

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
DENSIDADE DE DESLOCAÇÕES E
ANÁLISE DE DEFEITOS SUPERFICIAIS EM
HETEROESTRUTURAS SEMICONDUTORAS POR
DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X

*este exemplar
compreende a redeção
final da Tese defendida
pelo aluno Sérgio Luiz Morelhão
e aprovada pela Comissão Julgadora.
Em 24/06/94
Lisandro Pavie Cardoso*

Sérgio Luiz Morelhão

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb
Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas
para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

CAMPINAS

1994

à minha filha Larissa.

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) com bolsa do CNPq, e com o apoio da FAPESP, do CPqD/TELEBRÁS e da FAEP/UNICAMP.

Agradecimento especial ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pela sua dedicação à pesquisa, pelas valiosas sugestões, por todo apoio e incentivo durante a realização deste trabalho, e principalmente pela ajuda na minha formação.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Cícero Campos pelas discussões durante a realização deste trabalho;

Aos colegas José Marcos Sasaki e Marcelo Assaoka Hayashi pelo total apoio que deram;

A Luis Humberto Avanci, pela ajuda na realização das varreduras $\omega:\phi$;

A Adilson Porfirio Pereira, pela montagem das interfaces do Goniômetro;

A Silvano Lopes Gomes, pela presteza na manutenção dos equipamentos;

A Luis Antonio dos Santos pela confecção das peças mecânicas utilizadas nas montagens dos equipamentos;

A Jonder Moraes, pelas amostras de silício poroso;

A Antonio Augusto G. Von Zuben pelo ataque químico realizado nas amostras;

A João Batista Rangel Sobrinho pelo polimento mecânico das amostras;

A José Alfredo Fraymann pelo constante auxílio despendido no tempo decorrido;

Aos demais professores, técnicos, secretárias e colegas pelas discussões, ajudas e amizade ao longo desta etapa da minha vida.

ABSTRACT

In this work, the potential of the X-Ray Multiple Diffraction (MD) technique in studying the heterostructures and semiconductor substrates is investigated. The three-beam (incident, primary and secondary) MD with the secondary parallel to the surface, is the main tool for this investigation. The occurrence of the two types of hybrid reflections in heterostructures, involving the scattering sequences substrate-layer (SL) and layer-substrate (LS), is used to develop a new method of characterizing these structures. The MD theory in mosaic crystals is extended in order to take into account the hybrid reflections occurrence. A computer program to simulate the position and profile of the expected and hybrid MD peaks was developed and it provides informations on: the crystalline perfection (mosaic spread) of the layer and substrate lattices, the tilt and relative misorientation between these lattices and, on the lattice mismatch in the direction parallel (dislocation density) to the interface. GaAs/Si(001) samples with several thicknesses were analyzed. The SL hybrid reflections are used in the analysis of the thick layer samples (600 to 2800 nm) while the LS ones are used just to analyze thin buffer layers (50 nm). Different dislocation densities and stress states (tensile or compressive) in thin and thick layers can be obtained from the LS measurements. The adhesion in the interfaces layer/buffer and buffer/substrate is also investigated from the MD hybrid measurements.

A new method based on the two-dimensional mapping of the MD peak profile was developed to assess the crystalline perfection on the semiconductor surface as a function of its finishing. A proposed quasi-perfect crystal model, between the ideally imperfect and the highly perfect crystal, appears in the light of the results. The method allows to observe that the mechanic-chemical polishing applied to the GaAs(001) substrate surface finishing increases the sample mosaic spread in the surface plane. It also shows that for mechanic polished Ge(001) samples, the peak profile is similar to the one simulated with the ideally imperfect crystal model. After the chemical polishing the quasi-perfect crystal model has to be used in order to explain the obtained profile.

RESUMO

Neste trabalho, o potencial da técnica de difração múltipla (DM) de raios-X, para o estudo de heteroestruturas e substratos semicondutores, é explorado. A DM de três feixes (incidente, primário e secundário), com o feixe secundário paralelo à superfície, é a principal ferramenta para esta exploração. Nos heterosistemas com apenas uma camada depositada sobre o substrato, utiliza-se a ocorrência de dois tipos diferentes de reflexões híbridas, com as sequências de espalhamento substrato-camada (SL) e camada-substrato (LS), para se desenvolver novos métodos de caracterização dos sistemas. A teoria de DM em cristais mosaicos é estendida, para levar em conta também a ocorrência de reflexões híbridas. Foi desenvolvido um programa que simula, a menos da intensidade, a posição e o perfil dos picos de DM esperados e os híbridos, e fornece informações sobre: a perfeição cristalina (largura mosaico) das redes camada e do substrato, a inclinação e a rotação relativa entre essas redes, e sobre a discordância de parâmetros de rede na direção paralela (ou densidade de deslocções) à interface. Amostras de GaAs/Si(001) com camadas de diferentes espessuras são analisadas. As reflexões híbridas SL são empregadas na análise das amostras com camadas espessas (600 a 2800nm), e as LS, na amostra com apenas uma fina camada (pré-camada de 50nm). Da medida da híbrida LS mostra-se, que a densidade de deslocções e o estado de tensão (tração ou compressão) na camada fina e na espessa são diferentes. A adesão nas interfaces camada/pré-camada e pré-camada/substrato, também é investigada a partir das medidas de DM híbrida.

A perfeição cristalina na superfície de semicondutores, em função do seu tratamento, é analisada a partir de um novo método, baseado no mapeamento bidimensional do perfil do pico DM. Na interpretação dos resultados, propõe-se um modelo de cristal quase perfeito, entre o idealmente imperfeito e o altamente perfeito, e observa-se que, o polimento químico-mecânico aplicado no acabamento da superfície de substratos de GaAs(001), aumenta a largura mosaico no plano da superfície. Para amostras de Ge(001), o método mostra, que após o polimento mecânico da superfície, o perfil do pico é semelhante ao simulado com modelo de cristal idealmente imperfeito. Após polimento químico, o perfil obtido, só é explicado a partir do modelo de cristal quase perfeito.

ÍNDICE

	pag.
INTRODUÇÃO GERAL	1
PARTE I	7
I.1 - INTRODUÇÃO	7
I.2 - PERFIL DO PICO DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA NA VARREDURA RENNINGER PARA CRISTAIS MOSAICOS ...	8
I.3 - DESORIENTAÇÃO ENTRE AS REDES DA CAMADA E DO SUBSTRATO	11
I.4 - CORREÇÃO DEVIDO À VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO NA INTERFACE CAMADA/SUBSTRATO	14
I.6 - REFLEXÕES SECUNDÁRIAS DE SUPERFÍCIE	15
I.7 - EXPERIMENTAL	21
I.8 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
I.9 - CONCLUSÕES	31
PARTE II	33
II.1 - INTRODUÇÃO	33
II.2 - CRISTAIS MOSAICOS	35
II.3 - DIFRAÇÃO SIMPLES EM CRISTAIS MOSAICOS	36
II.4 - DISPERSÃO DO FEIXE SECUNDÁRIO E SUAS IMPLICAÇÕES NA TEORIA CINEMÁTICA DA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA ...	40
II.5 - EXPERIMENTAL	44
II.6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
II.7 - CONCLUSÕES	54

PARTE III	55
III.1 - INTRODUÇÃO	55
III.2 - DIFRAÇÃO MÚLTIPLA EM CRISTAIS QUASE PERFEITOS	57
III.3 - EXPERIMENTAL	62
III.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
III.5 - CONCLUSÕES	66
III.6 - OUTRAS APLICAÇÕES DA VARREDURA $\omega:\phi$	67
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICES	75
A A EQUAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA	75
B MEDIDAS DE REFLEXÕES ASSIMÉTRICAS NA VARREDURA ω	92
C FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO PARA CRISTAIS MOSAICOS ...	98
D SOLUÇÃO ANALÍTICA DO PERFIL P_{DM}^C	100
E DEFINIÇÃO DOS VETORES DE BASE \hat{Y}_1 , \hat{Y}_2 e \hat{Y}_3	103
F CÁLCULO DOS ÂNGULOS α_{02} , γ_{02} , α_{21} , γ_{21} E DA MATRIX A'	105
G RELAÇÃO ENTRE RAIOS DE CURVATURA E DENSIDADE DE DESLOCAÇÕES	106

INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, existem várias técnicas não destrutivas de caracterização de materiais baseadas na difração de raios-X. Entre elas, as mais frequentemente utilizadas são a difração por policristais¹, a topografia com monocromador assimétrico², a varredura ω de reflexão simétrica ou assimétrica com duplo cristal³ e, a mais recente delas, a varredura com difratômetro de três eixos^{4,5,6}: eixos de giro do monocromador, da amostra e do cristal analisador. A primeira destas técnicas, é aplicada naqueles materiais formados pela agregação aleatória de pequenos cristalitos. As outras, são apropriadas ao estudo de monocristais, onde as informações são obtidas posicionando-se a amostra cristalina de modo a difratar a radiação incidente por apenas uma família de planos atômicos. Isto significa que, estas técnicas fornecem informações unidirecionais da rede cristalina. Quando a natureza dimensional do problema sob análise não está limitada a uma dimensão, como ocorre por exemplo na determinação das arestas de qualquer célula unitária que não seja a cúbica, é necessário o realinhamento do cristal, para que ocorra a difração por outras famílias de planos, tantas quanto a dimensão do problema exigir. Sob este ponto de vista, alinhar o cristal numa posição na qual mais de uma família de planos estão simultaneamente difratando, pode facilitar a obtenção das informações desejadas ou ainda obter outras informações antes inacessíveis.

O fenômeno da difração simultânea por duas ou mais famílias de planos atômicos dentro do monocristal é conhecido como difração múltipla (DM). A geometria da DM pode ser ilustrada pela construção de Kossel⁷, na qual a condição angular de difração por uma família de planos é representada pelo cone de Bragg. E, sempre que uma parte da radiação incidir paralelamente a um gerador comum de dois ou mais cones, o fenômeno de DM ocorre. Nos casos de três feixes (incidente, primário e secundário), apenas duas famílias de planos difratam simultaneamente o feixe incidente. Como exemplo, na Fig. 1 estão ilustrados os cones de Bragg associados aos vetores recíprocos \mathbf{H}_{01} , \mathbf{H}_{02} e $\mathbf{H}_{21}=\mathbf{H}_{01}-\mathbf{H}_{02}$ envolvidos na DM de três feixes. O vetor de onda \mathbf{k}_0 dá a direção do feixe que incide na exata posição de DM para os planos representados pelos vetores \mathbf{H}_{01} e \mathbf{H}_{02} . Os vetores de onda $\mathbf{k}_1=\mathbf{H}_{01}+\mathbf{k}_0$ e $\mathbf{k}_2=\mathbf{H}_{02}+\mathbf{k}_0$ dão as direções dos feixes difratados, e os vetores de acoplamento \mathbf{H}_{21} e \mathbf{H}_{12} são responsáveis pela transferência de energia entre os feixes primário e secundário.

Duas técnicas com diferentes geometrias têm sido utilizadas para produzir

sistematicamente a DM⁸. Numa delas, o cristal é mantido fixo durante o experimento e a

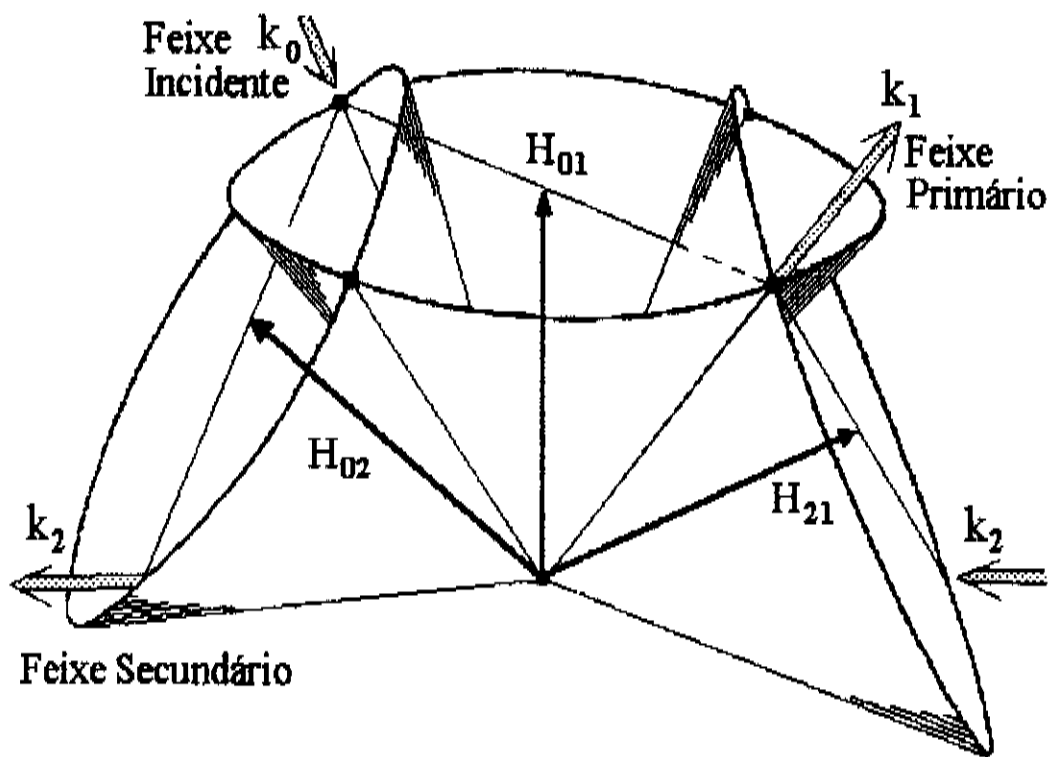


Fig. 1. Cones de Bragg para um caso de DM com três feixes. O feixe incidente (k_0 : feixe 0) é simultaneamente difratado pelos planos primários H_{01} e pelos planos secundários H_{02} . Parte da energia do feixe secundário (k_2 : feixe 2) é refletida pelos planos de acoplamento H_{21} na direção do feixe primário (k_1 : feixe 1).

condição angular para sua ocorrência é satisfeita pela grande divergência ($\sim 1^\circ$) do feixe de raios-X incidente, conhecida como técnica do feixe divergente. No filme fotográfico, posicionado para interceptar um dos feixes difratados, fica registrado a linha de intersecção do filme com o cone de Bragg. O comprimento da linha depende da divergência do feixe incidente, sua largura depende da perfeição cristalina da amostra, e a ocorrência de DM, fica evidenciada como um ponto no qual a intensidade da linha sofre uma variação. A relação de intensidade entre o ponto de DM e a linha de intersecção, que aparece como uma variação na densidade de enegrecimento do filme, depende da refletividade dos planos cristalográficos envolvidos. Na outra técnica para a obtenção de DM, conhecida como varredura Renninger⁹ ("Renninger scan" \rightarrow RS) ou varredura ϕ , um feixe de baixa divergência ($\sim 1'$) circularmente

colimado é utilizado. Esta técnica é também conhecida como técnica do feixe colimado. Neste caso, os vetores \mathbf{H}_{01} , \mathbf{H}_{02} e \mathbf{H}_{21} são comumente chamados de primário, secundário e de acoplamento e os feixes 0, 1 e 2 de incidente, primário e secundário, respectivamente. Na Fig. 1, mantendo o feixe incidente paralelo a qualquer gerador do cone primário, a RS consiste no monitoramento, por um detetor de cintilação, da intensidade do feixe primário durante a rotação ϕ do cristal em torno do vetor \mathbf{H}_{01} . A ocorrência de DM fica registrada pela oscilação na intensidade do feixe primário, que aparece como um pico negativo ou positivo na RS, dependendo das refletividades das famílias de planos atômicos envolvidas.

Entre as aplicações do fenômeno da DM como uma técnica de análise de materiais, merecem citação alguns trabalhos onde a técnica é empregada para fornecer informações da rede cristalina de monocristais¹⁰⁻¹⁴, no estudo de defeitos^{15,16} e na determinação da fase do fator de estrutura¹⁷. A aplicação da DM em sistemas heteroepitaxiais é relativamente recente e destacam-se os trabalhos onde a técnica do feixe divergente é usada^{18,19}. Entre os trabalhos que utilizam a técnica do feixe colimado pode se citar alguns: *i*) no sistema InGaAsP/InP(001), são observadas variações das intensidades multiplamente difratadas pelo substrato, quando comparadas com aquelas espalhadas por ele antes da deposição da camada²⁰; *ii*) na RS para a reflexão 004 do GaAs(001), com uma camada ($\sim 1\mu\text{m}$) de ZnSe depositada, foram observados picos extras negativos devidos à difração, nos planos cristalográficos da camada²¹, do feixe incidente e do primário ao cruzarem a camada; *iii*) na RS para o sistema InGaAsP/GaAs(001), a observação de contribuições extras²², mais tarde reconhecidas como reflexões híbridas²³, detetadas pela 1ª vez nas experiências com a técnica do feixe divergente em GaAlAs/GaAs¹⁸, foi utilizada para medir o descasamento de rede paralelo à interface^{22,24}; *iv*) e finalmente, na RS do sistema GaAs/Si(001) são observadas contribuições extras. A origem destas contribuições é também atribuída à ocorrência das reflexões híbridas, e a largura mosaico da camada teve que ser levada em conta para explicar as posições nas quais estas contribuições aparecem^{24,25}. Devido a esse reduzido número de trabalhos, nota-se que, a DM como uma técnica de análise de materiais ainda está pouco explorada, e menos ainda, a utilização das reflexões híbridas.

Numa representação bidimensional, estão mostrados na Fig. 2 as possíveis seqüências de reflexões, ou caminhos de DM, que podem ocorrer num sistema heteroepitaxial com apenas uma camada depositada. Exemplos de caminhos de DM híbrida estão nas Figs. 2.c e 2.d, juntamente com os caminhos de DM normais esperados no substrato Fig. 2.a, e na camada

Fig. 2.b. Observa-se que, os planos secundários e de acoplamento podem estar ambos na camada ("Layer-Layer" → LL) ou no substrato (SS); o primeiro na camada e o segundo no substrato ("Layer-Substrate" → LS) ou vice versa (SL).

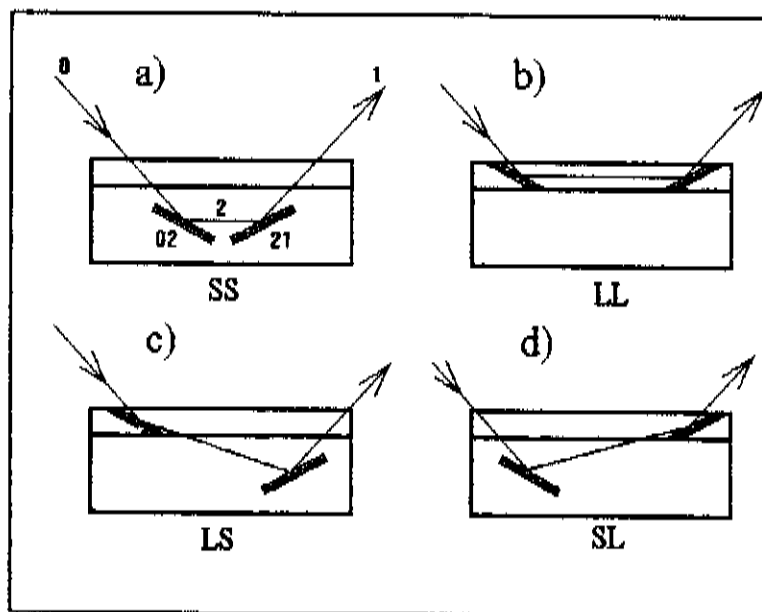


Fig. 2. Representação plana dos caminhos de DM envolvendo reflexões secundária 02 e de acoplamento 21: Caminhos normais a) substrato-substrato (SS) e b) camada-camada (LL); Caminhos híbridos c) camada-substrato (LS) e d) substrato-camada (SL).

A Fig. 3 mostra várias RS feitas no sistema GaAs/Si(001) para diferentes valores do ângulo de incidência ω , compreendidos entre os ângulos de Bragg das reflexões 002 da camada e do substrato. O feixe incidente circularmente colimado tem divergência angular de $1'$. O intervalo da varredura em ϕ corresponde àquele onde as reflexões secundárias 111 ocorrem em ambas as redes da camada e do substrato. Nesta figura, observa-se claramente as contribuições dos caminhos de DM normais às redes da camada e do substrato, assim como, as dos caminhos híbridos. Nas RS que contêm os máximos dos picos LL e SS, as contribuições híbridas SL e LS são também observadas, devido ao alto valor da largura mosaico da camada^{24,25}. Portanto, as contribuições extras observadas nas RS para o substrato e para a camada são explicadas, assim como as condições angulares a serem satisfeitas para

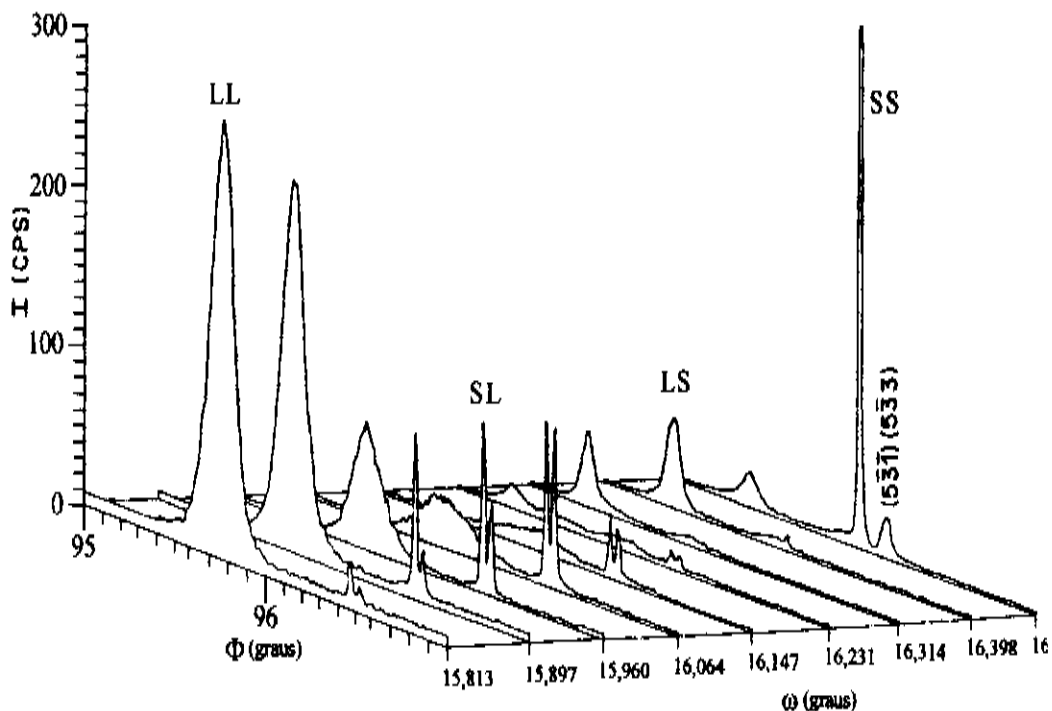


Fig. 3. Sequência de RS obtidas em GaAs/Si(001) com diferentes ângulos de incidência ω . Os caminhos de DM ativos são: LL : $111_L + \overline{1}\overline{1}_L$, SS : $111_S + \overline{1}\overline{1}_S$, LS : $111_L + \overline{1}\overline{1}_S$ e SL : $111_S + \overline{1}\overline{1}_L$. Os sub-índices S e L indicam em qual rede a reflexão ocorre.

que as reflexões híbridas ocorram. O desenvolvimento de um método de caracterização de heteroestruturas, baseado na ocorrência de reflexões híbridas será mostrado nesta tese.

Cabe aqui uma descrição geral da organização da Tese, apresentando seu esboço principal. Ela está dividida em três partes distintas, além dos apêndices A, B, C, D, E, F e G. Dentro de uma visão geral, na Parte I é desenvolvido um programa (PASCAL 5.0) para micro-computadores, baseado na teoria cinemática, que simula o perfil e a posição dos picos LL e SL. Deseja-se enfatizar aqui, que ao longo deste trabalho a expressão "simulação do perfil" se refere somente a forma e não a intensidade máxima do pico de DM. O programa permite levar em conta, efeitos da largura mosaico da camada e do substrato, da diferença de parâmetros e da desorientação relativa entre estas redes cristalinas, da divergência do feixe incidente e da contribuição das linhas características $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$. Usando este programa para desconvolucionar os efeitos acima citados, juntamente com medidas de duplo cristal, cinco

amostras de GaAs/Si(001) com camadas de diferentes espessuras são caracterizadas. Na Parte II, a teoria de DM usada no programa é implementada, de modo a considerar pequenos desvios na direção do feixe secundário devido à distribuição mosaico da camada. Isto foi necessário, desde que a teoria previamente utilizada não fornecia um bom acordo nem para a posição nem para o perfil do pico LS. Como benefício, uma análise mais precisa da densidade de deslocações em amostras com camadas tão finas quanto $0,05\mu\text{m}$ foi possível. Além disso, devido à incomum transmissão do feixe por este caminho híbrido, a coesão entre camada, pré-camada e substrato e a existência ou não de um gradiente na densidade de deslocações são investigadas. Na parte III, um método para estudar a superfície de cristais semicondutores é proposto. Independentemente da presença ou não de uma camada depositada na superfície, o método baseia-se na análise das curvas de nível das varreduras $\omega:\phi$, análogas àquela mostrada na Fig. 3, porém restrita a um caso de três feixes. O perfil das curvas de nível indicam se a transferência de energia entre os feixes multiplamente difratados dentro do cristal ocorre por um processo dinâmico ou cinemático. E ainda, nos cristais sob regime dinâmico, informações sobre a distribuição espacial das desorientações de blocos mosaicos grandes, difratando em bom acordo com a teoria dinâmica, são acessíveis.

PARTE I

1.1 - INTRODUÇÃO

A técnica de medida de reflexões assimétricas em sistemas de duplo cristal, é a mais utilizada para o estudo de estruturas heteroepitaxiais, dentre as várias técnicas de difração de raios-X^{26,27}. Ela fornece as informações bidimensionais necessárias para a determinação da discordância entre os parâmetros de rede da camada e do substrato em ambas as direções: perpendicular, $(\Delta a/a)_\perp$, e paralela, $(\Delta a/a)_\parallel$, à interface camada/substrato. Em cristais do tipo pastilha (wafers), usados como substrato nas heteroestruturas, as reflexões assimétricas são aquelas nas quais os vetores normais à superfície do cristal e ao plano difratante não são paralelos e, conseqüentemente, os ângulos do feixe incidente e do feixe difratado com a superfície são diferentes. Uma reflexão em condição de extrema assimetria, é aquela que apresenta o feixe difratado paralelo à superfície. Uma vez que, a sensibilidade da técnica à discordância paralela, aumenta com a assimetria da reflexão escolhida, as reflexões de extrema assimetria devem fornecer os mais precisos valores desta discordância. Só que, pela própria geometria da técnica, é praticamente impossível medir este tipo de reflexão em sistemas de duplo cristal. A possibilidade de medir uma reflexão de extrema assimetria, surge através da técnica de DM, naqueles casos de três feixes em que o secundário propaga-se paralelamente à superfície do cristal. A reflexão secundária que gera o feixe nessa condição, é chamada de reflexão secundária de superfície. Exemplos da ocorrência destes casos, são os picos de DM normais (SS ou LL) mostrados na Fig. 3.

O objetivo desta parte do trabalho, é apresentar um método para determinar a discordância paralela, baseado na simulação da posição e do perfil dos picos LL e SL, que aparecem na RS da camada. A ocorrência da reflexão híbrida SL é utilizada para determinar o ângulo de incidência ω , com precisão e sem influência instrumental, no qual a RS é feita, para fornecer informações sobre a desorientação relativa das redes e para estimar a largura mosaico do substrato. O método é aplicado a amostras de GaAs/Si(001), com camadas de espessura variando entre 0,6 μ m e 2,8 μ m. Os valores para as discordâncias paralelas obtidos das RS são comparados com os determinados a partir das medidas de reflexão assimétrica 115

e 224 feitas em sistemas de duplo cristal.

L2 - PERFIL DO PICO DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA NA VARREDURA RENNINGER PARA CRISTAIS MOSAICOS

A Fig.4 mostra uma representação plana da geometria da DM de um típico caso de três feixes, como aquele mostrado na Fig. 1. Na exata condição de DM, ω (ou θ_{01}), θ_{02} e θ_{21} são os ângulos de Bragg das reflexões primária, secundária e de acoplamento, respectivamente. Assumindo que, as desorientações dos blocos mosaicos (pequenos cristais perfeitos que difratam de acordo com a teoria cinemática) no cristal são descritas por uma distribuição Gaussiana e isotrópica, o pico de DM na RS pode ser simulado pela expressão

$$P_{DM} = (Q_{DM} - Q_P) e^{-\frac{(\Delta\theta_{02})^2}{2\eta^2}} e^{-\frac{(\Delta\theta_{21})^2}{2\eta^2}} + Q_P \quad (1)$$

onde Q_{DM} e Q_P são as intensidades de pico do feixe primário na exata condição de DM e fora dela, quando somente os planos primários estão difratando, i.e., no caso de dois feixes. $\Delta\theta_{ij}$ é o desvio angular da condição de Bragg para a reflexão com vetor recíproco H_{ij} , e, η_{ij} é o desvio padrão da distribuição Gaussiana (largura mosaico) associado à esta reflexão. Na Eq. 1, o produto de exponenciais determina, a menos de efeitos instrumentais, a posição e o perfil do pico de DM. A sua detetabilidade depende de quanto maior é Q_{DM} em relação a Q_P , sendo ideais os casos de DM nos quais a reflexão primária é proibida pelo grupo espacial do cristal, ou apresenta uma fraca intensidade comparada com aquelas das reflexões secundárias e de acoplamento, ou seja, $Q_{DM} \gg Q_P$. Na

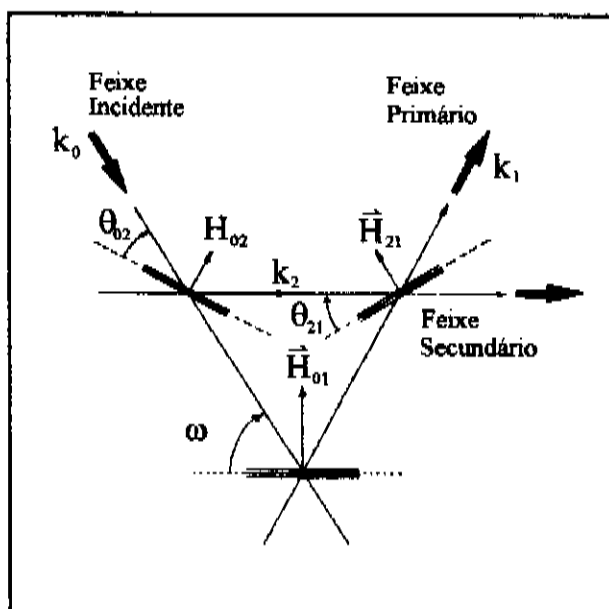


Fig. 4. Representação planar da geometria envolvida na DM de três feixes.

realidade esta é a primeira vez que a Eq. 1 é proposta para simular o perfil de um pico de DM. Antes disto, ele era simulado pela equação de transferência de energia (ETE) para o caso n feixes²⁸. A validade de se usar a Eq. 1 em lugar da ETE é discutida em detalhes no apêndice A.

Na simulação do perfil e da posição dos picos LL e SL, a Eq. 1 toma, em cada caso, as seguintes formas

$$P_{LL} = (Q_{LL} - Q_P) \exp\left(-\frac{(\Delta\theta_{02}^L)^2}{2\eta_L^2}\right) \exp\left(-\frac{(\Delta\theta_{21}^L)^2}{2\eta_L^2}\right) + Q_P \quad (2)$$

e

$$P_{SL} = (Q_{SL} - Q_P) \exp\left(-\frac{(\Delta\theta_{02}^S)^2}{2\eta_S^2}\right) \exp\left(-\frac{(\Delta\theta_{21}^L)^2}{2\eta_L^2}\right) + Q_P \quad (3)$$

onde Q_{LL} , Q_{SL} e Q_P são as intensidades experimentais obtidas da RS que se deseja simular. As larguras mosaicos do substrato e da camada são representadas por η_S e η_L , respectivamente. Os sobrescritos nos desvios angulares indicam se as reflexões secundária e de acoplamento ocorrem na camada (L) ou no substrato (S). Estes desvios são calculados como

$$\Delta\theta_{ij} = \text{arc sen} \left(-\lambda \frac{\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{H}_{ij}}{|\mathbf{H}_{ij}|} \right) - \theta_{ij}^B \quad (4)$$

onde a direção do feixe secundário é dada por $\mathbf{k}_2 = \mathbf{H}_{02} + \mathbf{k}_0$.

Da Eq. 4, a dependência de $\Delta\theta_{02}$ e $\Delta\theta_{21}$ com a direção do feixe incidente (\mathbf{k}_0) é obtida. A direção de \mathbf{k}_0 é definida no espaço recíproco pelos ângulos instrumentais ω e ϕ , como ilustrado na Fig. 5. Assim, P_{LL} e P_{SL} permitem simular a posição e o perfil dos picos de DM normal (LL) e híbrido (SL) em função destes ângulos.

A posição do máximo de qualquer um desses picos, ocorre quando as condições de Bragg do secundário e do acoplamento são satisfeitas, isto é, $\Delta\theta_{02} = \Delta\theta_{21} = 0$. Então, da Eq. 4, tem-se que

$$a) 2 \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{H}_{02} = - |\mathbf{H}_{02}|^2$$

e

$$b) 2 \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{H}_{21} = - |\mathbf{H}_{21}|^2 - 2 \mathbf{H}_{02} \cdot \mathbf{H}_{21}$$

Se, no mesmo sistema usado para definir ω e ϕ (Fig. 5), a direção de \mathbf{H}_{ij} for dada pelos ângulos α_{ij} e γ_{ij} , as equações a) e b) acima podem ser expressas em termos desses ângulos, da maneira mostrada abaixo

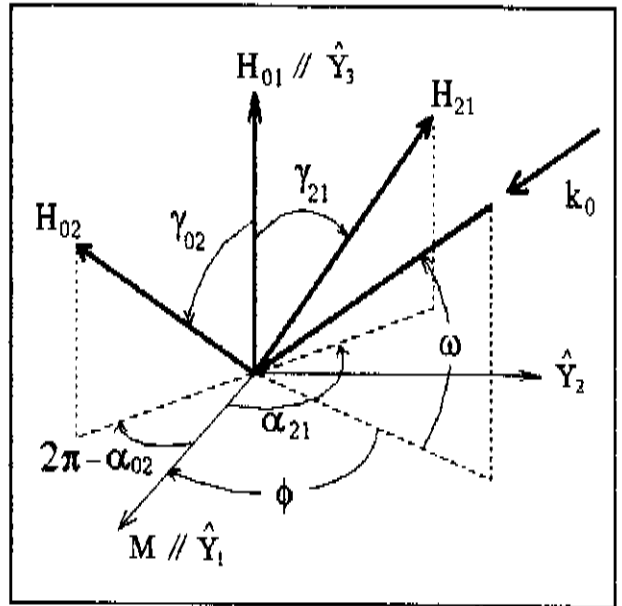


Fig. 5. Direções dos vetores reciprocos \mathbf{H}_i e \mathbf{k}_0 no sistema definido pelo vetor primário e pelo vetor de referência \mathbf{M} , perpendicular ao anterior.

$$a) \cos(\phi - \alpha_{02}) = \frac{\frac{\lambda}{2} |H_{02}| - \text{sen}\omega \cos\gamma_{02}}{\cos\omega \text{sen}\gamma_{02}} \quad (5)$$

$$b) \cos(\phi - \alpha_{21}) = \frac{\frac{\lambda}{2} \left(\frac{2\mathbf{H}_{02} \cdot \mathbf{H}_{21} + |\mathbf{H}_{21}|^2}{|\mathbf{H}_{21}|} \right) - \text{sen}\omega \cos\gamma_{21}}{\cos\omega \text{sen}\gamma_{21}} \quad (6)$$

Uma vez que, $\mathbf{H}_{01} = \mathbf{H}_{02} + \mathbf{H}_{21}$ é paralelo ao eixo da rotação ϕ , $\alpha_{02} = \alpha_{21} + \pi$. E daí, igualando a) e b) obtém-se que, $\Delta\theta_{02}$ e $\Delta\theta_{21}$ serão ambos zero para um mesmo valor de ϕ unicamente quando o ângulo de incidência é o ângulo de Bragg da reflexão primária, isto é, $\text{sen}\omega = (\lambda/2) |\mathbf{H}_{01}|$. Esta condição está representada na Fig. 6, e quando ela é satisfeita, qualquer uma das duas equações acima, fornece uma expressão analítica para calcular a posição do máximo do pico de DM normal na RS. Infelizmente, esta condição não é satisfeita para os picos LL e SL numa mesma RS, como já mostrado na Fig. 3. Isto equivale a dizer que, a posição de um dos picos na RS não pode ser analiticamente calculada. Em consequência

disso, um programa de simulação baseado nas Eqs. 2 e 3 será utilizado na análise das RS. Mais adiante, os valores de α_j determinados através de uma expressão analítica serão comparados com os determinados pelo programa de simulação.

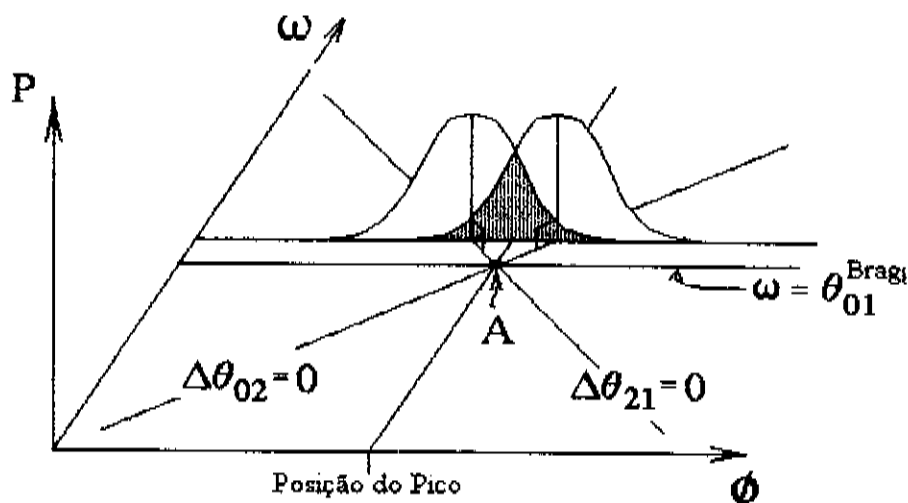


Fig. 6. Condição de Bragg para a reflexão secundária ($\Delta\theta_{02}=0$) e de acoplamento ($\Delta\theta_{21}=0$) representadas no plano ω versus ϕ . No ponto de intersecção A, ambas as condições são satisfeitas. Para os picos de DM normais, o ponto A ocorre na RS com ω igual ao ângulo de Bragg primário.

