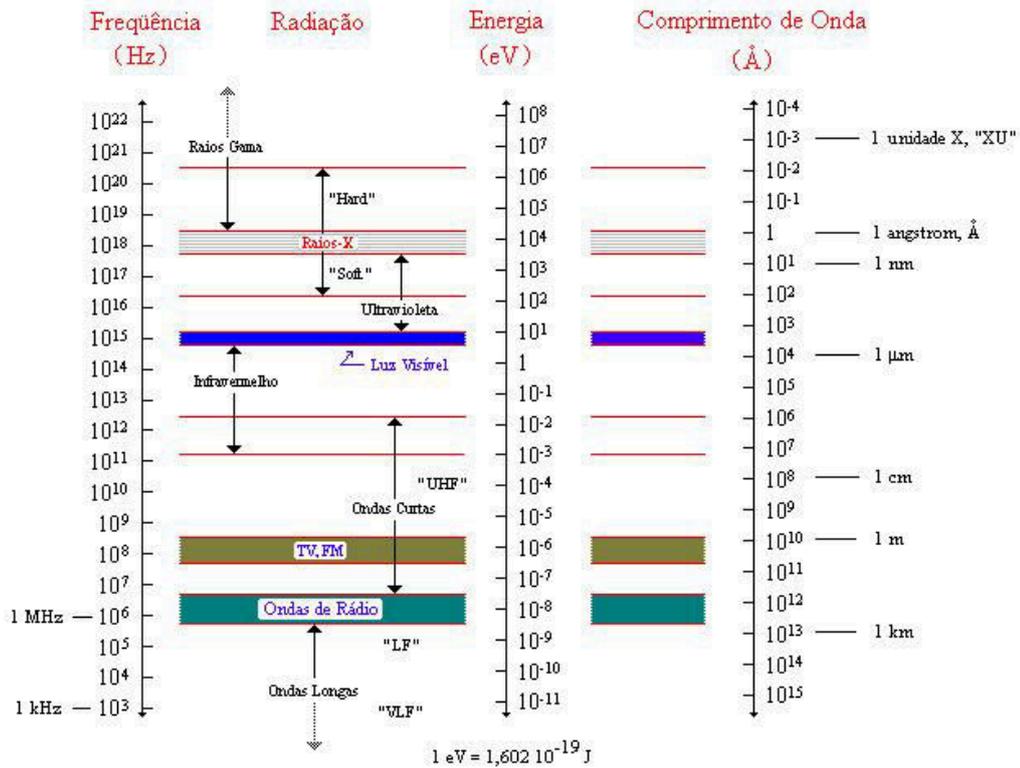


FIGURA 2.2 Espectro eletromagnético [adaptado de (CULLITY, 1977)]

Os raios X de uso comum na área de difratometria são produzidos através do impacto de um feixe eletrônico em um alvo metálico. Nesse tipo de tubo, um filamento de tungstênio é aquecido pela passagem de uma corrente. Devido a presença de uma diferença de potencial (da ordem de 40kV) entre esse filamento e o ânodo (Cu, Cr, Co, W, Ni, Mo, etc), por isso, os elétrons são acelerados violentamente na direção do alvo se chocando com o mesmo.

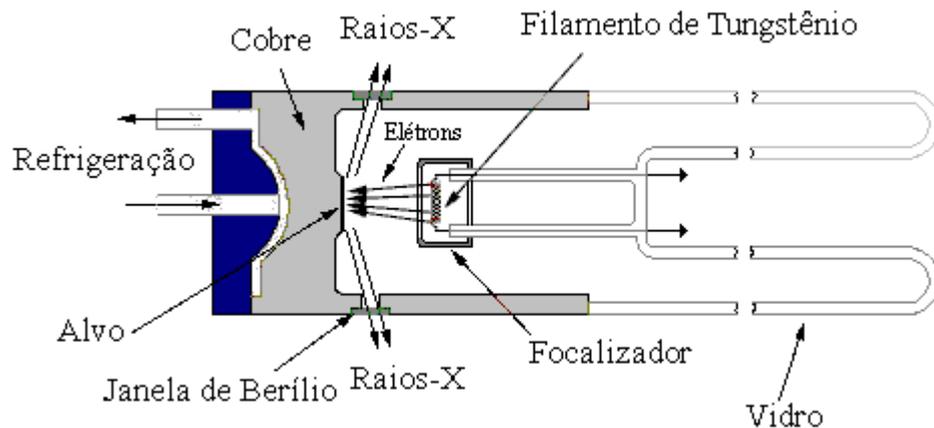


FIGURA 2.3 Tubo de raios X tipo lateral selado [adaptado de (CULLITY, 1977)]

Nesse processo diversos fenômenos ocorrem, sendo um deles a geração de raios X de dois tipos distintos, na forma de radiação branca e na forma de radiação característica (FIGURA 2.4)

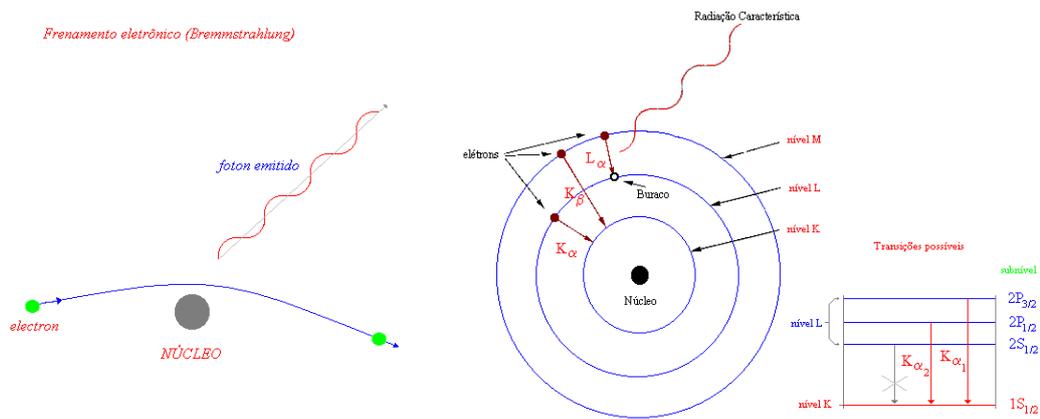


FIGURA 2.4 Ilustração dos processos de geração de raios X.

Em difratometria estamos, em geral, interessados unicamente no uso da radiação característica, uma vez que a mesma é quase monocromática ou pode ser filtrada convenientemente. A principal razão para isso se deve à uma particular interação dos raios com a matéria (FIGURA 2.5), o processo de difração.

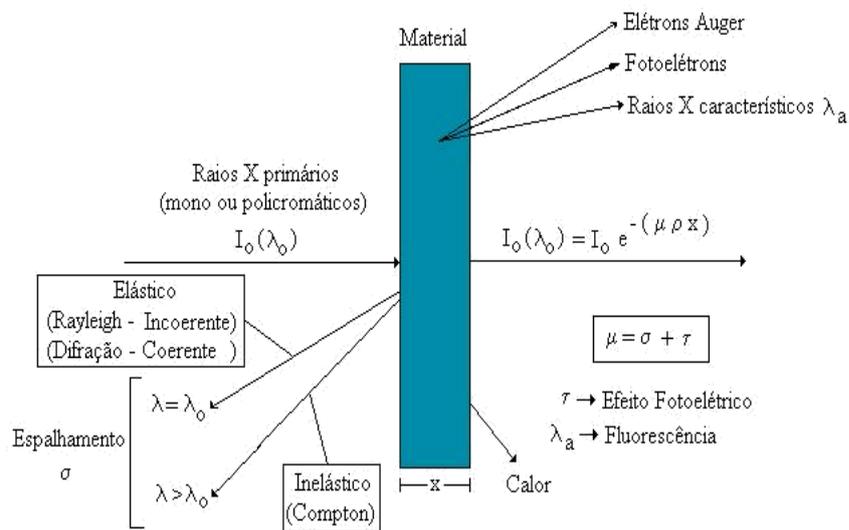


FIGURA 2.5 Ilustração dos processos de interação raios X com a matéria (MACHADO, 2013)

Como apresentado na figura anterior, o processo de difração é um processo elástico e coerente. Esse processo se deve a interação dos raios X com a regularidade estrutural de um material (FIGURA 2.6).

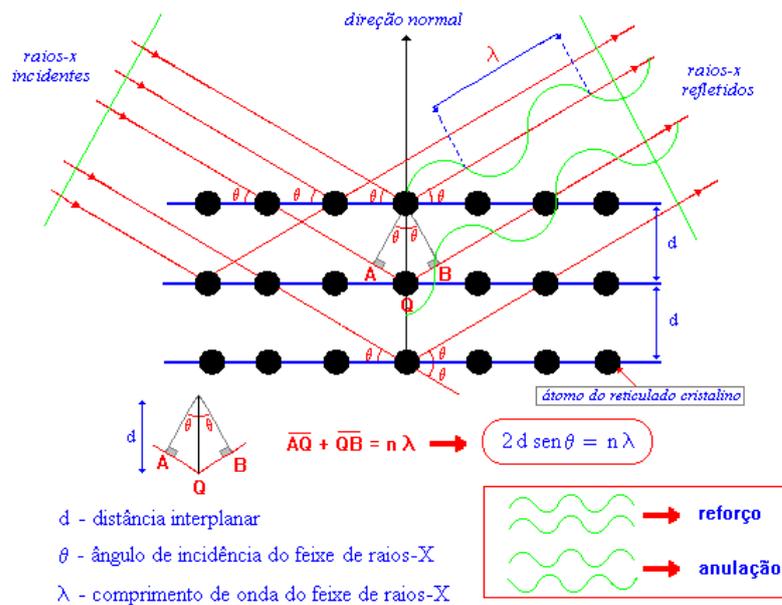


FIGURA 2.6 Ilustração da dedução da Lei de Bragg.

Uma frente de onda de raios X ao incidir com cada centro potencialmente espalhador no interior de um material (átomos), segundo o princípio de Huygens difrata, ou seja, provoca o surgimento de novas frentes de onda com o mesmo comprimento de onda. Essas novas frentes de onda, do ponto de vista de certas direções se interagem construtivamente ou destrutivamente dando margem ao surgimento de faixas claras e escuras num anteparo convenientemente colocado à frente do material. Segundo figura 2.6, fica claro que segundo o ângulo theta podemos determinar a distância entre planos regularmente espaçados observando-se onde as frentes de onda se interferem construtivamente. No início do século XX, os Bragg (pai e filho) apresentaram essa interpretação para o fenômeno de difração de raios X em cristais e devido a isso essa equação é conhecido desde então por Lei de Bragg ($2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda$), em que d é a distancia entre planos reticulares, theta é o ângulo de espalhamento (ângulo de Bragg) , lambda (λ) é o comprimento de onda da frente de onda incidente e n é a ordem de reflexão.

Para efeitos práticos o registro da difração de raios X em cristais é realizada através de equipamentos denominados difratômetros (FIGURA 2.7)

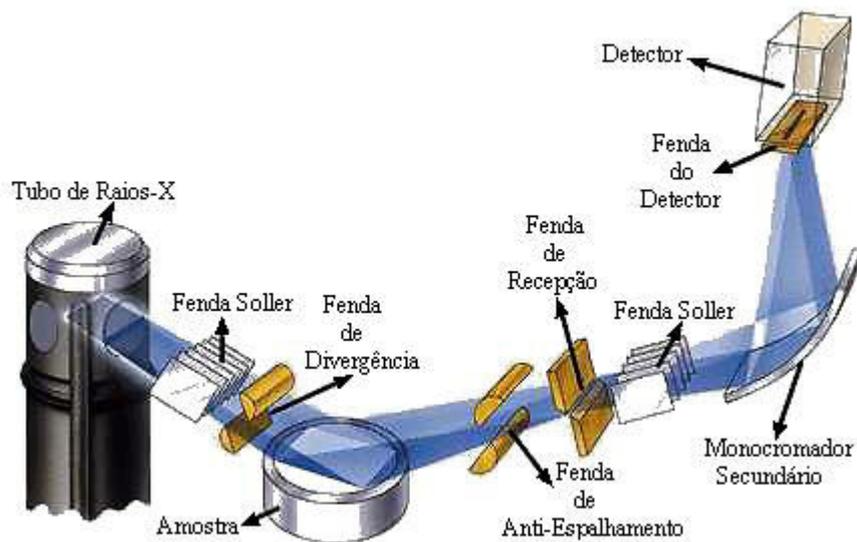


FIGURA 2.7 Esquema geral de um difratômetro de raios X

Nesse tipo de equipamento, o feixe de raios X proveniente de um tubo de raios X selado é colimado por um sistema de colimação primária cujo objetivo é centralizar o feixe de raios na região de interesse da amostra. Em geral isso é feito configurando-se adequadamente a fenda de divergência. Após a interação dos raios X com a amostra, um detector de raios X acoplado a um sistema de colimação secundária registra a intensidade de raios X (em contagens ou contagens por segundo). Novamente, esse sistema de colimação secundária tem por objetivo limitar a entrada de radiação espúria no detector. Os mais diversos detectores são utilizados atualmente, contudo os detectores cintiladores de NaI(Tl+) ainda são a grande maioria.

A difratometria de raios X, dependendo do tipo de análise a ser realizada é categorizada convenientemente, sendo a reflectometria de raios X sua categoria mais utilizada no estudo de filmes finos e ultra-finos.

2.4 REFLECTOMETRIA DE RAIOS X

A formulação básica da técnica de reflectometria de raios X inicia-se com os trabalhos de Compton em 1923 (COMPTON, 1923), onde ele apresentou o formalismo matemático necessário a interpretação desse fenômeno. Da mesma maneira que a luz visível sofre reflexão num espelho, o mesmo pode ocorrer com qualquer onda eletromagnética, todavia consideradas as devidas características da mesma. Os trabalhos de Compton mostram que a existência de reflexão externa total numa superfície metálica é possível devido ao comportamento do índice de

refração dos materiais na região dos comprimentos de onda de raios X, e que parte desse índice está relacionado diretamente à densidade atômica do material em questão, além da capacidade de absorção do mesmo.

Em 1931, Von Heinz Kiessig descreveu um método para observação da reflexão total dos feixes de raios X em amostras sólidas e demonstrou a possibilidade de se determinar a espessura de filmes a partir da análise das franjas de interferência, as chamadas "franjas de Kiessig" (KIESSIG, 1931)

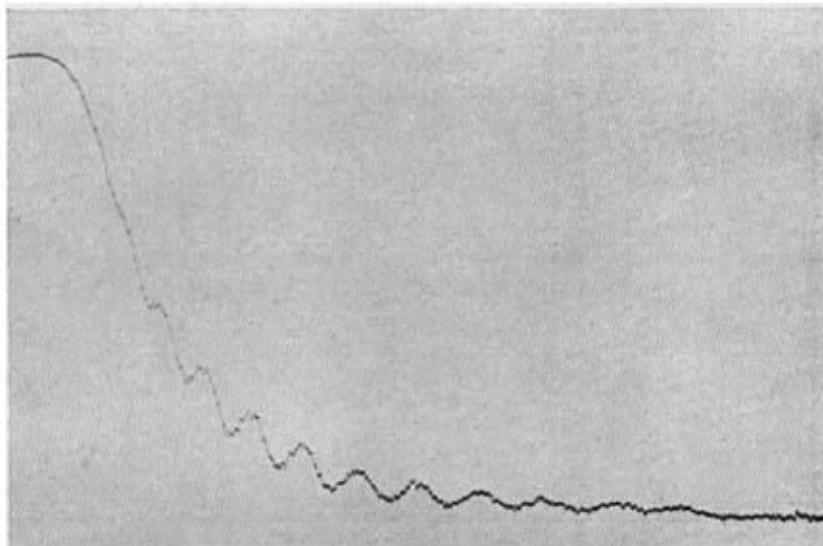


FIGURA 2.8 Curva de reflexão de raios X exibindo as franjas de Kiessig (KIESSIG, 1931)

Em 1954, L. G. Parratt (Cornell University, Ithaca, New York) publica um dos mais referenciados artigos sobre análise de filmes finos por reflectometria de raios X (Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays), onde apresenta um modelo matemático recursivo para avaliar a espessura de filmes pela análise de curvas de reflexão de raios X. Um exemplo desse tipo de curva é apresentado na FIGURA 2.1.

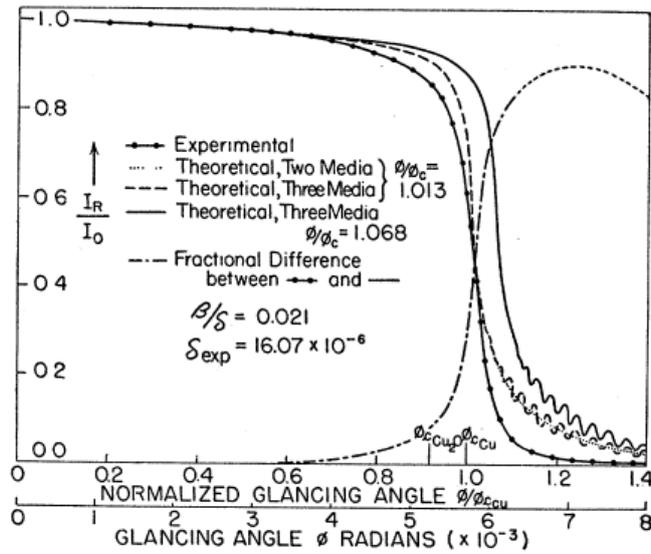


FIGURA 2.9 Exemplo de curvas de reflexão teórica para filme de cobre sobre vidro (PARRATT, 1954)

Para a região dos comprimentos de onda de raios X, o índice de refração é dado por:

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

Onde δ representa a dispersão e β a absorção do meio. Segundo Compton podemos escrever:

$$\delta = \frac{r_e N_e \lambda^2}{2\pi} \text{ e } \beta = \frac{\mu \lambda}{4\pi}$$

Em que: r_e é o raio do elétron, N_e a densidade eletrônica, λ o comprimento de onda e μ é o coeficiente de atenuação linear.

O ângulo limite de reflexão total é obtido através do conhecimento do coeficiente de dispersão δ :

$$\alpha \theta_c = \sqrt{2\delta}$$

A equação acima demonstra que o ângulo crítico é diretamente proporcional a densidade eletrônica.

Alguns valores de ângulo de reflexão total são apresentados na TABELA 2.1 abaixo.

TABELA 2.1 Tabela de ângulo crítico de alguns materiais (SEGMULLER, 1973)

REFRACTIVE INDEX AND CRITICAL ANGLE FOR $\text{Cu } K\alpha$ RADIATION

<i>Material</i>	$\delta (\times 10^6)$	$\beta (\times 10^6)$	$\phi_c (^\circ)$
Silicon	7.44	0.17	0.221
Aluminum	8.33	0.16	0.234
Quartz	8.48	0.11	0.236
Sapphire	12.56	0.15	0.287
Copper	26.13	0.58	0.414
Gold	49.58	4.93	0.571

Observa-se também que em uma curva de reflexão, se analisarmos o valor do ângulo de máximo das franjas em função da ordem de reflexão (mais precisamente de seu quadrado) temos, via de regra, uma relação linear, como mostrado na FIGURA 2.10, o que permite uma direta avaliação da espessura de camada.

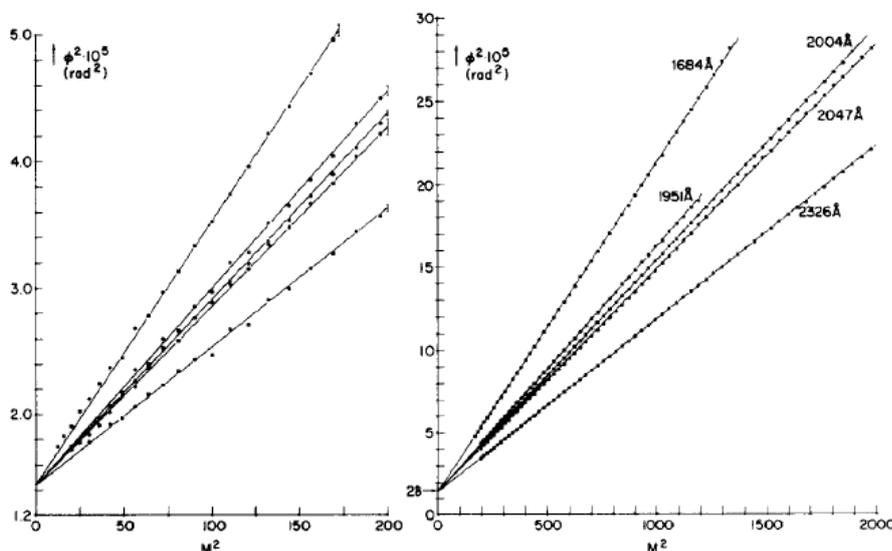


FIGURA 2.10 Exemplos de curvas posição da franja versus ordem de reflexão (SEGMULLER, 1973)

Em meados de 1970 Nevot e Croce propõe um modelo para análise da rugosidade em filmes finos (CROCE, DEVANT, *et al.*, 1970) (L. NEVOT, 1988). Nesse modelo associa-se a cada camada, incluindo o substrato um parâmetro

denominado de rugosidade rms (“root mean squared”) que tem por objetivo fornecer uma descrição quantitativa as imperfeições superficiais.

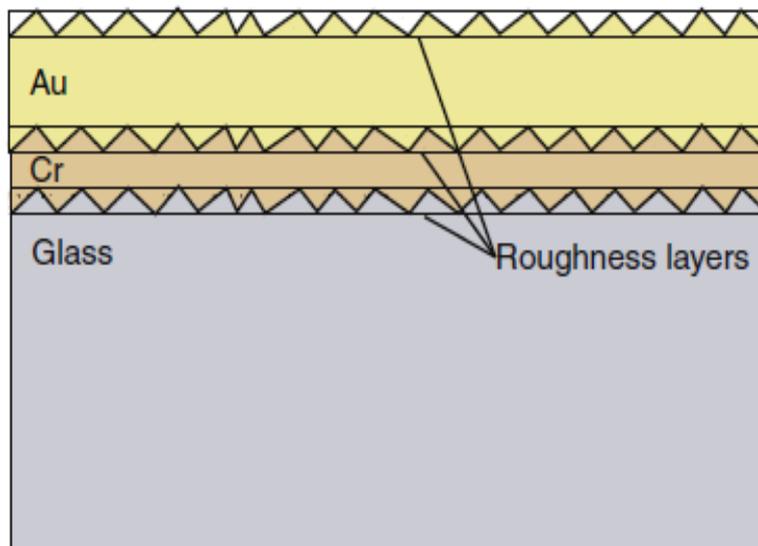


FIGURA 2.11 Exemplo de rugosidade rms (VELINOV, AHTAPODOV, *et al.*, 2010).

A técnica de reflectometria de raios X é por vezes denominada, equivocadamente, de técnica de incidência razante. A diferença principal entre as técnicas de incidência razante (LEVINE, COHEN, *et al.*, 1989) e a técnica de reflectometria de raios X se faz no sentido da geometria de trabalho utilizada. Nas técnicas de incidência razante, o feixe de raios X incidente fica fixado num valor muito baixo (em torno de 0.5° a 5°) para permitir baixa penetração do mesmo de forma que basicamente só se observa o que esta acima do substrato. Uma variante das técnicas de incidência razante reside no uso da geometria acoplada $\theta/2\theta$ com a superfície da amostra praticamente no mesmo plano definido pelos feixes incidentes e difratados, tendo como ângulo razante a própria divergência do feixe primário. A diferença dessas técnicas com a de reflectometria é que a geometria do difratômetro para reflectometria é exatamente a mesma de uma análise comum (para obtenção de difratogramas), diferindo na faixa angular a ser usada, tipicamente na faixa de 0.1° a $5^\circ 2\theta$. Em virtude dessa faixa angular muito baixa restringe-se as fendas de divergência e de recepção ao mínimo conveniente, além de que em alguns difratômetros disponibilizam um acessório denominado de “knife edge” que permite uma redução considerável da quantidade de raios X que sem o mesmo seriam registrados pelo detector, praticamente mascarando os resultados,

além de uma possível diminuição da vida útil dos detectores devido a faixa de intensidade extremamente elevada em ângulos muito baixos.

Como o próprio nome da técnica sugere, estamos interessados na análise dos feixes refletidos pela amostra (FIGURA 2.12) ao invés de simplesmente dos feixes difratados. Devido a natureza dos processos de reflexão temos como principal vantagem a possibilidade da análise de materiais cristalinos ou amorfos, sólidos ou líquido (BHATTACHARYA, MUKHERJEE e SANYALA, 2003), contudo temos como desvantagens principais: a rugosidade e heterogeneidade da amostra e a necessidade de um alinhamento preciso do zero do difratômetro. Em princípio, qualquer difratômetro que possua fendas finas, um suporte de amostra bem comportado e um detector comum pode ser utilizado para obtenção dessas medidas.

No processo de reflectometria de raios x, os feixes refletidos pela amostra são coletados no detector, onde as interferências construtivas ocorrem devido as propriedades da interfaces dos filmes, como por exemplo a rugosidade e densidade do mesmo (BANERJEE, FERRARI, *et al.*, 2004).

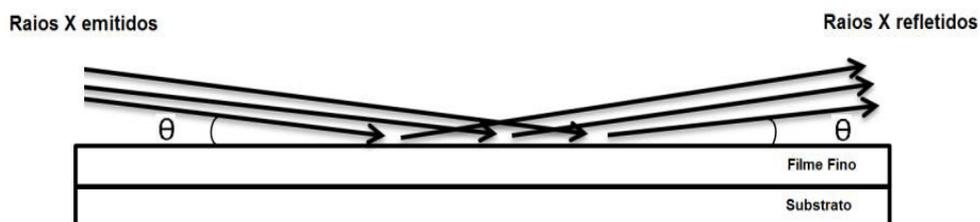


FIGURA 2.12 Ilustração do processo de reflexão dos raios X em uma amostra

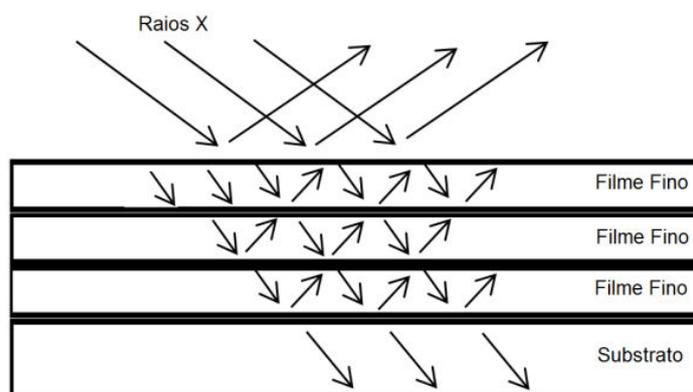


FIGURA 2.13 Ilustração de um processo de reflexão múltipla

Esta técnica também pode analisar filmes finos com multicamadas com uma diversidade de materiais depositadas uma sobre a outra, mostrando uma ótima capacidade para determinação de suas propriedades (KOJIMA, 1999) e que por sua vez também pode ser comparada com a técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) como observado em (FUJII, 2011).

