

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física Gleb Wataghin

Tese de Doutorado

***Estudo estrutural de nanossistemas  
semicondutores e semicondutores implantados  
por difração de raios-X de n-feixes.***

Este exemplar corresponde à redação  
final da Tese de doutorado defendida  
pelo aluno Alan Silva de Menezes e  
aprovada pela Comissão Julgadora  
Campinas 17/12/2010 ALAN SILVA DE MENEZES

Orientador: Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso.  
*Lisandro Pavie Cardoso*

Campinas, dezembro de 2010.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

M524e	<p>Menezes, Alan Silva de Estudo estrutural de nanossistemas semicondutores e semicondutores implantados por difração de raios-X de n-feixes / Alan Silva de Menezes. Campinas, SP: 2010.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Lisandro Pavie Cardoso. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p style="text-align: center;">1. Semicondutores. 2. Implantação ionica. 3. Raios X - Difração múltipla. 4. Pontos quânticos. I. Cardoso, Lisandro Pavie. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p>
-------	--

- **Título em inglês:** Structural study of semiconductors nanosystems and implanted semiconductors by means of n-beams x-ray diffraction
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Semiconductors
  2. Ion implantation
  3. X-rays – Multiple diffraction
  4. Quantum dots
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Lisandro Pavie Cardoso  
Profa. Vera Lúcia Mazzocchi  
Prof. Irineu Mazzaro  
Profa. Mônica Alonso Cotta  
Prof. Mauro Monteiro de Carvalho
- **Data da defesa:** 10-12-2010



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
ALAN SILVA DE MENEZES - RA 038443, APRESENTADA E APROVADA AO  
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL  
DE CAMPINAS, EM 10/12/2010

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso - DFA/IFGW/UNICAMP  
(Orientador do Candidato)

---

Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho – DFA/IFGW/UNICAMP

---

Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta – DFA/IFGW/UNICAMP

---

Prof. Dr. Irineu Mazzaro – DF/UFPR

---

Profa. Dra. Vera Lúcia Mazzocchi – IPEN/CNEN



DEDICO:

Aos meus pais José Maria de Menezes e Antônia Silva de Menezes e as minhas irmãs Alana e Alessandra, pelo amor e apoio dedicado.



Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Difração de raios-X do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas e na estação XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com o importante auxílio financeiro da CAPES.



Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pela orientação e grande auxílio na minha formação. Agradeço, também, pelo incentivo, discussões dos resultados, sugestões no decorrer deste trabalho, pela confiança depositada e pela amizade adquirida durante seis anos de convivência.



# Agradecimentos

À Prof. Dra. Mônica Alonso Cotta, do LPD/DFFA/UNICAMP, pelas discussões sobre o crescimento epitaxial e por ter fornecido as amostras epitaxiais estudadas nessa tese.

Ao amigo Dr. Rossano Lang por ter fornecido as amostras implantadas, também estudadas nessa tese.

Ao Prof. Dr. Eliermes Arraes Meneses, do GPO/DFMC/UNICAMP, pelas medidas e análises de micro Raman.

Ao Prof. Dr. Eduardo Abramof, do LAS/INPE, pelas discussões a respeito das medidas de mapeamento do espaço recíproco.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki do Grupo de Difração de raios-X da UFC, por ter ajudado em parte da minha formação durante o meu período de graduação e também por sua amizade.

Aos amigos do Laboratório de Difração de raios-X da Universidade Estadual do Campinas, Thalita, Marcelo, Guilherme, Rogério, Juliana e especialmente ao Adenilson pela amizade, discussões e apoio durante a elaboração desta tese.

Ao amigo José Alfredo Fraymann, pela constante ajuda.

Sempre agradecerei a todos os meus amigos da graduação, especialmente ao Felipe, Kátia e Leandro pela amizade e apoio.

Ao meu amigo Bruce, que conheci durante o mestrado, pela ajuda e apoio.

Ao amigo Marcelo Zimmer, também pela ajuda e apoio.

Aos grandes amigos Fabiano e André, pela ajuda e amizade adquirida durante esses seis anos de convivência aqui em Campinas.

Aos amigos de república, George, Marcão, Yuri, Lino e Gustavo pela amizade.

Aos meus amigos de infância, e que considero como irmãos, Basílio, Pierre e Aledson, pela grande amizade conquistada durante todos esses anos.

Aos meus pais José Maria de Menezes e Antônia Silva de Menezes e as minhas irmãs Alana da Silva Menezes e Alessandra Silva de Menezes.



## Resumo

Neste trabalho, a difração múltipla (DM) de raios-X associada com as vantagens da radiação síncrotron configura-se como uma microsonda de alta resolução e é utilizada para obter relevantes contribuições ao estudo das propriedades estruturais de materiais semicondutores, apresentem-se eles como nanosistemas epitaxiais ou implantados com íons.

O estudo e detecção de reflexões híbridas (interação camada epitaxial/substrato) coerentes (CHR) negativas nas varreduras Renninger (RS) do substrato é uma das contribuições desta tese. O mapeamento  $\omega:\phi$  da condição de difração da reflexão secundária  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  mostra que a CHR negativa que aparece é, na realidade, a interferência destrutiva entre a reflexão secundária da rede da camada e a reflexão primária do substrato. Ressalta-se aqui a importância da medida detalhada da condição de difração de reflexões secundárias adequadas da DM.

O uso do caso especial da DM denominado difração Bragg-superfície (BSD), cuja reflexão secundária se propaga paralelamente à superfície dos monocristais ou interfaces nas heteroestruturas, quando envolve reflexões secundárias que são sensíveis à simetria da rede cristalina, constitui outra contribuição da tese. O pico na RS para o substrato (GaAs), que representa o caso de quatro-feixes  $(000)(004)(022)(0\bar{2}2)$  e que se separa em dois picos na RS da camada GaInP por distorção tetragonal foi utilizado como uma nova ferramenta no estudo de deformações tetragonais, mesmo para camadas epitaxiais finas. Além disso, a presença de distorções ortorrômbicas ou até mesmo monoclinicas, pode ser investigada pela medida dos dois pares de picos secundários  $(022)(0\bar{2}2)$  e  $(202)(\bar{2}02)$ , também presentes na mesma RS da camada ternária.