L3 - DESORIENTAÇÃO ENTRE AS REDES DA CAMADA E DO SUBSTRATO

No pico híbrido SL, pelo fato das reflexões 02 e 21 estarem em redes diferentes, a desorientação entre as redes afeta a posição na qual o pico SL ocorre. Se os eixos cristalográficos da camada e do substrato não são exatamente paralelos uns aos outros, eles podem ser relacionados por uma matriz de rotação R .

Para se estudar este efeito, define-se $H_L = \sum_{\alpha=1}^3 h_{\alpha} \mathbf{b}_{\alpha}^L$ como o vetor da rede recíproca da camada, onde h_{α} são seus índices de Miller e $\mathbf{b}_{\alpha}^L = (1/a_{\alpha}^L) \hat{\mathbf{b}}_{\alpha}^L$ seus vetores de base, com módulos iguais às arestas da célula unitária (a_1^L, a_2^L, a_3^L).

Os elementos $R_{\alpha\beta}$ da matriz de rotação R , permite a representação dos eixos cristalográficos $\hat{\mathbf{b}}_{\alpha}^L$ da camada nos eixos $\hat{\mathbf{b}}_{\alpha}^S$ do substrato. Isto é, $\hat{\mathbf{b}}_{\alpha}^L = \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} \hat{\mathbf{b}}_{\beta}^S$. Deve-se

notar que, os vetores da rede recíproca são relacionados da mesma maneira, o que fornece

$$H_L = \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 h_{\alpha} \left(\frac{a_{\beta}^S}{a_{\alpha}^L} R_{\alpha\beta} \right) b_{\beta}^S = \sum_{\beta=1}^3 h'_{\beta} b_{\beta}^S$$

onde

$$h'_{\beta} = \sum_{\alpha=1}^3 h_{\alpha} \left(\frac{a_{\beta}^S}{a_{\alpha}^L} R_{\alpha\beta} \right)$$

são os índices de Miller modificados descrevendo o vetor H_L em termos dos vetores da rede recíproca do substrato.

Em geral, esta desorientação é chamada de "tilt" relativo³⁹ (ou simplesmente "tilt") e frequentemente ocorre quando a camada é crescida sobre um substrato cuja superfície de corte faz um pequeno ângulo, da ordem de alguns graus, com os planos cristalográficos do substrato. Na literatura, eles são chamados de substratos "off-cut" e, quando o corte é paralelo aos planos cristalinos, de substratos "on-cut". A direção do corte, isto é, aquela na qual o ângulo entre a superfície do substrato e os planos cristalográficos é máximo, é a direção do "miscut". Neste trabalho, o tilt será denominado de inclinação, e os substratos on-cut e off-cut serão tratados como simétricos e assimétricos, respectivamente. Além disso, a direção do miscut será identificada como direção de máxima assimetria, ou simplesmente direção do corte. A matriz R_{incl} que considera a inclinação entre as redes, pode ser escrita como um produto das matrizes de rotação

$$R_Y(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & -\sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix} \quad e \quad R_Z(\psi) = \begin{pmatrix} \cos\psi & \sin\psi & 0 \\ -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

em torno dos eixos Y_s e Z_s mostrados na Fig. 7. O ângulo de inclinação φ , sua projeção φ' na direção do corte e a rotação $\Delta\psi$ da inclinação, medida a partir da direção do corte, também são mostrados na figura. Assim, a matriz de rotação aparece como

$$R_{incl}(\varphi, \psi) = R_Z(-\psi) R_Y(\varphi) R_Z(\psi) \quad .$$

Como um exemplo, aplica-se esse desenvolvimento para heterosistemas com apenas uma camada crescida sobre um substrato (001) assimétrico, com o corte na direção [110]. Definindo $X_s = [100]$, $Y_s = [010]$ e $Z_s = [001]$, e assumindo $\psi = \pi/4$ (implicando em que $\Delta\psi = 0$) se tem $\varphi = \varphi'$. Nestas condições os índices de Miller modificados são

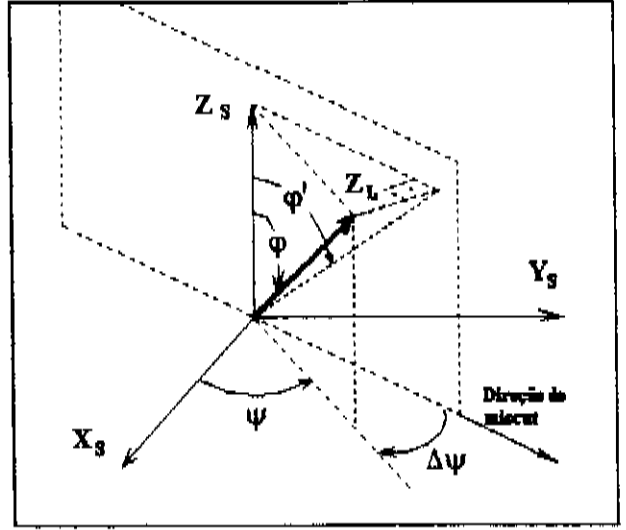


Fig. 7. Direção (ψ, φ) da inclinação relativa no sistema de coordenadas do substrato.

$$\begin{bmatrix} h'_1 \\ h'_2 \\ h'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{a_1^S}{a_1^L} & 0 & \frac{\varphi a_1^S}{\sqrt{2} a_3^L} \\ 0 & \frac{a_2^S}{a_2^L} & \frac{\varphi a_2^S}{\sqrt{2} a_3^L} \\ -\frac{\varphi a_3^S}{\sqrt{2} a_1^L} & -\frac{\varphi a_3^S}{\sqrt{2} a_2^L} & \frac{a_3^S}{a_3^L} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{bmatrix} \quad (7)$$

Se a camada é formada por vários domínios cristalográficos distribuídos ao acaso no plano da superfície, a rotação deles em relação à rede do substrato, pode ser representada por uma rotação média σ . Em outras palavras, a rede de cada domínio pode ter uma pequena rotação em torno da direção de crescimento da camada (direção normal à superfície), direção esta que é definida nos eixos cristalográficos de referência do substrato pelos ângulos polar θ_n e azimutal ϕ_n . Então, a completa matriz de rotação considerando a inclinação e a rotação dos domínios, é escrita como

$$R(\varphi, \psi, \sigma) = R_{Incl}(\varphi, \psi) R_Z^{-1}(\phi_n) R_Y^{-1}(\theta_n) R_Z(\sigma) R_Y(\theta_n) R_Z(\phi_n) \quad (8)$$

14 - CORREÇÃO DEVIDO À VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO NA INTERFACE CAMADA/SUBSTRATO

O fenômeno da DM de raios-X em monocristais requer correção pelo índice de refração unicamente no valor do comprimento de onda¹⁷. Contudo, nas reflexões híbridas o feixe secundário pode sofrer um pequeno desvio na sua direção ao cruzar a interface camada/substrato. A magnitude do desvio, depende da diferença entre os índices de refração dos materiais em cada lado da interface, e do ângulo ξ , com o qual o feixe secundário cruza a interface. Quando feixes secundários de superfície estão envolvidos, ξ é pequeno. Isto causa um aumento na magnitude do desvio, tornando necessário uma investigação desse efeito.

Os índices de refração $1-\delta_{02}$ e $1-\delta_{21}$ representam os meios A e D, contendo os planos secundários e de acoplamento, respectivamente. Usando a lei de Snell e desprezando termos de segunda ordem em δ_{02} e δ_{21} , obtém-se uma relação entre as direções do feixe secundário antes, \mathbf{k}_2^A , e depois, \mathbf{k}_2^D , de cruzar a interface. Esta relação é dada por

$$\mathbf{k}_2^D = \mathbf{k}_2^A + \frac{(\delta_{02} - \delta_{21})}{\lambda |\sin \xi|} \hat{n} \quad (9)$$

onde \hat{n} é um versor normal à interface no sentido de A para D e $\sin \xi = -\lambda \mathbf{k}_2^A \cdot \hat{n}$. Substituindo \mathbf{k}_2 por \mathbf{k}_2^D na Eq. 4, a variação do índices de refração na interface é considerada.

15 - EFEITO DA DIVERGÊNCIA DO FEIXE INCIDENTE

Em 1991²³, a importância da divergência do feixe incidente no perfil dos picos da RS de cristais mosaicos foi mostrada. A divergência definida pela fenda de colimação e pelas dimensões efetivas do foco, ilumina uma área no plano ω versus ϕ . E, as contribuições para a intensidade espalhada, serão consideradas aqui através da integração das Eqs. 2 e 3 dentro dessa área iluminada. Este procedimento simples, é válido em cristais que difratam de acordo com a teoria cinemática, uma vez que, as intensidades difratadas pelos seus blocos mosaicos não têm nenhuma relação de fase entre si. As influências da divergência do feixe incidente e da largura mosaico são separadamente consideradas neste procedimento.

Nos experimentos utilizando radiação característica, quando a largura mosaico é maior

do que a resolução do dubleto $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ na reflexão primária, os picos na RS para $K\alpha_1$ podem aparecer ligeiramente deslocados em ϕ devido à difração da radiação $K\alpha_2$, pelos caminhos de DM. Levando em conta as contribuições de $K\alpha_2$, as Eqs. 2 e 3 aparecem como

$$P = (Q_{DM} - Q_P) \left[e^{-\left(\frac{(\Delta\theta_{02})^2}{2\eta_{02}^2} + \frac{(\Delta\theta_{21})^2}{2\eta_{21}^2}\right)_{\alpha 1}} + \frac{1}{2} e^{-\left(\frac{(\Delta\theta_{02})^2}{2\eta_{02}^2} + \frac{(\Delta\theta_{21})^2}{2\eta_{21}^2}\right)_{\alpha 2}} \right] + Q_P \quad (10)$$

onde os subscritos $\alpha 1$ e $\alpha 2$ indicam que os desvios angulares são calculados em relação as radiações $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$. No programa de simulação as Eqs. 2 e 3, escritas numa forma análoga à da Eq. 10, são integradas no ângulo sólido determinado pela divergência do feixe incidente.

1.6 - REFLEXÕES SECUNDÁRIAS DE SUPERFÍCIE

Um caso especial na DM de três feixes é aquele envolvendo uma reflexão secundária de superfície. Como em geral os planos primários em substratos assimétricos são quase paralelos ($< 4^\circ$) à superfície da amostra, estes casos de DM envolvem reflexões de extrema assimetria. Todos os vetores secundários \mathbf{H}_{02} satisfazendo à condição $2\mathbf{H}_{02} \cdot \mathbf{H}_{01} = |\mathbf{H}_{01}|^2$ irão gerar reflexões secundárias de superfície na RS. Nesta condição também é verdade que, $|\mathbf{H}_{02}| = |\mathbf{H}_{21}|$. Então, as reflexões primárias 00L indicam que todas as reflexões secundárias hkl com $l=L/2$ são reflexões de superfície. Assumindo a presença de uma camada epitaxial com a deformação tetragonal da célula unitária $a_1^l = a_2^l = a_{||}$ e $a_3^l = a_{\perp}$, e com uma inclinação relativa igual à exemplificada pela Eq. 7. A condição $\Delta\theta_{02}^l = 0$ na Eq. 2, desprezando termos de segunda ordem no ângulo de inclinação ϕ , pode ser expressa como

$$\cos\beta_{LL} = \frac{\frac{\lambda}{2} \left(\frac{h^2+k^2}{a_1^2} + \frac{l^2}{a_{\perp}^2} \right) - \text{sen}\omega \left(\frac{l}{a_{\perp}} - \phi\sqrt{2} \frac{h+k}{a_1} \right)}{\cos\omega \sqrt{\frac{h^2+k^2}{a_1^2} + \phi\sqrt{2} \frac{l}{a_{\perp}} \left(\frac{h+k}{a_1} \right)}} \quad (11)$$

onde $\beta_{LL} = \phi_{1,L} - \alpha_{02}^L$. Daí se pode ver que, o efeito da inclinação sobre a posição dos picos normais na RS da camada é minimizado quando reflexões secundárias com $h + k = 0$ são utilizadas. A posição deles é afetada pela ocorrência da inclinação unicamente porque o alinhamento da amostra é feito a partir de uma reflexão do substrato, como será explicado adiante. Por outro lado, o alinhamento da amostra através de uma reflexão da camada, afeta a posição dos picos SL.

Na RS para a camada, com o feixe incidente satisfazendo o ângulo de Bragg da reflexão primária da camada, isto é, a RS contendo o máximo do pico LL ($\Delta\theta_{02} = \Delta\theta_{21} = 0$), a Eq. 11 para os casos com $h + k = 0$, fica sendo

$$\cos\beta_{LL} = \frac{\frac{\lambda}{2} \left(\frac{h^2+k^2}{a_1^2} + \frac{l(l-L)}{a_{\perp}^2} \right)}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a_1^2}} \sqrt{1 - \frac{\lambda^2 L^2}{4a_{\perp}^2}}} \quad (12)$$

Com respeito ao pico SL, pelo fato da largura mosaico do substrato geralmente ser menor que a da camada ($\eta_s < \eta_L$), a posição dele na RS da camada é melhor calculada a partir da condição $\Delta\theta_{02} = 0$, a qual, de acordo com a Eq. 5, fornece

$$\cos\beta_{SL} = \frac{\frac{\lambda}{2a_s}(h^2+k^2+l^2) - l \operatorname{sen}\omega}{\operatorname{COS}\omega \sqrt{h^2+k^2}} \quad (13)$$

onde $\beta_{SL} = \phi_{SL} - \alpha_{02}^S$.

A influência das discordâncias de rede paralela $(\Delta a/a)_{\parallel}$ e perpendicular $(\Delta a/a)_{\perp}$ na diferença $\Delta\beta = \beta_{LL} - \beta_{SL}$, é obtida usando-se as expansões

$$\cos\beta_{LL} \approx (\cos\beta_{LL})_{a_{\perp}=a_1=a_s} + \left(\frac{\partial \cos\beta_{LL}}{\partial a_{\perp}} \right)_{a_1=a_1=a_s} \Delta a_{\perp} + \left(\frac{\partial \cos\beta_{LL}}{\partial a_1} \right)_{a_1=a_1=a_s} \Delta a_1$$

$$\cos\beta_{LL} \approx \cos\beta_{SL} - \operatorname{sen}\beta_{SL} \Delta\beta$$

as quais, depois de algumas manipulações, fornecem

$$\begin{aligned} \operatorname{sen}\beta_{SL}\Delta\beta &= \cos\beta_{SL} - (\cos\beta_{LL})_{a_s} + \frac{\lambda}{2a_s} \frac{(h^2+k^2-l^2+lL)}{\cos\theta_{00L}^s \sqrt{h^2+k^2}} \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_l + \\ &+ \frac{\lambda}{2a_s} \frac{(h^2+k^2-l^2+lL) \operatorname{sen}^2\theta_{00L}^s + 2l(l-L)}{\cos^3\theta_{00L}^s \sqrt{h^2+k^2}} \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_\perp \end{aligned} \quad (14)$$

onde $\theta_{00L}^s = \operatorname{arc\,sen}(\lambda L/2a_s)$.

A Eq. 14 é muito útil para se determinar a precisão com a qual os valores das discordâncias de rede são obtidas com esta técnica. Todavia, sendo o valor de a_\perp conhecido, resultados melhores em a_\parallel podem ser conseguidos, se a Eq. 12 for escrita na forma de uma equação de segundo grau, isto é,

$$a_\parallel^2 - 2Ba_\parallel + C = 0 \quad ,$$

com

$$B = \frac{a_\perp^2 \sqrt{h^2+k^2}}{\lambda l(l-L)} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda L}{2a_\perp}\right)^2} (\cos\beta_{SL} - \operatorname{sen}\beta_{SL}\Delta\beta) \quad e \quad C = \frac{a_\perp^2 (h^2+k^2)}{l(l-L)} \quad .$$

Assim, a partir da medida da separação angular entre os picos LL e SL na RS da camada, as equações acima fornecem

$$a_\parallel^R \cong a_\parallel = B + \sqrt{B^2 - C} \quad . \quad (15)$$

Pelo fato da posição do pico SL não ser exatamente aquela prevista pela Eq. 13, existem algumas restrições na aplicação da Eq. 15. Na Fig. 6, pode-se notar que, na RS obtida com ω diferente daquele para o máximo da DM, a posição da contribuição observada não é

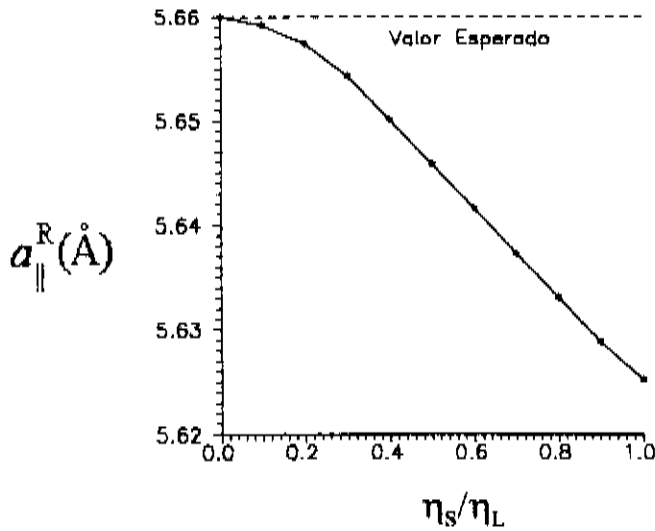


Fig. 8. Comportamento de a_{\parallel}^R em função de η_S/η_L . A separação angular entre os picos LL e SL, simulados pelas Eqs. 2 e 3 com os parâmetros: $a_{\perp}=5,6435\text{Å}$, $a_{\parallel}=5,660\text{Å}$, $\eta_L=200''$ e $a_S=5,4309\text{Å}$, é usada no cálculo de a_{\parallel}^R (Eq. 15) como $\Delta\beta$.

determinada nem pela condição $\Delta\theta_{02}=0$ nem tampouco por $\Delta\theta_{21}=0$. Ela depende de η_S e η_L , ou melhor, da razão entre estas larguras mosaico. Esta dependência está analisada na Fig. 8, a qual mostra o valor do parâmetro a_{\parallel}^R , determinado através da Eq. 15, em função da razão η_S/η_L . Os valores de $\Delta\beta$ foram obtidos de RS simuladas com as Eqs. 2 e 3 para o sistema GaAs/Si. Experimentalmente, $\Delta\beta$ é medido na RS da camada como $\Delta\beta = (\Delta\phi^E - \Delta\phi^D) / 2$, onde os sobrescritos E (esquerda) e D (direita) representam as separações $\Delta\phi$ entre os picos LL e SL, medidas em ambos os lados do espelho de simetria.

A Eq. 15 fornece um modo alternativo de calcular a_{\parallel} quando η_L é muito maior do que η_S . Mas, em geral, um processo de ajuste de curvas com um programa de simulação deve ser usado para fornecer valores precisos desse parâmetro.

Quando a amostra apresenta inclinação, a discordância de rede paralela é determinada usando-se medidas de reflexões assimétricas 115 ou 224^{26,27,30}, assumindo-se uma deformação tetragonal da rede cristalina da camada, e determinando-se a distância interplanar

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a_{\parallel}^2} + \frac{l^2}{a_{\perp}^2} \right)^{-1/2} = \frac{\lambda}{2 \text{sen}(\omega_{hkl}^S + \Delta\omega)}$$

dos planos hkl através das medidas com duplo cristal. O erro $\epsilon(a_{\parallel})$ na determinação do parâmetro paralelo depende dos erros $\epsilon(a_{\perp})$ e $\epsilon(\Delta\omega)$, sendo $\epsilon(a_{\perp})$, o erro na determinação do parâmetro perpendicular a partir de medidas de reflexões simétricas, e $\epsilon(\Delta\omega)$, o erro na medida da separação angular entre os picos das reflexões hkl do substrato e da camada. No apêndice B descreve-se a técnica de medir reflexões assimétricas. Abaixo, para o sistema GaAs/Si, são comparados os erros intrínsecos em a_{\parallel} , quando calculado das medidas de reflexões assimétricas 115 e 224, com aquele calculado da RS no caso de três feixes com reflexões primária 002 e secundária de superfície 111. A expressão para d_{hkl} e a Eq. 14 são utilizadas nessas comparações, e fornecem

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{115}(a_{\parallel}) &= 37 \times 10^{-5} \epsilon(\Delta\omega) + 12,5 \epsilon(a_{\perp}) \\
 \epsilon_{224}(a_{\parallel}) &= 9 \times 10^{-5} \epsilon(\Delta\omega) + 2 \epsilon(a_{\perp}) \\
 \epsilon_{111}(a_{\parallel}) &= 9 \times 10^{-5} \epsilon(\Delta\phi) + 0,65 \epsilon(a_{\perp})
 \end{aligned} \tag{16}$$

onde os erros estão em segundos de arco e Å , e $\epsilon(\Delta\phi)$ é o erro na medida da separação angular dos picos LL e SL na RS da camada. Cálculos feitos para $\lambda = 1,54056\text{Å}$.

De acordo com a comparação acima, medidas de reflexões secundárias de superfície podem fornecer os mais precisos valores de a_{\parallel} . Esta vantagem é uma consequência da disposição espacial entre a esfera de Ewald e o vetor recíproco secundário. Durante a rotação ϕ , o nó recíproco secundário, que é a extremidade do vetor recíproco secundário, cruza a superfície da esfera de Ewald na altura do seu plano equatorial, como representado na Fig. 9, pelo ponto de intersecção A. Se a rede sofrer uma variação no parâmetro paralelo, o ponto de intersecção A se desloca paralelamente ao plano do equador da esfera para o ponto B, e provoca uma variação $\Delta\phi_{\parallel}$ na posição do pico de DM (Fig. 9.a). Quando é o parâmetro perpendicular que varia, o ponto de intersecção A se desloca perpendicularmente ao plano equatorial para o ponto C (Fig. 9.b). Este último deslocamento é aproximadamente paralelo

na superfície da esfera de Ewald e, por isto, a variação $\Delta\phi_{\perp}$ na posição do pico, é bem menor do que $\Delta\phi_{\parallel}$. Medidas dos casos de DM onde ocorrem reflexões secundárias de superfície podem, em princípio, pelo ponto de vista puramente teórico, fornecer valores de a_{\parallel} com uma precisão melhor ou igual à precisão de a_{\perp} .

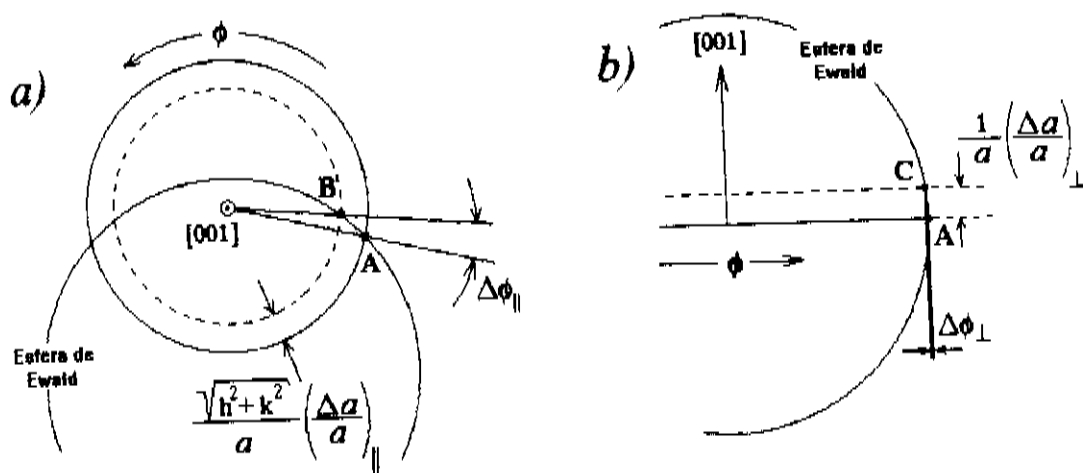


Fig. 9. Efeito das variações dos parâmetros paralelo (Δa_{\parallel}) e perpendicular (Δa_{\perp}) na posição do pico na RS. a) Vista normal a trajetória do nó recíproco secundário de superfície, mostrando a influência de Δa_{\parallel} sobre $\Delta\phi_{\parallel}$ e b) vista lateral de a), enfatizando o efeito de Δa_{\perp} sobre $\Delta\phi_{\perp}$. A magnitude desses efeitos pode ser calculada através da Eq. 14.

Uma outra vantagem em usar estas reflexões de superfície, que deve ser também enfatizada aqui (Fig. 6), é a pequena influência que a precisão no alinhamento do ângulo de incidência ω tem sobre a posição do pico LL na RS. Como no pico LL, as larguras mosaico das reflexões secundária e de acoplamento são iguais, e também os módulos dos vetores recíprocos dessas reflexões, o deslocamento do pico em função de ω é praticamente desprezível. Não se está com isso dizendo que, esse pico pode ser observado para valores de ω diferentes do ângulo de Bragg da reflexão primária, mas que, dentro do intervalo em ω no qual ele tem intensidade observável na RS, sua posição ϕ é praticamente a mesma. Como um exemplo, a influência de $\Delta\omega$ foi testada para dois casos de DM da camada: o caso Bragg-Laue de quatro feixes 000, 002, 11 $\bar{1}$, 113 e o caso de três feixes 000, 002, 111 com reflexão

secundária de superfície. Através da simulação, obtém-se que $\Delta\phi = 1,3\Delta\omega$ para o caso de quatro feixes, e $\Delta\phi = 0,04\Delta\omega$ para o outro caso. Portanto, estes fatos mostram que a precisão na determinação de a_{\parallel} pela medida da reflexão de superfície 111 deve ser melhor do que aquela obtida pelas medidas das reflexões assimétricas.

1.7 - EXPERIMENTAL

Um feixe de raios-X divergente, proveniente de um alvo de Cu, com foco efetivo de $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ foi usado na obtenção das RS. O feixe percorre os 115cm do colimador, à pressão de 10^{-3} Torr, e incide na amostra fixada no goniostado de círculo completo, após passar por uma fenda circular com diâmetro de 0,3mm, posicionada no final do colimador. Para as medidas de a_{\perp} com o método de Bond³¹, uma fenda linear de $10\text{mm} \times 0,05\text{mm}$ foi utilizada. O passo mínimo do motor na varredura ϕ é 1". Um esquema desse arranjo instrumental é mostrado na Fig. 10. Mais detalhes deste equipamento para realização de experiências de DM assistida por computador podem ser encontrados em outra publicação³².

As medidas com duplo cristal são feitas num sistema montado sobre uma câmara topográfica de Lang³³, comercial, com o mesmo gerador de raios-X mencionado acima. O passo mínimo possível nesta montagem é $5/72$ ". A reflexão 004 de um cristal de GaAs foi

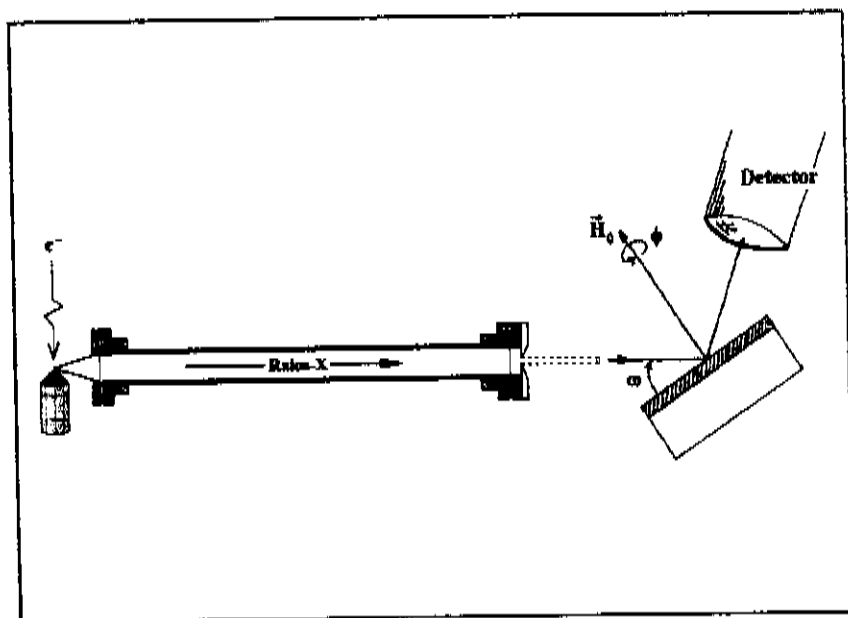


Fig. 10. Esquema do sistema de colimação e da geometria instrumental

utilizada para monocromatizar o feixe incidente, fornecendo um feixe muito colimado no plano horizontal, com uma divergência em torno de 12".

As camadas de GaAs de diferentes espessuras foram crescidas por epitaxia química em fase vapor (VCE)³⁴ sobre substratos de Si(001) com corte de 4° na direção [110]. Todas as amostras têm uma pré-camada de GaAs com 500Å de espessura, crescida à temperatura de 450°C. As temperaturas de crescimento, T_L , e as espessuras, t_L , das camadas são mostradas na Tabela I.

TABELA I. Medidas de raios-X em GaAs/Si. Os parâmetros de rede $a_{||}^F$, $a_{||}^R$, $a_{||}^{115}$ e $a_{||}^{224}$ foram determinados pelo ajuste de curvas, Eq. 15 e pelo método das reflexões assimétricas 115 e 224, respectivamente. Os valores com seus erros entre parênteses foram obtidos da medida da posição do centro de gravidade do pico. O valor de 5,4309Å foi usado como o parâmetro de rede do Si¹⁷.

N°	T_L (°C)	t_L (μm)	Ângulo de incidência		Largura mosaiço (seg. de arco)		Inclinação (seg. de arco)		Parâmetros de rede da camada (Angstrom)					
			ω (grau)	η_s	η_L	φ^l	σ	a_{\perp}	$a_{ }^F$	$a_{ }^R$	$a_{ }^{115}$	$a_{ }^{224}$		
			$\pm 0,002$	± 3	± 10	± 20	± 3	$\pm 0,00037$	$\pm 0,0005$					
1	702	1,2	15,954	22	220	418	0	5,64375	5,6566	5,6543(17)	—	—		
2	702	0,6	15,917	25	280	288	15	5,64331	5,6553	5,6534(22)	5,6677(59)	5,6560(13)		
3	682	2,8	15,822	22	195	20	16	5,64387	5,6620	5,6570(49)	5,6587(60)	5,6600(15)		
4	681	1,2	15,826	16	275	137	12	5,64348	5,6632	5,6614(19)	5,6527(64)	5,6550(13)		
5	682	0,8	15,880	13	290	54	24	5,64296	5,6570	5,6558(24)	—	—		

1.8 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Desde que, as contribuições dos caminhos de DM normais (picos LL) e híbridos (picos SL) aparecem na mesma RS da primária 002 da camada, a idéia neste trabalho, é obter informações sobre as redes da camada e do substrato simultaneamente, através do ajuste dos perfis P_{LL} e P_{SL} , calculados pelo programa de simulação, com os picos experimentais.

Estas duas contribuições, em substratos simétricos, sempre aparecem em torno de cada um dos quatro espelhos de simetria permitidos pelo grupo espacial do cristal. Contudo, em substratos assimétricos os espelhos nos quais as reflexões híbridas podem ser observadas, dependem da direção do corte. A Fig. 11 mostra um substrato de Si (001) com corte na direção [110] e as direções, em relação à sua superfície, dos feixes secundários gerados das reflexões $\bar{1}11$, $1\bar{1}1$, $\bar{1}\bar{1}1$ e 111 na RS da primária 002. O círculo externo representa a trajetória do centro da esfera de Ewald no espaço recíproco, durante a rotação ϕ . Os ângulos

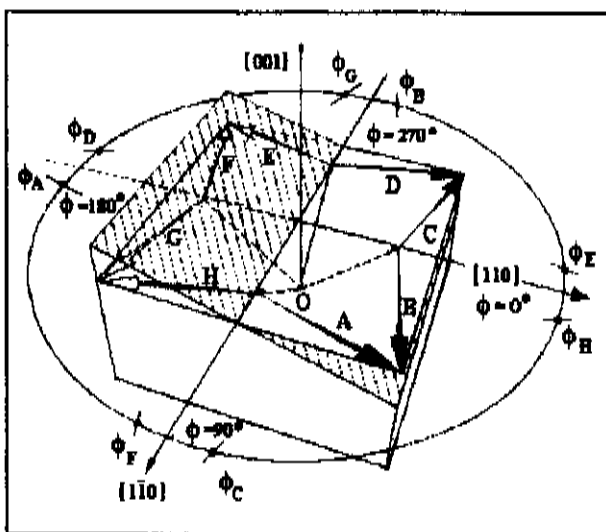


Fig. 11. Direções dos feixes das reflexões secundárias de superfície 111 num substrato off-cut. As setas A, B, \dots, H indicam as direções dos feixes. O é a origem do espaço recíproco e as linha tracejadas saindo de O são os vetores recíprocos $\bar{1}11$, $1\bar{1}1$, $\bar{1}\bar{1}1$ e 111 .

$\phi_A, \phi_B, \dots, \phi_H$ indicam as posições nas quais os feixes secundários A, B, \dots, H são gerados. Por exemplo, em ϕ_A os planos $\bar{1}11$ difratam e geram o feixe secundário A . Como pode ser visto nessa figura, os feixes A, B, C e D estão saindo do substrato, enquanto que os outros feixes E, F, G e H estão penetrando nele, onde são absorvidos. Portanto, unicamente os feixes A, B, C e D podem cruzar a interface camada/substrato, quando uma camada está presente, e dar origem às reflexões híbridas SL.

Devido ao corte do substrato na direção $[110]$, a simetria das reflexões híbridas é mantida apenas em torno do espelho em $\phi=180^\circ$, nas posições ϕ_A e ϕ_D . A medida dos picos SL e LL em ambos os lados desse espelho, permite o ajuste da exata posição do espelho de simetria, e a determinação do correto ângulo de incidência ω , com o qual a RS foi realizada. A possibilidade de determinar ω a partir da RS é importante, uma vez que a grande largura mosaico da camada ($\sim 200''$), e a ocorrência da inclinação, tornam difícil de saber antes de fazer a RS da camada, o valor preciso de ω no qual a amostra está posicionada.

O alinhamento da amostra consiste em colocar a direção $[001]$ do substrato, paralela ao eixo de rotação do goniostato (eixo ϕ). Para isso, a reflexão 004 do substrato de Si é usada. Estando a amostra alinhada, o parâmetro de rede perpendicular a_\perp , requerido pelo programa de simulação, é obtido através da medida da reflexão 004 da camada com o método

de Bond. No goniômetro usado nessas medidas, a resolução angular em ω , de $0,0025^\circ$, limita a precisão em α_\perp a $0,00037\text{\AA}$. A medida da reflexão 004, também é útil para analisar a inclinação entre os planos 001 do substrato e da camada^{29,30}. Aqui, unicamente a projeção φ' da inclinação na zona $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ foi medida. Estando a direção $[110]$ no plano de incidência, e considerando as separações angulares máxima, $\Delta\omega_A$, e mínima, $\Delta\omega_B$, entre as contribuições 004 da camada e do substrato, φ' é igual à $(\Delta\omega_A - \Delta\omega_B)/2$, como ilustrado na Fig. 12.

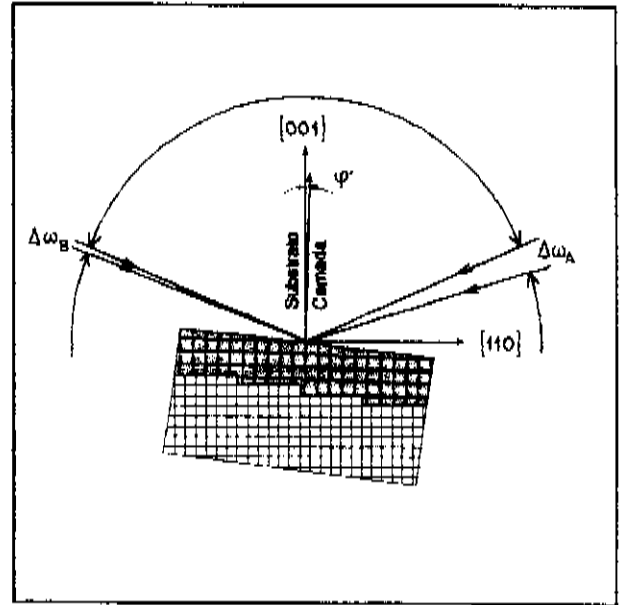


Fig. 12. Influência do inclinação na separação angular entre reflexões 004 da camada e do substrato na varredura ω .

Devido à presença da inclinação, o alinhamento simultâneo das redes da camada e do substrato não é possível. A Fig. 13 mostra os cones de Bragg das reflexões primárias do substrato e da camada com um inclinação na mesma direção $[110]$ do corte, implicando em que, $\Delta\psi=0$ e $\varphi'=\varphi$. Na região angular em torno de $\phi=180^\circ$, além da presença dos picos SL em ambos os lados do espelho, o alinhamento entre estes cones é mantido, e as reflexões secundárias que aí ocorrem, $1\bar{1}1$ e $\bar{1}11$, satisfazem a condição $h+k=0$. De acordo com a Eq. 11, isto minimiza o efeito da inclinação nas posições dos picos LL. Assim, na RS da camada feita nesta região, o valor esperado do ângulo de incidência é $\omega = \theta_{002}^L + \varphi'$ onde θ_{002}^L é o ângulo de Bragg da reflexão primária da camada, calculado com α_\perp determinado pelo método de Bond.

A Fig. 14 mostra as RS para a reflexão primária 002 da camada na região do espelho de 180° , para amostras de GaAs/Si com camadas de diferentes espessuras (Tabela I). Em cada caso, a varredura simulada com os parâmetros já refinados, está comparada com a varredura experimental

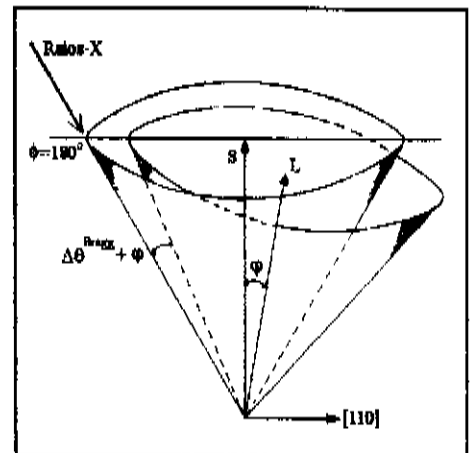


Fig. 13. Representação da desorientação entre os cones de Bragg da reflexão primária da camada e do substrato devido a ocorrência da inclinação.

correspondente, e os dois intervalos mostrados, em torno das posições ϕ_A e ϕ_D onde os picos LL e SL aparecem, foram obtidos numa única varredura ininterrupta. Passos de 10" com tempo fixo de contagem de 20 segundos foram usados nos picos SL enquanto que, para os picos LL, passos de 20" com o mesmo tempo fixo de contagem foram usados. Os valores das intensidades de pico Q_{LL} , Q_{SL} e Q_P em P_{LL} e P_{SL} são obtidos, como já dito, das RS experimentais.