A seguir serão apresentadas duas formas de se obter informações sobre filmes finos baseados no chamado formalismo de Parratt, ou seja, a teoria geral e uma simplificação que é muito boa para estudos de monocamadas.

2.4.1 FORMALISMO DE PARRATT

O formalismo de Parratt se baseia na análise do comportamento de um feixe de raios X ao interagir com um conjunto de regiões estratificadas (multicamadas) (FIGURA 2.14).

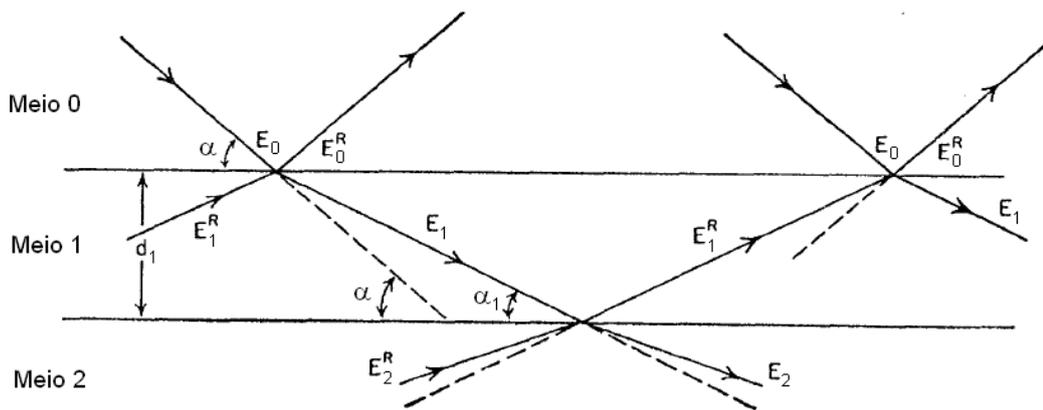


FIGURA 2.14 Esquema da interação dos raios X via reflexão (adaptado de (PARRATT, 1954))

Em qualquer região do filmes podemos escrever:

$$\text{Feixe incidente: } E_0(Z_1) = E_0(0)e^{i[\omega t - (k_{1,x}x_1 + k_{1,z}z_1)]} \quad (2.1)$$

$$\text{Feixe refletido: } E_0^R(Z_1) = E_0^R(0)e^{i[\omega t - (k_{1,x}x_1 - k_{1,z}z_1)]} \quad (2.2)$$

$$\text{Feixe refratado: } E_1(Z_1) = E_1(0)e^{i[\omega t - (k_{2,x}x_2 - k_{2,z}z_2)]} \quad (2.3)$$

Por definição, a fração refletida pode ser obtida mediante a expressão

$$\frac{I}{I_0} = |E_1^R/E_0|^2 \quad (2.4)$$

Portanto, a ideia aqui é determinar-se uma expressão analítica para que seja possível a utilização da expressão acima como reflexo de uma medida experimental.

Definindo o vetor de onda proveniente de uma camada n por:

$$k_n = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) f_n \quad (2.5)$$

Onde:

$$f_n = \sqrt{\alpha^2 - \alpha_{c,n}^2 - 2i\beta_n} \quad (2.6)$$

Definindo também como fator de amplitude a meia camada como:

$$a_n = e^{-i\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)f_n d_n} \quad (2.7)$$

Mostra-se que, devido as condições de contorno das componente elétricas as equações 2.8 e 2.9 devem ser simultaneamente satisfeitas:

$$a_{n-1}E_{n-1} + a_{n-1}^{-1}E_{n-1}^R = a_n^{-1}E_n + a_n E_n^R \quad (2.8)$$

$$a_{n-1}E_{n-1}f_{n-1} - a_{n-1}^{-1}E_{n-1}^R f_{n-1} = a_n^{-1}E_n f_n - a_n E_n^R f_n \quad (2.9)$$

Multiplicando-se a equação 2.8 por f_{n-1} temos:

$$a_{n-1}E_{n-1}f_{n-1} + a_{n-1}^{-1}E_{n-1}^R f_{n-1} = a_n^{-1}E_n f_{n-1} + a_n E_n^R f_{n-1} \quad (2.10)$$

Agora, fazendo-se a soma e a diferença das equações 2.10 e 2.9 chegamos as eq. 2.11 e 2.12.

$$2a_{n-1}E_{n-1}f_{n-1} = a_n^{-1}E_n(f_{n-1} + f_n) + a_n E_n^R(f_{n-1} - f_n) \quad (2.11)$$

$$2a_{n-1}^{-1}E_{n-1}^R f_{n-1} = a_n^{-1}E_n(f_{n-1} - f_n) + a_n E_n^R(f_{n-1} + f_n) \quad (2.12)$$

Definamos agora um coeficiente de reflexão complexo como:

$$R_n = \frac{E_n^R}{E_n} \quad (2.13)$$

Nesse caso a razão entre as equações 2.11 e 2.12 fornece:

$$a_{n-1}^{-2}R_{n-1} = \frac{(f_{n-1}-f_n)+a_n^2R_n(f_{n-1}+f_n)}{(f_{n-1}+f_n)+a_n^2R_n(f_{n-1}-f_n)} \quad (2.14)$$

Rearranjando chegamos à:

$$R_{n-1} = a_{n-1}^2 \frac{\frac{(f_{n-1}-f_n)}{(f_{n-1}+f_n)}+a_n^2R_n}{1+a_n^2R_n\frac{(f_{n-1}-f_n)}{(f_{n-1}+f_n)}} \quad (2.15)$$

Ou, de forma similar à:

$$a_{n-1}^2R_{n-1} = a_{n-1}^4 \frac{\frac{(f_{n-1}-f_n)}{(f_{n-1}+f_n)}+a_n^2R_n}{1+a_n^2R_n\frac{(f_{n-1}-f_n)}{(f_{n-1}+f_n)}} \quad (2.16)$$

Redefinindo a reflectância complexa como:

$$a_{n-1}^2R_{n-1} \rightarrow R_{n-1} \quad (2.17)$$

Chegamos a expressão original do Parratt:

$$R_{n-1} = a_{n-1}^4 \frac{\frac{(f_{n-1}-f_n)}{(f_{n-1}+f_n)}+R_n}{1+R_n\frac{(f_{n-1}-f_n)}{(f_{n-1}+f_n)}} \quad (2.18)$$

Para calcular a fração refletida bastará obtermos o módulo do quadrado da reflectância complexa da camada externa (n=0).

$$\frac{I(\alpha)}{I_o} = |R_0(\alpha)|^2 = (Re\{R_0(\alpha)\})^2 + (Im\{R_0(\alpha)\})^2 \quad (2.20)$$

A expressão 2.18 mostra que recursivamente podemos obter a reflectância total calculando sucessivamente a mesma expressão camada a camada.

Define-se como coeficiente de Fresnel a quantidade:

$$F_{n-1,n} = \frac{(f_{n-1} - f_n)}{(f_{n-1} + f_n)} \quad (2.21)$$

Essa quantidade pode ser modificada convenientemente para tratamento de superfícies com rugosidade rms (media quadrática) associando-se a mesma o termo de rugosidade de Nevot-Croce, ou seja:

$$F_{n-1,n}^R = F_{n-1,n} e^{-2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 f_{n-1} f_n \sigma_n^2} \quad (2.22)$$

Finalmente, chegamos a uma expressão onde são considerados todos os parâmetros de interesse (espessura de camada d_n , rugosidade de camada σ_n e densidade de camada (via determinação do ângulo crítico α_c)).

$$R_{n-1}^R = a_{n-1}^4 \frac{F_{n-1,n}^R + R_n^R}{1 + R_n^R F_{n-1,n}^R} \quad (2.23)$$

Uma curva de reflexão para o caso de um vidro polido pode ser vista na FIGURA 2.15

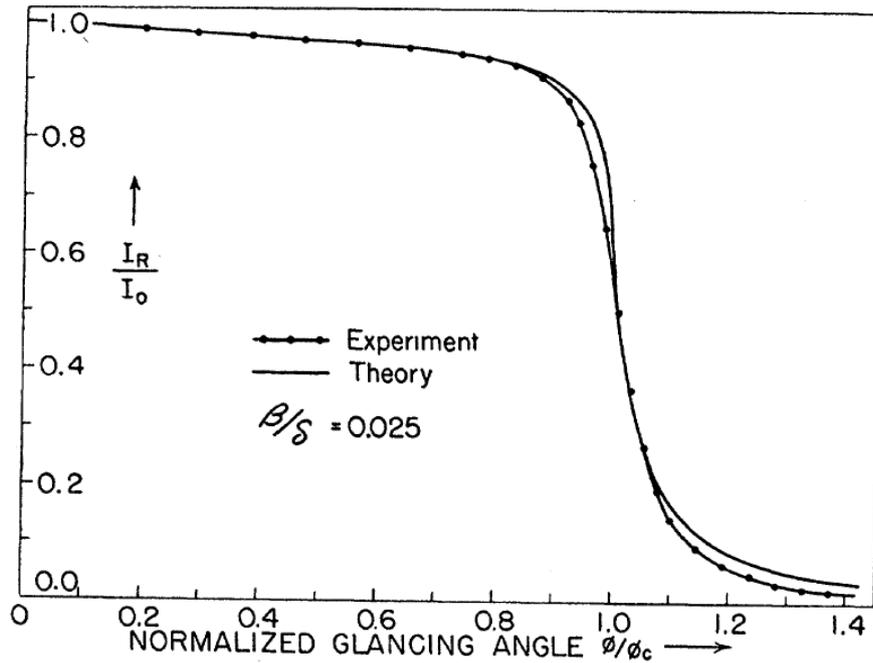


FIGURA 2.15 Intensidade refletida para vidro polido a pequenos ângulos de incidência. O ângulo θ_c é o ângulo crítico para reflexão total

2.4.2 APROXIMAÇÃO PARA MONOCAMADA

No formalismo de Parratt podemos ver que o fator de amplitude à meia camada (a_n) controla, ou ainda, modula os máximos e mínimos de interferência, pois o mesmo assume valores na faixa de 0 a 1. Considerando a situação de máximo, quando estamos num pico de reflexão podemos nos perguntar quais as condições entre os parâmetros da curva para que tal situação seja satisfeita, ou seja:

$$a_{n-1}^4 = e^{-4i\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)f_{n-1}d_{n-1}} = 1 \quad (2.24)$$

Nessa situação, é equivalente exigir que,

$$\cos\left[\left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)fd\right] - i \sin\left[\left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)fd\right] = 1 \quad (2.25)$$

Ou seja, devemos ter simultaneamente as seguintes condições satisfeitas

$$\cos \left[\left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) fd \right] = 1 \text{ e } \sin \left[\left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) fd \right] = 0 \quad (2.26)$$

O que é equivalente à:

$$\left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) fd = 2m\pi \quad (2.27)$$

Onde m representa a ordem da reflexão

$$f = m \frac{\lambda}{2d} \quad (2.28)$$

Considerando os casos onde a absorção é desprezível podemos escrever:

$$f = \sqrt{\alpha^2 - \alpha_c^2} \quad (2.29)$$

Substituindo, chegamos à:

$$\alpha_m^2 = \alpha_c^2 + m^2 \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2 \quad (2.30)$$

Como as medidas, em geral, nos fornecem valores do ângulo 2θ do difratômetro podemos fazer uma adaptação conveniente chegando à:

$$(2\theta_m)^2 = (2\theta_c)^2 + \left(\frac{180}{\pi} m\lambda \right)^2 \frac{1}{d^2} \quad (2.31)$$

A título de ilustração segue uma curva de reflexão experimental mostrando diversas ordens de reflexão (FIGURA 2.16)

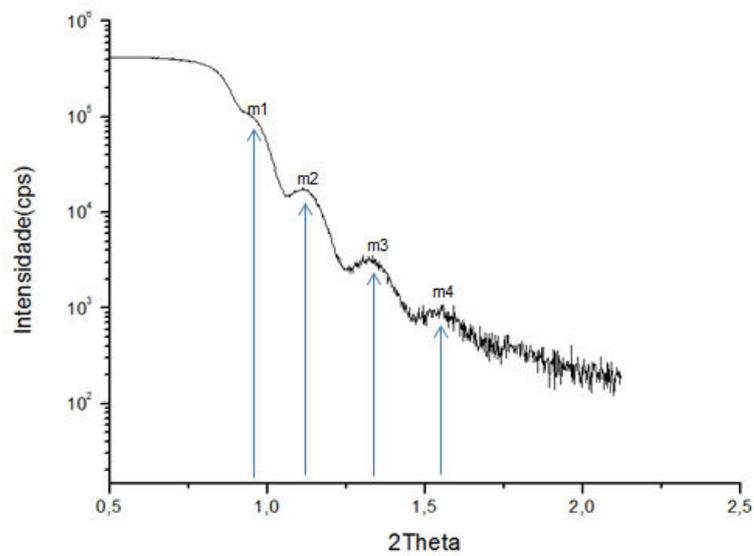


FIGURA 2.16 Curva de reflexão de raios X mostrando as ordens de reflexão

A expressão 2.31 é simplesmente uma equação linear e pode ser facilmente resolvida para a determinação do valor do ângulo crítico através do intercepto da curva e do valor da espessura do filme d através da inclinação como mostrado na FIGURA 2.17.

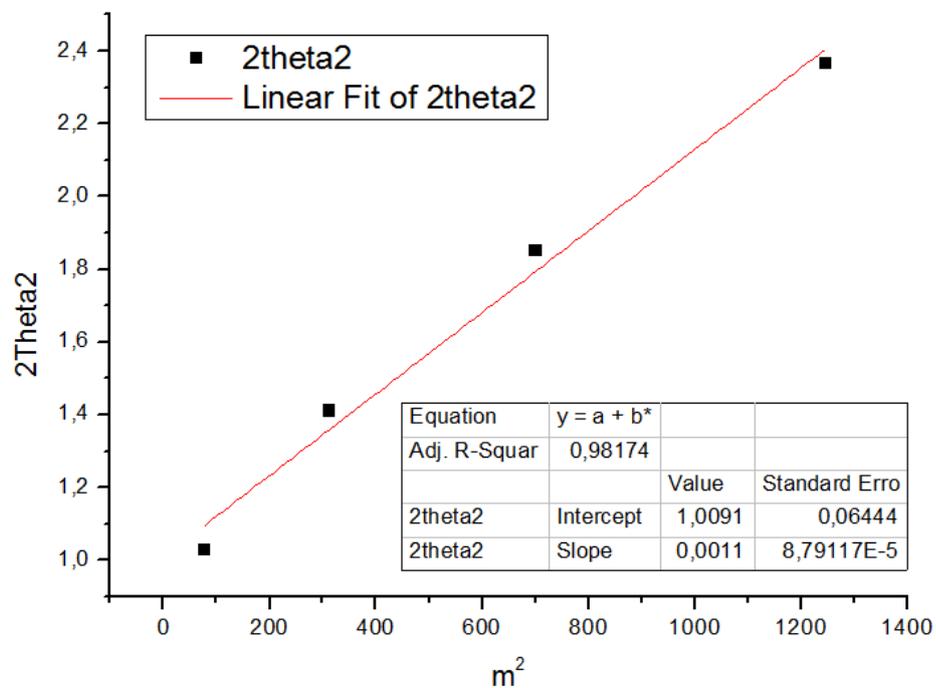


FIGURA 2.17 Curva da correlação entre 2theta2 e a ordem de reflexão m^2

Embora, em princípio, pensemos no uso dessa equação somente para monocamadas, é possível tratar-se como multicamadas, desde que a modulação de cada camada na curva de reflexão seja perceptível, vide exemplo teórico a seguir.

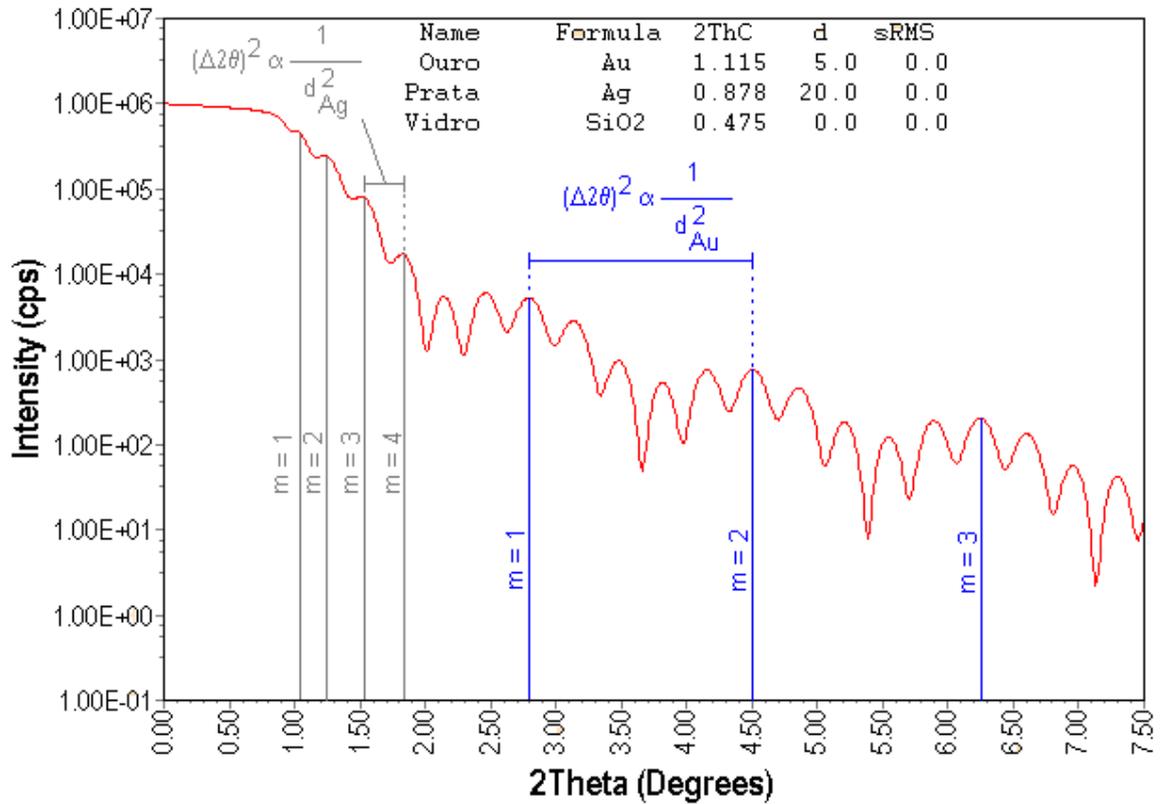


FIGURA 2.18 Curva de reflexão teórica para um sistema bi-camada mostrando os ordens de reflexão de cada camada

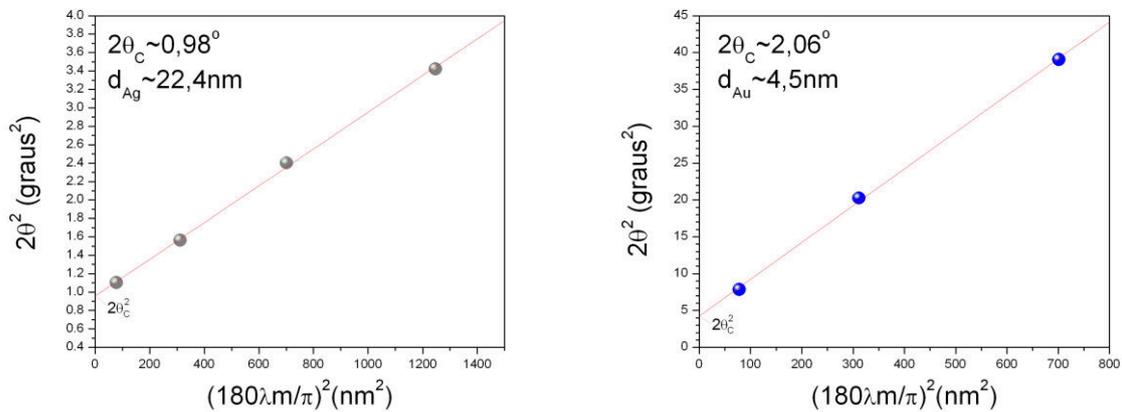


FIGURA 2.19 Curvas de ajuste via modelo simplificado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse tópico serão apresentadas as amostras, o difratômetro utilizado e a metodologia adotada para obtenção dos resultados desse trabalho.

3.1 AMOSTRAS

Para a realização dos testes de reflectometria de raios X foram escolhidas amostras num conjunto de 9 condições diferentes, entre equipamento de produção (Kurt J. Lesker Company 108 e AJA ATC Orion 5 UHV Sputtering System), espessura de camada nominal e composição química, além de uma pequena diferença em dimensão longitudinal e lateral, sendo todas tipo monocamada (filme com igual densidade em qualquer posição).

TABELA 3.1 Tabela de amostras com as respectivas condições

Sputtering DFI (Kurt J. Lesker Company 108) Local: Depto de Física/UFS			Sputtering DEM (AJA ATC Orion 5 UHV Sputtering System) Local: Depto de Eng. Materiais/UFS		
Dimensões: 3,7cm x 3,4cm			Dimensões: 2,6cm x 2,2cm		
Código	Espessura Nominal	Composição Química	Código	Espessura Nominal	Composição Química
Ag10	10nm	Ag	Cr10	10nm	Cr
Ag25	25nm	Ag	Cr15	15nm	Cr
Ag35	35nm	Ag	Cr20	20nm	Cr
Ag50	50nm	Ag	Nb15	15nm	Nb
			Nb20	20nm	Nb

3.2 DIFRATÔMETRO DE RAIOS X

Foi utilizado um difratômetro Rigaku RINT2000/PC originalmente dedicado à análise qualitativa e quantitativa de fases cristalinas, não possuindo um módulo dedicado à análises de reflectometria de raios X, contudo, através de pequenas adaptações aplicando-se os princípios fundamentais da técnica de reflectometria foi possível registrar-se curvas de reflexão de raios X e realizar-se as primeiras medidas para caracterização de filmes finos, permitindo a avaliação da espessura, rugosidade e densidade dos filmes finos. Para tanto os dados experimentais foram registrados, via de regra, nas configurações da tabela abaixo:

TABELA 3.2 Configuração para realização de medidas de DRX para filmes finos

Modo de Varredura	Tensão e Corrente	Fenda de divergência	Fenda de Antiespalhamento	Fenda de recepção	2 θ _i	2 θ _f	Passo de Varredura	Tempo de Exposição
2Theta Acoplado	Diversos	1/6°	1/6°	Aberta	Diversos (>~0.1°)	Diversos (~3° a 5°)	0,002°	0,1s

No caso das amostras de Ag não houve necessidade de adaptação do porta amostra, pois, as mesmas possuíam dimensões compatíveis para encaixe direto. No caso das amostras de Cr e Nb, devido a suas dimensões reduzidas houve necessidade da construção de adaptador. Como procedimento experimental de análise foi adotada uma calibração prévia do equipamento, uma vez que o mesmo não permitia desacoplamento entre os eixos 2theta e theta para remoção de pequenos desalinhamentos do ângulo da superfície com o a superfície de referência de calibração.

3.3 SOFTWARE IILXRR2013

Como ferramenta para análise das curvas de reflexão foi utilizado o software IILXRR2013 desenvolvido pelo Prof. Rogério Machado do Depto de Física da UFS. Este software foi construído com base num pacote de rotinas previamente desenvolvidas (MACHADO, 2012) e trabalha exclusivamente com o formalismo de Parratt com a adaptação do termo de rugosidade via modelo de Nevot-Croce. Segue uma descrição do mesmo.

3.3.1 DESCRIÇÃO GERAL

O software IILXRR2013 tem como objetivo ajustar as curvas de reflexão dos difratogramas feitos por reflectometria de raios X. No IILXRR2013 podemos ajustar diversos parâmetros relacionados ao formalismo apresentado na seção teórica desse trabalho.