Outras contribuições desta tese estão na aplicação da DM no estudo de amostras de  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  implantadas com íons  $\text{Fe}^+$ , que passaram pelo processo de cristalização epitaxial induzida por feixe de íons (IBIEC) e, finalmente, por tratamento térmico. Mapeamentos  $\omega:\phi$  do pico BSD  $(000)(002)(\bar{1}11)$  forneceram parâmetros de rede e tensões nas direções perpendiculares e paralelas com relação à superfície, para as regiões tensionadas provocadas por formação das nanopartículas da fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  produzidas por IBIEC. Para outro conjunto de amostras semelhantes exceto pela ausência do óxido a interessante formação de nanopartículas da fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  sob a forma de placas orientadas na amostra IBIEC, que foram observadas por microscopia e confirmadas por curvas de rocking  $(002)$  na condição de DM para os picos BSD  $(\bar{1}11)$  e  $(111)$  e mapeamentos  $\omega:\phi$ , provocou tensões anisotrópicas no plano da superfície da amostra IBIEC. Formas esféricas das nanopartículas também detectadas por microscopia introduzem tensões isotrópicas e a caracterização estrutural das amostras foi realizada da mesma maneira mencionada acima.

Medidas dos mapeamentos do espaço recíproco (RSM) com reflexões simétricas e assimétricas foram importantes para confirmar os resultados obtidos por MD das amostras implantadas, por permitir observar a variação de composição lateral e periódica existente na camada de GaInP, assim como, por confirmar o efeito da altura dos pontos quânticos de InP sobre a camada ternária, no nível de tensão provocado por eles na camada de recobrimento desses pontos, ou seja, quanto maior a altura maior o nível de tensão na camada.

# Abstract

In this paper, X-ray multiple diffraction (MD) associated with the advantages of synchrotron radiation appears as a high-resolution microprobe and it is used to obtain relevant contributions to the study of structural properties of semiconductor materials, as they present themselves nanosystems epitaxial or implanted with ions. The study and detection of negative hybrid reflections (interaction epitaxial layer/substrate) coherent (CHR) in substrate Renninger scans (RS) is one of the contributions of this thesis. The  $\omega:\phi$  mapping, i.e., the scanning of the  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  secondary reflection diffraction condition shows that the CHR negative that appears is, in fact, the destructive interference between the layer secondary reflection and the substrate primary reflection. It is emphasized here the importance of a detailed measurement of the diffraction condition of adequate MD secondary reflections.

The use of the MD special case named Bragg-Surface Diffraction (BSD), in which the secondary reflection propagates parallel to the single crystal surface or interfaces in heterostructures, when involves secondary reflections that are sensitive to the crystalline lattice symmetry, is another relevant contribution of this thesis. The substrate (GaAs) RS peak, which stands for the  $(000)(004)(022)(0\bar{2}2)$  four-beam case that splits into two three-beam peaks GaInP layer RS by tetragonal distortion was used as a novel tool in the study of tetragonal distortions, even for thin epitaxial layers. Moreover, the presence of orthorhombic distortion or even monoclinic one, can be investigated by measuring the two pairs of secondary peaks  $(022)(0\bar{2}2)$  and  $(202)(\bar{2}02)$  also present in the same ternary layer RS.

Other thesis contributions are in the application of DM to the study of  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  crystals implanted with  $\text{Fe}^+$ , which were submitted to Ion Beam Induced Epitaxial Crystallization process (IBIEC) and then, annealed.  $\omega:\phi$  mappings of the  $(000)(002)(\bar{1}11)$  BSD peak gave rise to perpendicular and in-plane lattice parameters and strains for the stressed regions provoked by the  $\gamma\text{-FeSi}_2$  nanoparticles formation provided by IBIEC. For another set of similar samples except for the absence of the oxide, the interesting formation of oriented plate-like  $\gamma\text{-FeSi}_2$  nanoparticles, that were observed by TEM and confirmed by  $(002)$  rocking curves obtained at MD condition for the BSD  $(\bar{1}11)$  and  $(111)$  peaks and the  $\omega:\phi$  mappings that provided anisotropic in-plane strains in IBIEC sample. Nanoparticles spherical-like also detected by TEM induce isotropic strains and the samples structural characterization was obtained using the same above mentioned manner.

Measurements of the reciprocal space mapping (RSM) using symmetric and asymmetric reflections were important to confirm the implanted crystal results obtained by MD by allowing to observe the periodic and lateral composition variation in the GaInP layer as well as, to confirm the effect of the height of InP quantum dots grown on the ternary layer in the strain degree they cause in the ternary cap layer, it means, the greater the height the greater the level of strain in the cap layer.

## **Trabalhos publicados durante a tese de doutorado**

### **1. Trabalhos relacionados com a tese**

**A. S. de Menezes**, A. O. dos Santos, J. M. A. Almeida, J. R. R. Bortoleto, M. A. Cotta, S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, “Hybrid reflections in InGaP/GaAs(001) by synchrotron radiation multiple diffraction”, *Physica Status Solidi. B, Basic Research*, **246**, 544 (2009).

A. O. dos Santos, R. Lang, **A. S. de Menezes**, E. A. Meneses, L. Amaral, S. Reboh e L. P. Cardoso, “Synchrotron x-ray multiple diffraction in the study of Fe ion implantation in Si(001)”. *Journal of Physics D, Applied Physics*, **42**, 195401 (2009).