As RS, na Fig. 14 permitem determinar as posições dos espelhos de 180° para as redes do substrato

$$\phi_{SL}^{180} = (\phi_{SL}^E + \phi_{SL}^D) / 2$$

e da camada

$$\phi_{LL}^{180} = (\phi_{LL}^E + \phi_{LL}^D) / 2.$$

Essas posições geralmente não coincidem, e a pequena diferença medida entre elas, mostradas na Tabela I como σ , pode ser atribuída a: i) rotação dos domínios da camada em torno da direção de crescimento como considerado na Eq. 8 e/ou ii) rotação azimutal da direção da inclinação, isto é, $\Delta\psi \neq 0$. A Fig. 15 é uma análise do comportamento da diferença mencionada acima, em função do desvio angular $\Delta\psi$

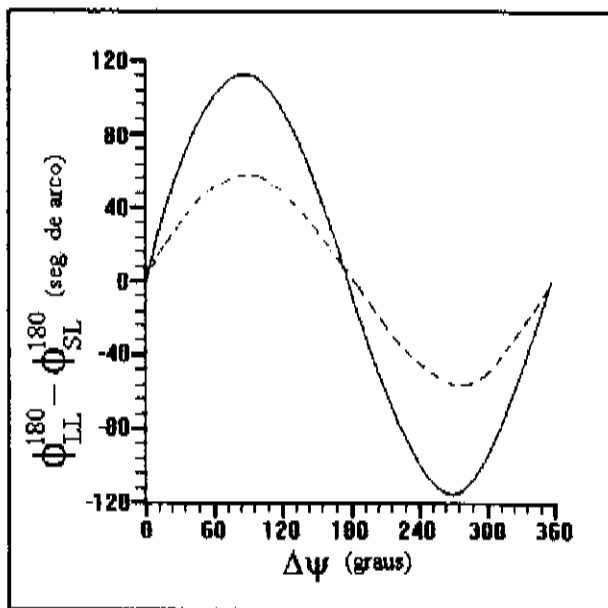


Fig. 15. Rotação relativa entre os espelhos de simetria da camada e do substrato em função da rotação azimutal $\Delta\psi$ da direção da inclinação. A direção [001] do substrato foi colocada paralela ao eixo da rotação ϕ . As linhas sólida e tracejada, representando amostras com diferentes magnitudes de inclinação, correspondem a $\phi=200^\circ$ e $\phi=100^\circ$, respectivamente.

entre as direções da inclinação e do corte do substrato. Apesar dos efeitos i) e ii) serem a princípio independentes um do outro, e ambos poderem ocorrer ao mesmo tempo, somente o primeiro deles, a rotação σ dos domínios (item 1.3), foi levado em conta nas simulações. Isso porque, dos resultados para o conjunto de amostras analisadas, mostrados na Tabela I, não foi possível encontrar uma relação entre a magnitude ϕ' da inclinação e a diferença σ entre as posições ϕ_{SL}^{180} e ϕ_{LL}^{180} dos espelhos de simetria. Os valores de σ encontrados, embora pequenos, precisaram ser considerados nas simulações a fim de ajustá-las com os picos experimentais LL e SL em ambos os lados do espelho.

Como a área iluminada pelo feixe incidente na superfície da amostra é pequena, da ordem de $\pi \times 0,68 \times 0,19 = 0,41 \text{ mm}^2$, cada região da amostra pode apresentar um valor específico

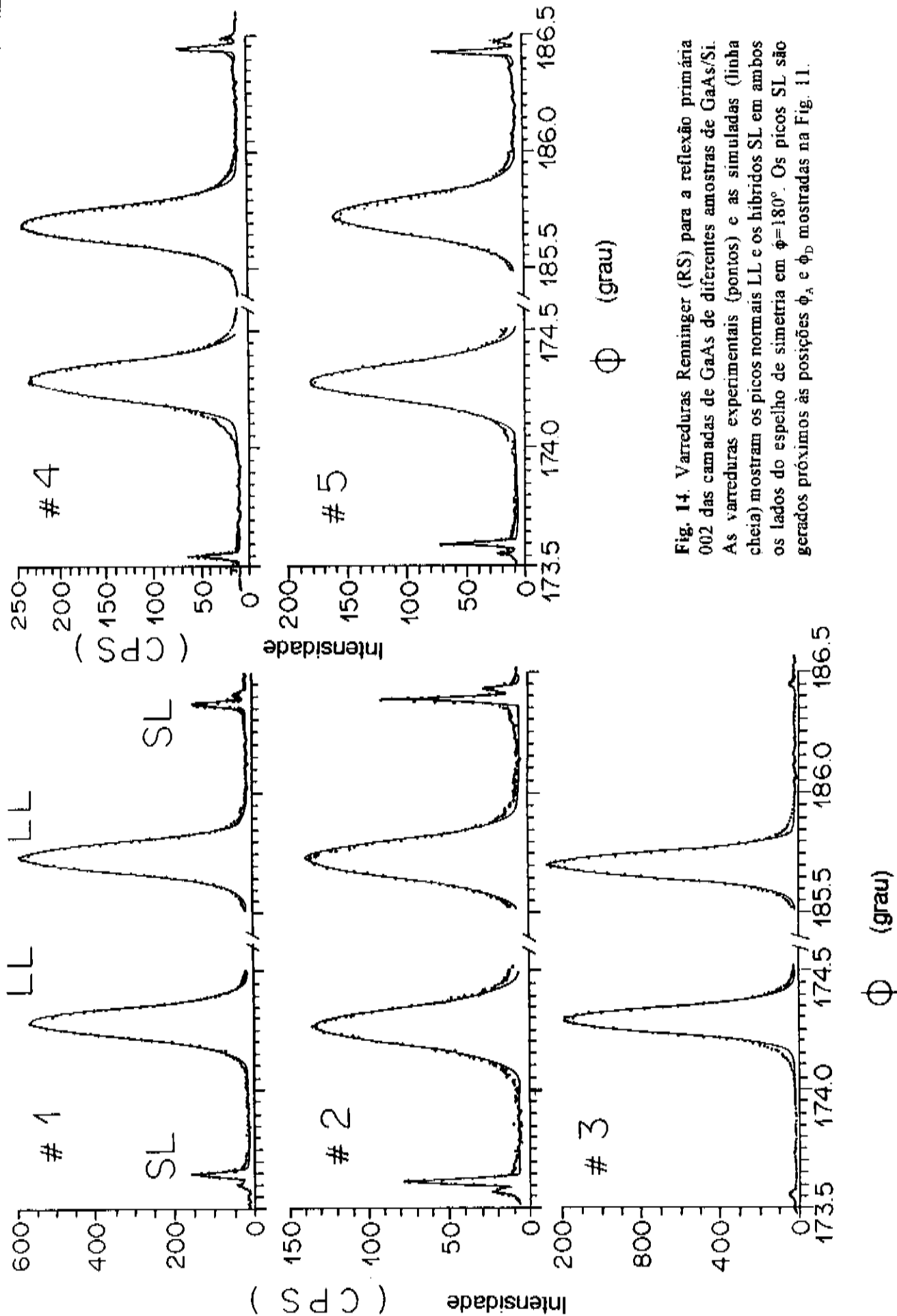


Fig. 14. Varreduras Renninger (RS) para a reflexão primária 002 das camadas de GaAs de diferentes amostras de GaAs/Si. As varreduras experimentais (pontos) e as simuladas (linha cheia) mostram os picos normais LL e os híbridos SL em ambos os lados do espelho de simetria em $\phi=180^\circ$. Os picos SL são gerados próximos às posições ϕ_A e ϕ_D mostradas na Fig. 11.

de σ . Portanto, é muito importante manter a mesma área iluminada durante a RS, o que se obtém através de um bom alinhamento do feixe incidente com o centro do goniostato. Além disso, a translação da amostra deve ser ajustada, de modo que sua superfície também coincida com o centro do goniostato.

Na Fig. 14, também pode ser observado uma ligeira diferença entre os ombros dos picos simulado e experimental. A provável explicação para isto é que, a desorientação de blocos mosaicos foi a única imperfeição considerada neste desenvolvimento. Defeitos pontuais, efeito Compton e vibrações térmicas geram um espalhamento difuso de baixa intensidade que alargam as bases dos picos¹. O refinamento dos parâmetros de ajuste da curva simulada, é gerenciado por um fator de confiança R ("reliability factor") definido aqui como:

$$R = 100 \frac{\sum I_{Exp} |I_{Calc} - I_{Exp}|}{\sum I_{Exp}^2}$$

onde as somatórias são sobre todos os pontos I_{Exp} , definindo o perfil da varredura experimental. I_{Calc} são pontos da curva simulada, levando em conta a presença da radiação $K\alpha_2$ no feixe incidente. Picos SL com esta radiação dão contribuições fracas, mas são visíveis nas varreduras mostradas. Valores típicos de R são da ordem de 6,0 para as RS na Fig. 14.

Os dados de entrada para o programa de simulação são os seguintes: *i*) divergência do feixe incidente, *ii*) comprimento de onda das linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, *iii*) parâmetros da célula unitária do substrato, *iv*) índices de Miller das reflexões primária e secundária, *v*) a_{\perp} determinado pelo método de Bond, *vi*) ângulos da inclinação ϕ , medido da 004, e da direção de crescimento ($\theta_n=4^\circ$ e $\phi_n=45^\circ$), *vii*) índice de refração³⁵ da camada e do substrato, *viii*) valores iniciais para as larguras mosaico do substrato e da camada, *ix*) valores iniciais para o ângulo de incidência $\omega=\theta_{002}^L$, e finalmente *x*) valores iniciais para $a_{\parallel} = a_{GaAs}$.

O refinamento desses parâmetros, para um bom ajuste das curvas, deve ser feito na seguinte ordem: com os picos SL, determinar a largura mosaico η_s do substrato, a posição ϕ_{SL}^{180} do espelho de 180° do substrato (correção do zero instrumental) e o ângulo de incidência ω . Do mesmo modo, com o pico LL, determinar a largura mosaico η_L da camada, a posição ϕ_{LL}^{180} do espelho de 180° da camada (correção pela rotação σ) e o parâmetro de rede a_{\parallel} da camada. Os valores das variáveis de ajuste, obtidas por esse processo de refinamento, para as cinco amostras diferentes de GaAs/Si estão mostrados na Tabela I. Na tabela, a_{\parallel}^F designa o valor do parâmetro paralelo fornecido pelo refinamento, enquanto que, a_{\parallel}^R designa o calculado

analiticamente através da Eq. 15, e α_{\parallel}^{115} e α_{\parallel}^{224} , os obtidos pelo método da reflexão assimétrica com duplo cristal, como descrito no apêndice B. Deve ser mencionado que, repetidas RS feitas com o feixe incidindo numa mesma área na superfície da amostra, isto é sem transladá-la, fornecem resultados que estão sempre dentro dos limites dos erros mostrados acima de cada coluna na tabela.

O desvio na direção do feixe secundário, devido à variação do índice de refração na interface camada/substrato, não modifica posição do pico SL. Isso, porque a grande largura mosaico da camada, em relação àquela do substrato, torna desprezível o desvio sofrido pelo feixe secundário. Por outro lado, espera-se que os picos híbridos LS, também mostrados na Fig. 3, embora mais fracos e largos, tenham mais sensibilidade a este desvio, uma vez que a razão entre as larguras mosaicos das reflexões secundária e de acoplamento, é o inverso daquela no caso do pico SL. Se o perfil do pico LS é calculado por uma expressão análoga àquela na Eq. 2, a mudança na sua posição ϕ devida à correção pelo índice de refração é da ordem de 100" em amostras com substrato simétrico, e de 16" em amostras com o mesmo corte daquelas usadas neste trabalho. Os valores usados para δ_{02} e δ_{21} foram $\delta_{G_{BA0}}=1,5 \times 10^{-5}$ e $\delta_{S1}=0,75 \times 10^{-5}$, respectivamente³⁵.

1.9 - CONCLUSÕES

Uma nova técnica de caracterização de estruturas heteroepitaxiais é apresentada aqui. Um programa de simulação do perfil de picos de DM de casos de três feixes para cristais mosaicos é desenvolvido. Através da simulação dos picos normais e híbridos, é feito um ajuste de curva entre as RS experimental e simulada. Desse ajuste são determinados, as larguras mosaicos do substrato e da camada, o exato ângulo de incidência ω para o qual a RS da camada foi obtida, a rotação σ do espelho de simetria da camada em relação ao do substrato, e o parâmetro de rede a_{\parallel} . Além disso, efeitos da presença simultânea das radiações características, $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, da divergência do feixe incidente e da presença da inclinação entre as redes foram considerados e analisados com este programa.

A largura mosaico da camada medida com esta técnica, é relacionada com a perfeição cristalina na direção [111], e por isso, contém informação sobre a perfeição cristalina na direção de crescimento [001], assim como, sobre a perfeição numa direção paralela à superfície da camada, [110], [$\bar{1}\bar{1}0$], [$\bar{1}10$] ou [$\bar{1}\bar{1}0$]. A diferença na perfeição cristalina nessas duas direções, está sendo investigada em amostras de InP/GaAs (001).

Dos valores medidos da inclinação relativa e da rotação σ pode-se notar que, nas amostras analisadas eles não são correlacionados, o que seria esperado no caso da separação entre os espelhos ser uma consequência da rotação azimutal na direção da inclinação. Em outras palavras, de acordo com a Fig. 15, se a rotação azimutal ocorrerse ($\Delta\psi \neq 0$) a separação entre os espelhos deveria ser maior nas amostras com ângulo de inclinação maior, mas isto não ocorre. Por este motivo, a separação dos espelhos foi atribuída a uma rotação média dos domínios cristalinos na camada, que estão dentro da área iluminada pela divergência do feixe incidente. A única conclusão possível em relação à inclinação, é que ela deve estar relacionada com a temperatura de crescimento da camada, pois as amostras #1 e #2, com as temperaturas de crescimento mais altas, apresentam os valores do ângulo de inclinação relativa φ' , maiores. Se amostras com direções de corte do substrato diferentes daquela das amostras analisadas aqui estivessem disponíveis, a influência da direção do corte sobre a rotação azimutal da inclinação teria também sido investigada.

Com relação ao parâmetro a_{\perp} medido pelo método de Bond, o valor médio dele sobre a
s
cinco amostras é $5,64347\text{Å}$, com um desvio padrão de $0,00036\text{Å}$, praticamente igual ao erro instrumental atribuído para cada valor medido. Então, dentro da precisão da medida,

($\pm 0,00037\text{\AA}$), não se pode dizer que estas amostras têm parâmetros perpendiculares significativamente diferentes. Por outro lado, com relação ao parâmetro paralelo medido pelo ajuste de curvas, o desvio padrão do valor médio de a_{\parallel}^x sobre as cinco amostras, é pelo menos sete vezes maior do que o erro atribuído ao valor dele em cada amostra. Durante os experimentos foi observado que, fazendo várias RS com o feixe incidindo na mesma área na superfície da amostra, os valores obtidos estavam sempre dentro do erro estimado. Por outro lado, RS tomadas de áreas diferentes na superfície da mesma amostra, apresentaram valores com diferenças acima da precisão com a qual eles eram determinados. Este tipo de comportamento também foi observado para a separação angular σ entre os espelhos, como já mencionado. Destas duas observações, pode-se concluir que: tendo cada região na superfície da amostra um valor específico de σ , se o feixe não incide exatamente no centro de giro da amostra, os picos LL em cada lado do espelho serão de regiões com diferentes σ . Conseqüentemente, todos os valores de a_{\parallel} determinados nestas condições, estarão comprometidos. Isto faz do alinhamento um ponto crítico na utilização desta técnica no sistema GaAs/Si, e em qualquer outro que apresente este tipo de rotação de domínios na camada.

Embora neste trabalho apenas o sistema GaAs/Si, tenha sido analisado, a aplicação do método em outros sistemas heteroepitaxiais deve ser testado em cada caso.

OBS: Os pontos principais apresentados nesta Parte I, se encontram publicados em *Journal of Applied Physics*, Vol. 73, No. 9, pp. 4218, 1993.

PARTE II

II.1 - INTRODUÇÃO

Nos sistemas heteroepitaxiais com grande discordância de rede, $(\Delta a/a)_\perp > 10^{-3}$, a formação de deslocações interfaciais desempenham um papel importante na qualidade desses sistemas. A espessura crítica para o crescimento pseudo morfológico da camada, $(\Delta a/a)_\parallel = 0$, nesses casos é de apenas algumas monocamadas. Significando que, o início da formação de todas as deslocações deve acontecer logo após o crescimento de poucas monocamadas, e a quantidade de deslocações certamente influencia o mecanismo de crescimento da rede cristalina da camada³⁶. O crescimento a temperaturas altas favorece a formação de deslocações, permitindo a relaxação das tensões criadas pela discordância de rede. Mas, o início do crescimento a alta temperatura dá origem à formação de ilhas, implicando numa superfície de crescimento rugosa³⁷. Portanto, em sistemas com grande discordância de rede, o processo de crescimento em duas etapas é normalmente utilizado³⁸, isso é, inicia-se o crescimento de uma pré-camada ("*buffer layer*") a baixa temperatura, seguido pelo crescimento da camada a alta temperatura. A formação de deslocações como uma função das condições de crescimento, tem sido estudada pela medida da tensão residual presente na heteroestrutura, feita através da medida da curvatura do substrato^{36,27}. Foi observado que, a temperatura de crescimento da pré-camada e o tratamento térmico dado a ela antes do crescimento da camada, afetam fortemente o valor da tensão residual.

Técnicas de difração de raios-X, como a varredura ω com duplo cristal, usando reflexões simétricas e assimétricas, são utilizadas na caracterização das discordâncias paralela e perpendicular. Sendo elas conhecidas, as heteroestruturas podem ser caracterizadas quanto à densidade ρ de deslocações interfaciais na camada, e quanto à tensão residual presente^{27,30}. Como o raio de curvatura da amostra depende destas discordâncias³⁹, a medida dele juntamente com a medida da discordância perpendicular, permite estimar a discordância paralela, naquelas heteroestruturas em que ela não pode ser diretamente medida, como no caso de uma fina pré-camada, geralmente entre 25nm e 100nm.

Na Parte I, o método de caracterização proposto, foi aplicado em amostras com camadas de espessura entre 600nm e 2800nm. Contudo, a fraca intensidade dos picos LL naquele método, não permite a caracterização de amostras contendo unicamente uma pré-camada com 50nm de espessura. Por outro lado, foi observado experimentalmente²⁴ que o pico híbrido LS (também mostrado na Fig. 3) tem intensidade mensurável na RS do substrato, mesmo quando só uma pré-camada de 50nm está presente. Estes picos LS, não foram utilizados na caracterização porque sua posição e perfil não puderam ser satisfatoriamente reproduzidos pela função

$$P_{LS}^P(\omega, \phi) = (Q_{LS} - Q_P) \exp\left(-\frac{(\Delta\theta_{02}^L)^2}{2\eta_L^2}\right) \exp\left(-\frac{(\Delta\theta_{21}^S)^2}{2\eta_S^2}\right) + Q_P, \quad (17)$$

a qual expressa, no caso da reflexão híbrida LS, a mesma teoria de DM usada neste trabalho para cálculo dos perfis P_{LL} e P_{SL} .

Nesta parte do trabalho, faz-se uma correção na teoria de DM para cristais mosaicos, de forma a levar em conta, os pequenos desvios angulares entre as direções dos feixes secundários, espalhados por blocos mosaicos ligeiramente desorientados. Esta correção é incluída no programa de simulação usado na Parte I, e com isso, a posição e o perfil de picos LS no sistema GaAs/Si também são reproduzidos. A densidade de deslocamentos é determinada a partir dos valores do parâmetro paralelo, medidos das simulações do pico LS na RS do substrato. Ela foi analisada em duas amostras de GaAs/Si; uma com apenas uma fina pré-camada de 50nm (amostra 1), e a outra, com uma camada de 1200nm crescida por VCE sobre a pré-camada (amostra 2). O grau de coesão nas interfaces camada/pré-camada e pré-camada/substrato, foi investigado aplicando-se na amostra 2 um momento de curvatura externo, no sentido de compensar a tensão gerada pelo crescimento da camada. A absorção envolvida na propagação do feixe secundário de superfície, é também analisada como uma função do ângulo rasante ξ , com o qual o feixe secundário cruza a interface. Torna-se importante notar, que esse ângulo seleciona de um modo inédito, as contribuições geradas em diferentes profundidades dentro da camada.

II. 2 - CRISTAL MOSAICO

Dentro de cada bloco que compõe o cristal mosaico ideal⁴², se planos com o mesmo índice de Miller são considerados, suas normais nos vários blocos estarão distribuídas em torno da direção mais provável, que é a direção média, denotada pelo vetor \mathbf{H} da rede recíproca perfeita. Neste trabalho, uma distribuição espacial das desorientações dos blocos mosaicos será usada para descrever um cristal mosaico. Sendo ela uma distribuição gaussiana com simetria azimutal em torno de \mathbf{H} , a fração do número total N_0 , de blocos com o vetor recíproco \mathbf{H}' orientado dentro do ângulo sólido $d\Omega = \sin\Delta \, d\Delta \, d\xi$, é dada por

$$\frac{dN(\Delta)}{N_0} = K^{-1} e^{-\frac{\Delta^2}{2\eta^2}} d\Omega$$

onde Δ é a desorientação de \mathbf{H}' com relação ao vetor \mathbf{H} , como mostrado na Fig. 16. η é o desvio padrão da distribuição, i.e., a largura mosaico do cristal. A constante K é tal que

$$\int \frac{dN}{N_0} = K^{-1} \int_0^{2\pi} d\xi \int_0^\pi e^{-\frac{\Delta^2}{2\eta^2}} \sin\Delta d\Delta = 1 \quad .$$

Na solução dessa integral, utiliza-se $\sin\Delta \approx \Delta$, cuja aproximação é válida para todos os cristais mosaicos, pois neles é sempre verdade que $\eta \ll 1$ radiano. Da solução encontrada para a integral obtém-se que $K = 2\pi\eta^2$, e daí

$$\frac{dN(\Delta)}{N_0} = \frac{1}{2\pi\eta^2} e^{-\frac{\Delta^2}{2\eta^2}} d\Omega \quad . \quad (18)$$

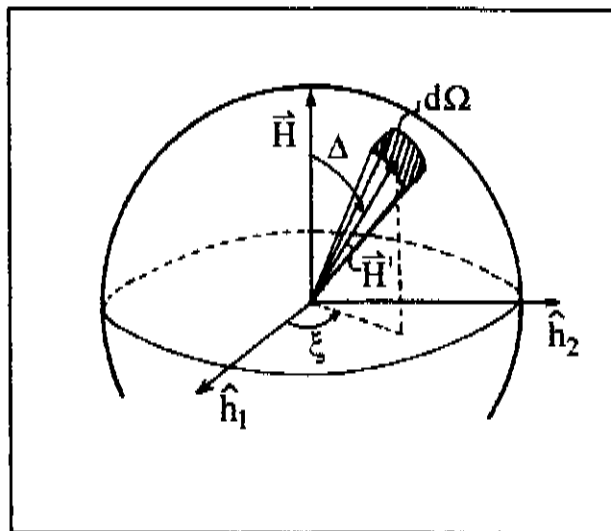


Fig. 16: Desorientação relativa entre \mathbf{H}' e \mathbf{H} em função de Δ e ξ .

II.3 - DIFRAÇÃO SIMPLES EM CRISTAIS MOSAICOS

Na difração simples por um cristal mosaico, tomando como exemplo a varredura ω de uma reflexão qualquer com vetor recíproco \mathbf{H} , a intensidade total, espalhada na direção do detetor com o cristal fixo num ω qualquer, é expressada⁴² por $I_H(\omega) = I_0 V Q_H W(\Delta\theta)$, onde Q_H é a função cristalográfica conhecida como refletividade integrada por unidade de volume de um cristal pequeno, ou seja, um bloco mosaico neste caso. $\Delta\theta = \omega - \theta^B$ é o desvio angular da condição de Bragg, e especifica a posição do feixe incidente em relação a \mathbf{H} . $W(\Delta\theta)$ é a função distribuição, tal que, a fração de blocos orientados no intervalo $\Delta\theta$ e $\Delta\theta + d\Delta\theta$, contribuindo para o espalhamento dentro do volume difratante V , é $\varepsilon = W(\Delta\theta) d\Delta\theta$.

No caso específico de um cristal com a mesma distribuição da Eq. 18, $W(\Delta\theta)$ é representada pela já bem conhecida função

$$W(\omega - \theta_B) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \eta} e^{-\frac{(\omega - \theta_B)^2}{2\eta^2}}, \quad (19)$$

estabelecida empiricamente a partir das medidas de intensidade $I_H(\omega)$ do feixe espalhado em função do ângulo de incidência ω . Contudo, desde que não foi encontrada na literatura, a dedução analítica dessa função a partir da Eq. 18, ela é feita a seguir, detalhadamente, de maneira a ilustrar claramente a aproximação que tem sido utilizada na teoria de DM para cristais mosaicos^{8,15,16,28}. A partir de um desenvolvimento análogo ao usado na dedução, mostrar-se-á como é possível remover a aproximação citada.

Quando um feixe de raios-X, monocromático e de baixa divergência, incide sobre a distribuição de blocos mosaicos, fazendo um ângulo $\pi/2 - \omega$ com o vetor \mathbf{H} , as reflexões Bragg ocorrem para todos os blocos mosaicos, nos quais \mathbf{H}' está orientado dentro do anel formado pela intersecção da esfera de Ewald com a esfera de raio $|\mathbf{H}|$. Este anel é representado na Fig. 17. O número de blocos orientados dentro do anel, contribuindo para a intensidade refletida I_H , é determinado pela distribuição espacial de blocos específica para cada cristal. A largura

$d\Delta\theta$ do anel, está associada com a colimação do feixe incidente, e com a dispersão do comprimento de onda. Assume-se que ela é muito maior do que a largura intrínseca da curva de reflexão de um bloco mosaico²⁸, mas muito menor do que a largura da distribuição mosaico. Deseja-se calcular aqui, a fração de blocos difratantes em função de ω e a variação da direção do feixe refletido devido à desorientação de \mathbf{H}' .

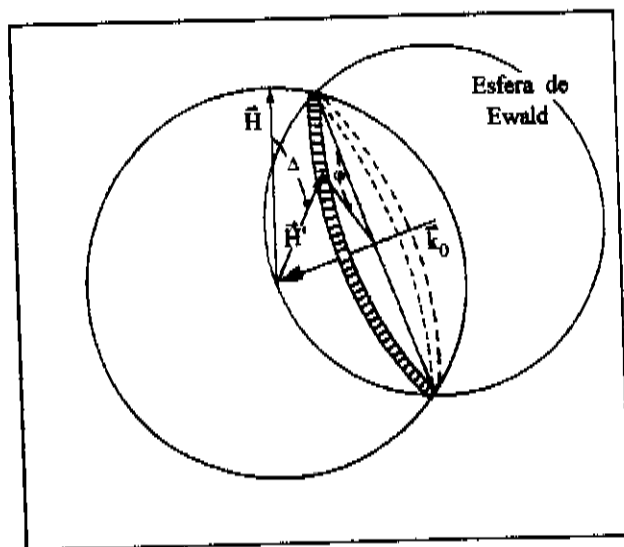


Fig. 17: O ângulo φ descreve as posições de \mathbf{H}' sobre o anel de intersecção no espaço recíproco.

Os dois sistemas de coordenadas ilustrados na Fig. 18, são utilizados neste

cálculo. O primeiro, aquele fixo à origem da rede recíproca, cujos versores ortonormais são $\hat{\mathbf{h}}_1$, $\hat{\mathbf{h}}_2$ e $\hat{\mathbf{h}}_3$, tem o versor $\hat{\mathbf{h}}_3$ paralelo ao vetor de difração \mathbf{H} e, no qual, a posição do vetor de onda incidente é $\mathbf{k}_0 = -\lambda^{-1} (\cos\omega \cos\phi \hat{\mathbf{h}}_1 - \cos\omega \sin\phi \hat{\mathbf{h}}_2 + \sin\omega \hat{\mathbf{h}}_3)$. Simplificadamente, usando a convenção de Einstein para somatórias, o vetor de onda fica $\mathbf{k}_0 = -\lambda^{-1} k^\alpha \hat{\mathbf{h}}_\alpha$. As coordenadas h^α de

$$\mathbf{H}' = |\mathbf{H}| (\sin\Delta \cos\xi \hat{\mathbf{h}}_1 + \sin\Delta \sin\xi \hat{\mathbf{h}}_2 + \cos\Delta \hat{\mathbf{h}}_3) = |\mathbf{H}| h^\alpha \hat{\mathbf{h}}_\alpha$$

descrevem a desorientação de \mathbf{H}' em relação à \mathbf{H} através dos ângulos Δ e ξ . No segundo sistema, representado pelos versores $\hat{\mathbf{g}}_\alpha$, o versor $\hat{\mathbf{g}}_3$ é antiparalelo à direção do feixe incidente, isto é, $\hat{\mathbf{g}}_3 = -\lambda \mathbf{k}_0$. As coordenadas g^α de

$$\mathbf{H}' = |\mathbf{H}| (\cos\theta^B \cos\varphi \hat{\mathbf{g}}_1 + \cos\theta^B \sin\varphi \hat{\mathbf{g}}_2 + \sin\theta^B \hat{\mathbf{g}}_3) = |\mathbf{H}| g^\alpha \hat{\mathbf{g}}_\alpha,$$

por sua vez, descrevem em função de φ , as posições possíveis de \mathbf{H}' sobre o anel de intersecção. Os versores destes sistemas são relacionados através da matriz de rotação \mathbf{A} , tal que $\hat{\mathbf{h}}_\alpha = A_{\alpha\beta} \hat{\mathbf{g}}_\beta$, onde $A_{\alpha\beta}$ é o elemento da matriz \mathbf{A} na linha α e na coluna β . Ela é obtida a

partir do produto das matrizes de rotação elementares R_Y e R_Z (pag. 12), sendo sua transposta escrita como: $A^{transp} = R_Z(\pi) R_Y(\pi/2-\omega) R_Z(\phi)$. Então, a transformação entre as coordenadas de H' em ambos os sistemas, é expressa por

$$\begin{pmatrix} \text{sen}\Delta \text{cos}\xi \\ \text{sen}\Delta \text{sen}\xi \\ \text{cos}\Delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\text{sen}\omega \text{cos}\phi & -\text{sen}\phi & \text{cos}\omega \text{cos}\phi \\ \text{sen}\omega \text{sen}\phi & -\text{cos}\phi & -\text{cos}\omega \text{sen}\phi \\ \text{cos}\omega & 0 & \text{sen}\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{cos}\theta_B \text{cos}\phi \\ \text{cos}\theta_B \text{sen}\phi \\ \text{sen}\theta_B \end{pmatrix} \quad (20)$$

e daí, em função do ângulo ϕ , a direção do feixe refletido $k(\phi) = H'(\phi) + k_0$, fica conhecida também no sistema \hat{h} . A difração por amostras policristalinas pode ser usada como um exemplo para ilustrar o que este ângulo ϕ significa. Na difração por policristais, onde os cristalitos têm orientações aleatórias no espaço, as direções dos feixes por eles difratados formam o cone de difração observado, e são descritas por $k(\phi)$ com ϕ variando de 0 até 2π . A intensidade de cada feixe sobre o cone é a mesma para qualquer valor de ϕ .

No caso da difração por um cristal mosaico, com distribuição de blocos igual àquela da Eq. 18, a intensidade do feixe refletido depende do ângulo Δ entre H' e H . A dependência de Δ com os ângulos ω e ϕ é obtida da transformação de coordenadas acima, como sendo

$$\text{cos}\Delta = \text{cos}\omega \text{cos}\theta^B \text{cos}\phi + \text{sen}\omega \text{sen}\theta^B \quad (21)$$

Para uma posição fixa do feixe incidente, toda a radiação espalhada está, por hipótese, contida dentro do ângulo sólido definido pela abertura do detetor. Então, a fração ϵ de blocos

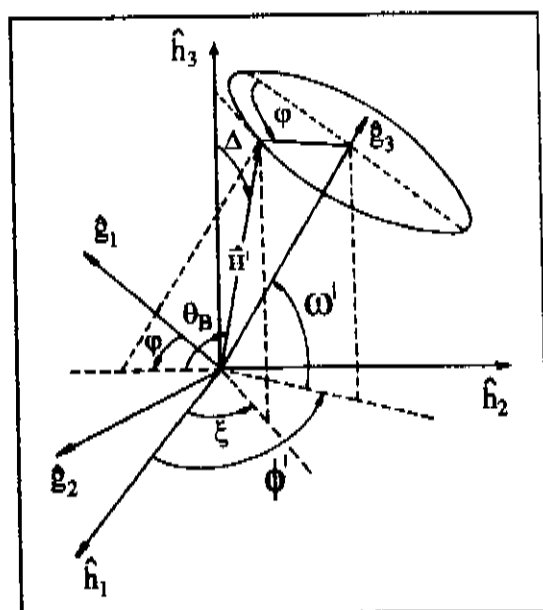


Fig.18: Sistemas de coordenadas ortonormais usadas para descrever H' em relação ao cristal $(\hat{h}_1, \hat{h}_2, \hat{h}_3)$ e em relação ao feixe incidente $(\hat{g}_1, \hat{g}_2, \hat{g}_3)$.

mosaicos contribuindo para o espalhamento é

$$\varepsilon = \int \frac{dN}{N_0} = \frac{1}{2\pi\eta^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\frac{\pi}{2}-\theta^B}^{\frac{\pi}{2}-\theta^B+d\Delta\theta} e^{-\frac{\Delta^2}{2\eta^2}} \text{sen}\Delta d\Delta \quad (22)$$

onde, a integral é feita sobre o anel de intersecção mostrado na Fig. 17. Para o caso de cristais mosaicos, $\eta \gg d\Delta\theta$, e considerando isto na integral acima,

$$\varepsilon = \left(\frac{\text{cos}\theta^B}{2\pi\eta^2} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{\Delta^2(\varphi)}{2\eta^2}} d\varphi \right) d\Delta\theta = W(\Delta\theta)d\Delta\theta \quad (23)$$

A solução desta integral, usando a Eq. 21, está feita no apêndice C, de onde se obtém, como esperado, que $W(\Delta\theta)$ é a função distribuição $W(\omega-\theta^B)$ definida na Eq. 19.

A importante conclusão desta demonstração é que, a correta função distribuição, $W(\omega-\theta^B)$, para um cristal mosaico, só é analiticamente deduzida, quando as contribuições de todos os blocos mosaicos em condição de difração, aqueles nos quais o vetor difratante \mathbf{H}' tem sua extremidade sobre o anel de intersecção, é considerada. Esta consideração é feita através da integral em φ na Eq. 23. Conseqüentemente, isto mostra que, para um único feixe incidente \mathbf{k}_0 , a direção do feixe refletido $\mathbf{k}(\varphi) = \mathbf{H}'(\varphi) + \mathbf{k}_0$ depende do ângulo φ .

A dependência da direção do feixe refletido com φ , é o detalhe que se deseja evidenciar com a dedução analítica da função distribuição $W(\omega-\theta^B)$, pois, na teoria de DM usada para explicar as intensidades simultaneamente difratadas por um cristal mosaico^{8,15,16,28}, a direção dos feixes difratados tem sido tomada como única, e dada por $\mathbf{k} = \mathbf{H} + \mathbf{k}_0$. Embora essa aproximação forneça resultados satisfatórios para um único monocristal, na híbrida LS essa aproximação é insuficiente para explicar ambos, a posição e o perfil do pico de DM.

II.4 - DISPERSÃO DO FEIXE SECUNDÁRIO E SUAS IMPLICAÇÕES NA TEORIA CINEMÁTICA DA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

A condição de DM para casos de 3-feixes, expressa neste trabalho pela Eq. 1, permite ver claramente, que o perfil da modulação sofrida na intensidade primária devido a ocorrência da DM, depende basicamente do produto de duas funções distribuições $W(\Delta\theta_{ij})$. No item anterior está demonstrado que $W(\Delta\theta_{ij})$ pode ser representada por uma integral em φ , igual àquela na Eq. 23. Em decorrência disso, a expressão para o cálculo do perfil do pico de DM pode ser reescrito a partir da Eq. 1 como

$$\begin{aligned}
 P_{DM}^P(\mathbf{k}_0) &= (Q_{DM} - Q_P) W(\Delta\theta_{02}) W(\Delta\theta_{21}) + Q_P = \\
 &= (Q_{DM} - Q_P) \left[\frac{\cos\theta_{02}^B}{2\pi\eta_{02}^2} \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta_{02}^2(\varphi)}{2\eta_{02}^2}\right) d\varphi \right] \times \\
 &\quad \times \left[\frac{\cos\theta_{21}^B}{2\pi\eta_{21}^2} \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta_{21}^2(\varphi')}{2\eta_{21}^2}\right) d\varphi' \right] + Q_P \quad .
 \end{aligned} \tag{24}$$

Deve se notar que, os desvios Δ_{02} e Δ_{21} são análogos ao desvio Δ calculado na Eq. 21, e representam as desorientações dos blocos mosaicos envolvidos nas reflexões secundária e de acoplamento, respectivamente. Esta é a expressão para o cálculo do perfil do pico de DM através de um produto de gaussianas.

