

Este exemplar
corresponde à redação
final da Tese defendida pelo
aluno Luis Humberto Avanci
e aprovada pela Comissão Julgadora
em 03/03/95
Lisandro Pavie Cardoso

**CARACTERIZAÇÃO DE
HETEROESTRUTURAS
InP/GaAs (100) POR DIFRAÇÃO
MÚLTIPLA DE RAIOS - X**

Luis Humberto Avanci

Tese apresentada ao Instituto de Física 'Gleb
Wataghin' da Universidade Estadual de Campinas
para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

Campinas, Fevereiro de 1995

Um-00069758-1

UNIDADE	IF		
N.º CHAMADA:	JUNICAMP		
	Av 15 c		
V.	Ex.		
TOMBO BC/	2465.8M.		
PROC.	433/95		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	88,11,00		
DATA	23/05/95		
N.º CPD			

TM/980/IFGW

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UNICAMP

Avanci, Luis Humberto.
 Av 15 c Caracterização de heteroestruturas InP/GaAs (100) por difração múltipla de raios - X / Luis Humberto Avanci. -- Campinas, SP : [s. n.], 1995.

Orientador: Lisandro Pavie Cardoso.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Raios X. 2. Difração. 3. Semicondutores. I. Cardoso, Lisandro Pavie. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Este trabalho foi desenvolvido 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 e da FAEP/UNICAMP

**Aos meus pais, Cléa e Luiz
e também à algumas pessoas
especiais: Lêda, Humberto,
Lécia e Luiza.**

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pelo grande auxílio na minha formação, pela sugestão do tema de pesquisa, pelos incentivos e sugestões no decorrer do trabalho e pela sua total dedicação à pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cícero Campos, pelas discussões e sugestões;

Ao Prof. Dr. Ferenc Riesz, pela inestimável colaboração na interpretação de muitos dos resultados;

Aos Profs. Drs. K Rakennus e T. Hakkarainen, por terem cedido as amostras, sem as quais seria impossível a realização deste trabalho;

Aos amigos Adilson Porfirio Pereira, José Marcos Sasaki, Marcelo Assaoka Hayashi e Sérgio Luiz Morelhão, pelo incentivo e total auxílio no decorrer desse trabalho;

Ao Luis Antonio dos Santos pela confecção das peças mecânicas usadas nas montagens dos equipamentos;

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

Ao José Alfredo Fraymann e ao João Batista Rangel Sobrinho, pela ajuda constante;

Ao Antonio Medina Neto, Sérgio Luiz C. Barroso, Nasser Ali Daghasanli, Venerando Santiago de Oliveira, Lobato S. Azechi, José Nunes da Silva Jr., Paulo João e Georgina M. R. de Salles Luiz, pela amizade durante esses anos de UNICAMP;

Aos demais professores e funcionários, em especial à Célia e à Angela da biblioteca do IFGW, e à Marcia, Maria Inez e Armando da secretaria de pós-graduação do IFGW.

RESUMO

Neste trabalho, os casos de três feixes de superfície (000 200 $1\bar{1}1$) da difração múltipla de raios-X são utilizados de forma inédita, na caracterização de heteroestruturas InP/GaAs(100) crescidas por epitaxia de feixe molecular com fonte gasosa (GSMBE). Um programa desenvolvido para a simulação do perfil e posição desses casos de três feixes nos diagramas Renninger, foi utilizado na determinação da largura mosaico paralela (η_{\parallel}) e perpendicular (η_{\perp}) à direção do crescimento da camada. Valores menores de ambas as larguras obtidos para as amostras que sofreram tratamento térmico rápido (RTA), indicam que esse tratamento após o crescimento, realmente melhora a perfeição cristalina das camadas. A análise do parâmetro de rede da camada na direção paralela à sua superfície, também obtido do programa, em função da temperatura de nucleação, mostrou que os resultados seguem o modelo de tensão térmica na camada, no qual a temperatura de nucleação é mais importante do que a temperatura de crescimento das camadas de InP. A condição angular da difração múltipla, quando analisada em detalhes através da variação do ângulo de incidência ω e do ângulo de rotação ϕ em torno da direção [100], acarreta no mapeamento desta condição. Um método baseado nas varreduras $\omega:\phi$, que permite a análise da desorientação superficial dos blocos mosaicos ou das grandes regiões perfeitas difratantes em cristais quase-perfeitos, foi aplicado pela primeira vez em heteroestruturas, no sistema InP/GaAs deste trabalho. A curvas de isointensidade dessas varreduras para o substrato GaAs, permitiu observar diretamente o efeito da tensão provocada pelo crescimento da camada de InP, na rede do substrato.

ÍNDICE

1.- <u>INTRODUÇÃO</u>	01
2.- <u>TEORIA</u>	
2.1.- Difração múltipla de raios-X	04
2.2.- Programa de simulação dos picos de difração múltipla	08
2.3.- Bases da difração múltipla de raios-X em cristais quase perfeitos	10
3.- <u>EXPERIMENTAL</u>	
3.1.- Montagens experimentais	16
3.1a.- Montagem para varreduras Renninger	17
3.1b.- Montagem para varreduras $\omega:\phi$	18
3.2.- Descrição das amostras	19
4.- <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	21
5.- <u>CONCLUSÕES</u>	39
6.- <u>POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTE TRABALHO</u>	41
7.- <u>REFERÊNCIAS</u>	42

1.- INTRODUÇÃO

No desenvolvimento de novos materiais para utilização em circuitos optoeletrônicos integrados, estuda-se cada vez mais o crescimento heteroepitaxial de sistemas com grande discordância entre as redes da camada e do substrato (lattice-mismatched)^[1,2,3]. Até o momento, muitos desses estudos tem sido feitos para o sistema GaAs/Si, cuja discordância nominal entre parâmetros de rede é de 4,1%. Entretanto, a grande dificuldade inerente a este sistema é a formação de domínios de antifase que frequentemente ocorre na junção, ou interface do cristal polar (GaAs) com o cristal não polar (Si)^[4]. Foram realizados também, o crescimento heteroepitaxial de InP sobre substrato de silício^[5], mas este sistema, além da presença dos domínios de antifase, apresenta uma discordância de rede nominal de 8%, que é muito maior que a do sistema GaAs/Si. Devido a essa discordância de rede^[6], um grande número de defeitos (deslocações e falhas de empilhamento) são gerados na interface do sistema, limitando assim a performance dos dispositivos baseados nessas heteroestruturas. Um outro sistema estudado, é o sistema InP/GaAs^[7]. Uma vez que dispositivos eletrônicos baseados em GaAs são usados em circuitos integrados de alta velocidade, e materiais baseados em InP são utilizados em dispositivos optoeletrônicos com longo comprimento de onda, a integração de GaAs e InP fornece um novo circuito integrado de múltiplas funções utilizado em comunicação óptica^[8].

Os métodos de difração de raios-X são importantes para a caracterização de novos materiais e particularmente, as heteroestruturas^[9]. O mais importante método para a caracterização dessas heteroestruturas, é o que faz uso da varredura ω ou rocking curve. Através desse método, usando reflexões simétricas com relação à superfície das amostras, é possível obter informações unidimensionais sobre as redes do substrato e da camada na heteroestrutura analisada, tais como, a discordância entre os parâmetros das duas redes analisadas, além da largura mosaico (perfeição cristalina), ao longo da direção de crescimento da camada. É possível com essa técnica, também obter informações bidimensionais da rede, usando agora reflexões assimétricas adequadamente escolhidas, sendo as medidas realizadas nas duas geometrias possíveis de baixo ou alto ângulo de incidência. Este

método ainda possibilita a determinação da orientação relativa entre as redes do substrato e da camada, onde a inclinação (tilt) e a rotação de uma rede em relação à outra, são consideradas.

Uma outra técnica de difração de raios-X, cada vez mais utilizada na caracterização de heteroestruturas, é a difração múltipla^[10]. Esta técnica tem as vantagens de fornecer informação bi ou mesmo tridimensional sobre a rede analisada, e apresentar grande sensibilidade à pequenas deformações da rede, que são detetadas através das mudanças na simetria das varreduras obtidas. Nesta técnica, o feixe de raios-X incidente é difratado simultaneamente por mais de um conjunto de planos cristalográficos do cristal. Esta condição é obtida, na geometria desenvolvida por Renninger^[11], através do alinhamento dos planos escolhidos como primários para difratar o feixe incidente, e posterior rotação ϕ do cristal em torno da normal a esses planos, gerando o diagrama de difração múltipla ou diagrama Renninger. Pela rotação, outros planos denominados secundários, com várias orientações dentro do cristal, vão difratar simultaneamente com os planos primários. Como existe mais de um plano simultaneamente em condição de difração, é possível obter informações tridimensionais sobre a rede cristalina, como já foi citado anteriormente. A difração múltipla de raios-X tem sido aplicada para a medida precisa do parâmetro de rede de monocristais^[12-14], para o estudo da perfeição cristalina, como por exemplo, na resolução das distorções tetragonais induzidas pelo crescimento em componentes optoeletrônicos^[15-18], além de experiências para caracterização de sistemas heteroepitaxiais usando radiação síncrotron^[19,20]. O caso especial de extrema assimetria do fenômeno de difração múltipla, em que o feixe difratado propaga-se paralelamente à superfície da amostra (feixe de superfície), é muito importante, pois esse feixe carrega informação sobre a superfície ou mesmo interface, quando presente na amostra. Por este motivo, o seu estudo e aplicação na caracterização das heteroestruturas, tem sido objeto de várias publicações do Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX), do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP. Como exemplo, podemos citar a observação direta do próprio feixe de superfície^[21,22], a sua aplicação na caracterização de camadas epitaxiais quaternárias^[23], a sua aplicação combinada com a detecção de reflexões híbridas, oriundas da interação entre as redes da camada e do substrato em heteroestruturas, para: i) a caracterização dessas estruturas^[24,25], e, ii) como técnica para o estudo de propriedades mecânicas, como deslocamentos tipo misfit, nas estruturas^[26,27].

Modificações na teoria de difração múltipla de raios-X para cristais mosaicos foram necessárias, de forma a poder aplicar esta técnica na caracterização de heteroestruturas. Um

programa^[27], contendo estas modificações foi desenvolvido, e fornece a posição e o perfil dos picos correspondentes aos casos de três feixes de superfície do diagrama Renninger, assim como, os picos correspondentes às reflexões híbridas, que aparecem como picos extras nos diagramas. É importante notar, que embora esse programa seja um programa de ajuste, pois os valores para as intensidades de pico e primária, são obtidos diretamente do diagrama experimental, durante todo este trabalho ele será denominado programa de simulação.

Recentemente^[28], foi desenvolvido um outro método de análise baseado na difração múltipla de raios-X, devido a necessidade de se explicar a intensidade difratada por cristais quase perfeitos, cujo modelo é intermediário entre o modelo para cristais idealmente imperfeitos e os altamente perfeitos. Este método, que faz uso de 'varreduras $\omega:\phi$ ' para mapear a condição de difração múltipla, onde ω é o ângulo de incidência, também é utilizado neste trabalho. Os resultados deste mapeamento, podem ser analisados tanto a partir de diagramas tridimensionais envolvendo a intensidade primária, I_{prim} , em função dos ângulos ω e ϕ , quanto a partir das curvas de isointensidade projetadas no plano ω versus ϕ . Essas últimas curvas são as mais utilizadas, por permitirem uma visualização direta da distribuição de intensidades em torno da condição exata de difração múltipla, para o caso de três feixes de superfície.

Neste trabalho, pretende-se utilizar, pela primeira vez, a difração múltipla de raios-X no estudo de heteroestruturas InP/GaAs(100) crescidas por epitaxia com feixe molecular a partir de fonte gasosa (GSMBE). O programa de simulação dos picos de três feixes de superfície dos diagramas Renninger, vai permitir a investigação dos efeitos dos parâmetros de crescimento e tratamentos térmicos na perfeição cristalina das camadas, na direção paralela à sua superfície. Também pretende-se aplicar, pela primeira vez, o método das varreduras $\omega:\phi$ na caracterização de heteroestruturas, com o intuito de analisar a perfeição cristalina das camadas no plano da superfície e na direção do seu crescimento. Desde que este método permite analisar a superfície do substrato sem a necessidade de remoção da camada, deve ser possível, observar o efeito do crescimento das camadas de InP, na rede do substrato (GaAs).

2.- TEORIA

2.1 - Difração múltipla de raios-X

O fenômeno de difração múltipla ocorre sempre que mais de uma família de planos cristalográficos da amostra a ser analisada, está difratando simultaneamente o mesmo feixe incidente. Este fenômeno pode ser analisado tanto no espaço real quanto no espaço recíproco, conforme mostra a figura 1.

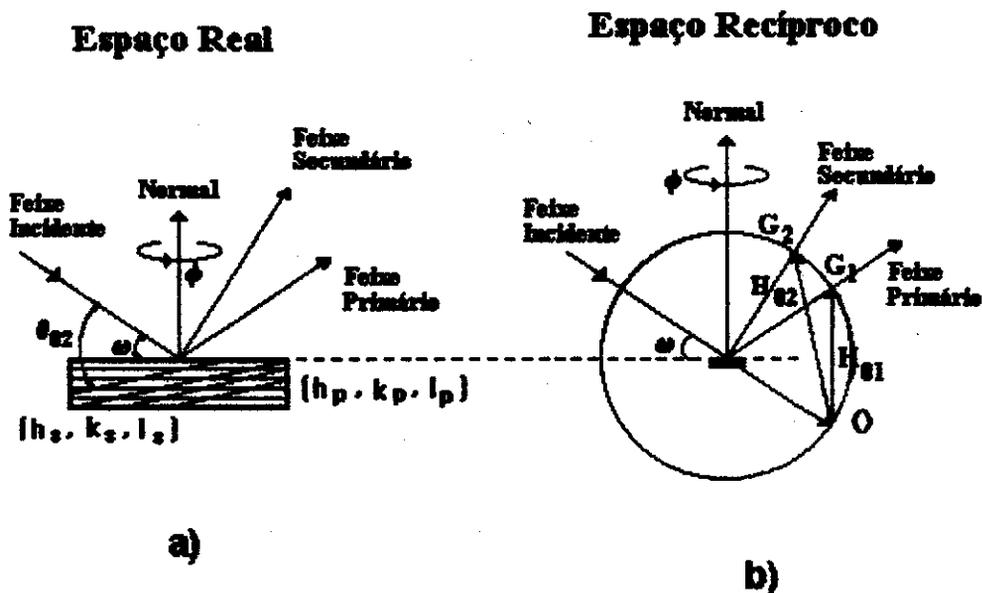


Figura 1: Representação de um caso de três feixes da difração múltipla nos espaços a) real e b) recíproco. Nesta figura, (h_p, k_p, l_p) representa os planos primários, que são paralelos à superfície da amostra, (h_s, k_s, l_s) são os planos secundários, que estão inclinados em relação aos primários; ω e θ_{02} são os ângulos de Bragg para as reflexões primária e secundária, respectivamente; H_{01} e H_{02} são os vetores recíprocos primário e secundário e ϕ é o ângulo de rotação do cristal em torno à sua normal.

No espaço real, ele é obtido, quando os planos primários do cristal (em geral, são os planos paralelos à superfície) difratam o feixe incidente e, os planos secundários, são colocados em condição de difração simultaneamente com os primários, através de uma rotação ϕ do cristal em torno da normal à sua superfície. No espaço recíproco, usando a construção de Ewald (esfera de reflexão), e lembrando que cada conjunto de planos cristalográficos é representado por um ponto (nó da rede recíproca), este fenômeno é obtido quando mais de um ponto está sobre a esfera de Ewald. Na figura 1b, os pontos O, G_1 e G_2 , representam respectivamente, a origem da rede recíproca, e os pontos onde os feixes primário e secundário cruzam a esfera de Ewald. A ocorrência da difração múltipla depende da geometria e do arranjo do cristal com relação ao feixe incidente.