**A. S. de Menezes**, A. O. dos Santos, J. M. A. Almeida, J. R. R. Bortoleto, M. A. Cotta, S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, “Direct Observation of Tetragonal Distortion in Epitaxial Structures through Secondary Peak Split in a Synchrotron Radiation Renninger Scan”. *Crystal Growth & Design*, **10**, 3436 (2010).

R. Lang, **A. S. de Menezes**, A. O. dos Santos, S. Reboh, E. A. Meneses, L. Amaral e L. P. Cardoso, “X-ray Bragg-Surface Diffraction: A Tool to Study In-Plane Strain Anisotropy Due to Ion-Beam-Induced Epitaxial Crystallization in Fe<sup>+</sup>-Implanted Si(001)”, *Crystal Growth & Design*, **10**, 4363 (2010).

### **2. Outros trabalhos**

**A. S. de Menezes**, A. O. dos Santos, J. M. A. Almeida, J. M. Sasaki e L. P. Cardoso, “Piezoelectric coefficients of L-histidine hydrochloride monohydrate obtained by synchrotron X-ray Renninger scanning”, *Journal of Physics. Condensed Matter*, **19**, 106218, (2007).

C. M. R. Remédios, W. Paraguassu, J. A. Lima Jr, P. T. C. Freire, J. Mendes-Filho, F. E. A. Melo, **A. S. de Menezes**, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso e M. A. R. Miranda, “Effect of

Ni(II) doping on the structure of L-histidine hydrochloride monohydrate crystals”. *Journal of Physics. Condensed Matter*, **20**, 275209 (2008).

C. M. R. Remédios, A. O. dos Santos, X. Lai, K. J. Roberts, S. G. C. Moreira, M. A. R. Miranda, **A. S. de Menezes**, F. P. Rouxinol e L. P. Cardoso, “Experimental Evidence for the Influence of Mn Concentration on the Impurity Incorporation and Habit Modification Mechanism of Potassium Dihydrogen Phosphate”, *Crystal Growth & Design*, **10**, 1053 (2010).

## **Trabalhos apresentados em conferências internacionais**

**A. S. de Menezes**, A. O. dos Santos, J. M. A. Almeida, J. R. R. Bortoleto, M. A. Cotta, S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, “Hybrid reflections and in-plane strain in InGaP/GaAs(001) by synchrotron radiation Renninger Scan”, *13th International Conference on High Pressure Semiconductor Physics*, 2008, Fortaleza - Brazil.

J. M. A. Almeida, C. T. Menezes, **A. S. de Menezes**, A. O. dos Santos, M. Knobel e L. P. Cardoso, “Structural and Magnetic Characterization of Fe-Doped CeO<sub>2</sub> Nanoparticles”, *13th International Conference on High Pressure Semiconductor Physics*, 2008, Fortaleza - Brazil.

**A. S. de Menezes**, A. O. dos Santos, J. M. A. Almeida, J. R. R. Bortoleto, M. A. Cotta, S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, “Direct observation of tetragonal distortion in InGaP epilayer on GaAs(001) studied by synchrotron radiation Renninger scanning”, *40th British Association for Crystal Growth*, 2009, Bristol - United Kingdom.

C. M. R. Remédios, G. S. Pinheiro, P. T. C. Freire, J. Mendes-Filho, F. E. A. Melo, **A. S. de Menezes**, A. O. dos Santos e L. P. Cardoso, “Synchrotron Radiation X-ray multiple diffraction study of Cu(II) doped monohydrated L-asparagine single crystals”, *40th British Association for Crystal Growth*, 2009, Bristol - United Kingdom.

E. J. L. Gomes, S. G. C. Moreira, C. M. R. Remédios, **A. S. de Menezes**, A. O. dos Santos e L. P. Cardoso, “Transition metal cations doping in ammonium dihydrogen phosphate as examined by synchrotron radiation scanning”, *40th British Association for Crystal Growth*, 2009, Bristol - United Kingdom.



# SUMÁRIO

<b>1- Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1- Heteroestruturas semicondutoras III-V.....	2
1.2- Implantação iônica.....	5
1.3- Disiliceto de ferro.....	9
1.4- Processo IBIEC.....	10
1.5- Técnica de caracterização.....	12
1.6- Objetivos e apresentação da tese.....	16
<b>2- Teoria.....</b>	<b>18</b>
2.1- Difração de raios-X.....	19
2.2- Curvas de rocking.....	21
2.3- Mapeamento do espaço recíproco (RSM).....	27
2.4- Difração múltipla de raios-X.....	34
2.4.1- Posição do pico de difração múltipla na varredura Renninger.....	37
2.4.2- Picos Bragg-Superfície.....	39
2.4.3- Efeito da deformação tetragonal em estruturas epitaxiais: separação angular do pico de quatro-feixes (000)(004)(022)( $0\bar{2}2$ ).....	41
2.4.4- Reflexões híbridas.....	46
2.5- Tensão, relaxação e composição de camadas epitaxiais.....	50
<b>3- Experimental.....</b>	<b>53</b>
3.1- Estruturas epitaxiais.....	54
3.2- Si implantado com íons Fe <sup>+</sup> .....	59
3.3- Equipamentos utilizados e geometrias experimentais.....	62
3.3.1- Curvas de rocking e mapeamento do espaço recíproco.....	62
3.3.2- Difração múltipla de raios-X.....	63
3.3.3- Microscopia eletrônica de transmissão.....	64
3.3.4- Micro-Raman e difração de raios-X com incidência rasante.....	64
<b>4- Resultados e discussões.....</b>	<b>65</b>
4.1- Estruturas semicondutoras epitaxiais.....	66
4.1.1- Curvas de rocking com reflexão simétrica.....	66

4.1.2- Curvas de rocking com reflexão assimétrica.....	73
4.1.3- Difração Múltipla de Raios-X.....	78
4.1.3.1- Reflexões Híbridas.....	78
4.1.3.2- Distorção Tetragonal.....	91
4.1.4- Mapeamento do Espaço Recíproco.....	103
4.2- Amostras de Si implantados com íons Fe <sup>+</sup> .....	125
<b>5- Conclusões .....</b>	<b>155</b>
<b>6- Possíveis extensões deste trabalho .....</b>	<b>161</b>
<b>Referências.....</b>	<b>163</b>

# **1. Introdução**

---

Neste capítulo, apresenta-se uma introdução sobre: materiais semicondutores do tipo III-V e as técnicas utilizadas no crescimento desses materiais e de materiais de baixa dimensionalidade como pontos quânticos; materiais semicondutores obtidos por implantação iônica e nanopartículas semicondutoras e metálicas obtidas pela técnica de cristalização epitaxial induzida por feixe de íons. Também, serão abordadas as técnicas de difração de raios-X como curvas de *rocking*, mapeamento do espaço recíproco e difração múltipla, utilizadas no estudo estrutural desses materiais. Por fim, são apresentados os objetivos desse trabalho.

