

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

Viviane Peçanha Antonio  
**Estrutura do InP amorfo obtido por implantação iônica.**

Porto Alegre - 2012

Viviane Peçanha Antonio

**Estrutura do InP amorfo obtido por implantação iônica.**

Trabalho de conclusão de curso realizado sob orientação do Prof. Dr. Gustavo de Medeiros Azevedo e apresentado ao curso de Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Física.

Porto Alegre - 2012



# Agradecimentos

As pessoas a quem gostaria de agradecer são precisamente cinco, quatro homens e uma mulher.

Primeiro as damas. Minha mãe é a responsável por eu ser quem eu sou. Será ela sempre a primeira em meus agradecimentos, por tudo o que enfrentou sozinha para que eu completasse mais essa etapa da minha vida.

A minha formação científica básica eu obtive de um astrônomo dos bons, o que pode soar curioso para quem não me conhece ainda. Durante os últimos quatro anos superei com ele os caminhos tortuosos pelos quais temos que passar para sermos cientistas, além de aprender quase tudo o que foi necessário saber nesses últimos dois meses, período em que realizei este trabalho. Com a astronomia, minha relação acabou em divórcio litigioso. Já com o astrônomo, minha relação sempre foi e permanecerá sendo familiar e paternal. Ao professor Kepler também dedico o meu mais profundo obrigada.

O próximo é meu orientador. Desde que ele me propôs este projeto, percebi que não poderia ter feito escolha melhor, tanto de trabalho como de orientação. Quero agradecer por ter feito hora extra ao me ensinar XAFS e todo o mais necessário para meu TCC. Também peço desculpas por ele ter tido que ler essa monografia algo em torno de mil vezes. São os ossos do ofício, indignos para um pequeno salário. Menos mal que professores de física ganham milhões \$\$\$ . . .

Também nesses últimos meses acredito que ninguém ouviu tanto sobre minhas dúvidas profissionais como o professor Pedro Grande. Agradeço por todo seu tempo, palavras e, mais ainda, por seu silêncio. Tenho certeza que ele sabe o quanto também foi importante aqui.

Para *atar as duas pontas destes agradecimentos*, deixo por último meu companheiro, amigo e namorado. Só por seu carinho e paciência já mereceria todo o amor que sinto por ele. Mas ele fez mais, muito mais, tanto que me faltam palavras. Para terminar, Ju, deixo para ti um lugar especial na minha vida e no meu coração.



“Sempre que tiver vontade de criticar alguém”, me disse, “lembre-se de que nem todas as pessoas neste mundo tiveram as vantagens que você teve”.

---

*O grande Gatsby*

F. SCOTT FITZGERALD



# Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a estrutura local de semicondutores amorfizados via implantação iônica. Utilizaremos a região de EXAFS de espectros de absorção de raios-x para identificar as modificações induzidas nos materiais devido ao processo de amorfização, como o surgimento de ligações homopolares, mudanças nos números de coordenação e na distribuição estatística de distâncias interatômicas. Além disso, analisaremos os defeitos relacionados ao processo de relaxação estrutural decorrente do surgimento de configurações metaestáveis na estrutura do semicondutor, com base em medições de EXAFS na amostra tratada termicamente em temperaturas diferentes, até sua consequente recristalização. Por fim, queremos saber como a fluência de implantação influencia o grau de amorfização das amostras.





# Abstract

The aim of this work is to study the local structure of binary semiconductors amorphised by ion implantation. We use EXAFS spectra to identify structural disorder induced by ion-implantation into the material, such as homopolar bonding, under/overcoordination and the broadening of the distribution of interatomic distances. In addition, we analyze the defects associated with the structural relaxation resulting from configurations with different metastabilities on semiconductor structure, based on EXAFS measurements of the annealed sample at different temperatures up to its consequent recrystallization. Finally, we want to characterize how the implantation fluence influences the degree of amorphisation of the samples.



# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Caracterização</b>	<b>17</b>
2.1	XAFS . . . . .	17
2.1.1	Princípio básico . . . . .	17
2.1.2	Absorção de raios-x . . . . .	18
2.1.3	Análise do espectro . . . . .	19
2.2	EXAFS . . . . .	20
2.2.1	Revisão histórica . . . . .	20
2.2.2	Teoria . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Experimental</b>	<b>27</b>
3.1	Preparação de amostras . . . . .	27
3.2	Tratamentos térmicos . . . . .	27
3.3	Medidas de XAFS . . . . .	27
3.4	IFEFFIT . . . . .	28
3.4.1	Athena . . . . .	29
3.4.2	Artemis . . . . .	30
3.4.3	Perigo! . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>33</b>
4.1	Número de coordenação $N$ e ligações homopolares . . . . .	34
4.2	Relaxação estrutural . . . . .	38
4.3	Desordem estrutural . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>45</b>



# Capítulo 1

## Introdução

As propriedades dos semicondutores, principalmente aquelas relacionadas à condutividade elétrica, são fortemente modificadas pela adição de impurezas num material. Estima-se que a maioria dos implantadores de íons em atividade destina-se à produção em escala industrial de semicondutores dopados<sup>1</sup>. A implantação iônica resulta na criação de danos na rede de um sólido cristalino, que podem ser entendidos como uma consequência da natureza balística das colisões entre íons implantados e íons do material. A desordem introduzida varia entre defeitos pontuais, como vacâncias e impurezas, até defeitos estendidos [?]. Sob certas condições, como, por exemplo, uso de altas fluências e/ou de íons pesados, a extensão dos danos pode ser tão grande que o material muda de uma fase cristalina para uma fase *amorfa*. O entendimento da introdução e da remoção de danos na estrutura dos semicondutores passa a ser, então, de importância tecnológica e econômica, além de uma questão científica curiosa e bastante excitante.

A definição dessa fase é um pouco mais complexa do que a etimologia da palavra amorfo possa fazer parecer. Em linhas gerais, quando nos referimos a uma substância amorfa, queremos dizer que ela apresenta uma estrutura que não possui ordem de longo alcance. Para exemplificar, observe as figuras (??) e (??). Em (??), o comprimento, o ângulo entre as ligações e o número de coordenação permanecem os mesmos, a despeito de defeitos pontuais, em todo o material. Já em (??), vemos, como consequência do processo de amorfização, o surgimento de ligações homopolares e de deformações elásticas na estrutura. Ou seja, um material amorfo possui apenas *ordem de curto alcance* e para analisá-lo precisamos utilizar técnicas que dêem conta da estrutura local do sólido.

O objeto de estudo deste trabalho será o fosfeto de índio (InP, daqui em diante), que, enquanto cristal, apresenta rede cúbica de face centrada, comum a maioria dos semicon-

---

<sup>1</sup>Esse é considerado, inclusive, o motor para o desenvolvimento inicial dos implantadores iônicos. Para uma abordagem história desse fato, veja [?].

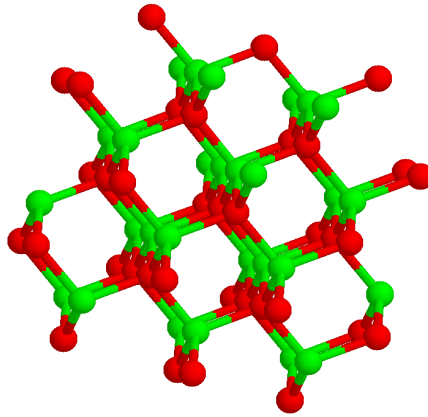


Figura 1.1: estrutura cristalina ordenada do InP, representada no modelo de 64 átomos de Lewis *et al.* [?]. Em vermelho e verde estão, respectivamente, átomos de In e P formando ligações tetraédricas, em que um átomo de um elemento possui quatro primeiros vizinhos do outro.

dutores III-V<sup>2</sup> (constituídos por um elemento do grupo III e outro do grupo V da tabela periódica). As ligações entre os átomos são preponderantemente covalentes, fazem um ângulo de  $109,5^\circ$  entre si e formam estruturas tetraédricas em que um dos elementos pode ser visto como ocupando o centro geométrico do poliedro, enquanto quatro átomos do outro ocupam suas pontas. Por possuírem *gap direto*, os III-V são largamente utilizados em dispositivos optoeletrônicos, como o laser diodo, presente em leitores de CD, DVD, blue-ray, além de apontadores laser<sup>3</sup>.

Aqui, estaremos centrados na estrutura amorfa do InP. Em primeira análise, podemos dizer que a desordem residual decorrente da implantação depende fortemente da fluência utilizada<sup>4</sup>, do ângulo de incidência do feixe, da massa dos íons implantados e de sua energia, sem esquecer da composição do semiconductor cristalino que sofre a implantação [?]. Contudo, mesmo após décadas de estudo, a estrutura detalhada dos sólidos amorfos ainda permanece sendo, em grande parte, misteriosa.

---

<sup>2</sup>Uma discussão aprofundada a respeito de semicondutores em geral, da natureza física de seu comportamento e de suas características básicas é feita na referência [?].

<sup>3</sup>A aplicabilidade na tecnologia, paradoxalmente, não necessita de um conhecimento do comportamento físico fundamental do material. É nosso interesse primordial neste trabalho, e provavelmente será também nos próximos, fazer ciência básica, sem grandes pretensões a respeito do quão útil é, ou poderá ser, nossa pesquisa para uso comercial. É opinião humilde da autora que descobertas são feitas sem preocupação a respeito de até onde elas irão nos levar.

<sup>4</sup>Na análise dos dados, nos deteremos particularmente neste ponto.

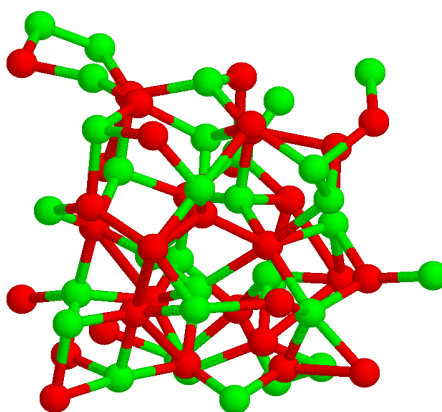


Figura 1.2: representação, no mesmo modelo, do InP amorfo. Repare que o número de coordenação, tanto para o índio quanto para o fósforo, não é sempre o mesmo.