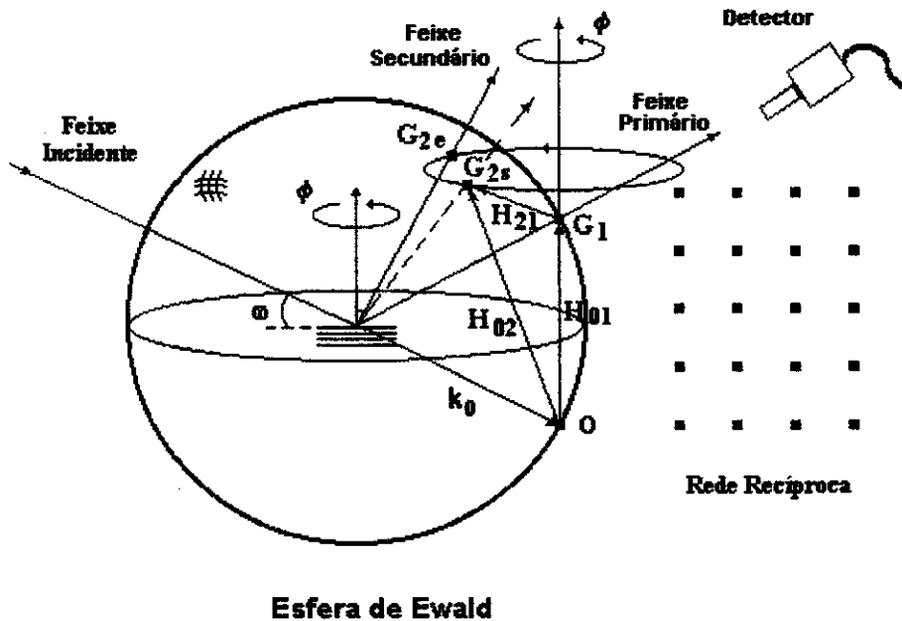


Figura 2: Representação no espaço recíproco de um caso de três feixes da difração múltipla. G_{2e} e G_{2s} são os pontos de entrada e saída, respectivamente, do nó secundário da esfera de Ewald.

Para a obtenção sistemática deste fenômeno usa-se a geometria de Renninger^[11], em que o alinhamento do cristal é feito da seguinte forma: em primeiro lugar, o cristal é ajustado em relação ao feixe incidente, via ângulo de incidência ω , para produzir a difração pelos planos primários (h_p, k_p, l_p), paralelos à superfície da amostra (figura 1a). Depois disto, gira-se o cristal de um ângulo ϕ em torno da normal aos planos primários. No espaço recíproco, este processo é equivalente ao giro de todos os pontos da rede recíproca em torno do vetor primário, portanto, também a normal à superfície. Durante esta rotação, os planos secundários (h_s, k_s, l_s) inclinados com relação à superfície, entram simultaneamente em condição de difração com os primários, como mostrado na figura 2 acima.

O feixe primário difratado é constantemente monitorado durante esta rotação, e o registro da intensidade primária, I_{prim} , em função do ângulo de rotação ϕ é o conhecido diagrama Renninger (Renninger scan). Este diagrama, mostra a interação entre o feixe difratado pelos planos primários com aquele difratado (ou aqueles difratados nos casos de mais de três feixes) pelos planos secundários, interação esta que se dá através dos planos de acoplamento ($h_p - h_s, k_p - k_s, l_p - l_s$). Sempre que o resultado desta interação for um excesso de potência no feixe primário, observa-se um pico positivo (“Umweganregung”) no diagrama Renninger; por outro lado, quando a interação entre o feixe primário e o feixe secundário resultar num decréscimo de potência no feixe primário, o resultado será um pico negativo (“Aufhellung”) neste diagrama. Entretanto, cada pico, positivo ou negativo, no diagrama Renninger representa o fenômeno de difração múltipla. Também neste diagrama se observa espelhos de simetria, que são devidos i) à simetria da rede em relação ao vetor primário e ii) a entrada (G_{2e}) e saída (G_{2s}) dos nós da rede recíproca na esfera de Ewald, representados na figura 2. Estes espelhos de simetria são de grande importância neste trabalho, porque a partir deles determina-se a posição exata do pico de difração múltipla e, a partir daí, o parâmetro de rede paralelo à superfície das amostras.

Casos de difração múltipla importantes para o estudo de sistemas heteroepitaxiais, são aqueles de extrema assimetria envolvendo três feixes, em que o feixe secundário propaga-se paralelamente à superfície da camada epitaxial, ou à interface camada/substrato. A figura 3 mostra um esquema planar para um desses casos de três feixes, chamados de superfície, representados dentro de um cristal. Nesta figura, o feixe incidente k_0 está sendo difratado pelos planos primários (01), gerando o feixe primário k_1 . Além disso, o mesmo feixe incidente também está sendo difratado pelos planos secundários (02), gerando o feixe secundário k_2 , que se propaga paralelamente à superfície do cristal, e é finalmente

reempalhado pelos planos de acoplamento (21), na direção do feixe primário. Este esquema mostra a interação entre os feixes como um processo de difração consecutiva do feixe incidente. Neste trabalho, usamos um caso de três feixes da difração múltipla de raios-X, com o feixe secundário de superfície, justamente porque estamos interessados em obter informações sobre a perfeição cristalina na direção paralela aos planos de crescimento.

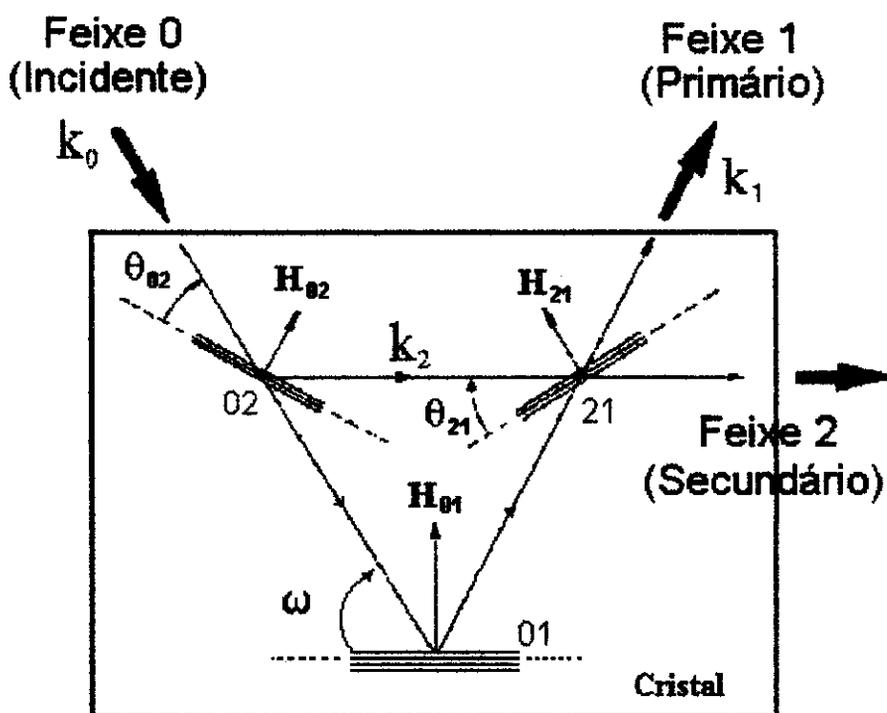


Figura 3: Representação planar de um caso de três feixes da difração múltipla, no qual o feixe secundário é paralelo à superfície do cristal. 01, 02 e 21 são os planos primários, secundários e de acoplamento, respectivamente.

2.2.-Programa de simulação dos picos de difração múltipla

Foi desenvolvido no LDRX/IFGW/UNICAMP^[10], para o caso de três feixes da difração múltipla, um programa que simula a posição e o perfil dos picos no diagrama Renninger, e a partir do ajuste com os picos medidos, fornece informações sobre i) a perfeição cristalina (larguras mosaicos) das redes da camada e do substrato, ii) a inclinação e a rotação relativa entre essas redes, e iii) a discordância entre parâmetros de rede da camada e do substrato, na direção paralela à interface entre as redes. O programa foi desenvolvido supondo que as desorientações dos blocos mosaicos no cristal são descritas por uma distribuição Gaussiana e isotrópica^[29]. A partir daí, foi proposta a seguinte expressão para reproduzir o pico de difração múltipla

$$P_{DM} = (Q_{DM} - Q_P) \exp\left[\frac{-(\Delta\theta_{02})^2}{2\eta^2}\right] \exp\left[\frac{-(\Delta\theta_{21})^2}{2\eta^2}\right] + Q_P \quad (1)$$

Nesta expressão, a primeira exponencial representa o número de blocos mosaicos contribuindo para a transferência de potência do feixe incidente para o feixe secundário, e a segunda, relaciona agora os blocos mosaicos que contribuem para a troca de potência entre os feixes secundário e primário. Q_{DM} é a intensidade de pico na condição exata de difração múltipla, e Q_P é a intensidade da reflexão primária, fora da condição de difração múltipla. Os valores de Q_{DM} e Q_P são obtidos diretamente a partir dos diagramas experimentais. Na condição exata de difração múltipla, os ângulos ω (ou θ_{01}), θ_{02} e θ_{21} , mostrados na figura 3, são os ângulos de Bragg das reflexões primária, secundária e de acoplamento, respectivamente. $\Delta\theta_{ij}$ é então, o desvio angular a partir da condição de difração múltipla para a reflexão com vetor recíproco \mathbf{H}_{ij} . Esses desvios são calculados a partir da equação (2)^[28], onde a direção do feixe secundário é dada por $\mathbf{k}_2 = \mathbf{H}_{02} + \mathbf{k}_0$.

$$\Delta\theta_{ij} = \arcsen\left(-\lambda \frac{\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{H}_j}{|\mathbf{H}_j|}\right) - \theta_{ij}^B \quad (2)$$

Desta equação, obtém-se a dependência de $\Delta\theta_{02}$ e $\Delta\theta_{01}$ com a direção do feixe incidente. Neste programa, nenhuma aproximação é feita no cálculo do desvio angular $\Delta\theta_{ij}$ e portanto, não é considerado o fator geométrico K_{ij} , uma vez que este fator só aparece quando os desvios das condições de Bragg para as reflexões envolvidas na difração múltipla são derivados (em primeira ordem) em função do ângulo de rotação ϕ . Finalmente, na expressão (1) o desvio padrão da distribuição Gaussiana (largura mosaico, η) está relacionado com a perfeição cristalina na direção paralela à superfície ou interface, pois embora os planos secundários não sejam exatamente perpendiculares à superfície da amostra, essa largura mosaico vai medir em última análise, as desorientações dos blocos em torno da normal à superfície, isto é, no próprio plano da superfície.

Os dados de entrada para o programa são os seguintes: i) valores de Q_{DM} e Q_P obtidos a partir das varreduras experimentais, ii) a_1 obtido através da varredura ω para a reflexão $004^{[30]}$, iii) parâmetros da célula unitária do substrato, iv) índices de Miller para as reflexões primária e secundárias, v) comprimento de onda ($K\alpha_1$ e α_2) e divergência da radiação incidente, vi) ângulo de incidência, ω , e vii) passo utilizado na varredura experimental.

A partir da concordância entre o pico calculado e o experimental obtida através do programa, é possível determinar os valores da largura mosaico (η), através do ajuste no perfil do pico de difração múltipla, e o parâmetro de rede da camada na direção paralela à superfície da amostra (a_1), através do ajuste na posição do pico. Para determinar a posição exata dos picos de difração múltipla no diagrama Renninger, eles devem ser medidos nas duas posições em torno do mesmo espelho de simetria, uma vez que a precisão nos resultados para o parâmetro de rede paralelo, dependem diretamente da precisão na determinação da posição do pico. Há que salientar aqui, que a determinação de a_1 por este método, fornece melhor precisão do que aquela que utiliza reflexões assimétricas nas varreduras ω , como foi determinado recentemente^[25], pois para este caso de difração múltipla uma extrema assimetria ocorre.

Para garantir um bom ajuste, o programa calcula o fator de confiança R, definido como

$$R = 100 \frac{\sum I_{\text{exp}} |I_{\text{calc}} - I_{\text{exp}}|}{\sum I_{\text{exp}}^2} (\%) \quad (3)$$

onde nas somatórias todos os pontos são considerados, quer dizer, o program calcula a diferença ponto a ponto entre a intensidade medida e a ajustada, I_{exp} é o valor da intensidade experimental e I_{calc} representa a intensidade a paritr do programa de simulação. Neste trabalho, os valores de R ficaram todos em torno de 1,0%.

2.3.- Bases da difração múltipla de raios-X em cristais quase perfeitos

O modelo de cristal, baseado na sua perfeição cristalina, é muito importante na difração de raios-X, pois ele determina, em última análise, se a teoria cinemática de difração ou a dinâmica deve ser utilizada. Quando o cristal é constituído por vários centros espalhadores (pequenos blocos mosaicos), que interferem construtivamente seguindo a Lei de Bragg, esses cristais são chamados de 'cristais mosaicos' (idealmente imperfeitos) e a difração por eles é descrita pela teoria cinemática. Por outro lado, se o cristal pode ser representado por um meio uniforme contínuo, com densidade eletrônica periódica, resolvendo as equações de Maxwell para este meio, obtemos os modos de propagação da onda no interior do cristal e a superfície de dispersão. Este procedimento é bem descrito pela teoria dinâmica, e deve ser utilizado para cristais altamente perfeitos. Entretanto, se os blocos mosaicos não forem tão pequenos assim, ou se existir algum defeito no cristal altamente perfeito, nenhuma das duas teorias explica de forma correta o processo de difração por esse