O tratamento cinemático da DM é feito através da equação de transferência de energia⁸ (ETE), e os desvios angulares $\Delta\theta_{ij}$ da condição de Bragg, para cada reflexão envolvida, são calculados pela Eq. 4, onde a direção do feixe secundário é dada por $\mathbf{k}_2 = \mathbf{H}_{02} + \mathbf{k}_0$. Mas, como demonstrado na dedução analítica da função distribuição $W(\omega - \theta^B)$, esta direção depende da porção do anel de intersecção (Fig. 17) que está gerando o feixe. Se a dependência de \mathbf{k}_2 com o ângulo φ' é levada em conta, o desvio Δ_{21} , que depende da posição relativa entre \mathbf{k}_2 e \mathbf{H}_{21} ,

passa também a depender de φ' , i.e., $\Delta_{21}(\varphi) = \Delta_{21}(\varphi, \varphi')$. Conseqüentemente, isso quebra a independência entre as integrais na expressão acima, de modo que o produto delas se torna uma convolução, i.e., P_{DM}^P se torna P_{DM}^C onde

$$P_{DM}^C(\mathbf{k}_0) = (Q_{DM} - Q_P) \times \quad (25)$$

$$\times \frac{\cos\theta_{02}^B}{2\pi\eta_{02}^2} \frac{\cos\theta_{21}^B}{2\pi\eta_{21}^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta_{02}^2(\varphi)}{2\eta_{02}^2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_{21}^2(\varphi, \varphi')}{2\eta_{21}^2}\right) d\varphi d\varphi' + Q_P .$$

Pelo fato de não existir nenhuma limitação angular na detecção da radiação espalhada pelo caminho de DM, a integração em φ' pode ser substituída por $W(\Delta\theta_{21}(\varphi))$, o que fornece

$$P_{DM}^C(\mathbf{k}_0) = (Q_{DM} - Q_P) \times \quad (26)$$

$$\times \frac{\cos\theta_{02}^B}{(2\pi)^{3/2} \eta_{02}^2 \eta_{21}} \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{\Delta_{02}^2(\varphi)}{2\eta_{02}^2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\theta_{21}^2(\varphi)}{2\eta_{21}^2}\right) d\varphi + Q_P$$

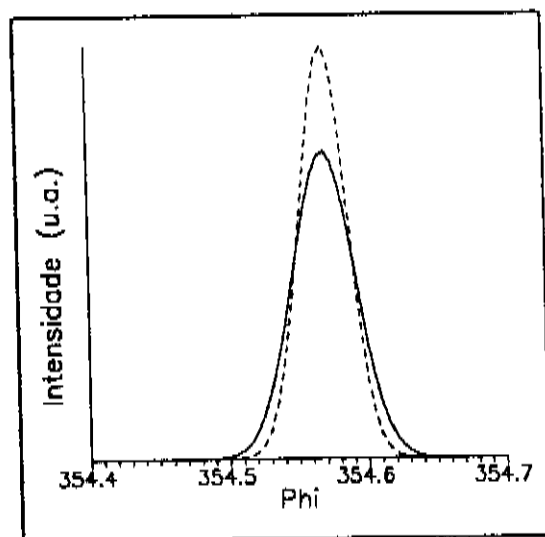
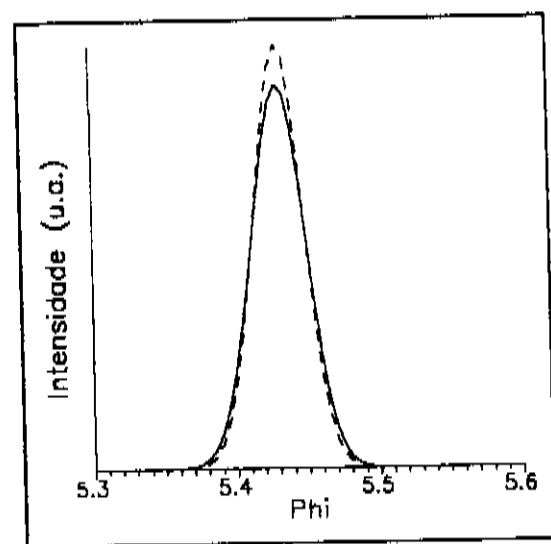
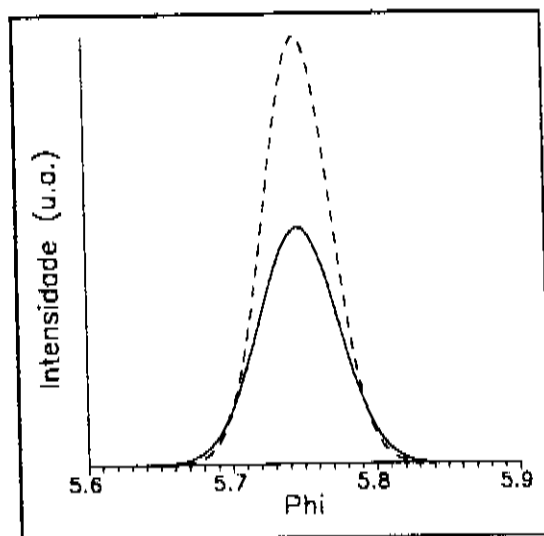
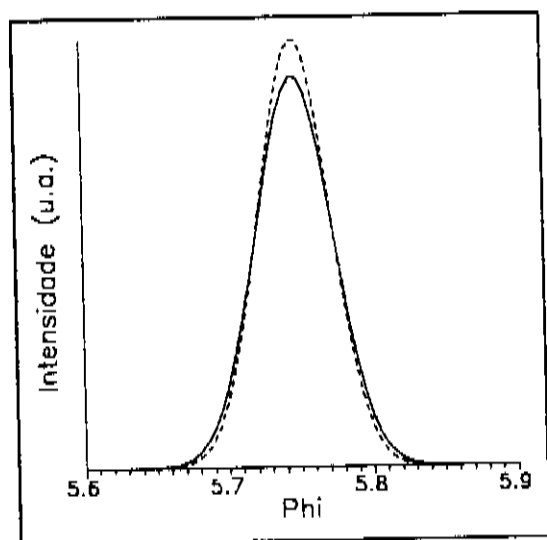
onde

$$\Delta\theta_{21}(\varphi) = \arcsen\left(\frac{-\lambda \mathbf{k}_2(\varphi) \cdot \mathbf{H}_{21}}{|\mathbf{H}_{21}|}\right) - \theta_{21}^B \quad (27)$$

e $\mathbf{k}_2(\varphi) = \mathbf{H}'_{02}(\varphi) + \mathbf{k}_0$. Assim, ao invés de um produto de gaussianas, a condição de DM é agora definida pela convolução de gaussianas, a qual considera não só os desvios na direção do feixe secundário, mas também a dispersão angular deste feixe dentro do cristal.

Daqui em diante, os perfis e as posição de picos de DM serão calculados por um programa de simulação baseado na Eq. 26. A dependência de $\Delta_{02}(\varphi)$ com \mathbf{k}_0 e o produto escalar entre \mathbf{k}_2 e \mathbf{H}_{21} em $\Delta\theta_{21}(\varphi)$, que estão detalhadamente calculados no apêndice D, permitem a solução analítica do perfil P_{DM}^C . A seguir, são feitas comparações entre os perfis P_{DM}^P e P_{DM}^C dos picos de DM.

Linha tracejada (----) e linha cheia (—) representam nas figuras abaixo, as RS calculadas por P_{DM}^P e P_{DM}^C , respectivamente.



As simulações das RS para a reflexão primária 002 de uma amostra de GaAs, no intervalo angular contendo a secundária $1\bar{1}1$, feitas com $\lambda=1,540562\text{\AA}$, e usando $Q_p=0$, são mostradas nas Figs. 19 e 20. Na Fig. 19 foi usada a mesma largura mosaico para a reflexão secundária e de acoplamento. Nela, a pequena redução na intensidade do pico P_{DM}^C , mostra a magnitude do efeito da dispersão do feixe secundário no cristal. Quando η_{02} é maior do que η_{21} , o efeito da dispersão é mais evidente, como pode ser visto na Fig. 20, pois a largura angular da dispersão é maior do que o ângulo de aceitação da reflexão de acoplamento. Uma outra situação, na qual a dispersão do feixe pode ser importante, é apresentada nas Figs. 21 e 22. Elas mostram as RS simuladas para reflexão primária 222 de um monocristal de GaAs(111). Na Fig. 21 as reflexões secundária e de acoplamento são $1\bar{1}1$ e 131 , e na Fig. 22, a sequência de reflexões é invertida, i.e., a reflexão 131 é a secundária enquanto que a $1\bar{1}1$ é a de acoplamento. A simulação destes dois casos gera picos idênticos usando a ETE (apêndice A). Se os casos forem simulados usando a expressão para o perfil P_{DM}^P , também serão obtidos picos idênticos. Porém, quando a dispersão do feixe secundário é considerada (Eq. 26), pode-se ver que os picos nos dois casos são nitidamente diferentes. Esta diferença foi observada em cristais de GaAs e Si, e é atribuída a polarizabilidade das ondas eletromagnéticas dos raios-X⁴⁴. Sendo assim, uma sugestão para o teste da ocorrência da dispersão do feixe secundário, é a utilização da difração de nêutrons.

A ETE considera todas as possíveis seqüências de reflexões que um fóton X pode sofrer em um cristal, pois além da seqüência de reflexões 02-21, os fótons no feixe primário podem ter sofrido seqüências como 02-20-01, 01-12-21, 02-20-01-12-21, ..., etc. Então, para um cálculo exato do efeito da dispersão, uma integral semelhante a do perfil P_{DM}^C , teria de ser feita em cada um dos reespalhamentos, que ocorrem em cada uma das seqüências possíveis, que certamente é impraticável de ser feito. Mesmo sem fazer o cálculo exato, é óbvio das comparações acima, que a dispersão causa uma pequena redução no efeito da DM sobre a intensidade primária.

Embora para uma DM normal, a Eq. 26 seja uma aproximação de primeira ordem deste efeito, ela é exata no caso das reflexões híbridas, onde só a seqüência de reflexões 02-21 existe. Antes do efeito da dispersão ser levado em conta, o perfil do pico híbrido LS era dado por P_{LS}^P (Eq. 17). Entretanto, agora, para levar isso em conta, o perfil será simulado por

$$P_{LS}^C(\omega, \phi) = (Q_{LS} - Q_P) \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{[\Delta_{02}^L(\phi)]^2}{2\eta_L^2}\right) \exp\left(-\frac{[\Delta\theta_{21}^S(\phi)]^2}{2\eta_S^2}\right) d\phi + Q_P \quad (27)$$

A seguir, a posição e o perfil dos picos LS, para o sistema GaAs/Si(001), são investigados.

II.5 - EXPERIMENTAL

O arranjo experimental utilizado para medir os picos LS é exatamente o mesmo que foi apresentado no item I.7. A única diferença é o diâmetro de 1,9mm da fenda circular na saída do colimador, fornecendo agora uma divergência de 5,8 min de arco e iluminando uma área elíptica de $\pi \times 3,80 \times 1,08 = 12,9 \text{mm}^2$ na superfície da amostra.

Nesta parte do trabalho, somente as duas amostras descritas na Fig. 23 foram analisadas. A amostra 1 tem uma pré-camada de GaAs com espessura de 50nm, crescida por VCE (epitaxia química em vácuo)⁴³ sobre um substrato de Si(001), à temperatura de 450°C e velocidade de crescimento de aproximadamente 2,5nm/min.

Após o crescimento, a amostra foi mantida à 700°C por 10 minutos. A amostra 2, tem

uma segunda camada de GaAs com 1200nm, crescida sobre a pré-camada, com velocidade de 20nm/min e temperatura de 681°C. O substrato é assimétrico e o seu plano de corte, nas duas amostras, forma 4° com o plano 001 na zona [11̄0]. A amostra 2 é a amostra #4 da Tabela I (pag. 22).

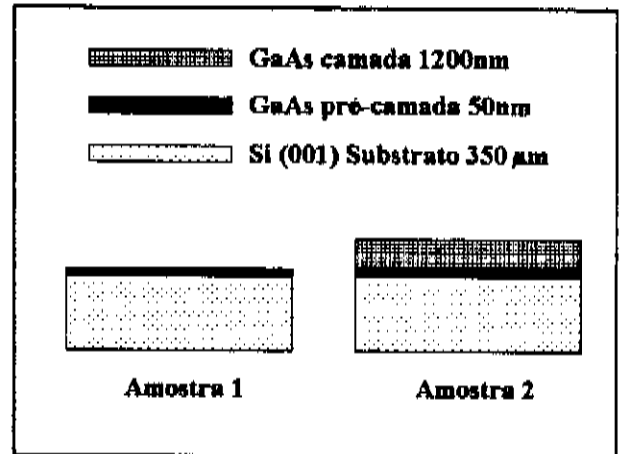


Fig. 23: Descrição das amostras 1 e 2.

II.6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reflexão híbrida LS analisada aqui, é aquela que ocorre na RS da primária 002 do substrato, em torno da posição ϕ_H mostrada na Fig. 11, cuja reflexão secundária é $1\bar{1}1_L$.

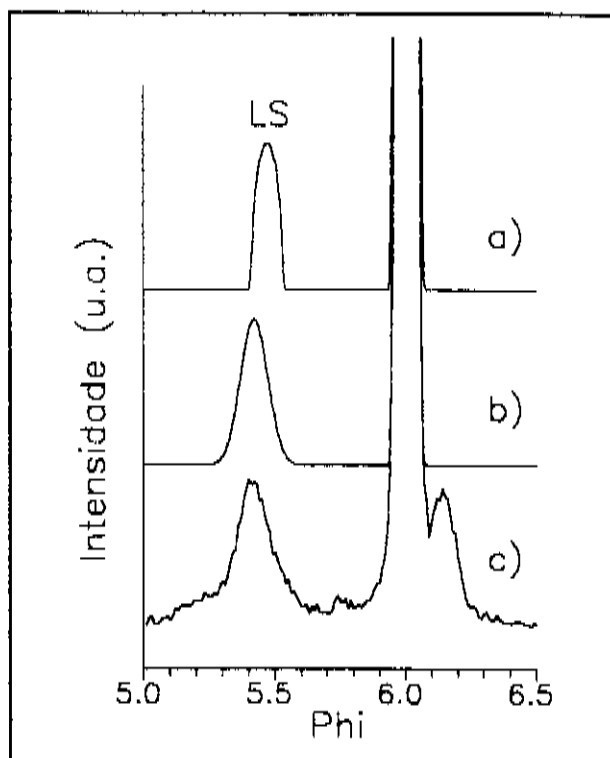


Fig. 24: Picos LS na RS para a primária 002 Si (substrato) simuladas para a amostra 2 como P_{LS}^P em a) e P_{LS}^C em b). O pico experimental é mostrado em c).

A Fig. 24 mostra o mesmo intervalo angular para três RS, nas quais, a contribuição de DM normal da rede do substrato, correspondendo ao caminho SS : $1\bar{1}1_S + \bar{1}11_S$, é o pico mais intenso, cuja posição é usada como uma referência para a posição do pico LS. O pico em seu lado direito, corresponde às contribuições simultaneas dos caminhos $3\bar{5}1_S + 353_S$ e $353_S + 3\bar{5}1_S$. O outro pico, ao lado esquerdo, é a contribuição do caminho híbrido $1\bar{1}1_L + \bar{1}11_S$. A amostra

2 já foi caracterizada na Parte I, e os valores apresentados na Tabela I, foram usados nas simulações das RS nas Figs. 24.a e 24.b. Os valores de Q_{LS} e Q_p foram ajustados iguais aos da RS experimental na Fig. 24.c. A divergência do feixe incidente e as contribuições da linha característica $K\alpha_2$, também são levados em conta nestas duas simulações, exatamente do mesmo modo em cada uma delas. O perfil P_{LS}^p , formulado com a teoria de DM usada para simular os picos normais LL e híbridos SL, não permite que o perfil e a posição do pico LS sejam satisfatoriamente explicados. Como pode ser visto através da comparação entre as Figs. 24.a e 24.c, a diferença entre as posições dos picos LS é da ordem de 200", e devido à divergência do feixe incidente, o perfil simulado apresenta uma forma retangular. Por causa dessas diferenças, foi necessário modificar a teoria para reproduzir o pico observado. Isso foi feito na dedução de P_{LS}^c , ao se considerar os desvios na direção do feixe refletido, devido às desorientações dos blocos mosaicos envolvidos na reflexão secundária. Usando a expressão de P_{LS}^c , no mesmo programa de simulação desenvolvido na Parte I, o pico LS simulado na Fig. 24.b, mostra um acordo bem melhor com o experimental na Fig. 24.c. Outra diferença, entre as simulações mencionadas, ocorre quando as correções pelo índice de refração são consideradas. Enquanto a posição do pico LS simulado por P_{LS}^p é muito sensível a essa correção, o simulado por P_{LS}^c não apresenta nenhuma sensibilidade, o que aparentemente está correto, pois a correção tende a aumentar ainda mais a separação observada, entre as posições dos picos simulados e experimental.

Uma particularidade muito importante, que deve ser notada nas reflexões híbridas LS é a incomum absorção sofrida pelo feixe ao longo do seu caminho dentro da camada. Quando reflexões secundárias de superfície estão envolvidas, o feixe secundário cruza a interface num ângulo pequeno. Em amostras de GaAs/Si com substrato simétrico esse ângulo é 0,6°. A Fig. 25 ilustra a dependência do comprimento $L(x) = (T+x)/\text{sen}\omega + (T-x)/\text{sen}\xi$ do caminho percorrido pelos feixes incidente, secundário e primário dentro da camada, em função da profundidade x na qual o feixe secundário é gerado. O comprimento do caminho do feixe secundário é maior quando ele é gerado na região da superfície ($x=0$), do que quando é gerado na região da interface ($x=T$).

A absorção sofrida pelos feixes, depende do comprimento total do caminho de DM híbrida, e será tratada aqui através da equação

$$A(x/T) = e^{-\mu_L L(x)} = \exp\left[-\mu_L T \left(\frac{1+x/T}{\text{sen}\omega} + \frac{1-x/T}{\text{sen}\xi}\right)\right] \quad (28)$$

onde T é a espessura e μ_L é o coeficiente de absorção linear da camada. O ângulo ξ , no qual o feixe secundário cruza a interface, é calculado da relação $\text{sen}\xi = -\lambda k_2 \cdot \hat{n}$ sendo \hat{n} , o versor normal à superfície de corte do substrato.

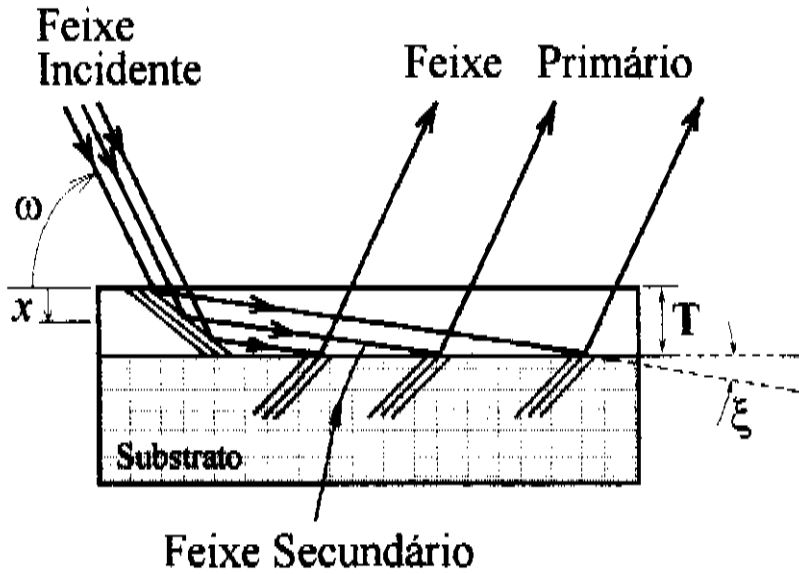


Fig. 25: Comprimento do caminho do feixe secundário dentro da camada em função da profundidade em que ele é gerado.

Em consequência da extrema assimetria do feixe secundário com a superfície, as contribuições importantes para a intensidade do pico LS vêm da região na camada próxima à interface, e decrescem em importância, quando elas vêm de regiões mais externas. Isso significa dizer, que a reflexão LS vê a camada a partir da interface para fora, como observado nos gráficos de $A(x/T)$ versus x/T , mostrados na Fig. 26. Devido ao corte do substrato (4° na direção $[110]$), os feixes espalhados pelas reflexões secundárias $1\bar{1}1_L$, 111_L e $\bar{1}\bar{1}1_L$, próximos das posições ϕ_H , ϕ_E e ϕ_F ou ϕ_G , mostradas na Fig. 11 (pag. 23), cruzam a interface com $\xi=4,4^\circ$ e $\xi=1,8^\circ$, respectivamente. Os perfis da absorção do feixe espalhado por estes caminhos estão mostrados na Fig. 26.

Supondo que o parâmetro paralelo possa variar ao longo da espessura da camada, que será o caso de existir um gradiente da densidade de deslocações, ou da composição química, na direção de crescimento da camada, o perfil do pico LS deve ser afetado por esse gradiente. Afim de analisar a magnitude do efeito do gradiente sobre o perfil do pico, define-se a variável adimensional $u=x/T$ da profundidade dentro da camada, e a função gradiente $G(u)$, para descrever o modo como o parâmetro paralelo varia, desde seu valor a_{\parallel}^{sup} na superfície ($u=0$), até seu valor a_{\parallel}^{int} na interface ($u=1$). Então, em função da profundidade a variação desse parâmetro será representada por

$$a_{\parallel}(u) = (a_{\parallel}^{sup} - a_{\parallel}^{int}) G(u) + a_{\parallel}^{int} \quad (29)$$

Considerando a média na espessura da camada, e o peso da função de transmissão $A(u)$, o perfil do pico LS fica representado por

$$\langle P_{LS} \rangle(\phi) = \frac{\int_0^1 A(u) P_{LS}^C(a_{\parallel}(u), \phi) du}{\int_0^1 A(u) du} \quad (30)$$

Por exemplo, uma possível função gradiente, satisfazendo as condições de contorno $G(u=0)=1$ e $G(u=1)=0$, é

$$G(u) = \tanh \left[\frac{T}{T_x} (1-u) \right] \quad (31)$$

com $T_x \ll T$ definindo a rapidez na escala u com a qual $G(u)$ tende ao valor 1, a partir do seu valor zero na interface. A Eq. 30 é usada para simular o perfil do pico LS na presença de tal

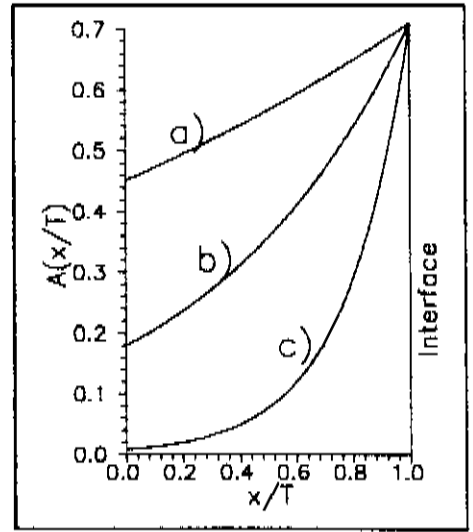


Fig. 26: Comportamento do coeficiente de transmissão $A(x/T)$ em função da profundidade na qual o feixe secundário é gerado. Usando $\mu_c=402\text{cm}^{-1}$ e $T=1,2\mu\text{m}$. a) $\xi=4,4^\circ$, b) $\xi=1,8^\circ$ e c) $\xi=0,6^\circ$.

gradiente, considerado aqui pela Eq. 31, apenas para dar uma idéia do seu efeito no perfil do pico. A Fig. 27 mostra três picos LS simulados com diferentes valores de T/T_x , iguais a 7, 10 e 20. Como se sabe, na determinação de parâmetros a partir das medidas de reflexões assimétricas com duplo cristal, as contribuições importantes vêm da superfície, e por isso, o valor do parâmetro paralelo determinado da medida da reflexão 224, mostrado na Tabela I para a amostra #4, foi usado na Eq. 29 ($a_{\parallel}^{sup} = 5,655\text{Å}$). Assumindo $a_{\parallel}^{int} = 5,670\text{Å}$ na Fig. 27.a e $a_{\parallel}^{int} = 5,610\text{Å}$ na Fig. 27.b, duas situações diferentes são testadas; na primeira o número de deslocações é maior na região da interface, e na segunda ela é menor nessa região, isto comparado com o número de deslocações na superfície da camada. Esses valores dos parâmetros na interface, foram escolhidos para produzir uma assimetria visível no perfil gaussiano do pico.

Uma camada com 1200nm de espessura (amostra 2), apresentando um gradiente $G(u)$ com $T/T_x=20$, tem sua maior variação restrita a uma região com espessura da ordem da espessura da pré-camada (50nm). A comparação da simulação para $T/T_x=20$ na Fig. 27.a com

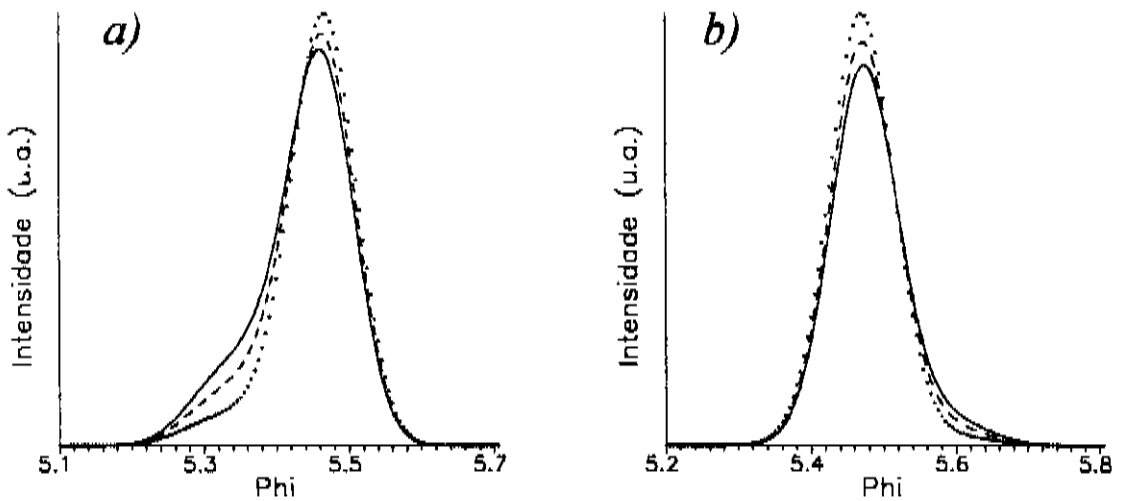


Fig. 27: Simulação do pico de DM híbrida LS na RS da reflexão primária 002 do substrato de Si, com reflexão secundária $1\bar{1}1$ próxima da posição ϕ_H (Fig. 11). As mesmas condições das simulações na Fig. 24 são usadas, exceto que o perfil é dado por $(P_{LS}(\phi))$, com diferentes valores de T/T_x iguais a 7 (—), 10 (- - -) e 20 (xxx). a) $a_{\parallel}^{int} = 5,700\text{Å}$ c b) $a_{\parallel}^{int} = 5,610\text{Å}$.

a RS experimental na Fig. 24.c, sugere que a densidade de deslocações na amostra 2 pode ser um pouco maior na região da interface, incluindo ou não a pré-camada.

A variação do parâmetro perpendicular, afeta menos a posição ϕ do pico LS quando a reflexão secundária é de superfície como já discutido na Parte I, e por esse motivo, sua variação ao longo da espessura da camada não foi levada em conta na análise do gradiente feita acima. Mas ela provavelmente ocorre, devido ao gradiente de tensão induzido pelo gradiente de deslocações. A intensidade do pico LS na RS do substrato depende, além de outros parâmetros, da separação angular em ω entre o máximo do pico LS e o ângulo de Bragg da reflexão primária. Isso pode ser observado na Fig. 3. Como a posição ω desse pico depende mais do parâmetro perpendicular do que do paralelo, a intensidade do pico é mais afetada pela variação do parâmetro perpendicular do que pela variação do paralelo.

Na amostra 2, as separações angulares $\Delta\phi_X = |\phi_{LS} - \phi_X|$ entre o pico normal SS do substrato e o pico híbrido LS, foram medidas nas quatro posições possíveis, com $X = E, H, F$ e G . Em graus, essas separações são $\Delta\phi_E = 0,5589(29)$, $\Delta\phi_H = 0,5589(30)$, $\Delta\phi_F = 0,5734(37)$ e $\Delta\phi_G = 0,5753(18)$ onde os sub-índices E, H, F e G se referem à nomenclatura adotada na Fig. 11. Dessas medidas se observa que, $\Delta\phi_E \approx \Delta\phi_H$, $\Delta\phi_F \approx \Delta\phi_G$ e $\Delta\phi_{E(H)} - \Delta\phi_{F(G)} = (55 \pm 10)''$. Os picos LS em $\Delta\phi_E$ e $\Delta\phi_H$ sofrem a absorção mostrada na Fig. 26.a, para $\xi = 4,4^\circ$, e envolvem as reflexões secundárias $\bar{1}11_L$ e $1\bar{1}1_L$, cujas projeções dos vetores recíprocos na zona [001] são antiparalelas entre si e perpendiculares à direção [110] do corte do substrato. Os outros dois picos LS, em $\Delta\phi_F$ e $\Delta\phi_G$, sofrem a absorção na Fig. 26.b para $\xi = 1,8^\circ$, e a reflexão secundária $\bar{1}\bar{1}1_L$, é comum para ambos. Supondo a amostra perfeitamente alinhada, esse pequeno deslocamento de $55''$ observado, pode ter uma das duas causas seguintes: *i)* na presença de um gradiente de deslocações e sendo as curvas de absorção diferentes para cada ξ , o parâmetro paralelo médio é diferente, e conseqüentemente as posições dos picos serão ligeiramente modificadas; *ii)* as projeções dos vetores recíprocos secundários na zona [001], nestes dois casos, são perpendiculares entre si, e portanto as densidades de deslocações nestas duas direções são independentes e podem ser diferentes. Se o efeito em *i)* ocorresse, o perfil experimental na Fig. 24.c teria de ser muito mais assimétrico para justificar a magnitude do deslocamento observado. Por exemplo, os perfis na Fig. 27 foram calculados com $\xi = 4,4^\circ$, e apresentam um deslocamento máximo $12''$ quando calculados para a secundária $\bar{1}\bar{1}1_L$ com

$\xi=1,8^\circ$, que é muito pequeno comparado com o medido. Por outro lado, o efeito sugerido em *ii)* pode muito bem estar ocorrendo. Uma vez que, as direções $1\bar{1}0$ e $\bar{1}\bar{1}0$ são discriminadas pelo corte do substrato e, além disso, no sistema GaAs/Si (001) as deslocações são predominantemente do tipo 60° , ou seja, são causadas pelo deslizamento de planos da família 111 ⁴⁵, o número de deslocações em cada uma dessas direções são independentes.

As características na absorção das reflexões híbridas LS, envolvendo feixes secundários de superfície, associada à alta sensibilidade da posição destes picos nas RS em função de a_{\parallel} , tornam estes picos extremamente apropriados para analisar camadas finas e interfaces. A RS para a amostra 1 na Fig. 28.d, mostra que o pico LS de uma camada tão fina quanto 50nm, pode ser detetado usando-se a mesma escala de intensidade na qual ele foi medido para uma amostra com uma camada pelo menos 20 vezes mais espessa. Dessas RS, se vê também que, a posição do pico LS da amostra 1, está significativamente deslocada com relação àquela

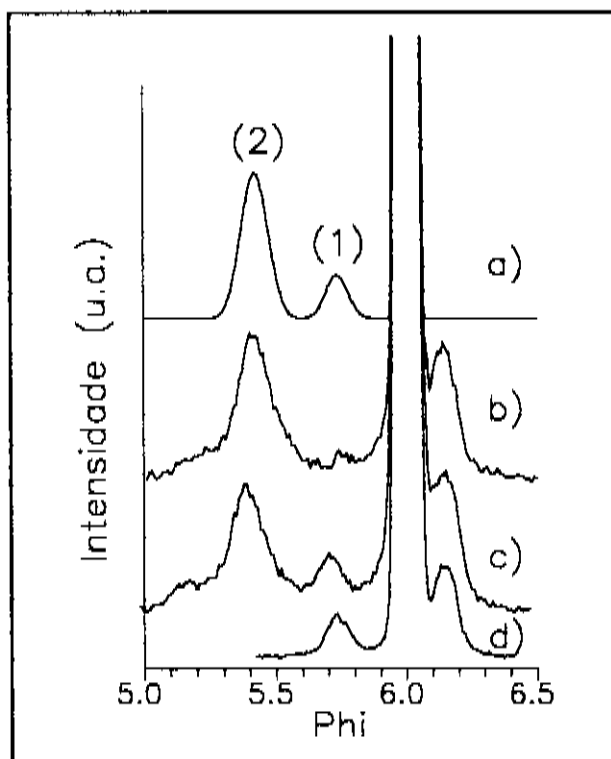


Fig. 28: RS da 002 do substrato de Si. *a)* Picos LS simulados para $a_{\parallel}^{(1)}=5,583\text{\AA}$ e $a_{\parallel}^{(2)}=5,663\text{\AA}$. RS experimentais: *b)* amostra 2, *c)* amostra 2 com tensão externa e *d)* amostra 1.

do pico da amostra 2 na Fig. 28.b. Essas posições foram simuladas através do perfil P_{LS}^c , com $a_{\parallel}^{(1)} = 5,583\text{Å}$ e $a_{\parallel}^{(2)} = 5,663\text{Å}$, e usando o mesmo $a_{\perp} = 5,6435\text{Å}$ para ambas. As simulações, com as intensidades de pico ajustadas às experimentais das Figs. 28.d e 28.b, estão mostradas superpostas na Fig. 28.a. Os valores dos parâmetros paralelos, com sobrescritos (1) e (2), indicam que as densidades de deslocações $\rho^{(1)}$ e $\rho^{(2)}$, nas amostra 1 e 2 respectivamente, são diferentes.

A magnitude da deformação paralela à interface, gerada na rede da camada por cada deslocação, é conhecida^{39,45} como o módulo do vetor de Burger interfacial, b_I . Nas deslocações do tipo 60° em GaAs, o deslizamento de um plano da família 111 produz um espaço livre na rede, igual a distância interplanar d_{111} . Esse espaço livre, quando projetado na direção 001, dá o valor de $b_I = d_{111} \text{sen}(54,735^\circ) \text{cos}(45^\circ) = 1,885\text{Å}$. A discordância paralela é proporcional ao número total de deslocações presentes, isto é, $(\Delta a/a)_{\parallel} = b_I (\rho_{111} + \rho_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} + \rho_{1\bar{1}\bar{1}} + \rho_{\bar{1}\bar{1}1})$ onde ρ_{hkl} é a densidade de deslocações dos planos hkl , e como já discutido acima, elas podem ser diferentes. Então, a partir da medida de um único pico LS, somente a densidade de deslocações dos planos secundários desse pico será determinada. Supondo-se que nas outras direções ela tem o mesmo valor, a densidade de deslocações pode ser calculada como

$$\rho = \frac{1}{4b_I} \left(\frac{\Delta a}{a} \right)_I \quad (32)$$

As densidades de deslocações $\rho^{(1)}$ e $\rho^{(2)}$ são estimadas através da Eq. 32, a qual fornece $\rho^{(1)} = 3,71(1) \times 10^5/\text{cm}$ e $\rho^{(2)} = 5,67(1) \times 10^5/\text{cm}$. Sendo, $\rho_c = 5,43 \times 10^5/\text{cm}$ a densidade de deslocações crítica para inversão de curvatura. Essas medidas indicam, de acordo com o apêndice G, que as amostras têm curvaturas com direções opostas. A camada na amostra 1 tem a forma convexa, enquanto que na amostra 2 sua forma é côncava. Isto também indica que, as camadas se encontram sob diferentes estados de tensão. Na amostra 1, a camada está sob compressão e na amostra 2 está sob tração. No sistema GaAs/Si, é bem conhecido³⁶ que a tensão gerada para acomodar o descasamento de rede, tem uma direção oposta àquela gerada pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica destes dois materiais. Devido a relaxação da tensão de acomodação, por formação de deslocações em camadas espessas, as

camadas finas e as espessas apresentam estados de tensão opostos, como se concluir das medidas mostradas acima. Esta aplicação do método da DM híbrida LS, mostra claramente o seu potencial na caracterização de estruturas heteroepitaxiais, incluindo aquelas com camadas razoavelmente finas.

Uma experiência adicional foi realizada com a amostra 2, a fim de verificar a dependência da posição do pico LS com um tensão externa aplicada. Utilizando a célula de pressão mostrada na Fig. 29, um momento de curvatura externo, oposto à curvatura da amostra, foi aplicado. A RS da amostra nestas condições é mostrado na Fig. 28.c. Observa-se que, o deslocamento esperado do pico LS na direção do mesmo pico LS para a camada fina, não ocorre. Ao invés disto, os picos da camada e da pré-camada aparecem claramente separados.

Esse efeito é obtido mesmo para um mínimo valor da tensão aplicada, que é necessário para fixar a amostra na célula de pressão. Se a pressão é aumentada, a separação entre os picos LS não apresenta uma variação significativa, eles apenas alargam. Quando o momento externo é removido, a RS original é obtida. Por outro lado, quando a amostra sofre vários ciclos de inversão de curvatura, ou é submetida ao processo de limpeza por ultra-som, a separação entre os picos se torna permanente. Estes resultados mostram que o grau de coesão na interface pré-camada/substrato, é maior do que na interface camada/pré-camada, uma vez que anulando a tensão induzida pelo crescimento da camada, o pico LS da pré-camada reaparece.

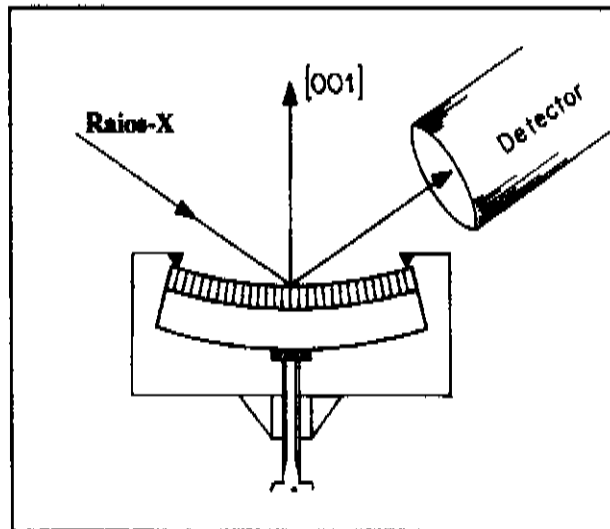


Fig. 29: Diagrama da célula de pressão usada para curvar a amostra.

II.7 - CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentado um método inédito para analisar a densidade de deslocamentos, e a coesão nas interfaces heteroepitaxiais, baseado na observação das DM híbridas LS que ocorrem na RS do substrato. A teoria de DM para cristais mosaicos, foi modificada de forma a levar em conta as pequenas variações na direção do feixe secundário, devido à distribuição mosaico. Esta modificação é importante, e permite a simulação da posição e do perfil do pico LS. Além disso, ela sempre será importante, quando na heteroestrutura, a camada tem uma largura mosaico maior do que a do substrato, que é o caso usual. No caso mostrado aqui, $\eta_i = 270''$ é muito maior do que $\eta_s = 16''$, e mesmo com esta diferença, o valor de $a_{||}$ medido a partir da posição do pico LS, tem precisão suficiente para permitir a análise do estado de tensão da camada e da pré-camada. A espessura da pré-camada caracterizada é de 50nm, mas essa espessura não é um limite, e camadas mais finas poderão também ser analisadas.

Pela primeira vez foi demonstrado que, quando a estrutura heteroepitaxial sofre um esforço mecânico repetidamente, como num processo de fadiga, o grau de coesão entre a camada e a pré-camada pode diminuir, até a tensão induzida pelo crescimento da camada cessar.

OBS: Os pontos principais apresentados nesta Parte II, se encontram publicados em Solid State Communications, Vol. 88, No. 6, pp. 465, 1993.

PARTE III

III.1 - INTRODUÇÃO

Os cristais semicondutores, na sua maioria, são materiais que apresentam uma boa qualidade cristalina, e dificilmente difratam de acordo com o modelo de cristal mosaico. Nas partes I e II, o conceito de cristal mosaico constituído por pequenos blocos mosaicos difratando de acordo com a teoria cinemática, foi vastamente utilizado. Isso foi possível, primeiro, devido à grande imperfeição cristalina das camadas analisadas, segundo, devido ao fato das reflexões do substrato só terem sido medidas sob condição de DM híbrida e, finalmente, porque apenas as posições e os perfis dos picos LL, SL e LS foram investigados. Contudo, para a utilização do fenômeno da DM no estudo de substratos semicondutores quase perfeitos, uma discussão sobre o limite entre os modelos de cristal mosaico e cristal perfeito, é necessária.