Podemos atribuir esse fato principalmente à dificuldade de se obter amostras que representem a estrutura intrínseca do material amorfo. Em geral, as técnicas de preparação empregadas (*sputtering*, evaporação térmica, implantação iônica) resultam em amostras que apresentam vacâncias, inomogeneidades e desvios na estequiometria, o que impede uma caracterização estrutural acurada. Mesmo na ausência de tais defeitos, a implantação iônica leva à produção de estruturas com energia livre maior do que aquela mínima característica da fase amorfa “mais relaxada”, que pode ser obtida com tratamentos térmicos à baixa temperatura ( $T \sim 200^\circ\text{C}$ ). O excesso de energia, conforme previsto teoricamente [?], é acomodado na forma de defeitos como subcoordenação e ligações homopolares, além de deformações elásticas na estrutura [?].

Nossos objetivos nesse trabalho são os seguintes: primeiro, descrever localmente o processo de relaxação estrutural do InP amorfo. Prestamos particular atenção à identificação da desordem química na forma de ligações homopolares, que veremos ser uma característica intrínseca da estrutura amorfa. Finalmente, mostraremos o quão dependente da fluência da implantação iônica é o grau de desordem estrutural introduzido no InP. As características do material amorfizado serão apresentadas com detalhes em tudo o que a técnica de caracterização utilizada nos permitirá inferir. Nos próximos capítulos, ela será a protagonista.





# Capítulo 2

## Caracterização

### 2.1 XAFS

A *estrutura fina de absorção de raios-x* (XAFS, em inglês) é uma das ferramentas mais completa utilizada para a investigação da estrutura local de um material. Nessa técnica, a amostra é submetida a feixes monocromáticos de raios-x e a seguir mede-se a razão das intensidades da radiação incidente e transmitida por ela, como função da energia. O objetivo geral é analisar a estrutura fina que aparece adjacente a uma determinada borda em espectros de absorção de raios-x. Dela, podemos tirar informações sobre o número de coordenação de um átomo em um sólido, distâncias interatômicas médias e desordens estrutural e química.

#### 2.1.1 Princípio básico

Segundo a teoria do efeito fotoelétrico [?], ao incidimos radiação eletromagnética em um átomo, um elétron pode ser ejetado contanto que a energia  $\frac{hc}{\lambda}$  dos fótons de luz seja a mínima necessária ( $E_0$ )<sup>1</sup> para livrá-lo do potencial atrativo do núcleo. Cajo haja energia excedente, ela será convertida em energia cinética  $E$  do, agora, fotoelétron. Isso pode ser resumido na equação (??),

$$\frac{hc}{\lambda} = E_0 + E. \quad (2.1)$$

A essência experimental da técnica de caracterização utilizada neste trabalho é simples assim: o objetivo é ejetar um elétron de uma camada interna ( $K$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ , ...) de um átomo. A partir daí, por meio do espectro de absorção de raios-x, é possível avaliar

---

<sup>1</sup>Mais adiante, veremos que a definição de  $E_0$  corresponderá a uma parte importante de nosso trabalho, devido à sua natureza um tanto quanto arbitrária. Para efeitos de teoria,  $E_0$  corresponde simplesmente à energia do nível ocupado mais energético de um átomo, ou à *energia de Fermi* de um elemento.

indiretamente a interação do fotoelétron com os átomos vizinhos do átomo absorvedor em uma amostra sólida.

### 2.1.2 Absorção de raios-x

Na figura (??) está exposto o esquema do aparato experimental para a obtenção de um espectro de absorção de raios-x.

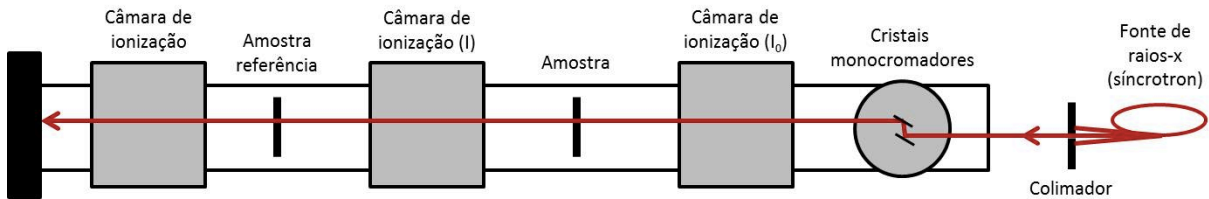


Figura 2.1: esquema do aparato experimental para a obtenção de um espectro de absorção de raios-x.

Um feixe proveniente de uma fonte de luz síncrotron, com todos os comprimentos de onda do espectro de raios-x, passa por uma fenda colimadora. Logo após, os raios atravessam um monocromador, geralmente formado por dois cristais de silício alinhados paralelamente. O comprimento de onda da luz difratada nos planos cristalinos do material, de acordo com a lei de Bragg (??), depende do ângulo  $\theta$  do feixe incidente e da distância entre os planos do cristal:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda. \quad (2.2)$$

Eliminando os harmônicos ( $n=1$ )<sup>2</sup>, a condição de espalhamento de Bragg permite que somente raios-x com energia  $E_{feixe}$ , onde

$$E_{feixe} = h \frac{c}{\lambda},$$

passem pelo monocromador. Modificando o ângulo  $\theta$  de incidência, podemos obter diferentes energias de raios-x. O feixe, então, passa por uma câmara de ionização que monitora sua intensidade  $I_0$  antes de ele passar pela amostra. Uma segunda câmara de ionização mede a intensidade  $I$  do feixe transmitido pelo material. Usando a lei de Beer-Lambert (??)

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x}, \quad (2.3)$$

<sup>2</sup>Os harmônicos são eliminados desalinhando um dos cristais de silício em relação ao outro no monocromador, num procedimento chamado *detuning*.

podemos calcular  $\mu(E)x$ , chamada de *absorbância*, onde  $\mu(E)$  é o coeficiente de absorção do material e  $x$  é sua espessura, fazendo

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \mu x. \quad (2.4)$$

Para efeitos de calibração da medida, o feixe de raios-x é transmitido por uma amostra de referência e passa novamente por uma câmara de ionização, onde sua intensidade é medida uma terceira vez.

Finalmente, o processo descrito acima é repetido para vários ângulos  $\theta$  diferentes de tal forma que seja varrido um intervalo de energia de mais ou menos 1500 eV, a começar um pouco antes da borda de absorção observada, necessário para a análise de XAFS.

### 2.1.3 Análise do espectro

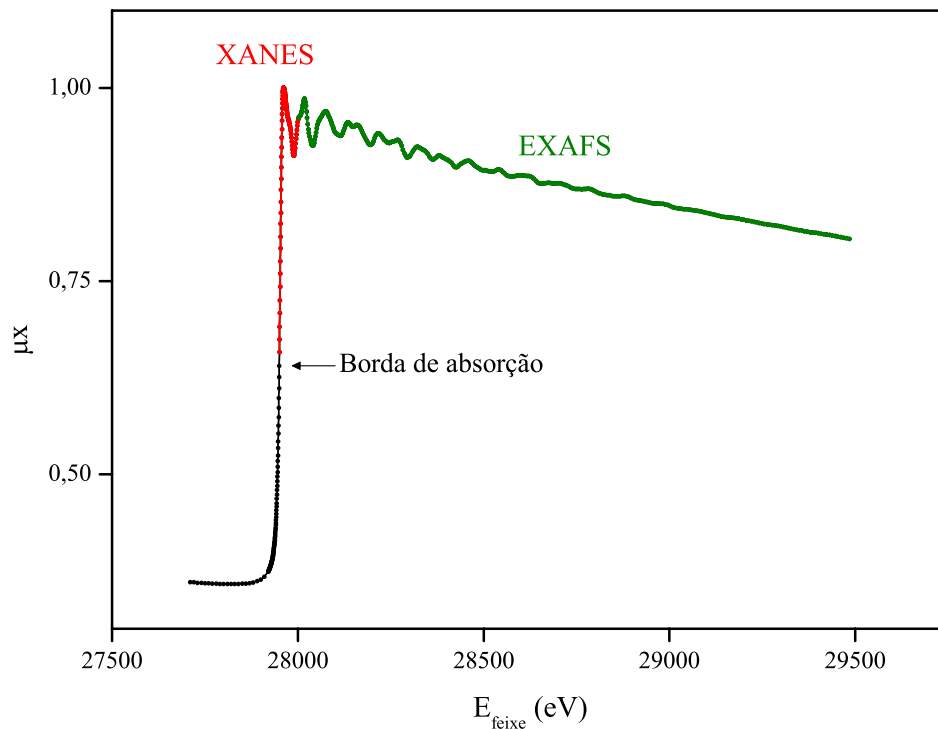


Figura 2.2: espectro de absorção de raios-x da borda  $K$  de um átomo de In. As regiões contíguas indicadas na figura estão relacionadas a diferentes informações sobre a estrutura do material analisado.

Observe a figura (??): nela temos um espectro real da borda  $K$  (isto é, do pico que representa um elétron ejetado da camada  $K$ ) do átomo de In em um policristal de InP. Quando a energia dos fótons de raios-x é suficiente para ejetar um elétron de uma camada

interna do átomo para o contínuo, a absorvância  $\mu x$  medida apresenta um aumento súbito, chamado de borda de absorção. O valor de  $\mu x$  não decresce suavemente com o aumento da energia, mas sim oscila até cerca de 2000 eV após a borda. Essas oscilações são denominadas de XAFS e podemos separar essa estrutura fina em duas regiões, realçadas na figura (??) e descritas a seguir.

### 1. XANES

*A estrutura de absorção de raios-x próxima ao pico*, ou XANES, em inglês, inicia poucos elétrons-volt antes da borda de absorção e termina em torno de 30 eV após. Com ela, pode-se obter informações a respeito do estado de oxidação do átomo absorvedor. Essa região não será analisada aqui.

### 2. EXAFS

*A estrutura fina estendida de absorção de raios-x*, ou EXAFS, em inglês, inicia imediatamente após a região de XANES e se estende pelos próximos 1000 eV. A análise de EXAFS nos dará diversas informações sobre a estrutura local do InP.

## 2.2 EXAFS

### 2.2.1 Revisão histórica

*A natureza ondulatória do elétron é a causa fundamental do aparecimento de uma estrutura fina estendida no espectro de absorção de raios-x.* Não é surpreendente, portanto, que a teoria completa de EXAFS tenha sido concretizada nos anos 70, época em que os fundamentos da mecânica quântica já eram bastante amadurecidos.