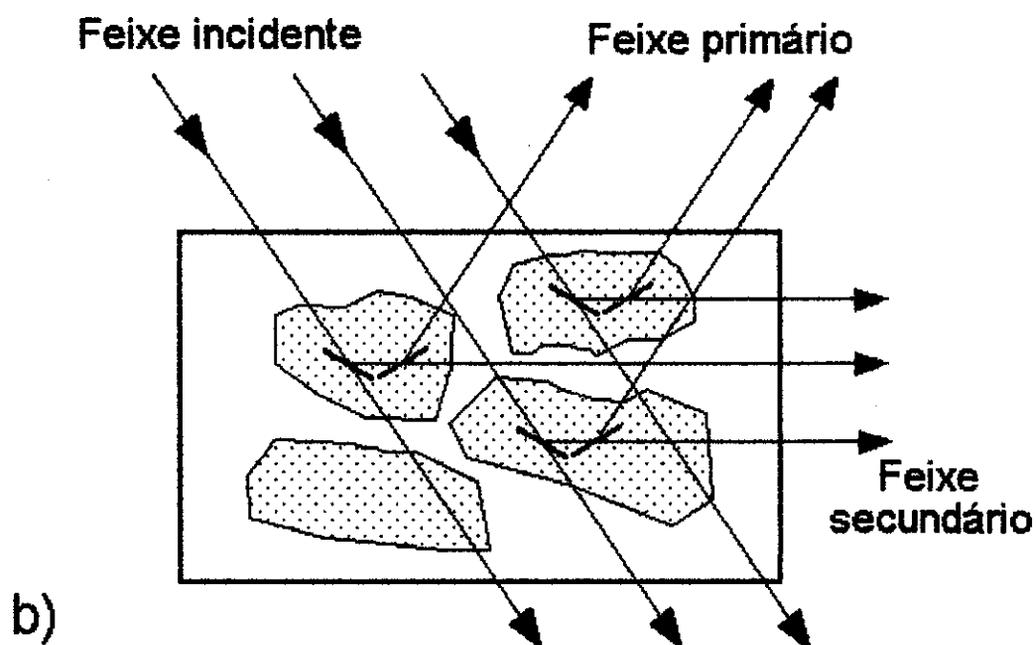
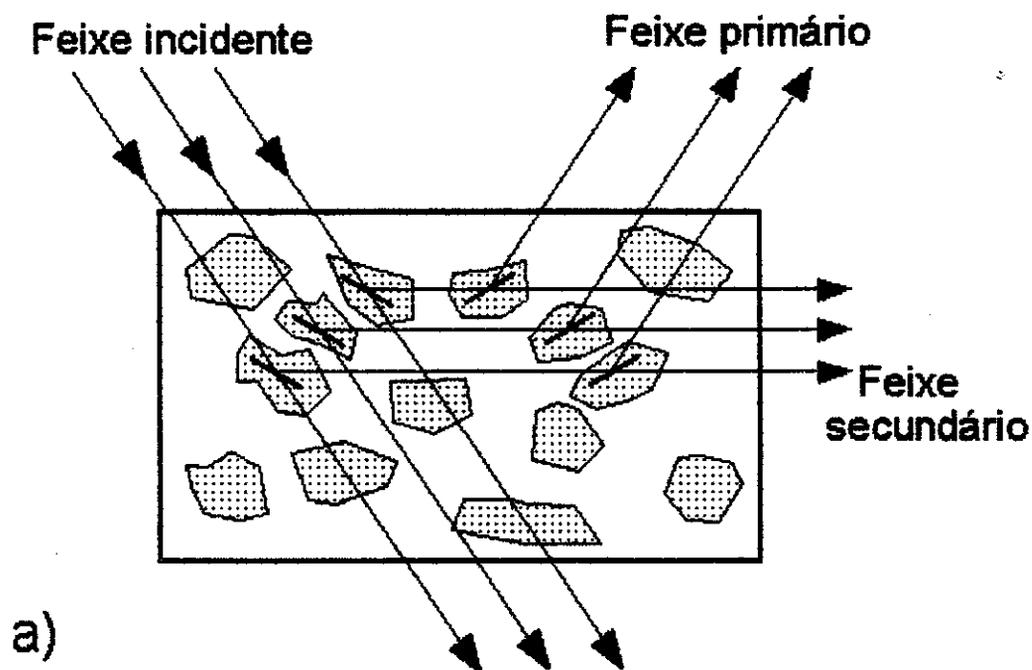


Figura 4: Representação planar do processo de transferência de energia entre os feixes incidente e secundário (0 e 2), e secundário e primário (2 e 1), para os modelos de cristal a) mosaico e b) quase-perfeito.

modelo intermediário de cristal, entre o idealmente imperfeito e o altamente perfeito. Para esse modelo de cristal quase perfeito, considera-se que o cristal apresenta regiões difratantes cristalinas perfeitas, tal que sua refletividade sofre extinção primária^[29], e devido à desorientação entre essas regiões, a coerência é perdida. Em geral, materiais semicondutores podem ser enquadrados nesta nova classe de cristais, uma vez que apresentam uma muito boa perfeição cristalina, mas com defeitos induzidos pelo crescimento. Na figura 4, mostra-se os modelos idealizados^[28] para o processo de transferência de energia nos casos de três feixes de superfície da difração múltipla, para cristais mosaicos (figura 4a), e para cristais quase-perfeitos (figura 4b).

No modelo de cristal mosaico, considera-se que a modulação da intensidade sob condição de difração múltipla, é uma consequência do efeito de extinção secundária no interior do cristal. Para este modelo, o pico de difração múltipla, para o caso de três feixes de superfície, pode ser obtido através de uma equação análoga à equação 1, que é

$$P_{CMos}(\omega, \phi) = (Q_{DM} - Q_{01}) \exp\left[\frac{-(\Delta\theta_{02})^2}{2\eta^2}\right] \exp\left[\frac{-(\Delta\theta_{21})^2}{2\eta^2}\right] + Q_{01} \exp\left[\frac{-(\Delta\omega)^2}{2\eta^2}\right] \quad (4)$$

cuja única diferença é o acréscimo de uma terceira exponencial. Esta exponencial representa o perfil da reflexão primária, e $\Delta\omega$ é o desvio a partir da condição de Bragg para os planos primários. Este termo não aparece na equação (1) porque naquele caso $\Delta\omega = 0$, uma vez que a exata condição de difração múltipla é considerada. No método descrito no item 2.1a, o ângulo de incidência permanece constante durante todo o experimento, e portanto, os planos primários estão constantemente difratando. Entretanto, estamos agora interessados em mapear a condição exata de difração múltipla, isto é, queremos obter informações tridimensionais sobre o perfil do pico de difração múltipla. Portanto devemos considerar um intervalo $\Delta\omega$ em torno do valor exato para o ângulo de incidência. Já para o modelo de cristal quase perfeito, como existem grandes regiões perfeitas difratando dinamicamente, e como essas regiões são grandes o suficiente para permitir o acoplamento dinâmico entre os campos de onda dos feixes multiplamente difratados, a troca de energia entre os feixes

incidente e primário, e secundário e primário deve ocorrer dentro de um mesmo bloco, e deve ser governada pela teoria dinâmica para três feixes. No modelo do cristal quase perfeito, apenas os blocos satisfazendo a condição de difração múltipla irão contribuir para a modulação da intensidade do feixe primário. Portanto, o processo de transferência de energia depende agora da ocorrência de extinção primária, ao contrário do cristal mosaico que depende de extinção secundária. A partir disto, foi proposta^[28] a seguinte expressão para simular o perfil do pico de difração múltipla para um cristal quase perfeito

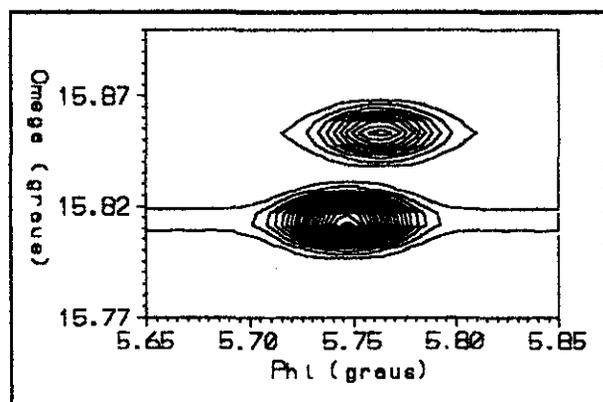
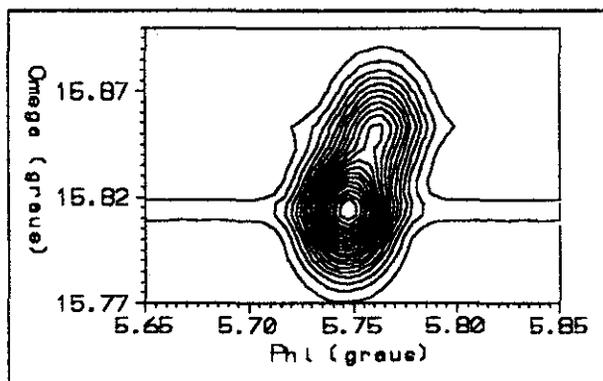
$$P_{\text{QPerf}}(\omega, \phi) = \left(Q_{\text{DM}} - Q_{01} \right) \exp\left[\frac{-\Delta^2}{2\eta^2} \right] + Q_{01} \exp\left[\frac{-(\Delta\omega)^2}{2\eta^2} \right] \quad (5)$$

onde Δ representa o ângulo entre o feixe incidente e o máximo da distribuição de blocos que satisfazem a condição de difração múltipla.

O programa de simulação desenvolvido na referência [10] foi posteriormente implementado^[31], para permitir a simulação de varreduras $\omega:\phi$ para cristais mosaicos e quase perfeitos. Na difração pelos semicondutores, o regime dinâmico foi considerado, devido à boa perfeição cristalina desses materiais. As varreduras $\omega:\phi$, mostram o mapeamento da condição exata de difração múltipla no espaço recíproco, para casos de três feixes de superfície, e na análise, tanto podem ser utilizados, os diagramas tridimensionais, quanto as curvas de isointensidades no plano ω versus ϕ . As larguras à meia altura (W) que aparecem nas curvas de isointensidades estão relacionadas à perfeição cristalina na direção perpendicular à superfície da amostra através de W_{ω} , e à desorientação dos blocos mosaicos ou regiões perfeitas difratantes na direção paralela, através de W_{ϕ} . Os resultados da aplicação do método para um cristal maciço de GaAs aparecem nas figuras 5a, para cristal mosaico, e 5b para cristal quase-perfeito. Eles mostram que, enquanto nas curvas de isointensidade calculadas para esse cristal segundo o modelo mosaico (tratamento cinemático), o dubleto $K\alpha_{1,2}$ não aparece completamente discriminado, com as linhas de contorno o envolvendo, nas curvas correspondentes segundo o modelo de cristal quase perfeito (tratamento dinâmico), além de aparecer discriminado, o

dubleto mostra que $W_\phi > W_\omega$. Esse resultado passa a ser então, uma característica dos cristais quase perfeitos, para essa varredura.

a)



b)

Figura 5: Curvas de isointensidade das varreduras $\omega:\phi$ simuladas de acordo com os modelos de cristal a) mosaico e b) quase perfeito.

As condições das simulações são as seguintes: Cristal de GaAs (100); caminho de difração múltipla: $1\bar{1}1 + 11\bar{1} = 002$; intervalos: em $\omega = 0,125^\circ$ e em $\phi = 0,20^\circ$; radiação: Cu K_α ; intensidades: de pico $Q_{DM} = 1520$ cps e primária $Q_{01} = 110$ 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. A direção [011] foi tomada como referência para a varredura ϕ , e foram usadas as larguras mosaicos $\eta_L = 17''$ e $\eta_I = 59''$.

3.- EXPERIMENTAL

Neste capítulo, descrevemos as montagens experimentais e as amostras utilizadas nos experimentos. Os equipamentos foram modificados para permitir a realização dos diagramas Renninger com baixa divergência do feixe incidente, e também para a realização das varreduras $\omega:\phi$ automatizadas, possibilitando assim a caracterização das heteroestruturas pela técnica de difração múltipla.

3.1.- Montagens experimentais

A figura 3 mostra um esquema básico usado para se obter um feixe incidente de raios-X colimado e de baixa divergência, requisito básico para o desenvolvimento deste trabalho. Após ser gerado, o feixe de raios-X passa por um longo colimador, de comprimento ℓ_1 , em cuja extremidade existe um suporte para a fenda de saída, que pode ser substituída, variando assim a divergência. As fendas utilizadas são orifícios com diâmetro F_1 (os valores de ℓ_1 e F_1 são especificados a seguir para cada uma das montagens). Nesta figura, também aparecem os ângulos envolvidos nas varreduras experimentais que são: ϕ em torno da normal aos planos primários e ω o ângulo de incidência.

As amostras são colocadas sobre uma cabeça goniométrica, que possibilita o ajuste preciso em duas direções ortogonais entre si, compreendendo arcos de círculos e translações. Por último, a cabeça goniométrica é fixada em um goniostato de círculo completo sobre um goniômetro horizontal, o que adiciona mais dois graus de liberdade ao alinhamento da amostra, as rotações da amostra (eixo θ) e do detector (2θ), em torno do eixo vertical que passa pelo centro do goniostato.

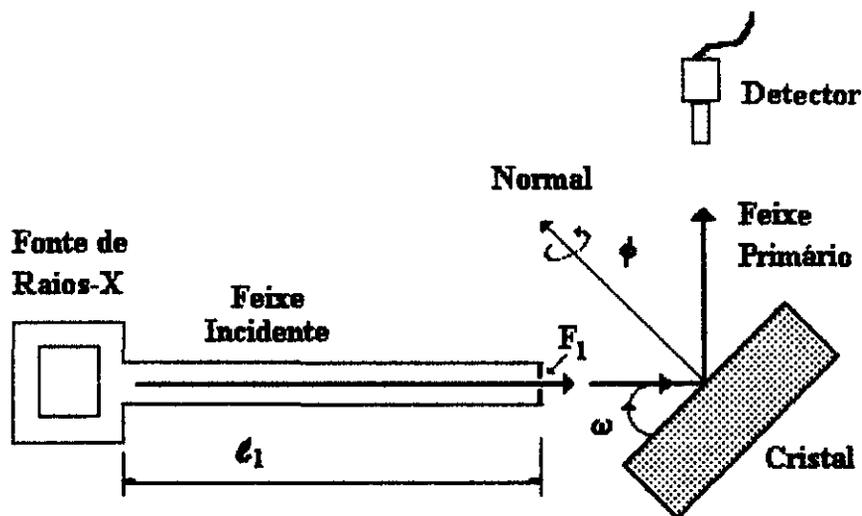


Figura 6: Esquema da montagem experimental para as varreduras Renninger e ω : ϕ . F_1 é o diâmetro da fenda de saída, e L_1 é o comprimento do colimador.

3.1a.- Montagem para varreduras Renninger

As varreduras Renninger foram realizadas em um difratometro para monocristais SIEMENS modelo P4, modificado com a inclusão de um longo colimador em cujo interior foi preparado um caminho de hélio, de forma a diminuir a absorção pelo ar. O feixe de raios-X é gerado por um tubo de difração com anodo de cobre, sendo as dimensões do foco efetivo 0.4 mm x 0.8 mm. Os outros parâmetros que caracterizam o equipamento estão listados abaixo:

comprimento do colimador:	$\ell_1 = 1750 \text{ mm}$
diâmetro da fenda de saída:	$F_1 = 0,5 \text{ mm}$
radiação incidente:	$\text{Cu K}(\alpha_1 \text{ e } \alpha_2)$
divergências: horizontal	$\delta_h = 149''$ (varredura ω)
vertical	$\delta_v = 107''$ (varredura Renninger)
passo em ϕ :	$9''$
tempo de contagem:	2 segundos
potência utilizada:	40 kV x 25 mA

3.1b.- Montagem para varreduras $\omega:\phi$

As varreduras $\omega:\phi$ foram realizadas no sistema automatizado para difração múltipla de raios-X, desenvolvido no Laboratório de Difração de raios-X/IFGW/UNICAMP^[32], ao qual foi posteriormente adaptado um motor de passo para automatizar também as varreduras em ω . O sistema utiliza um gerador microfoco, modelo Microflex da Rigaku, com $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ de foco efetivo e colimador longo, em cujas extremidades foram colocadas folhas de mylar ($6,3 \mu\text{m}$ de espessura) para permitir baixo vácuo (10^{-3}) no seu interior. Os outros parâmetros do sistema são mostrados abaixo.

comprimento do colimador:	$\ell_1 = 1150 \text{ mm}$
diâmetro da fenda de saída:	$F_1 = 0,3 \text{ mm}$
radiação incidente:	$\text{Cu K}(\alpha_1 \text{ e } \alpha_2)$
divergências:	$\delta_h = \delta_v = 63''$
passo: em ϕ :	$9''$
em ω	$18''$
tempo de contagem:	5 segundos
potência utilizada:	40 kV x 1,25 mA

3.2.- Descrição das amostras

As camadas de InP sobre GaAs foram crescidas por K. Rakenmus e T. Hakkarainen, do Departamento de Física da Universidade de Tecnologia de Tampere, Finlândia. Os parâmetros de crescimento e tratamento das heteroestruturas InP/GaAs(100), crescidas por epitaxia por feixe molecular com fonte gasosa (GSMBE)^[33], utilizadas neste trabalho estão mostrados na Tabela I. Os substratos de GaAs semi-isolantes são simétricos ou apresentam 2° de inclinação na direção [010]. Em algumas amostras, foi crescida uma pré-camada, também de GaAs, com 17 nm de espessura à temperatura de 400 ou 450 °C. As camadas epitaxiais foram crescidas a uma velocidade de crescimento de 1 µm por hora, à temperatura de 480-500 °C com espessura total de 2 µm, exceto em uma amostra (#9), que apresenta 3 µm de espessura. Os tipos de tratamento durante o crescimento das camadas são dois: i) recozimento térmico 'in-situ' (ISTA), que consiste em interromper o processo de crescimento logo após o crescimento da pré-camada, e elevar a temperatura a 520 °C por 2 minutos, e ii) tratamento de super-rede térmica (thermal super-lattice) (TSL), no qual realiza-se uma sequência de repetição periódica de ISTA durante o crescimento da camada. Em algumas amostras, foi feito um recozimento térmico rápido (RTA) após o crescimento, a 820-940 °C por 5-10s.