Sabe-se que na teoria de difração de raios-X, a perfeição do cristal é importante para determinar, quando a teoria cinemática ou a dinâmica deve ser empregada. A teoria cinemática descreve o processo de difração sempre que cristais idealmente imperfeitos são analisados, i.e., aqueles cristais onde as regiões perfeitas (blocos mosaicos) difratantes, são menores do que a distância necessária para causar reduções nas amplitudes dos campos de onda, devido aos efeitos de interferência dinâmica, ou seja, devido aos efeitos de extinção primária⁴⁶. Essas pequenas regiões são ligeiramente desorientadas umas com relação às outras, e suas desorientações, são descritas por uma distribuição estatística. Quando a absorção fotoelétrica dentro dessas regiões também pode ser desprezada, e a distribuição das desorientações é tal que, a difração entre regiões a diferentes profundidades é possível, a intensidade do feixe difratado sofre uma redução, devido à extinção secundária. Este tipo de extinção é considerada através da equação de transferência de energia (ETE) cinemática^{16,42}. Por outro lado, quando o cristal apresenta uma alta perfeição sobre uma distância suficiente para permitir ao meio coerente, o acoplamento entre as frentes de onda dos raios-X incidente e difratado, sua refletividade é melhor explicada pela teoria dinâmica. A ETE dinâmica, que descreve a transferência de energia entre as intensidades coerentes, em função da penetração delas no cristal, é conhecida como a equação de onda de Takagi-Taupin^{47,48}. Além dos

modelos extremos de cristais difratantes, o idealmente imperfeito e o altamente perfeito, espera-se que exista um modelo intermediário. Neste modelo, as regiões perfeitas devem ser grandes para que a refletividade delas sofra extinção primária, e as desorientações dessas regiões sejam suficientes para tornar desprezível os efeitos de coerência entre elas. Então, intensidades coerentes e incoerentes coexistem dentro do cristal, e a intensidade difratada, não é bem explicada por nenhum dos modelos. No caso de difração de dois feixes, o modelo intermediário de cristal difratante foi estudado^{49,50} em termos da ETE cinemática com uma correção na refletividade, para levar em conta sua redução devido à difração dinâmica dentro das regiões perfeitas. No final da década de 70,⁵¹ uma teoria de difração dinâmica estatística foi desenvolvida para explicar, a princípio, o processo de difração por qualquer tipo de cristal, desde o altamente perfeito até o idealmente imperfeito. Ela é baseada em dois parâmetros de coerência relacionados com a perfeição cristalina a curta e a longa distância.

A largura a meia altura (FWHM) das curvas de varredura ω com duplo cristal para materiais altamente absorvedores^{8,52}, como por exemplo CdTe, tem indicado a presença de desorientações entre regiões difratantes perfeitas, mesmo quando a refletividade integrada é muito próxima daquela calculada pela teoria dinâmica para o cristal perfeito. Este resultado, mostra que cada região perfeita é grande o suficiente para difratar dinamicamente. Para cristais com baixa absorção, que também apresentem desorientações, o efeito de extinção secundária pode ocorrer. Devido ao caráter unidimensional da varredura ω , ela não é capaz de indicar a ocorrência de extinção secundária, nem de dar informação sobre a distribuição de desorientações em outras direções, além daquela normal aos planos difratantes. Uma técnica que tem sido utilizada na análise de defeitos em cristais semicondutores, é a sofisticada difratometria de triplo cristal^{4,5,6}. Nessa técnica, o ângulo de rotação do cristal analisador, que tem alta perfeição cristalina, adiciona uma dimensão angular extra ao processo de difração, o que permite separar a intensidade difratada pela amostra, em suas componentes cinemática (intensidade incoerente) e dinâmica (intensidade coerente)^{4,53}. Contudo, mesmo nessa técnica, a perfeição cristalina é investigada numa única direção, aquela normal aos planos difratantes. Uma dimensão angular extra também é adicionada ao processo de difração, quando a condição de difração, é simultaneamente satisfeita por duas ou mais famílias de planos atômicos dentro da amostra, como ocorre no fenômeno da DM. Mais do que isto, sob esta condição, informações sobre a perfeição cristalina em mais de uma direção, são acessíveis.

A intensidade dos feixes multiplamente difratados, é estudada considerando os dois modelos extremos de cristal: o idealmente imperfeito (modelo mosaico cinemático) e o altamente perfeito. No primeiro, as pequenas regiões perfeitas, que são os blocos mosaicos, difratam de acordo com a teoria cinemática, e as intensidades difratadas são calculadas através da ETE cinemática (apêndice A) para o caso de n feixes^{8,15,16,28}, que é a generalização do caso de 2 feixes. Uma distribuição Gaussiana isotrópica é sempre utilizada para descrever as desorientações dos blocos mosaicos. No modelo do cristal altamente perfeito, as intensidades multiplamente difratadas são calculadas a partir da equação fundamental da teoria dinâmica, quando n nós da rede recíproca estão próximos da superfície da Esfera de Ewald. As condições de contorno para as polarizações π e σ do campo elétrico em cada feixe, são inevitavelmente levadas em conta no tratamento dinâmico da DM^{8,54,55}.

Nesta parte da tese, um método para investigar a perfeição cristalina na superfície de cristais semicondutores, baseado em casos de 3 feixes da DM de raios-X, é discutido em termos do tamanho das regiões perfeitas difratantes. O método é capaz de informar em que regime, dinâmico (extinção primária) ou cinemático (extinção secundária), a transferência de energia entre os múltiplos feixes ocorre. Sob regime dinâmico, que é o caso do monocristal com grandes regiões perfeitas, o método fornece informações sobre a distribuição de desorientações dessas regiões, nas direções perpendicular e paralela à superfície do cristal. A componente perpendicular da distribuição afeta a largura do pico de difração na varredura ω , enquanto que a componente paralela, está relacionada com a rotação das regiões perfeitas no plano da superfície do cristal.

III.2 - DIFRAÇÃO MÚLTIPLA EM CRISTAIS QUASE PERFEITOS

Na condição para a DM de três feixes, como já definido, os vetores recíprocos H_{ij} representam a reflexão ij transferindo energia do feixe i para o feixe j . O feixe 0 representa o feixe incidente, e os feixes 1 e 2 são gerados nas reflexões 01 e 02, respectivamente. Essas reflexões são as mesmas reflexões chamadas de primária e secundária nas Partes I e II, e a reflexão 21, é então, a reflexão de acoplamento. A mudança de nomenclatura é realizada por motivos de clarificação do texto que segue.

O formalismo apresentado para a ETE cinemática, considera os feixes difratados como

uma soma de intensidades incoerentes, espalhadas por vários blocos mosaicos, e a troca de energia entre os feixes difratados, como um conseqüência do reespalhamento deles por outros blocos mosaicos, que estão ao longo de seus caminhos no cristal. Em outras palavras, a modulação das intensidades sob condição de DM, é uma conseqüência do efeito de extinção secundária dentro do cristal mosaico cinemático. Como apresentado na Fig. 30.a, alguns blocos estão envolvidos na reflexão 02, transferindo energia do feixe 0 para o feixe 2, e outros blocos, sob condição de Bragg para a reflexão 21, aumentam a intensidade do feixe 1. No modelo do cristal mosaico cinemático, o perfil de intensidade do feixe 1 em torno da condição de DM para o caso de 3 feixes, pode ser calculado através de uma equação análoga àquela na Eq. 1, que fica sendo

$$P_{MCM}(\omega, \phi) = (Q_{DM}^C - Q_{01}^C) e^{-\frac{\Delta\theta_{02}^2}{2\eta^2}} e^{-\frac{\Delta\theta_{21}^2}{2\eta^2}} + Q_{01}^C e^{-\frac{\Delta\theta_{01}^2}{2\eta^2}} \quad (33)$$

onde ω e ϕ são os ângulos instrumentais definidos na Fig. 5. Q_{DM}^C e Q_{01}^C são as refletividades de pico que podem ser calculadas da ETE cinemática: a primeira na exata condição de DM, e a segunda, quando apenas os planos 01 estão difratando. Na equação acima, a primeira e a segunda gaussianas, representam o número de blocos mosaicos envolvidos no processo de transferência de energia do feixe 0 para o feixe 2, e do feixe 2 para o feixe 1, respectivamente. A última gaussiana, representa o perfil da reflexão 01. A constante de normalização, $\eta(2\pi)^{1/2}$, no denominador delas, já está considerada nos valores de Q_{DM}^C e Q_{01}^C . O perfil P_{MCM} obtido é ligeiramente mais estreito do que o calculado ponto por ponto da ETE cinemática, como demonstrado no apêndice A.

Aqui, será considerado o modelo de cristal com grandes regiões perfeitas difratando dinamicamente, e com desorientações estatisticamente distribuídas, i.e., um cristal mosaico com blocos mosaicos grandes. Esses blocos, são grandes o suficiente, para permitir o acoplamento dinâmico entre os campos de onda dos feixes múltiplemente difratados. Então, a troca de energia entre os feixes 0 e 2, e 2 e 1, é governada pela teoria dinâmica para três feixes. Esta troca ocorre dentro de um mesmo bloco, como ilustrado na Fig. 30.b. No modelo ideal do cristal quase perfeito, apenas os blocos satisfazendo a condição para a DM, irão contribuir para realçar a intensidade do feixe 1. Portanto, a transferência de energia não depende mais do efeito de extinção secundária, como no modelo anterior do cristal mosaico cinemático, e sim da ocorrência de extinção primária. A condição de DM para apenas um

desses blocos, é dada pela posição (ω, ϕ) do vetor T , conectando a origem do espaço recíproco ao ponto T , na intersecção de duas superfícies de dispersão: uma associada com a reflexão 01, e a outra com a reflexão 02. Na realidade, devido à periodicidade da susceptibilidade elétrica na rede cristalina do bloco, o ponto T se estende por alguns segundos de arco, definindo a largura dinâmica intrínseca do pico de DM. Quando as desorientações entre os blocos são maiores do que esta largura intrínseca, um agregado de pontos T de cada bloco, determinará o perfil do pico de DM do cristal. Conseqüentemente, a análise do perfil do pico em ambas as varreduras ω e ϕ , mostra diretamente a distribuição espacial das desorientações desses blocos. Como um exemplo, considera-se uma distribuição Gaussiana espacial de pontos T , semelhante àquela mostrada na Eq. 29, tal que, o perfil do pico de DM para um cristal quase perfeito, seja dado por

$$P_{QPerf}(\omega, \phi) = (Q_{DM}^D - Q_{01}^D) e^{-\frac{\Delta^2}{2\eta^2}} + Q_{01}^D e^{-\frac{\Delta\theta_{01}^2}{2\eta^2}} \quad (34)$$

onde Δ é o ângulo entre o feixe incidente e o máximo da distribuição, i.e., o centro do agregado. As refletividades Q_{DM}^D e Q_{01}^D podem ser calculadas, a princípio, usando a teoria

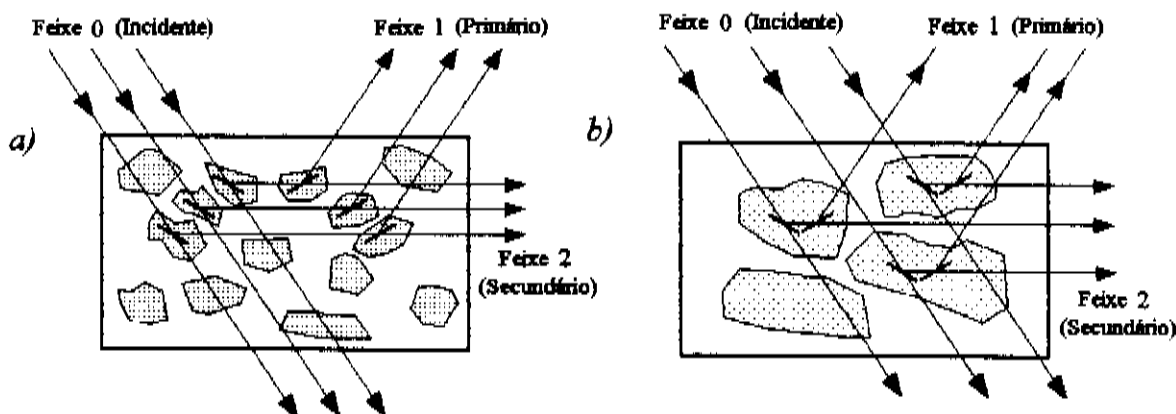


Fig. 30. Representação plana do processo de transferência de energia entre os feixes 0 e 2, e 2 e 1. a) Modelo do cristal mosaico cinemático e b) modelo do cristal quase perfeito.

dinâmica, para um cristal perfeito com dimensões de um bloco médio. Todavia, uma vez que o interesse aqui é no perfil do pico, o cálculo exato dessas refletividades está fora do objetivo deste trabalho e, ao invés de calculá-las, os valores da intensidade de pico obtidos das

varreduras experimentais serão utilizados nas simulações dos perfis. Mas, vale a pena lembrar que, no caso de dois feixes, a refletividade dinâmica é bem menor do que a refletividade cinemática⁴².

Afim de enfatizar a diferença entre os perfis P_{MCin} e P_{QPerf} e de compará-los com as varreduras experimentais, a função

$$\eta(\xi) = \left(\frac{\cos^2 \xi}{\eta_{\perp}^2} + \frac{\sin^2 \xi}{\eta_{\parallel}^2} \right)^{-1/2} \quad (35)$$

será considerada para descrever a largura mosaico.

Quando η é substituído por $\eta(\xi)$ em P_{MCin} , ξ especifica a posição azimutal do feixe i em torno do vetor H_{ij} . Quando essa substituição é feita em P_{MPerf} , ξ define a posição azimutal do feixe incidente (feixe 0) em torno do vetor T_A , conectando a origem do espaço recíproco e o centro do agregamento de pontos T . Para uma definição mais precisa do ângulo ξ , toma-se um vetor G qualquer do espaço recíproco. Sendo a direção de G , no sistema de coordenadas \hat{Y}_1, \hat{Y}_2 e \hat{Y}_3 , dada pelos ângulos γ e α , tal que $G = |G| (\sin \gamma \cos \alpha \hat{Y}_1 + \sin \gamma \sin \alpha \hat{Y}_2 + \cos \gamma \hat{Y}_3)$,

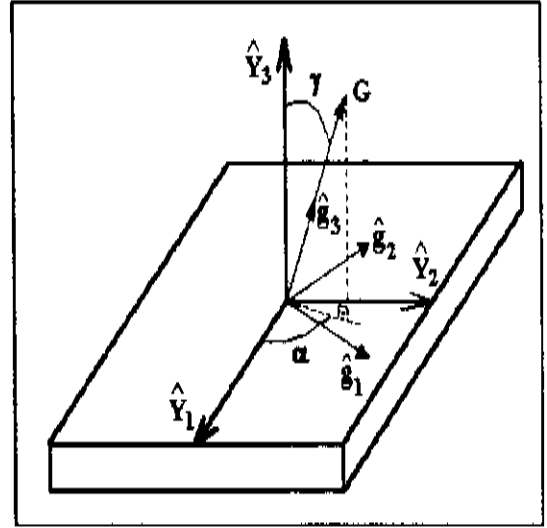


Fig. 31. O sistema com vetores \hat{g}_α , associado ao vetor G , é determinado através do produto das rotações $R_z(\alpha)$ e $R_y(\gamma)$.

pode-se associar a ele, um sistema com vetores de base \hat{g}_α , definido pela matriz de rotação $B = R_z(\alpha) R_y(\gamma)$ através da relação $\hat{g}_\alpha = b_{\alpha\beta} \hat{Y}_\beta$, onde $b_{\alpha\beta}$ é o elemento da matriz B na linha α e na coluna β . Então, \hat{g}_3 tem a mesma direção de G , e \hat{g}_2 é sempre paralelo à superfície do cristal, como ilustrado na Fig. 31. Para um vetor de onda k_i definido no sistema \hat{Y}_α , a matriz B pode projetá-lo na base \hat{g}_α , e permitir com isso, que a posição do vetor de onda em relação a G , seja completamente definida pelos ângulos polar Δ e azimutal ξ , tal que $k_i = -\lambda^{-1} (\sin \Delta \cos \xi \hat{g}_1 + \sin \Delta \sin \xi \hat{g}_2 + \cos \Delta \hat{g}_3)$. De acordo com esta definição, $\eta(\xi)$ fornece a largura mosaico perpendicular à superfície do cristal como η_{\perp} , quando $\xi=0$ ou π , e a paralela, como η_{\parallel} , quando $\xi=\pi/2$ ou $3\pi/2$.

A dependência dos perfis P_{MCin} e P_{QPerf} com ω e ϕ , pode ser visualizada através de um

gráfico tridimensional, com as variações desses ângulos colocadas em eixos ortogonais. Os perfis simulam a intensidade do feixe I (primário) medida em várias varreduras ϕ (varreduras Renninger), feitas com diferentes valores de ω , i.e., uma varredura $\omega:\phi$. O ângulo sólido em torno da exata condição de um caso DM, é assim, detalhadamente investigado. Resultados importantes desse tipo de varredura, podem ser obtidos a partir da análise das curvas de isointensidade representadas no plano ω versus ϕ .

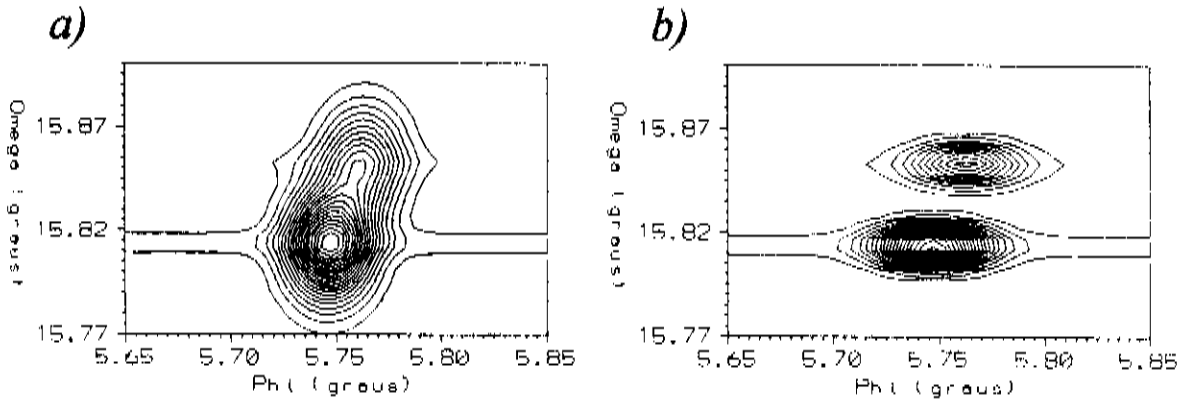


Fig. 32. Curvas de isointensidade das varreduras $\omega:\phi$ simuladas de acordo com os modelos do cristal *a)* mosaico cinemático (P_{MCin}) e *b)* quase perfeito (P_{QPerf}). Condições das simulações: Cristal GaAs(001); caminho de DM $1\bar{1}1+\bar{1}11=002$; radiação $CuK\alpha$; intensidades de pico $Q_{DM}=1520$ cps e $Q_{01}=110$ cps; separação entre as linhas de contorno 70 cps. Em cada caso, a divergência foi considerada através de uma integração da equação do perfil, dentro do ângulo sólido definido pela divergência do feixe incidente.

A Fig. 32 mostra as curvas de isointensidade das varreduras $\omega:\phi$ simuladas para P_{MCin} e P_{QPerf} . Os cálculos foram feitos para o caso de três feixes, com as reflexões 002, $1\bar{1}1$ e $\bar{1}11$ do GaAs(001) como sendo as reflexões 01, 02 e 21, respectivamente. A direção $[110]$ foi tomada como referência para a varredura ϕ , e foram usadas as larguras mosaico $\eta_{\perp}=17''$ e $\eta_{\parallel}=59''$. A intensidade integrada, no plano ω versus ϕ , é calculada como

$$I_{Integ} = \int P(\omega, \phi) d\omega d\phi \quad ,$$

e fornece os valores de 3,4 cps e 2,0 cps para os perfis P_{MCin} e P_{QPerf} . As FWHM do pico de DM serão, no texto abaixo, representadas por W_{ω} na varredura ω , e por W_{ϕ} na varredura ϕ . Fora da condição de DM, a FWHM da reflexão 002 será representada por W_{ω}^{002} .

A comparação entre as duas varreduras simuladas na Fig. 32 mostra, além da diferença

na intensidade integrada, importantes detalhes a serem notados: *i)* $W_{\omega} = 138''$ para o cristal mosaico cinemático (Fig. 32.a) é maior do que $W_{\omega}^{002} = 43''$, e ela também é maior do que $W_{\phi} = 111''$. Isto é sempre observado neste modelo, mesmo quando $\eta_{\perp} \geq \eta_{\parallel}$; *ii)* para o cristal quase perfeito (Fig. 32.b), $W_{\omega} \sim W_{\omega}^{002}$ e as linhas de contorno dão informação sobre a anisotropia da distribuição mosaico com respeito à superfície do cristal, i.e., sendo a posição do vetor T_{Δ} (centro do agregamento de pontos T) dada por (ω_0, ϕ_0) , Δ em $P_{Q_{\text{perf}}}$ fica definido por

$$\cos\Delta = \cos\omega_0 \cos\omega \cos(\phi - \phi_0) + \sin\omega_0 \sin\omega.$$

Então, $W_{\omega} = 2,355\eta_{\perp}$ e $W_{\phi} = 2,355\eta_{\parallel} / \cos\omega_0$. Embora, as FWHM sejam afetadas pela divergência, os valores da largura mosaico podem ser estimados através da simulação. Por exemplo, a Fig. 32.b foi simulada com uma divergência circular de $63''$, e gerando as FWHM $W_{\omega} = 58''$ e $W_{\phi} = 143''$. Entretanto, se a divergência fosse desprezada, os valores esperados seriam $W_{\omega} = 40''$ e $W_{\phi} = 144''$, ou seja, se η é pequeno, a divergência afeta o valor da FWHM.

III.3 - EXPERIMENTAL

As varreduras $\omega:\phi$ são feitas com o mesmo arranjo experimental descrito no item I.7, usando a fenda circular de 0,3mm. Nesse arranjo, as divergências vertical e horizontal são as mesmas, de modo a exercer uma influência igual sobre W_{ω} e W_{ϕ} . Contudo, a divergência vertical efetiva, que é a divergência relevante na varredura ϕ , é maior do que a horizontal por um fator igual a $1/\cos\omega$. Nas medidas, foram utilizados passos de $9''$ em ϕ e de $18''$ em ω , com tempo fixo de contagem de 5 segundos.

III.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 33.a mostra a varredura $\omega:\phi$ experimental para um substrato de GaAs(001) comercial, com superfície ópticamente plana. As intensidades de pico medidas são $Q_{DM} = 1523\text{cps}$ e $Q_{01} = 110\text{cps}$, e as curvas de isointensidade desta varredura, mostradas na Fig. 33.b, são separadas por 70cps. Os valores das FWHM daí obtidos são $W_{\omega} = 52''$, $W_{\omega}^{002} = 46''$ e $W_{\phi} = 144''$. Resultados semelhantes ($W_{\phi} \sim 3W_{\omega}$) foram obtidos da análise de outros substratos de GaAs (001), mesmo naqueles que apresentam uma FWHM de $12''$, na varredura ω da reflexão

004 com duplo cristal, como neste caso. As curvas de isointensidade (ou linhas de contorno) mostradas na Fig. 33.c, separadas por 80cps, são da varredura $\omega:\phi$ feita na mesma amostra, após a remoção de uma camada de $10\mu\text{m}$ por ataque químico. Nela as intensidades de pico são $Q_{DM}=2004\text{cps}$ e $Q_{01}=110\text{cps}$, e as FWHM são $W_{\omega}=56''$ e $W_{\phi}=90''$, o que mostra uma significativa redução de W_{ϕ} , em relação à este valor antes do ataque químico.

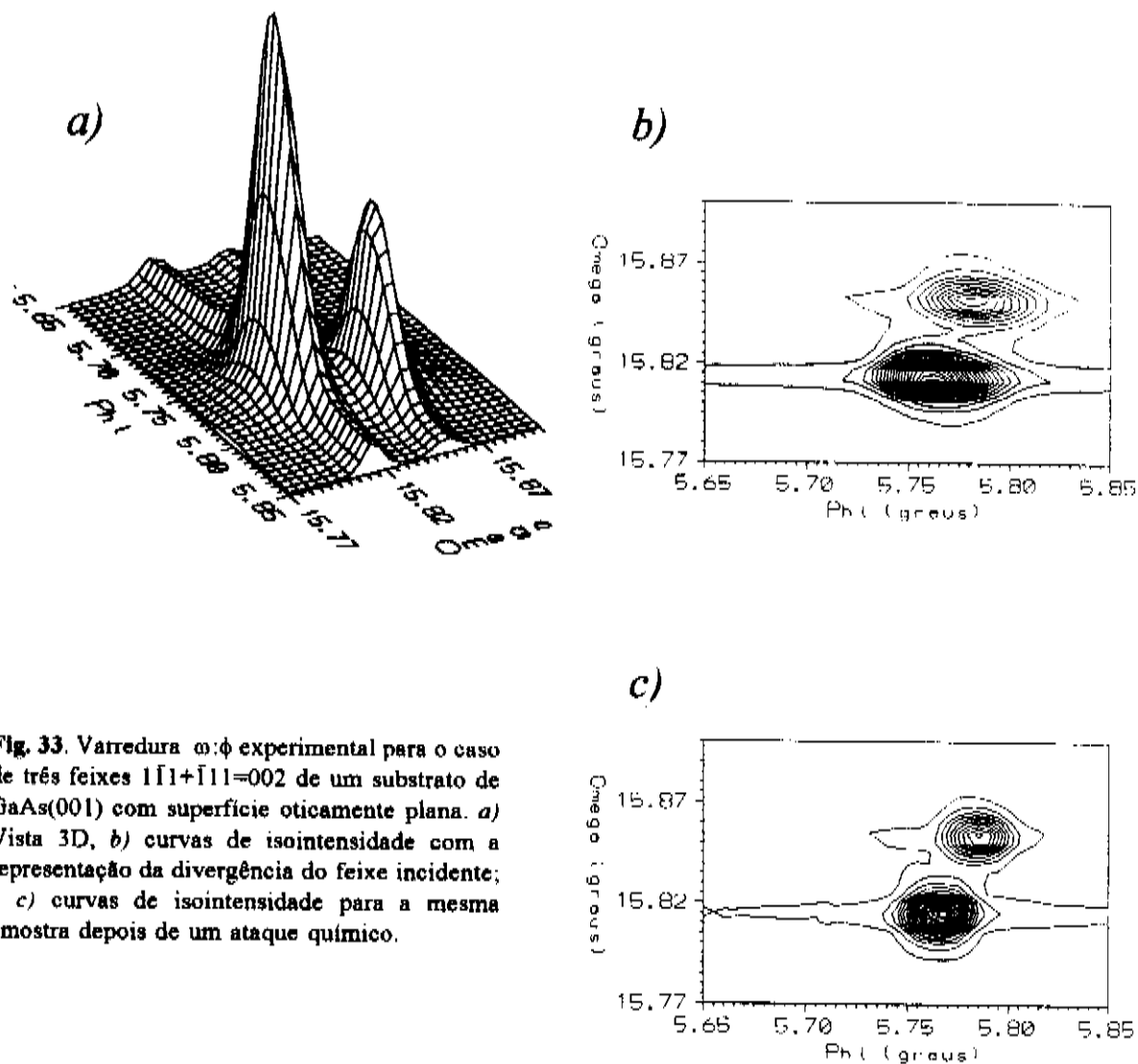


Fig. 33. Varredura $\omega:\phi$ experimental para o caso de três feixes $\bar{1}\bar{1}1+\bar{1}11=002$ de um substrato de GaAs(001) com superfície ópticamente plana. a) Vista 3D, b) curvas de isointensidade com a representação da divergência do feixe incidente; e c) curvas de isointensidade para a mesma amostra depois de um ataque químico.

A comparação entre a varredura experimental (Fig. 33.b) e as simuladas (Fig. 32), indica que o substrato de GaAs analisado só pode estar difratando de acordo com o modelo do cristal quase perfeito, no qual a extinção primária existe dentro dos blocos difratantes. A distância de extinção, necessária para que ocorra extinção primária dentro dos blocos, no caso

de difração simples (dois feixes), é proporcional à raiz quadrada do co-seno diretor do feixe difratado, e ao inverso da parte real do fator de estrutura^{42,56}. Então, o uso da reflexão forte 111 do GaAs, sob condição de extrema assimetria (co-seno diretor do feixe 2 é zero), diminui a distância de extinção e, com isso, favorece a ocorrência da extinção primária. Sendo que, no caso de DM analisado, a dimensão do bloco que é paralela à superfície da amostra, determina se a transferência de energia ocorre no regime dinâmico, no regime cinemático, ou num regime intermediário. Pelo fato da reflexão 002 ser muito fraca, sua intensidade é muito pouco afetada pelas extinções e, em consequência disso, a ocorrência de extinção primária pode ser verificada através da razão $R = Q_{01} / (Q_{DM} - Q_{01})$. Da varredura na Fig. 33.a, o valor medido de R é 7,8%, enquanto que, da ETE cinemática (apêndice A) usando $\eta = 18^\circ, 30^\circ$ e 60° , os valores de R são 1%, 0,8% e 0,7%, respectivamente. Esta diferença, entre a razão experimental e as razões cinemáticas, confirma que a extinção secundária não explica a redução observada na intensidade do pico de DM e, a extinção primária ocorre dentro de cada bloco. A redução no valor de W_ϕ com o ataque químico, mostra que na superfície opticamente plana (Fig. 33.b), a largura mosaico era diferente nas direções paralela e perpendicular com relação a superfície. Assim, o processo de polimento usado pelo fabricante, afetou a desorientação dos blocos na direção paralela à superfície. Mas ao que parece, não afetou o tamanho deles, uma vez que, as intensidades integradas das Figs. 33.b e 33.c têm valores próximos, iguais a 2,34 cps e 2,44 cps, respectivamente. Isto também significa que, a diferença na intensidade de pico observada antes e depois do ataque químico, é devido principalmente à desorientação dos blocos. O fato de W_ϕ ser maior do que W_ω mesmo depois do ataque químico, indica: ou que uma anisotropia nas desorientações (embora menor do que na superfície opticamente plana) ainda existe $10\mu\text{m}$ abaixo da superfície polida, ou que a largura intrínseca do pico de DM é maior na varredura ϕ do que na varredura ω .

A fim de confirmar a utilidade do método apresentado, um cristal de Ge(001), com diferentes tratamentos dados à sua superfície, foi analisado. A Fig. 34.a mostra a varredura $\omega:\phi$ do caso de três feixes já discutido, para a superfície como cortada numa serra de diamante. A grande imperfeição cristalina gerada pelo atrito da serra, impede que as contribuições das radiações $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, possam ser observadas separadamente. O alongamento das linhas de contorno no sentido diagonal da figura, está indicando o sentido de corte da serra. O polimento mecânico da superfície foi feito usando-se pastas adiamantadas, sendo que no polimento final, o diâmetro dos cristalitos de diamante na pasta era de $1\mu\text{m}$. Na Fig. 34.b está mostrada a

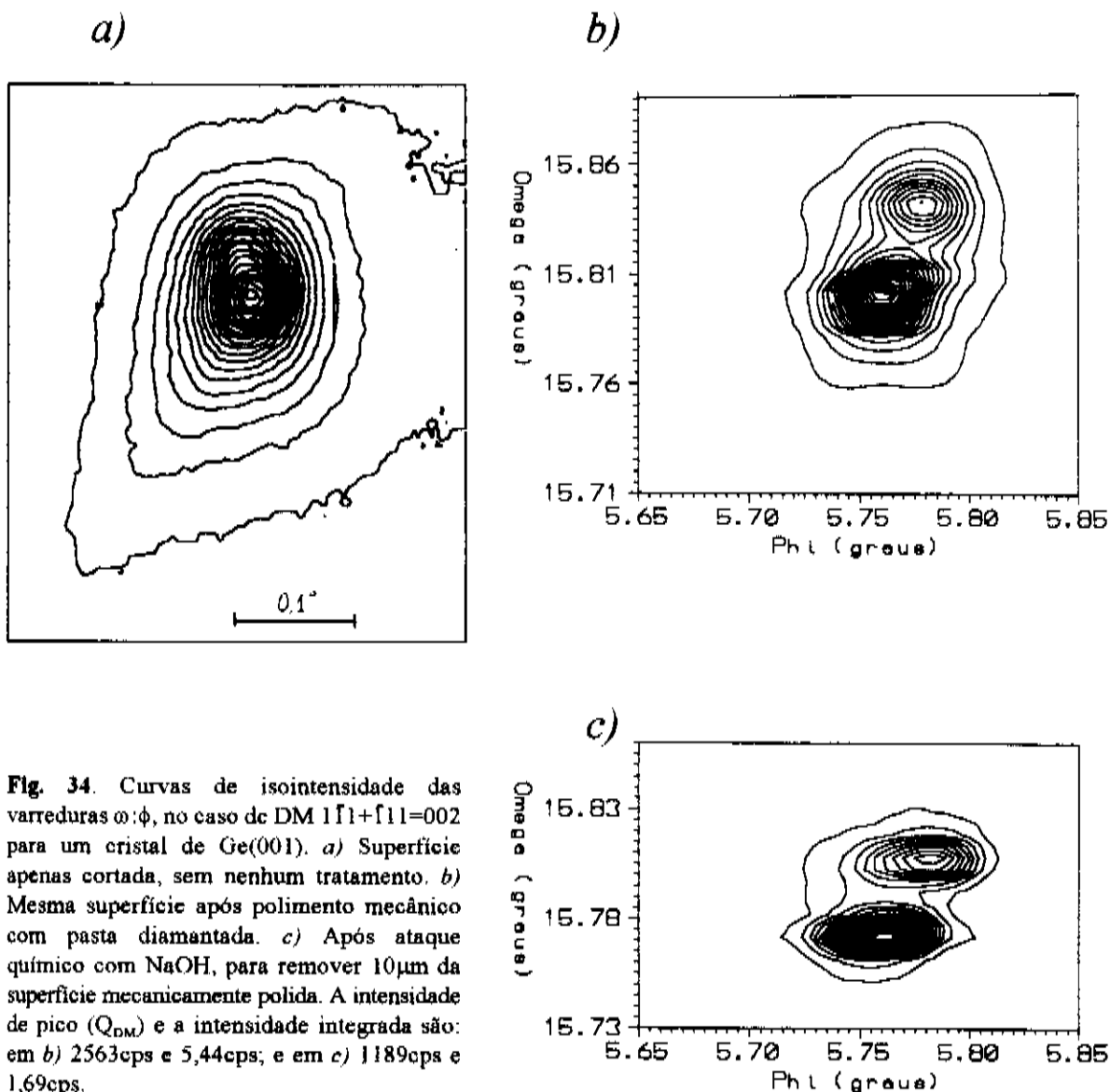


Fig. 34. Curvas de isointensidade das varreduras $\omega:\phi$, no caso de DM $1\bar{1}1+11=002$ para um cristal de Ge(001). *a)* Superfície apenas cortada, sem nenhum tratamento. *b)* Mesma superfície após polimento mecânico com pasta diamantada. *c)* Após ataque químico com NaOH, para remover $10\mu\text{m}$ da superfície mecanicamente polida. A intensidade de pico (Q_{DM}) e a intensidade integrada são: em *b)* 2563cps e 5,44cps; e em *c)* 1189cps e 1,69cps.

varredura para a superfície após o polimento mecânico. Linhas de contorno semelhantes às esperadas para o modelo mosaico cinemático (Fig. 32.a) são observadas, o que é uma indicação da presença de pequenas regiões perfeitas difratantes. A varredura mostrada na Fig. 34.c, feita depois do ataque químico, apresenta uma redução de 69% na intensidade integrada, em relação àquela medida na varredura anterior (Fig. 34.b), e uma grande diferença entre as FWHM, $W_{\phi}=140''$ e $W_{\omega}=43''$. A redução na intensidade integrada, juntamente com a observação de que W_{ϕ} é maior do que W_{ω} , é uma clara confirmação, de que o polimento mecânico gerou uma grande quantidade de defeitos na superfície, e com isso diminuiu o

tamanho das regiões perfeitas, favorecendo o regime cinemático de transferência de energia. Com o ataque químico, a camada superficial de defeitos foi removida, deixando exposta uma superfície com regiões perfeitas grandes, que difratam dinamicamente. Porém, a diferença entre os valores das FWHM indicam que a perfeição cristalina na direção perpendicular à superfície é melhor do que a perfeição numa direção paralela à superfície. Essa diferença na perfeição cristalina, pode ser uma característica da amostra, gerada pelo processo com o qual ela foi crescida.

III.5 - CONCLUSÕES

A investigação do perfil de um pico de DM, especificamente nos casos de três feixes com feixe secundário de superfície, é um método que permite analisar a perfeição cristalina na superfície de cristais semicondutores. Das curvas de isointensidade de uma varredura $\omega:\phi$, obtém-se informações a respeito do regime, cinemático ou dinâmico, através do qual o processo de transferência de energia entre os feixes ocorre. Sendo a seleção entre um regime e o outro, dependente da dimensão das regiões perfeitas paralelas à superfície, o método indica a presença de defeitos na superfície da amostra. Além disso, quando a densidade de defeitos é baixa, as regiões perfeitas são grandes, e uma informação adicional para a caracterização da qualidade da superfície é disponível. Em outras palavras, as desorientações, ou pequenas rotações das regiões perfeitas no plano da superfície, são medidas da FWHM na varredura ϕ , de modo a completar a informação unidimensional obtida da usual varredura ω .

A análise de substratos comerciais de GaAs(001), com superfície óticamente plana, leva a concluir que, o polimento químico-mecânico normalmente empregado no acabamento de superfícies, aumenta a imperfeição cristalina no plano da superfície, embora, uma boa perfeição cristalina tenha sido obtida ao longo da espessura, assim como, uma superfície ótica de boa qualidade.

A varredura $\omega:\phi$ é uma técnica inédita, que fornece informações tridimensionais a respeito da perfeição cristalina da amostra. Sendo assim, a aplicação dela é muito apropriada ao estudo de qualquer material monocristalino, onde as condições de preparo discriminam as direções perpendicular e paralela com respeito à superfície. Exemplos desse tipo de material são o silício poroso e os semicondutores com íons implantados. Na produção de silício poroso

(Si_P), a corrente elétrica é perpendicular à sua superfície, do mesmo modo que, um feixe iônico pode ser perpendicular à superfície do material sob implantação. A seguir, são mostrados alguns resultados obtidos da varredura $\omega:\phi$ em Si_P (001) e em GaAs(001) com implantação de Se⁺ (GaAs:Se).