A primeira teoria que incluía certos princípios modernos para o entendimento da região de EXAFS foi elaborada por Ralph de Laer Kronig e publicada em 1931 [?, ?]. Kronig elaborou uma equação, sucesso durante quatro décadas, que dependia apenas dos índices de Miller do cristal e do ângulo de incidência dos raios-x na amostra. Segundo Lytle (1999), “até 1970, 2% dos artigos publicados na *Physical Review* tratavam de espectroscopia de absorção de raios-x e a maioria usava a teoria de Kronig na sua interpretação.” ([?], tradução nossa).

O final da história é previsível: a despeito da iniciativa de inserir elementos de mecânica quântica na teoria primordial de EXAFS, ou “estrutura de Kronig”, na época, a essência em que se baseia essa formulação diverge completamente do que sabemos sobre a estrutura fina estendida hoje. Isso porque Kronig considerava o EXAFS um efeito de longo alcance,

o que demonstraremos ser exatamente o contrário do que a teoria atual descreve. Além disso, depois de melhorias consideráveis no aparato experimental, viu-se que era difícil interpretar um espectro de EXAFS utilizando as previsões de 1931, a não ser que se contasse com uma dose de boa vontade dos experimentalistas. Finalmente, tornou-se impossível sustentar a validade da teoria e Kronig, físico que contribuiu largamente para os fundamentos da física moderna, ficou mais famoso por aquilo que não conseguiu fazer: uma teoria robusta para EXAFS.

Em 1968, Ed Stern, Dale Sayers e Farrel Lytle trabalhavam em conjunto para interpretar os espectros obtidos pelo terceiro nos *Boeing Scientific Research Laboratories* (BSRL), espécie de braço responsável por pesquisa básica da Boeing. Em 1969, os três chegaram a um primeiro resultado bem sucedido: trataram o elétron ejetado de um átomo absorvedor como uma onda esférica que é parcialmente retroespalhada por seus vizinhos. As ondas propagante e retroespalhada são somadas e as funções de onda que representam o estado final do fotoelétron e a estrutura fina estendida são determinadas. Em 1971, veio o grande triunfo: a transformada de Fourier da função de EXAFS é, por sua vez, uma função dependente da distância entre o átomo absorvedor e seus vizinhos próximos. Isto é, com um espectro de absorção de raios-x é possível determinar as distâncias interatômicas entre os átomos de um material, mesmo que ele não possua ordem de longo alcance<sup>3</sup>.

A descoberta de Stern, Sayers e Lytle transformou a estrutura fina estendida de absorção de raios-x numa das ferramentas mais poderosas para a investigação da estrutura local de um sólido. Ironicamente, no mesmo 1971, a Boeing fechou os BSRL como parte de um projeto de reestruturação econômica [?]. Todos os colegas de Lytle foram demitidos, com exceção dele mesmo, que permaneceu devido a um acordo com o escritório de pesquisa das forças armadas americanas, que garantia financeiramente a continuidade do projeto de análise de EXAFS.

### 2.2.2 Teoria

A primeira consideração importante que devemos fazer para compreender a teoria de EXAFS é que o coeficiente de absorção  $\mu$  é proporcional à taxa de transição  $\Gamma$  do elétron de um estado inicial  $|\psi_i\rangle$  para um estado final  $|\psi_f\rangle$  [?]. Usando a *regra de ouro de Fermi #2*, onde  $H'$  é o potencial perturbativo, vem que [?]

$$\mu \sim \Gamma = \frac{\hbar}{2m} |\langle \psi_f | H' | \psi_i \rangle|^2 \rho(E), \quad (2.5)$$

---

<sup>3</sup>Essa, aliás, é a diferença básica entre a técnica de EXAFS e a consagrada *difração de raios-x*.



Figura 2.3: Ed Stern, Dale Sayers e Farrel Lytle.

onde  $m$  é a massa do elétron.  $\rho(E)$ , que pode ser calculado a partir de primeiros princípios, é a densidade de estados do nível final do fotoelétron, ou seja, no nível em que

$$E = E_{feixe} - E_0. \quad (2.6)$$

O que resta analisar é  $|\psi_f\rangle$ . Aqui fazemos nossa segunda consideração importante: posto que o elétron possui também natureza ondulatória, podemos representá-lo como uma onda esférica, cujo comprimento de onda  $\lambda_f$  obedece à *relação de de Broglie*, ou seja,

$$\lambda_f = \frac{h}{\sqrt{2mE}}. \quad (2.7)$$

Da mesma forma que a partícula sofre espalhamento, assim também o faz a onda, que é refletida pelos vizinhos do átomo absorvedor, não isolado num material sólido. Daí, vem que o estado final do fotoelétron consiste de duas partes: a função de onda propagante  $|\psi_{propagante}\rangle$  e a retroespalhada  $|\psi_{retroespalhada}\rangle$ . A sobreposição das duas [?], ou seja,

$$|\psi_f\rangle = |\psi_{propagante}\rangle + |\psi_{retroespalhada}\rangle \quad (2.8)$$

causa a estrutura fina que observamos nos espectros de absorção de raios-x. Esse raciocínio está ilustrado na figura (??).

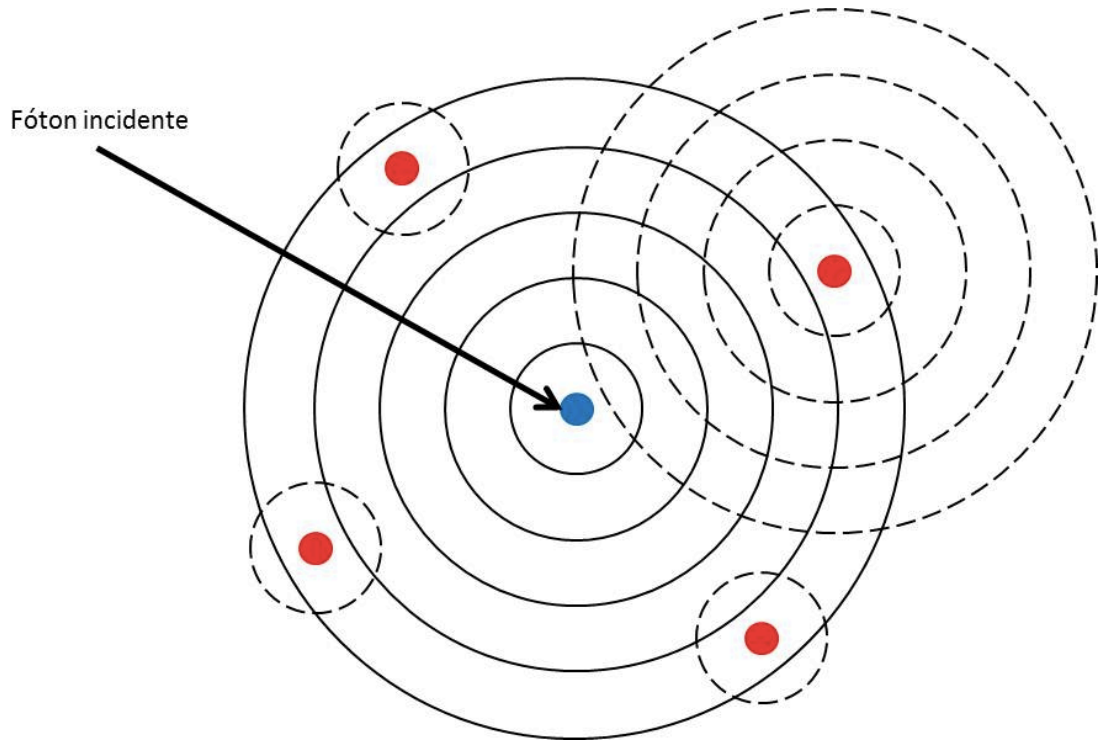


Figura 2.4: a linha contínua representa a função de onda  $|\psi_{propagante}\rangle$  de um fotoelétron liberado do átomo absorvedor (azul), enquanto em tracejado está  $|\psi_{retroespalhada}\rangle$ . A onda propagante é retroespalhada pelos átomos vizinhos (vermelhos) e na volta interfere consigo mesma. Conforme a energia  $E_{feixe}$  muda, a fase relativa entre as duas ondas também é modificada, o que causa, em última análise, a variação do coeficiente de absorção  $\mu$  do material.

### A equação de EXAFS

A função de EXAFS,  $\chi(k)$ , onde

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (2.9)$$

é o número de onda do fotoelétron, é dada pela soma sobre todas as ondas (senoides) que descrevem o padrão de interferência entre  $|\psi_{propagante}\rangle$  e  $|\psi_{retroespalhada}\rangle$ :

$$\chi(k) = \sum_{j=1}^{caminhos} A_j(k) \sin \Phi_j(k). \quad (2.10)$$



O índice superior indica que o somatório deve ser feito sobre todos os caminhos de espalhamento possíveis<sup>4</sup>. A amplitude  $A_j$  contém informações sobre o número de coordenação  $N_j$  e as desordens térmica e estrutural  $\sigma^2$ , ou *fator de Debye-Waller*, que representa flutuações na distância interatômica  $R_j$ , onde

$$A_j = \frac{N_j}{kR_j^2} S_0^2 F_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-\frac{2R_j}{lk}}. \quad (2.11)$$

$F_j(k)$  é chamada de *amplitude de retroespalhamento do fotoelétron*, enquanto  $S_0^2$  leva em conta a relaxação do átomo fotoionizado. O parâmetro  $l$  que aparece na segunda exponencial de (??) se refere ao livre caminho médio do fotoelétron, e, conseqüentemente, ao tempo de vida finito do estado excitado<sup>5</sup>.

O argumento da função seno em (??) leva em conta o caminho percorrido pelo fotoelétron ao sair do absorvedor, ser espalhado e retornar ao ponto inicial. Se a partícula não estivesse sujeita a ação de nenhum potencial durante sua trajetória,  $\Phi_j(k) = 2kR_j$ . Entretanto, sabe-se que  $\Phi_j$  deve conter uma correção de fase  $\phi_j$  que represente a interação do fotoelétron com o potencial da figura (??), chamado de *muffin-tin* [?, ?], utilizado na maioria dos cálculos de EXAFS.

$\phi_j$ ,  $l$  e  $S_0^2$  são parâmetros estruturais obtidos por meio do FEFF, um dos programas utilizados na análise. Da mesma forma, o FEFF também calcula os potenciais e o espalhamento do fotoelétron pelos potenciais *muffin-tin*.