Tabela 1: Parâmetros de crescimento e tratamento das amostras analisadas

ISTA: tratamento térmico 'in-situ', **TSL:** super-rede térmica e **RTA:** recozimento térmico rápido.

Amostra	Pré-camada	Substrato	Camada	Outros parâmetros
#	Temperatura de crescimento (°C)	Temp.inicial de crescimento (°C)	Temperatura de crescimento (°C)	
1	sem pré-camada	490	490	TSL
2a	sem pré-camada	500	500	
2b	sem pré-camada	500	500	RTA 860°C/5s
2c	sem pré-camada	500	500	RTA 900°C/5s
3	450	450	500	
4	450	450	500	ISTA
5	400	400	480	ISTA
6	400	400	490	ISTA, TSL
7a	400	400	480	ISTA, RTA 820°C/10s
7b	400	400	480	ISTA, RTA 940°C/10s
8	sem pré-camada	490	490	substrato plano
9	sem pré-camada	500	500	substrato plano

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira parte deste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos com o programa de simulação a partir dos diagramas Renninger experimentais, que formam a parte principal da colaboração com o Dr. Ferenc Riesz, Research Institute for Technical Physics of the Hungarian Academy of Sciences^[34]. Os picos correspondentes aos casos de três feixes de superfície $000\ 200\ 11\bar{1}$ e $000\ 200\ 1\bar{1}1$, que aparecem nos diagramas Renninger da camada de InP, para todas as amostras, foram medidos próximos das posições $354,5^\circ$ e $5,5^\circ$, considerando como referência para a rotação ϕ , a direção $[011]$, como aparece mostrado na figura 7.

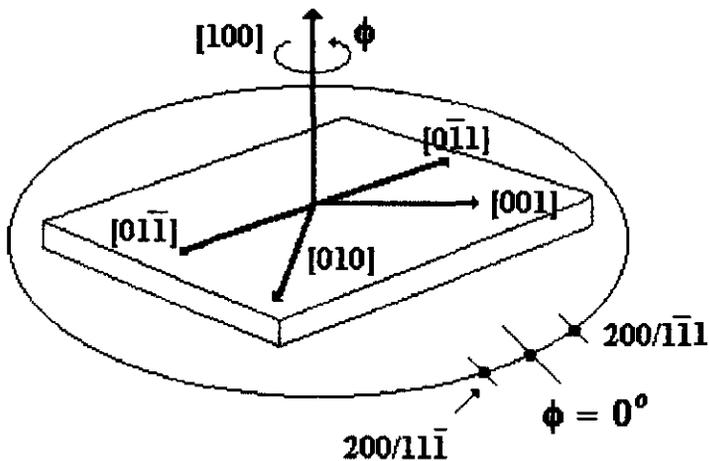
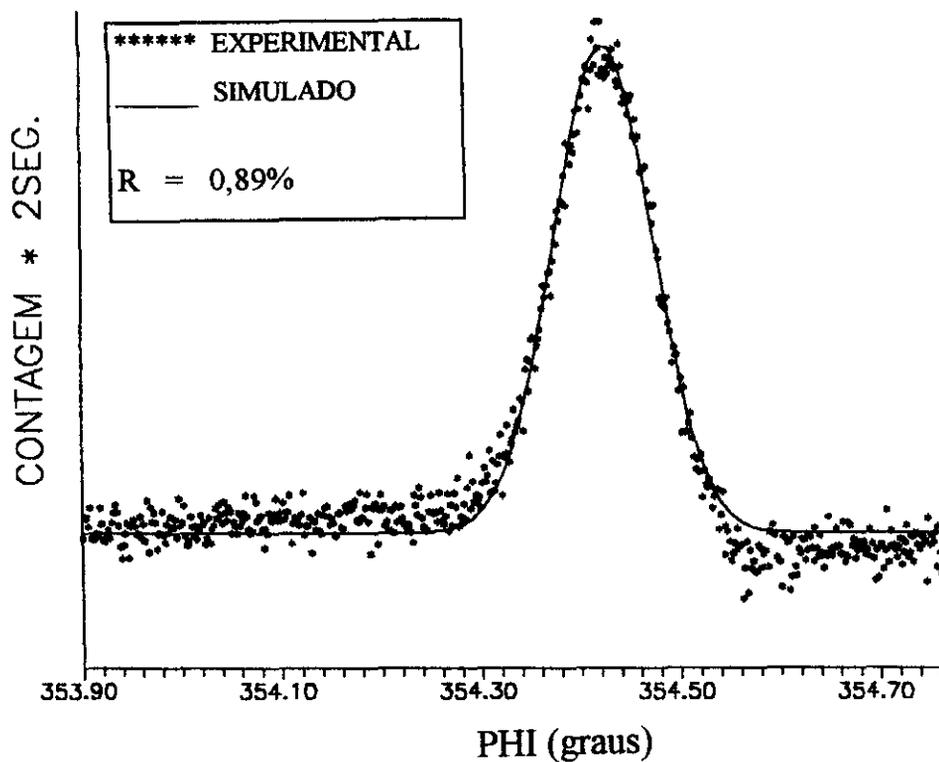


Figura 7: Posições de medidas dos casos de três feixes orientadas com os eixos no substrato e a direção de corte $[010]$.

O resultado das duas medidas em torno do espelho de simetria que aparece no diagrama Renninger para a amostra 8, é mostrado na figura 8. Nesta figura, as linhas cheias representam os picos calculados com o programa de simulação mencionado no item 2.2, e o melhor ajuste possível entre os resultados, mostrou um fator de confiança R da ordem de 0,89 % (figura 8a) e de 0,90% (figura 8b).

a)



b)

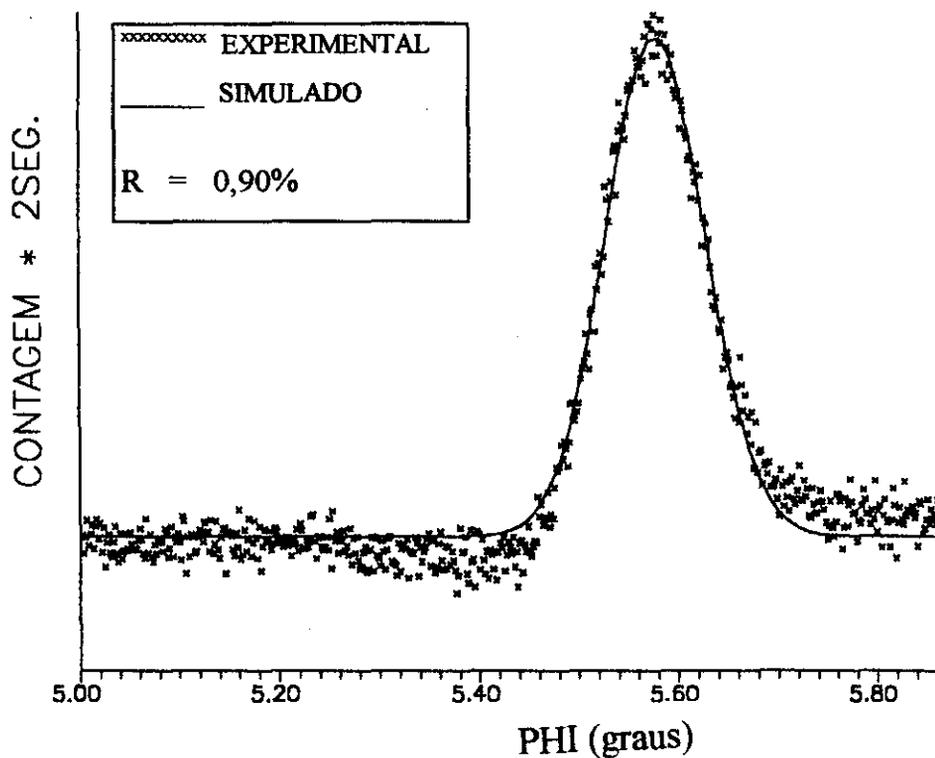


Figura 8: Perfil dos picos de difração múltipla experimental e simulado, da amostra 8, para os casos de três feixes a) 000 200 (InP) 11 \bar{T} e b) 000 200 (InP) 1 \bar{T} 1.

Pode-se então perceber, que o ajuste obtido através do programa, mesmo considerando-se que as intensidade de pico e primária são extraídas diretamente dos diagramas experimentais, é muito bom. Isto indica, que a aplicação do programa de simulação para a determinação do parâmetro de rede na direção paralela à superfície, assim como a largura mosaico da camada relacionada à esta direção, vai fornecer resultados também muito bons para esses parâmetros. Geralmente, os parâmetros de rede e a largura mosaico de heteroestruturas são medidos através de varreduras ω convencionais, utilizando reflexões simétricas (400) ou assimétricas (511), e sistemas de difração de raios-X com alta resolução. No caso dessas amostras, foi feita a caracterização num sistemas com monocromador de quatro reflexões de Ge(220)^[35], que produz um feixe com divergência de 13" e estritamente paralelo, possibilitando assim a comparação com os nossos resultados.

Tabela 2: Parâmetros das amostras, larguras mosaico e parâmetros de rede obtidos das varreduras ω ^[30] e Renninger. R é o fator de confiança e $a_{\text{InP}} = 5,8696\text{\AA}$.

#	Amostra			Varredura ω		Varredura Renninger		
	Temperatura crescimento (°C)	Outros parâmetros	Recozimento	η_{ω} (")	a_{\perp} (Å)	$\eta_{\phi} \pm 2$ (")	$a_{\parallel} + 0,005(\text{\AA})$	R (%)
1	490	TSL		182	5,8712	161	5,8575	0,96
2a	500			200	5,8760	168	5,8577	0,86
2b	500		860°C/5s	136	5,8745	134	5,8554	0,91
2c	500		900°C/5s	136	5,8765	137	5,8577	1,03
3	450			232	5,8768	190	5,8588	0,88
4	450	ISTA		214	5,8767	181	5,8583	0,94
5	400	ISTA		191	5,8768	178	5,8601	0,99
6	400	ISTA, TSL		168	5,8758	165	5,8624	0,92
7a	400	ISTA	820°C/10s	159	5,8765	123	5,8593	1,11
7b	400	ISTA	940°C/10s	134	5,8760	129	5,8617	0,89
8	490	Plana (2 μm)		206	5,8768	198	5,8554	0,90
9	500	Plana (3 μm)		152	5,8762	149	5,8613	0,78

Os resultados obtidos por varredura ω já foram publicados^[30], e serão usados aqui para comparação com os resultados obtidos por difração múltipla. A Tabela 2 mostra os dados sobre o crescimento e tratamento das amostras, e os resultados obtidos diretamente das varreduras ω e das varreduras Renninger pelo programa de simulação, que serão importantes para esta discussão. A precisão que aparece para a largura mosaico Renninger é a obtida da simulação, enquanto que para o parâmetro de rede paralelo é a precisão obtida por múltiplas medidas sem mudança no alinhamento da amostra.

A fim de comparar as larguras mosaico obtidas pelas duas técnicas, representamos num mesmo gráfico, mostrado na figura 9, os resultados para todas as amostras. Para melhor visualização, os resultados das duas técnicas (largura mosaico rocking e Renninger) para cada amostra são apresentados um ao lado do outro. A primeira observação importante, é que em todos os casos, a

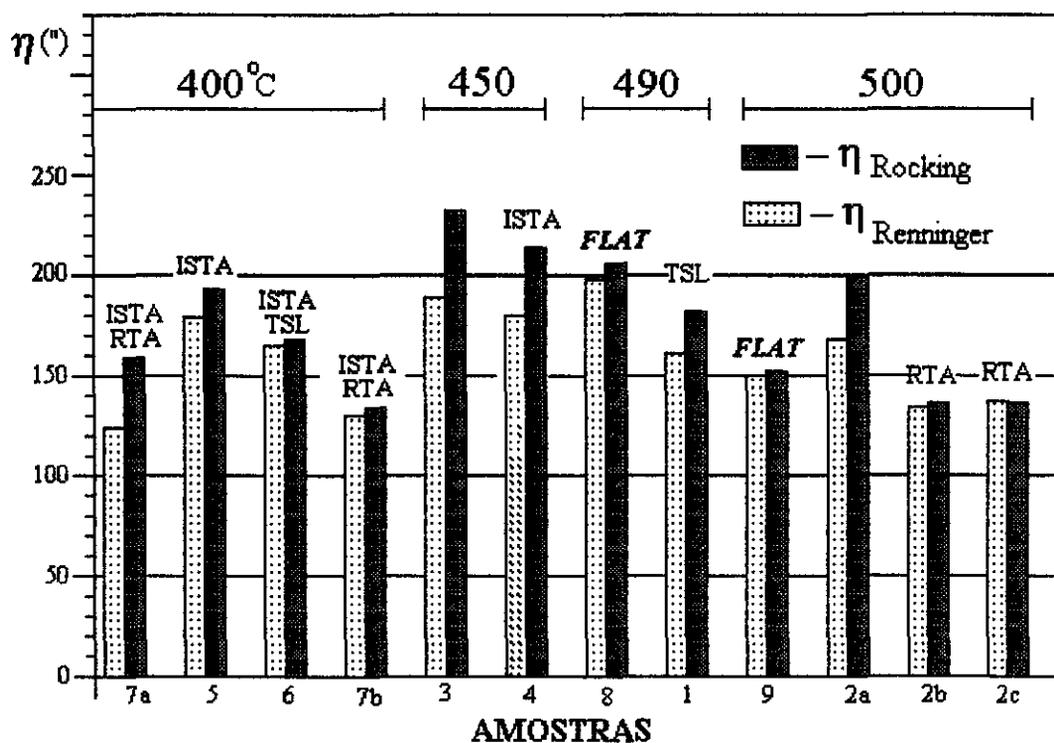


Figura 9: Larguras mosaico obtidas das varreduras ω (rocking curves) e Renninger para as amostras analisadas.

largura mosaico obtida com varredura Renninger é menor que a obtida com rocking curves, esta diferença é devido a que a rocking mede a distribuição angular dos planos 400 ao longo da direção de crescimento, enquanto que a Renninger mede a distribuição dos planos $11\bar{1}$ ao longo da direção $[01\bar{1}]$, que é perpendicular à direção de crescimento. Outra observação igualmente importante, é que todas as amostras que sofreram recozimento térmico rápido mostram praticamente a mesma largura mosaico por ambas as técnicas, com exceção da amostra 7a. Além disso, os valores observados da largura mosaico são os menores quando comparados com os valores para as outras amostras. Com relação à amostra 7a, o único valor discrepante é o obtido por varredura ω , e aparentemente não há nenhuma justificativa para este resultado. Com relação às amostras simétricas, a que possui a camada mais espessa (amostra 9 - $3\mu\text{m}$) apresenta uma melhor perfeição cristalina. O efeito do recozimento in situ (ISTA), pode ser observado diretamente no valor menor da largura mosaico para a amostra 4, quando comparado com o valor para a amostra 3. A adição do tratamento TSL ao ISTA, como combinação de dois tratamentos (amostra 6) também produz um efeito apreciável sobre a largura mosaico da amostra com apenas um tratamento (amostra 5).