III.6 - OUTRAS APLICAÇÕES DA VARREDURA $\omega:\phi$

Na Fig. 35 mostra-se a varredura $\omega:\phi$, obtida de um substrato de Si(001) com superfície ópticamente plana. Devido a sua alta perfeição cristalina, as FWHM são praticamente definidas pela divergência do feixe incidente. O ligeiro alongamento das linhas de contorno, para a esquerda a partir do centro do pico, é consequência da conhecida⁸ assimetria do perfil dinâmico intrínseco, do caso de DM $1\bar{1}1 + \bar{1}11 = 002$ no Si(001).

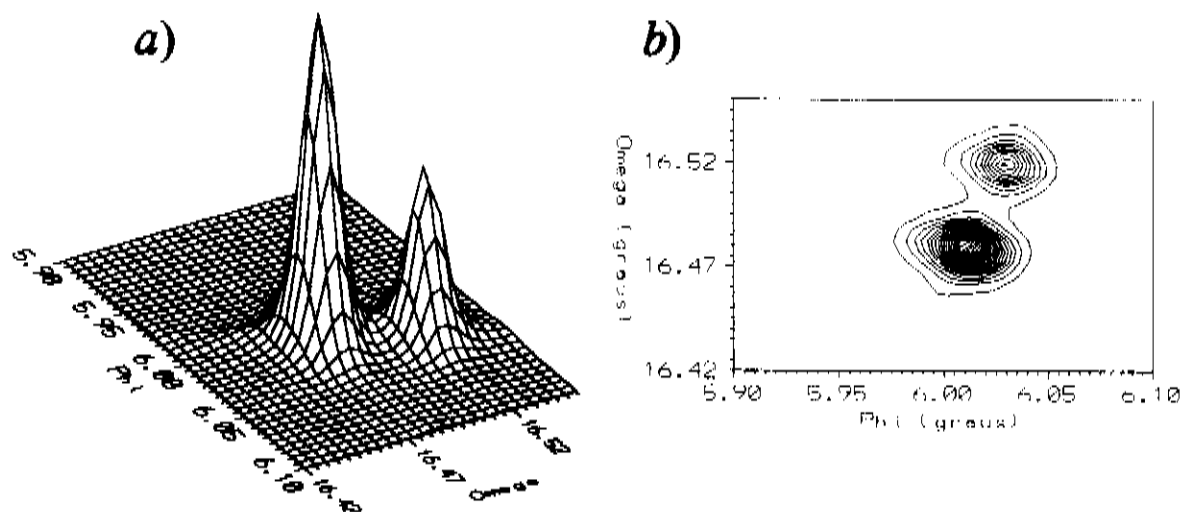


Fig. 35. Varredura $\omega:\phi$ do caso DM $1\bar{1}1 + \bar{1}11 = 002$, para Si(001) com superfície ópticamente plana. *a)* Vista 3D. *b)* Curvas de isointensidade no plano ω versus ϕ . A intensidade de pico é 854 cps, e separação entre as linhas de contorno é 42 cps.

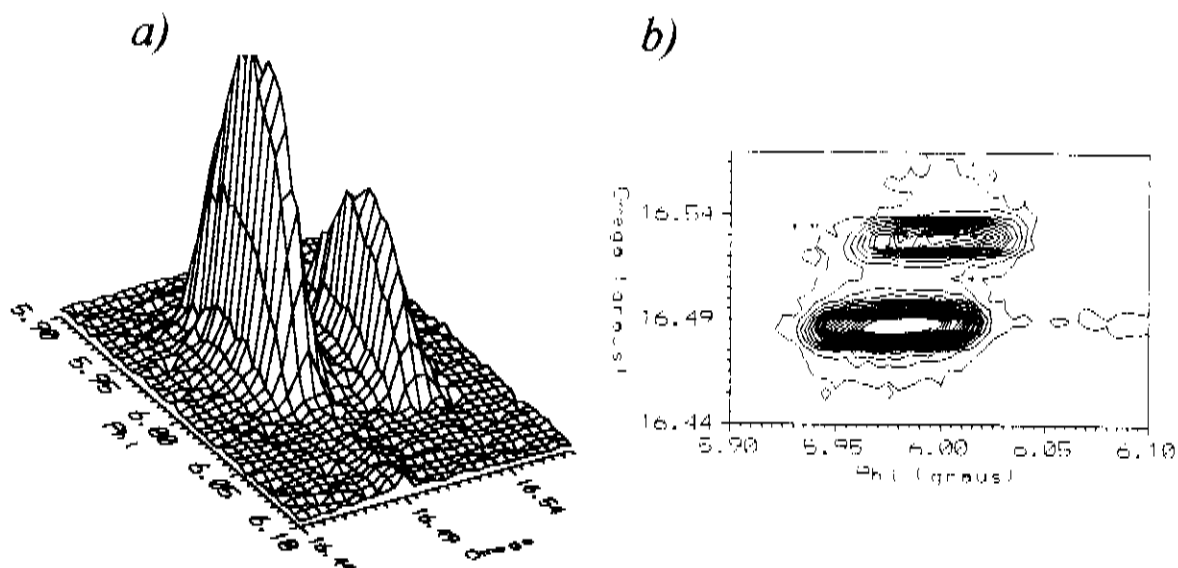


Fig. 36. Varredura $\omega:\phi$ do caso DM $111 + \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 002$, para silício poroso. *a)* Vista 3D. *b)* Curvas de isointensidade no plano ω versus ϕ . A intensidade de pico é 203 cps, e separação entre as linhas de contorno é 8,4cps. A amostra foi preparada por anodização de Si(001) (0,15 - 0,21 Ω cm) com uma corrente de 50 mA/cm² numa solução de HF (HF:H₂O=1:3) por 20min.

A varredura no Si foi feita para fins de comparação, com a varredura feita em Si_P, para o mesmo caso de DM, mostrada na Fig. 36. Além da redução de 24% na intensidade de pico, pela presença do óxido, é observado (Fig. 36.b) um visível aumento da FWHM do pico em ϕ (W_ϕ). Como foi visto no ítem III.3, este tipo de perfil só pode ser explicado pelo modelo de cristal quase perfeito, com grandes regiões perfeitas difratantes. A presença de regiões perfeitas grandes, entra em conflito com a teoria que tenta explicar a luminescência do Si_P, a partir do confinamento de portadores em regiões com dimensões quânticas^{62,63,64}. Contudo, se as regiões difratantes são pequenas, o perfil na Fig. 36.b é explicado assumindo que as regiões espalham independentemente umas das outras, o que ocorre no caso delas serem fisicamente separadas pela presença do SiO₂ e dos poros. Na tentativa de entender porque W_ω permanece estreito, a forma das regiões perfeitas devem ser colunas alongadas em profundidade na amostra, mantendo o alinhamento inicial da rede. Caso não fosse assim, o encrustamento de óxido entre regiões a diferentes profundidades, aumentaria muito a desorientação entre elas, na direção perpendicular à superfície. A estrutura colunar pode também explicar o aumento observado em W_ϕ , desde que a redução na dimensão das regiões

difratantes paralelas à superfície, i.e., pequeno diâmetro das colunas, deve aumentar a largura intrínseca dinâmica do pico de DM na varredura ϕ . A rotação dessas regiões, que estão separadas e tensionadas⁶⁵ pelo óxido formado entre elas, poderia também ser a responsável pelo aumento em W_ϕ , embora esta hipótese pareça ser a mais improvável.

Um outro exemplo de aplicação para a varredura $\omega:\phi$, é a análise de materiais semicondutores com íons implantados. Na Fig. 37 mostra-se a varredura feita numa amostra

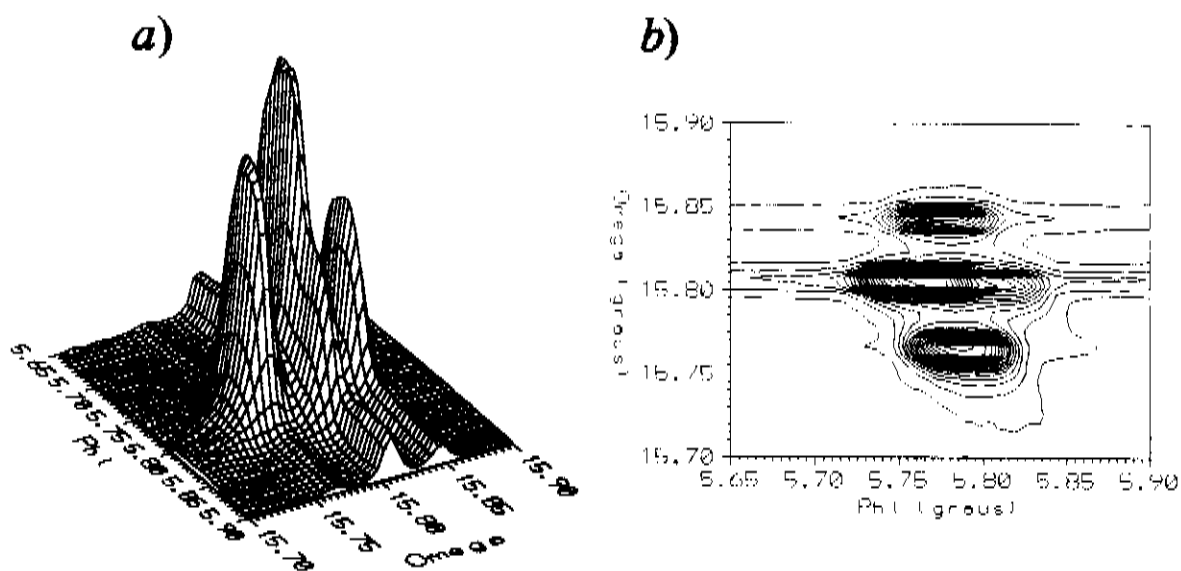


Fig. 37. Varredura $\omega:\phi$ do caso DM $1\Gamma_1 + \Gamma_{11} = 002$, para GaAs(001) com íons de Se^{79} implantados. **a)** Vista 3D. **b)** Curvas de isointensidade no plano ω versus ϕ . As intensidades de pico são $Q_{DM} = 363$ cps (mais intenso) e $Q_{01} = 61$ cps. O feixe iônico incidiu perpendicularmente à superfície, com uma energia de 80 KeV, numa dose de 3×10^{14} íons/cm², e produzindo uma concentração estimada em 8×10^{19} íons/cm³.

de GaAs(001) com íons de Se^+ , implantados com energia de 80KeV. Nesta figura, além das contribuições normais esperadas para a rede do GaAs (001), semelhantes às mostradas na Fig. 33, são observadas duas contribuições extras. Uma com ω em torno de $15,765^\circ$, e outra no lado direito do pico mais intenso, parcialmente superposta por ele. A separação entre esses picos extras, corresponde às contribuições das linhas características $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, espalhadas por uma rede com célula unitária tetragonalmente deformada, caracterizada pelos parâmetros de rede perpendicular, a_\perp , e paralelo, a_\parallel , à interface. Sendo a_0 o parâmetro da rede do GaAs

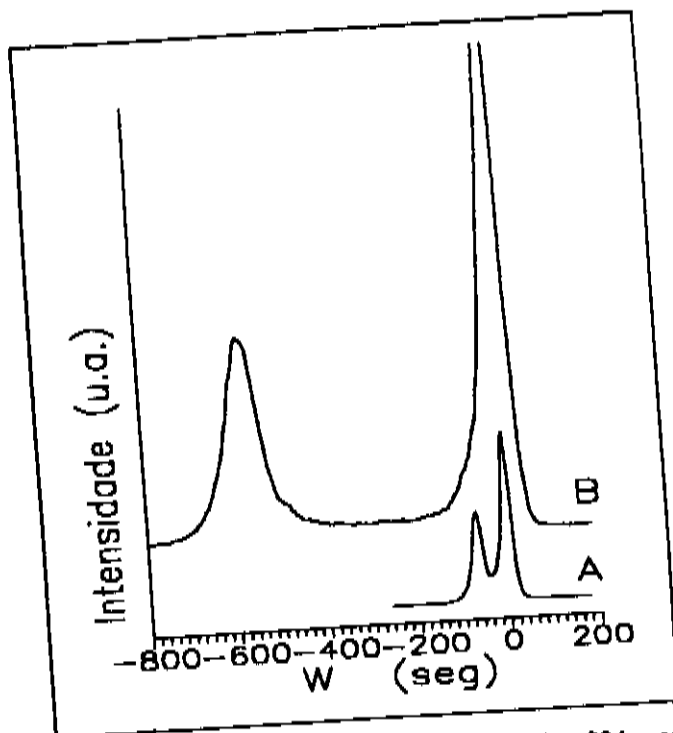


Fig. 38. Varredura ω da reflexão assimétrica 224, nas posições de alto (A) e baixo (B) ângulo de incidência, do substrato de GaAs com Se^+ implantado.

relaxada, a posição ω do pico extra principal indica que $a_{\perp} > a_0$, e sua posição ϕ indica que $a_{\parallel} < a_0$. Isto foi confirmado pelas medidas da reflexão assimétrica 224, feitas com o duplo cristal, mostrada na Fig. 38, que fornece os valores de $a_{\perp} = 5,6733(2) \text{ \AA}$ e $a_{\parallel} = 5,6436(9) \text{ \AA}$. A ocorrência dessa deformação foi explicada⁶⁶, com sendo a deformação necessária para acomodar na rede do GaAs, o volume da concentração de $8 \times 10^{19} \text{ ions/cm}^3$.

REFERÊNCIAS

- 1 - B. E. Warren, em "*X-Ray Diffraction*" (Dover Publications, Inc., New York, 1990).
- 2 - B.K. Tanner, em "*X-Ray Diffraction Topography*" (Pergamon, Oxford 1977).
- 3 - K. Ishida, J. Matsui, T. Kamejima, I. Sakuma, *Phys. Status Solidi (a)* **31**, 255 (1975).
- 4 - A. Iida e K. Kohra, *Phys. Status Solidi A* **51**, 533 (1979).
- 5 - P.F. Fewster, *J. Appl. Cryst.* **24**, 178 (1991); *Appl. Surf. Sci.* **50**, 9 (1991).
- 6 - V.S. Wang e R.J. Matyi, *J. Appl. Phys.* **72** (11), 5158 (1992).
- 7 - B. J. Isherwood e C.A. Wallace, *J. Appl. Cryst.* **3**, 66 (1970).
- 8 - S. L. Chang, em "*Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*", Springer Ser. Solid-State Sci., Vol. 50 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984).
- 9 - M. Renninger, *Z. Kristallogr.* **106**, 141 (1937).
- 10 - K. Lonsdale, *Philos. Trans. A* **240**, 219 (1947).
- 11 - D.R. Schwartzberger, *Philos. Mag.* **47**, 1242 (1959).
- 12 - J.P. Hannon e G.T. Trammell, *Phys. Rev.* **169**, 315 (1968); **186**, 306 (19xx).
- 13 - T.C. Huang e B. Post, *Acta Cryst.* **A29**, 35 (1973).
- 14 - F.J. Spooner e C.G. Wilson, *J. Appl. Cryst.* **6**, 132 (1973).
- 15 - S. Caticha-Ellis, *Acta Cryst.* **A25**, 666 (1969); C.B.R. Parente e S. Caticha-Ellis, *Jpn. J. Appl. Phys.* **13**, 1501 (1974).
- 16 - W.H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **18**, 705 (1965).
- 17 - B. Post, *J. Appl. Cryst.* **8**, 452 (1975).
- 18 - B.J. Isherwood, B.R. Brown e M.A.G. Halliwell, *J. Cryst. Growth* **54**, 449 (1981).
- 19 - S.L. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **34**, 239 (1979); **37**, 819 (1980).
- 20 - S.L. Chang, *Acta Crystallogr.* **A37**, 876 (1981).
- 21 - B.J. Greenberg e J. Ladell, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 436 (1987).

- 22 - S.L. Morelhão, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki e A.C. Sachs, em "*Defect Control in Semiconductors*" editado por K. Sumino (Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 1990), p. 1117.
- 23 - S.L. Morelhão e L.P. Cardoso, *J. Cryst. Growth* **110**, 543 (1991).
- 24 - S. L. Morelhão, Tese de Mestrado, IFGW/UNICAMP (1990).
- 25 - S.L. Morelhão, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki e M.M.G. de Carvalho, *J. Appl. Phys.* **70**(5), 2589 (1991).
- 26 - J. Matsui, K. Onabe, T. Kamejima e I. Hayashi, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. and Technology* **126** (4), 664 (1979).
- 27 - R.M.Lum, J.K. Klingert, R.B. Bylsma, A.M. Glass, A.T. Macrander, T.D. Harris e M.G. Lamont, *J. Appl. Phys.* **64** (12), 6727 (1988).
- 28 - R.M. Moon e C.G. Shull, *Acta Cryst.* **17**, 805 (1964).
- 29 - F. Riesz, K. Lischka, K. Rakennus, T. Hakkarainen e A. Pezek, *J. Cryst. Growth* **114**, 127 (1991); J.E. Ayes, S.K. Ghandhi e L.J. Schowalter, *J. Cryst. Growth* **113**, 430 (1991).
- 30 - W. Stolz, F.E.G. Guimaraes e K. Ploog, *J. Appl. Phys.* **63** (2), 492 (1988).
- 31 - W.L. Bond, *Acta Cryst.* **13**, 814 (1960).
- 32 - J.M. Sasaki, A.P. Pereira, S.L. Morelhão, C.E.M. de Oliveira e L.P. Cardoso, *Rev. Fis. Apl. e Instrum.*, **6**, 78 (1992).
- 33 - J.M. Sasaki, M.A. Hayashi, A.P. Pereira, S.L. Morelhão e L.P. Cardoso, *Anais do 10º CEBCIMAT*, vol. I, 331 (1992).
- 34 - C.L. Barreto, M.M.G. de Carvalho, K.M. Ito e L.M. Fraas, *Rev. Fis. Apl. e Instrum.*, **2**, 309 (1987).
- 35 - *International Tables for X-ray Crystallography*, editado por C. Maccillavry, G. Rieck e K. Lonsdale, (Riedel, Dordrecht, Holland, 1983), Vol. III, p. 123.
- 36 - W. Stolz, Y. Horikoshi e M. Naganuma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (6), L1140 (1988).
- 37 - D.K. Biegelsen, F.A. Ponce, A.J. Smith e J.C. Tramontana, *J. Appl. Phys.* **61**, 1856 (1987).
- 38 - Y. Fukuda e Y. Kohama, *J. Cryst. Growth* **81**, 451 (1987).
- 39 - S.N.G. Chu, A.T. Macrander, K.E. Strege e W.D. Johnston Jr., *J. Appl. Phys.*, **57** (2), 249 (1985).

- 40 - S.L. Morelhão e L.P. Cardoso, *Mat. Res. Soc. Symp.Proc.*, **262**, 175 (1992).
- 41 - S.L. Morelhão e L.P. Cardoso, *J. Appl. Phys.*, **73** (9), 4218 (1993).
- 42 - W.H. Zachariasen em "*Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*" (Wiley, New York 1945); *Acta Cryst.* **16**, 1139 (1963).
- 43 - M.A. Cotta and M.M.G. de Carvalho, *J. Appl. Phys.* **69** (2), 732 (1991).
- 44 - J.M. Sasaki, Tese de Doutorado, IFGW/UNICAMP (1993).
- 45 - J.W. Matthews e A.E. Blakeslee, *J. Crystal Growth*, **27**, 118 (1974).
- 46 - C.G. Darwin, *Phil. Mag.* **43**, 800 (1922).
- 47 - S. Takagi, *Acta Cryst.* **15**, 1311 (1962); *J. Phys. Soc. Japan* **26**, 1239 (1969).
- 48 - D. Taupin, *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **87**, 469 (1964).
- 49 - W. H. Zachariasen, *Phys. Rev. Lett.* **18**(6), 195 (1967); *Acta Cryst.* **23**, 558 (1967).
- 50 - N. Kato, *Acta Cryst.* **A23**, 453 (1976); *Acta Cryst.* **A23**, 458 (1976)
- 51 - N. Kato, *Acta Cryst.* **A32**, 453 (1976); **A36**, 763 (1980); *Acta Cryst.* **A36**, 770 (1980).
- 52 - P.D. Moran and R.J. Matyi, *J. Appl. Cryst.* **25**, 358 (1992); *Acta Cryst.* **A49**, 330 (1993).
- 53 - K. Becker, U. Winter, A.A. Zav'yalova, M.V. Koval'chuk, A.A. Lomov, e P. Zaumseil, *Kristallografiya*, **29**, 888 (1984); *Sov. Phys. Crystallogr.* **29**, 525 (1984).
- 54 - R. Colella, *Acta Cryst.* **A30**, 413 (1974).
- 55 - Z.G. Pinsker em "*Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals*", Springer Ser. Solid-State Sci., Vol. 3 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1977)
- 56 - J.R. Schneider, O.D. Gonçalves and H.A. Graf, *Acta Cryst.* **A44**, 461 (1988).
- 57 - W.J. Bartels and W. Nijman, *J. Crystal Growth*, **44**, 518 (1978).
- 58 - C.R. Wie, T.A. Tombrello e T. Vreeland, Jr., *J. Appl. Phys.* **59** (11), 3743 (1986).
- 59 - X.R. Wang, X.Y. Chi, H. Zheng, Z.L. Miao, J. Wang, Z.S. Zhang e Y.S. Jin, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6** (1), 34 (1988).
- 60 - H.J. Gillespie, J.K. Wade, G.E. Crook, R.J. Matyi, *J. Appl. Phys.*, **73**(1), 95 (1993).
- 61 - S.K. Ghandhi e J.E. Ayers, *Appl. Phys. Lett.* **53** (13), 1204 (1988).

- 62 - V. Lehmann e U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- 63 - A. J. Read, R.J. Needs, K.J. Nash, L.T. Canham, P.D.J. Calcott e A Qteish, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1232 (1992).
- 64 - F. Buda, J. Kohanoff e M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1272 (1992).
- 65 - D. Bellet, S. Billat, G. Dolino, M. Ligeon, C. Meyer e F. Muller, *Solid State Commun.* **86** (1), 51 (1993).
- 66 - S.L. Morelhão, C. Montes, J.M. Sasaki, L.P. Cardoso, C. Campos, L.C. Kretly, *Anais do 10º CEBCIMAT*, vol. II, 1079 (1992).

APÊNDICE A

A EQUAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

A equação de transferência de energia (ETE)^{8,15,16,28}, é o nome dado à solução do sistema de equações diferenciais de primeira ordem que, descrevem o processo cinemático de transferência de energia entre feixes difratados, em função da penetração deles num monocristal. Vamos assumir um feixe de raios-X incidente, bem colimado e monocromático, satisfazendo a condição de DM para N-1 famílias de planos atômicos. Nessa condição, contando com o feixe incidente, existirão N feixes atravessando o cristal. Considerando-se o cristal como mosaico cinemático, i.e., com blocos mosaicos perfeitos, pequenos o suficiente para que o efeito de extinção primária e a absorção fotoelétrica dentro deles sejam desprezados. A variação na potência dos feixes multiplamente difratados ao atravessarem uma camada de espessura dx, à profundidade x dentro de uma placa monocristalina, é descrita pelo sistema de equações diferenciais mostrado^{15,28} abaixo

$$\dot{P}_i(x) = \frac{dP_i}{dx} = S_i \sum_{j \neq i} Q_{ji} \frac{P_j(x)}{\gamma_j} - S_i \left(\mu + \sum_{j \neq i} Q_{ij} \right) \frac{P_i(x)}{\gamma_i} \quad (\text{A1})$$

onde S_i é igual a +1 para o feixe transmitido e -1 para o feixe refletido. μ e Q_{ij} são os coeficientes de absorção linear e de refletividade linear, respectivamente, e os γ_i são os cossenos diretores com relação à normal à placa. Usando uma expansão em série de Taylor para um cristal fino de espessura T, a potência do i-ésimo feixe fica dada por¹⁵

$$P_i(T) = \sum_{j=0}^{N-1} a_{ij} P_j(0) \quad (\text{A2})$$

onde

$$a_{ij} = \delta_{ij} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{X_{ji}^{(n)}}{n!} \quad (\text{A3})$$

e os coeficientes $X_{ji}^{(n)}$ são definidos como

$$X_{ji}^{(0)} = \delta_{ji} \quad , \quad X_{ji}^{(1)} = -S_i \left(\mu + \sum_{k \neq i} Q_{ik} \right) \frac{T}{\gamma_i} \quad , \quad (A4)$$

$$X_{ji}^{(1)} = S_i Q_{ji} \frac{T}{\gamma_j} e \quad X_{ji}^{(n)} = \sum_{k=0}^{N-1} X_{jk}^{(1)} X_{ki}^{(n-1)} \quad .$$

Os coeficientes de reflexão linear Q_{ij} são calculados no sistema de unidades CGS de acordo com a expressão

$$Q_{ij} = \left(\frac{e^2 |F_{ij}|}{mc^2 V} \right)^2 \frac{\lambda^3}{\text{sen} 2\theta_{ij}^B} \frac{e^{-\frac{\Delta\theta_{ij}^2}{2\eta^2}}}{\sqrt{2\pi}\eta} p_{ij} \quad (A5)$$

onde a seguinte notação foi adotada

F_{ij} - Fator de estrutura da reflexão ij	η - Largura mosaico
θ_{ij}^B - Ângulo de Bragg da reflexão ij	λ - Comprimento de onda
$\Delta\theta_{ij}$ - Desvio do ângulo de Bragg	e - Carga do elétron
p_{ij} - Coeficiente de polarização	m - Massa do elétron
V - Volume da célula unitária	c - Velocidade da luz

O cálculo dos coeficientes de polarização p_{ij} são descritos a seguir³. E_σ e E_π são as componentes do campo elétrico no feixe incidente. A componente σ é perpendicular ao plano de incidência (aquele que contem os feixes incidente e refletido) e a componente π está contida nele. Após uma seqüência de n reflexões sucessivas dentro do cristal, as componentes E'_σ e E'_π no feixe refletido, se relacionam com as componentes no feixe incidente pelo produto de matrizes $\mathbf{E}' = C_{0n} \mathbf{E}$, onde $\mathbf{E}' = [E'_\sigma, E'_\pi]$. A matrix de polarização das reflexões sucessivas é $C_{0n} = C_{01} T_{012} C_{12} T_{123} \dots C_{n-1,n}$ com

$$C_{i-1,i} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta_{i-1,i}^B \end{pmatrix}, \quad T_{i-1,i,i+1} = \begin{pmatrix} \cos \psi_i & \text{sen} \psi_i \\ -\text{sen} \psi_i & \cos \psi_i \end{pmatrix}$$

e

$$\cos \psi_i = \frac{\cos 2\theta_{i-1,i}^B \cos 2\theta_{i,i+1}^B - \cos 2\theta_{i-1,i+1}^B}{\text{sen} 2\theta_{i-1,i}^B \text{sen} 2\theta_{i,i+1}^B}$$

O coeficiente p_{ij} é então calculado a partir da matrix $C_{0j} = C_{0i} T_{0ij} C_{ij}$, como sendo a metade da soma dos quadrados dos elementos da matrix.

O método mostrado acima, é utilizado para incluir a polarização dos raios-X na ETE. Contudo, deve-se notar que se trata de uma aproximação, fisicamente justificável apenas para o termo mais significativo das séries a_{ij} , i.e., para $X_{ji}^{(1)}$. A aproximação pode ser vista quando se analisa o significado físico dos termos $X_{ji}^{(n)}$ de ordem superior. Eles representam a contribuição dos fótons de raios-X, que sofreram n reflexões durante sua transferência do feixe j para o feixe i . Existem N^{n-1} caminhos diferentes pelos quais esta transferência pode ocorrer, e cada um deles apresenta, logicamente, uma matrix de polarização diferente. Por exemplo, a matrix de polarização para o caminho $X_{j\alpha}^{(1)} X_{\alpha\beta}^{(1)} X_{\beta\gamma}^{(1)} X_{\gamma\delta}^{(1)} \dots X_{vi}^{(1)}$ é $C_{0j} T_{0j\alpha} C_{j\alpha} T_{j\alpha\beta} C_{\alpha\beta} T_{\alpha\beta\gamma} C_{\beta\gamma} T_{\beta\gamma\delta} \dots C_{vi}$ e o coeficiente de polarização é $p_{j\alpha\beta\gamma\delta \dots vi}$. O número de coeficientes de polarização que precisariam ser calculados, torna muito difícil considerar corretamente a polarização. Por esse motivo, o método convencional, de multiplicar a refletividade Q_{ij} pelo coeficiente p_{ij} , tem sido e será utilizado.

As condições de validade da solução da ETE por expansão em série de Taylor, nos casos de três feixes ($N=3$), serão aqui discutidas. Num caso qualquer de três feixes representado pelo caminho de DM $\mathbf{H}_{02} + \mathbf{H}_{21} = \mathbf{H}_{01}$, as direções dos feixes 0, 1 e 2 são dadas pelos vetores de onda \mathbf{k}_0 , $\mathbf{k}_1 = \mathbf{H}_{01} + \mathbf{k}_0$ e $\mathbf{k}_2 = \mathbf{H}_{02} + \mathbf{k}_0$, como ilustrado na Fig. 1. Sendo $\hat{\mathbf{n}}$ a normal à superfície da amostra, os cosenos diretores são os $\gamma_i = \lambda |\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{k}_i|$. Nos casos de três feixes, a Eq. A2, normalizada pela potência do feixe incidente $P_0(0)$ e em forma matricial, fica

$$\begin{pmatrix} P_0(T) \\ P_1(T) \\ P_2(T) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{00} & a_{01} & a_{02} \\ a_{10} & a_{11} & a_{12} \\ a_{20} & a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ P_1(0) \\ P_2(0) \end{pmatrix} \quad (\text{A6})$$

A Fig. A1 ilustra dois casos de três feixes com o feixe primário, P_1 , refletido. Na Fig. A1.a) o feixe secundário, P_2 , é refletido e na Fig. A1.b) ele é transmitido.

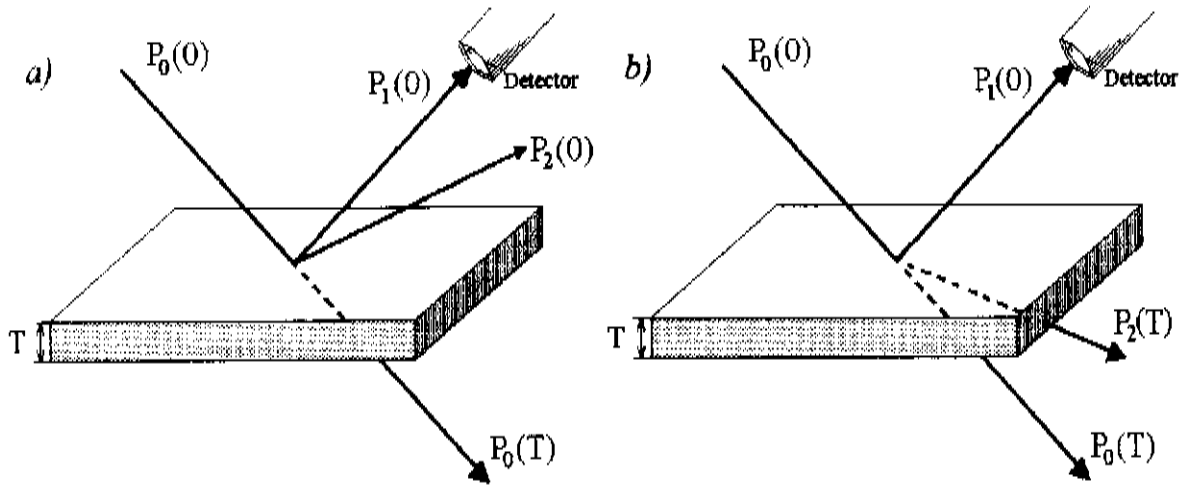


Fig. A1: Ocorrências da DM de três feixes num cristal cortado na forma de lâmina com espessura T . Sendo o feixe secundário em a) refletido e em b) transmitido.

Quando os feixes 1 e 2 são refletidos $S_0 = +1$, $S_1 = -1$ e $S_2 = -1$, ou de forma simplificada $S = (+,-,-)$, e as condições de contorno são $P_1(T) = 0$ e $P_2(T) = 0$. Neste caso a Eq. A6 fornece

$$\begin{aligned} P_0(T) &= a_{00} + a_{01}P_1(0) + a_{02}P_2(0) \quad , \\ P_1(0) &= \frac{a_{12}a_{20} - a_{10}a_{22}}{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}} \quad e \\ P_2(0) &= \frac{a_{21}a_{10} - a_{20}a_{11}}{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}} \quad . \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

Quando o feixe 2 é transmitido, $S = (+, -, +)$, as condições de contorno são $P_1(T) = 0$ e $P_2(0) = 0$ e a Eq. A6 fornece

$$\begin{aligned}
 P_0(T) &= a_{00} + a_{01}P_1(0) \quad , \\
 P_1(0) &= -\frac{a_{10}}{a_{11}} \quad e \\
 P_2(T) &= a_{20} + a_{21}P_1(0) \quad .
 \end{aligned}
 \tag{A8}$$

Como um exemplo de aplicação da expansão em série, seja um cristal de GaAs ($a_0 = 5,6534 \text{ \AA}$) com a superfície de corte paralela ao plano cristalográfico 111, com uma largura mosaico $\eta = 60''$ e coeficiente de absorção linear $\mu = 402 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$). Para os casos de três feixes representados pelos caminhos de DM $131 + 1\bar{1}\bar{1} = 222$ e $1\bar{1}\bar{1} + 131 = 222$, o feixe secundário é refletido no primeiro caso, e transmitido no outro, e por isso, as condições de contorno para $S = (+, -, -)$ e $S = (+, -, +)$ devem ser aplicadas, respectivamente. As potências em função da espessura, calculadas de acordo com as Eqs. A7 e A8, estão na Fig. A2.

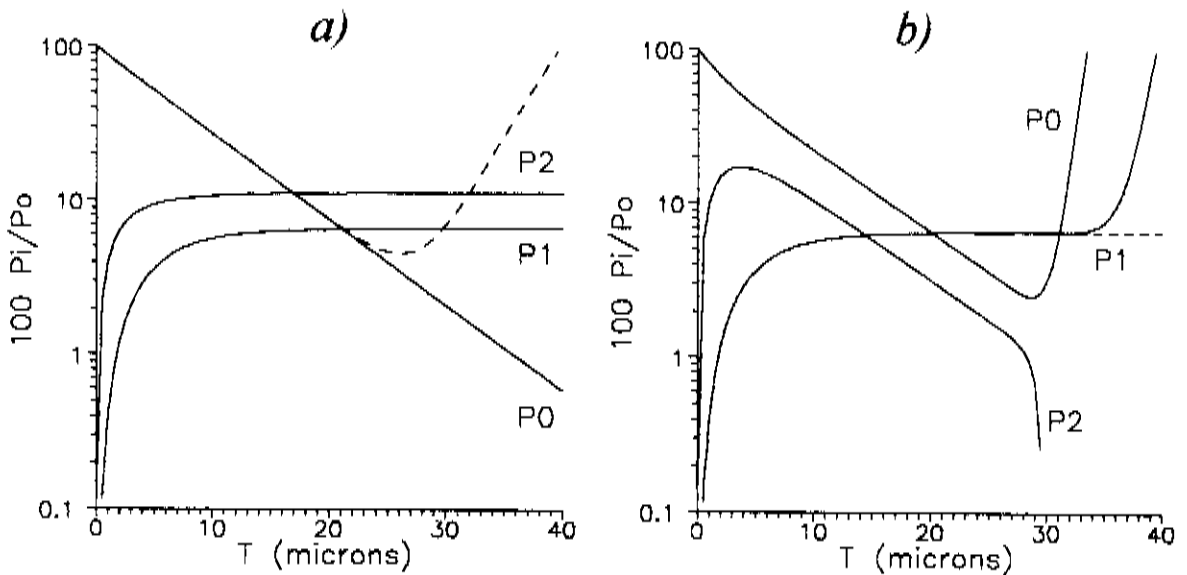


Fig. A2. Potências dos feixes incidente (P_0), primário (P_1) e secundário (P_2) em função da espessura T de uma lâmina de GaAs(111). *a)* Caminho $131 + 1\bar{1}\bar{1} = 222$, condição de contorno $S = (+, -, -)$, expansão com 20 termos (—) e com 10 termos (----). *b)* Caminho $1\bar{1}\bar{1} + 131 = 222$, condição de contorno $S = (+, -, +)$, expansão com 40 termos. A linha tracejada é P_1 do gráfico mostrado em *a)*.

As potências na figura acima foram calculadas na condição exata de Bragg, isto é, $\Delta\theta_{ij}=0$. Os efeitos devido à polarização dos feixes foram, por enquanto, completamente desprezados, $p_{ij}=1$. A convergência das séries a_{ij} depende dos valores de $Q_{ij}\ell_i$ ($\ell_i=T/\gamma_i$). Na Fig. A2.a observa-se que, com apenas 10 termos, $n=10$, nas séries a_{ij} , a potência P_1 atinge seu valor limite, com uma variação $dP_1/dT \sim 8 \times 10^{-5} \mu\text{m}^{-1}$, para espessuras da ordem de $(2/\mu)\gamma_0 = 23,48 \mu\text{m}$, embora séries com 20 termos sejam necessárias para que a potência P_0 apresente valores confiáveis, com espessuras maiores do que $20 \mu\text{m}$. Nos cálculos de P_1 , quando o feixe secundário é transmitido (Fig. A2.b), séries com 40 termos foram usadas, de forma a que P_1 só divergisse para espessuras acima de $(2/\mu)\gamma_0$. Assim, mostrou-se que em cristais espessos ($T \rightarrow \infty$), a potência P_1 pode ser calculada pela solução da ETE por expansão em série de Taylor, desde que, as séries a_{ij} sejam convergentes para espessuras da ordem de $(2/\mu)\gamma_0$.