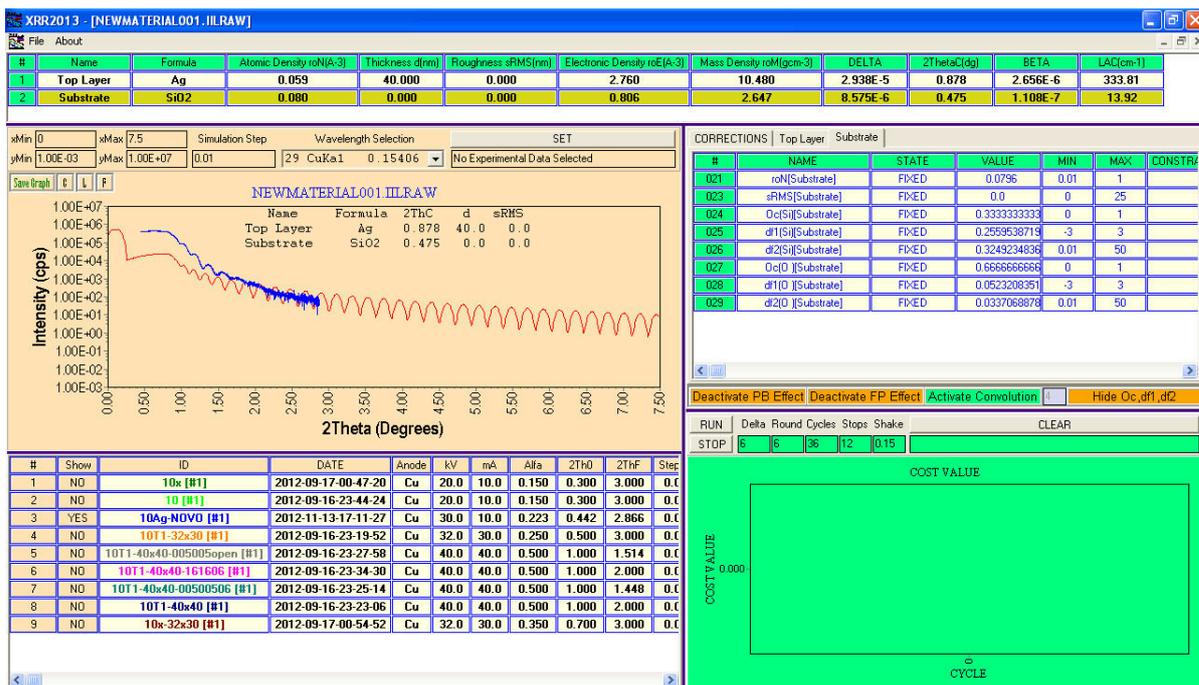


FIGURA 3.1: Tela principal do programa IILXRR2013

Na tela principal podemos observar a tabela com informações de cada camada usadas no modelo (tabela superior). No centro a esquerda: gráfico mostrando a simulação e/ou dados experimentais de curvas de reflexão. No centro a direita encontram-se as tabelas dos parâmetros de ajuste. Na parte inferior esquerda encontra-se a tabela de curvas experimentais importadas para visualização e/ou para ajuste. Na parte inferior direita encontra-se o gráfico de evolução do ajuste através da visualização dos valores dos CHI quadrados reduzidos ponderados (Cost Value). Segue uma descrição mais pormenorizada de cada item visualizado na FIGURA 3.1

3.3.2 DETALHAMENTO

As várias partes do programa estão descritas a seguir para uma boa compreensão de sua utilização

#	Name	Formula	Atomic Density ro(A-3)	Thickness d(nm)	Roughness sRMS(nm)	Electronic Density roE(A-3)	Specific Density roM(gcm-3)	DELTA	2ThetaC(dg)	BETA	LAC(cm-1)
1	Top Layer	Ag	0.059	40.000	0.000	2.760	10.480	2.938E-5	0.878	2.656E-6	333.81
2	Substrate	SiO2	0.080	0.000	0.000	0.806	2.647	8.575E-6	0.475	1.108E-7	13.92

FIGURA 3.2 Tabela de camadas

A tabela de camadas destina-se a interface de composição de camadas pelo usuário, nela encontram-se: Name (Nome atribuído a camada), Fórmula (Formula

química), Atomic Density ρ_N (densidade atômica – número de átomos por unidade de volume (\AA^{-3})), Thickness d (Espessura da camada (nm)), Roughness σ_{rms} (Rugosidade da camada via modelo de Nevot-Croce (nm)), Electronic Density ρ_E (Densidade eletrônica – número de elétrons por unidade de volume (\AA^{-3})), Specific Density ρ_M (Densidade volumétrica – massa por unidade de volume ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)), DELTA (δ -coeficiente real do índice de refração), 2ThetaC ($2\alpha_C$ -ângulo crítico para reflexão total ($^\circ$)), BETA (β -coeficiente imaginário do índice de refração) e LAC (μ -coeficiente de atenuação linear (cm^{-1})). Alguns campos da tabela são editáveis: pode-se renomear a camada, reinserir outra fórmula química, modificar as densidades atômicas, espessuras, rugosidades e as densidades específicas. No caso da modificação da densidade específica o programa redetermina o valor da correspondente densidade atômica. Essa opção foi implementada sabendo-se que é mais fácil o conhecimento da densidade específica do que da densidade atômica. Por padrão cada nova camada criada é baseada em uma camada de Ag com 40nm de espessura. Para inserção de uma nova camada o usuário deve “clique” duas vezes com o lado esquerdo do mouse em alguma posição da coluna de numeração de camadas (#) e para remoção de uma camada, o usuário deve “clique” duas vezes com o lado direito do mouse no número da camada desejada.

A forma de cálculo de cada um dos parâmetros derivados encontra-se descrita a seguir:

Determinação da contribuição real DELTA

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \frac{1}{v_c} \sum N_i (Z_i + \delta f_i') = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \rho_N \sum Oc_i (Z_i + \delta f_i') \quad (3.1)$$

Onde Z é o número atômico, $\delta f'$ a contribuição real ao fator de espalhamento atômico.

A fração de ocupação atômica é definida por:

$$Oc_i = \frac{N_i}{N} \quad (3.2)$$

Permitindo que se utilize frações atômicas ao invés de quantidades atômicas absolutas nas fórmulas químicas.

Para as dimensões escolhidas o fator $r_e/2\pi$ onde r_e é o raio do elétron fica:

$$\frac{r_e}{2\pi} = 4,485 \cdot 10^{-4} \text{\AA}^3 \cdot \text{nm}^{-2} \quad (3.3)$$

Portanto:

$$\delta = 4,485 \cdot 10^{-4} \lambda^2 (nm^2) \rho_N (\text{\AA}^{-3}) \sum O c_i (Z_i + \delta f_i') \quad (3.4)$$

Densidade eletrônica

$$\rho_E (\text{\AA}^{-3}) = \rho_N \sum O c_i (Z_i + \delta f_i') \quad (3.5)$$

Densidade específica:

$$\rho_M (g \cdot cm^{-3}) = 1,66032175 \rho_N \sum O c_i A_i \quad (3.6)$$

Determinação da contribuição imaginária BETA:

$$\beta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \frac{1}{v_C} \sum N_i \delta f_i'' = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \rho_N \sum O c_i \delta f_i'' \quad (3.7)$$

Logo:

$$\beta = 4,485 \cdot 10^{-4} \lambda^2 (nm^2) \rho_N (\text{\AA}^{-3}) \sum O c_i \delta f_i'' \quad (3.8)$$

Onde $\delta f''$ se refere a contribuição imaginário do fator de espalhamento atômico.

Como BETA pode ser relacionado ao coeficiente de atenuação linear (LAC) pela expressão, podemos escrever::

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \Rightarrow \mu (cm^{-1}) = 4\pi \cdot 10^7 \lambda^{-1} (nm^{-1}) \beta \quad (3.9)$$

Finalmente, o valor do ângulo 2θ crítico é determinado pela expressão:

$$2\theta_C (^\circ) = \frac{360}{\pi} \sqrt{2\delta} \quad (3.10)$$

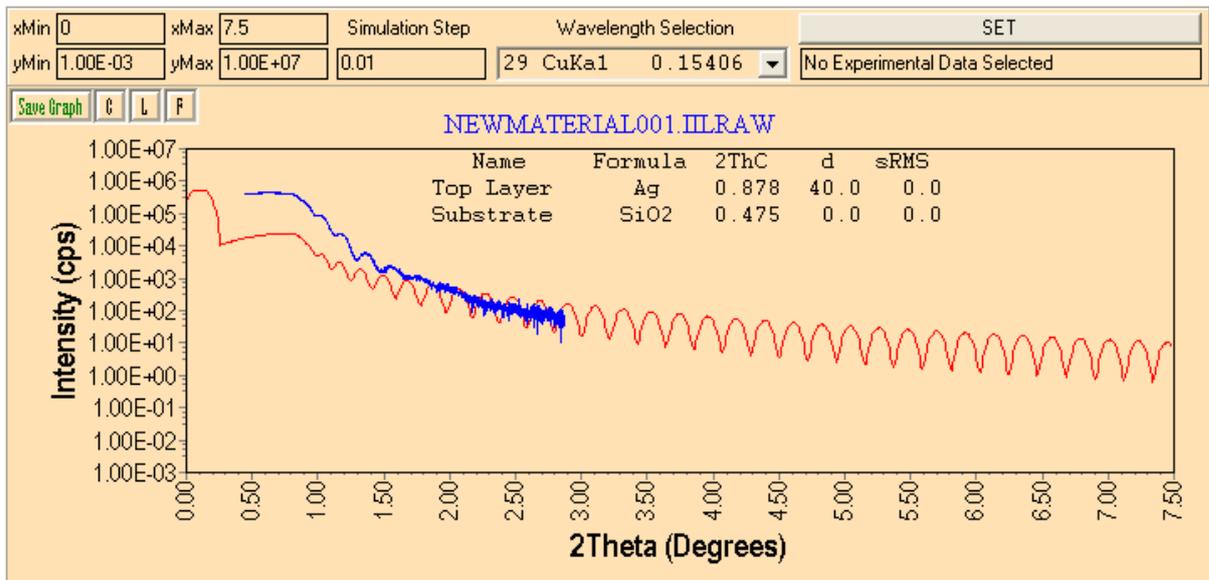


FIGURA 3.3 Tela de apresentação gráfica de resultados

A tela de apresentação gráfica de resultados tem por objetivo não só a apresentação visual, como a comparação com o modelamento. Na parte superior

encontram-se itens para formatação da escala, do passo a ser utilizado para criação da curva de simulação (neste caso passo de 0,01 graus em 2θ), do comprimento de onda da radiação (seleção por radiação específica). Opções específicas: “Save Graph” para salvar o gráfico corrente, “C” para mostrar/esconder a curva de simulação, “L” para trocar entre escala logarítmica e linear e “F” para mostrar/esconder resumo das camadas na região do gráfico. O resumo de camadas mostra o nome, a fórmula química, o ângulo 2θ crítico, a espessura da camada e a respectiva rugosidade rms. A escala de intensidades é ajustada para cps (contagens por segundo).

#	Show	ID	DATE	Anode	kV	mA	Alfa	2Th0	2ThF	StepSize	StepTime	DivSlit	DivH.L.Slit	SctSlit	RecSlit	Stamp
1	NO	10x [#1]	2012-09-17-00-47-20	Cu	20.0	10.0	0.150	0.300	3.000	0.002	0.200	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
2	NO	10 [#1]	2012-09-16-23-44-24	Cu	20.0	10.0	0.150	0.300	3.000	0.002	0.200	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
3	YES	10Ag-NOVO [#1]	2012-11-13-17-11-27	Cu	30.0	10.0	0.223	0.442	2.966	0.002	0.100	Unk	Unk	Unk	open	RAW[BRUKER]
4	NO	10T1-32x30 [#1]	2012-09-16-23-19-52	Cu	32.0	30.0	0.250	0.500	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
5	NO	10T1-40x40-005005open [#1]	2012-09-16-23-27-58	Cu	40.0	40.0	0.500	1.000	1.514	0.002	0.200	0.05mm	10mm	0.05mm	open	RAW[RIGAKU]
6	NO	10T1-40x40-161606 [#1]	2012-09-16-23-34-30	Cu	40.0	40.0	0.500	1.000	2.000	0.002	0.200	1/4 deg.	10mm	1/4 deg.	0.6mm	RAW[RIGAKU]
7	NO	10T1-40x40-00500506 [#1]	2012-09-16-23-25-14	Cu	40.0	40.0	0.500	1.000	1.448	0.002	0.200	0.05mm	10mm	0.05mm	0.6mm	RAW[RIGAKU]
8	NO	10T1-40x40 [#1]	2012-09-16-23-23-06	Cu	40.0	40.0	0.500	1.000	2.000	0.002	0.200	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
9	NO	10x-32x30 [#1]	2012-09-17-00-54-52	Cu	32.0	30.0	0.350	0.700	3.000	0.002	0.200	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]

FIGURA 3.4 Tabela de curvas experimentais importadas

Na tabela de curvas experimentais encontram-se: ID: identificação da amostra; DATE: data de coleta dos dados; Anode: fonte de raios X usada; kV: tensão de trabalho (kV); mA: corrente de trabalho (mA); Alfa: ângulo de incidência inicial ($^{\circ}$) (somente diferente de $2\theta/2$ quando a análise é realizada com ajuste das escalas alfa e 2θ para efeito de eliminação de diferenças angulares entre a superfície da amostra e o valor da escala eletrônica); 2Th0: ângulo 2θ inicial ($^{\circ}$); 2ThF: ângulo 2θ final ($^{\circ}$); StepSize: passo em 2θ ; StepTime: tempo de aquisição (s); DivSlit: ângulo($^{\circ}$)/abertura(mm) da fenda de divergência; DivH.L.Slit: ângulo($^{\circ}$)/abertura(mm) da fenda de divergência horizontal; SctSlit: ângulo($^{\circ}$)/abertura(mm) da fenda de anti-espalhamento; RecSlit: ângulo($^{\circ}$)/abertura(mm) da fenda de recepção; Stamp: formato e fabricante do arquivo original de dados. “Unkn” é utilizado quando os dados das fendas não foram encontrados ou corretamente interpretados.

CORRECTIONS		Top Layer	Substrate				
#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT	
001	Scale Factor	FIXED	1.0	0	10		
002	2Theta Shift	FIXED	0.0	-1	1		
003	Focus Width Ratio	FIXED	0.01	0.001	0.1		
004	Divergence Angle	FIXED	0.1	0.01	1		
005	Sample Displacement Ratio	FIXED	0.0	-0.1	0.1		
006	Sample Length Ratio	FIXED	0.1	0	1		
007	Detector Angle	FIXED	0.1	0.01	1		

Deactivate PB Effect	Deactivate FP Effect	Activate Convolution	4	Show Oc,df1,df2
----------------------	----------------------	----------------------	---	-----------------

FIGURA 3.5 Tabela de parâmetros ajustáveis – Aba Corrections

A tabela de parâmetros ajustáveis – Aba “Corrections” apresenta os diversos parâmetros envolvidos com a instrumentação/correção. “Scale Factor”: fator de escala entre a simulação e a curva experimental; “2Theta Shift”: possível diferença na escala 2Theta; “Focus Width Ratio”: razão entre a largura do foco e o raio do difratômetro; “Divergence Angle”: ângulo de divergência do sistema de colimação primária; “Sample Displacement Ratio”: razão entre a altura da amostra e o raio do difratômetro tomando como base a superfície de calibração; “Sample Length Ratio”: razão entre o comprimento longitudinal da amostra e o raio do difratômetro; “Detector Angle”: ângulo de recepção no sistema de colimação secundária. Há um item adicional não mostrado que se refere a largura instrumental para realizar convolução (tipicamente 0,1 graus). Esse último parâmetro é deixado encoberto devido ao aumento no tempo de computação numérico envolvida. Na parte inferior encontram-se 4 itens: “Deactivate/Activate PB Effect”: utilizado para desativar ou ativar a correção PB (primary beam), o efeito da passagem do feixe incidente na fenda de recepção para ângulos muito baixos – efeito esse que pode saturar o sistema de detecção; “Deactivate/Activate FP Effect”: utilizado para desativar ou ativar a correção FP (foot print), efeito este relacionado a variação da projeção do feixe incidente na amostra levando a frações de interação diferentes com o aumento da inclinação do feixe incidente; “Activate/Deactivate Convolution”: ativar ou desativar a aplicação de convolução – a especificação do número de divisões para

integração Newton-Raphson é fornecida pela caixa de texto ao lado (neste caso 4 divisões); “Show/Hide Oc, df1, df2”: mostra ou suprime os parâmetros relacionados à ocupação atômica, contribuição real (df’) e imaginária (df’’) ao fator de espalhamento atômico.

CORRECTIONS						
Top Layer						
#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
015	roN[Top Layer]	FIXED	0.05851	0.01	1	
016	d[Top Layer]	FIXED	40.0	0	250	
017	sRMS[Top Layer]	FIXED	0.0	0	25	
018	Oc[Ag][Top Layer]	FIXED	1.0	0	1	
019	df1[Ag][Top Layer]	FIXED	0.1755166694	-3	3	
020	df2[Ag][Top Layer]	FIXED	4.2651716654	0.01	50	

Deactivate PB Effect Deactivate FP Effect **Activate Convolution** 4 Hide Oc,df1,df2

FIGURA 3.6 Tabela de parâmetros ajustáveis – Aba “Top Layer”

Na tabela de parâmetros ajustáveis – Aba “Top Layer”: encontram-se os parâmetros ajustáveis relacionados à camada em si. Por padrão o programa denomina a primeira camada de “Top Layer”, todavia não havendo restrição a redefinição de nomenclatura pelo usuário, o qual pode fazê-lo via Tabela de camadas redigindo o nome desejado. Na parte inferior mostra-se que a opção Show/Hide Oc,df1,df2 está ativa e por isso são mostrados os respectivos parâmetros. Para cada camada criada há uma respectiva aba com o mesmo nome onde o usuário pode livremente modificar os valores: “Name”: nome do parâmetro – por padrão é formado de um código mnemônico do parâmetro físico acompanhado do nome da respectiva camada; “STATE”: estado do parâmetros (FIXED - fixado, ADJUSTABLE - ajustável ou CONSTRAINED – associado a um ou mais parâmetros); “VALUE”: valor atual do parâmetro; “MIN”: valor mínimo que o parâmetro pode assumir; “MAX”: valor máximo que o parâmetro pode assumir; “CONSTRAINT”: equação algébrica simples envolvendo demais parâmetros de interesse.

CORRECTIONS Top Layer Substrate						
#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
021	roN[Substrate]	FIXED	0.0796	0.01	1	
023	sRMS[Substrate]	FIXED	0.0	0	25	
024	Oc(Si)[Substrate]	FIXED	0.3333333333	0	1	
025	df1(Si)[Substrate]	FIXED	0.2559538719	-3	3	
026	df2(Si)[Substrate]	FIXED	0.3249234836	0.01	50	
027	Oc(O) [Substrate]	FIXED	0.6666666666	0	1	
028	df1(O) [Substrate]	FIXED	0.0523208351	-3	3	
029	df2(O) [Substrate]	FIXED	0.0337068878	0.01	50	

Deactivate PB Effect Deactivate FP Effect **Activate Convolution** 4 Hide Oc,df1,df2

FIGURA 3.7 Tabela de parâmetros ajustáveis – Aba “Substrate”

A tabela de parâmetros ajustáveis – Aba “Substrate é similar as abas que mostram os parâmetros de cada camada à exceção de um item – a espessura do substrato, a qual não tem significado e portanto é suprimida da apresentação de parâmetros. A última camada e conseqüentemente a última aba são dedicadas ao substrato. Pode-se renomear, reescrever a fórmula química, modificar parâmetros inerentes do substrato, mas não se pode eliminar essa última camada.

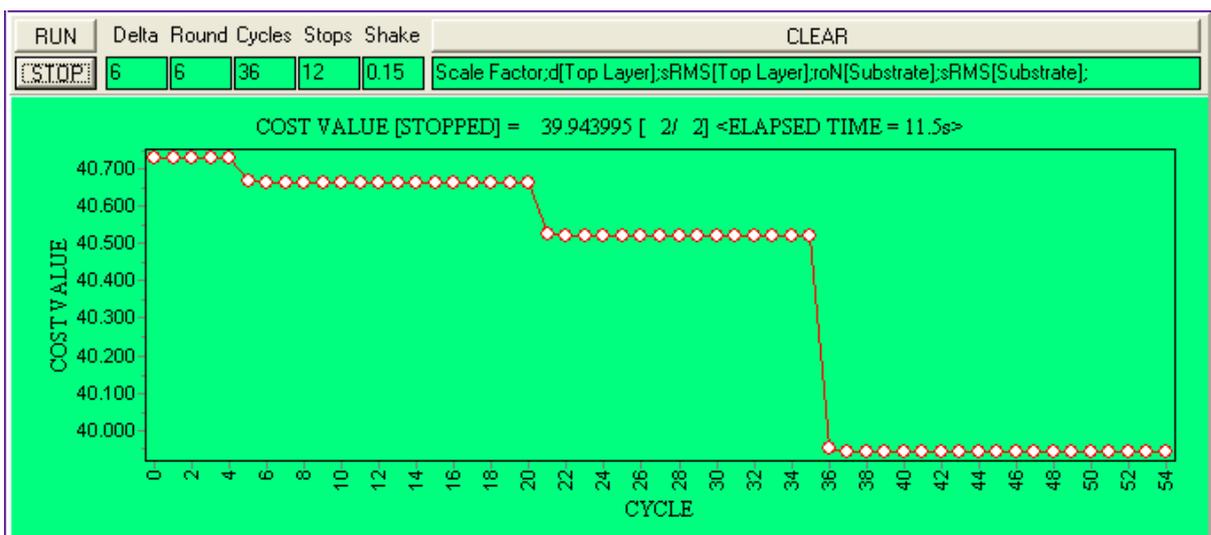


FIGURA 3.8 Tela de acompanhamento do ajuste

Na tela de acompanhamento do ajuste encontram-se: RUN: Inicia ajuste; STOP: Finaliza ajuste; COST VALUE: Valor do Chi quadrado reduzido ponderado;

CLEAR: Limpa o gráfico; Delta: Potência do incremento de derivação (neste caso 10^{-6}); Round: Dígito de arredondamento para comparação dos valores de CHI quadrado reduzido ponderado (comparação no sexto dígito após a vírgula); Cycles: Número Máximo de interações (neste caso 36); Stops: Número de comparações efetivas no arredondamento (neste caso 12); Shake: Fração a ser aleatoriamente atribuída aos parâmetros para efeito de avaliação da estabilidade do parâmetros (mínimo local X mínimo global). Neste caso o incremento adotado (padrão) foi de 15%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção encontram-se os resultados obtidos a partir dos ajustes feitos no software IILXRR2013 e ajuste para monocamada. A título de organização, os experimentos são apresentados com a seguinte nomenclatura:

LLLSN-EEDDnm-CuKKxMM-AAAAAA-SSSSSS, onde

LLL: Local (DFI ou DEM)

N:Série de análise (primeira (1) ou segunda(2))

EE:Elemento químico principal (Ag,Cr ou Nb)

DD:Espessura nominal informada (10,15,20,25,35 ou 50)

KK:Tensão em kV

MM:Corrente em mA

AAAAAA:Abertura angular da fenda de divergência (em graus (dg) ou em mm)

SSSSSS:Idem para abertura angular da fenda de antiespalhamento

4.1 FILMES DE PRATA

- Filme Fino de prata 10 nm – Série 1 (ajuste através do software IILXRR2013)

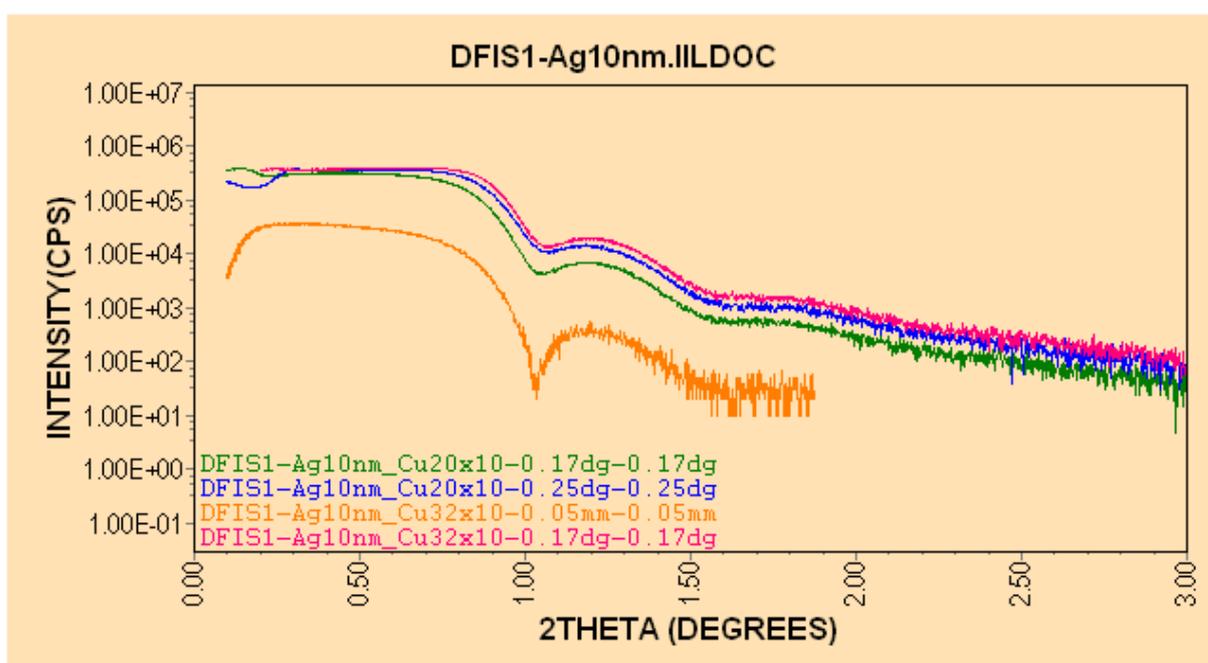


FIGURA 4.1 Conjunto Ag10nm

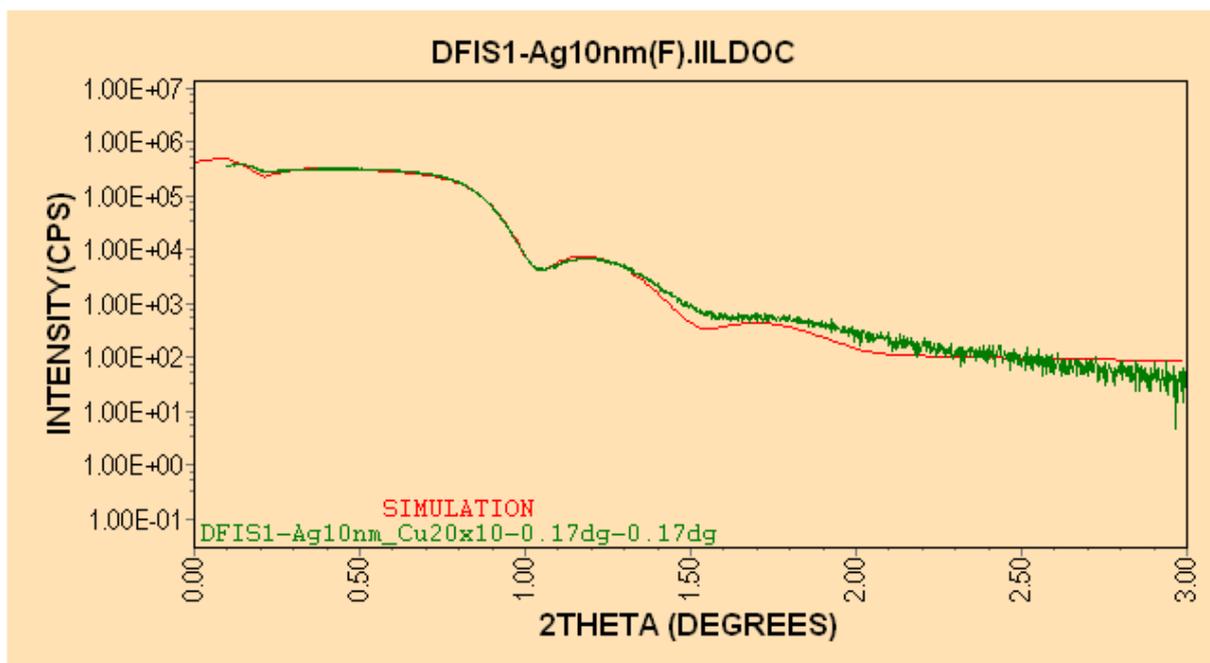


FIGURA 4.2 Ajuste Ag10nm

TABELA 4.1 Experimentos Ag10nm

#	Show	ID	DATE	Anode	KV	mA	Alfa	2TH0	2THF	StepSize	StepTime	DivSlit	DivHLSlit	ScSR	RecSlit	Stamp
1	YES	DFIS1-Ag10nm_Cu20x10-0.17dg-0.17dg	2012-09-16-21-18-04	Cu	20.0	10.0	0.050	0.100	3.000	0.002	0.200	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
2	NO	DFIS1-Ag10nm_Cu20x10-0.25dg-0.25dg	2012-09-16-20-56-04	Cu	20.0	10.0	0.050	0.100	3.000	0.002	0.100	1/4 deg.	10mm	1/4 deg.	open	RAW[RIGAKU]
3	NO	DFIS1-Ag10nm_Cu32x10-0.05mm-0.05mm	2012-09-16-20-51-40	Cu	32.0	10.0	0.050	0.100	1.874	0.002	0.100	0.05mm	10mm	0.05mm	open	RAW[RIGAKU]
4	NO	DFIS1-Ag10nm_Cu32x10-0.17dg-0.17dg	2012-09-16-20-46-04	Cu	32.0	10.0	0.100	0.200	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]