# Capítulo 1. Introdução

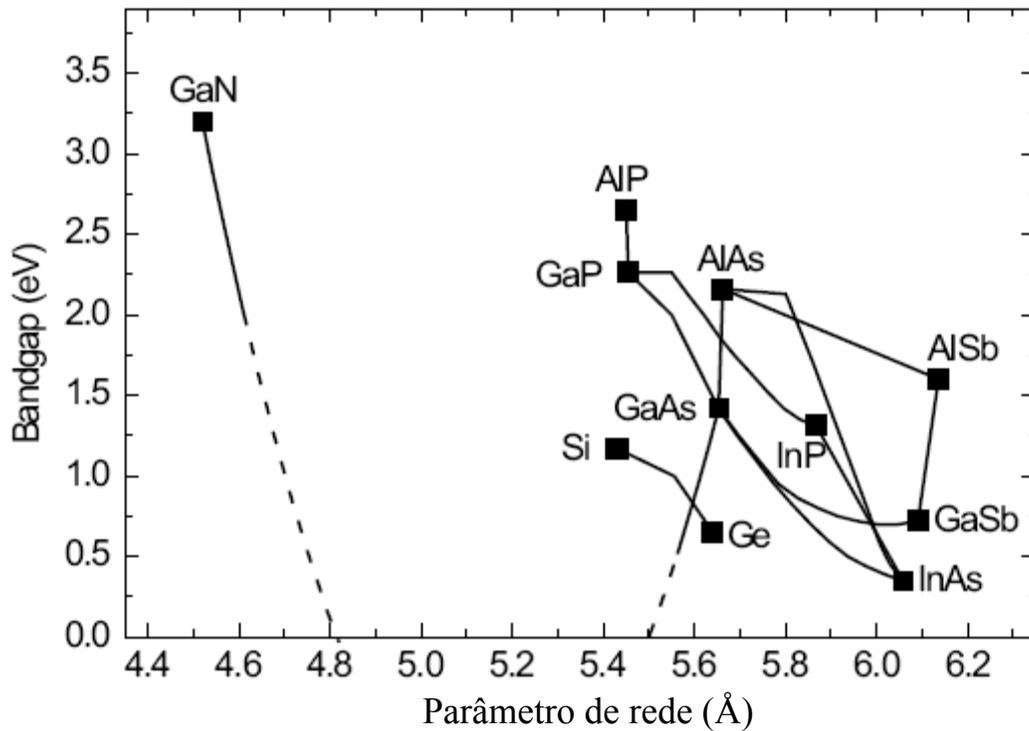
---

## 1.1 Heteroestruturas semicondutoras III-V

Dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos que possam realizar tarefas cada vez mais complexas tem motivado o desenvolvimento e aprimoramento dos mais variados circuitos integrados, os quais devem exibir alta velocidade de processamento, estabilidade e consumo reduzido. Na área da microeletrônica, a grande maioria dos dispositivos é baseada no semicondutor silício (grupo IV da tabela periódica). Um dos motivos do silício ser o elemento dominante nesta área é a alta qualidade do dióxido de silício, que é um ótimo isolante e pode ser termicamente crescido sobre o silício. Além disso, Si na forma de sílica e silicatos perfaz cerca de 25% da crosta terrestre, fato que torna o Si a alternativa mais barata entre as várias outras possíveis<sup>[1]</sup>. Por outro lado, a recombinação elétron-buraco no silício é indireta e, por este motivo, dispositivos opto-eletrônicos e mesmo dispositivos eletrônicos que necessitam de respostas ultra-rápidas, tal como transistores para telefonia celular, são baseados em semicondutores dos grupos III-V<sup>[1]</sup>.

Os semicondutores III-V são ligas formadas entre os elementos do grupo III (por exemplo, Ga e In) e do grupo V (por exemplo, P e As), originando ligas binárias tais como InAs, InP e GaAs, ou mesmo ligas ternárias (por exemplo, InGaAs e InGaP) e quaternárias (por exemplo, InGaAsP). A mudança na composição dessas ligas não afeta somente fatores estruturais (parâmetros de rede), mas também as propriedades eletrônicas. A figura 1.1 mostra o diagrama de *bandgap* versus parâmetro de rede para diversos materiais semicondutores. As linhas contínuas representam ligas formadas pelos compostos situados nos extremos. A composição dessas ligas pode ser variada continuamente. Existe uma relação entre a composição e seu parâmetro de rede, que é obtida usando a lei de Vegard e, no caso do  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ , é dada por  $a_{\text{GaInP}} = a_{\text{GaP}}x + a_{\text{InP}}(1-x)$ , onde  $a_{\text{GaP}} = 5,4505 \text{ \AA}$  e  $a_{\text{InP}} = 5,8687 \text{ \AA}$ .

## Capítulo 1. Introdução



**Figura 1.1:** Diagrama da energia de *bandgap* versus parâmetro de rede para diversos semicondutores. As linhas contínuas correspondem as ligas formadas pelos materiais por elas conectados. Diferentes posições sobre estas linhas indicam diferentes composições.