### A transformada de Fourier de $\chi(k)$

A transformada de Fourier de (??), demonstrada pela primeira vez na referência [?], com leves modificações, é definida como

$$\chi(R_j) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) e^{i2kR_j} dk. \quad (2.12)$$

A função  $\chi(R_j)$  obtida utilizando-se (??) é um conjunto de gaussianas<sup>6</sup> (uma para cada camada de coordenação  $j$ ) cujos picos são centrados em  $R_j + \phi_j$ . A transformada de Fourier pode ser tomada com diferentes pesos  $n$  em  $k$  (multiplicação por  $k^n$  dentro da

<sup>4</sup>No caso de materiais amorfos, entretanto, é suficiente considerar que o espalhamento do fotoelétron é simples, ou seja, que antes de retornar ao seu ponto de origem ele colide com um de seus primeiros vizinhos apenas uma vez.

<sup>5</sup>O fato de o fotoelétron ter um tempo de vida finito é o ingrediente chave para caracterizar EXAFS como uma técnica sensível à ordem de curto alcance de um material.

<sup>6</sup>Na verdade, a transformada de Fourier de  $\chi(k)$  não precisa necessariamente retornar gaussianas, o que é apenas o resultado de uma aproximação simplificada. No ajuste dos dados, utilizaremos cálculos mais sofisticados.

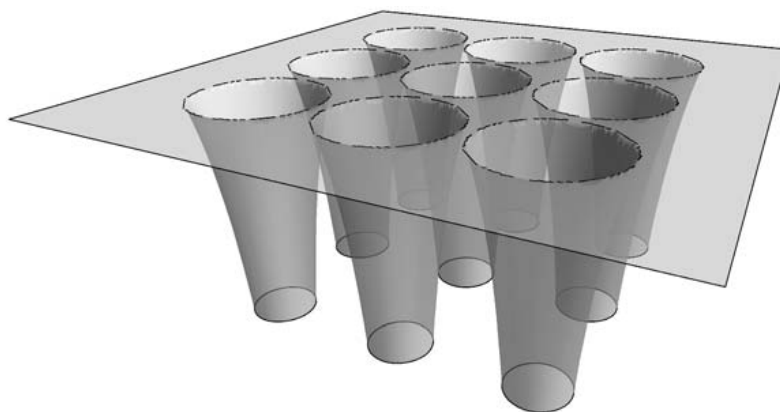


Figura 2.5: forma do potencial *muffin-tin*, constante nos interstícios e esfericamente simétrico num raio finito centrado nos caroços iônicos. Fonte: Grant Bunker. Introduction to XAFS.

integral) o que enfatiza regiões diferentes dos picos, mas não muda sua posição. Quando apresentarmos os resultados, lançaremos mão desse recurso.



# Capítulo 3

## Experimental

### 3.1 Preparação de amostras

Camadas policristalinas de InP de espessura de  $3 \mu m$  foram depositadas em substratos de Si (100) de  $350 \mu m$  por *MOCVD* (metalorganic chemical vapour deposition) [?]. Para a amorfização das camadas de InP, foram implantadas, com diversas energias, diferentes fluências de P. Durante a implantação, as amostras foram mantidas à temperatura de nitrogênio líquido.

Embora as fluências utilizadas tenham sido mais que o dobro daquelas necessárias para amorfizar o policristal de InP, a implantação resultou num desvio estequiométrico de no máximo 0,5 %, o que é desprezível frente a sensibilidade da técnica de análise [?]. Subsequentemente, a espessura da camada de Si foi reduzida para  $15 \mu m$ , possibilitando a medida de EXAFS por transmissão.

### 3.2 Tratamentos térmicos

A amostra irradiada com a maior fluência de implantação ( $4 \times 10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup>) foi tratada termicamente durante uma hora com temperaturas no intervalo  $100 - 270^\circ C \pm 10^\circ C$ . Depois de cada recozimento, foi tomado o espectro de absorção de raios -x, como descrito na próxima seção.

### 3.3 Medidas de XAFS

Neste trabalho, as medidas de XAFS foram realizadas na linha 7 – 3 do Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL). Os espectros de absorção foram feitos na

borda  $K$  do In no policristal de InP, cuja energia nominal é 27940 eV. Entretanto, espera-se que esse valor varie levemente, devido a influência do átomo ligante.

Para monocromatizar o feixe, foram utilizados dois cristais (220) de silício, com resolução nominal  $\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-4}$ . Durante todas as medidas, as amostras foram mantidas à temperatura de 4K com o objetivo de minimizar a desordem térmica.

Uma parte do arquivo de saída obtido na medida de EXAFS do InP é mostrado na tabela (??).  $E_{feixe}$  refere-se à energia do feixe que saiu do monocromador.  $I_0$ ,  $I$  e  $I_{ref}$  são as intensidades dos feixes incidente, transmitido pela amostra a ser estudada e transmitido pela amostra de referência, respectivamente.

$E_{feixe}(eV)$	$I_0$	$I$	$I_{ref}$
27710.006	93627.297	65296.102	46315.199
27719.986	93623.297	65305.102	46339.199
27730.016	93559.297	65303.102	46336.199
27740.010	93528.297	65290.102	46343.199
27750.012	93293.297	65149.102	46246.199
27759.980	93272.297	65153.102	46258.199
27769.998	93141.297	65078.102	46207.199
27779.980	92688.297	64767.102	46000.199
27790.012	92133.297	64390.102	45738.199
27800.008	92966.297	64980.102	46155.199
27810.014	92952.297	64986.102	46164.199
27819.982	92825.297	64894.102	46104.199

Tabela 3.1: parte do arquivo de dados de saída do experimento.

### 3.4 IFEFFIT

O arquivo ASCII exposto na tabela (??) é lido pelo programa IFEFFIT, que é utilizado tanto na redução quanto na análise dos dados. IFEFFIT é um pacote que reúne diversos subprogramas (Athena, Artemis, Atoms e FEFF) para análise completa de XAFS. Nesse trabalho, utilizaremos as ferramentas embutidas nele para fazer

1. a remoção do *background* pelo algoritmo AUTOBK [?], a determinação do  $E_0$  experimental e a normalização do espectro;
2. a transformada de Fourier de  $\chi(k)$ ;

- os ajustes nos espaços  $k$  e  $R$ , estimativa dos parâmetros estruturais e dos respectivos erros.

### 3.4.1 Athena

A redução de dados será feita no *Athena*, primeira interface que utilizaremos.

Ao abrirmos os arquivos de dados com o programa, selecionamos as colunas referentes aos valores de  $E_{feixe}$ ,  $I_0$  e  $I$  da amostra a ser analisada e  $I_{ref}$  transmitida pela amostra de referência. De posse destes valores, o programa calcula a absorvância por meio da relação (??) e nos devolve um espectro de absorção de raios-x de todas as amostras medidas.

O segundo passo é a **calibração**: escolhemos o ponto  $E_0$  experimental, definido como o máximo da derivada de  $\mu x$  como função de  $E_{feixe}$ . Apesar de ser arbitrária, já que não existe motivo físico particular para escolhermos  $E_0$  nesse ponto da borda de absorção, essa opção já está consagrada pelo uso, além de ser *default* no programa. À nossa escolhida, enfim, é atribuído o valor de energia de ponto zero: 27940 eV para o In.

Depois de fazermos a calibração, vem a etapa de **alinhamento**. A ideia é que os espectros de todas as amostras de referência (In metálico) estejam alinhados entre si (figura (??)).

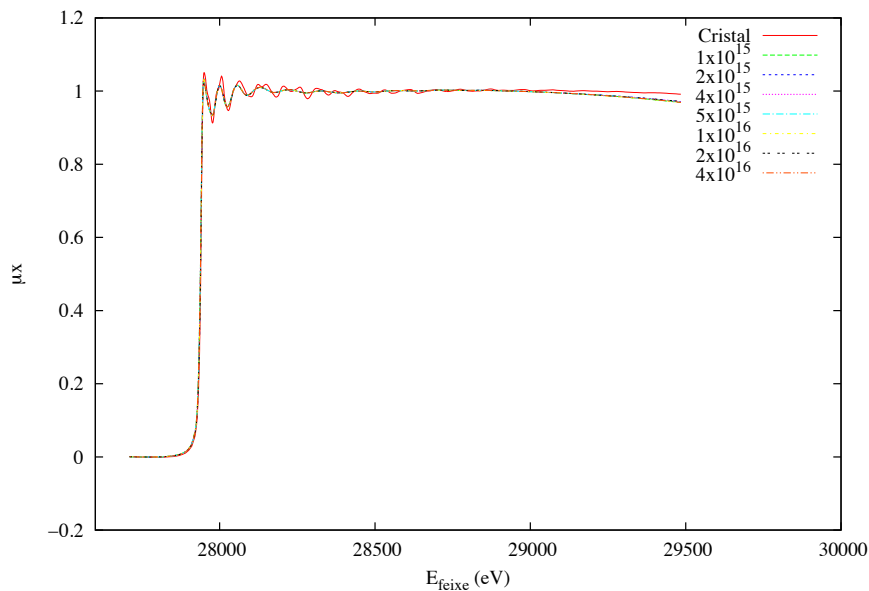


Figura 3.1: espectros de absorção na borda  $K$  do InP cristalino e amorfizado com sete fluências distintas. Todas estão alinhadas.

Caso seja feito mais de um espectro de absorção de raios-x para a mesma amostra, como foi nosso caso, a média de todas essas medidas alinhadas e calibradas será utilizada

como espectro final, em que será feita a análise.

Finalmente, será iniciada a parte crítica do processo de redução: a **remoção de background**, que consiste em separar do espectro medido aquilo que é de fato oscilação de EXAFS. Em outras palavras,

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}, \quad (3.1)$$

em que  $E = E_{\text{feixe}} - E_0$  é convertido em  $k$  pela equação (??). Segundo (??),  $\chi(k)$  é igual a diferença de  $\mu(k)$  (o coeficiente de absorção medido) com  $\mu_0(k)$  (o coeficiente de absorção do átomo que está no material mas não apresenta estrutura fina) normalizada por  $\mu_0(k)$ . A dificuldade em fazer a *remoção de background* reside na impossibilidade de medir  $\mu_0$ , que é significativamente diferente do valor obtido quando o átomo absorvedor encontra-se no vácuo. O algoritmo usado para resolver essa questão é chamado de **AUTOBK**, tema da tese de doutorado de Matthew Newville [?], também um dos criadores dessa técnica. Para um entendimento mais aprofundado do AUTOBK, sugiro a leitura de [?].