TABELA 4.2 Modelo de camada para Ag10nm

#	Name	Formula	Atomic Density r0(A-3)	Thickness d(nm)	Roughness sRMS(nm)	Electronic Density r0E(A-3)	Specific Density r0M(g/cm3)	DELTA	2Theta(dg)	BETA	LAC(cm-1)	MAC(cm2/g)
1	Top Layer	Ag	0.059	13.170	1.165	2.762	10.480	2.940E-5	0.879	2.658E-6	2168.00	206.79
2	Substrate	SiO2	0.080	0.000	1.533	0.806	2.647	8.575E-6	0.475	1.108E-7	90.39	34.15

TABELA 4.3 Correções Instrumentais para o modelo Ag10nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
001	ScaleFactor	FIXED	0.7245	0	+INF	
002	2ThetaShift	FIXED	0.074	-1	1	
003	FocusWidthRatio	FIXED	0.001	0.0001	0.1	
004	DivergenceAngle	FIXED	0.11098	0.01	1	
005	SampleDisplacementRatio	FIXED	0.0	-0.1	0.1	
006	SampleLengthRatio	FIXED	0.524476	0.001	1	
007	DetectorAngle	CONSTRAINED	0.11098	0.01	1	1*DivergenceAn
008	ScatterFactor	ADJUSTABLE	0.250(8)	0	1	

TABELA 4.4 Parâmetros da camada de Ag10nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
016	RoN[Top Layer]	ADJUSTABLE	0.05854(3)	0.01	1	
017	d[Top Layer]	ADJUSTABLE	13.17(5)	0	250	
018	sRMS[Top Layer]	ADJUSTABLE	1.17(2)	0	25	

TABELA 4.5 Parâmetros do substrato de Ag10nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
022	RoN[Substrate]	FIXED	0.0796	0.01	1	
024	sRMS[Substrate]	ADJUSTABLE	2(1)	0	25	

- Filme Fino de prata 10 nm – Série 1 (ajuste para monocamada)

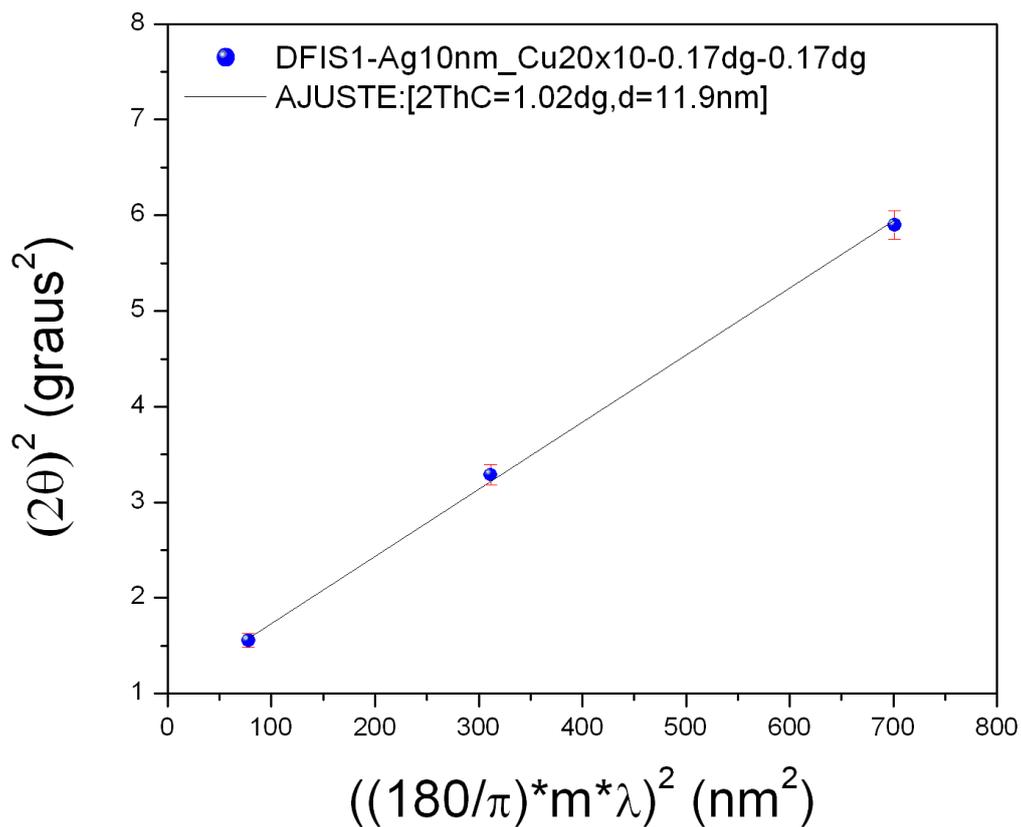


FIGURA 4.3 Ajuste simplificado para Ag10nm

Pode-se observar nas tabelas acima que foi possível fazer aproximação da espessura do filme fino por ambos métodos utilizados (software ILLXRR2013 e aproximação para monocamada). Chegou-se ao valor de 13,17 nm para a

espessura e 1,17(2) nm para a rugosidade do filme, encontrando-se uma rugosidade de substrato de 2(1) nm.

Para o método de aproximação para monocamadas, determinou um valor de 11,9 nm de espessura do filme fino e um ângulo crítico 2ThetaC de 1,02°.

Os resultados obtidos em ambos os ajustes se mostram próximos entre si, além disso, próximos também do valor nominal usado como referência.

- Filme Fino de prata 25 nm – Série 1 (ajuste através do software ILLXRR2013)

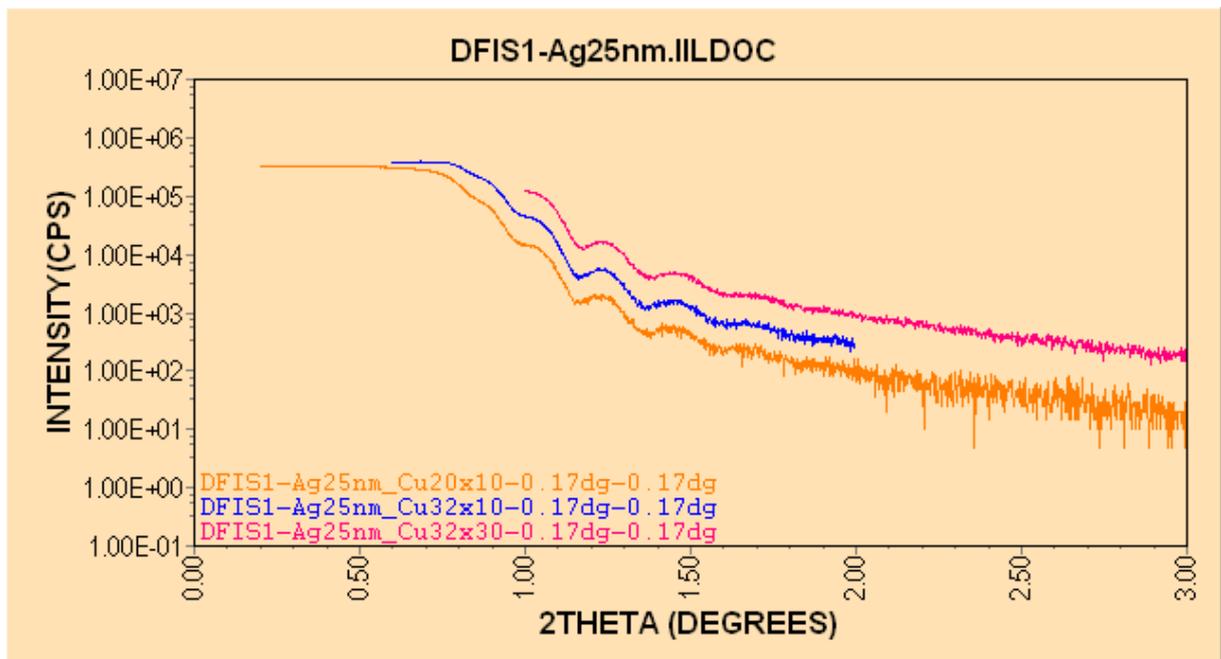


FIGURA 4.4 Conjunto Ag25nm

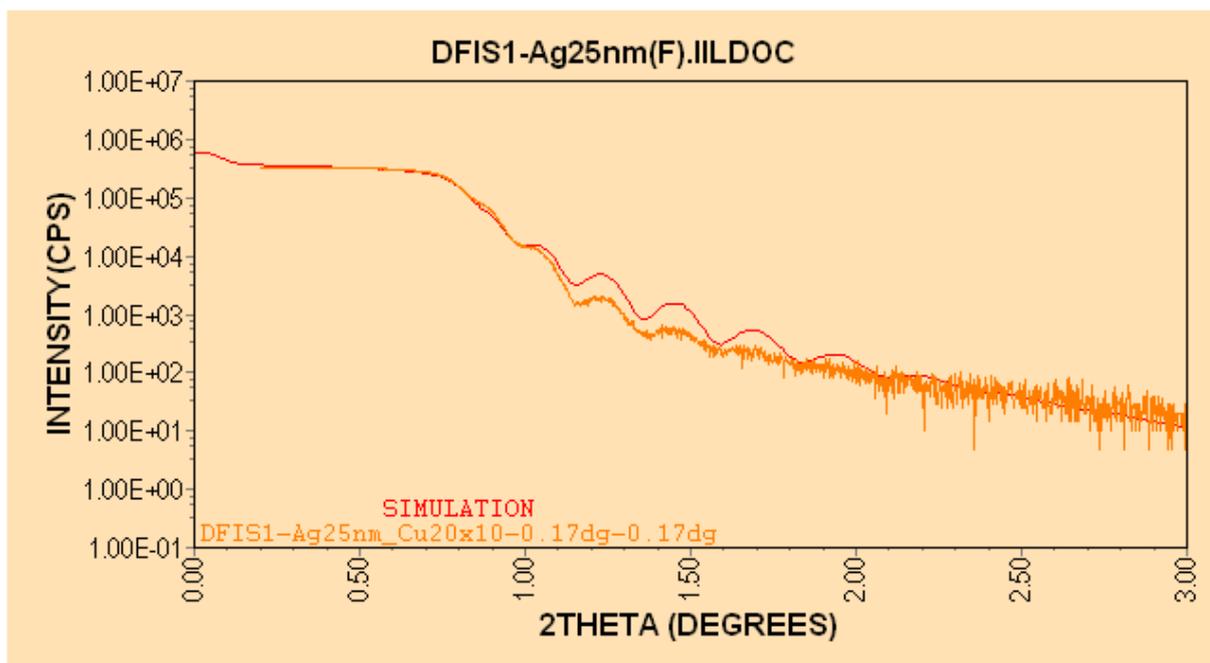


FIGURA 4.5 Ajuste Ag25nm

TABELA 4.6 Experimentos Ag25nm

#	Show	ID	DATE	Anode	KV	nA	Alfa	2Th0	2ThF	StepSize	StepTime	DivSlit	DivH.L.Slit	ScSlit	RecSlit	Stamp
1	YES	DFIS1-Ag25nm_Cu20x10-0.17dg-0.17dg	2012-09-16-21-40-36	Cu	20.0	10.0	0.100	0.200	3.000	0.002	0.200	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAWLRIGAKUJ
2	NO	DFIS1-Ag25nm_Cu32x10-0.17dg-0.17dg	2012-09-16-21-46-04	Cu	32.0	10.0	0.300	0.600	2.000	0.002	0.200	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAWLRIGAKUJ
3	NO	DFIS1-Ag25nm_Cu32x30-0.17dg-0.17dg	2012-09-16-21-31-36	Cu	32.0	30.0	0.500	1.000	3.000	0.002	0.200	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAWLRIGAKUJ

TABELA 4.7 Modelo de camadas para o Ag25nm

#	Name	Formula	Atomic Density ro(N/A-3)	Thickness d(nm)	Roughness sRMS(nm)	Electronic Density roE(A-3)	Specific Density roM(g/cm3)	DELTA	2ThetaC(dg)	BETA	LAC(cm-1)	MAC(cm2/g)
1	Top Layer	Ag	0.061	31.460	1.431	2.890	10.970	3.077E-5	0.899	2.782E-6	2268.90	206.79
2	Substrate	SiO2	0.080	0.000	0.600	0.806	2.647	8.575E-6	0.475	1.108E-7	90.39	34.15

TABELA 4.8 Parâmetros instrumentais para o Ag25nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
001	ScaleFactor	ADJUSTABLE	0.391(1)	0	+INF	
002	2ThetaShift	ADJUSTABLE	0.0936(9)	-1	1	
004	DivergenceAngle	FIXED	0.09019	0.01	1	
005	SampleDisplacementRatio	FIXED	0.0	-0.1	0.1	
006	SampleLengthRatio	FIXED	0.1	0.001	1	
007	DetectorAngle	CONSTRAINED	0.09019	0.01	1	1*DivergenceAn
009	ConvolutionWidth	FIXED	0.1	0.01	+INF	

TABELA 4.9 Parâmetros da camada de Ag para o Ag25nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
016	RoN[Top Layer]	ADJUSTABLE	0.061(2)	0.01	1	
017	d[Top Layer]	ADJUSTABLE	31(2)	0	250	
018	sRMS[Top Layer]	ADJUSTABLE	1.43(2)	0	25	

TABELA 4.10 Parâmetros do substrato para o Ag25nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
022	RoN[Substrate]	FIXED	0.0796	0.01	1	
024	sRMS[Substrate]	FIXED	0.6	0	25	

- Filme Fino de prata 25 nm – série 1 (ajuste para monocamada)

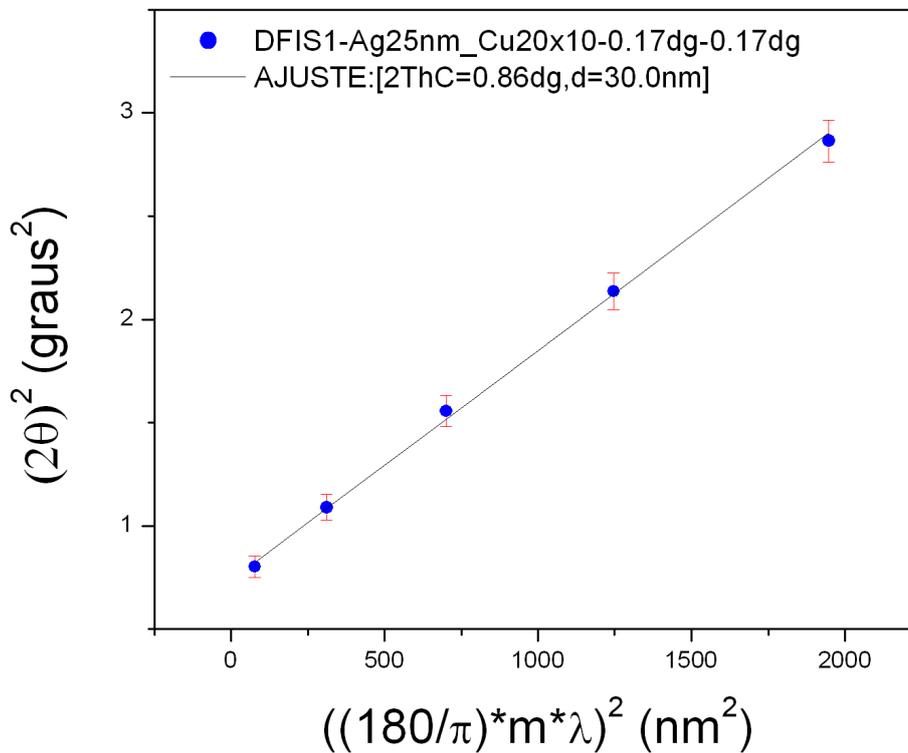


FIGURA 4.6 Ajuste simplificado para o Ag25nm

A partir da observação das tabelas acima, vemos que chegou-se ao valor de 31(2) nm pelo software IILXRR2013 e para rugosidade chegamos ao valor de 0,625 nm, encontrando rugosidade de 1,43(2) nm para o substrato.

No método de aproximação para monocamadas, foi determinado o valor de 30 nm para a espessura do filme fino e ângulo crítico $2\theta_c = 0,86$.

Os resultados que foram obtidos, em ambos os ajustes mostram-se próximos entre si, além disso, próximos também do valor nominal usado como referência.

- Filme Fino de prata 35 nm – Série 1 (ajuste através do software ILLXRR2013)

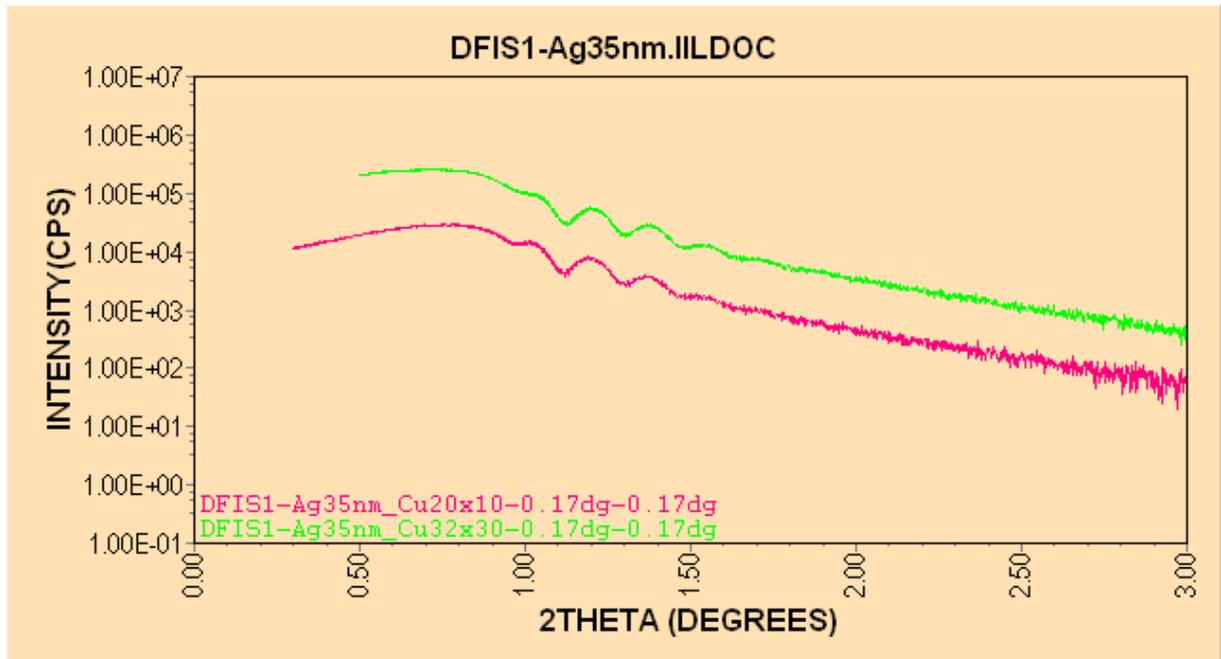


FIGURA 4.7 Conjunto Ag35nm

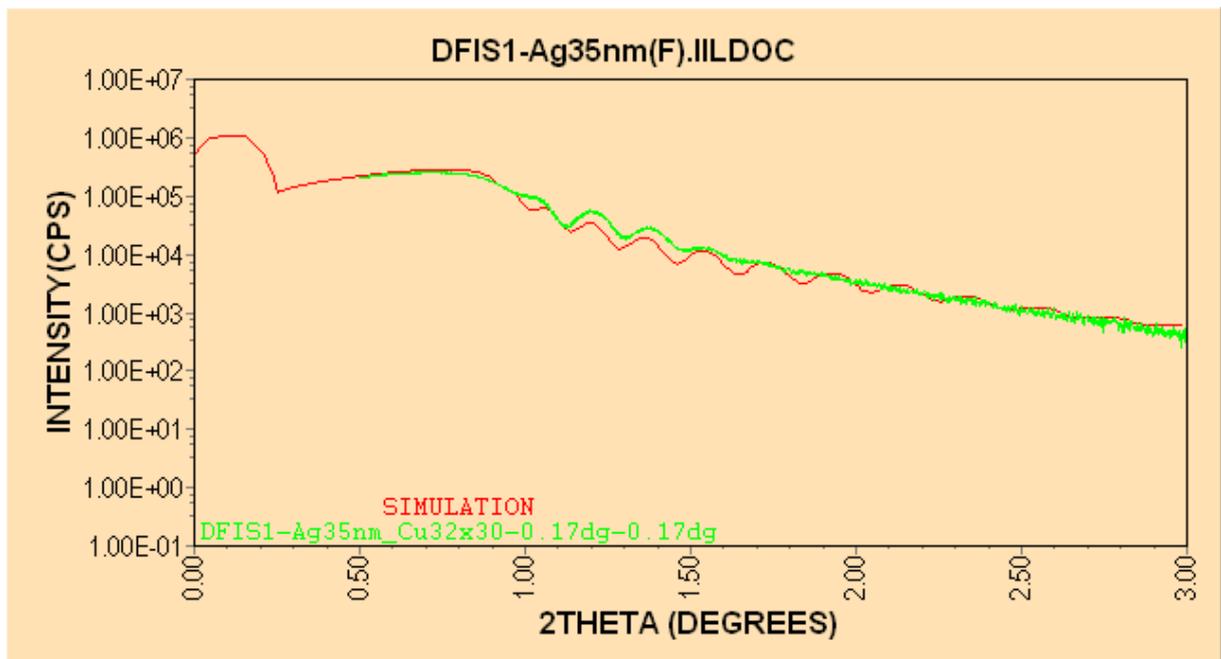


FIGURA 4.8 Ajuste Ag35nm

TABELA 4.11 Experimentos Ag35nm

#	Show	ID	DATE	Anode	KV	nA	Alfa	2Th0	2ThF	StepSize	StepTime	DivSlit	DivH.L.Slit	ScSlit	RecSlit	Stamp
1	NO	DFIS1-Ag35nm_Cu20x10-0.17dg-0.17dg	2012-09-16-22-03-26	Cu	20.0	10.0	0.150	0.300	3.000	0.002	0.200	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
2	YES	DFIS1-Ag35nm_Cu32x30-0.17dg-0.17dg	2012-09-16-22-09-14	Cu	32.0	30.0	0.250	0.500	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]

TABELA 4.12 Modelo de camadas para o Ag35nm

#	Name	Formula	Atomic Density roN(A-3)	Thickness d(nm)	Roughness sRMS(nm)	Electronic Density roE(A-3)	Specific Density roM(g/cm3)	DELTA	2ThetaC(dg)	BETA	LAC(cm-1)	MACIcm2/g
1	Top Layer	Ag	0.062	38.660	0.000	2.904	11.030	3.092E-5	0.901	2.795E-6	2280.00	206.79
2	Substrate	SiO2	0.080	0.000	1.150	0.806	2.647	8.575E-6	0.475	1.108E-7	90.39	34.15

TABELA 4.13 Parâmetros instrumentais para o Ag35nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
001	ScaleFactor	ADJUSTABLE	1.98(1)	0	+INF	
002	2ThetaShift	FIXED	0.0	-1	1	
003	FocusWidthRatio	FIXED	0.001	0.0001	0.1	
004	DivergenceAngle	FIXED	0.1	0.01	1	
005	SampleDisplacementRatio	FIXED	0.0	-0.1	0.1	
006	SampleLengthRatio	FIXED	0.1	0.001	1	
007	DetectorAngle	CONSTRAINED	0.1	0.01	1	1*DivergenceAn
008	ScatterFactor	ADJUSTABLE	0.0000(2)	0	1	

TABELA 4.14 Parâmetros da camada de Ag para o Ag35nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
016	RoN[Top Layer]	ADJUSTABLE	0.0616(1)	0.01	1	
017	d[Top Layer]	ADJUSTABLE	39(4)	0	250	
018	sRMS[Top Layer]	FIXED	0.0	0	25	

TABELA 4.15 Parâmetros de substrato para o Ag35nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
022	RoN[Substrate]	FIXED	0.0796	0.01	1	
024	sRMS[Substrate]	FIXED	1.15	0	25	

- Filme Fino de prata 35 nm – Série 1 (aproximação para monocamada)

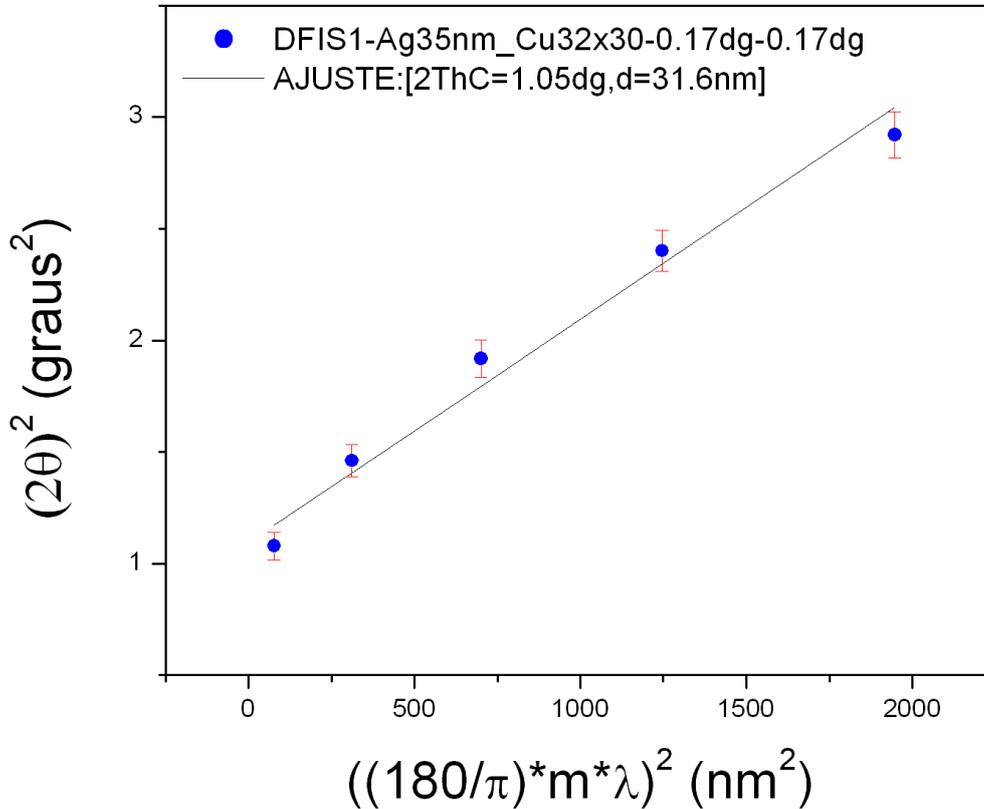


FIGURA 4.9 Ajuste simplificado para o Ag35nm

Utilizando o software ILLXRR2013 chegou-se ao valor de 39 (4) nm para a espessura e rugosidade do substrato obtemos o valor de 1,35 nm.