É interessante notar que quando  $x = 0,515$ , a liga de GaInP possui o mesmo parâmetro de rede do GaAs embora possua uma energia de *bandgap* mais alta. Esta possibilidade de poder variar intencionalmente tanto o parâmetro de rede quanto o *bandgap* é de extrema utilidade para o desenvolvimento da área de opto-eletrônica, pois permite a fabricação de dispositivos que trabalham em diferentes faixas do espectro eletromagnético. Além disso, permite a obtenção de estruturas formadas por várias camadas epitaxiais semicondutoras com o mesmo parâmetro de rede, mas propriedades eletrônicas distintas, permitindo a fabricação de outras classes de dispositivos.

A liga ternária  $\text{Ga}_{0,515}\text{In}_{0,485}\text{P}$  crescida sobre GaAs(001) tem sido bastante aplicada industrialmente e estudada cientificamente. Sua energia de *bandgap* em torno de 1,92 eV a 300K possibilita seu emprego como substituto da liga AlGaAs<sup>[2]</sup>, cujo crescimento por algumas técnicas de epitaxia é dificultado pela eficiência do alumínio em se ligar com

## Capítulo 1. Introdução

---

oxigênio e com carbono, originando níveis profundos. Além disso, a heterojunção InGaP/GaAs apresenta maior descontinuidade na banda de valência, seletividade a ataques químicos e maior velocidade de recombinação superficial, favorecendo seu emprego na fabricação de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos.

A produção de estruturas semicondutoras é feita normalmente por crescimento epitaxial que, na maioria dos casos, pode ser compreendido como o crescimento de uma camada cristalina com a mesma orientação e estrutura cristalina exibida pelo material que lhe serve de substrato<sup>[3]</sup>. Os átomos que formarão a camada são organizados em uma rede cristalina que, a princípio, segue o molde fornecido pelas ligações químicas pendentes na superfície do substrato cristalino. Em outras palavras, o substrato funciona como um modelo que será seguido pela camada a ser formada. Quando não há diferenças na estrutura e composição química da camada com relação ao substrato, o crescimento é chamado de homoepitaxial. Nesse caso, tanto o substrato quanto a camada epitaxial possuem o mesmo parâmetro de rede. Por outro lado, quando há diferença na composição química e/ou na estrutura cristalina, o crescimento é denominado heteroepitaxial.

Basicamente, podem ocorrer três modos de crescimento durante a deposição do filme sobre o substrato<sup>[4, 5]</sup>: o modo Frank-van der Merwe (FM), no qual o crescimento ocorre camada a camada (2D) de maneira similar à homoepitaxia; o modo Stranski-Krastanow (SK) que, para os primeiros instantes de deposição aparece uma fina camada tensionada. Com o aumento da quantidade de material depositado a espessura do filme torna-se maior que certa espessura crítica. Neste ponto, começam a se formar ilhas 3D coerentes que coexistem com um filme fino chamado “camada molhante”. A formação das ilhas permite a relaxação parcial da tensão através da deformação do filme e do substrato. No terceiro modo de crescimento chamado de Volmer-Weber (VW), a morfologia é caracterizada pela presença apenas de ilhas 3D, sem ocorrer a formação da camada molhante.

O modo geralmente mais estudado em crescimentos de sistemas heteroepitaxiais tensionados é o modo Stranski-Krastanow (SK). Isto ocorre porque as nanoestruturas formadas neste modo exibem efeitos de confinamento quântico dos portadores e níveis discretos de energia. Por outro lado, o crescimento pode ser controlado de forma a evitar as

## ***Capítulo 1. Introdução***

---

ilhas 3D relaxadas, que exibem diferentes propriedades eletrônicas devido aos defeitos presentes no material.

A exibição de propriedades quânticas torna a formação espontânea de nanoestruturas semicondutoras pelo modo de crescimento SK um meio promissor no desenvolvimento de dispositivos com novas propriedades ópticas e eletrônicas. Entretanto, em geral, as nanoestruturas auto-formadas distribuem-se aleatoriamente e não possuem homogeneidade absoluta em tamanho, forma e/ou composição. Por outro lado, a organização espacial e homogeneidade são imprescindíveis dependendo da aplicação que se pretende fazer<sup>[6, 7]</sup>.

Estruturas semicondutoras com baixa dimensionalidade (poços, fios e pontos quânticos) exibem características de transporte e estrutura eletrônica próprias, que vão desde condutividade quantizada até estruturas eletrônicas similares à dos átomos isolados. Por este motivo, a obtenção de nanoestruturas tem estimulado tanto estudos fundamentais em física quântica quanto a fabricação de dispositivos quânticos de nova geração, tais como transistores de um só elétron<sup>[8, 9]</sup>, diodos de tunelamento ressonante<sup>[10]</sup>, memórias ópticas baseadas em pontos quânticos<sup>[11]</sup> e lasers semicondutores com alta eficiência de emissão<sup>[12]</sup>.

A estrutura GaInP/GaAs tem sido usada para a deposição de ilhas 3D de InP, pois, além de evitar a troca entre os elementos do grupo V que pode modificar a composição das nanoestruturas<sup>[13]</sup>, ela também pode apresentar uma variação de composição na direção paralela a superfície da amostra. Esta variação de composição afeta a nucleação dos pontos quânticos de InP, fazendo com que eles cresçam sobre as regiões mais ricas em In<sup>[14, 15]</sup>.