Feita a remoção de *background*, podemos partir para o próximo passo: os ajustes.

### 3.4.2 Artemis

O ajuste dos dados, a partir da fase e da amplitude da  $|\psi_{\text{retroespalhada}}\rangle$  calculadas pelo FEFF, é feito pelo programa Artemis. Os parâmetros da função  $\chi$  que podem ser ajustados estão descritos abaixo.

- **amp** refere-se ao valor de  $S_0^2$ . Como esse parâmetro é uma característica do átomo absorvedor, seu valor deve ser o mesmo tanto para o material cristalino quanto para o amorfo. Portanto, **amp** será ajustado para o cristal e será mantido como vínculo para todos os ajustes dos dados referentes às amostras amorfas.
- **enot** refere-se ao valor de  $E_0$  teórico, ou nível de Fermi do material, que, como já sabemos, pode variar do experimental.  $E_0$  será mantido como vínculo, em geral.
- **delr** é a diferença entre a distância de referência dos átomos do material, obtida pela estrutura cristalográfica, e a distância ajustada;
- **ss** é  $\sigma^2$  e será indicativo da desordem estrutural das amostras implantadas com diferentes fluências.
- $N$ , ou o número de coordenação, também pode ser ajustado.

A cada um dos parâmetros acima precisamos dar valores iniciais. O melhor ajuste é obtido pelo algoritmo de *Levenberg-Marquadt*, um de uma imensa família de métodos que procuram o mínimo global de uma função  $f$  que, no nosso caso, é dada por

$$f(R, x) = TF[\chi_{medido}(k) - \chi_{ajustado}(k, x)], \quad R_{min} \leq R \leq R_{max},^1 \quad (3.2)$$

onde  $TF$  denota a transformada de Fourier e  $x$  é um dos parâmetros de ajuste.

A medida da qualidade dos ajustes é dada pelo valor de  $\chi^2$ , onde<sup>2</sup>

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_f} \left( \frac{f_i}{\epsilon} \right)^2. \quad (3.3)$$

$N_f$  é o número de vezes em que  $f$  é calculada e  $\epsilon$  é a incerteza de  $\chi(R)$ . Embora a incerteza experimental de  $\mu(E)$  possa ser determinada, estimar  $\epsilon$  não é trivial. O programa, então, lança mão de um truque: usa o *ruído branco* da região em que o sinal de EXAFS é fraco (entre 15 e 25 Å) para calcular essa incerteza.<sup>3</sup> Além de  $\chi^2$ , o IFEFFIT também nos dá outros parâmetros para estimar a qualidade do ajuste. Para mais detalhes, vide [?].

### 3.4.3 Perigo!

Para ilustrar o objetivo desta seção, cito Newville: “A informação contida num sinal é em parte uma matéria de percepção, o que significa dizer que você precisa saber o que procura num sinal” [[?], tradução nossa]. Durante o ajuste dos dados, mantivemos bem atentos a possíveis absurdos: apesar de ser uma ferramenta poderosíssima, o Artemis pode induzir os desavisados ao erro por diversos motivos. Primeiramente, porque existem muitos parâmetros de ajuste. Segundo, porque todos estão correlacionados entre si, em maior ou menor grau. Essa, aliás, é a maior fonte de erro nos nossos ajustes. Por fim, o valor de um parâmetro pode ser tragado por um mínimo local mais próximo dos parâmetros iniciais, que não é necessariamente o correto. Como todas as técnicas de caracterização, a análise de EXAFS exige que saibamos previamente certas características do material, o que indica, entre diversos resultados matemáticos obtidos, os parâmetros química e fisicamente coerentes.

<sup>1</sup>Os  $k_{min}$  e  $k_{max}$  da equação (??) definem o intervalo entre  $R_{min}$  e  $R_{max}$  que queremos ajustar.

<sup>2</sup>Não confundir  $\chi^2$  com as funções  $\chi$  (de  $k$  ou de  $R$ ) de EXAFS!

<sup>3</sup>Tudo indica que esse procedimento não contribui significativamente para o erro sistemático [?].





# Capítulo 4

## Resultados e discussões

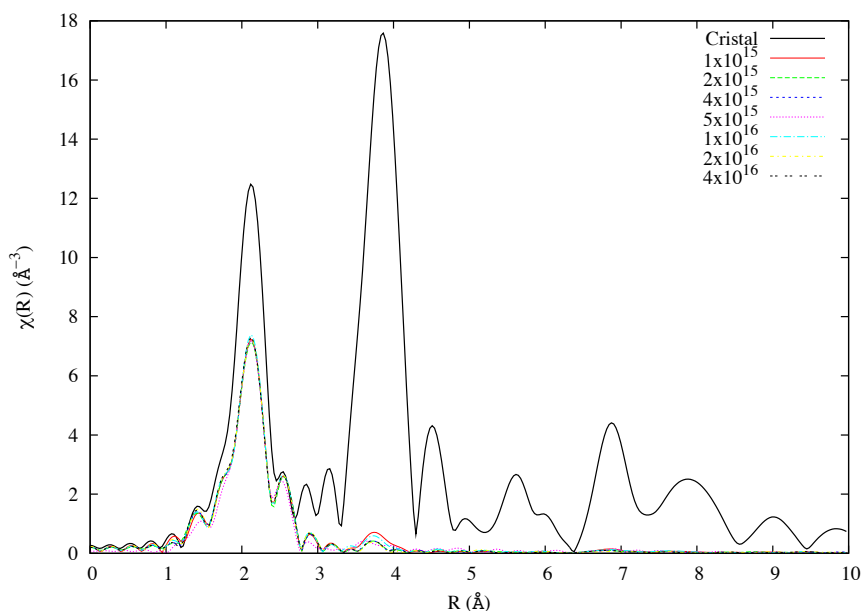


Figura 4.1:  $\chi(R)$  para todas as amostras.

Observe a figura (??)<sup>1</sup>, que abre (e também fechará) os trabalhos neste capítulo. Nela, temos o gráfico de  $\chi(R)$  para as amostras cristalina e implantadas de InP. No cristal existe o sinal de, no mínimo, duas camadas de coordenação diferentes. Nas outras amostras, entretanto, vemos apenas uma. Já que a desordem no material leva à perda da coerência no espalhamento do fotoelétrons além da primeira camada de coordenação, a figura (??) indica, como esperamos, a amorfização do InP. Aliás, eis o motivo para considerarmos que nos sólidos amorfos o espalhamento do fotoelétrons é simples: o máximo correspondente

---

<sup>1</sup>Para melhorar a visualização, adotaremos a partir daqui uma convenção exposta na tabela (??), onde, para cada fluência de amorfização foi atribuído um número.

aos primeiros vizinhos (que em geral não contém contaminação dos segundos, terceiros, ...) é único no espectro, e outros caminhos de espalhamento não são necessários na análise.

Fluência (íons/cm <sup>2</sup> )	Amostra de InP
Cristal	1
$1 \times 10^{15}$	2
$2 \times 10^{15}$	3
$4 \times 10^{15}$	4
$5 \times 10^{15}$	5
$1 \times 10^{16}$	6
$2 \times 10^{16}$	7
$4 \times 10^{16}$	8

Tabela 4.1: legenda usada nos gráficos de parâmetros.

## 4.1 Número de coordenação $N$ e ligações homopolares

Na amostra cristalina,  $N$  é um vínculo; para as outras, ele pode variar. Na figura (??) vemos que o In está aparentemente subcoordenado para todas as amostras como-implantadas.

Uma análise mais profunda da coordenação do In pode ser feita a partir da figura (??), onde, por uma questão estética, plotamos  $k^3\chi(k)$  apenas para a amostra 8. Repare na presença de *batimento* na amplitude da curva de EXAFS: isso indica que há a contribuição de dois comprimentos de ligação parecidos (porém diferentes) que, somados, formam  $\chi(k)$  que vemos em preto [?, ?]. A figura (??) demonstra que no cristal, naturalmente, o mesmo fenômeno não está presente .

Com base na figura (??), supusemos então que existem  $N_{In}$  átomos de In na primeira camada de coordenação do próprio In. Na figura (??), temos os valores de  $N_{In}$  obtidos pelo Artemis.

Chegamos, então, a um ponto importante: a relevância dos parâmetros obtidos pelo programa reside na média, e não em seus valores absolutos. Isso nos permite afirmar, portanto, que para cada ligação In-In deve haver em torno de outras seis de In-P.

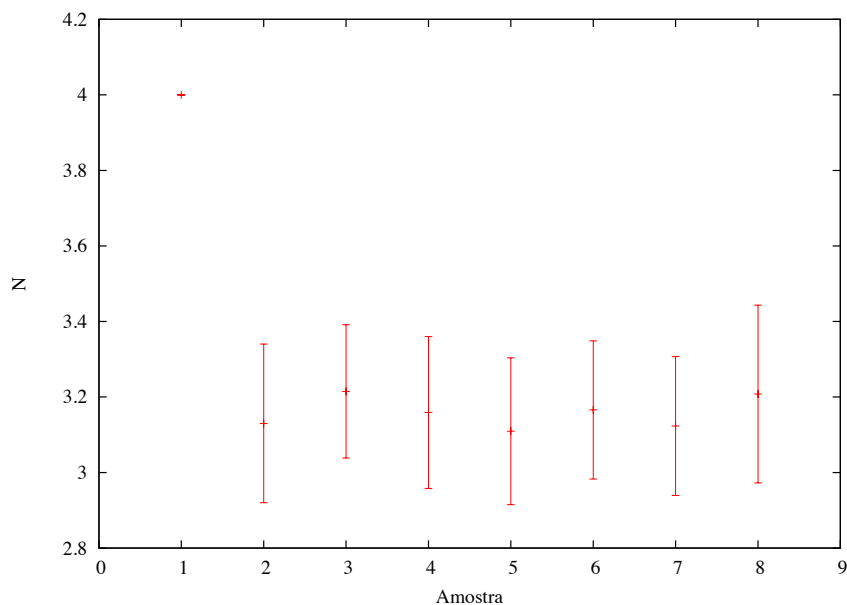


Figura 4.2: número de coordenação  $N$  para todas as amostras.