Na aproximação feita para monocamadas, chegamos ao valor de 31,6 nm de espessura do filme fino e ângulo crítico $2\theta_C = 1,05^\circ$.

Este filme teve uma divergência no ajuste para os dois casos, onde um ficou com valor abaixo da referência e outro acima. Mas chegou-se ao valor mais próximo da referência pelo método de aproximação para monocamada.

- Filme Fino de prata 50 nm – Série 1 (ajuste através do software ILLXRR2013)

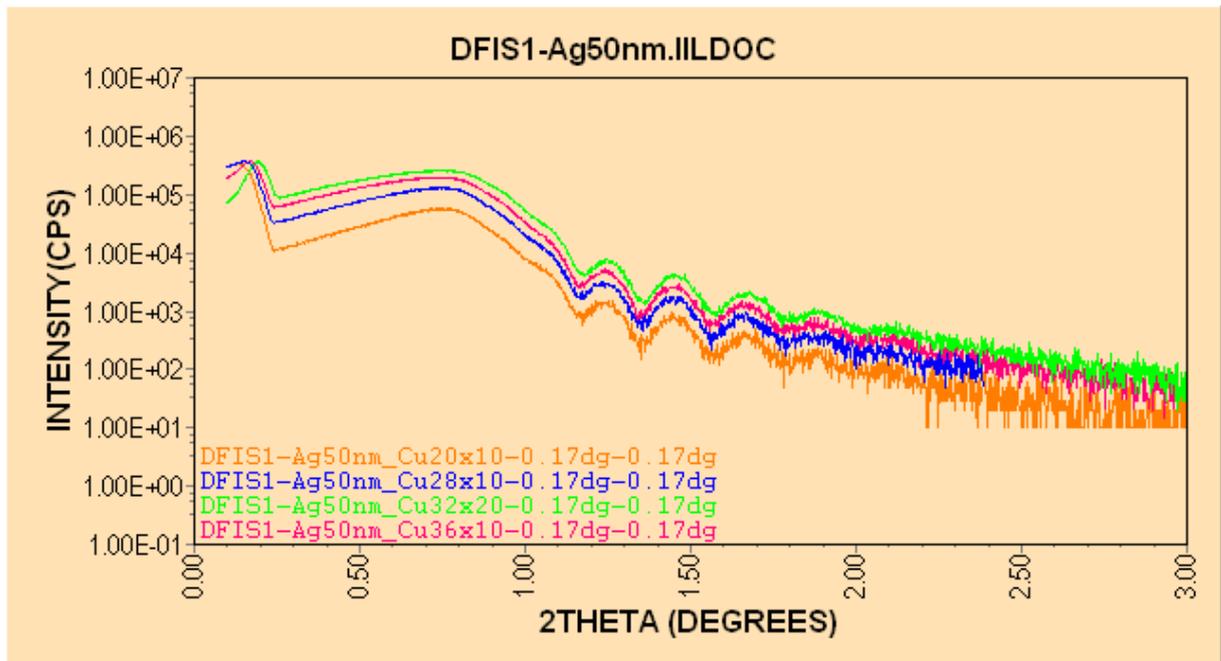


FIGURA 4.10 Conjunto Ag50nm

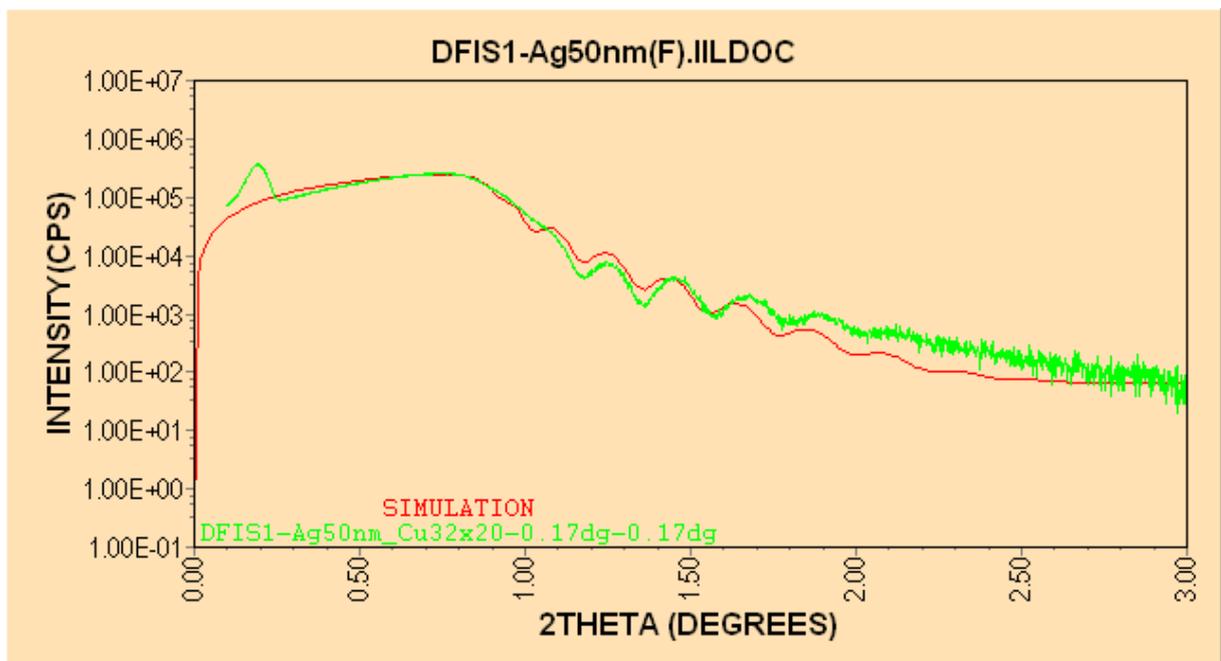


FIGURA 4.11 Ajuste Ag50nm

TABELA 4.16 Experimentos Ag50nm

#	Show	ID	DATE	Anode	KV	mA	Alfa	2Th0	2ThF	StepSize	StepTime	DivSlit	DiVHLSlit	SctSlit	RecSlit	Stamp
1	NO	DFIS1-Ag50nm_Cu20x10-0.17dg-0.17dg	2013-01-24-17-41-05	Cu	20.0	10.0	0.064	0.128	5.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
2	NO	DFIS1-Ag50nm_Cu28x10-0.17dg-0.17dg	2013-01-24-17-41-22	Cu	28.0	10.0	0.050	0.100	2.384	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
3	YES	DFIS1-Ag50nm_Cu32x20-0.17dg-0.17dg	2013-01-24-17-41-29	Cu	32.0	20.0	0.050	0.100	5.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
4	NO	DFIS1-Ag50nm_Cu36x10-0.17dg-0.17dg	2013-01-24-17-41-39	Cu	36.0	10.0	0.050	0.100	5.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]

TABELA 4.17 Modelo de camadas Ag50nm

#	Name	Formula	Atomic Density roN[A-3]	Thickness d(nm)	Roughness sRMS(nm)	Electronic Density roE[A-3]	Specific Density roM[g/cm3]	DELTA	2ThetaC(dg)	BETA	LAC(cm-1)	MAC(cm2/g)
1	Top Layer	Ag	0.060	34.860	1.225	2.809	10.660	2.990E-5	0.886	2.703E-6	2205.10	206.79
2	Substrate	SiO2	0.080	0.000	1.655	0.806	2.647	8.575E-6	0.475	1.108E-7	90.39	34.15

TABELA 4.18 Parâmetros instrumentais para Ag50nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
001	ScaleFactor	ADJUSTABLE	1.80(1)	0	+INF	
002	2ThetaShift	ADJUSTABLE	-0.002(1)	-1	1	
003	FocusWidthRatio	FIXED	0.001	0.0001	0.1	
004	DivergenceAngle	FIXED	0.1	0.01	1	
005	SampleDisplacementRatio	FIXED	0.0	-0.1	0.1	
006	SampleLengthRatio	FIXED	0.1	0.001	1	
007	DetectorAngle	CONSTRAINED	0.1	0.01	1	1*DivergenceAn
008	ScatterFactor	FIXED	0.07	0	1	

TABELA 4.19 Parâmetros da camada de Ag para Ag50nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
016	RoN[Top Layer]	ADJUSTABLE	0.0595(2)	0.01	1	
017	d[Top Layer]	ADJUSTABLE	34.9(2)	0	250	
018	sRMS[Top Layer]	ADJUSTABLE	1.23(3)	0	25	

TABELA 4.20 Parâmetros do substrato para Ag50nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
022	RoN[Substrate]	FIXED	0.0796	0.01	1	
024	sRMS[Substrate]	ADJUSTABLE	1.7(1)	0	25	

- Filme Fino de prata 50 nm – Série 1 (aproximação para monocamada)

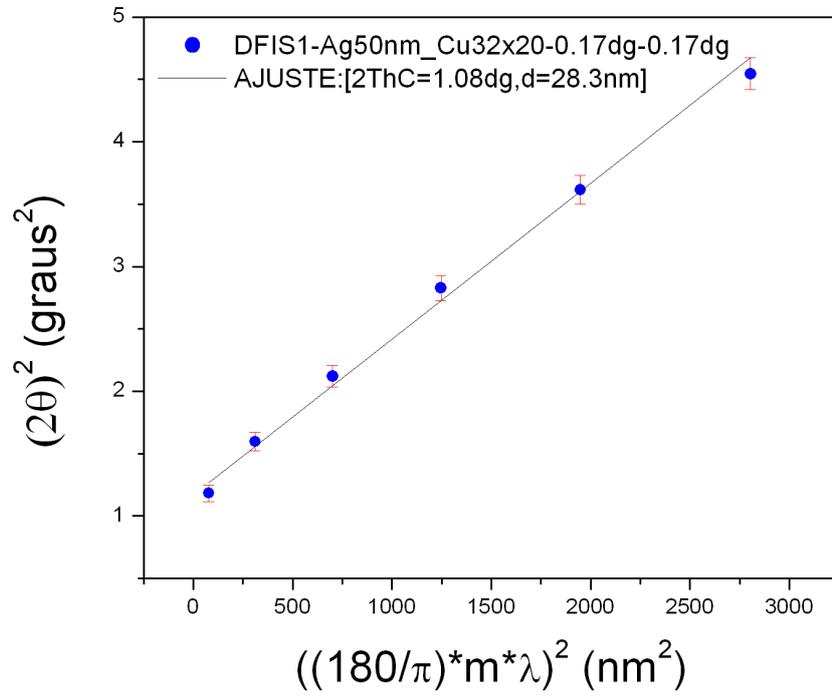


FIGURA 4.12 Ajuste simplificado para Ag50nm

- Filme Fino de prata 50 nm – Série 2 (ajuste através do software ILLXRR2013)

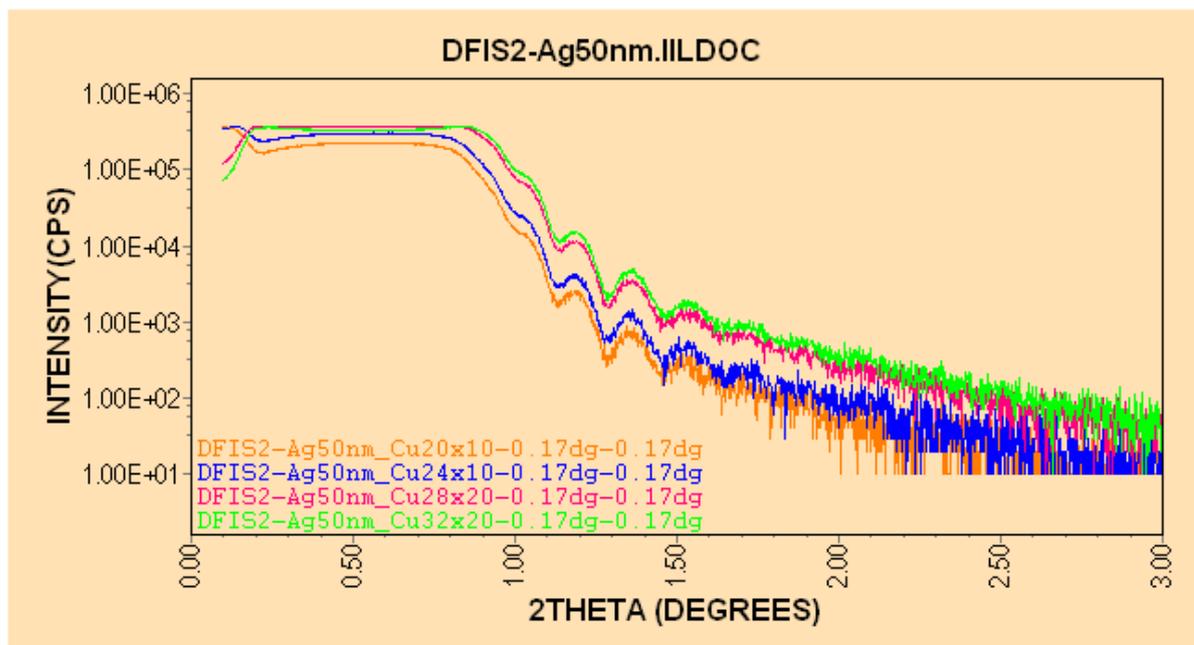


FIGURA 4.13 Segundo conjunto Ag50nm

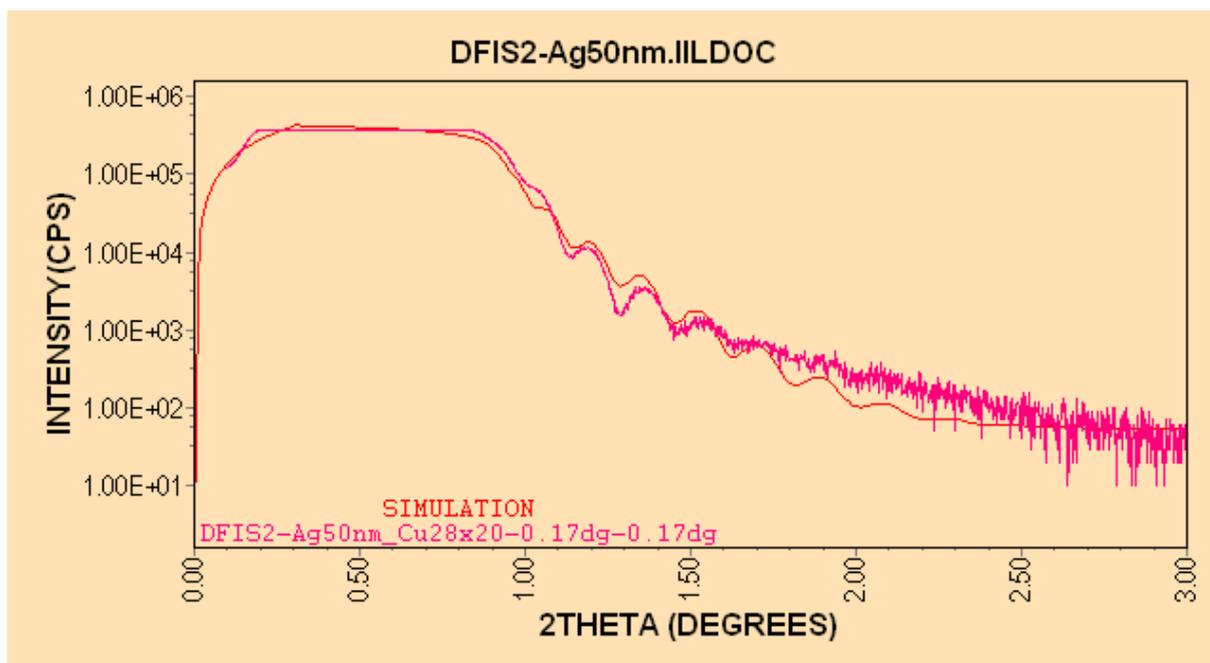


FIGURA 4.14 Segundo ajuste Ag50nm

TABELA 4.21 Segundo conjunto de experimentos Ag50nm

#	Show	ID	DATE	Anode	kV	mA	Alfa	2TH0	2THF	StepSize	StepTime	DivSlit	DivHLSlit	ScSlit	RecSlit	Stamp
1	NO	DFIS2-Ag50nm_Cu20x10-0.17dg-0.17dg	2013-02-10-15-47-56	Cu	20.0	10.0	0.050	0.100	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
2	NO	DFIS2-Ag50nm_Cu24x10-0.17dg-0.17dg	2013-02-10-15-48-06	Cu	24.0	10.0	0.050	0.100	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
3	YES	DFIS2-Ag50nm_Cu26x20-0.17dg-0.17dg	2013-02-10-15-48-43	Cu	26.0	20.0	0.050	0.100	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
4	NO	DFIS2-Ag50nm_Cu32x20-0.17dg-0.17dg	2013-02-10-15-48-35	Cu	32.0	20.0	0.050	0.100	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]

TABELA 4.22 Modelo de camadas para o segundo Ag50nm

#	Name	Formula	Atomic Density ro(A-3)	Thickness d(nm)	Roughness sRMS(nm)	Electronic Density roE(A-3)	Specific Density roM(g/cm3)	DELTA	2ThetaC(dg)	BETA	LAC(cm-1)	MACI(cm2/g)
1	Top Layer	Ag	0.063	39.850	1.314	2.984	11.330	3.176E-5	0.913	2.872E-6	2342.30	206.79
2	Substrate	SiO2	0.080	0.000	1.648	0.806	2.647	8.575E-6	0.475	1.108E-7	90.39	34.15

TABELA 4.23 Parâmetros instrumentais para o segundo Ag50nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
001	ScaleFactor	ADJUSTABLE	0.9162(1)	0	+INF	
002	2ThetaShift	ADJUSTABLE	-0.0080(4)	-1	1	
003	FocusWidthRatio	FIXED	0.001	0.0001	0.1	
004	DivergenceAngle	FIXED	0.1	0.01	1	
005	SampleDisplacementRatio	FIXED	0.0	-0.1	0.1	
006	SampleLengthRatio	FIXED	0.665335	0.001	1	
007	DetectorAngle	FIXED	0.1	0.01	1	1*DivergenceAn
008	ScatterFactor	FIXED	0.119	0	1	

TABELA 4.24 Parâmetros da camada de Ag para o segundo Ag50nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
016	RoN[Top Layer]	ADJUSTABLE	0.0632(2)	0.01	1	
017	d[Top Layer]	ADJUSTABLE	39.9(1)	0	250	
018	sRMS[Top Layer]	ADJUSTABLE	1.31(2)	0	25	

TABELA 4.25 Parâmetros do substrato para o segundo Ag50nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
022	RoN[Substrate]	FIXED	0.0796	0.01	1	
024	sRMS[Substrate]	ADJUSTABLE	1.6(1)	0	25	

- Filme Fino de prata 50 nm – Série 2 (aproximação para monocamada)

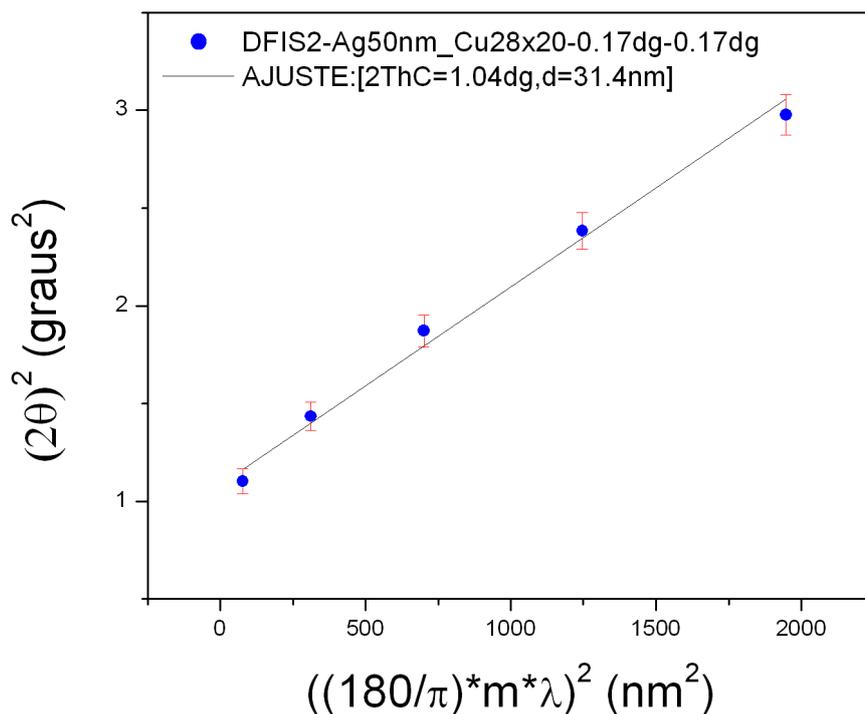


FIGURA 4.15 Ajuste simplificado para o segundo Ag50nm

Para o filme fino de prata com 50 nm fizemos análises para duas séries (1 e 2).

Na série 1 chegamos via software IILXRR2013 ao valor de 34,9 (2) nm de espessura e rugosidade de 1,23(3) nm para o filme fino e 1,17(1) nm para o

substrato. Na aproximação para monocamadas obtivemos o valor de 28,3 nm para a espessura e ângulo crítico $2\theta_c = 1,08^\circ$.

Para a série 2 chegamos via software ILLXRR2013 ao valor de 39,9 (1) nm de espessura e rugosidade do filme fino de 1,31(2) nm e para o substrato 1,6 (1) nm. Na aproximação para monocamadas chegou-se a valor de 31,4 nm para a espessura e ângulo crítico $2\theta_c = 1,04^\circ$.

Observando os resultados, as duas séries ficaram com valores próximos uma da outra, porém com valor menor que a referência (50 nm). Uma provável explicação estaria na referência possuir um valor menor que 50 nm, já que obtivemos resultados próximos nos dois métodos.

4.2 FILMES DE CROMO

- Filme Fino de Cromo 10 nm – Série 1 (ajuste através do software ILLXRR2013).