### **1.2 Implantação iônica**

A dopagem controlada de semicondutores tem uma importância fundamental na fabricação de dispositivos eletrônicos e circuitos integrados (CI), onde, o primeiro sucesso

## Capítulo 1. Introdução

---

na produção de dispositivos de silício e CI foi estabelecido pela difusão térmica de dopantes. Este processo é realizado usando-se uma fonte de gases como dopantes ou depositando-se um filme contendo dopantes sobre a superfície da matriz semicondutora que é aquecida a altas temperaturas ( $\geq 1000$  °C). A cinética de difusão dos dopantes a uma determinada temperatura na lâmina é governada pela concentração de dopantes em sua superfície e sua solubilidade sólida no semicondutor. A penetração de dopante no semicondutor é determinada através da temperatura e tempo de difusão. Tipicamente são exigidas temperaturas  $\geq 1000$ °C e várias horas para se obter a camada difundida desejada. Considerando que a difusão é um processo sensível à temperatura, a reprodutibilidade dos circuitos integrados fica restrita a um controle preciso do forno  $\leq 1$ °C. Outra desvantagem do processo de difusão é sua inerente natureza isotrópica que resulta em uma expansão lateral do dopante sob as extremidades da máscara de uma magnitude comparável com a profundidade difundida. Assim, esse processo é bastante inadequado para a fabricação de CI, que é caracterizado por dispositivos de dimensão na região de sub micron.

A técnica de implantação iônica oferece muitas vantagens sobre a técnica de difusão na introdução dos átomos de impureza na matriz. Esse processo utiliza aceleradores de íons para direcionar feixes de íons energéticos sobre vários materiais, permitindo introduzir qualquer espécie atômica em uma dada matriz, o que leva a alteração da estequiometria das amostras e, conseqüentemente, à modificação de suas propriedades físico-químicas. A concentração de dopantes implantados pode ser feita acima da solubilidade sólida de uma determinada matriz. Além disso, a profundidade de penetração e o perfil do dopante podem ser manipulados através da energia de implantação.

As principais características que são responsáveis pelo uso difundido da implantação de íons são<sup>[16, 17]</sup>:

- Controle preciso da dose do dopante implantado;
- Excelente uniformidade na superfície da lâmina;
- Controle sobre a profundidade do perfil que pode ser ajustado pela energia dos íons;
- Perfis de dopagem obtidos podem ser extremamente rasos;
- Fácil escolha dos materiais para máscara, como, dióxido de silício, camadas metálicas, entre outros;

## Capítulo 1. Introdução

---

- Operação na faixa de temperatura entre 77 K e 873 K;
- Não há contaminação química, desde que o feixe de íons passe por um analisador de massa;
- Perfil de profundidade na implantação de íons mono-energéticos com forma Gaussiana, e pela superposição de implantação com diferentes energias e doses, perfis com formas específicas podem ser preparados;
- Pode ser executado em dielétricos finos / filme passivo;
- Pode-se introduzir dopantes com concentração bem acima do limite máximo da solubilidade sólida;
- Íons implantados a altas energias ( $> 1$  MeV) podem criar regiões dopadas bem abaixo da superfície (alguns  $\mu\text{m}$ );
- A introdução controlada de desordem na rede pode ser usada para formar regiões de alta resistência para dispositivos isolantes em compostos, bem como formar sítios para impurezas metálicas em substratos de silício.

Algumas das etapas importantes no processo de implantação iônica são descritos abaixo:

- i. Os elementos a serem implantadas são colocados em uma câmara (em forma de gás ou vapor) onde são ionizados;
- ii. Os elementos já ionizados são extraídos da câmara por uma diferença de potencial entre 10 – 30 keV para formar o feixe iônico;
- iii. Os íons do feixe são filtrados (massa) em um magneto curvo (tipicamente  $60^\circ$  –  $90^\circ$ ), pois os íons com diferentes massas terão diferentes raios de curvatura;
- iv. O feixe filtrado é acelerado no tubo de aceleração por um potencial eletrostático que pode variar de 0 a 470 kV;
- v. O feixe acelerado varre as direções x e y ou usa uma combinação de varreduras e rotação para alcançar uniformidade na dopagem da matriz semicondutora.

## ***Capítulo 1. Introdução***

---

A câmara de implantação requer na sua operação, um vácuo razoável ( $\leq 10^{-6}$  Torr) para minimizar as colisões dos íons acelerados com as moléculas de gás dentro dela.

Os íons acelerados entram na rede da matriz e se movem de forma aleatória, perdendo a energia inicial nas colisões que acontecem dentro da rede, e através de excitação e polarização da nuvem eletrônica. Portanto, a profundidade dos dopantes antes do tratamento térmico é estabelecida pela energia fornecida aos íons das espécies dopantes, e a dose é ajustada pela corrente do feixe e pelo tempo de implantação. Os íons implantados podem remover um átomo de Si, por exemplo, da sua posição na rede cristalina e criar um grande número de deslocamentos atômicos que causam defeitos no cristal. Os defeitos causados por um único íon implantado e pelos íons deslocados do substrato são chamados de cascata de colisão. Os defeitos decorrentes da implantação mudam o silício cristalino (c-Si) ao longo da cascata, de um material relativamente perfeito para um material altamente desordenado, com concentrações supersaturadas de defeitos pontuais como Si intersticiais e vacâncias, pequenos aglomerados de vacâncias e interstícios, além de regiões amorfas (a-Si).

A natureza aleatória dos processos de colisão leva a uma larga distribuição espacial dos íons implantados, com perfis dependentes de detalhes finos do procedimento de implantação como a energia de implantação, massa do íon e do alvo, rotação e inclinação do substrato (eliminar os efeitos de canalização – “channeling”), temperatura do substrato, divergência e corrente do feixe e possíveis camadas de óxido na superfície do substrato.

É necessário um tratamento térmico (recozimento) para mover os dopantes para os sítios da rede do silício, até o limite de solubilidade sólida e para a recristalização dos defeitos causados pelas colisões. Nos sítios substitucionais da rede que formam ligações com os átomos vizinhos de Si, os dopantes fornecem portadores elétricos para a rede e alteram a resistividade do Si. Em contrapartida, o tratamento térmico faz com que os dopantes se difundam no Si. É necessário estabelecer os parâmetros de tratamento térmico com a profundidade de difusão dos íons, de acordo com o compromisso entre o grau de ativação dos dopantes e a remoção dos defeitos decorrentes da implantação. Além das condições de tratamento térmico, os parâmetros de implantação também afetam o grau de

## Capítulo 1. Introdução

---

difusão dos dopantes. Esses processos devem ser bem compreendidos para que a posição dos dopantes em estruturas de dispositivos possa ser controlada.