Os casos mais críticos, na utilização da solução por expansão em série, ocorrem quando o feixe secundário é paralelo à superfície do cristal. Ai, $\gamma_2 = 0$ e, conseqüentemente, as séries divergem para qualquer valor de $T \neq 0$. Na análise desses casos, toma-se como exemplo, o caminho de DM $1\bar{1}1 + \bar{1}11 = 002$ num cristal de GaAs(001), com a superfície de corte fazendo um ângulo $\alpha=2^\circ$ com os planos 001 na direção [110]. Define-se o versor normal à superfície por $\hat{n} = \text{sen}\alpha \hat{Y}_1 + \text{cos}\alpha \hat{Y}_3$, o vetor de onda do feixe incidente por

$$\mathbf{k}_0 = -\lambda^{-1} (\text{cos}\omega \text{cos}\phi \hat{Y}_1 - \text{cos}\omega \text{sen}\phi \hat{Y}_2 + \text{sen}\omega \hat{Y}_3)$$

e os vetores unitários \hat{Y}_1 , \hat{Y}_2 e \hat{Y}_3 como paralelos às direções [110], $[\bar{1}10]$ e [001], respectivamente. Tomando $\omega = 15,813^\circ$, o caso de DM desejado ocorre em duas posições distintas na RS, em $\phi_T = 5,747^\circ$ (posição T) e em $\phi_R = 174,253^\circ$ (posição R). Devido ao ângulo de corte do cristal, em T o feixe secundário é transmitido e em R ele é refletido. Então, as Eqs. A7 e A8 expressam as condições de contorno válidas nas posições R e T, respectivamente. Os cosenos diretores são obtidos da equação

$$\gamma_i = | \lambda \text{sen}(2^\circ) \mathbf{H}_{0i} \cdot \hat{Y}_1 + \lambda \text{cos}(2^\circ) \mathbf{H}_{0i} \cdot \hat{Y}_3 - \text{cos}\omega \text{cos}\phi \text{sen}(2^\circ) - \text{sen}\omega \text{cos}(2^\circ) |$$

onde \mathbf{H}_{00} é um vetor nulo. Na posição R a equação fornece, $\gamma_0=0,23893$, $\gamma_1=0,30575$ e $\gamma_2=0,03341$ e, na posição T os subíndices 0 e 1 são intercambiados. As potências calculadas nas posições R e T com séries de 50 termos, são mostradas na Fig. A3. Séries com mais de 50 termos, também não convergem para espessuras um pouco maiores do que as indicadas nas escalas. Na Fig. A3.a são representadas as potências P_0 , P_1 e P_2 calculadas na posição R, e na Fig. A3.b, essas potências são calculadas na posição T. A curva tracejada representa

P_1 em R para fins de comparação. Na região de validade da expansão em série ($T < 4 \mu\text{m}$), a razão entre as potências P_1 em R e em T é igual ao módulo do fator de assimetria $b = |\gamma_1/\gamma_0| = 0,78$, como no caso de difração simples (caso de dois feixes) por cristais com superfície assimétrica⁴². Isto mostra que, a diferença entre P_1 nessas posições é devido ao corte do cristal.

Destas figuras pode se notar que, na posição T as séries divergem antes que P_1 atinja um valor limite, enquanto que na posição R, para espessuras maiores do que $(1/\mu)\gamma_0 = 6,78 \mu\text{m}$ onde a potência ainda depende da espessura ($dP_1/dT \sim 2 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$), P_1 começa uma oscilação com amplitude crescente.

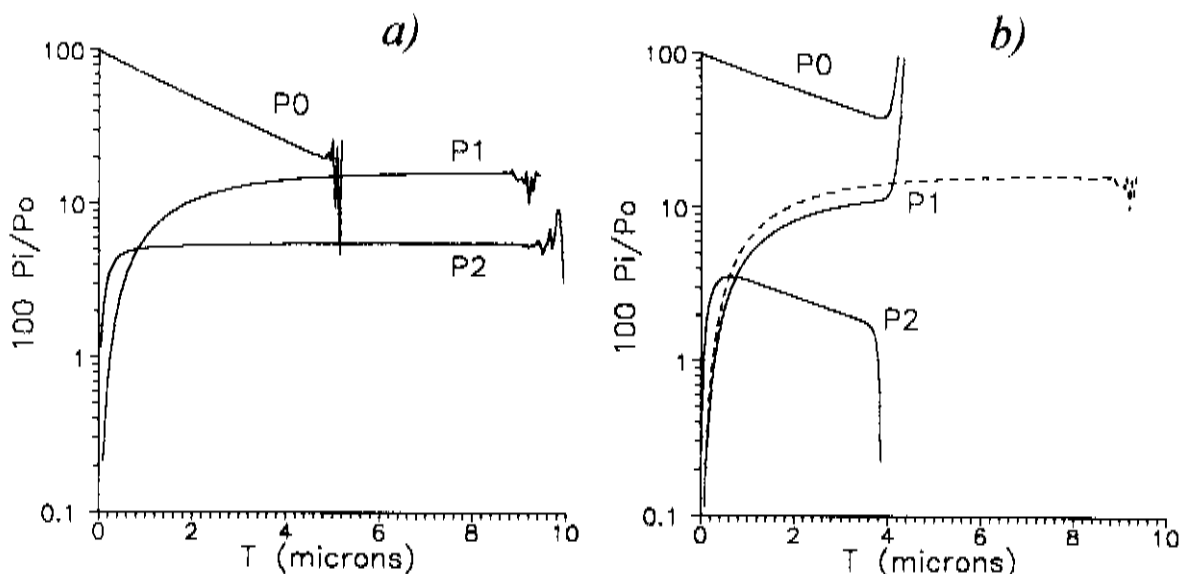


Fig. A3. Potências dos feixes P_0 , P_1 e P_2 em função da espessura T de uma lâmina de GaAs(001) com corte assimétrico de 2° na direção [110]. Elas são calculadas com séries a_{ij} de 50 termos, para o caminho de DM $1\bar{1}1 + \bar{1}11 = 002$. a) Feixe secundário refletido (posição R); b) Feixe secundário transmitido (posição T). A linha tracejada é P_1 na posição R.

Esses exemplos de solução por expansão em série, para um cristal com uma perfeição cristalina razoável ($\eta \leq 60''$) mostram que, para valores de $Q_{ij} \ell_i$ da ordem da unidade, a convergência das séries a_{ij} não é garantida. Além disso, quando, reflexões secundárias de superfície estão envolvidas, as potências não podem ser calculadas utilizando-se a expansão por série, exceto para finíssimas espessuras. Como estamos interessados em estudar os casos

que envolvem reflexões secundárias de superfície, a solução exata para casos de três feixes será a seguir calculada.

A Eq. A1 pode ser colocada na forma

$$\dot{P}_i(x) = \sum_{j=0}^2 Y_{ij} P_j(x) \quad (\text{A9})$$

onde

$$Y_{ij} = S_i \frac{Q_{ji}}{\gamma_j} \quad e \quad Y_{ii} = -S_i \frac{\left(\mu + \sum_{k \neq i} Q_{ik} \right)}{\gamma_i} .$$

Após a segunda diferenciação chega-se à equação diferencial de terceira ordem

$$\ddot{\ddot{P}}_i + E \ddot{P}_i + F \dot{P}_i + G P_i = 0 \quad (\text{A10})$$

onde

$$E = - (Y_{00} + Y_{11} + Y_{22}),$$

$$F = Y_{00}Y_{11} - Y_{10}Y_{01} + Y_{00}Y_{22} - Y_{20}Y_{02} + Y_{11}Y_{22} - Y_{12}Y_{21} \quad e$$

$$G = Y_{00}(Y_{12}Y_{21} - Y_{11}Y_{22}) + Y_{01}(Y_{10}Y_{22} - Y_{12}Y_{20}) + Y_{02}(Y_{20}Y_{11} - Y_{10}Y_{21}).$$

Então, as potências dos feixes à profundidade x têm a forma

$$P_i(x) = \sum_{j=0}^2 A_{ij} e^{Z_j x} \quad (\text{A11})$$

onde Z_i , para $i=0, 1$ e 2 , são as raízes da equação secular, i.e.,

$$f(Z_i) = Z_i^3 + E Z_i^2 + F Z_i + G = 0 \quad . \quad (\text{A12})$$

A matriz dos coeficientes A_{ij} é encontrada, aplicando-se as condições de contorno

adequadas. No caso de P_2 ser refletida, $S = (+, -, -)$, as condições de contorno fornecem:

$$P_0(0) = 1, \quad P_1(T) = 0, \quad P_2(T) = 0,$$

$$Y_{10}\dot{P}_0(T) - Y_{00}\dot{P}_1(T) = 0, \quad Y_{10}\dot{P}_2(T) - Y_{02}\dot{P}_1(T) = 0,$$

$$\frac{Y_{11}\dot{P}_0(0) - Y_{01}\dot{P}_1(0)}{Y_{11}Y_{02} - Y_{01}Y_{12}} - \frac{Y_{11}\dot{P}_2(0) - Y_{21}\dot{P}_1(0)}{Y_{11}Y_{22} - Y_{21}Y_{12}} = \frac{Y_{11}Y_{00} - Y_{01}Y_{10}}{Y_{11}Y_{02} - Y_{01}Y_{12}} - \frac{Y_{11}Y_{20} - Y_{21}Y_{10}}{Y_{11}Y_{22} - Y_{21}Y_{12}},$$

$$\ddot{P}_0(0) = Y_{00}\dot{P}_0(0) + Y_{01}\dot{P}_1(0) + Y_{02}\dot{P}_2(0), \quad (\text{A14})$$

$$\ddot{P}_1(0) = Y_{10}\dot{P}_0(0) + Y_{11}\dot{P}_1(0) + Y_{12}\dot{P}_2(0),$$

$$\ddot{P}_2(0) = Y_{20}\dot{P}_0(0) + Y_{21}\dot{P}_1(0) + Y_{22}\dot{P}_2(0).$$

A partir das Eqs. A14, obtém-se um sistema linear de nona ordem, tendo as constantes A_{ij} como variáveis. Em forma matricial, o sistema é representado por $M p = q$, onde

$$p^t = [A_{00} \quad A_{01} \quad A_{02} \quad A_{10} \quad A_{11} \quad A_{12} \quad A_{20} \quad A_{21} \quad A_{22}],$$

$$q^t = \left[1 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad \frac{Y_{11}Y_{00} - Y_{01}Y_{10}}{Y_{11}Y_{02} - Y_{01}Y_{12}} - \frac{Y_{11}Y_{20} - Y_{21}Y_{10}}{Y_{11}Y_{22} - Y_{21}Y_{12}} \quad 0 \quad 0 \quad 0 \right]$$

e $M =$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{Z_0 T} & e^{Z_1 T} & e^{Z_2 T} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{Z_0 T} & e^{Z_1 T} & e^{Z_2 T} \\ Y_{10}Z_0 e^{Z_0 T} & Y_{10}Z_1 e^{Z_1 T} & Y_{10}Z_2 e^{Z_2 T} & -Y_{00}Z_0 e^{Z_0 T} & -Y_{00}Z_1 e^{Z_1 T} & -Y_{00}Z_2 e^{Z_2 T} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -Y_{20}Z_0 e^{Z_0 T} & -Y_{20}Z_1 e^{Z_1 T} & -Y_{20}Z_2 e^{Z_2 T} & Y_{10}Z_0 e^{Z_0 T} & Y_{10}Z_1 e^{Z_1 T} & Y_{10}Z_2 e^{Z_2 T} \\ aZ_0 & aZ_1 & aZ_2 & bZ_0 & bZ_1 & bZ_2 & cZ_0 & cZ_1 & cZ_2 \\ (Z_0 - Y_{00})Z_0 & (Z_1 - Y_{00})Z_1 & (Z_2 - Y_{00})Z_2 & -Y_{01}Z_0 & -Y_{01}Z_1 & -Y_{01}Z_2 & -Y_{02}Z_0 & -Y_{02}Z_1 & -Y_{02}Z_2 \\ -Y_{10}Z_0 & -Y_{10}Z_1 & -Y_{10}Z_2 & (Z_0 - Y_{11})Z_0 & (Z_1 - Y_{11})Z_1 & (Z_2 - Y_{11})Z_2 & -Y_{12}Z_0 & -Y_{12}Z_1 & -Y_{12}Z_2 \\ -Y_{20}Z_0 & -Y_{20}Z_1 & -Y_{20}Z_2 & -Y_{21}Z_0 & -Y_{21}Z_1 & -Y_{21}Z_2 & (Z_0 - Y_{22})Z_0 & (Z_1 - Y_{22})Z_1 & (Z_2 - Y_{22})Z_2 \end{pmatrix}$$

com

$$a = \left(\frac{Y_{11}}{Y_{11}Y_{02} - Y_{01}Y_{12}} \right), \quad b = \left(\frac{Y_{21}}{Y_{11}Y_{22} - Y_{12}Y_{21}} - \frac{Y_{01}}{Y_{11}Y_{02} - Y_{01}Y_{12}} \right) e$$

$$c = - \left(\frac{Y_{11}}{Y_{11}Y_{22} - Y_{12}Y_{21}} \right)$$

No caso de P_2 ser transmitida, $S = (+, -, +)$, as condições de contorno são

$$P_0(0) = 1, \quad P_1(T) = 0, \quad P_2(0) = 0,$$

$$Y_{21}P_1(0) - Y_{11}P_2(0) = Y_{21}Y_{10} - Y_{20}Y_{11}, \quad Y_{21}P_0(0) - Y_{01}P_2(0) = Y_{21}Y_{00} - Y_{01}Y_{20},$$

$$\frac{Y_{22}P_1(T) - Y_{12}P_2(T)}{Y_{22}Y_{10} - Y_{12}Y_{20}} = \frac{Y_{22}P_0(T) - Y_{02}P_2(T)}{Y_{22}Y_{00} - Y_{02}Y_{20}},$$

$$\ddot{P}_0(0) = Y_{00}P_0(0) + Y_{01}P_1(0) + Y_{02}P_2(0),$$

(A15)

$$\ddot{P}_1(0) = Y_{10}P_0(0) + Y_{11}P_1(0) + Y_{12}P_2(0),$$

$$\ddot{P}_2(0) = Y_{20}P_0(0) + Y_{21}P_1(0) + Y_{22}P_2(0)$$

Destas condições de contorno, as matrizes do sistema $Mp = q$ são determinadas como

$$\text{sendo } q^t = [1 \ 0 \ 0 \ Y_{21}Y_{10} - Y_{20}Y_{11} \ Y_{21}Y_{00} - Y_{01}Y_{20} \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]$$

e $M =$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{z_0 T} & e^{z_1 T} & e^{z_2 T} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & Y_{21}Z_0 & Y_{21}Z_1 & Y_{21}Z_2 & -Y_{11}Z_0 & -Y_{11}Z_1 & -Y_{11}Z_2 \\ Y_{21}Z_0 & Y_{21}Z_1 & Y_{21}Z_2 & 0 & 0 & 0 & -Y_{01}Z_0 & -Y_{01}Z_1 & -Y_{01}Z_2 \\ aZ_0e^{z_0 T} & aZ_1e^{z_1 T} & aZ_2e^{z_2 T} & bZ_0e^{z_0 T} & bZ_1e^{z_1 T} & bZ_2e^{z_2 T} & cZ_0e^{z_0 T} & cZ_1e^{z_1 T} & cZ_2e^{z_2 T} \\ (Z_0 - Y_{00})Z_0 & (Z_1 - Y_{00})Z_1 & (Z_2 - Y_{00})Z_2 & -Y_{01}Z_0 & -Y_{01}Z_1 & -Y_{01}Z_2 & -Y_{02}Z_0 & -Y_{02}Z_1 & -Y_{02}Z_2 \\ -Y_{10}Z_0 & -Y_{10}Z_1 & -Y_{10}Z_2 & (Z_0 - Y_{11})Z_0 & (Z_1 - Y_{11})Z_1 & (Z_2 - Y_{11})Z_2 & -Y_{12}Z_0 & -Y_{12}Z_1 & -Y_{12}Z_2 \\ -Y_{20}Z_0 & -Y_{20}Z_1 & -Y_{20}Z_2 & -Y_{21}Z_0 & -Y_{21}Z_1 & -Y_{21}Z_2 & (Z_0 - Y_{22})Z_0 & (Z_1 - Y_{22})Z_1 & (Z_2 - Y_{22})Z_2 \end{pmatrix}$$

com

$$a = \left(\frac{Y_{22}}{Y_{22}Y_{00} - Y_{02}Y_{20}} \right), \quad b = \left(\frac{Y_{22}}{Y_{12}Y_{20} - Y_{22}Y_{10}} \right) \quad e$$

$$c = - \left(\frac{Y_{12}}{Y_{12}Y_{20} - Y_{22}Y_{10}} + \frac{Y_{02}}{Y_{22}Y_{00} - Y_{02}Y_{20}} \right)$$

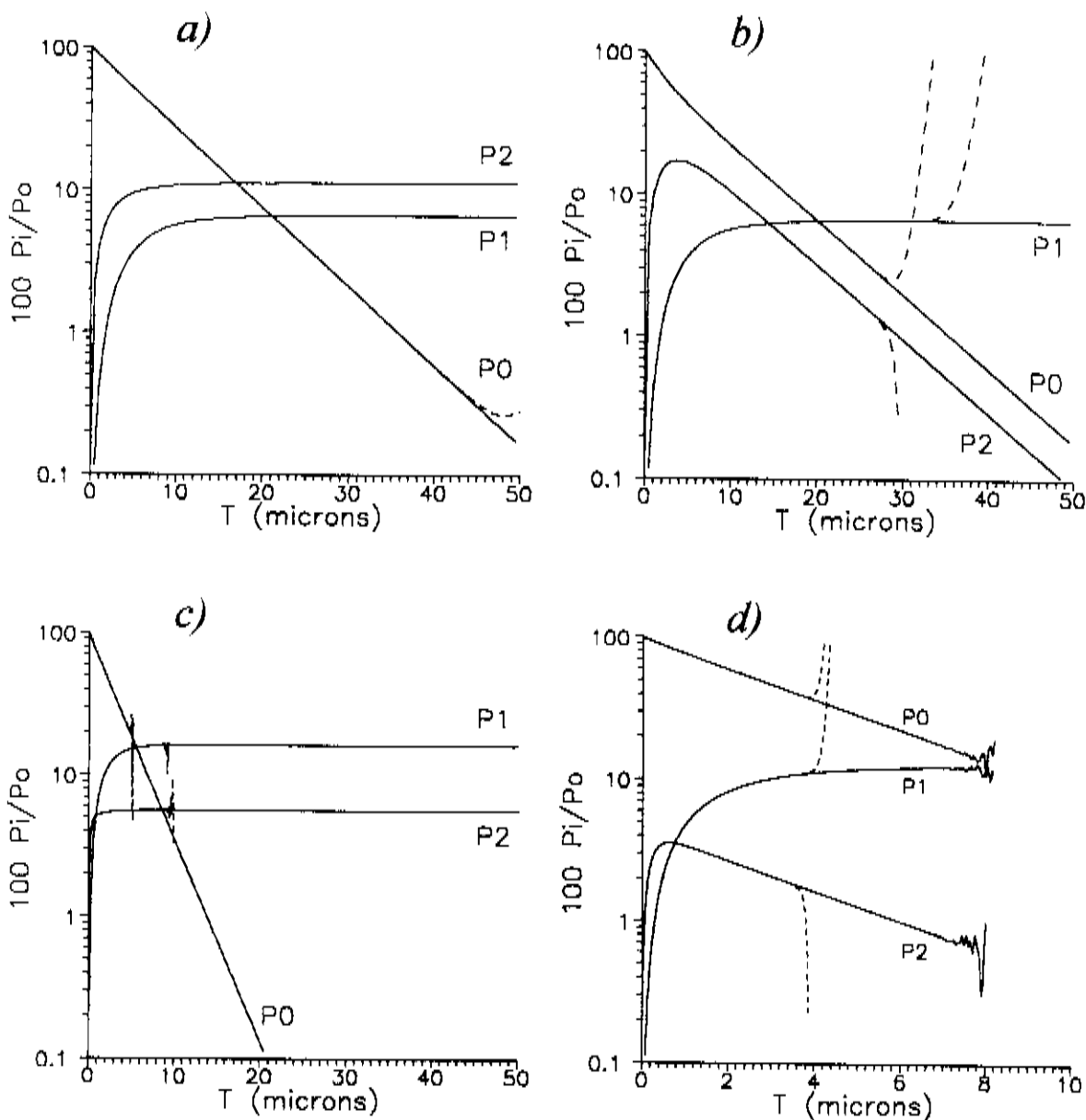


Fig. A4. Potências P_0 , P_1 e P_2 em função da espessura T da lâmina de GaAs. Em a), b), c) e d) elas foram calculadas com as soluções exatas da ETE (—) e comparadas com as soluções por expansão em série de Taylor (---) já mostradas nas Figs. A2.a, A2.b, A3.a e A3.b, respectivamente.

As raízes da Eq. A12 são encontradas por métodos numéricos, enquanto que o sistema linear $M p = q$ é resolvido pelo método de eliminação de Gauss.

As potências em função da espessura, calculadas usando a solução exata da ETE, para os casos já discutidos, estão mostradas na Fig. A4.

As Figs. A4.a e A4.b mostram que a solução exata pode ser usada para o cálculo de P_1 em cristais espessos, $T > (2/\mu)\gamma_0$, com uma boa perfeição cristalina, envolvendo reflexões intensas e casos de três feixes onde o feixe secundário é transmitido ou refletido. Embora P_1 seja a mesma neste dois casos, experimentalmente tem sido observado que elas são diferentes⁴⁴. Essa diferença foi explicada como sendo uma consequência da polarizabilidade dos raios-X. Incluindo o coeficiente de polarização p_{ij} no cálculo da refletividade Q_{ij} (Eq. A5), obtém-se valores diferentes para P_1 , como mostra a Fig. A5. Experimentalmente a razão entre essas potências é 0,906, enquanto que, na figura acima, ela é

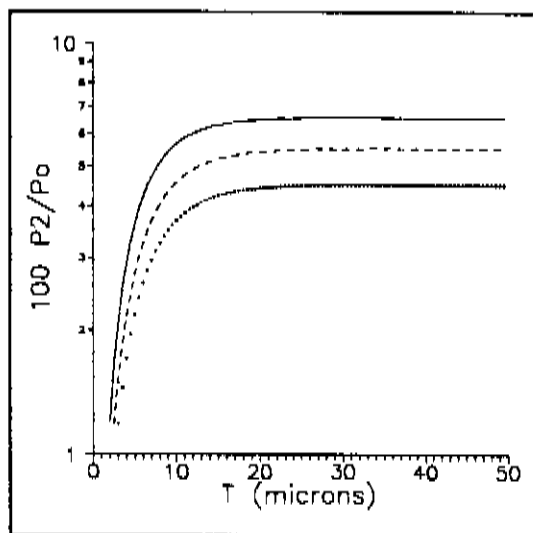


Fig. A5. Potências primárias espalhadas pelos caminhos de DM $131+1\bar{1}1=222$ (x x x x) e $1\bar{1}1+131=222$ (---). Os coeficientes de polarização p_{ij} na Eq. A5 são levados em conta na determinação dessas potências. Quando o efeito da polarização é desprezado, $p_{ij}=1$, elas são iguais, como mostra o gráfico em linha cheia.

0,817. Esta discrepância entre as razões experimental e calculada é devido ao modo aproximado de considerar a polarização, como já discutido no início deste apêndice.

Nos casos de três feixes envolvendo uma reflexão secundária de superfície (P_2 paralelo à superfície) as Figs. A4.c e A4.d mostram, que as potências só podem ser calculadas para cristais espessos, se o feixe secundário não for exatamente paralelo à superfície, mas ligeiramente refletido. Sendo a posição do feixe incidente especificada pelos ângulos ϕ e ω , vamos supor a seguinte situação: um cristal com a superfície exatamente paralela aos planos primários, e um caso de três feixes com uma reflexão secundária de superfície ocorrendo em $\phi=\phi_0$ e $\omega=\omega_0$. Nesta situação, vamos fazer uma varredura ω na posição de DM, isto é, manter $\phi=\phi_0$ durante a varredura. Fazendo deste modo, para $\omega < \omega_0$ o feixe secundário será refletido, e para $\omega > \omega_0$, ele será transmitido. Experimentalmente, o pico de difração obtido é simétrico em torno de ω_0 . Isto significa que, a solução exata com as condições de contorno para P_2 refletida, num cristal com um ângulo de corte α , com α tendendo a zero, pode ser

usada para se calcular não só P_1 , como também o perfil do pico de DM, nas varreduras ϕ e ω . Sendo, o intervalo angular na varredura ω , menor do que o ângulo de corte α .

No cálculo do perfil dos picos de DM, os desvios $\Delta\theta_{ij}$ que aparecem na Eq. A5, são funções dos ângulos ϕ e ω . Esses desvios angulares têm sido calculados numa aproximação de primeira ordem, utilizando os coeficientes geométricos K_{ij}^* introduzidos, na teoria de DM em cristais mosaicos, por Moon & Shull em 1964. Porém, devido a rapidez dos computadores atuais, os desvios $\Delta\theta_{ij}$ serão calculados sem nenhuma aproximação. Isto é,

$$\Delta\theta_{ij} = \arcsen\left(\frac{-\lambda k_i \cdot H_{ij}}{|H_{ij}|}\right) - \theta_{ij}^B \quad . \quad (A16)$$

H_{ij} são os vetores recíprocos ideais (cristal perfeito) que em cristais mosaicos estão ligeiramente desorientados com relação à direção ideal. Isto significa que, tomar uma mesma direção de H_{ij} para todos os blocos difratantes, é uma aproximação. Uma consequência imediata dessa aproximação é percebida na seguinte situação: suponha que durante a RS ocorra um caso de quatro feixes (0-incidente, 1-primário, 2-secundário e 3-secundário) onde o vetor de acoplamento H_{23} , entre os dois feixes secundários, é paralelo ao eixo de rotação \hat{Y}_3 . Como $k_2 = H_{02} + k_0$, tem-se que $k_2 \cdot H_{23} = H_{02} \cdot H_{23} - \lambda |H_{23}| \text{sen}\omega$, ou seja, $\Delta\theta_{23}$ não depende do ângulo de rotação ϕ , e conseqüentemente $K_{ij}^\phi = 0$. A dependência com ϕ está implícita na desorientação de H_{02} e H_{23} nos blocos que estão contribuindo para o espalhamento. Outras conseqüências dessa aproximação são discutidas no ítem II.4. Contudo, o perfil dos picos de DM serão calculados neste apêndice, tomando-se os H_{ij} como vetores da rede perfeita.

O pico de DM do caminho $1\bar{1}1+\bar{1}11=002$, num cristal de GaAs(001) com $\alpha=1^\circ$, tem um de seus máximos na posição $\omega_0=15,813^\circ$ e $\phi_0=174,253^\circ$, onde o feixe secundário é refletido. As varreduras ϕ e ω desse pico de DM, simuladas com a solução exata, estão na Fig. A6 em linhas contínuas, juntamente com a varredura ω da reflexão primária 002 fora da condição de DM, i.e., a varredura simulada com $\phi \neq \phi_0$. O fato da FWHM ser maior na varredura ω em condição de DM do que nas outras duas varreduras, é um fato mais ou menos esperado. Durante a varredura ω de um caso de DM, com uma reflexão secundária de superfície, o nó recíproco secundário fica em contato com a esfera de Ewald por um intervalo angular maior do que aquele na varredura ϕ .

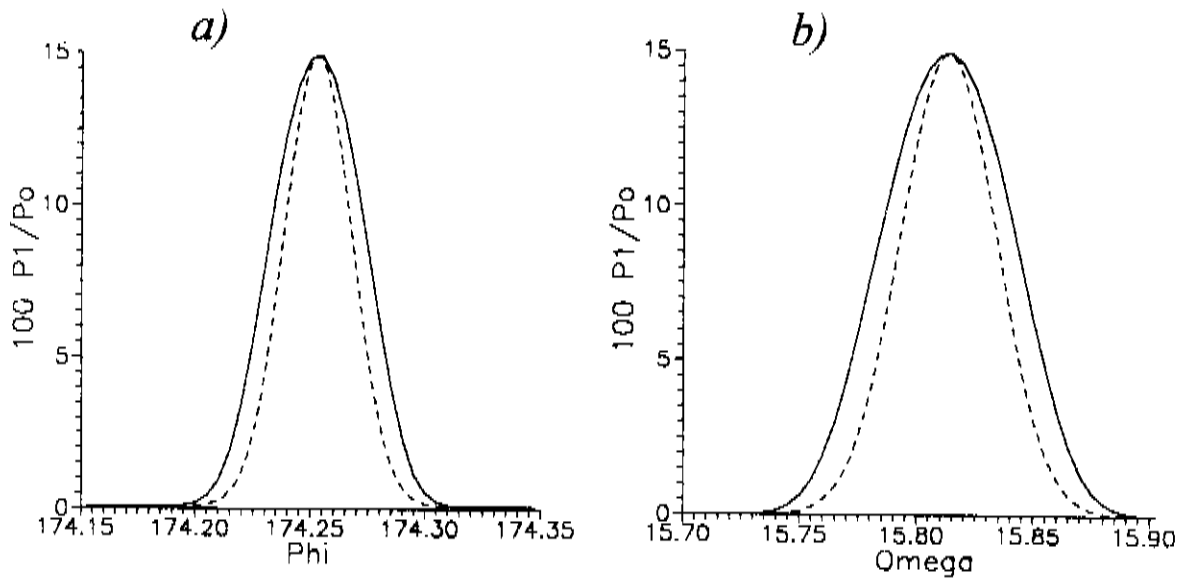
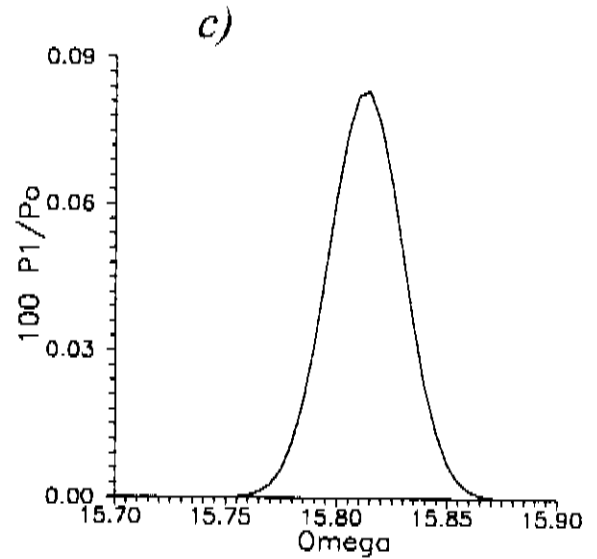


Fig. A6. Simulações de varreduras ϕ e ω do pico de DM com reflexões primária 002 e secundária 111 para a radiação $\text{CuK}\alpha$. Amostra: GaAs(001) com ângulo de corte $\alpha=1^\circ$, espessura $T=27,4\mu\text{m}$ e largura mosaico $\eta=60''$. Os perfis obtidos da solução exata da ETE (—) e da Eq. A17 (----) são mostrados. a) varredura ϕ , simulada com $\omega = \omega_0 = 15,813^\circ$, b) varredura ω na condição de DM, simulada com $\phi = \phi_0 = 174,253^\circ$ e, finalmente, c) varredura ω da reflexão primária 002, fora da condição de DM, simulada com $\phi = 180^\circ$. A FWHM dos picos são: a) 172" e 125", b) 245" e 174" e c) 143".



Os pontos determinando os perfis em linha contínua na Fig. A6 são calculados através da solução exata da ETE. Isso significa que, as raízes do polinômio de terceiro grau na Eq. A12 e a solução de um sistema linear $Mp = q$ com nove incógnitas A_{ij} , são calculadas para cada um desses pontos. Afim de otimizar o tempo de cálculo, a função

$$\frac{P_1}{P_0} = (Q_{DM} - Q_P) e^{-\frac{(\Delta\theta_{02})^2}{2\eta^2}} e^{-\frac{(\Delta\theta_{21})^2}{2\eta^2}} + Q_P e^{-\frac{(\Delta\theta_{01})^2}{2\eta^2}}, \quad (\text{A17})$$

equivalente àquelas nas Eqs. 1 e 33, é usada para simular os perfis tracejados. Deste modo, só as intensidades de pico, Q_{DM} e Q_p , são calculadas pela ETE.

Os picos simulados com esta equação, mostrados em linhas tracejadas na Fig. A6, apresentam uma FWHM menor do que os simulados pela ETE, exceto na varredura ω da reflexão 002 isolada (Fig. A6.c) onde eles são iguais. A diferença na FWHM não é devido a ocorrência da DM, e sim, devido ao fato das reflexões secundária e de acoplamento, serem reflexões fortes. Isto pode ser verificado na varredura ω para uma reflexão forte, por exemplo,

a reflexão 004 do GaAs(001). A Fig. A7, mostra que a FWHM usando a ETE no caso de dois feixes é maior do que a FWHM do perfil calculado através de uma gaussiana que tenha o

mesmo máximo e a mesma largura mosaico $\eta=60''$. No caminho de DM, o feixe sofre mais de uma reflexão, tornando mais evidente essa diferença na FWHM.

O aumento da FWHM nos picos simulados pela ETE, é uma fato nunca antes observado, e para uma discussão mais detalhada, uma ligeira introdução no efeito de extinção secundária se faz necessária. Num cristal real, com blocos mosaicos cinemáticos e na ausência de efeitos de extinção, a potência difratada P_1 num caso de dois feixes é dada por

$$P_1(\Delta\theta_{01}) = I_0 Q_{01}(\Delta\theta_{01}) A(\mu) p_{01} \quad (A18)$$

onde $\Delta\theta_{01}$ e Q_{01} já foram definidos na Eq. A5 e $A(\mu)$ é o fator de transmissão calculado como

$$A(\mu) = \int_{\text{Volume difratante}} e^{-\mu(l_0+l_1)} dV \quad .$$

O coeficiente de polarização com e sem monocromador é $p_{01} = (1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta_{01}) / 2$ e

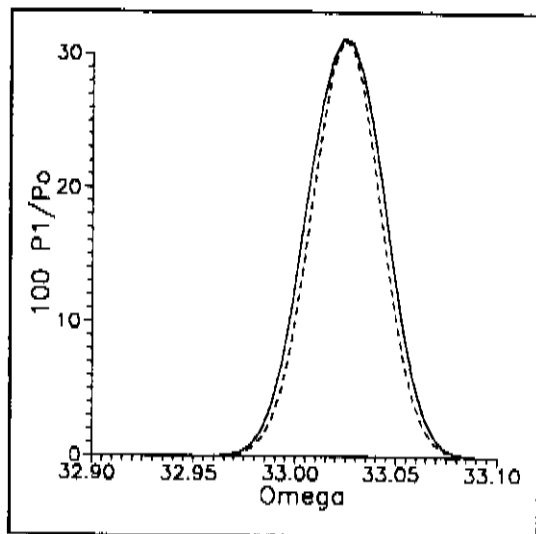


Fig. A7. Simulações da varredura ω da reflexão 004 de um cristal de GaAs(001), com radiação $CuK\alpha_1$ e $\eta = 60''$. Para a solução exata da ETE (—) no caso de dois feixes, e para uma gaussiana (----) com o mesmo máximo.

$p_{01} = (1 + \cos^2 2\theta_{01})/2$, respectivamente. Por razões experimentais, tem sido dada mais importância à análise da potência integrada^{42,57}

$$P_1^{integ} = \int P_1(\Delta_{01}) d\Delta_{01} = \left(\frac{e^2 |F_{01}|}{mc^2 V} \right)^2 \frac{\lambda^3}{\text{sen} 2\theta_{01}^B} \frac{p_{01}}{2\mu}, \quad (A19)$$

do que ao perfil do pico de difração. Devido ao efeito de extinção secundária^{49,50}, a potência integrada experimental é geralmente menor do que P_1^{integ} , e próxima desse valor somente em cristais muito imperfeitos. Este efeito é mais pronunciado em reflexões intensas, e depende da largura mosaico da amostra. Como uma ilustração disso, a solução exata da ETE para três feixes, com $Q_{02} = Q_{20} = Q_{21} = Q_{12} = 0$, foi utilizada para calcular as potências integradas, espalhadas na varredura ω das reflexões 002 e 004 do GaAs, em função da largura mosaico η . Estes cálculos estão mostrados na Fig. A8. Quando $\eta \rightarrow \infty$, o valor limite dessas potências integradas correspondem aos valores de P_1^{integ} . Para a reflexão fraca 002, não ocorre extinção secundária. Já para a reflexão forte 004, a extinção secundária está sempre presente.

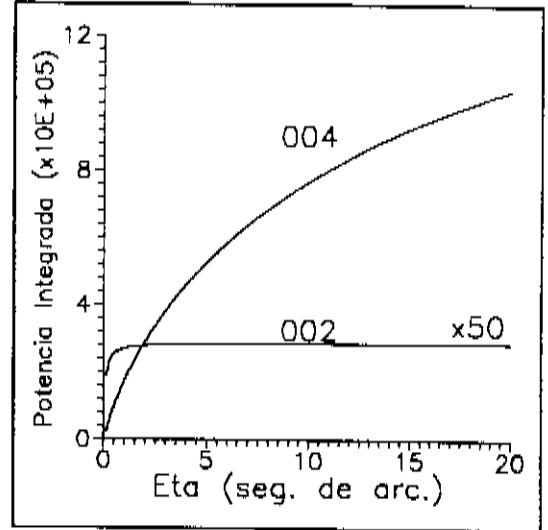


Fig. A8: Potência integrada das reflexões 002 e 004 do GaAs, calculadas através da solução exata de ETE, em função da largura mosaico η . Os limites das potências quando $\eta \rightarrow \infty$, na mesma escala do gráfico, são 2,9 e 18,8, respectivamente. Esses são os valores da potência integrada P_1^{integ} dada pela Eq. A19.

O perfil da potência $P_1(\Delta_{01})$ é definido pela distribuição gaussiana das desorientações dos blocos, colocada dentro do coeficiente de refletividade linear na Eq. A5. Então, na ausência de extinção secundária, a FWHM das reflexões 002 e 004 são ambas iguais à $2,355\eta$. Como a reflexão 002 é fraca, a FWHM do pico simulado pela ETE e por $P_1(\Delta_{01})$, são iguais. Mas na reflexão forte 004, a consideração da extinção secundária, apesar de diminuir a intensidade integrada, aumenta a FWHM do pico de difração. Dessas observações conclui-se que, a ETE reduz mais a intensidade espalhadas próximas ao máximo do pico do que as espalhadas próximas às bases do pico de difração, e por isso ela o deforma, fazendo a FWHM do pico calculado ser maior do que a FWHM da distribuição gaussiana de blocos mosaicos no cristal. Esta mesma deformação, também ocorre para os picos de DM simulados pela ETE.

Experimentalmente não dá para saber se isto ocorre ou não, mas é estranha a ideia de que num cristal mosaico, a FWHM do pico de difração seja maior do que a FWHM da distribuição mosaico, isto é claro, supondo-se que a divergência do feixe incidente é muito menor do que a largura mosaico.

Por esses motivos descritos acima, e também para uma otimização na simulação do perfil dos picos, será assumido ao longo de todo este trabalho que, para um feixe incidente com divergência nula, o perfil do pico é determinado somente pela distribuição mosaico do cristal, e a potência no máximo do pico determinada pela ETE. Portanto, nos caso da DM com três feixes o perfil dos picos serão simulados pela Eq. A17.

APÊNDICE B

MEDIDAS DE REFLEXÕES ASSIMÉTRICAS NA VARREDURA ω

Na varredura ω com duplo cristal^{58,59,60}, a discordância de rede na direção paralela à interface camada/substrato, e a deformação tetragonal da célula unitária são determinadas a partir das medidas da separação angular $\Delta\omega = \omega_L - \omega_S$, entre as posições ω_L e ω_S das reflexões assimétricas hkl da camada (L) e do substrato (S).