A observação direta dos parâmetros de rede da camada na Tabela 2, mostra que esta rede sofreu deformação tetragonal em todas heteroestruturas. A variação do parâmetro de rede paralelo com a temperatura de nucleação (substrato no início do crescimento) é mostrada na figura 10. A linha cheia mostra o melhor ajuste para os dados obtidos, excetuando-se as amostras 8 e 9 por possuírem substratos simétricos (planos), pois provavelmente seguem um processo de crescimento diferente. As camadas de InP estão sob tensão compressiva [$a_1 < a_{\text{InP}}(5,8696 \text{ \AA})$], o que sugere tensão térmica ou tensão devido à discordância de redes, pois ambas têm o mesmo sinal para o sistema InP/GaAs. Supondo que na temperatura de nucleação há a completa relaxação da tensão, o parâmetro de rede paralelo do InP foi calculado^[36] para o processo de resfriamento, quando então a tensão é induzida termicamente, e o resultado aparece também na figura 10. Embora haja um desvio sistemático entre o melhor ajuste e a curva calculada, a tendência decrescente é a mesma, e sugere que nossos dados seguem um modelo de tensão térmica em que a temperatura de nucleação é mais importante que a temperatura de crescimento da camada. Esta hipótese é factível pois a relaxação da tensão ocorre nos primeiros estágios (nucleação) do crescimento, desde que a espessura crítica da camada para a geração

de deslocações tipo misfit no InP/GaAs (discordância nominal de 3,8%) é cerca de 6 nm, portanto menor que as espessuras das pré-camadas crescidas. A diferença sistemática entre as curvas calculada e melhor ajuste com o espalhamento dos dados pode ser causada por relaxação incompleta da tensão à temperatura de crescimento, uma possível incorporação de Ga ao InP^[37], bem como às incertezas nos valores dos coeficientes de expansão térmica. Análises preliminares de nossas amostras com microscopia eletrônica de transmissão (TEM)^[38], mostraram que o espaçamento das deslocações tipo misfit superficiais também indicaram uma tensão compressiva residual. Não existe nenhuma outra relação sistemática aparente entre os parâmetros de crescimento e tratamento das amostras com o parâmetro de rede paralelo.

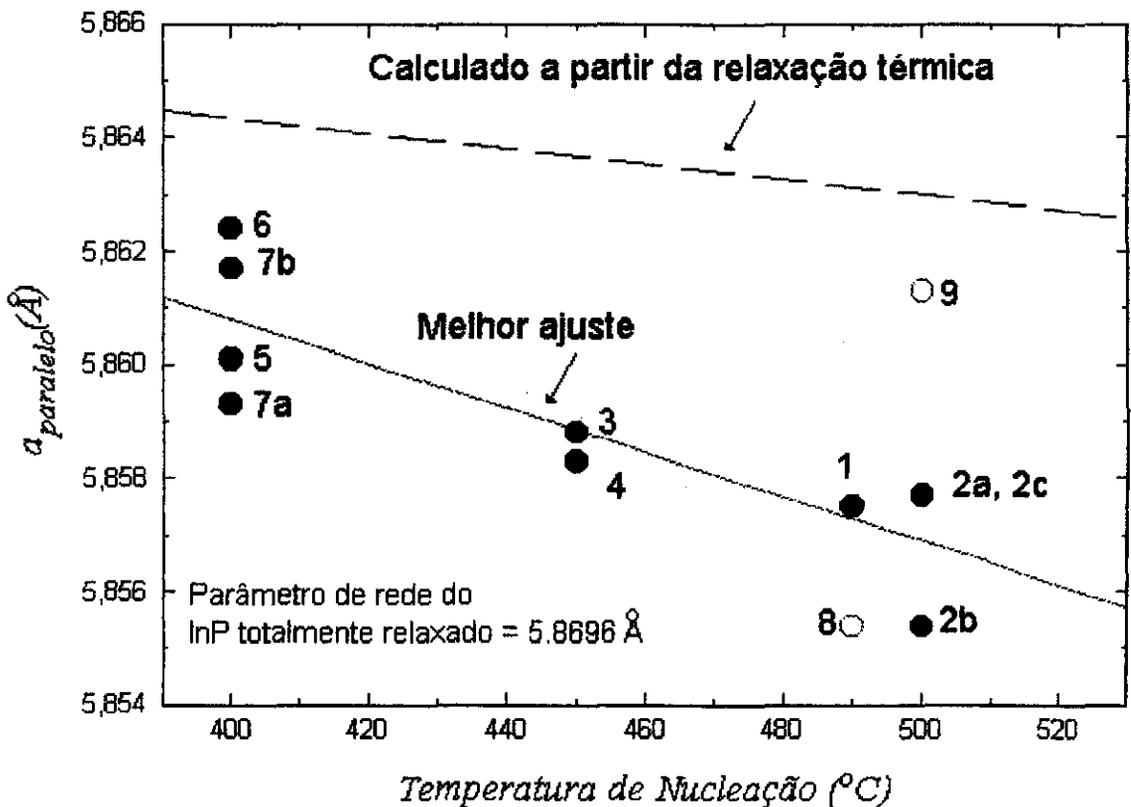


Figura 10: Parâmetros de rede paralelo à superfície para as camadas de InP em função da temperatura de nucleação.

A partir de agora, vamos apresentar e discutir os resultados obtidos da aplicação pela primeira vez, da nova técnica de análise de defeitos superficiais, a varredura $\omega:\phi$, em heteroestruturas semicondutoras, no caso InP/GaAs^[39]. Para fins de comparação com os resultados obtidos, analisamos em primeiro lugar, uma amostra de InP(100) com perfeição cristalina muito boa (FWHM = 14"). O pico correspondente ao caso de três feixes de superfície 000 200 $1\bar{1}1$, é mostrado numa varredura ϕ realizada por passos, na figura 11. A acentuada assimetria observada no pico de difração múltipla, confirma a boa cristalinidade da amostra^[40].

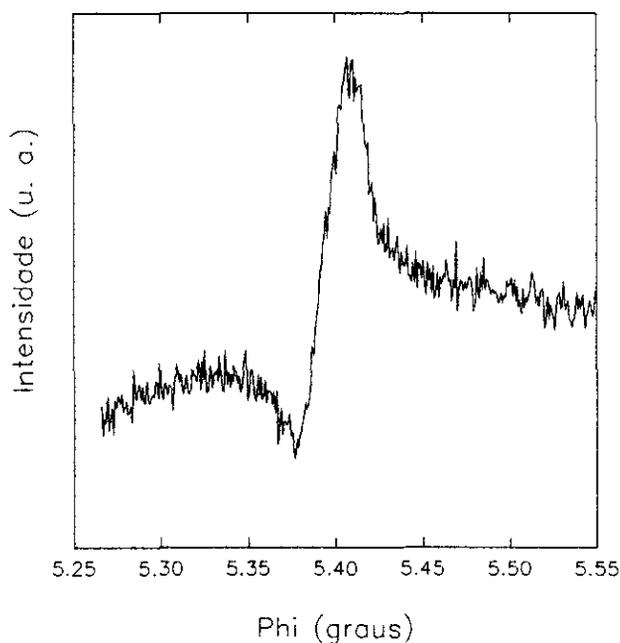


Figura 11: Varredura ϕ do caso de três feixes de superfície 000 200 $1\bar{1}1$ para InP maciço de boa perfeição.

O diagrama tridimensional para a varredura $\omega:\phi$ deste caso de três feixes de superfície, considerando a mesma amostra, aparece na figura 12. Nota-se a boa discriminação do dubleto $K\alpha_{1,2}$, e além disso, que $W_\phi \cong 6W_\omega$, o que era esperado para o InP de perfeição muito boa, tomando-se por base a simulação do GaAs usando o modelo de cristal quase perfeito (item 2.3). Nesta figura, a orientação dos eixos ω e ϕ foi alterada para melhor visualização do dubleto.

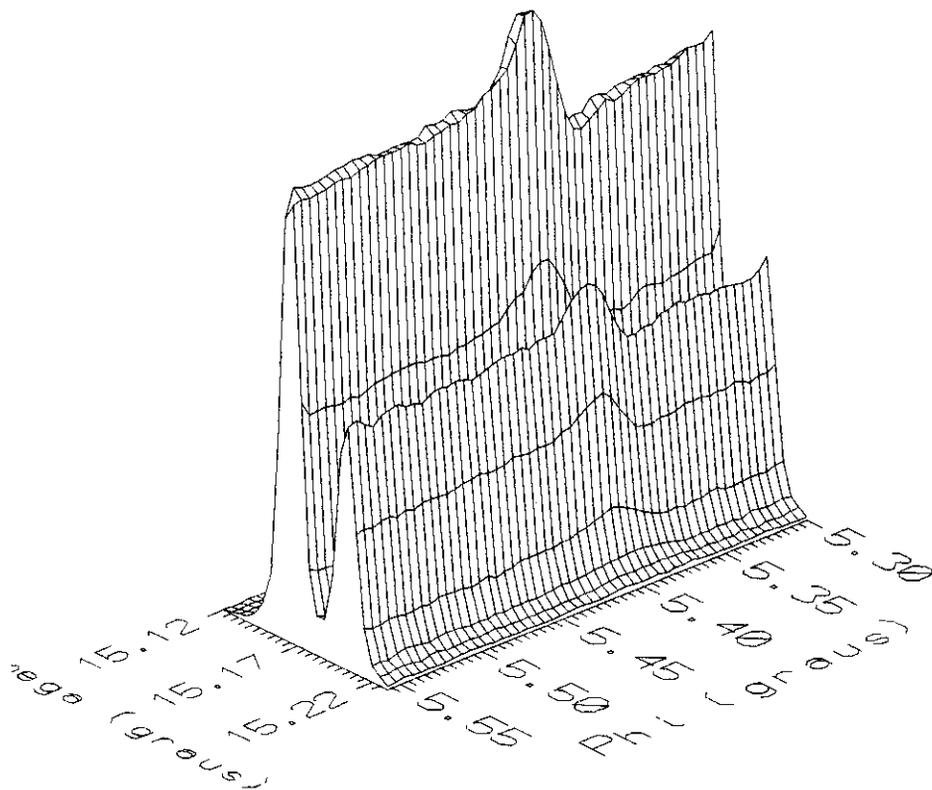


Figura 12: Vista tridimensional da varredura $\omega:\phi$ para InP maciço de boa perfeição cristalina.

As curvas de isointensidade para a varredura $\omega:\phi$ desta amostra aparecem na figura 13. Fica evidente a intensidade da reflexão 200 primária, que aparece como linhas horizontais paralelas ao eixo ϕ , que não é desprezível no caso do InP, comparado com o GaAs, pois a diferença nos fatores de espalhamento atômico agora é grande. Além disso, deve-se observar, que o dubleto aparece completamente separado, e que o intervalo angular em ω que contém os dois picos do dubleto é da ordem de $0,07^\circ$, que também confirma a cristalinidade muito boa da amostra. O ideal seria que as varreduras $\omega:\phi$ para todas as camadas de InP apresentassem um padrão semelhante ao da figura 13, isto é, que as larguras a meia altura W_ω e W_ϕ fossem comparáveis às do InP maciço, pois assim todas as camadas teriam perfeição cristalina muito boa.

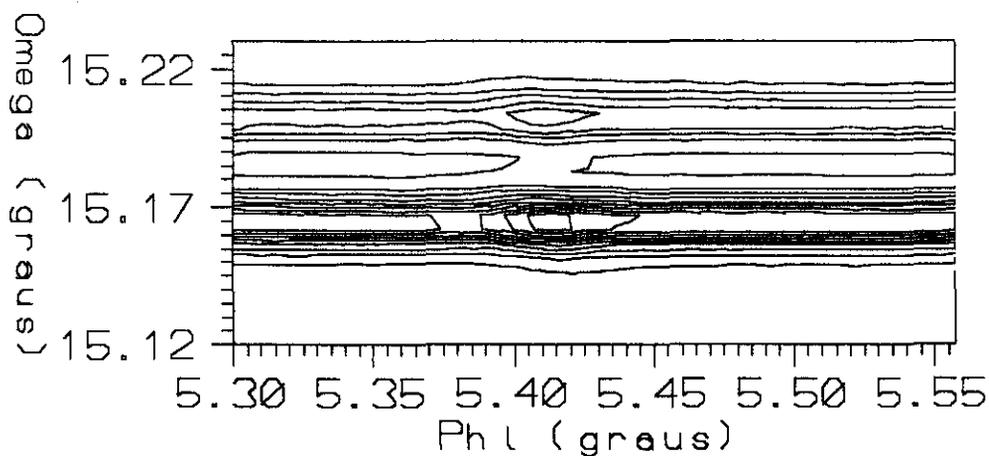
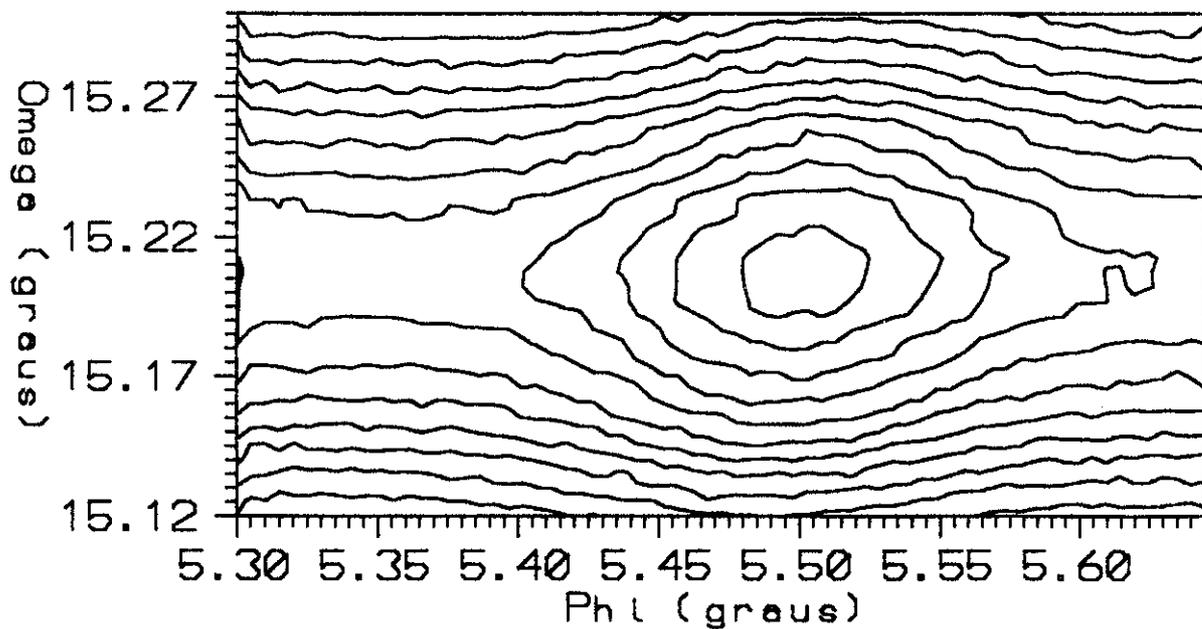
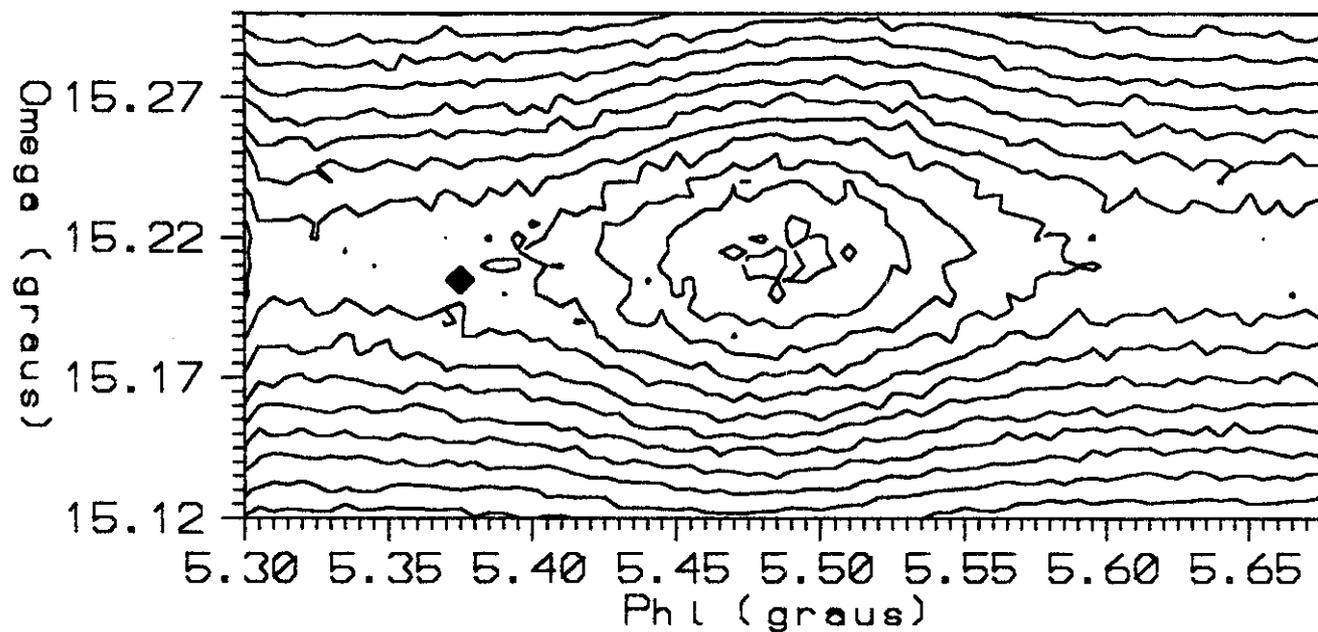