### 1.3 Disiliceto de ferro

Como dito anteriormente, apesar do silício ser o material mais empregado em dispositivos microeletrônicos, o seu *gap* de energia indireto não o torna aplicável em dispositivos optoeletrônicos. No entanto, semicondutores com *gap* de energia direto, em particular os baseados em materiais III-V, proporcionam a tecnologia de emissão de luz que suportam os sistemas de comunicação óptica e armazenamento de dados. Um método que tem sido usado em sistemas de alto valor agregado é hibridizar os emissores de luz III-V com a tecnologia convencional do Si. Mas, aplicar sistemas hibridizados em circuitos integrados é tecnicamente difícil, e envolve um grande aumento na complexidade da produção e no custo. A solução ideal seria um emissor de luz baseado no Si.

Em geral, tem sido considerado muito difícil obter luz de cristais únicos de Si devido ao seu *gap* de energia indireto. No Si, a emissão é um processo mediado por fônons com baixa probabilidade, e os tempos de vida das recombinações estão na faixa de milissegundos. No Si *bulk* padrão, os processos de recombinação não-radiativa ocorrem a uma taxa bem mais alta que os processos radiativos, o que leva à baixa eficiência de luminescência. Apesar dessas desvantagens, várias estratégias têm sido empregadas com a intenção de superar essas limitações. As abordagens mais promissoras têm sido aquelas utilizadas para atingir um comportamento pseudo ou real de *gap* direto em Si, como: *zone folding* em super-redes de SiGe para estabelecer um pseudo *gap* direto que emite luz em  $1,3 \mu\text{m}^{[18]}$ ; introdução de Érbio em matriz de Si para fazer uso da transição óptica interna de  $1,54 \mu\text{m}$  do átomo de Érbio<sup>[19]</sup>; síntese do semicondutor  $\beta\text{-FeSi}_2$  com *gap* direto em substrato de Si, com emissão em torno de  $1,55 \mu\text{m}^{[20]}$ .

Os silicetos semicondutores são de grande interesse como rota de obtenção de novas tecnologias em optoeletrônica e fotônica baseadas em silício<sup>[21]</sup>. Dentre os silicetos de metais de transição, o composto semicondutor  $\beta\text{-FeSi}_2$  tem recebido atenção considerável

## ***Capítulo 1. Introdução***

---

como material promissor para aplicações em dispositivos emissores de luz<sup>[22]</sup>, devido a sua fotoresposta na região próxima do infravermelho em aproximadamente  $1,55 \mu\text{m}$ <sup>[23]</sup>. A alta eficiência quântica fotoelétrica de aproximadamente 32%<sup>[24]</sup> e o alto coeficiente de fotoabsorção ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$  próximo de 1 eV)<sup>[25]</sup>, demonstra um potencial na aplicação em dispositivos fotodetectores<sup>[26]</sup> e fotovoltaicos. Cálculos de estrutura de banda indicam que o  $\beta\text{-FeSi}_2$  é um semiconductor de gap de energia quase-direto ( $\sim 0,8 \text{ eV}$ ), com um *gap* indireto mínimo de algumas dezenas de meV abaixo do *gap* direto<sup>[27]</sup>. Evidências teóricas apontam para a possibilidade de transformá-lo de indireto para direto, devido a efeitos de deformações<sup>[28, 29]</sup>.

Há vários métodos para a obtenção deste composto, por exemplo, epitaxia por feixe molecular (MBE), epitaxia por deposição reativa e síntese por feixe de íons. Mas, essas técnicas não produzem aglomerados com apenas uma fase cristalina e, também, há a presença de defeitos microestruturais de vários tipos.

O disiliceto de ferro também apresenta uma fase metálica  $\gamma\text{-FeSi}_2$ . As vantagens das nanopartículas metálicas sobre as suas formas semicondutoras incluem menor perturbação na energia causada pelo confinamento dos portadores e alta densidade de estados<sup>[30]</sup>. A fase metálica cúbica  $\gamma\text{-FeSi}_2$  possui alta densidade de estados  $d$  no nível de Fermi<sup>[31]</sup> e alta simetria, com parâmetro de rede próximo do Si<sup>[32]</sup>. Dispositivos de memória baseados em nanocristais metálicos têm atraído uma atenção considerável como candidato a substituir as memórias convencionais DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) ou as memórias *Flash*<sup>[33]</sup>. Uma técnica bastante eficaz na obtenção de nanopartículas tanto da fase metálica quanto da fase semicondutora do  $\text{FeSi}_2$  é o processo denominado por cristalização epitaxial induzida por feixe de íons (IBIEC).

### **1.4 Processo IBIEC**

No processo de implantação, ocorre a formação de uma camada de silício amorfo (a-Si) que depende da energia, dose e tamanho dos íons implantados. A fase a-Si é

## Capítulo 1. Introdução

---

metaestável e se transforma em silício cristalino (c-Si) somente quando submetida a temperaturas elevadas<sup>[34, 35]</sup>. No caso de uma camada amorfa sobre um substrato de silício, a recristalização desta camada amorfa ocorre da interface em direção à superfície, diminuindo a cada instante a espessura da camada amorfa. Esse comportamento é chamado de cristalização epitaxial.

A recristalização epitaxial de camadas amorfas também pode ser obtida em baixas temperaturas (200 a 300 °C) por intermédio de irradiação por feixe de íons. Esse fenômeno representa um exemplo de recozimento dinâmico e é geralmente chamado de cristalização epitaxial induzida por feixe de íons (IBIEC)<sup>[36]</sup>.