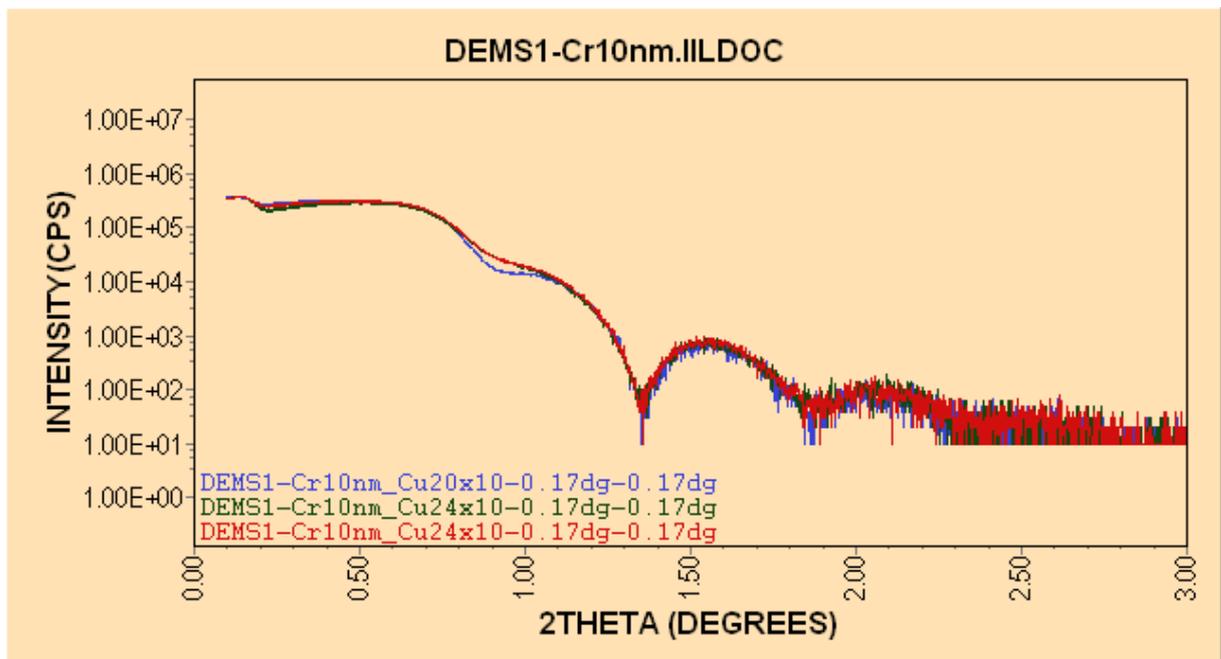


FIGURA 4.16 Conjunto Cr10nm

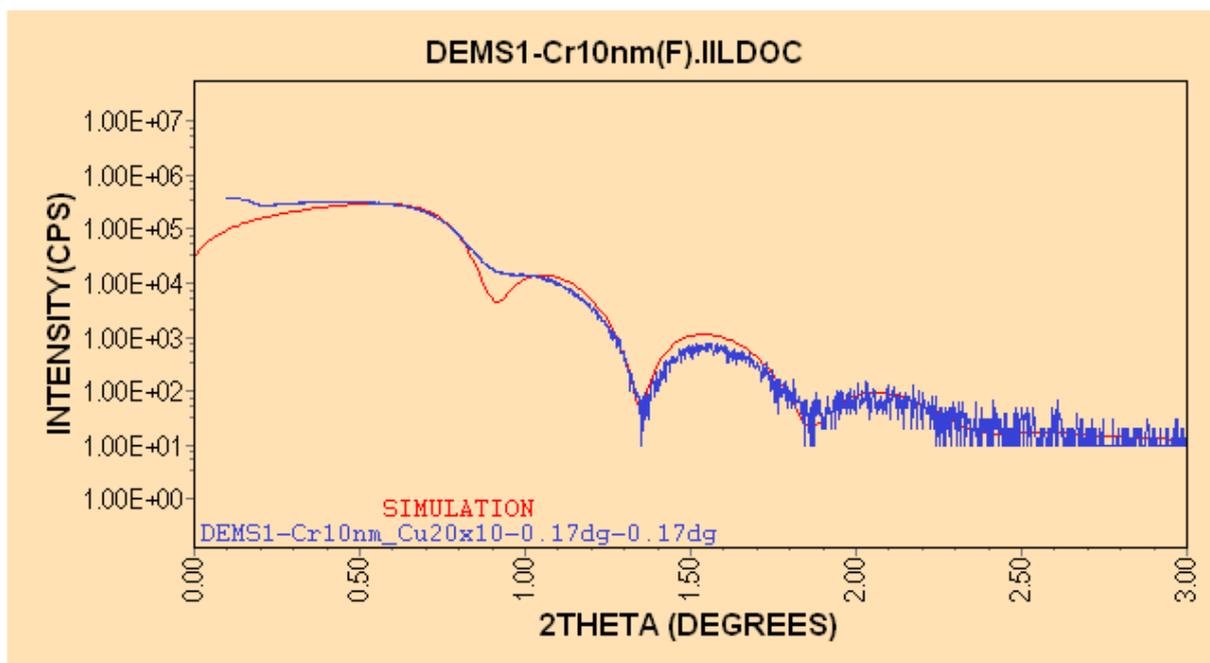


FIGURA 4.17 Ajuste Cr10nm

TABELA 4.26 Experimentos Cr10nm

#	Show	ID	DATE	Anode	KV	mA	Alfa	2TH0	2THF	StepSize	StepTime	DivSlit	DivHL Slit	ScSlit	RecSlit	Stamp
1	YES	DEMS1-Cr10nm_Cu20x10-0.17dg-0.17dg	2013-01-30-17-08-34	Cu	20.0	10.0	0.050	0.100	5.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
2	NO	DEMS1-Cr10nm_Cu24x10-0.17dg-0.17dg	2013-01-30-17-08-40	Cu	24.0	10.0	0.050	0.100	5.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
3	NO	DEMS1-Cr10nm_Cu24x10-0.17dg-0.17dg	2013-01-30-17-07-54	Cu	24.0	10.0	0.050	0.100	5.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]

TABELA 4.27 Modelo de camadas para o Cr10nm

#	Name	Formula	Atomic Density ro(A-3)	Thickness d(nm)	Roughness sRMS(nm)	Electronic Density roE(A-3)	Specific Density roM(g/cm3)	DELTA	2ThetaC(dg)	BETA	LAC(cm-1)	MAC(cm2/g)
1	Top Layer	Cr	0.083	15.090	1.524	1.990	7.205	2.118E-5	0.746	2.167E-6	1767.80	245.36
2	Substrate	SiO2	0.080	0.000	1.075	0.806	2.647	8.575E-6	0.475	1.108E-7	90.39	34.15

TABELA 4.28 Parâmetros instrumentais para o Cr10nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
001	ScaleFactor	FIXED	2.76	0	+INF	
002	2ThetaShift	FIXED	0.044	-1	1	
003	FocusWidthRatio	FIXED	0.001	0.0001	0.1	
004	DivergenceAngle	FIXED	0.1	0.01	1	
005	SampleDisplacementRatio	FIXED	0.0	-0.1	0.1	
006	SampleLengthRatio	FIXED	0.1	0.001	1	
007	DetectorAngle	CONSTRAINED	0.1	0.01	1	1*DivergenceAn
008	ScatterFactor	FIXED	0.009	0	1	

TABELA 4.29 Parâmetros da camada de Cr para o Cr10nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
016	RoN[Top Layer]	ADJUSTABLE	0.0835(3)	0.01	1	
017	d[Top Layer]	ADJUSTABLE	15(6)	0	250	
018	sRMS[Top Layer]	ADJUSTABLE	1.52(3)	0	25	

TABELA 4.30 Parâmetros do substrato para o Cr10nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
022	RoN[Substrate]	FIXED	0.0796	0.01	1	
024	sRMS[Substrate]	ADJUSTABLE	1.07(9)	0	25	

- **Filme Fino de Cromo 10 nm – Série 1 (aproximação para monocamada)**

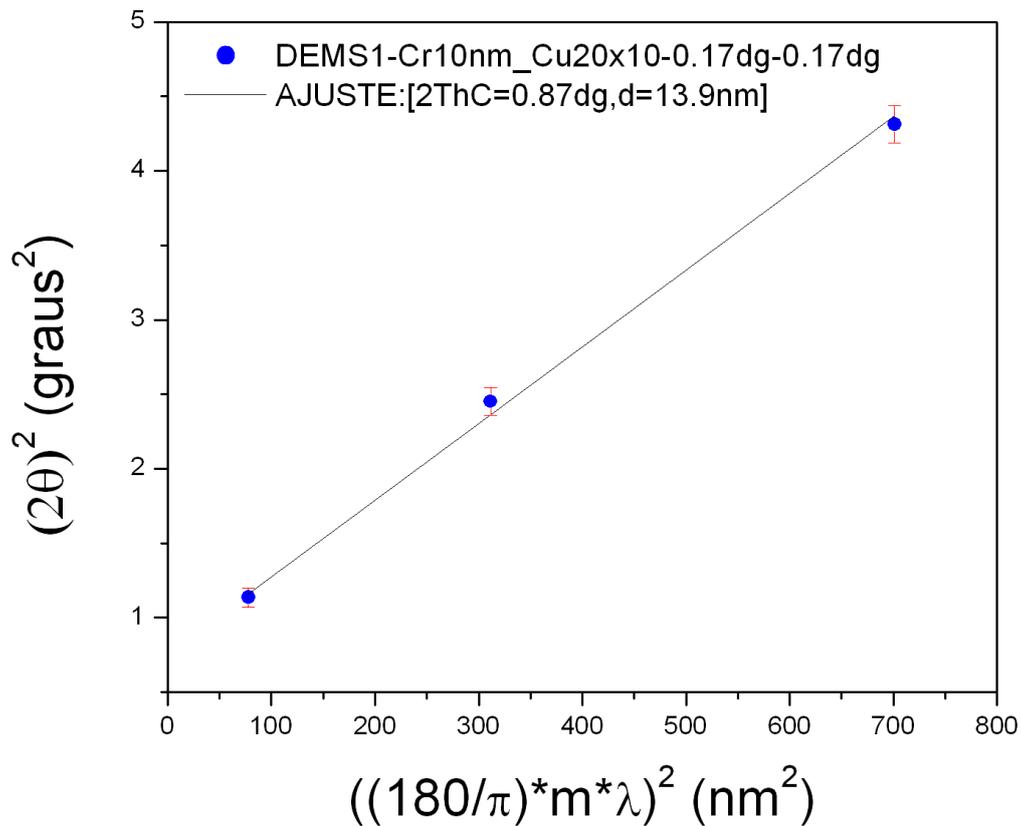


FIGURA 4.18 Ajuste simplificado para o Cr10nm

- Filme Fino de Cromo 10 nm – Série 2 (ajuste através do software IILXRR2013)

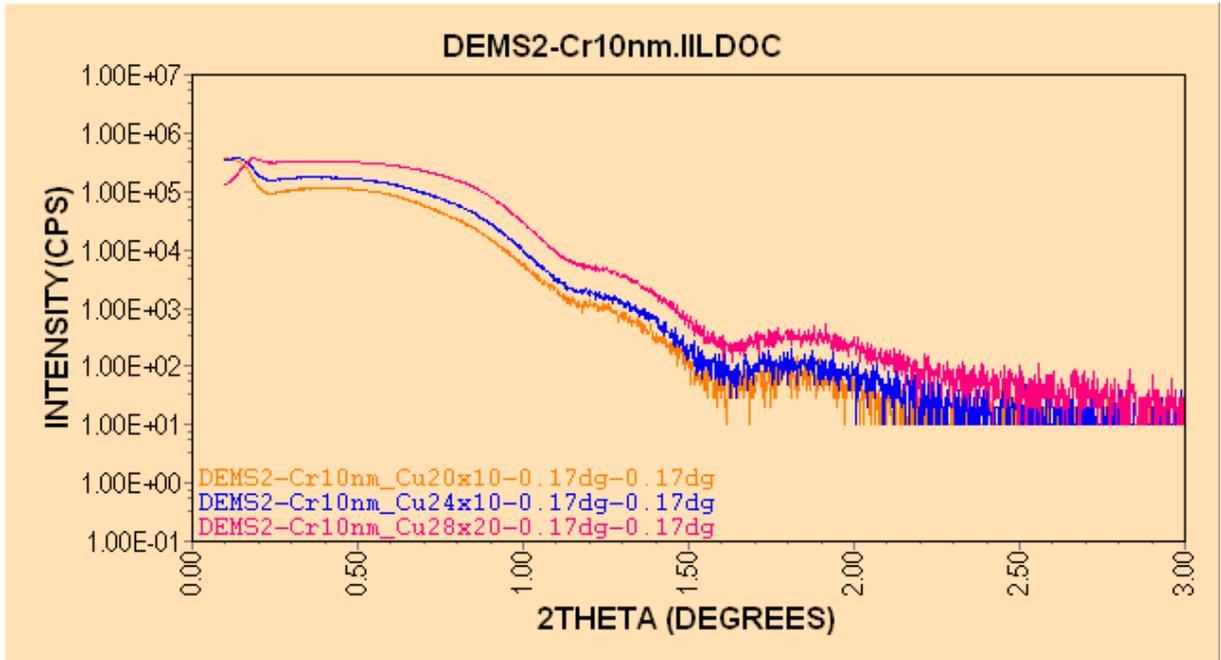


FIGURA 4.19 Segundo conjunto Cr10nm

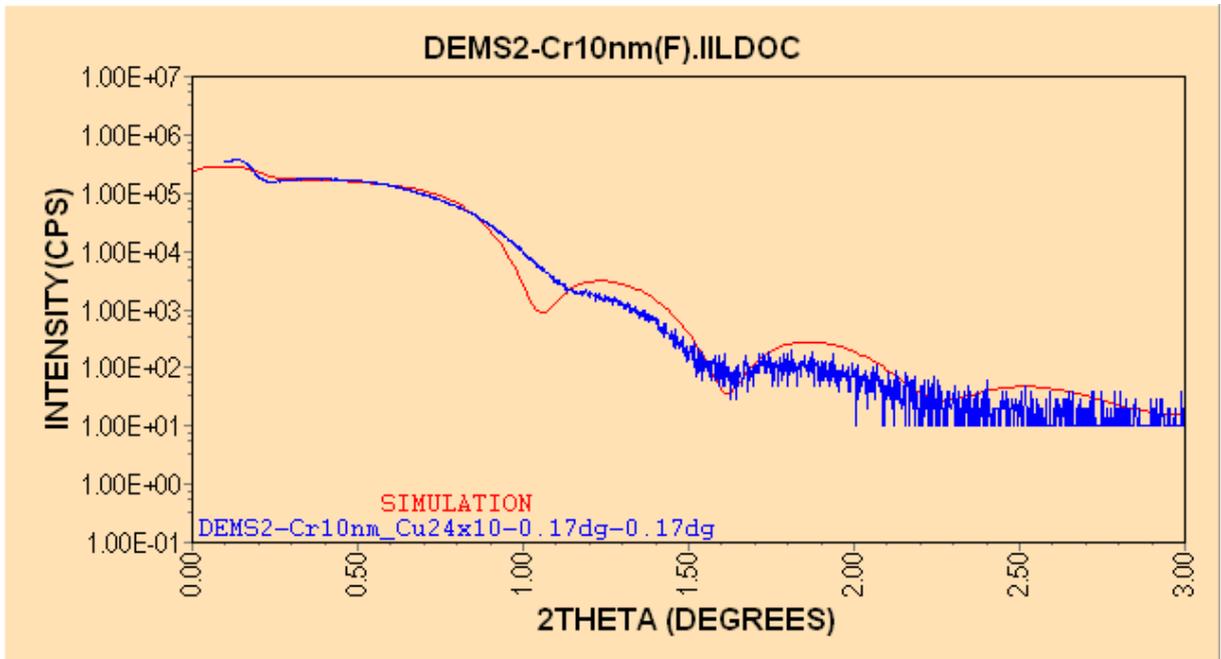


FIGURA 4.20 Segundo ajuste do Cr10nm

TABELA 4.31 Experimentos do segundo conjunto Cr10nm

#	Show	ID	DATE	Anode	KV	mA	Alfa	2TH0	2THF	StepSize	StepTime	DivSlit	DiVHLSlit	SctSlit	RecSlit	Stamp
1	NO	DEMS2-Cr10nm_Cu20x10-0.17dg-0.17dg	2013-02-10-15-51-06	Cu	20.0	10.0	0.050	0.100	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
2	YES	DEMS2-Cr10nm_Cu24x10-0.17dg-0.17dg	2013-02-10-15-51-10	Cu	24.0	10.0	0.050	0.100	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
3	NO	DEMS2-Cr10nm_Cu28x20-0.17dg-0.17dg	2013-02-10-15-51-14	Cu	28.0	20.0	0.050	0.100	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]

TABELA 4.32 Modelo de camadas para o segundo Cr10nm

#	Name	Formula	Atomic Density ro(A-3)	Thickness d(nm)	Roughness sRMS(nm)	Electronic Density roE(A-3)	Specific Density roM(g/cm3)	DELTA	2ThetaC(dg)	BETA	LAC(cm-1)	MACIcm2/g)
1	Top Layer	Cr	0.087	12.500	1.150	2.085	7.551	2.220E-5	0.764	2.271E-6	1852.70	245.36
2	Substrate	SiO2	0.080	0.000	0.000	0.806	2.647	8.575E-6	0.475	1.108E-7	90.39	34.15

TABELA 4.33 Parâmetros instrumentais para o segundo Cr10nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
001	ScaleFactor	FIXED	0.19	0	+INF	
002	2ThetaShift	FIXED	0.0	-1	1	
004	DivergenceAngle	FIXED	0.1	0.01	1	
005	SampleDisplacementRatio	FIXED	0.0	-0.1	0.1	
006	SampleLengthRatio	FIXED	0.1	0.001	1	
007	DetectorAngle	CONSTRAINED	0.1	0.01	1	1*DivergenceAn
009	ConvolutionWidth	FIXED	0.1	0.01	+INF	

TABELA 4.34 Parâmetros da camada de Cr para o segundo Cr10nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
016	RoN[Top Layer]	ADJUSTABLE	0.09(1)	0.01	1	
017	d[Top Layer]	ADJUSTABLE	12(2)	0	250	
018	sRMS[Top Layer]	FIXED	1.15	0	25	

TABELA 4.35 Parâmetros do substrato para o segundo Cr10nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
022	RoN[Substrate]	FIXED	0.0796	0.01	1	
024	sRMS[Substrate]	FIXED	0.0	0	25	

- Filme Fino de Cromo 10 nm – Série 2 (aproximação para monocamada)

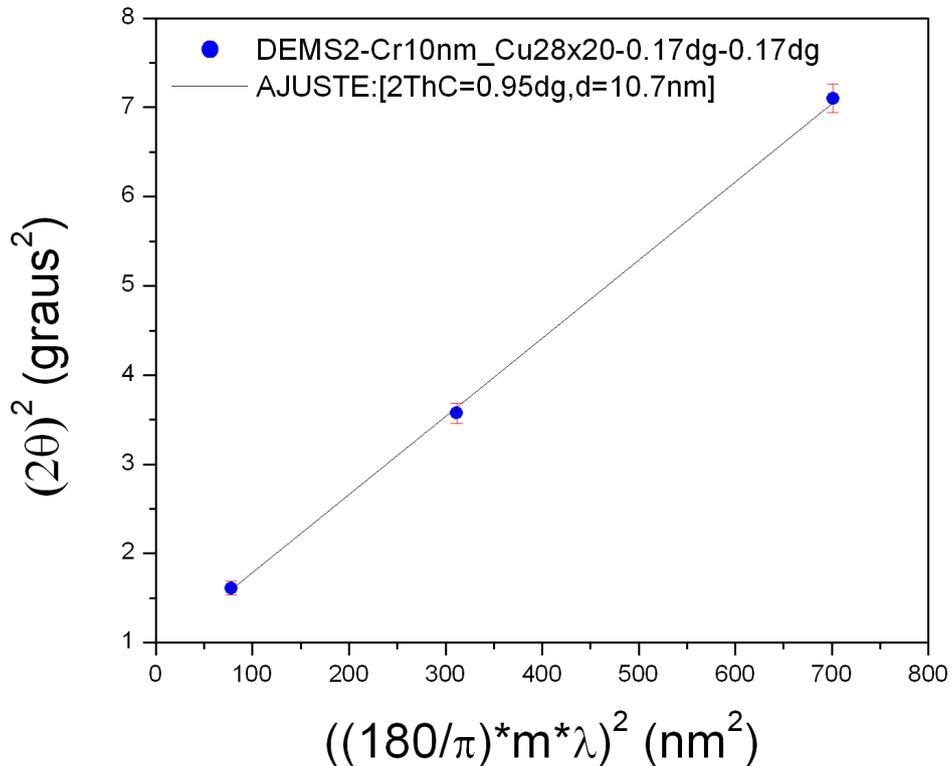


FIGURA 4.21 Ajuste simplificado para o segundo Cr10nm

Para o filme fino de Cromo com 10 nm fizemos para as duas séries (1 e 2).

Na série 1 chegamos via software ILLXRR2013 ao valor de 15(6) nm de espessura e rugosidade de 1,52 (3) nm para o filme fino de e 1,07(9) nm para rugosidade do substrato. Na aproximação para monocamadas obtivemos o valor de 13,9 nm espessura e ângulo crítico $2\theta_c = 0,87^\circ$.

Para a série 2, chegamos via software ILLXRR2013 ao valor de 12(2) nm de espessura e rugosidade do filme fino de 1,15 nm para o filme fino. Na aproximação para monocamadas temos o valor de 10,7 nm para espessura e ângulo crítico $2\theta_c = 0,95^\circ$.

Comparando as duas séries, nota-se que a série 2 mostrou valores mais próximos da referência, em ambos casos não tivemos resultados com valores discrepantes da referência, efetivando assim mais uma boa análise através dos dois métodos.

- Filme Fino de Cromo 15 nm – Série 1 (ajuste através do software IILXRR2013)

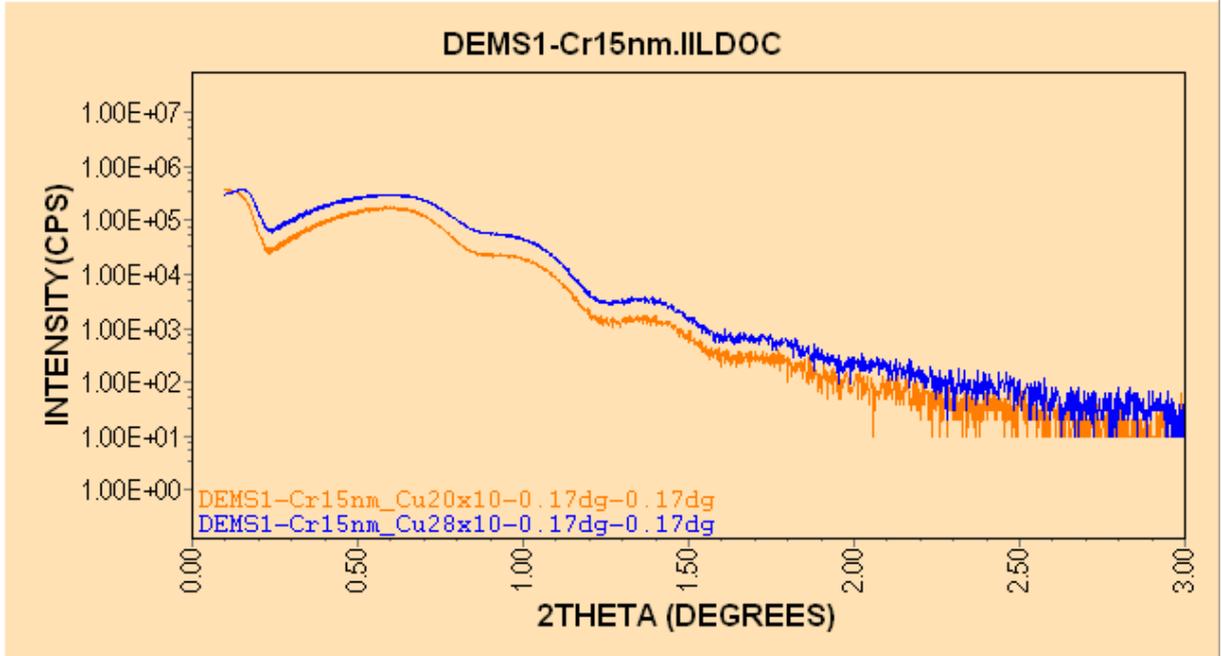


FIGURA 4.22 Conjunto Cr15nm

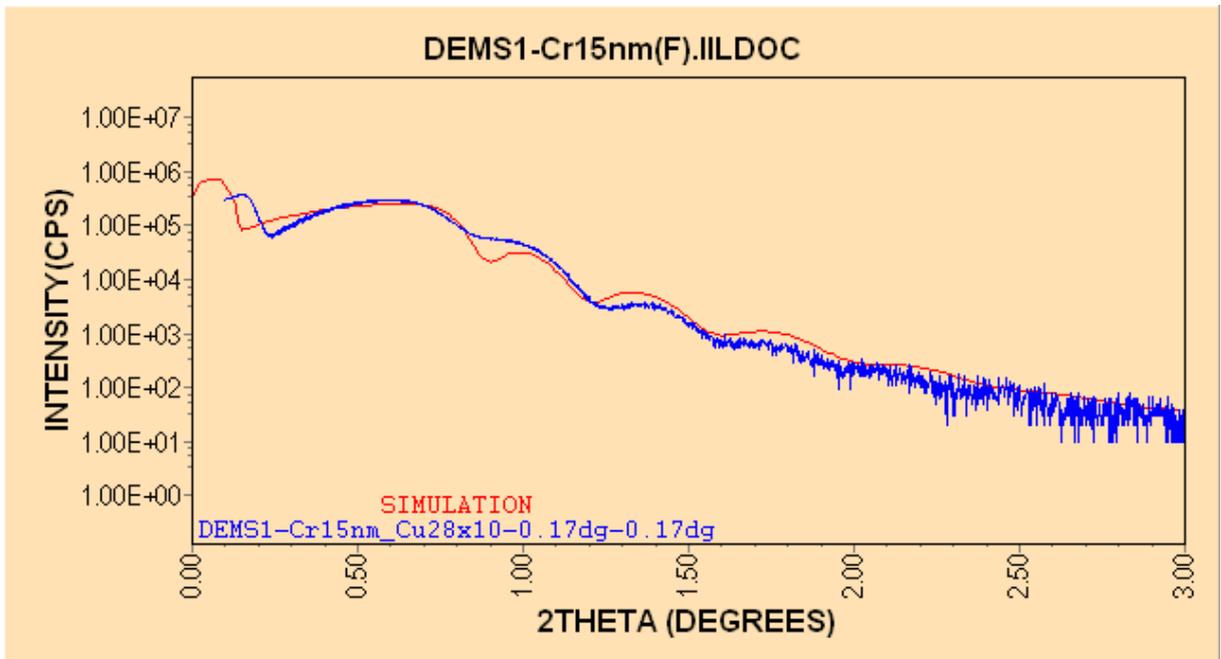


FIGURA 4.23 Ajuste Cr15nm

TABELA 4.36 Experimentos Cr15nm

#	Show	ID	DATE	Anode	KV	mA	Alfa	2TH0	2THF	StepSize	StepTime	DivSlit	DivHLSlit	SctSlit	RecSlit	Stamp
1	NO	DEMS1-Cr15nm_Cu20x10-0.17dg-0.17dg	2013-01-25-01-11-50	Cu	20.0	10.0	0.050	0.100	5.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW RIGAKU
2	YES	DEMS1-Cr15nm_Cu20x10-0.17dg-0.17dg	2013-01-25-01-10-27	Cu	20.0	10.0	0.050	0.100	5.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW RIGAKU