Figura 13: Curvas de isointensidade da varredura $\omega:\phi$ para InP maciço de boa perfeição cristalina. $I_{\text{back}} = 12$ cps, $I_{\text{DM}} = 305$ cps. I_{back} é a intensidade fora da condição de difração múltipla.

As curvas de isointensidade para a camada de InP das amostras 3 e 4 aparecem na figura 14 a) e b), e vão permitir a análise do efeito do tratamento in situ (ISTA) na superfície das camadas. A primeira observação-fundamental é a evidente diferença entre essa figura e a figura 13, para o InP maciço de boa perfeição. Embora não seja possível visualizar o dubleto discriminado aqui, pois existe uma tensão de compressão grande (0,12%) na camada, o intervalo total medido em ω é maior neste caso, da ordem de $0,12^\circ$. É importante notar, que as análises dos resultados estão baseadas nas larguras do pico medido nas curvas de isointensidade. O efeito do tratamento ISTA nas camadas, aparece da comparação entre os resultados em 14a e 14b, e mostra que embora a perfeição da amostra 4 tenha melhorado ligeiramente (Tabela 2), este efeito não causa uma grande modificação nas curvas de isointensidade. Na figura 15, vamos comparar o efeito que os tratamentos térmicos durante (TSL) e pós-(RTA) o crescimento, causa nas camadas. Para isso a figura mostra as curvas de isointensidade das amostras 6 (15a) e 7a (15b), que praticamente apresentam as mesmas características (inclusive com tratamento ISTA em ambas).

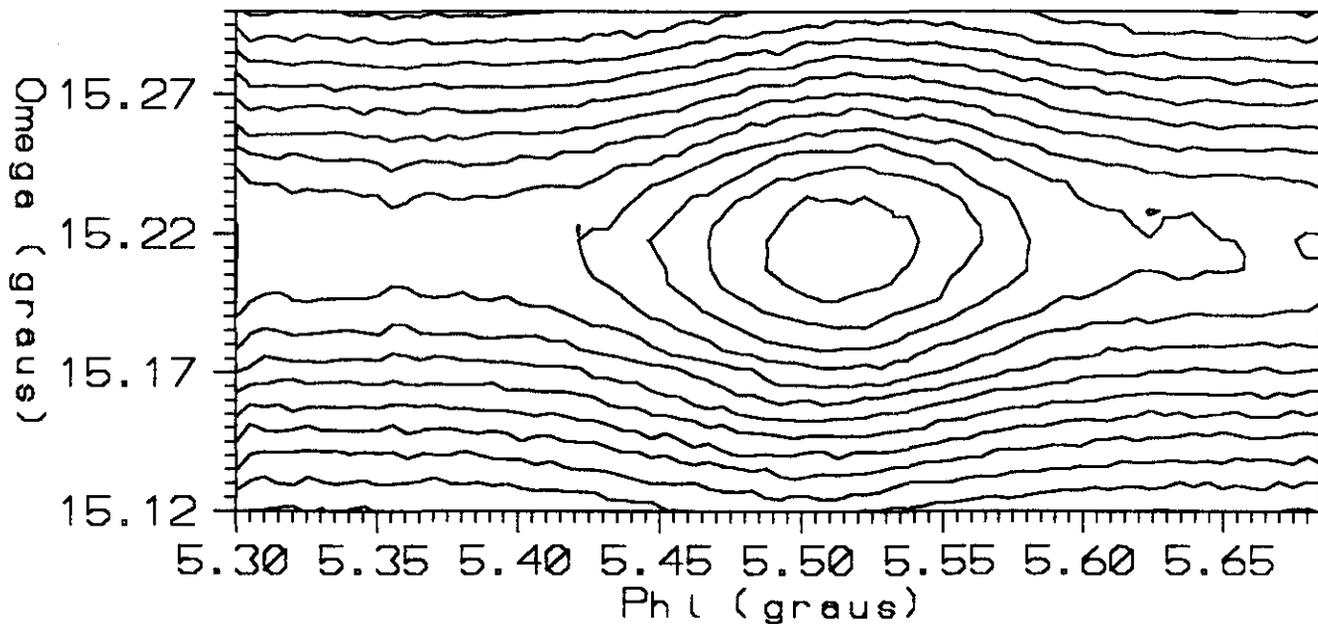


a)

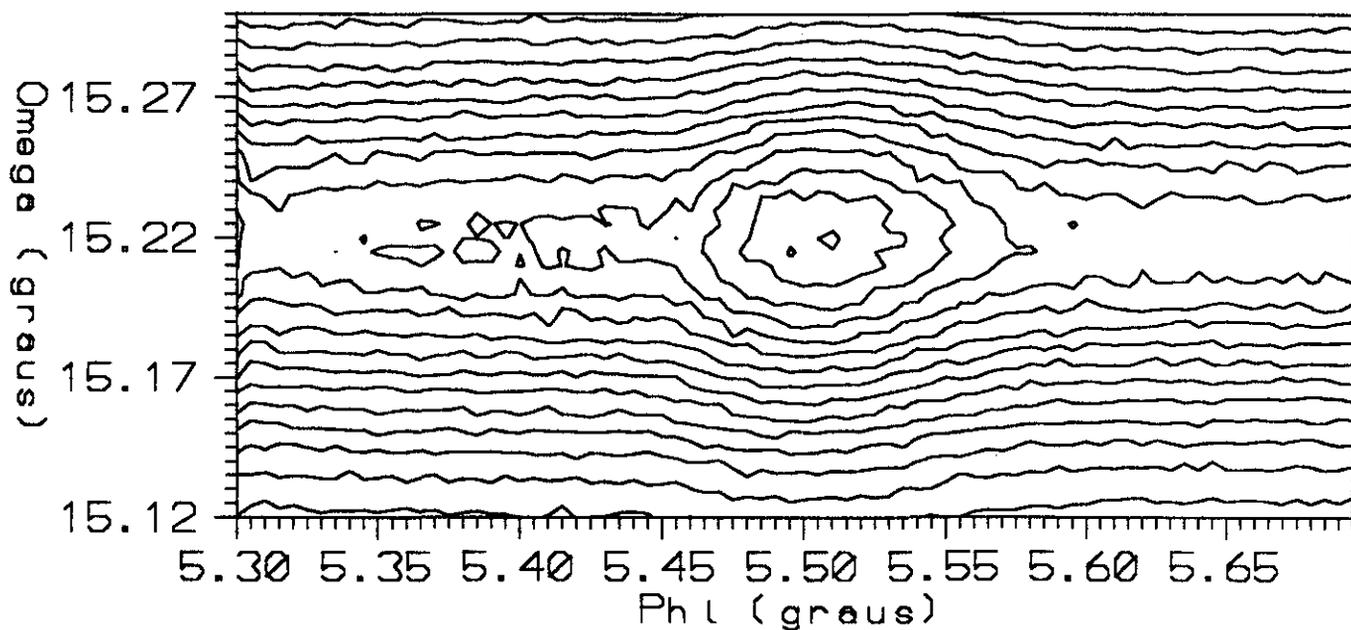


b)

Figura 14: Curvas de isointensidade para a camada de InP. a) Amostra 3 - sem tratamento térmico. $I_{\text{back}} = 91$ cps, $I_{\text{DM}} = 284$ cps, e b) amostra 4 - ISTA. $I_{\text{back}} = 150$ cps, $I_{\text{DM}} = 564$ cps.

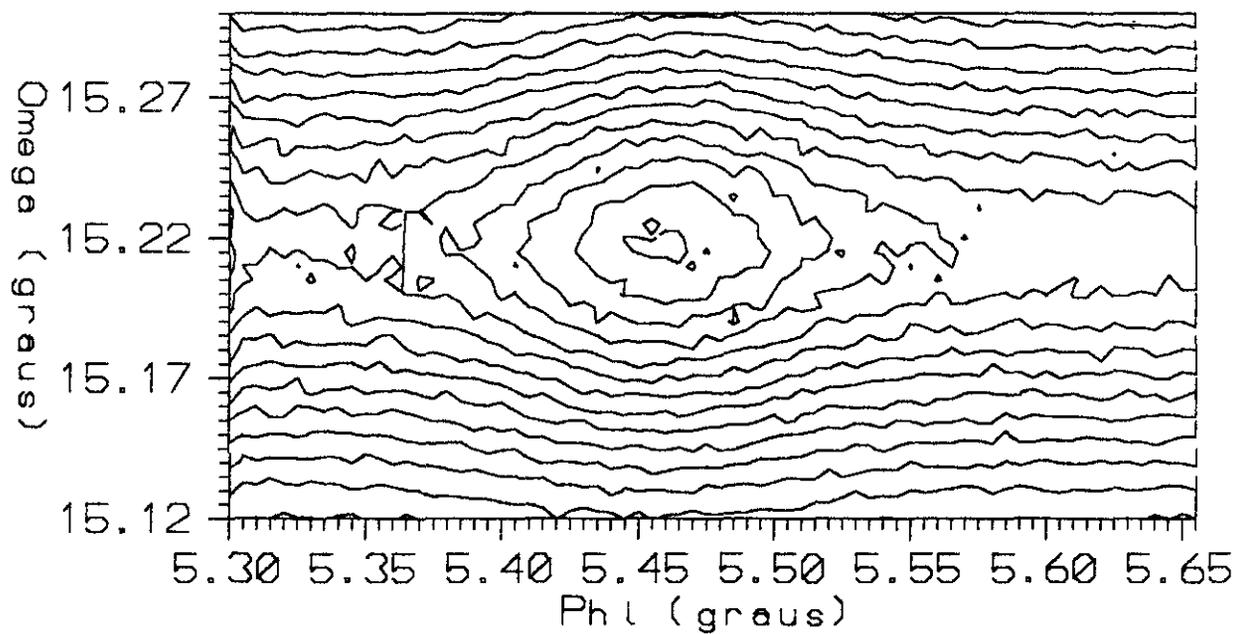


a)

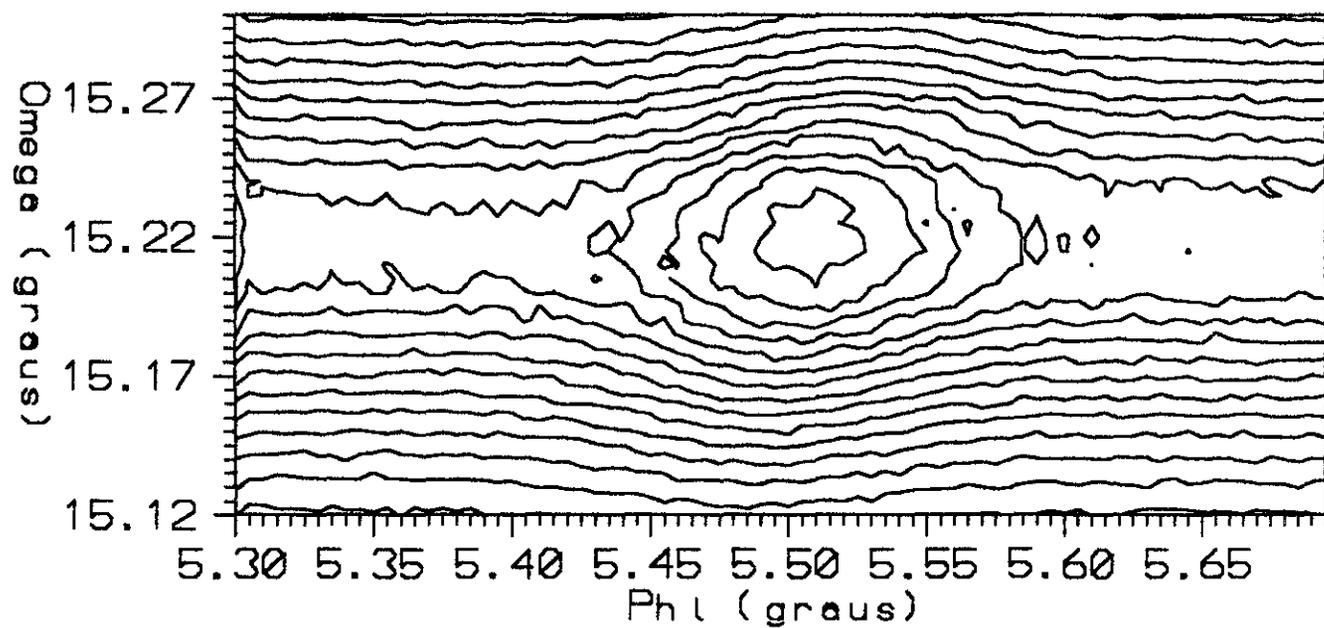


b)