Assumindo um substrato com orientação [001] e uma camada com uma deformação tetragonal tal que

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a_{\parallel}^2} + \frac{l^2}{a_{\perp}^2} \right)^{-1/2} \quad (\text{B1})$$

é a distância interplanar dos seus planos hkl , a separação $\Delta\omega$ depende essencialmente dos ângulos $\Delta\theta$ e $\Delta\alpha$. A diferença $\Delta\theta = \theta_L - \theta_S$, entre o ângulo de Bragg da reflexão hkl da camada e do substrato, depende dos parâmetros de rede de acordo com a expressão

$$\text{sen}(\Delta\theta + \theta_S) = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a_{\parallel}^2} + \frac{l^2}{a_{\perp}^2}} \quad , \quad (\text{B2})$$

e o ângulo entre os planos hkl de ambas as redes é $\Delta\alpha = \alpha_L - \alpha_S$, implicando em que

$$\tan(\Delta\alpha + \alpha_S) = \frac{a_{\perp}}{a_{\parallel}} \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{l^2}} \quad . \quad (\text{B3})$$

Das Eqs. B2 e B3, os valores dos parâmetros paralelo e perpendicular são colocados em função dos ângulos $\Delta\theta$ e $\Delta\alpha$. Estes ângulos, são determinados a partir das duas varreduras ω possíveis de serem feitas, para a mesma reflexão hkl , uma na posição com alto ângulo de incidência, ω^A , e a outra, na posição com baixo ângulo de incidência, ω^B . Estas posições estão

mostradas na Fig. B1. Sempre que a camada apresentar uma deformação tetragonal, as separações $\Delta\omega^A$ e $\Delta\omega^B$ entre os picos da camada e do substrato nas varreduras ω , medidas nas posições de alto e baixo ângulo de incidência, são diferentes. Destas separações, os ângulos

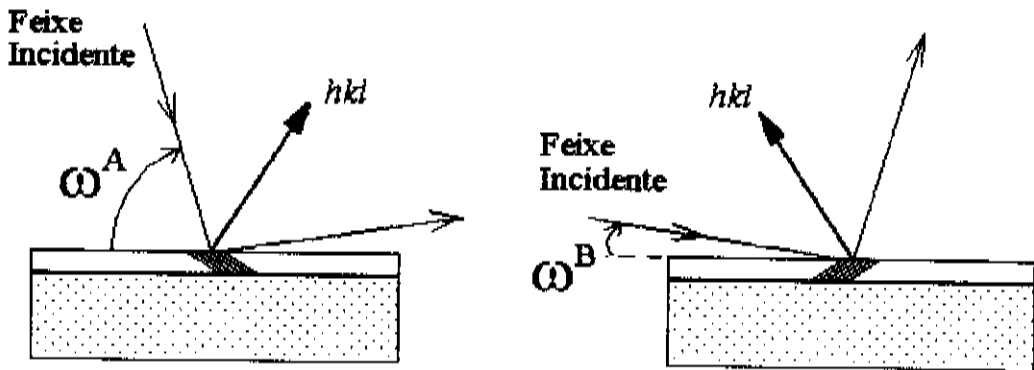


Fig. B1. Geometrias a alto (ω^A) e a baixo (ω^B) ângulo incidência, para a varredura ω da reflexão assimétrica hkl .

$\Delta\theta$ e $\Delta\alpha$ são calculados como: $\Delta\theta = (\Delta\omega^A + \Delta\omega^B)/2$ e $\Delta\alpha = (\Delta\omega^A - \Delta\omega^B)/2$.

O procedimento para determinar os parâmetros de rede, descrito acima, é válido sempre que a camada é crescida sobre substratos simétricos. Na presença de uma inclinação relativa entre as redes, o valor medido de $\Delta\alpha$, não corresponde ao previsto pela Eq. B3 e, por isso, os valores dos parâmetros assim obtidos são incorretos.

Neste trabalho, como a maioria das amostras analisadas apresentam uma inclinação, o parâmetro perpendicular é determinado pelo método de Bond, a partir das medidas da reflexão simétrica 004. Este valor é utilizado na Eq. B2, juntamente com o valor de $\Delta\theta$ obtido da reflexão assimétrica 115 ou 224, para que o parâmetro paralelo seja calculado como

$$a_{\parallel} = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2}} \left(\frac{4}{\lambda^2} \text{sen}^2(\Delta\theta + \theta_s) - \frac{l^2}{a_{\perp}^2} \right)^{1/2} \quad (B5)$$

Um problema experimental que pode ocorrer, quando a varredura ω é feita por um motor de passo, acoplado a um sistema de redução, é a diferença entre o passo mínimo esperado e o passo mínimo real. Por exemplo, no sistema de duplo cristal montado sobre uma

camara de Lang, descrito no item I.7, o passo mínimo esperado é $p = 5/72''$ e, como veremos mais adiante, valores grandes de $\Delta\omega$ (da ordem de $5000''$), medidos assumindo-se esse passo mínimo, levam a valores de parâmetros de rede muito diferentes do esperado.

Seja $\Delta\omega^M$ o valor da separação angular medida no duplo cristal, quando se assume que o passo mínimo é p . Então, se a diferença entre o passo mínimo real e p é ε , o valor real da separação angular é $\Delta\omega^K = \Delta\omega^M(1 + \varepsilon/p)$. Numa amostra com uma inclinação entre as redes, mesmo para a reflexão simétrica 004, o valor de $\Delta\omega$ não é igual à diferença $\Delta\theta$. Então, de um modo mais geral, o erro no passo deve ser dado por $\varepsilon = 14,4 (1 - \Delta\theta^K/\Delta\theta^M)$ onde $\Delta\theta^K = \text{arc sen}(2\lambda / a_{\perp}^{\text{bond}}) - \theta_s$ e $\Delta\theta^M$ é o valor médio entre os valores de $\Delta\omega^M$ medidos nas direções de mínima e máxima inclinação.

DIFRATOMETRIA DE DUPLO CRISTAL EM GaAs/Si(001)

Para o sistema GaAs/Si(001) as amostras #2, #3 e #4 na Tabela I (pag. 22) foram analisadas com o duplo cristal. As varreduras das reflexões 004, 115 e 224 dessas amostras são mostradas na Fig. B2, e todas elas foram feitas com a direção [110] alinhada com o plano de incidência, aquele que contém os feixes incidente e difratado. Tal alinhamento, com uma precisão de $0,01^\circ$, é conseguido quando a posição do espelho de simetria em $\phi=0^\circ$ (Fig. 11), é determinada a partir das medidas dos picos de DM ocorrendo nas posições ϕ_H e ϕ_E , da RS para a reflexão 002 do substrato.

Em analogia com a nomenclatura introduzida na Fig. B1, $\Delta\omega^A$ é a separação angular medida no duplo cristal, quando o feixe incide entre as direções $[\bar{1}\bar{1}0]$ e $[001]$. Esta posição ocorre a $\phi = 180^\circ$, enquanto que $\Delta\omega^B$ ocorre a $\phi = 0^\circ$, com o feixe incidente entre as direções $[110]$ e $[001]$. Estas separações, são diretamente medidas das varreduras na Fig. B2, pela determinação da posição do centro de gravidade dos picos, mostradas na Tabela B1. A posição ω do centro de gravidade⁶¹ é calculada pela expressão

$$\omega = \frac{\sum_i^n \omega_i I_i}{\sum_i^n I_i}$$

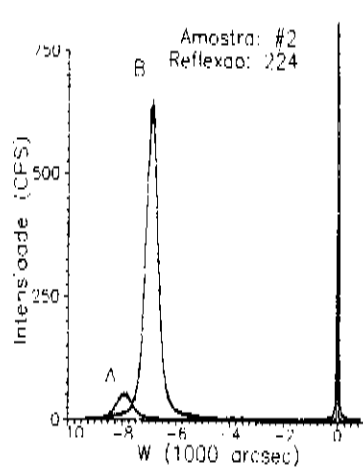
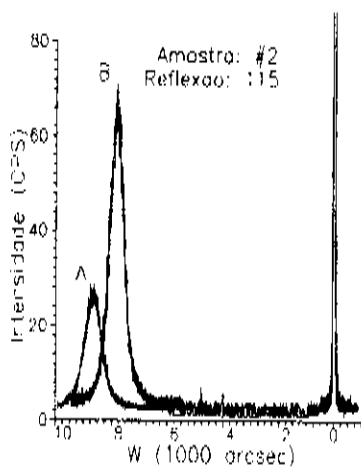
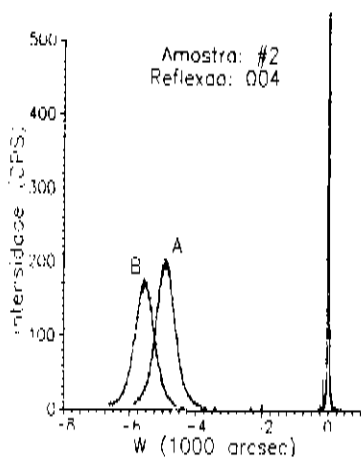
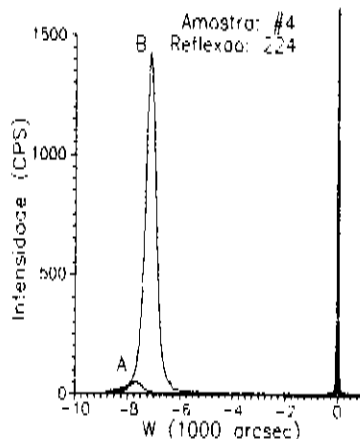
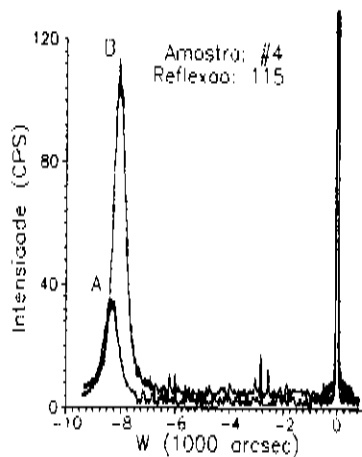
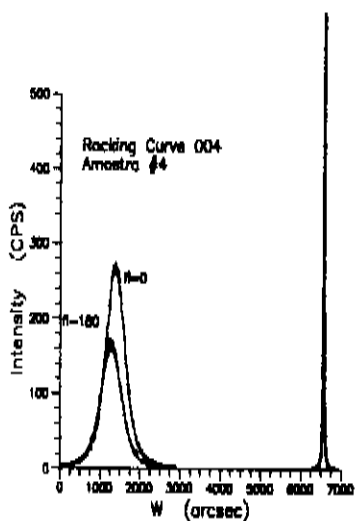
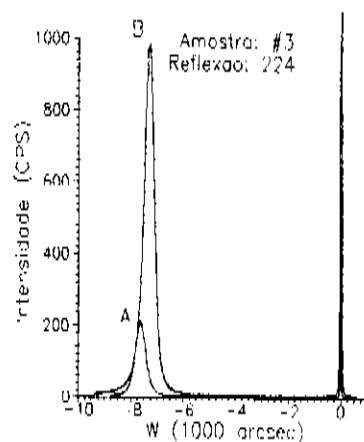
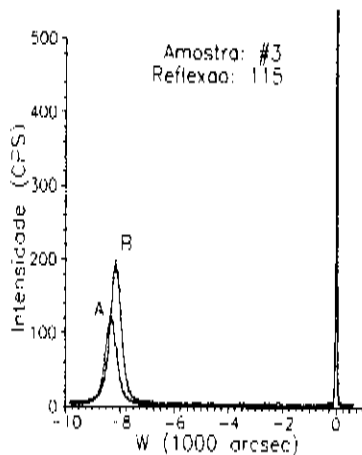


Fig. B2. Varreduras ω a $\phi=0^\circ$ (A) e a $\phi=180^\circ$ (B), feitas com o sistema de duplo cristal.



onde I_i é a intensidade espalhada pela amostra na posição ω_i . Calculando-se a posição do pico, para cinco intervalos de ω com diferentes limites, que compreende intensidades maiores do que 20%, 30%, 40%, 50% e 60% da intensidade máxima de pico, o erro na posição será o desvio padrão das cinco posições assim obtidas.

Tabela B1. Separações angulares entre os picos da camada e do substrato para as reflexões 115, 224 e 004. Os valores estão em segundos de arco e os números entre parenteses são os erros obtidos.

#	$ \Delta\omega_{004} $		$ \Delta\omega_{115} $		$ \Delta\omega_{224} $	
	A	B	A	B	A	B
2	4912,9(1,8)	5546,8(1,8)	8660,1(3,1)	7824,2(3,7)	7916,0(5,4)	6914,2(2,7)
3	—	—	8322,7(2,7)	8151,7(4,6)	7627,1(1,2)	7312,3(6,8)
4	5173,7(2,2)	5277,6(2,7)	8356,1(6,6)	8060,0(2,9)	7681,6(4,4)	7134,4(0,7)

As varreduras da reflexão 004 para as amostras #2 e #4, fornecem $\Delta\theta^M$ iguais à -5229,9(1,8) e -5225,7(2,5), e usando-se os valores de a_{\perp} (Tabela I), obtém-se, $\Delta\theta^R$ iguais à -5302,3(8,8) e -5306,4(8,8), respectivamente. O erro ϵ no passo mínimo para a amostra #2 é então, $\epsilon_{\#2} = (0,000961 \pm 0,000141)''$ e para a amostra #4 $\epsilon_{\#4} = (0,001072 \pm 0,000151)''$. Assumindo que, o valor real de ϵ está entre os valores mínimo de $\epsilon_{\#4}$ e máximo de $\epsilon_{\#2}$, obtém-se que $\epsilon = (0,0010 \pm 0,0001)''$. Este é o erro no passo mínimo, que será usado para corrigir todas as medidas feitas com o duplo cristal. Porém, a imprecisão em ϵ não será considerada, pois este erro é sistemático e intrínseco da câmara de Lang, não afetando medidas relativas. Caso a imprecisão em ϵ fosse levada em conta, os erros nas separações angulares $\Delta\omega^R$ seriam significativamente aumentados, por exemplo, seja $\Delta\omega^M=7000,0(5,0)''$ a separação diretamente medida na varredura, então a separação real ficaria sendo $\Delta\omega^R = \Delta\omega^M[1+14,4(0,0010\pm 0,0001)] = 7100,8(15,3)''$ onde o erro é pelo menos três vezes maior do que aquele com o qual a separação foi medida.

Os valores corrigidos de $\Delta\theta$ e $\Delta\alpha$ para as reflexões assimétricas estão na Tabela B2, juntamente com os parâmetros de rede paralelos, calculados através da Eq. B5. Os parâmetros mostram uma pequena discrepância com os parâmetros na Tabela I, devido ao valor de $\epsilon=0,000925$ utilizado lá.

Tabela B2. Resultados das medidas feitas com as reflexões assimétricas 115 e 224, em GaAs/Si(001). Os desvios angulares $\Delta\theta$ e $\Delta\alpha$ são corrigidos por $\epsilon=0,001''$, os valores entre parênteses correspondem aos erros calculados.

	115	115	224	224		
#	$\Delta\theta$	$\Delta\alpha$	$\Delta\theta$	$\Delta\alpha$	a_{\parallel}^{115} (Å)	a_{\parallel}^{224} (Å)
2	-8360,8(3,4)	-424,0(3,4)	-7521,9(4,1)	-508,1(4,1)	5,6710(59)	5,6568(11)
3	-8355,8(3,7)	-86,7(3,7)	-7577,3(4,0)	-159,7(4,0)	5,6620(60)	5,6607(11)
4	-8326,2(4,8)	-150,2(4,8)	-7514,7(2,6)	-277,5(2,6)	5,6560(64)	5,6557(10)

Sendo a_{\parallel} e a_{\perp} conhecidos, a Eq. B3 pode ser utilizada para calcular o valor de $\Delta\alpha^{\text{Calc}}$. Uma estimativa do ângulo de inclinação ϕ entre as redes, é conseguida subtraindo-se de $\Delta\alpha^{\text{Calc}}$ o valor de $\Delta\alpha$ medido, mostrado na Tabela B2. As inclinações assim calculadas, para as reflexões assimétricas 115 e 224, e as obtidas diretamente pelas medidas da reflexão simétrica 004, estão na Tabela B3. Quando a rede da camada está inclinada em relação à rede do substrato, e suas células unitárias são perfeitamente tetragonais, o valor medido da inclinação ϕ é o mesmo, não importando a reflexão usada para calculá-lo. Contudo, como pode ser observado da Tabela B3 abaixo, as medidas de ϕ através das reflexões assimétricas 115 ou 224, fornecem valores bastante imprecisos em relação aos obtidos através da reflexão simétrica 004. Dentro desta imprecisão, as células unitárias são tetragonais como esperado.

Tabela B3. Inclinação relativa $\phi = \Delta\alpha^{\text{Calc}} - \Delta\alpha$ entre as redes para GaAs/Si(001), em segundos de arco.

	115	224	115	224	004
#	$\Delta\alpha^{\text{Calc}}$	$\Delta\alpha^{\text{Calc}}$	ϕ	ϕ	ϕ
2	-263,9(59,6)	-232,1(25,3)	160,1(63,0)	276,0(29,4)	316,9(1,8)
3	-173,0(60,7)	-289,4(25,2)	-86,3(64,4)	-129,7(29,2)	—
4	-119,6(64,6)	-210,2(23,5)	30,6(69,4)	67,3(26,1)	52,0(2,3)

APÊNDICE C

FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO PARA CRISTAIS MOSAICOS

Neste apêndice, encontra-se uma solução para a integral

$$W(\omega - \theta^B) = \frac{\cos\theta^B}{2\pi\eta^2} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{\Delta^2(\varphi)}{2\eta^2}} d\varphi .$$

A solução dessa integral é obtida para $\eta \ll 1$, fato este que permite expandir em primeira ordem os cossenos de Δ , φ e $\omega - \theta^B$ da relação $\cos\Delta = \cos\omega \cos\theta^B \cos\varphi + \sin\omega \sin\theta^B$ mostrada na Eq. 21 (item II.3). Após as expansões, obtém-se que

$$\Delta^2(\varphi) = (\omega - \theta^B)^2 + \cos\omega \cos\theta^B \varphi^2$$

e ampliando os limites da integração em φ de $-\infty$ até $+\infty$, a integral fica

$$\begin{aligned} W(\omega - \theta^B) &= \frac{\cos\theta^B}{2\pi\eta^2} e^{-\frac{(\omega - \theta^B)^2}{2\eta^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\cos\omega \cos\theta^B}{2\eta^2} \varphi^2} d\varphi = \\ &= \left(\frac{\cos\theta^B}{\cos\omega} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi\eta}} e^{-\frac{(\omega - \theta^B)^2}{2\eta^2}} . \end{aligned}$$

Próximo da condição de Bragg, o valor da fração entre parênteses é da ordem da unidade. Expandindo o $\cos\omega$ em torno de θ^B numa aproximação de primeira ordem, obtém-se que o seu valor difere da unidade pela quantidade $(\omega - \theta^B)\tan\theta^B$. Para demonstrar que esta quantidade não

tem nenhum efeito mensurável sobre o pico de difração, foram calculados os deslocamentos $\Delta\omega_{1/2} = \eta^2 \tan\theta^B$ e $\Delta\omega_{max} = (1/2) \eta^2 \tan\theta^B$ do centro medido a meia altura e da posição de máximo do pico, respectivamente. Como ilustração, para um cristal com largura mosaico de $1'$, os deslocamentos serão da ordem de centésimos de segundos de arco, ou seja, 100 vezes abaixo da precisão experimental com que a posição de um pico de difração é determinada. Por esse motivo, a fração entre parênteses pode ser igualada à unidade, sem que isto acarrete qualquer consequência detetável na utilização da integral para $W(\omega - \theta^B)$.

Assim, demonstrou-se analiticamente, como esperado, que

$$W(\omega - \theta^B) = \frac{\cos\theta^B}{2\pi\eta^2} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{\Delta^2(\varphi)}{2\eta^2}} d\varphi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\eta} e^{-\frac{(\omega - \theta^B)^2}{2\eta^2}}$$

representa a função distribuição gaussiana para os cristais ditos mosaicos.

APÊNDICE D

SOLUÇÃO ANALÍTICA PARA O PERFIL P_{DM}^C

Na condição de ocorrência da DM, existem mais de dois conjuntos de planos atômicos simultaneamente em condição de difração. Por este motivo, é necessário introduzir aqui um sistema de coordenadas, no qual a posição relativa dos vetores recíprocos, envolvidos na DM, pode ser especificada em relação ao feixe incidente. Nesse sistema de coordenadas os versores de base \hat{Y}_1 , \hat{Y}_2 e \hat{Y}_3 , são definidos a partir do eixo de rotação \mathbf{R} e do vetor de referência \mathbf{M} , como será mostrado no apêndice E. A posição do feixe incidente \mathbf{k}_0 em relação à rede cristalina, é dada pelo ângulo ϕ de rotação em torno de \hat{Y}_3 , e pelo ângulo de incidência ω , entre \mathbf{k}_0 e o plano definido pelos versores \hat{Y}_1 e \hat{Y}_2 . Isto é, $\mathbf{k}_0 = -\lambda^{-1} k^\alpha \hat{Y}_\alpha$ onde $k^1 = \cos\omega \cos\phi$, $k^2 = -\cos\omega \sin\phi$ e $k^3 = \sin\omega$.

As coordenadas de \mathbf{H}_{02} e \mathbf{H}_{21} nesse sistema, são obtidas em função dos ângulos $(\alpha_{02}, \gamma_{02})$ e $(\alpha_{21}, \gamma_{21})$, respectivamente, como mostrado na Fig. 5 (item I.2). Explicitamente, isto é escrito como

$$\mathbf{H}_{02} = |\mathbf{H}_{02}| (\sin\gamma_{02} \cos\alpha_{02} \hat{Y}_1 + \sin\gamma_{02} \sin\alpha_{02} \hat{Y}_2 + \cos\gamma_{02} \hat{Y}_3) = |\mathbf{H}_{02}| y_{02}^\alpha \hat{Y}_\alpha$$

e

$$\mathbf{H}_{21} = |\mathbf{H}_{21}| (\sin\gamma_{21} \cos\alpha_{21} \hat{Y}_1 + \sin\gamma_{21} \sin\alpha_{21} \hat{Y}_2 + \cos\gamma_{21} \hat{Y}_3) = |\mathbf{H}_{21}| y_{21}^\alpha \hat{Y}_\alpha$$

No apêndice F, mostra-se como os ângulos α_{02} , γ_{02} , α_{21} e γ_{21} são obtidos.

A posição relativa entre \mathbf{H}'_{02} e \mathbf{H}_{02} é definida no sistema de coordenadas com a base $\hat{\mathbf{h}}^{(02)}$ (equivalente à base $\hat{\mathbf{h}}$ do item II.3), na qual o versor $\hat{\mathbf{h}}_3^{(02)}$ é paralelo à \mathbf{H}_{02} . A representação da base $\hat{\mathbf{h}}^{(02)}$ na base $\hat{\mathbf{Y}}$, se dá através da matriz de rotação $B = R_Z(\alpha_{02})R_Y(\gamma_{02})$, tal que, $\hat{\mathbf{h}}_\alpha^{(02)} = B_{\alpha\beta} \hat{Y}_\beta$. A transformação entre a base $\hat{\mathbf{g}}$, fixa ao feixe incidente (Fig. 18), e a base $\hat{\mathbf{h}}^{(02)}$, é feita pela matriz $A'^{\text{transp}} = R_Z(\pi)R_Y(\pi/2-\omega')R_Z(\phi')$, de modo que $\hat{\mathbf{g}}_\alpha = \hat{\mathbf{h}}_\beta^{(02)} A'_{\beta\alpha}$. Assim, de maneira análoga ao item II.3, os blocos mosaicos contribuindo para o feixe secundário, têm as coordenadas g^α , do vetor \mathbf{H}'_{02} na base $\hat{\mathbf{g}}$, tal que

$$\mathbf{H}'_{02} = |\mathbf{H}_{02}| (\cos\theta_{02}^B \cos\varphi \hat{\mathbf{g}}_1 + \cos\theta_{02}^B \sin\varphi \hat{\mathbf{g}}_2 + \sin\theta_{02}^B \hat{\mathbf{g}}_3) = |\mathbf{H}_{02}| \mathbf{g}^\alpha \hat{\mathbf{g}}_\alpha$$

e na base $\hat{\mathbf{h}}_\alpha^{(02)}$

$$\mathbf{H}'_{02} = |\mathbf{H}_{02}| (\sin\Delta \cos\xi \hat{\mathbf{h}}_1^{(02)} + \sin\Delta \sin\xi \hat{\mathbf{h}}_2^{(02)} + \cos\Delta \hat{\mathbf{h}}_3^{(02)}) = |\mathbf{H}_{02}| h_{02}^\alpha \hat{\mathbf{h}}_\alpha^{(02)}$$

As coordenadas h_{02}^α são determinadas através da matriz A' , pela relação $h_{02}^\alpha = A'_{\alpha\beta} g^\beta$. Mas, para se fazer isto, é necessário que os elementos $A'_{\alpha\beta}$ sejam conhecidos. Eles contêm a informação da posição do feixe incidente \mathbf{k}_0 , e para determiná-los, é preciso considerar a matriz de rotação C entre as bases $\hat{\mathbf{g}}$ e $\hat{\mathbf{Y}}$, onde $\hat{\mathbf{g}}_\alpha = C_{\alpha\beta} \hat{\mathbf{Y}}_\beta = \hat{\mathbf{h}}_\gamma^{(02)} A'_{\gamma\alpha} = B_{\gamma\beta} \hat{\mathbf{Y}}_\beta A'_{\gamma\alpha}$. Daí, obtém-se que $A' = B \cdot C^{\text{transp}}$. Na matriz C , existem apenas três elementos conhecidos, que são os C_{31} , C_{32} e C_{33} , pois $\hat{\mathbf{g}}_3 = C_{3\alpha} \hat{\mathbf{Y}}_\alpha = -\lambda \mathbf{k}_0 = k^\alpha \hat{\mathbf{Y}}_\alpha$, ou seja, $C_{3\alpha} = k^\alpha$. Pelo fato de somente eles serem conhecidos, apenas os $A'_{\alpha 3} = B_{\alpha\eta} C_{3\eta}$ serão, de imediato, obtidos. Mas, com eles é possível determinar os ângulos ω' e ϕ' , (apêndice F), e assim, a matriz A' .

A dependência de $\Delta(\varphi)$ com \mathbf{k}_0 é obtida de

$$\cos\Delta = h_{02}^3 = A'_{3\beta} g^\beta = \cos\omega' \cos\theta_{02}^B \cos\varphi + \sin\omega' \sin\theta_{02}^B,$$

onde $\sin\omega' = A'_{33} = B_{3\eta} C_{3\eta} = \sin\gamma_{02} \cos\omega \cos(\phi - \alpha_{02}) + \cos\gamma_{02} \sin\omega$.

O produto escalar $\mathbf{k}_{02}(\varphi) \cdot \mathbf{H}_{21}$ é calculado usando a base $\hat{\mathbf{Y}}$, escrevendo

$$\mathbf{k}_{02}(\varphi) = \mathbf{H}'_{02}(\varphi) + \mathbf{k}_0 = (|\mathbf{H}_{02}| h_{02}^\alpha B_{\alpha\gamma} - \lambda^{-1} k^\gamma) \hat{\mathbf{Y}}_\gamma.$$

A partir do produto, o ângulo $\theta_{21}(\varphi)$ é calculado de $\sin\theta_{21}(\varphi) = (k^\gamma - \lambda |\mathbf{H}_{21}| h_{02}^\alpha B_{\alpha\gamma}) y_{21}^\gamma$.

A integral na Eq. 26 (item II.3) é equivalente a

$$P(k_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\Delta^2(\varphi)}{2\eta_{02}^2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\theta_{21}^2(\varphi)}{2\eta_{21}^2}\right) d\varphi.$$

Esta integral tem uma solução analítica quando $\eta_{02(21)} \ll 1$, o que torna válidas as aproximações

$$\Delta^2(\varphi) \approx (\omega' - \theta_{02}^B)^2 + \cos\omega' \cos\theta_{02}^B \varphi^2$$

e

$$\text{sen}\theta_{21}(\varphi) = (k^\gamma - \lambda |H_{21}| h_{02}^\alpha B_{\alpha\gamma}) y_{21}^\gamma \approx \text{sen}\theta_{02}^B + \cos\theta_{02}^B \Delta\theta_{21}$$

Elas permitem escrever $\Delta\theta_{21}(\varphi) = a \varphi^2 - b \varphi + c$, onde

$$a = \frac{\lambda |H_{02}| \cos\theta_{02}^B}{2\cos\theta_{21}^B} B_{\alpha\gamma} y_{21}^\gamma A'_{\alpha 1} \quad ,$$

$$b = \frac{\lambda |H_{02}| \cos\theta_{02}^B}{2\cos\theta_{21}^B} B_{\alpha\gamma} y_{21}^\gamma A'_{\alpha 2} \quad e$$

$$c = \frac{k^\gamma y_{21}^\gamma}{\cos\theta_{21}^B} - \tan\theta_{21}^B - \frac{\lambda |H_{02}|}{\cos\theta_{21}^B} B_{\alpha\gamma} y_{21}^\gamma (A'_{\alpha 1} \cos\theta_{02}^B + A'_{\alpha 3} \text{sen}\theta_{02}^B)$$

Então, a integral resulta

$$P(k_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{(-p\varphi^2 + q\varphi - r)} d\varphi = \sqrt{\frac{\pi}{p}} e^{\left(\frac{q^2}{4p} - r\right)}$$

onde

$$p = \frac{\cos\omega' \cos\theta_{02}^B}{2\eta_{02}^2} + \frac{(2ac + b^2)}{2\eta_{21}^2} \quad , \quad q = \frac{bc}{\eta_{21}^2} \quad e \quad r = \frac{(\omega' - \theta_{02}^B)^2}{2\eta_{02}^2} + \frac{c^2}{2\eta_{21}^2}$$

APÊNDICE E

DEFINIÇÃO DOS VERSORES DE BASE \hat{Y}_1 , \hat{Y}_2 e \hat{Y}_3

Os vetores da rede recíproca de um cristal, podem ser descritos como $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$. Por razões de simplificação, os índices de Miller (hkl) serão substituídos por (h^1, h^2, h^3) e $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$ substituídos por $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$. Usando a convenção de Einstein para somatórias, os vetores recíprocos tornar-se-ão representados por $\mathbf{H} = \sum_{\alpha} h^{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} = h^{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha}$. O sistema de coordenadas fixo no cristal, onde a posição do feixe incidente é descrita pelos ângulos ω e ϕ , tem os versores de base \hat{Y}_1, \hat{Y}_2 e \hat{Y}_3 , definidos pelo vetor $\mathbf{R} = r^{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha}$, tomado paralelo ao eixo de rotação, e pelo vetor de referência $\mathbf{M} = m^{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha}$, escolhido no plano perpendicular ao eixo de rotação. Isto leva a

$$Y_1 = \frac{\mathbf{M}}{|\mathbf{M}|} = \frac{m^{\alpha}}{|\mathbf{M}|} \mathbf{a}_{\alpha} = t_{1\alpha} \mathbf{a}_{\alpha}$$

$$Y_2 = \frac{\mathbf{R} \times \mathbf{M}}{|\mathbf{R}| |\mathbf{M}|} = \frac{\varepsilon^{\alpha\beta\gamma} g_{\beta\eta} g_{\gamma\sigma} r^{\eta} m^{\sigma}}{|\mathbf{R}| |\mathbf{M}| \sqrt{\det G}} \mathbf{a}_{\alpha} = t_{2\alpha} \mathbf{a}_{\alpha}$$

$$Y_3 = \frac{\mathbf{R}}{|\mathbf{R}|} = \frac{r^{\alpha}}{|\mathbf{R}|} \mathbf{a}_{\alpha} = t_{3\alpha} \mathbf{a}_{\alpha}$$

onde $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}$ é um pseudo-tensor que assume os valores -1, para combinações cíclicas de 132, 0, quando um dos índices é repetido, e 1, para combinações cíclicas de 123. $g_{\alpha\beta}$ são os elementos do tensor métrico do espaço recíproco cristalino, definido pelo produto escalar dos vetores \mathbf{a}_{α} , ou seja, $g_{\alpha\beta} = \mathbf{a}_{\alpha} \cdot \mathbf{a}_{\beta}$. Sendo a célula unitária especificada por a, b e c , com ângulos α, β e γ , a matriz G do tensor métrico é

$$G = \left(\begin{array}{lll} g_{11} = \frac{b^2c^2}{V^2} \text{sen}^2\gamma & g_{12} = \frac{abc^2}{V^2} (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha) & g_{13} = \frac{ab^2c}{V^2} (\cos\alpha \cos\gamma - \cos\beta) \\ g_{21} = & g_{12} & g_{22} = \frac{a^2c^2}{V^2} \text{sen}^2\beta & g_{23} = \frac{a^2bc}{V^2} (\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma) \\ g_{31} = & g_{13} & g_{32} = & g_{23} & g_{33} = \frac{a^2b^2}{V^2} \text{sen}^2\alpha \end{array} \right)$$

onde

$$V = abc \text{ sen}\alpha \frac{1 - \cos^2\gamma - \cos^2\beta}{\sqrt{1 - \cos^2\gamma - \cos^2\beta + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma}}$$

Este desenvolvimento é geral para qualquer rede de Bravais, e torna possível, descrever a posição do feixe incidente em relação à rede recíproca da amostra analisada.

APÊNDICE F

CÁLCULO DOS ÂNGULOS α_{02} , γ_{02} , α_{21} , γ_{21} E DA MATRIX A'

A representação de um vetor recíproco $\mathbf{H} = h^\alpha \mathbf{a}_\alpha = |\mathbf{H}| y^\alpha \hat{\mathbf{Y}}_\alpha$ no sistema $\hat{\mathbf{Y}}$ se dá através dos ângulos α e γ , onde $y^1 = \text{sen} \gamma \cos \alpha$, $y^2 = \text{sen} \gamma \text{sen} \alpha$ e $y^3 = \cos \gamma$. Uma vez que, os $\hat{\mathbf{Y}}_\alpha$ são ortonormais, os coeficientes y^α são encontrados através dos produtos escalares $\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{Y}}_\alpha$. Usando o tensor métrico (apêndice E), estes produtos fornecem

$$y^\alpha = \frac{h^\beta g_{\beta\gamma} g_{\gamma\alpha}}{\sqrt{h^\mu h^\nu g_{\mu\nu}}} .$$

O ângulo α é obtido como mostrado ao lado, onde $x = \text{arc tan} (|y^2/y^1|)$, e $\gamma = \text{arc cos} (y^3)$.

$$\alpha = \begin{cases} x & \text{se } y^1 y^2 > 0 \text{ e } y^1 > 0 \\ \pi + x & \text{se } y^1 y^2 > 0 \text{ e } y^1 < 0 \\ \pi - x & \text{se } y^1 y^2 < 0 \text{ e } y^1 < 0 \\ 2\pi - x & \text{se } y^1 y^2 < 0 \text{ e } y^1 > 0 \end{cases}$$

Os elementos $A'_{\alpha\beta}$ conhecidos da matriz

$$A' = \begin{pmatrix} -\text{sen} \omega' \cos \phi' & \text{sen} \phi' & \cos \omega' \cos \phi' \\ -\text{sen} \omega' \text{sen} \phi' & -\cos \phi' & \cos \omega' \text{sen} \phi' \\ \cos \omega' & 0 & \text{sen} \omega' \end{pmatrix}$$

são os $A'_{\alpha 3} = B_{\alpha\eta} C_{3\eta}$, e deles, os outros elementos são determinados, com o procedimento descrito ao lado.

$$\begin{aligned} A'_{31} &= \sqrt{1 - (A'_{33})^2} , & A'_{12} &= \frac{A'_{23}}{A'_{31}} , \\ A'_{22} &= -\frac{A'_{13}}{A'_{31}} , & A'_{11} &= A'_{33} A'_{22} , \\ A'_{21} &= -A'_{33} A'_{12} \text{ e } & A'_{12} &= 0 . \end{aligned}$$

APÊNDICE G

RELAÇÃO ENTRE RAIOS DE CURVATURA E DENSIDADE DE DESLOCAÇÕES

Neste apêndice, mostra-se a relação entre o raio de curvatura da amostra (R) e a densidade linear de deslocações (ρ), determinada a partir da medida da discordância de rede paralela, $(\Delta a/a)_{\parallel}$, à interface (001).

Nos casos onde a espessura da camada epitaxial é muito pequena comparada a do substrato, a discordância pode ser totalmente acomodada por uma deformação da rede da camada, causada por uma tensão de compressão ou de tração, implicando em que $(\Delta a/a)_{\parallel} = 0$. A descontinuidade na constante de rede paralela à interface, ocorre unicamente na presença de deslocações. Como demonstrado por Chu et al³⁹, se N_L e N_S representam o número de planos atômicos na camada e no substrato de cada lado da interface, então, $|N_L - N_S|$ é o número de planos sem ligação através da interface. Estes planos sem ligação, dão origem as deslocações interfaciais. Sendo b_I o módulo da componente do vetor de Burger paralelo à interface, a discordância total, produzida pela formação das deslocações, é $|N_L - N_S| b_I$. Isto significa que, o parâmetro de rede efetivo, paralelo à interface, e a densidade de deslocações interfaciais, são respectivamente dados por

$$a_I = a_S + \frac{|N_C - N_S| b_I}{N_S} \quad e \quad \rho = \frac{|N_C - N_S|}{N_S a_S}$$

Deste modo, a discordância de rede se relaciona com a densidade de deslocações através da expressão:

$$(\Delta a/a)_{\parallel} = \rho b_I$$

A formação de deslocações é responsável pela relaxação da tensão gerada pela discordância de rede. Se a camada está sob tensão de tração ou compressão, a amostra tem

curvaturas opostas. Em função das espessuras da camada e do substrato (t_L e t_S) e da densidade de deslocações, o raio de curvatura da amostra é calculado através de

$$\frac{1}{R} = \frac{6t_L}{t_S} \frac{b_I}{t_S + 6t_L} [\rho_C - \rho]$$

onde ρ_C é a densidade linear crítica de deslocações para a inversão de curvatura³⁹, calculada a partir dos parâmetros das redes relaxadas.

No sistema GaAs/Si (001), a relaxação da tensão se dá principalmente através da formação de deslocações do tipo 60° , isto é, pelo deslizamento dos planos 111. O módulo do vetor de Burger interfacial neste caso é $b_I = d_{111}/\sqrt{3} = 1,89\text{\AA}$, e a discordância entre as redes relaxadas é $(\Delta a/a)_\parallel = 4,097 \times 10^{-2}$. Como as deslocações podem ocorrer tanto nos planos 111 e $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ com nos planos $\bar{1}\bar{1}1$ e $11\bar{1}$, a densidade crítica de deslocações para uma dessas famílias de planos, é em média $\rho_C = 5,43 \times 10^5/\text{cm}$. Quando ρ excede o valor de ρ_C , a camada passa de um estado de compressão para um estado de tração, invertendo o sinal do raio de curvatura R. A convenção de sinal, para o raio de curvatura está indicado na ilustração abaixo.