TABELA 4.37 Modelo de camada para o Cr15nm

#	Name	Formula	Atomic Density ro(A-3)	Thickness d(nm)	Roughness sRMS(nm)	Electronic Density roE(A-3)	Specific Density roM(g/cm3)	DELTA	2ThetaC(dg)	BETA	LAC(m-1)	MAC(m2/g)
1	Top Layer	Cr	0.085	19.060	0.739	2.030	7.352	2.161E-5	0.753	2.212E-6	1804.00	245.36
2	Substrate	SiO2	0.080	0.000	1.475	0.806	2.647	8.575E-6	0.475	1.108E-7	90.39	34.15

TABELA 4.38 Parâmetros instrumentais para o Cr15nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
001	ScaleFactor	ADJUSTABLE	1.31078(3)	0	+INF	
002	2ThetaShift	FIXED	0.0	-1	1	
003	FocusWidthRatio	FIXED	0.0001	0.0001	0.1	
004	DivergenceAngle	ADJUSTABLE	0.0578(3)	0.01	1	
005	SampleDisplacementRatio	FIXED	0.0	-0.1	0.1	
006	SampleLengthRatio	FIXED	0.096904	0.001	1	
007	DetectorAngle	CONSTRAINED	0.0578(3)	0.01	1	1*DivergenceAn
008	ScatterFactor	FIXED	0.033	0	1	

TABELA 4.39 Parâmetros de camada para o Cr15nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
016	RoN[Top Layer]	ADJUSTABLE	0.0852(3)	0.01	1	
017	d[Top Layer]	ADJUSTABLE	19(10)	0	250	
018	sRMS[Top Layer]	ADJUSTABLE	1(2)	0	25	

TABELA 4.40 Parâmetros do substrato para o Cr15nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
022	RoN[Substrate]	FIXED	0.0796	0.01	1	
024	sRMS[Substrate]	FIXED	1.475	0	25	

- Filme Fino de Cromo 15 nm – Série 1 (aproximação para monocamada)

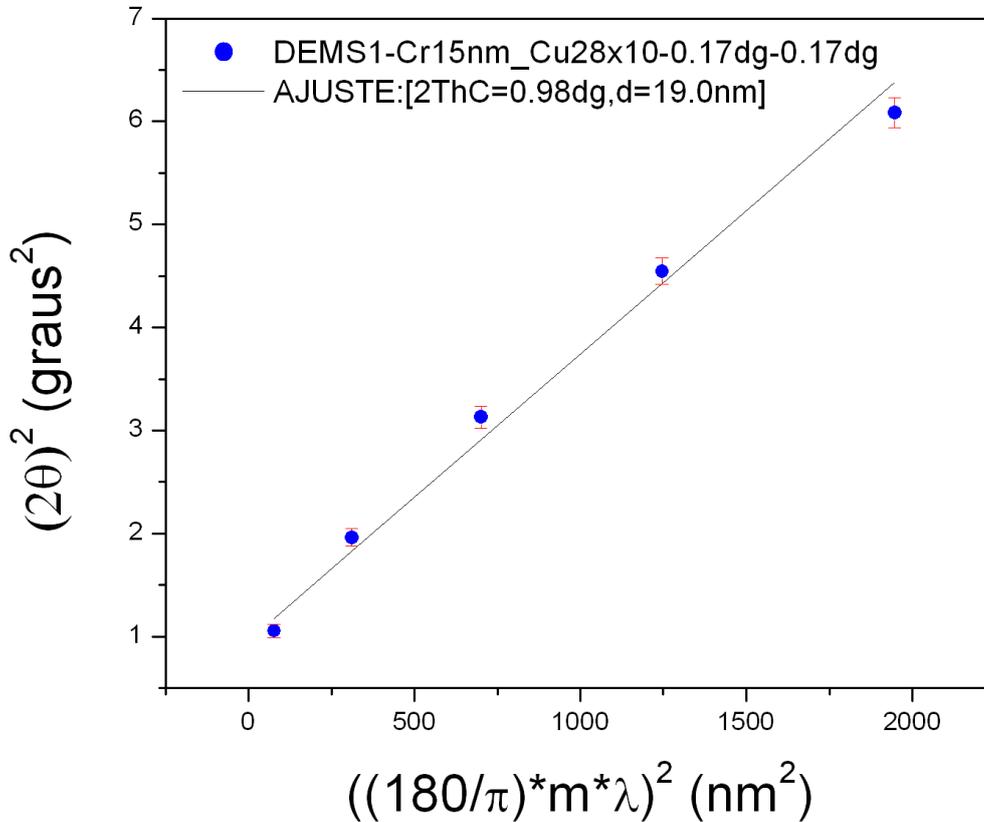


FIGURA 4.24 Ajuste simplificado para o Cr15nm

Utilizando o software IILXRR2013 chegou-se ao valor de 19(10) nm para a espessura e rugosidade de 1(2)nm para o filme fino e 1,475 nm para o substrato.

Na aproximação feita para monocamadas, chegamos ao valor de 19 nm para a espessura e ângulo crítico $2\theta_c = 0,98^\circ$.

Observa-se na tabela acima que os resultados da espessura do filme fino deram o mesmo valor (19 nm) em ambos métodos, porém diferente do valor da referência.

- Filme Fino de Cromo 20 nm – Série 1 (ajuste através do software IILXRR2013)

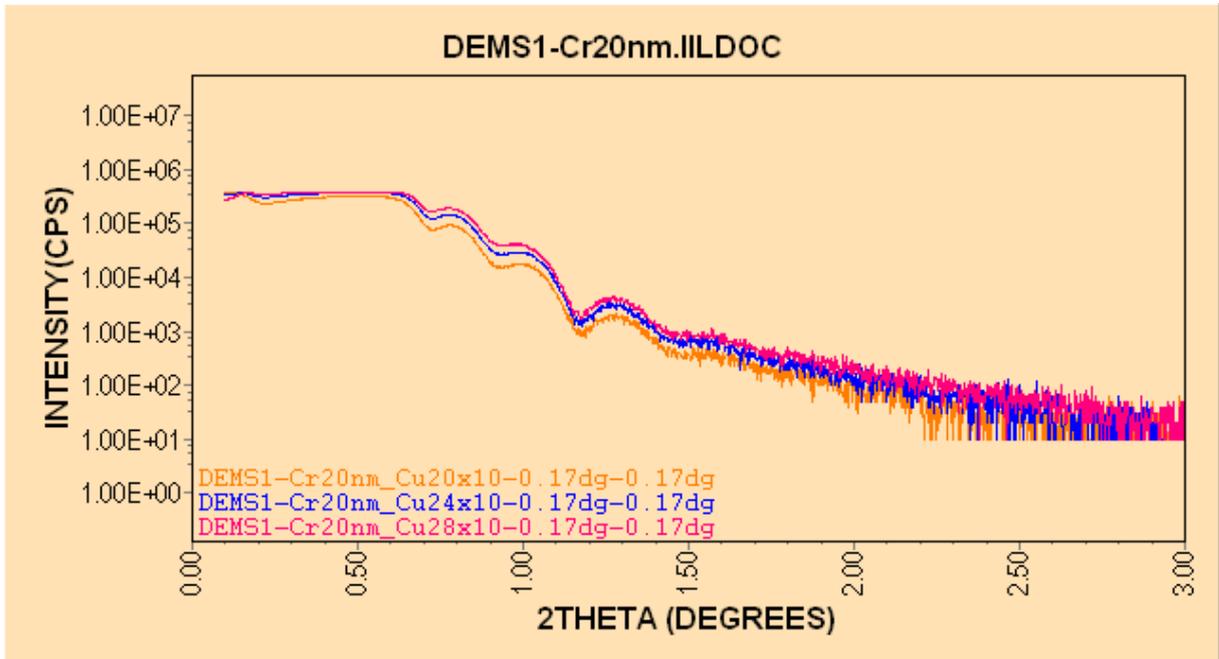


FIGURA 4.25 Conjunto Cr20nm

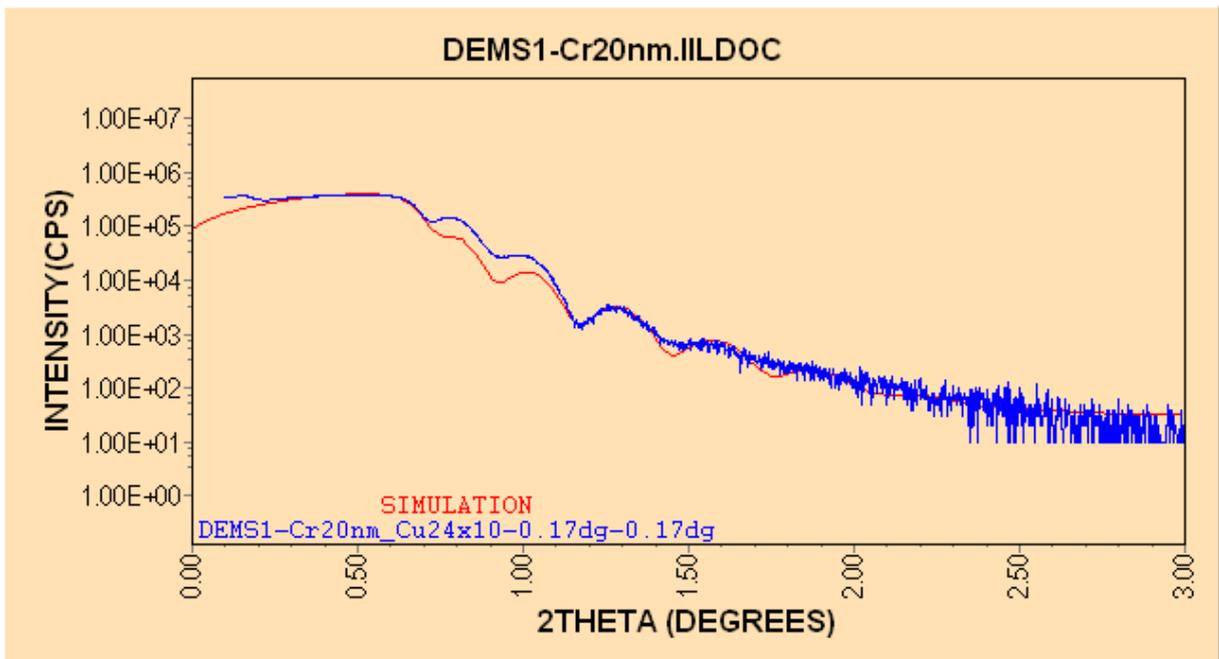


FIGURA 4.26 Ajuste Cr20nm

TABELA 4.41 Experimentos Cr20nm

#	Show	ID	DATE	Anode	KV	mA	Alfa	2Th0	2ThF	StepSize	StepTime	DivSlit	DiVHLSlit	SctSlit	RecSlit	Stamp
1	NO	DEMS1-Cr20nm_Cu20x10-0.17dg-0.17dg	2013-01-25-01-24-47	Cu	20.0	10.0	0.050	0.100	5.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
2	YES	DEMS1-Cr20nm_Cu24x10-0.17dg-0.17dg	2013-01-25-01-13-03	Cu	24.0	10.0	0.050	0.100	5.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
3	NO	DEMS1-Cr20nm_Cu28x10-0.17dg-0.17dg	2013-01-25-01-18-23	Cu	28.0	10.0	0.050	0.100	5.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]

TABELA 4.42 Modelo de camada para o Cr20nm

#	Name	Formula	Atomic Density ro(A-3)	Thickness d(nm)	Roughness sRMS(nm)	Electronic Density roE(A-3)	Specific Density roM(g/cm3)	DELTA	2ThetaC(dg)	BETA	LAC(cm-1)	MACI(cm2/g)
1	Top Layer	Cr	0.088	26.450	1.625	2.091	7.571	2.226E-5	0.765	2.277E-6	1857.60	245.36
2	Substrate	SiO2	0.080	0.000	0.975	0.806	2.647	8.575E-6	0.475	1.108E-7	90.39	34.15

TABELA 4.43 Parâmetros instrumentais para o Cr20nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
001	ScaleFactor	FIXED	3.56	0	+INF	
002	2ThetaShift	FIXED	0.104	-1	1	
003	FocusWidthRatio	FIXED	0.001	0.0001	0.1	
004	DivergenceAngle	FIXED	0.1	0.01	1	
005	SampleDisplacementRatio	FIXED	0.0	-0.1	0.1	
006	SampleLengthRatio	FIXED	0.1	0.001	1	
007	DetectorAngle	CONSTRAINED	0.1	0.01	1	1*DivergenceAn
008	ScatterFactor	FIXED	0.017	0	1	
009	ConvolutionWidth	FIXED	0.11593	0.01	+INF	

TABELA 4.44 Parâmetros da camada de Cr para o Cr20nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
016	RoN[Top Layer]	ADJUSTABLE	0.0877(2)	0.01	1	
017	d[Top Layer]	ADJUSTABLE	26(9)	0	250	
018	sRMS[Top Layer]	ADJUSTABLE	2(1)	0	25	

TABELA 4.45 Parâmetros do substrato para o Cr20nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
022	RoN[Substrate]	FIXED	0.0796	0.01	1	
024	sRMS[Substrate]	FIXED	0.975	0	25	

- Filme Fino de Cromo 20 nm – Série 1 (aproximação para monocamada)

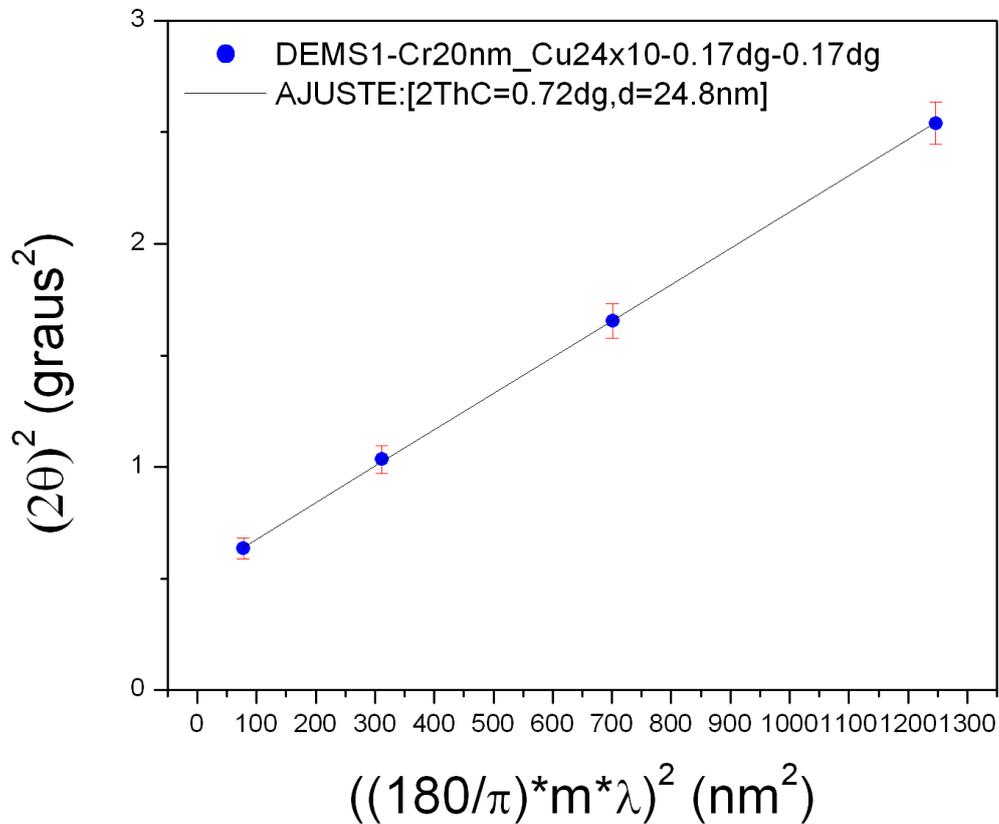


FIGURA 4.27 Ajuste simplificado para o Cr20nm

Via software ILLXRR2013 chegou-se ao valor de 26(9) nm para a espessura e rugosidade de 2(1) nm para o filme fino e 0,975 nm para o substrato.

Na aproximação feita para monocamadas, chegamos ao valor de 24,8 nm para a espessura e ângulo crítico $2\theta_c = 0,72^\circ$.

Nota-se que os resultados para a espessura do filme fino foram razoáveis

4.3 FILMES DE NIÓBIO

- Filme Fino de Nióbio 15 nm – Série 2 (ajuste através do software IILXRR2013)

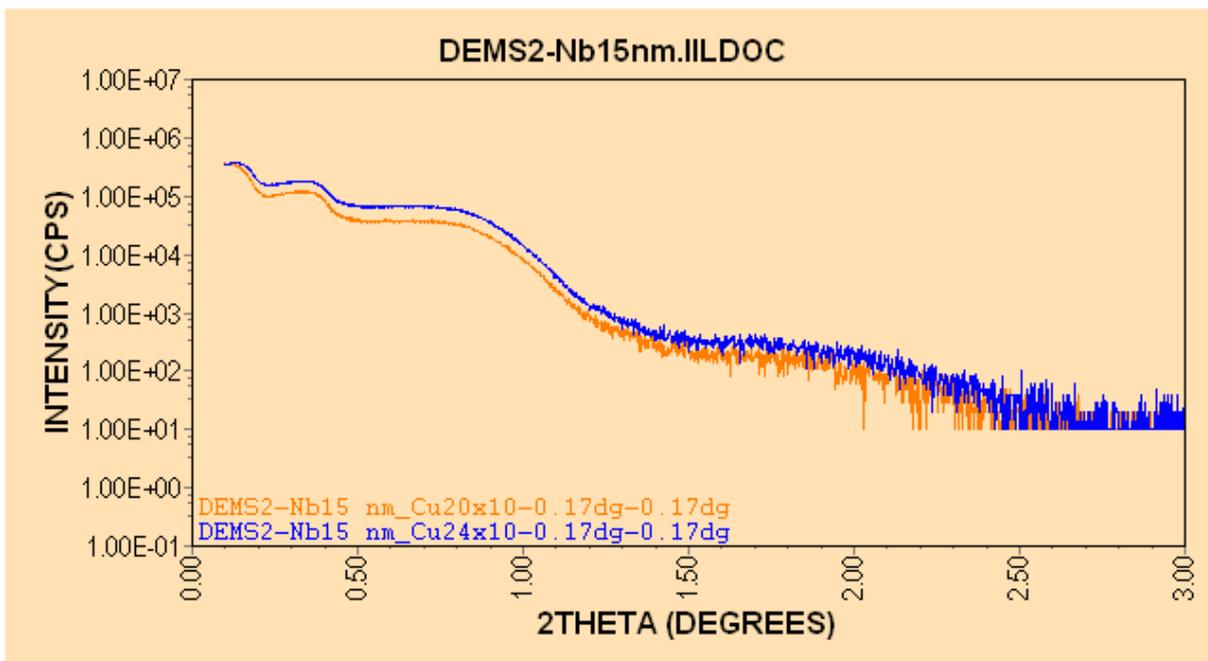


FIGURA 4.28 Conjunto Nb15nm

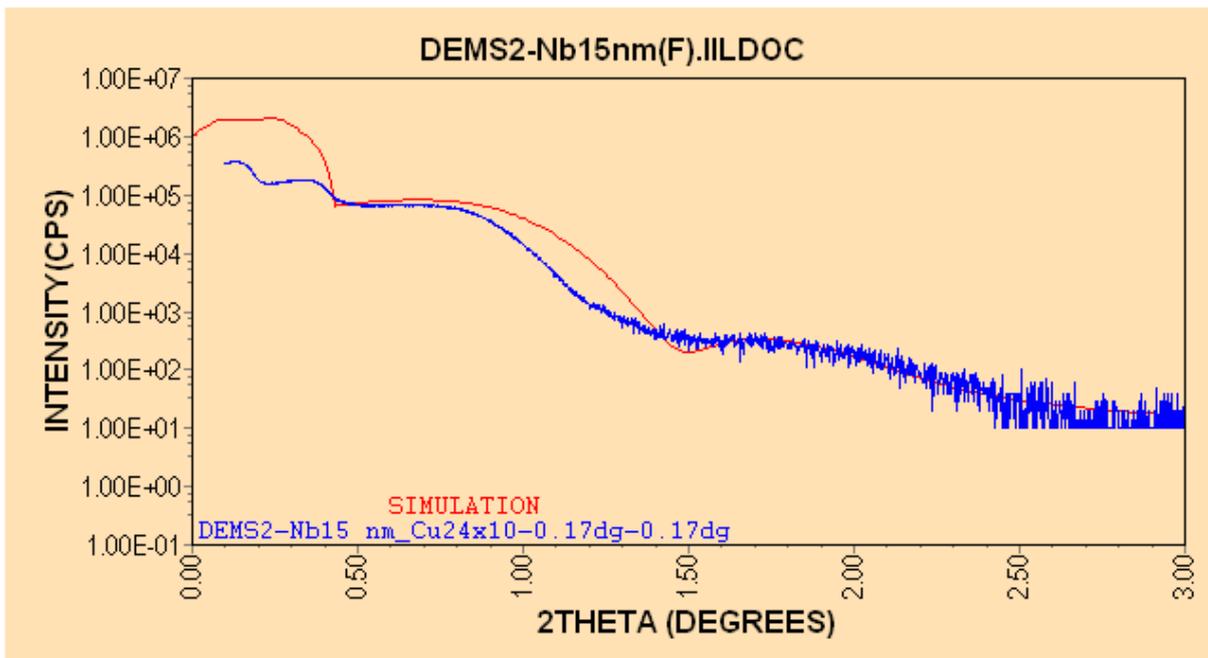


FIGURA 4.29 Ajuste Nb15nm

TABELA 4.46 Experimentos Nb15nm

#	Show	ID	DATE	Anode	KV	mA	Alfa	2Th0	2ThF	StepSize	StepTime	DivSlit	DivHLSlit	SctSlit	RecSlit	Stamp
1	NO	DEMS2-Nb15 nm_Cu20x10-0.17dg-0.17dg	2013-02-10-15-55-13	Cu	20.0	10.0	0.050	0.100	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAWLRIGAKUJ
2	YES	DEMS2-Nb15 nm_Cu24x10-0.17dg-0.17dg	2013-02-10-15-55-18	Cu	24.0	10.0	0.050	0.100	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAWLRIGAKUJ

TABELA 4.47 Modelo de camada para o Nb15nm

#	Name	Formula	Atomic Density ro(A-3)	Thickness d(nm)	Roughness sRMS(nm)	Electronic Density roE(A-3)	Specific Density roM(g/cm3)	DELTA	2ThetaC(dg)	BETA	LAC(cm-1)	MAC(cm2/g)
1	Top Layer	Nb	0.074	7.500	1.800	3.041	11.470	3.238E-5	0.922	1.983E-6	1617.60	141.04
2	Substrate	SiO2	0.080	0.000	0.975	0.806	2.647	8.575E-6	0.475	1.108E-7	90.39	34.15

TABELA 4.48 Parâmetros instrumentais para o Nb15nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
001	ScaleFactor	FIXED	3.956238	0	+INF	
002	2ThetaShift	FIXED	0.0	-1	1	
003	FocusWidthRatio	FIXED	0.0104896	0.0001	0.1	
004	DivergenceAngle	FIXED	0.17137	0.01	1	
005	SampleDisplacementRatio	FIXED	0.0	-0.1	0.1	
006	SampleLengthRatio	FIXED	0.1	0.001	1	
007	DetectorAngle	CONSTRAINED	0.17137	0.01	1	1*DivergenceAn
008	ScatterFactor	FIXED	0.004	0	1	

TABELA 4.49 Parâmetros da camada de Nb para o Nb15nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
016	RoN[Top Layer]	FIXED	0.07435	0.01	1	
017	d[Top Layer]	FIXED	7.5	0	250	
018	sRMS[Top Layer]	FIXED	1.8	0	25	

TABELA 4.50 Parâmetros do substrato para o Nb15nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
022	RoN[Substrate]	FIXED	0.0796	0.01	1	
024	sRMS[Substrate]	FIXED	0.975	0	25	

A partir do ajuste via software IILXRR2013 chegou-se ao valor de 7,5 nm para a espessura e rugosidade de 1,8 nm para o filme fino e 0,975 nm para o substrato. Para este filme foi possível fazer somente aproximação da espessura através do software IILXRR2013, pois este filme fino não formou franjas suficientes para se fazer o aproximação para monocamadas

Notamos que os resultados foram ligeiramente discrepantes com os nominais.