Na figura (??) vemos a contribuição de In-In e In-P no perfil de  $\chi(R)$ . O pico pronunciado à direita desse gráfico pode ser considerado, de acordo com os ajustes, uma assinatura clara da presença de ligações In-In no InP. Com base em tudo o que foi dito antes a respeito da informação contida num espectro de EXAFS e de como interpretá-la, isso nos leva à conclusão de que as ligações homopolares devem estar homogeneamente distribuídas no material e não ocorrem em flutuações locais de sua composição. Na próxima seção, essa ideia ficará ainda mais evidente.

Para afirmarmos com segurança a existência de ligações P-P nas amostras, precisaríamos ter medido EXAFS também na borda do fósforo. Tudo indica, entretanto, que elas também estejam presentes no mesmo sólido. Cliche *et al.* demonstrou que o InP amorfo é 0,5% mais denso do que sua respectiva fase cristalina [?, ?, ?]. Um cálculo simples, levando em conta que o comprimento da ligação covalente In-In é maior do que o comprimento de P-P [?], sugere que a cada P-P deve haver 0,8 In-In no InP amorfo para que a densidade desse material seja a mesma antes e após a amorfização. A extensão dessa conta, para outras densidades, é evidente.

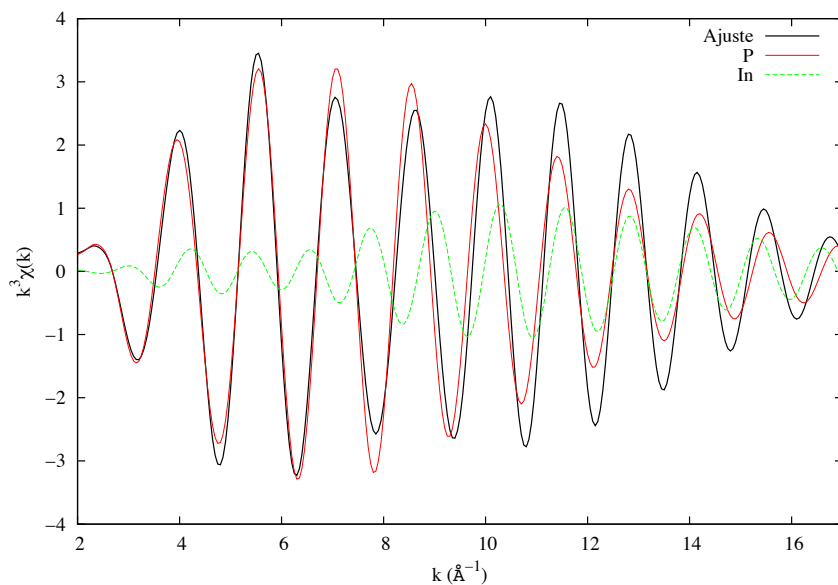


Figura 4.3: ajuste (em preto) e contribuições das ligações In-In (verde) e In-P (vermelho) para o perfil de  $k^3\chi(k)$  da amostra 8. A soma das curvas verde e vermelha, com frequências parecidas, gera *batimento* na curva preta.

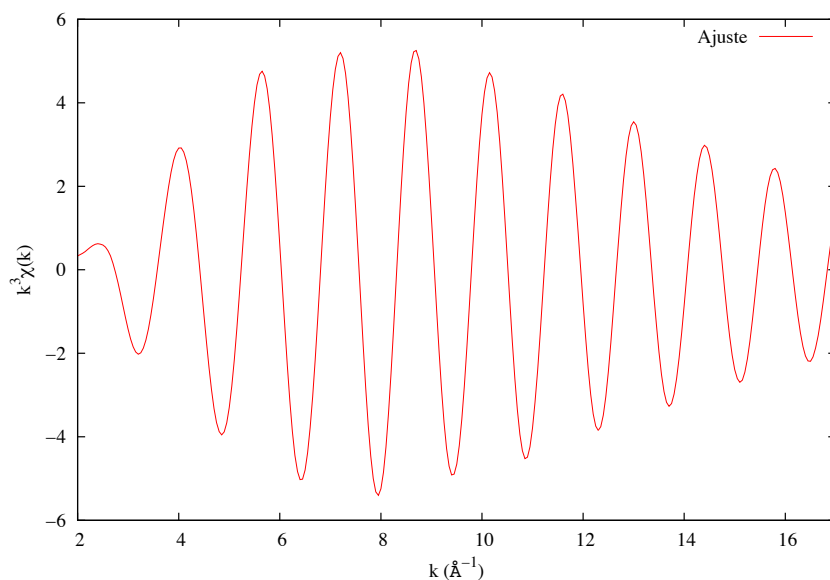


Figura 4.4: ajuste de  $k^3\chi(k)$  para a primeira camada de coordenação do cristal.

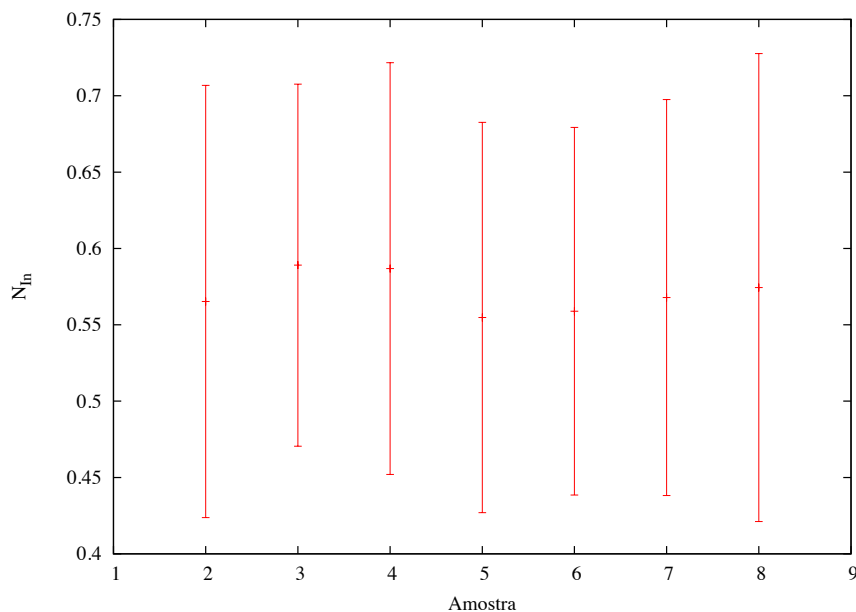


Figura 4.5: número de coordenação  $N_{In}$  para todas as amostras amorfas. Para o cristal,  $N_{In}$  foi omitido por ser igual a zero.

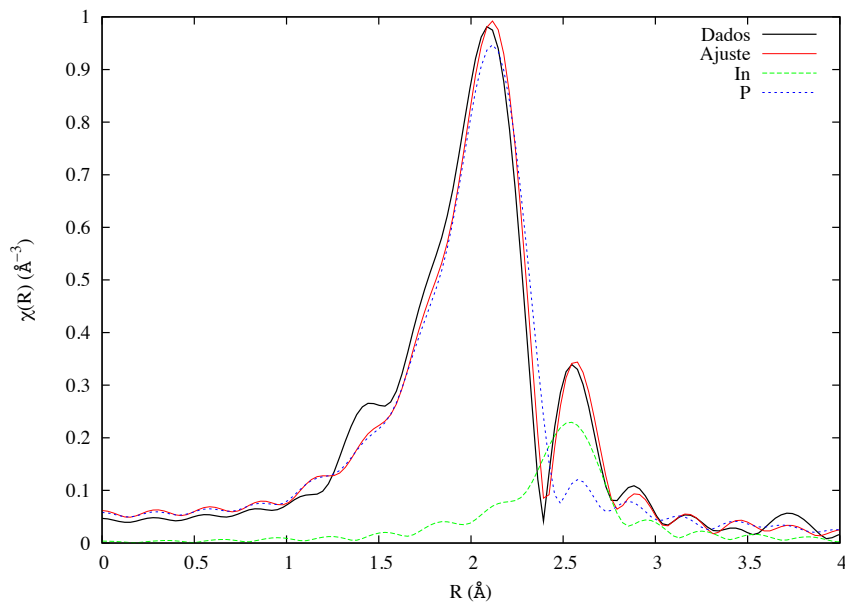


Figura 4.6: contribuição para  $\chi(R)$  do In (em verde) e do P (em azul) na primeira camada de coordenação do In. De acordo com os ajustes, o pico que aparece à direita se deve majoritariamente à ligação In-In.

## 4.2 Relaxação estrutural

Partimos para análise das medidas na amostra recozida. Repare que não precisamos nos preocupar com possíveis variações de amostra para amostra porque somente uma delas foi recozida, sequencialmente. Na figura (??) plotamos  $\chi(R)$  para as temperaturas de tratamento térmico, além do perfil para a fase amorfa. Nota-se um aumento no pico da primeira camada de coordenação conforme a temperatura de recozimento cresce. Para  $T$  a partir de  $237^\circ\text{C}$ , o pico de uma segunda camada de coordenação já é visto claramente, o que pode ser entendido como o início do processo de recristalização. Pela figura (??), presumimos que à  $270^\circ\text{C}$ , a amostra já está praticamente cristalizada. Demonstraremos isso utilizando os parâmetros obtidos com o IFEFFIT<sup>2</sup>.

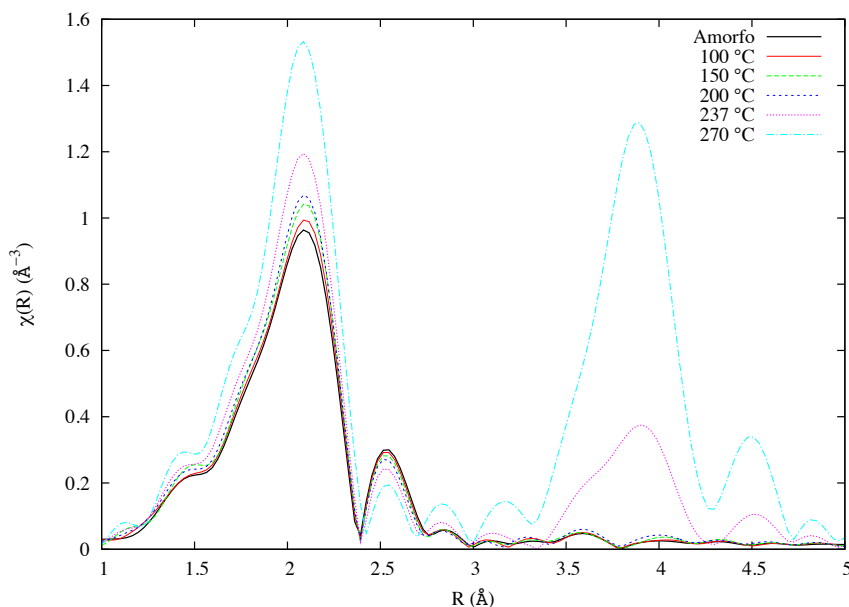


Figura 4.7:  $\chi(R)$  para todas as temperaturas de tratamento térmico. Em preto, o perfil para a fase amorfa.