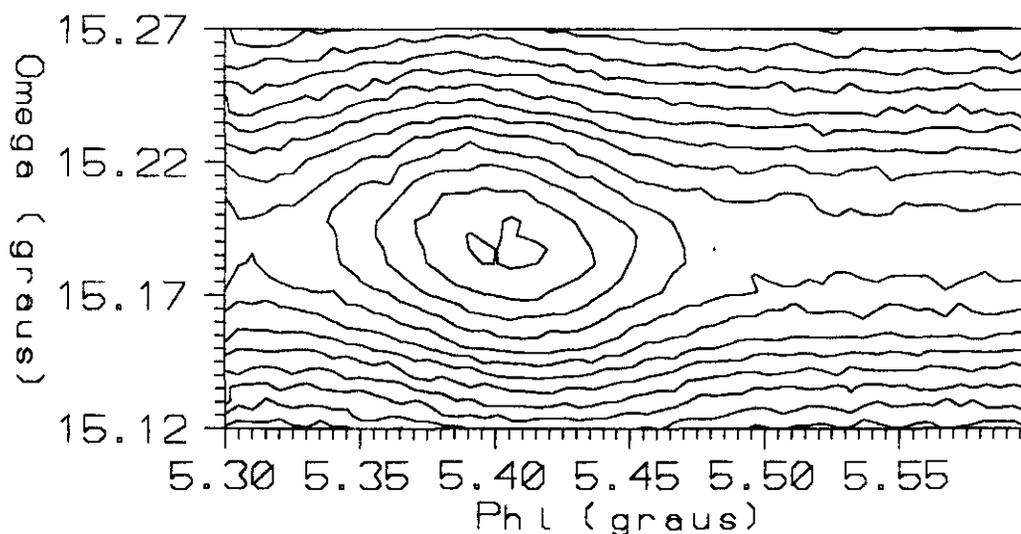
Figura 15: Curvas de isointensidade para: a) amostra 6 - ISTA e TSL. $I_{\text{back}} = 147$ cps, $I_{\text{DM}} = 567$ cps, e b) amostra 7a - ISTA e RTA. $I_{\text{back}} = 99$ cps, $I_{\text{DM}} = 721$ cps.



a)



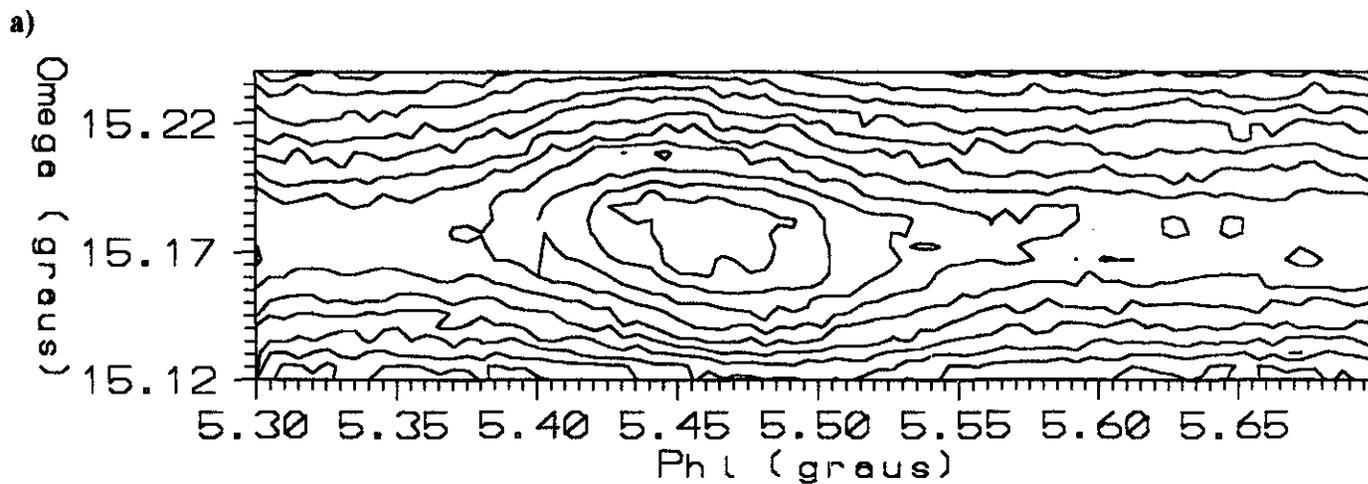
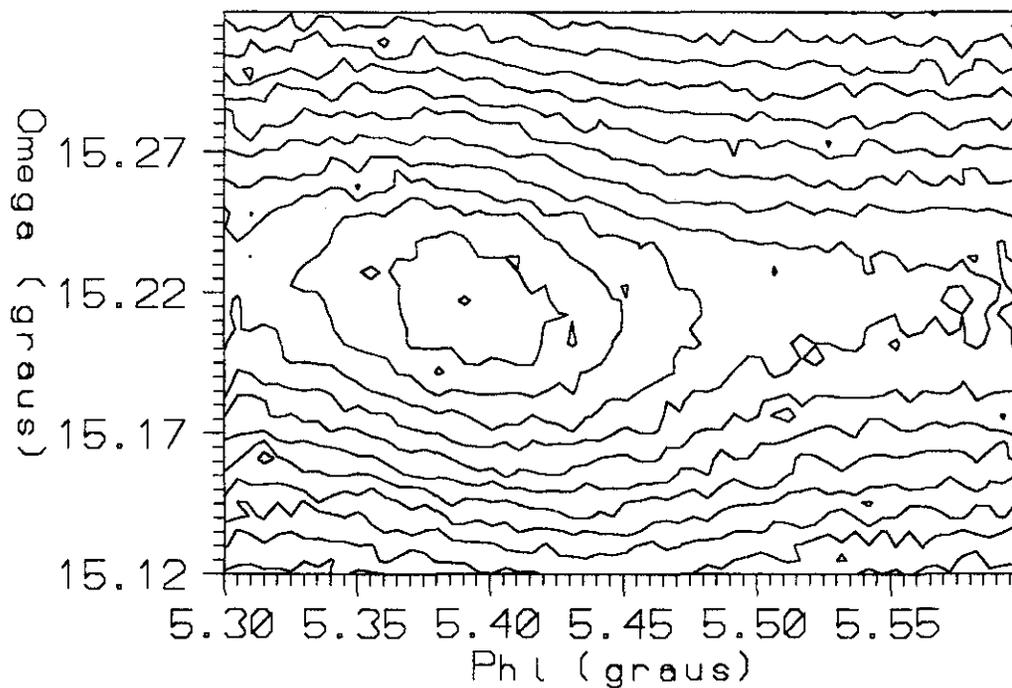
b)



c)

Figura 16: Curvas de isointensidade para a camada de InP. a) Amostra 1 - TSL. $I_{\text{back}} = 117$ cps, $I_{\text{DM}} = 563$ cps, b) amostra 2b - RTA 860°C/5s. $I_{\text{back}} = 123$, $I_{\text{DM}} = 822$, e c) amostra 2c - RTA 900°C/5s. $I_{\text{back}} = 124$ cps, $I_{\text{DM}} = 481$ cps.

Observa-se, que a amostra 7a apresenta, claramente W_{ω} e W_{ϕ} menores que os apresentados pela amostra 6, indicando uma melhor perfeição em ambas as direções. Este resultado mostra que o recozimento após o crescimento (RTA) é mais indicado para melhorar a perfeição da camada, do que um tratamento durante o crescimento (TSL ou ISTA). A análise dos resultados na figura 16, para as amostras 1 (16a), 2b (16b) e 2c (16c), também leva à mesma conclusão anterior, embora neste caso, não tenha havido o crescimento de uma pré-camada nas amostras. Os valores medidos de largura de linha nas duas direções são notadamente menores para as amostras 2b e 2c, quando comparadas com a amostra 1. A comparação entre os resultados para as amostras 2b e 2c, cuja única diferença é a temperatura do RTA, não mostra nenhum efeito aparente que possa indicar qual a melhor temperatura para o tratamento.

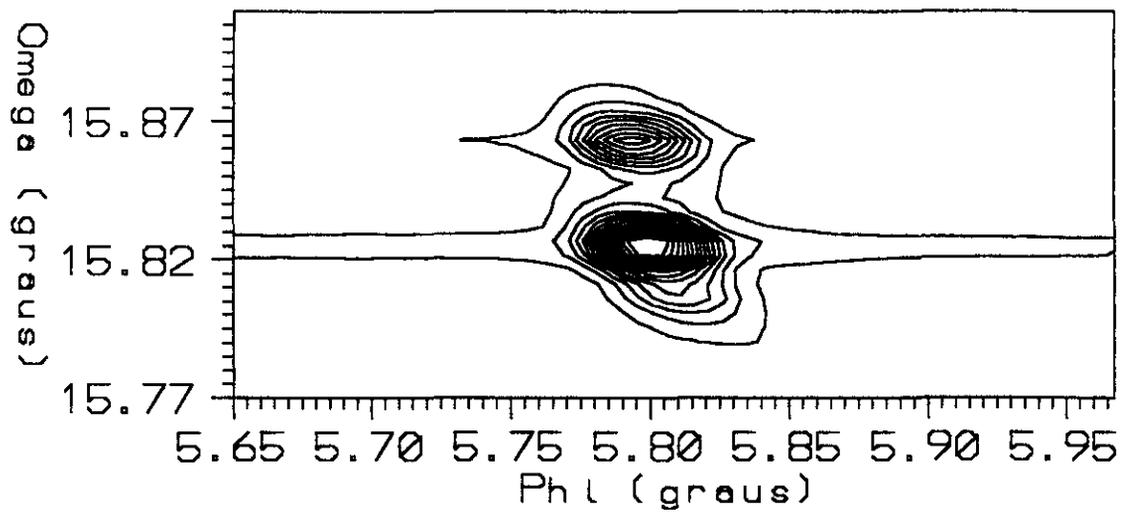


b)

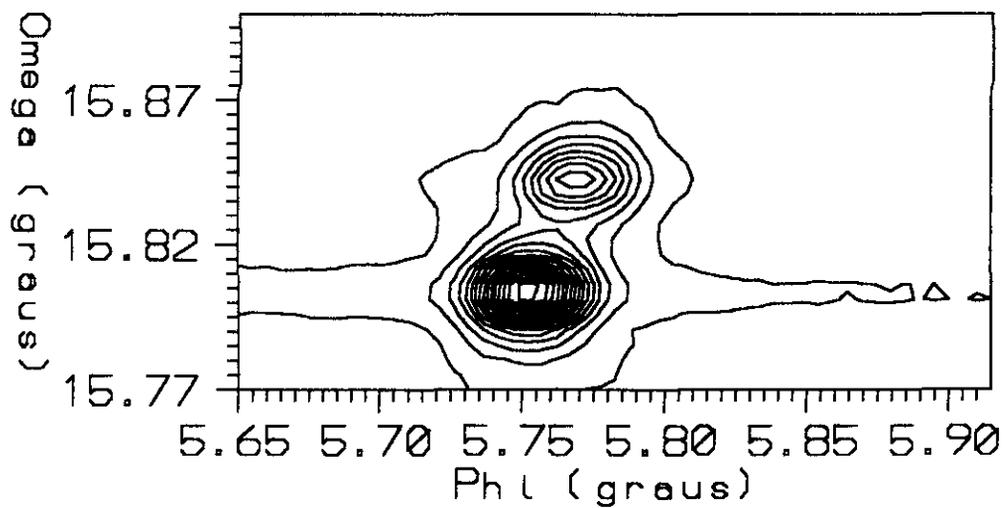
Figura 17: Curvas de isointensidade para a camada de InP. a) Amostra 8 - substrato plano, camada com 2 μm. $I_{\text{back}} = 81$ cps, $I_{\text{DM}} = 275$ cps, e b) amostra 9 - substrato plano, camada com 3 μm. $I_{\text{back}} = 73$ cps, $I_{\text{DM}} = 219$ cps.

As curvas de isointensidade para as amostras 8 e 9, ambas com substrato simétrico, que aparecem na figura 17 a) e b), vão ser utilizadas para a análise do efeito da espessura na perfeição cristalina das camadas. As curvas apresentam características semelhantes e a figura 17b mostra uma sensível melhora (valores de W_{ω} e W_{ϕ} bem menores) na perfeição cristalina da camada crescida com $3\mu\text{m}$.

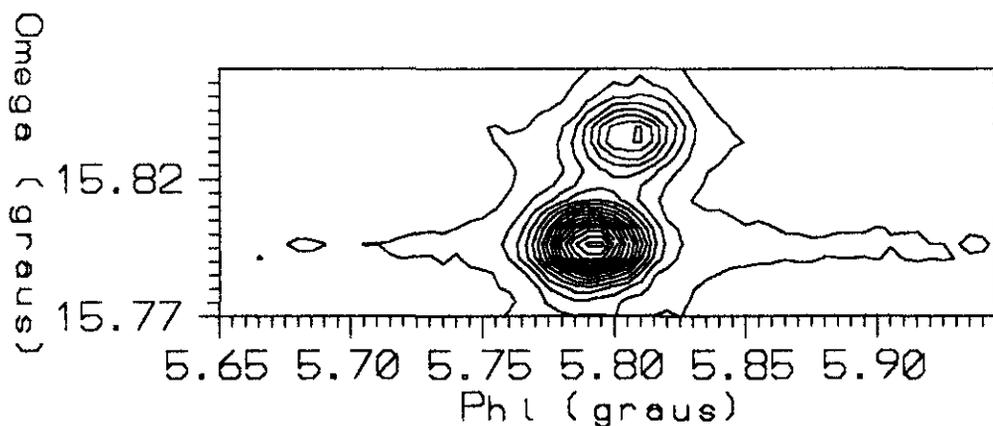
Como último resultado da aplicação do método ao sistema InP/GaAs, vamos analisar o efeito que o crescimento da camada de InP causa na rede do substrato GaAs. Todas as medidas foram realizadas nas amostras que não apresentam o crescimento de uma pré-camada, antes da camada epitaxial de InP. A figura 18 mostra as curvas de isointensidade para os substratos (simétricos) de GaAs das amostras 8, sendo o resultado para a parte de trás do substrato (sem camada, considerado como GaAs material maciço) mostrado em 18a, e o substrato da amostra 8, mostrado em 18b, e para o substrato da amostra 9, em 18c. A comparação entre os dois resultados para a amostra 8, evidencia uma clara diferença entre os perfis observados para o material maciço e o substrato dessa amostra. Enquanto o GaAs maciço mostra uma curva de isointensidade similar àquela obtida considerando o modelo de cristal quase-perfeito (figura 5b), o substrato da amostra 8 mostra um comportamento similar ao obtido com o modelo de cristal mosaico (figura 5a). Essa diferença nos resultados só pode ser atribuída à tensão causada no substrato devido ao crescimento da camada nessa amostra. Em termos de largura de linha, para o material maciço tem-se que $W_{\omega} = 49''$ e $W_{\phi} = 101''$, e para o substrato $W_{\omega} = 68''$ e $W_{\phi} = 94''$. Com relação ao efeito da espessura da camada, os resultados nas figuras 18b e 18c quando comparados, mostram que W_{ω} diminuiu ligeiramente ($60''$) e W_{ϕ} teve um pequeno acréscimo ($110''$), embora tenha ocorrido uma maior desorientação dos blocos no plano da superfície, o mesmo comportamento de cristal mosaico é ainda observado. Isto quer dizer, que para o substrato, uma espessura maior que $2\mu\text{m}$, não causa nenhum efeito adicional apreciável nas curvas de isointensidade para o substrato. O efeito do tratamento térmico após o crescimento (RTA), utilizado para melhorar a perfeição cristalina da camada é agora observado na rede do substrato, através das curvas de isointensidade para os substratos das amostras 2a e 2c, mostradas nas figuras 19a e b, respectivamente. Enquanto a perfeição cristalina do substrato melhora (W_{ω} passa de $91''$ para $64''$) com o RTA, a desorientação dos blocos mosaicos na superfície do substrato aumenta ligeiramente (W_{ϕ}



a)



b)