- Filme Fino de Nióbio 20 nm – Série 1 (ajuste através do software IILXRR2013)

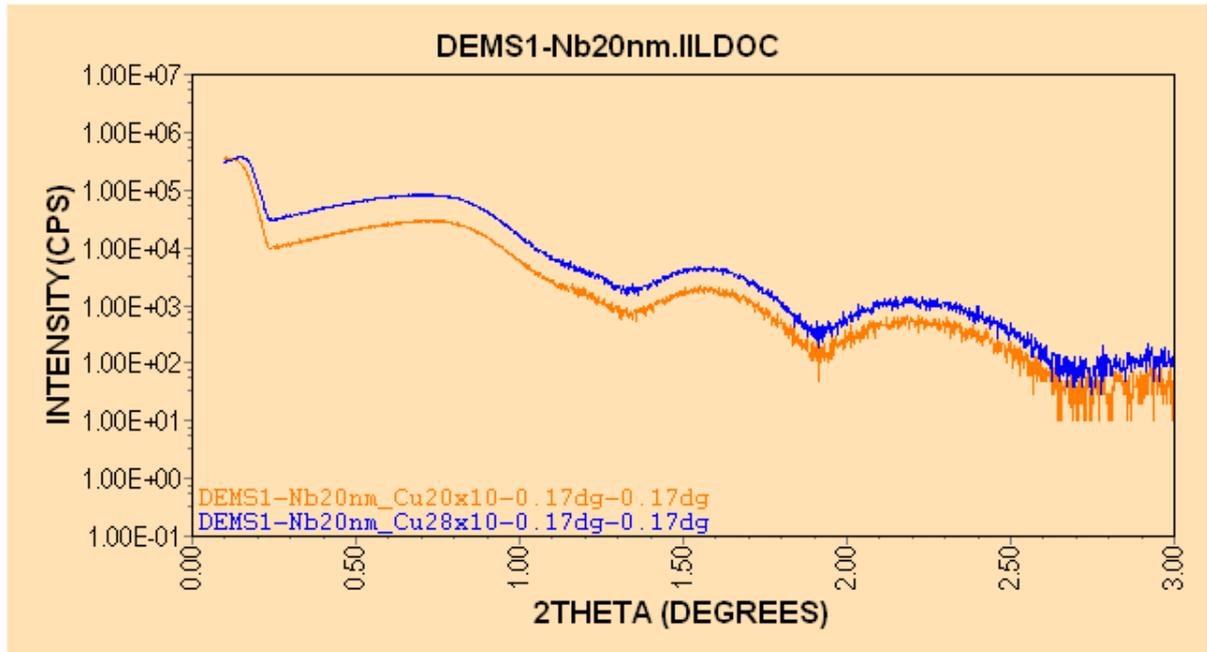


FIGURA 4.30 Conjunto Nb20nm

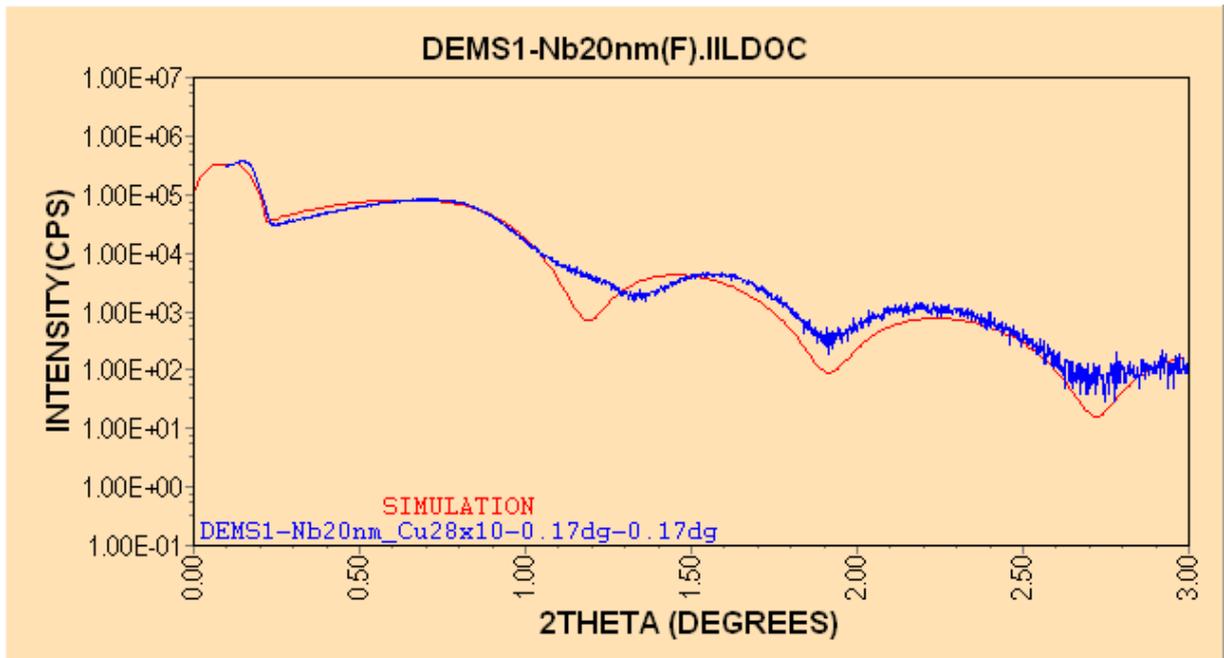


FIGURA 4.31 Ajuste Nb20nm

TABELA 4.51 Experimentos Nb20nm

#	Show	ID	DATE	Anode	KV	mA	Alfa	2TH0	2THF	StepSize	StepTime	DivSlit	DiVHLSlit	SctSlit	RecSlit	Stamp
1	NO	DEMS1-Nb20nm_Cu20x10-0.17dg-0.17dg	2013-01-29-18-10-58	Cu	20.0	10.0	0.050	0.100	5.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAWLRIGAKUJ
2	YES	DEMS1-Nb20nm_Cu20x10-0.17dg-0.17dg	2013-01-29-18-11-08	Cu	28.0	10.0	0.050	0.100	5.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAWLRIGAKUJ

TABELA 4.52 Modelo de camadas para o Nb20nm

#	Name	Formula	Atomic Density ro(A-3)	Thickness d(nm)	Roughness sRMS(nm)	Electronic Density roE(A-3)	Specific Density roM(g/cm3)	DELTA	2ThetaC(dg)	BETA	LAC(cm-1)	MAC(cm2/g)
1	Top Layer	Nb	0.054	10.250	0.275	2.228	8.400	2.371E-5	0.789	1.452E-6	1184.70	141.04
2	Substrate	SiO2	0.083	0.000	0.000	0.843	2.768	8.969E-6	0.485	1.159E-7	94.55	34.15

TABELA 4.53 Parâmetros instrumentais para o Nb20nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
001	ScaleFactor	FIXED	0.6350835399	0	+INF	
002	2ThetaShift	FIXED	-0.012	-1	1	
003	FocusWidthRatio	FIXED	0.0022978	0.0001	0.1	
004	DivergenceAngle	FIXED	0.08128	0.01	1	
005	SampleDisplacementRatio	FIXED	0.0	-0.1	0.1	
006	SampleLengthRatio	FIXED	0.139861	0.001	1	
007	DetectorAngle	CONSTRAINED	0.08128	0.01	1	1*DivergenceAn
008	ScatterFactor	FIXED	0.013	0	1	

TABELA 4.54 Parâmetros da camada de Nb para o Nb20nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
016	RoN[Top Layer]	FIXED	0.0544554557	0.01	1	
017	d[Top Layer]	ADJUSTABLE	10(2)	0	250	
018	sRMS[Top Layer]	FIXED	0.275	0	25	

TABELA 4.55 Parâmetros de substrato para o Nb20nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
022	RoN[Substrate]	FIXED	0.08326	0.01	1	
024	sRMS[Substrate]	FIXED	0.0	0	25	

- Filme Fino de Nióbio 20 nm – Série 1 (aproximação para monocamada)

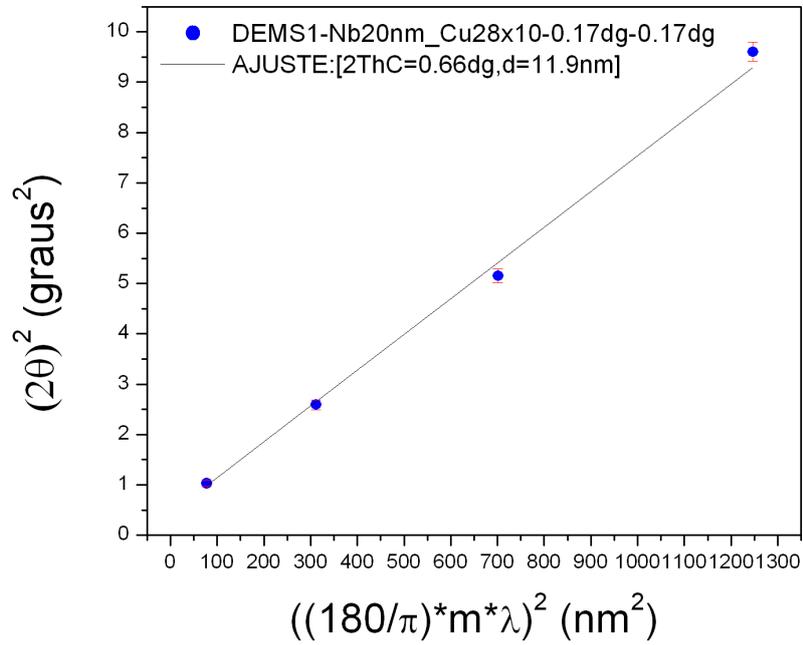


FIGURA 4.32 Ajuste simplificado para o Nb20nm

- Filme Fino de Nióbio 20 nm – Série 2 (ajuste através do software IILXRR2013)

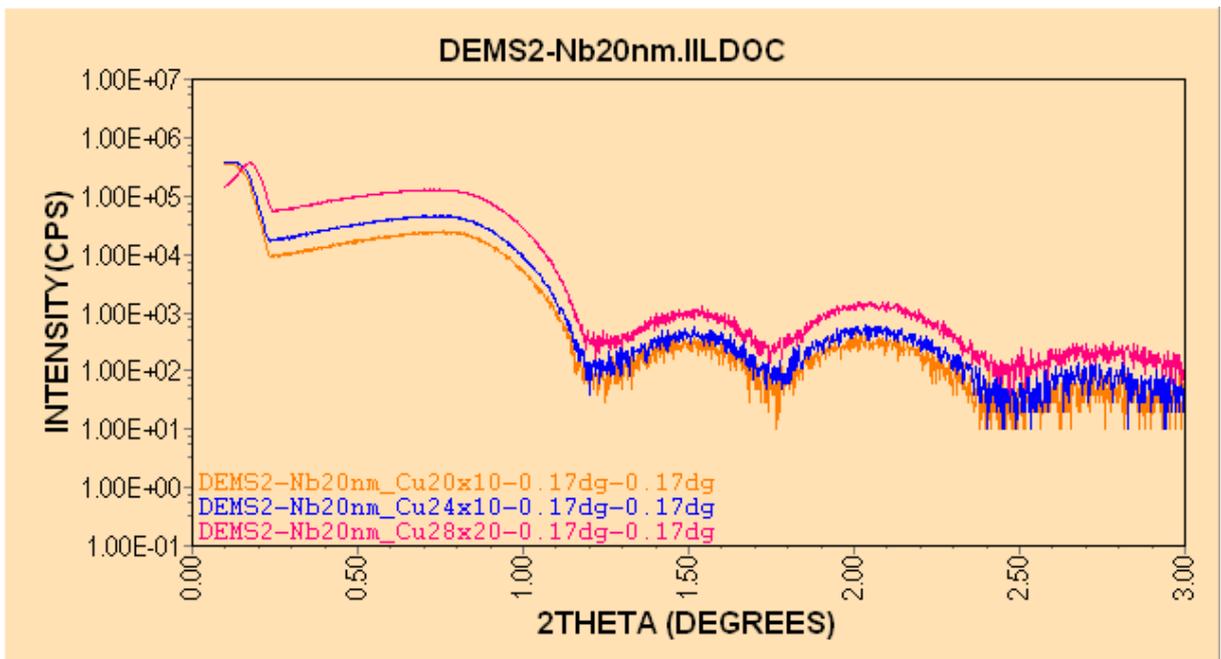


FIGURA 4.33 Segundo conjunto Nb20nm

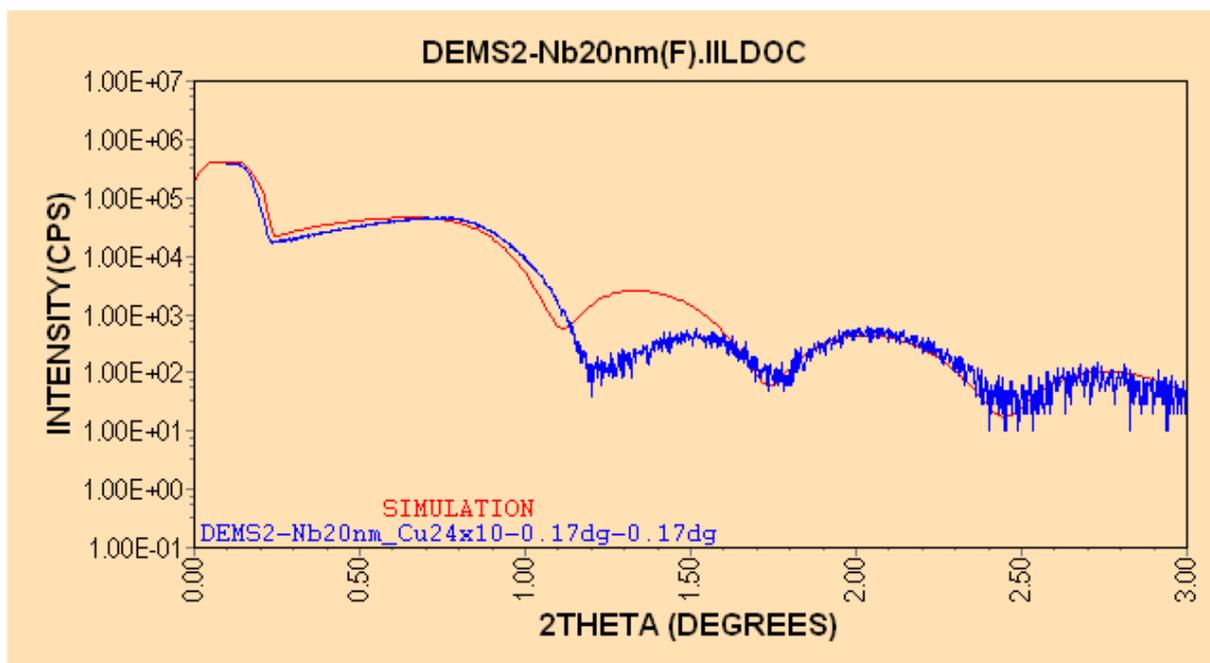


FIGURA 4.34 Ajuste do segundo Nb20nm

TABELA 4.56 Experimentos do segundo Nb20nm

#	Show	ID	DATE	Anode	kV	mA	Alfa	2TH0	2THF	StepSize	StepTime	DivSlit	DivHLSlit	ScSlit	RecSlit	Stamp
1	NO	DEMS2-Nb20nm_Cu20x10-0.17dg-0.17dg	2013-02-10-15-55-44	Cu	20.0	10.0	0.050	0.100	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
2	YES	DEMS2-Nb20nm_Cu24x10-0.17dg-0.17dg	2013-02-10-15-55-49	Cu	24.0	10.0	0.050	0.100	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]
3	NO	DEMS2-Nb20nm_Cu28x20-0.17dg-0.17dg	2013-02-10-15-56-09	Cu	28.0	20.0	0.050	0.100	3.000	0.002	0.100	1/6 deg.	10mm	1/6 deg.	open	RAW[RIGAKU]

TABELA 4.57 Modelo de camadas para o segundo Nb20nm

#	Name	Formula	Atomic Density ro(A-3)	Thickness d(nm)	Roughness sRMS(nm)	Electronic Density roE(A-3)	Specific Density roM(g/cm3)	DELTA	2ThetaC(dg)	BETA	LAC(cm-1)	MAC(m2/g)
1	Top Layer	Nb	0.054	11.500	0.650	2.228	8.400	2.371E-5	0.789	1.452E-6	1184.70	141.04
2	Substrate	SiO2	0.080	0.000	0.225	0.806	2.647	8.575E-6	0.475	1.108E-7	90.39	34.15

TABELA 4.58 Parâmetros instrumentais para o segundo Nb20nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
001	ScaleFactor	FIXED	0.80934	0	+INF	
002	2ThetaShift	FIXED	0.0	-1	1	
003	FocusWidthRatio	FIXED	0.0052948	0.0001	0.1	
004	DivergenceAngle	FIXED	0.09217	0.01	1	
005	SampleDisplacementRatio	FIXED	0.0	-0.1	0.1	
006	SampleLengthRatio	FIXED	0.137863	0.001	1	
007	DetectorAngle	CONSTRAINED	0.09217	0.01	1	1*DivergenceAn
008	ScatterFactor	FIXED	0.0	0	1	
009	ConvolutionWidth	FIXED	0.42481	0.01	+INF	

TABELA 4.59 Parâmetros da camada de Nb para o segundo Nb20nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
016	RoN[Top Layer]	FIXED	0.0544554557	0.01	1	
017	d[Top Layer]	ADJUSTABLE	12(3)	0	250	
018	sRMS[Top Layer]	FIXED	0.65	0	25	

TABELA 4.60 Parâmetros de substrato para o segundo Nb20nm

#	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
022	RoN[Substrate]	FIXED	0.0796	0.01	1	
024	sRMS[Substrate]	FIXED	0.225	0	25	

- Filme Fino de Nióbio 20 nm – Série 2 (aproximação para monocamada)

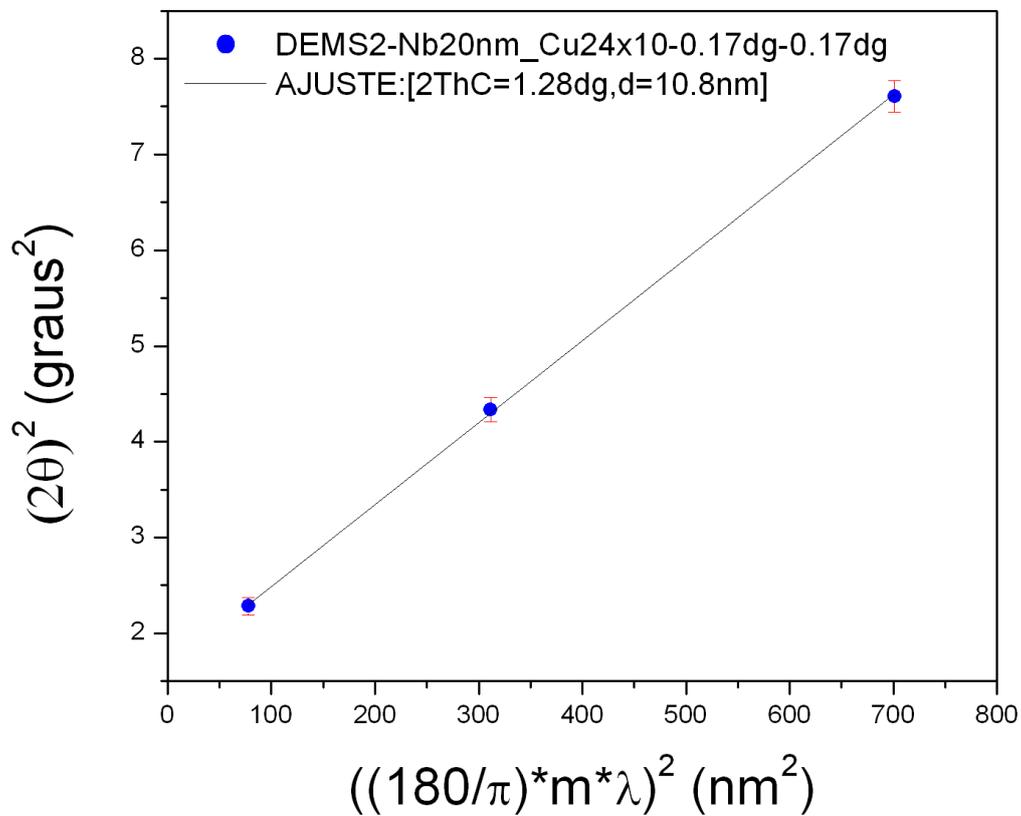


FIGURA 4.35 Ajuste simplificado para o segundo Nb20nm

Para o filme fino de Nióbio com 20 nm fizemos análises para duas séries (1 e 2).

Na série 1 chegamos via software IILXRR2013 ao valor de 10 (2) nm de espessura e rugosidade de 0,275(3) nm para o filme fino. Na aproximação para monocamadas obtivemos o valor de 11,9 nm para a espessura e ângulo crítico $2\theta_c = 0,66^\circ$.

Para a série 2 chegamos via software IILXRR2013 ao valor de 12(3) nm de espessura e rugosidade do filme fino de 0,65 nm e para o substrato 0,225 nm. Na aproximação para monocamadas chegou-se a valor de 10,8 nm para a espessura e ângulo crítico $2\theta_c = 1,28^\circ$.

Observando os resultados, as duas séries ficaram com valores próximos uma da outra nos dois métodos de análise, porém com valor quase que metade da referência (20 nm).

Na tabela abaixo, estão resumidos os valores encontrados nesse trabalho.

TABELA 61 Comparação de resultados

Filme fino (Referência)	Aproximação para monocamada	Espessura Software IILXRR2013
Prata 10 nm (série 1)	11,9 nm	13,17 nm
Prata 25 nm (série 1)	30,0 nm	31(2) nm
Prata 35 nm (série 1)	31,6 nm	39(4) nm
Prata 50 nm (série 1)	28,3 nm	34,9(2) nm
Prata 50 nm (série 2)	31,4 nm	39,9(1) nm
Cromo 10 nm (série1)	13,9 nm	15(6) nm
Cromo 10 nm (série 2)	10,7 nm	12(2) nm
Cromo 15 nm (série 1)	19,0 nm	19(10) nm
Cromo 20 nm (série 1)	24,8 nm	26(9) nm
Nióbio 15 nm (série 1)	-	7,5 nm
Nióbio 20 nm (série 1)	11,9 nm	10(2) nm
Nióbio 20 nm (série 2)	10,8 nm	12(3) nm

A partir dos resultados, foi possível avaliar a espessura dos filmes finos via software ILLXRR2013 e aproximação para monocamada, chegando a valores próximos da referência. Para alguns filmes finos, não tivemos uma boa aproximação, onde influências das condições experimentais (deslocamento da amostra, preparação da amostra, rugosidade do filme, dentre outras) podem ter causado essa discrepância e no caso do software ILLXRR2013 não se contempla ainda o modelamento para esses desajustes. Ademais, a rugosidade está relacionado com a medida, pois, quando este é muito alto, temos espalhamento de feixes de raios X no processo de interação com o filme fino, assim influenciando a medida. O ajuste da amostra no plano do feixe de raios X também tem que levar em conta devido ao fato de que estando o feixe fora do plano pode-se ter interação de raios X com o substrato.

5 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que tanto o software de análise (IILXRR2013), como o método simplificado atenderam as expectativas de caracterização para filmes monocamadas.

Os valores determinados em cada uma das metodologias ficaram próximos dos valores de referência, que foram determinados em seu processo de deposição por meio da balança de quartzo. Houveram algumas discrepâncias que poderiam, a princípio serem explicadas por uma falha na preparação experimental das amostras em questão ou pela presença de possíveis camadas desconhecidas (óxidos superficiais por exemplo) que não foram contabilizadas inicialmente nos modelos utilizados.

A região inicial (0-0,5 graus) das curvas de reflexão, fortemente influenciadas pelas condições experimentais (efeitos de feixe direto no detector e de “foot print”) não puderam ser totalmente explicadas pelo modelamento no software IILXRR2013, havendo necessidade de uma continuidade de desenvolvimento.

A metodologia simplificada se mostrou um poderoso instrumento de análise, quando o principal parâmetro a ser analisado é a espessura de camada. Com suporte do software IILXRR2013 é possível determinar-se a espessura de filmes finos multicamadas, assim como também na aproximação para monocamadas, onde é possível determinar-se espessuras de filmes multicamadas quando estes mostram um comportamento de modulação clara na da formação de franjas.

6 BIBLIOGRAFIA

BANERJEE, S. et al. Recent advances in characterization of ultra-thin films using specular. **Thin Solid Films**, p. 23, 2004.

BHATTACHARYA, M.; MUKHERJEE, M.; SANYALA, M. K. Energy dispersive x-ray reflectivity technique to study thermal properties. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, p. 2882, 2003.

BRUKER, U. M. **The Physics of LEPTOS**. DIFFRAC plus LEPTOS User Manual. [S.l.]: [s.n.]. 2005.

CHOPRA, K.L.; MAJOR, S.; PANDYA, D.K.. Transparent Conductors: A Status Review. **Thin Solid Films**, p. pp. 1-46, 1983.

COMPTON, A. H. A quantum theory of the scattering of the x-rays by light elements. **The Physical Review**, p. 500, 1923.

CROCE, P. et al. Thin Film Surface Studies By X-Ray Reflection. **Surface Science**, 22, 1970. 173-186.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2a Edição. ed. [S.l.]: [s.n.], 1977.

FUJII, Y. Comparison of Surface Roughness Estimations by X-ray Reflectivity Measurements and TEM observations. **Materials Science and Engineering** , Kobe, Japan, v. 24, 2011. ISSN 1 - 10.

GIACOVAZZO, C. et al. **Fundamentals of Crystallography**. [S.l.]: Oxford University Press, 2000.

KIESSIG, V. H. Interferenz von Rontgenstrahlen an dunnen Schichten. **ANNALEN DER PHYSIK**, p. 771 - 788, 1931.

KOJIMA, I. L. B. STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THIN FILMS BY X-RAY. **The Rigaku Journal**, p. 32, 1999.

L. NEVOT. Characterization of X-UV multilayers by grazing incidence X-ray. **Revue Phys. Appl.** **23**, p. 1675, 1988.

LEE, J.H.; KO, K.H.; PARK, B.O.. Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conducting Films by the sol-gel Method. **Journal of Crystal Growth**, p. pp. 119-125, 2003.

LEVINE, J. R. et al. Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering: New Tool for studying thin film growth. **J. Appl. Cryst**, p. 528-532, 1989.

MACHADO, R. Pacote IILCODE. **Comunicação Privada**, 2012.

MACHADO, R. Software IILXRR2013. **Private Communication**, 2013.

MACHADO, R. Técnicas de Raios X Aplicadas a Materiais. **Workshop PROMOB**, Aracaju, 2013.

PARRATT, L. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. **Physical Reviews**, p. 359, 1954.

SEGMULLER, A. OBSERVATION OF X-RAY INTERFERENCES ON THIN FILMS OF AMORPHOUS SILICON. **Thin Solid Films**, p. 287-294, 1973.

SOLOOKINEJAD, G.; ROZATIAN, A. S. H.; HABIBI, M. H. INVESTIGATION OF SOL-GEL GROWN ZnO THIN FILM: WAVELET ANALYSIS AND SIMULATED ANNEALING OPTIMIZED X-RAY REFLECTIVITY. **International Journal of Modern Physics B**, v. 26, 2012.

STOEV, K. N.; SAKURAI, K. Review on grazing incidence X-ray spectrometry and reflectometry. **Spectrochim. Acta Part B 54 (1999) 41–82.**, 1999. 41–82.

TEXAS, T. U. O.
<http://wwwold.ece.utep.edu/research/webedl/cdte/Fabrication/index.htm>. **http://www.utep.edu**, 2013. Disponível em: <<http://www.utep.edu>>. Acesso em: 06 março 2013.

VELINOV, T. et al. Influence of the surface roughness on the properties of Au films measured by surface plasmon resonance and X-ray reflectometry. **Thin Solid Films**, p. 2093-2097, 2010.

WARREN, B. **X-Ray Diffraction**. 2a Edição. ed. New York: Dover Publications, Inc., 1990.

YOON, S. F.; LUI, P. Y.; ZHENG, H. Q. Characterization of solid source MBE-grown $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}/\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ structures using X-ray. **Journal of Crystal Growth** **197**, Nanyang Avenue, p. 60, 25 settembre 1999.