Nas figuras (??), (??) e (??) plotamos os fatores de Debye-Waller, os números de coordenação e a distância interatômica média das ligações In-In ( $N_{In}$ ,  $R_{In-In}$ ) e In-P ( $N_P$ ,  $R_{In-P}$ ), respectivamente. A  $T = 270^\circ\text{C}$ , o material apresentou, dentro do erro estatístico,  $N_{In} = 0$ . Como, portanto, na amostra 6 praticamente não devem existir ligações In-In (mais uma evidência da recristalização),  $R_{In-In}$  não foi calculado pelo programa nesse caso e não é apresentado no gráfico (??).

<sup>2</sup>A partir daqui utilizaremos uma convenção semelhante àquela adotada na tabela (??), mas, agora, a cada  $T$  será atribuído um número. Veja a tabela (??)

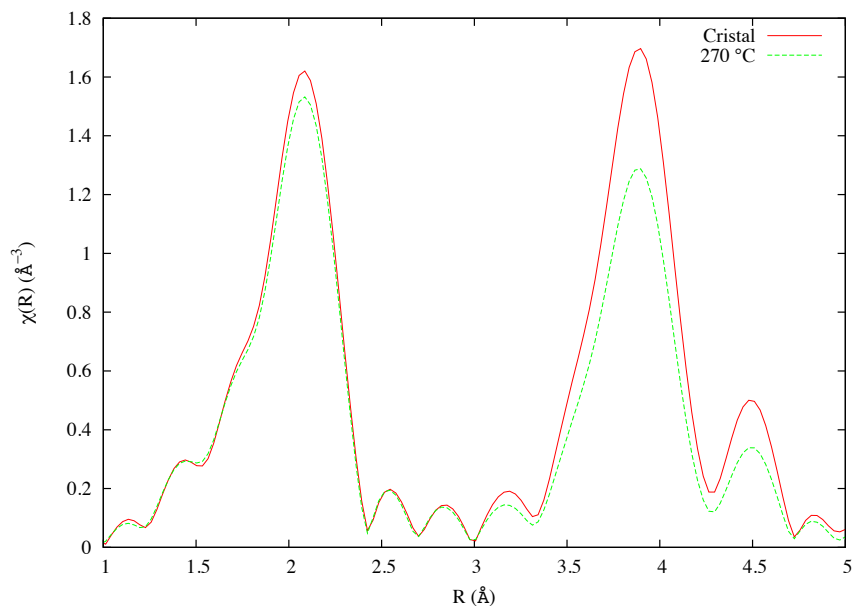


Figura 4.8:  $\chi(R)$  para o cristal, em vermelho, e para  $T = 270^\circ\text{C}$ , em verde.

$T(^{\circ}\text{C})$	Amostra recozida
Amorfa	1
100	2
150	3
200	4
237	5
270	6

Tabela 4.2: legenda usada nos gráficos de parâmetros para as amostras recozidas.

Relativo ao cristal<sup>3</sup>, o comprimento da ligação In-P, como fica claro pela figura (??), apresenta um aumento efetivo na fase amorfa. Isso reflete a maneira com que o ambiente amorfo acomoda as deformações elásticas geradas pela presença da desordem química (ligações homopolares e super(sub)coordenação). Com respeito ao fator de Debye-Waller, os resultados são consistentes com uma desordem estática crescente da maior para a menor temperatura de recozimento (uma diferença que chega a 90%). Os valores de  $R_{In-In}$ , constantes dentro do erro, são aqueles que esperamos para uma ligação monoatômica covalente, cujo comprimento gira em torno de duas vezes o raio atômico, 1.405 Å para o

<sup>3</sup>Os valores medidos para o cristal não estão plotados nas figuras desta seção, mas você pode usar para comparação os valores obtidos para a amostra 6.



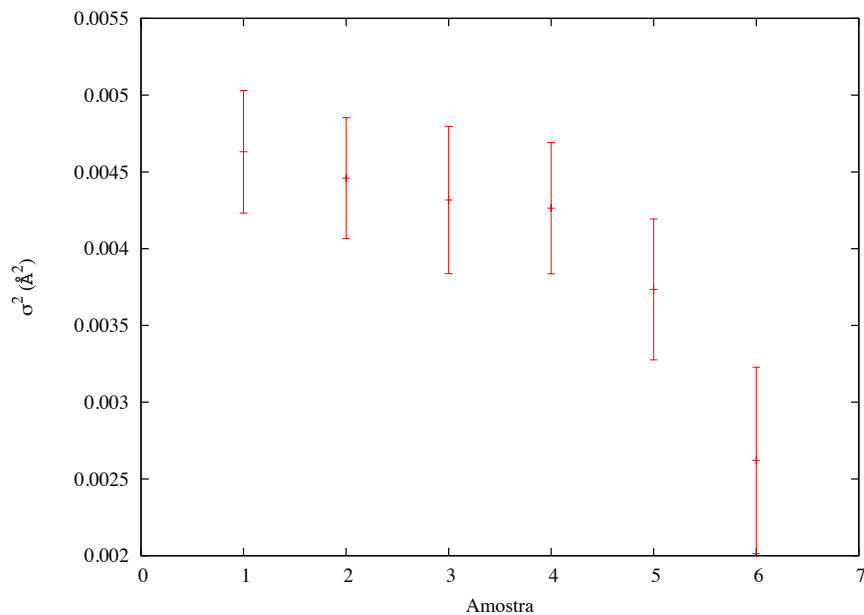


Figura 4.9: Fatores de Debye-Waller.

In [?]. Essa constatação indica que não existem aglomerados metálicos de In no material, sob pena de que o valor de  $R_{In-In}$  fosse maior ( $\sim 3.2$  Å). Além disso, se eles existissem de fato, o processo de recristalização estaria comprometido uma vez que o material fosse amorfizado. A própria relaxação estrutural das amostras tratadas termicamente, deste modo, torna-se uma evidência de que a presença de In-In, e de ligações homopolares em geral, é uma característica topológica inerente daquilo que chamamos de amorfo. Por fim, ainda resta observar que a amostra 4, última medida antes do início da recristalização e a que, conseqüentemente, podemos caracterizar como *totalmente relaxada*, ainda retém um número considerável de  $N_{In}$ .

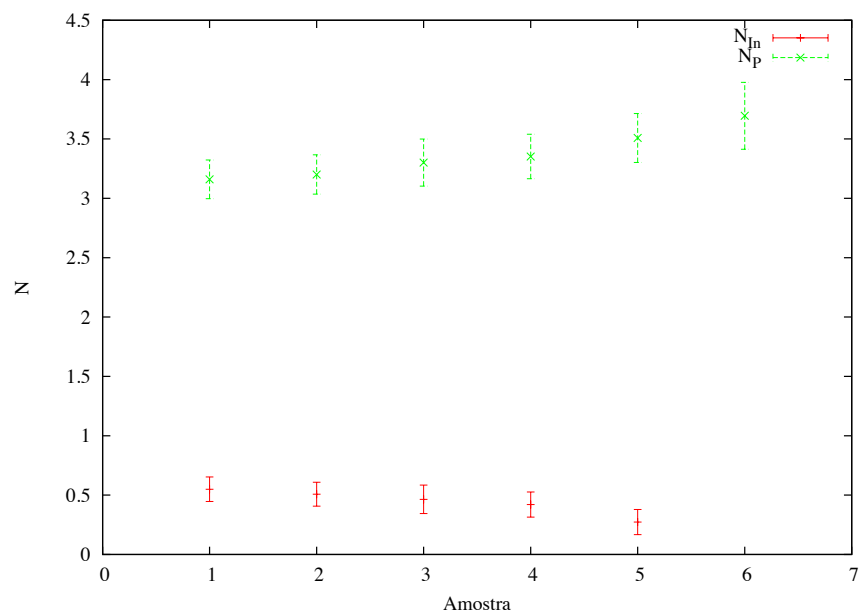


Figura 4.10: Números de coordenação.

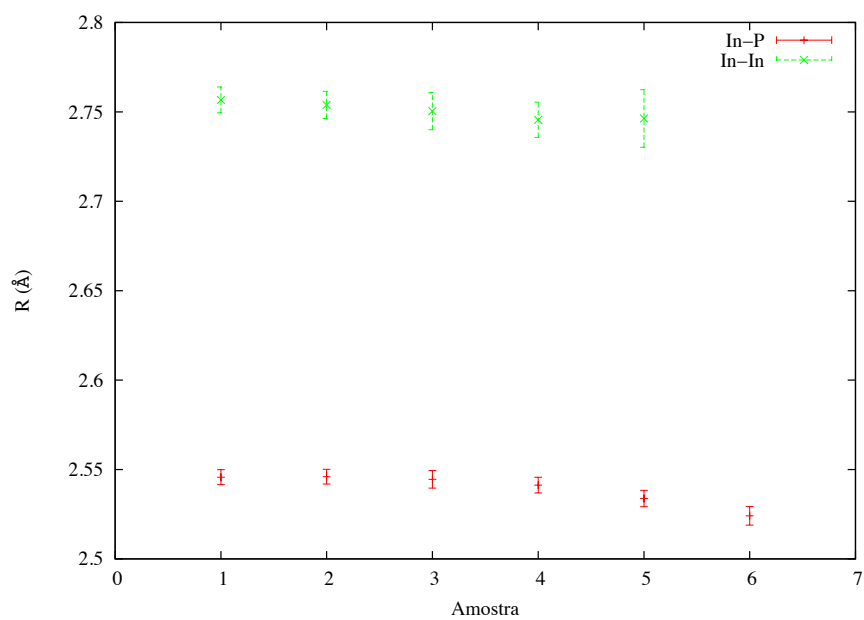


Figura 4.11: Distâncias interatômicas, em Å.