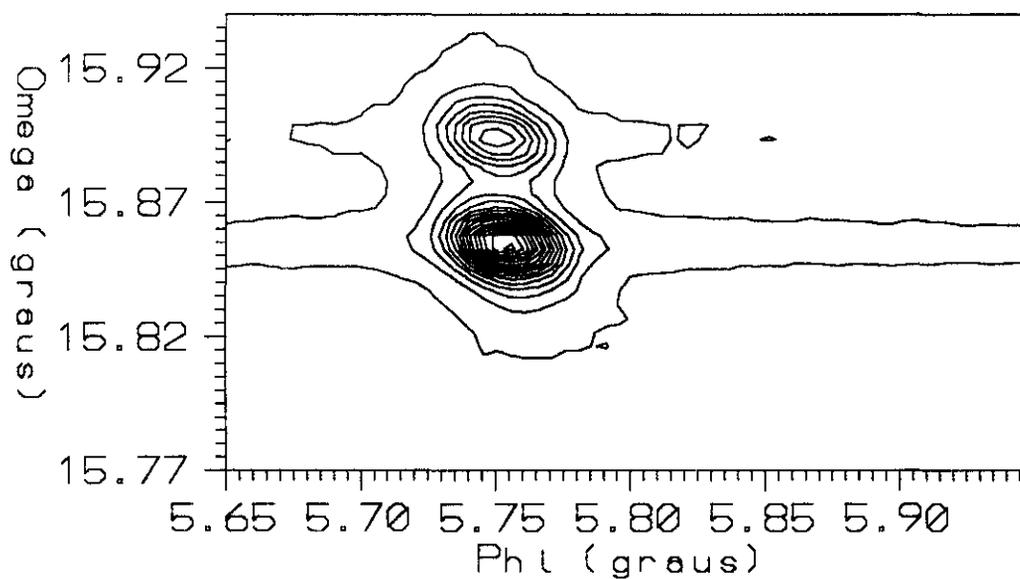


c)

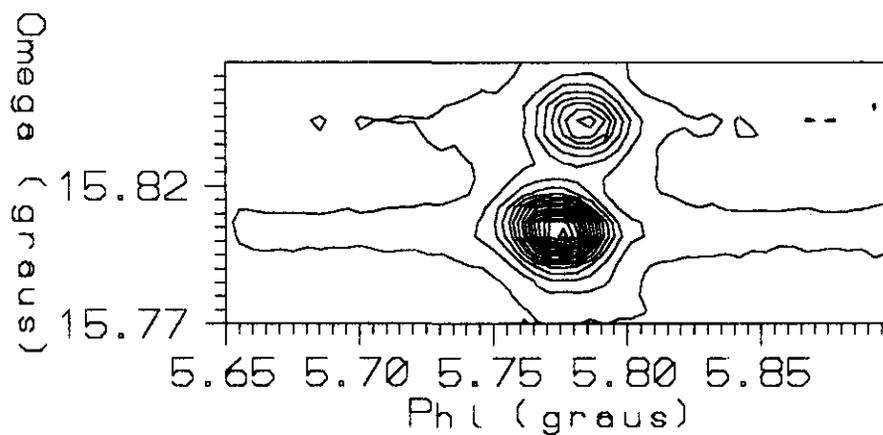
Figura 18: Curvas de isointensidade para o GaAs. a) Parte de trás (sem camada) da amostra 8. $I_{\text{back}} = 5$ cps, $I_{\text{DM}} = 1256$ cps, b) substrato da amostra 8. $I_{\text{back}} = 13$ cps, $I_{\text{DM}} = 699$ cps, e c) substrato da amostra 9. $I_{\text{back}} = 7$ cps, $I_{\text{dm}} = 428$ cps.

passa de 66" para 75"). Isto indica que o RTA realmente é útil para melhorar a perfeição cristalina também do substrato, mas que o vínculo que existe na interface camada/substrato, produz um pequeno aumento na desorientação superficial dos blocos mosaicos.

Outro resultado interessante, aparece da comparação entre a figura 18b (substrato da amostra 8) com a figura 19a (substrato da amostra 2a), cuja diferença apreciável é o corte assimétrico do substrato na última amostra. Observa-se que o crescimento da camada de InP sobre um substrato assimétrico, torna menor a perfeição cristalina do substrato, mas em compensação diminui a desorientação dos blocos mosaicos na interface camada/substrato.



a)



b)

Figura 19: Curvas de isointensidade para o substrato de GaAs. a) amostra 2a. $I_{\text{back}} = 10$ cps, $I_{\text{DM}} = 449$ cps, e b) amostra 2c. $I_{\text{back}} = 8$ cps, $I_{\text{DM}} = 431$ cps.

5.- CONCLUSÕES

Neste trabalho foi utilizado pela primeira vez, a difração múltipla de raios-X como uma técnica de caracterização de heteroestruturas, numa aplicação ao sistema InP/GaAs(100), cujo crescimento foi realizado pela técnica de epitaxia por feixe molecular com fonte gasosa (GSMBE).

Os diagramas Renninger da difração múltipla foram utilizados na determinação dos parâmetros de rede da camada, na direção paralela à sua superfície. Foi utilizado um programa que simula a posição e o perfil dos picos correspondentes aos casos de três feixes de superfície, para a obtenção dos parâmetros de rede com boa precisão. O ajuste na posição desses picos em relação ao espelho de simetria fornece o parâmetro de rede paralelo. A análise desses parâmetros em função da temperatura de nucleação (substrato no início do crescimento) mostrou que os resultados seguem o modelo de tensão térmica, no qual a temperatura de nucleação é mais importante do que a temperatura de crescimento das camadas de InP.

O programa de simulação também permite a determinação das larguras mosaico das camadas através do ajuste no perfil dos picos no diagrama Renninger da camada. A comparação desses valores com os medidos através das varreduras ω , mostrou que: i) esses métodos são complementares, pois, enquanto um método permite obter a perfeição cristalina da camada na direção do crescimento, o outro fornece a perfeição no plano da superfície; ii) os valores das larguras mosaico obtidos dos diagramas Renninger, são menores que os obtidos por varredura ω , o leva à conclusão de que, as camadas tem maior perfeição no plano da superfície do que na direção do crescimento; iii) os menores valores das larguras mosaico, em ambas as direções, obtidos para as amostras que sofreram RTA, indicam que esse tratamento após o crescimento das camadas, realmente aumenta a homogeneização das camadas, com a consequente melhora na sua perfeição cristalina.

Neste trabalho, também foi usado pela primeira vez, um novo método, a varredura $\omega:\phi$, que permite a análise de superfícies e/ou interfaces em estruturas heteroepitaxiais, com algumas vantagens: i) dispensa cuidados especiais com o ambiente de medida (alto vácuo, etc); ii) não há a necessidade de

remover a camada para o estudo da superfície do substrato (ou interface), e ainda, iii) trata-se de uma técnica de análise não destrutiva.

A aplicação das varreduras $\omega:\phi$ no estudo dos defeitos superficiais das heteroestruturas InP/GaAs, mostrou uma evidente diferença entre as curvas de isointensidade para as camadas de InP e as mesmas curvas para o InP com material maciço, com boa perfeição cristalina. As curvas de isointensidade para as camadas com diferentes condições de crescimento e tratamentos térmicos, permite confirmar que o tratamento após crescimento RTA, é o mais indicado para a obtenção de camadas com maior perfeição cristalina

Com relação a aplicação das varreduras $\omega:\phi$, no estudo dos defeitos superficiais nos substratos de GaAs, foi possível observar, o efeito da tensão provocada pelo crescimento da camada de InP, na rede do substrato. Este resultado foi observado diretamente das curvas de isointensidade do GaAs, para as duas faces de uma mesma amostra, considerado como material maciço (face sem camada) e como substrato (face com camada depositada). Enquanto as curvas de isointensidade para o GaAs maciço mostra um comportamento semelhante ao do modelo de cristal quase-perfeito, com a extinção primária considerada dentro das grandes regiões perfeitas difratantes, as curvas para o GaAs substrato, exibem um comportamento similar ao do modelo de cristal mosaico, com a extinção secundária ocorrendo entre os diferentes blocos mosaicos.

6.- POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTE TRABALHO

A primeira extensão possível, é a aplicação do método baseado na simulação da posição e perfil dos picos de três feixes da difração múltipla de raios-X, na caracterização de outros sistemas heteroepitaxiais. Até o momento, apenas os sistemas binários GaAs/Si e InP/GaAs foram estudados com este método.

O método baseado no programa de simulação da posição e perfil dos picos de difração múltipla, pode ainda ser utilizado na análise de outros sistemas que tenham características similares, como por exemplo, semicondutores com implantação iônica, em que uma camada implantada é formada na matriz semicondutora. A primeira aplicação ao sistema GaAs implantado com íons Se, foi realizada recentemente^[41, 42], com sucesso.

A medida de reflexões híbridas nos diagramas Renninger para o substrato, para o sistema InP/GaAs, desde que a direção do corte do substrato seja a adequada, pode permitir, em princípio, a determinação do gradiente da densidade superficial de deslocações tipo misfit, na direção do crescimento da camada.

Desde que o método das varreduras $\omega:\phi$ permitem analisar os defeitos superficiais no substrato, induzidos pelo crescimento epitaxial de camadas, pode-se estudar o efeito deste crescimento na rede do substrato, desde camadas razoavelmente finas até as mais espessas.

7.- REFERÊNCIAS

- [1] M. Akiyama, Y. Kawarada e K. Kaminishi, *Japan. J. Appl. Physics* **23** (1984) L843
- [2] R. Fisher, W. T. Masselink, J. Klein, T. Henderson, T. C. McGlenn, M. V. Klein, M. Morcok, J. Mazur J. Washburn, *J. Appl. Physics* **58** (1985) 374
- [3] K. Mizuguchi, N. Hayafuji, S. Ochi, T. Murotani e K. Fujiwara, *J. Crystal Growth* **77** (1986) 509
- [4] M. Kawabe, T. Ueda e H. Takasugi, *Japan. J. Appl. Physics* **26** (1987) L114
- [5] H. Horikawa, Y. Kawai, M. Akiyama e M. Sakuta, *J. Crystal Growth* **93** (1988) 523
- [6] A. Seki, F. Konushi, J. Kudo e M. Koba, *J. Crystal Growth* **93** (1988) 527
- [7] A. Toshikawa, T. Sugino, A. Nakamura, G. Kano e I. Teramoto, *J. Crystal Growth* **93** (1988) 532
- [8] G. Coudenys, I. Moerman e P. Demeester, *J. Crystal Growth* **93** (1991) 314
- [9] M. Halliwell, *Prog. Crystal Growth Charact.* **19** (1989) 249
- [10] S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **262** (1992) 175
- [11] M. Renninger, *Z. Kristallogr.* **106** (1937) 141
- [12] K. Lonsdale, *Phil. Trans. Royal Soc* **A240** (1947) 219
- [13] B. J. Isherwood, *J. Appl. Cryst.* **1** (1967) 17
- [14] F. J. Spooner e C. G. Wilson, *J. Appl. Cryst.* **6** (1972) 132
- [15] B. J. Isherwood e C. A. Wallace, *Nature* **212** (1966) 173
- [16] S. L. Chang, *Acta Cryst.* **A37** (1981)
- [17] B. J. Isherwood, R. B Brown e M. A. G. Halliwell, *J. Crystal Growth* **60** (1982) 543
- [18] S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, *J. Crystal Growth* **110** (1991) 543
- [19] C. Campos, G. F. Clark, E. Pantos, K. J. Roberts e J. M. Sasaki, *Soc. Italiene di Fisica, Conf. Proc.* **25** (1990) 497

- [20] J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos, J. Decobert e M. A. Sacilotti, 5th Brazilian School, Semiconductor Physics, Ed. J. R. Leite, A. Fazzio e A. S. Chaves, World Sci (1991) 262
- [21] N. L. Sanjurjo, Tese de Doutorado, IFGW/UNICAMP, setembro de 1991
- [22] C. Campos e N. L. Sanjurjo, *Acta Cryst.* **A43** (1987) C223
- [23] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki e A. C. Sachs, *Defect Control in Semiconductors*, Ed. K. Sumino, North Holland (1990) 1117
- [24] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki e M. M. G. de Carvalho, *J. Appl. Phys.* **70(5)** (1991) 2589
- [25] S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, *J. Appl. Phys.* **73(9)** (1993) 4218
- [26] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso e M. M. G. de Carvalho, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **308** (1993) 439
- [27] S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, *Sol. State Comm.* **88(6)** (1993) 465
- [28] S. L. Morelhão, Tese de Doutorado, IFGW/UNICAMP, junho de 1994.
- [29] C. G. Darwin, *Phil. Mag.* **43** (1922) 800
- [30] F. Riesz, K. Lischka, K. Rakennus, T. Hakkarainen e A. Pesek, *J. Crystal Growth* **114** (1991) 127
- [31] S. L. Morelhão, L. H. Avanci e L. P. Cardoso, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*(1995), aceito para publicação
- [32] J. M. Sasaki, A. P. Pereira, S. L. Morelhão, C. E. M. Oliveira e L. P. Cardoso, *Rev. Fis. Apl. Instrum.* **6(2)** (1991) 78
- [33] K. Rakennus, T. Hakkarainen, K. Tapura e M. Pessa, in *Proc. 6th European Conference on MBE and Related Growth Methods*, Tampere, Finland, abril de 1991, Paper Fo4
- [34] S. L. Morelhão, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, F. Riesz, K. Rakennus e T. Hakkarainen, *Vacuum* (1994) (aceito para publicação)
- [35] A. Pesek, K. Hingerl, F. Riesz e K. Lischka, *Semicond. Sci. Technol.* **6** (1991) 705
- [36] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 8775. Os valores dos coeficientes de expansão térmica usados foram: $6,63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o GaAs e $4,56 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o InP.
- [37] J. Geurts, J. Finders, H. Münder, H. Lüth, K. Bickmann, J. Hauck, A. Brauers e J. Leiber, *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 529

- [38] F. Riesz, K. Rakennus e T. Hakkarainen e M. Pessa, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9** (1991) 176
- [39] L. H. Avanci, S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, F. Riesz, K. Rakennus e T. Hakkarainen, *Anais do 11^o CBECIMAT.* **1** (1994) 795
- [40] S. L. Chang, em 'Multiple Diffraction of X-Ray in Crystals', Springer Ser. Sol. State Sci, Vol 50 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984)
- [41] M. A. Hayashi, Tese de Mestrado, IFGW/UNICAMP, fevereiro de 1995
- [42] M. A. Hayashi, L. H. Avanci, S. L. Morelhão, C. Campos, L. P. Cardoso, J. E. C. Queiroz, J. M. Sasaki e L. C. Kretly, *Anais do 11^o CBECIMAT.* **1** (1994) 789