### 4.3 Desordem estrutural

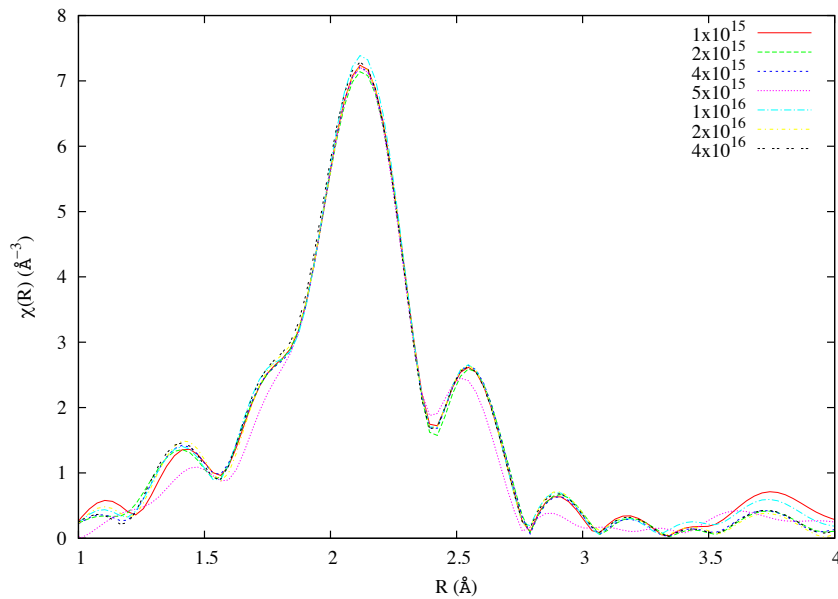


Figura 4.12:  $\chi(R)$  para amostras amorfas. Repare que os perfis de todos os gráficos são muito parecidos.

Uma característica interessante de se observar na figura (??), voltando às medidas de EXAFS no InP amorfizado com diferentes fluências, é que o perfil de  $\chi(R)$  é muito semelhante em todas as amostras amorfas. Esse fato é o prenúncio de uma característica intrigante: aparentemente, o aumento da fluência de implantação não vem acompanhado pelo aumento da desordem estrutural, ou grau de amorfização das amostras.

Para demonstrar isso mais claramente, vejamos na figura (??) os ajustes de  $\sigma^2$ . Dentro do erro, já a partir da dose mínima (amostra 2), a desordem estrutural não muda. As figuras (??) e (??) já sugeriam o mesmo resultado. Portanto, a ideia intuitiva de que a desordem residual nos materiais amorfos aumentaria com o aumento na fluência da implantação parece ser incorreta e depois de atingido um  $\sigma^2$  de saturação, não é mais possível aumentar o grau de amorfização das amostras.

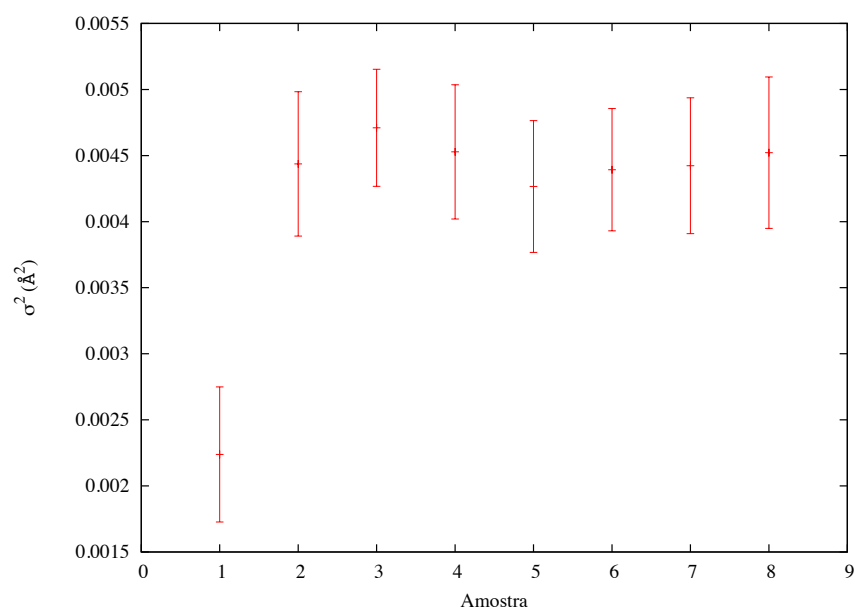


Figura 4.13: fator de Debye-Waller  $\sigma^2$  ajustado para as amostras de InP.



# Capítulo 5

## Conclusões

O objetivo deste trabalho foi a análise do InP (ou, mais especificamente, de sua fase amorfa e de suas peculiaridades frente à estrutura policristalina), material fundamental na eletrônica do dia-a-dia.

A análise de EXAFS foi a única técnica de caracterização utilizada, e durante algumas páginas expusemos sua história e teoria, indicativa da abrangência e da quantidade de parâmetros que podemos obter com apenas uma medida. Posteriormente, apresentamos o programa IFEFFIT, tão versátil quanto a própria XAFS, utilizado para a redução e ajuste dos dados obtidos.

Por fim, partimos para as análises. O surgimento de ligações homopolares, apresentada como uma desordem química, pode ser considerado a característica que define a fase amorfa do InP. Concomitante a isso é a desordem estrutural, maneira como o ambiente acomoda as modificações geradas pelo processo de amorfização, de onde surgem as deformações elásticas e as distensões das ligações atômicas In-P, comprovadas pelos ajustes do IFEFFIT.

Na relaxação estrutural fizemos o processo inverso para obter a estrutura cristalina de uma amostra já amorfizada. Isso é feito por meio de tratamentos térmicos a temperaturas relativamente baixas: o material já inicia a recristalização à 237 °C. Desta forma, é possível mostrar que mesmo a estrutura amorfa de mínima energia livre, obtida com o recozimento à 200 °C, ainda apresenta quantidade significativa de ligações In-In. Além disso, ficou claro que o processo de relaxação em si é uma evidência de que essas ligações não são características de aglomerados que supostamente surgem no material, mas sim estão presentes em sua totalidade.

O resultado mais surpreendente, que propositalmente foi apresentado no fim do trabalho, é um contrassenso. Utilizamos doses de amorfização que chegaram a variar uma ordem de grandeza, em amostras preparadas para apresentar uma mínima variação na

estequiometria pós-implantação. Mesmo assim, a partir já da mínima fluência, a estrutura amorfa não apresentou nenhuma modificação significativa, nem quantitativa nem qualitativamente, como foi possível antever nos gráficos apresentados desde o início do capítulo ???. A conclusão nova demonstrada nesse trabalho é que parece ser possível que a fase amorfa do InP dependa mais do material em si do que dos métodos utilizados na amorfização, que podem ser diversos.

# Bibliografia

- [1] MOFFATT, S. Ion implantation from the past and into the future. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 96, n. 1, p. 1-6.
- [2] PUREUR, P. **Estado sólido**. 2. ed. Porto Alegre: Instituto de física, 2010.
- [3] LEWIS, L. J. DE VITTA, A. CAR, R. Structure and electronic properties of amorphous indium phosphide from first principles. **Physical Review B**, v. 57, p. 1594-1606, 1998.
- [4] KITTEL, Charles. **Introduction to Solid State Physics**. 7 ed. John Wiley & Sons, 1996.
- [5] GLOVER, C. J. Apresentado com tese de doutorado, Australian National University, 2003.
- [6] AZEVEDO, G. M. GLOVER, C. J. RIDGWAY, M. C. YU, K. M. FORAN, G. J. Direct evidence of defect annihilation during structural relaxation of amorphous indium phosphide. **Physical Review B**, v.68, 2003.
- [7] NUSSENZVEIG. H. M. **Curso de física básica 4: ótica, relatividade e física quântica**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1998.
- [8] LYTLE, Farrel W. The EXAFS family tree: a personal history of the development of extended X-ray absorption fine structure. **Journal of Synchrotron Radiation**, n.6, p. 123-134, 1999.
- [9] KRONIG, R. de L. PENNEY, W. G. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. **Proceedings of the royal society A**, v.130, n.814, p.499-513, fev. 1931.
- [10] STERN, Edward A. Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. **Physical review B**, v.10, n.8, p.3027-3037, out. 1974.



- 
- [11] KONINGSBERGER, D. C. MOJET, B. L. VAN DORSSSEN, G. E. RAMAKER, D. E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, v.10, p.143-155, 2000.
- [12] REHR, J. J. ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. **Reviews of Modern Physics**, v.72, n.3, p.621-653, jul. 2000.
- [13] BUNKER, G. **Introduction to XAFS: a practical guide to x-ray absorption fine structure spectroscopy**. Nova York: Cambridge University Press, 2010.
- [14] SAYERS, D. E. STERN, E. A. LYTLE, F. W. New technique for investigating non-crystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray absorption fine structure. **Physical Review Letters**, v.27, n.18, p.1204-1207, nov. 1971.
- [15] NEWVILLE, M. G. **Local thermodynamic measurements of dilute binary alloys using EXAFS**. Apresentado como tese de doutorado, University of Washington, 1995.
- [16] GLOVER, C. J. RIDGWAY, M. C. YU, K. M. FORAN, G. J. LEE, T. W. MOON, Y. YOON, E. Structural characterization of amorphized InP: evidence for chemical disorder. **Applied Physics Letters**, v.74, n.12, p.1713-1715, mar. 1999.
- [17] CLICHE, L. ROORDA, S. KAJRYS, G. E. MASUT, R. A. A comparison of annealing kinetics in crystalline and amorphous InP. **Journal of Applied Physics**, v.79, n.4, p. 2142-2144, fev. 1996.
- [18] CLICHE, L. ROORDA, S. MASUT, R. A. Persistent room-temperature relaxation of InP amorphized and compacted by MeV ion beams. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 14, p. 1754-1756, out. 1994.
- [19] CLICHE, L. ROORDA, S. MASUT, R. A. Viscosity of amorphous InP during room temperature structural relaxation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 96, p. 319-322, mar. 1995.
- [20] VAN VECHTEN, J. A. PHILLIPS, J. C. New set of tetrahedral covalent radii. **Physical Review B**, v. 2, n. 6, p. 2160-2167, set, 1970.