Sabemos que a implantação provoca a amorfização da amostra e que, com o aumento da dose, a camada amorfa fica maior. No entanto, se o Si for irradiado a uma temperatura maior que 100°C, observa-se uma competição entre o fenômeno de amorfização e o de recristalização. Essa elevação na temperatura do Si não é o único responsável por esta tendência de restauração da ordem cristalina, já que a velocidade de recristalização é maior que a obtida por um processo puramente térmico na mesma temperatura. Então, um mecanismo mais complexo envolvendo um reordenamento dinâmico estimulado pelo feixe de íons é o responsável por esse efeito. Nesse processo, a recristalização depende tanto da temperatura do substrato quanto dos parâmetros do feixe de íons, como: espécie iônica, energia, fluxo e dose dos íons.

Além dos parâmetros citados acima, outros dois parâmetros desempenham papéis importantes no IBIEC, um é a orientação cristalina da amostra e o outro é o tipo de impureza presente na amostra. Observa-se que a velocidade de recristalização é aproximadamente quatro vezes maior para os casos de IBIEC realizados na direção cristalina [001] do que quando o IBIEC é feito na direção [111]. Entretanto, não se nota diferença na taxa de cristalização entre substratos orientados nas direções [110] e [001]<sup>[37]</sup>.

As impurezas presentes numa camada de a-Si, dependendo do seu comportamento, podem ser divididas em duas categorias: difusores rápidos e difusores lentos. Os difusores rápidos compreendem átomos como Cu, Ag, Au, que em temperaturas típicas do processo IBIEC (~300 °C) possuem difusividades da ordem de  $10^{-12}$  à  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s e baixa solubilidade sólida. Essas impurezas têm mobilidade suficiente para se redistribuírem na

## ***Capítulo 1. Introdução***

---

interface amorfo/cristalino que avança durante a recristalização, e que modifica o perfil inicial da impureza através de uma segregação para a superfície da amostra. No caso dos difusores lentos como o B, P, As, não há o efeito da segregação, pois, a velocidade da interface é maior que as suas mobilidades dentro do Si. Nesse caso, o perfil inicial de concentração dessas impurezas permanece o mesmo após a recristalização.

Em observações experimentais, o Fe mostrou-se um difusor rápido para o IBIEC, onde a velocidade de recristalização depende da concentração de íons  $\text{Fe}^+$  implantados. Observou-se também, uma mudança no perfil da implantação com um estreitamento conseqüente de um deslocamento em direção a superfície<sup>[37]</sup>.

Resumindo, no processo IBIEC, a amostra implantada é irradiada por um feixe de íons (geralmente do mesmo material da matriz) a uma temperatura de  $\sim 300$  °C. Com isso, ocorre a recristalização da camada amorfa em direção a superfície e, a conseqüente difusão das impurezas para a superfície da amostra. O aumento da concentração das impurezas (íons dopantes) na superfície, juntamente com o efeito da temperatura, leva a nucleação das nanopartículas de  $\text{FeSi}_2$  (no nosso caso) próximo da superfície da amostra.

### **1.5 Técnicas de caracterização**

Técnicas de caracterização são de grande importância no desenvolvimento tecnológico de diversos tipos de dispositivos, assim como também influenciam no aumento da eficiência dos processos de fabricação. Portanto, é necessário desenvolver técnicas experimentais que determinem com alto grau de precisão as propriedades físicas e químicas destes materiais. Dentre as técnicas de caracterização estrutural podemos destacar as técnicas de difração de raios-X, e dentre essas, as curvas de *rocking*, o mapeamento do espaço recíproco e a difração múltipla, por serem ferramentas versáteis para a caracterização de estruturas semicondutoras, isto porque permitem uma caracterização com boa resolução, relativamente rápida, de maneira não destrutiva e sem a exigência de preparação especial das amostras e ambiente controlado.

## Capítulo 1. Introdução

---

A técnica que utiliza curvas de *rocking* (RC), ou varreduras do ângulo de incidência ( $\omega$ ), é a mais usada e conhecida no estudo de monocristais, particularmente as estruturas semicondutoras<sup>[38 - 42]</sup>. As curvas de *rocking* podem ser obtidas utilizando-se reflexões simétricas e assimétricas. No caso das reflexões simétricas, o feixe incidente é difratado pelos planos cristalográficos paralelos à superfície da amostra e, a informação obtida é sempre unidimensional na direção do crescimento das estruturas epitaxiais semicondutoras. Por outro lado, também pode-se obter informação bidimensional, nas direções perpendicular e paralela à superfície da amostra analisada, se uma reflexão assimétrica com relação à superfície da amostra for medida sob duas geometrias: de incidência ou saída rasante. Além disso, é importante dizer que essa técnica tem se mostrado uma ferramenta poderosa no estudo de camadas epitaxiais semicondutoras<sup>[43 - 45]</sup>, heteroestruturas<sup>[46 - 48]</sup> e super-redes<sup>[49, 50]</sup>, pois a partir dessas varreduras, é possível obter parâmetros básicos como composição de camadas, descasamento dos parâmetros de rede, tensões e espessuras das camadas. Em compostos semicondutores ternários e quaternários, onde o parâmetro de rede das ligas está relacionado à sua composição, é possível determinar variações nessa composição ao longo da espessura da camada<sup>[51 - 53]</sup>. As informações obtidas são necessárias para a determinação da discordância entre os parâmetros de rede da camada e do substrato em ambas as direções: perpendicular e paralela à interface camada/substrato.

Outra forma de se obter informações bidimensionais nas direções perpendicular e paralela à superfície da amostra é através de mapeamentos do espaço recíproco (RSM). Nesses mapeamentos são realizadas varreduras em duas dimensões do espaço recíproco, através de varreduras  $\omega/2\theta$  e  $\omega$ . Essas varreduras percorrem duas diferentes direções do espaço recíproco ( $Q_z$  e  $Q_x$ , respectivamente), fornecendo informações nas direções perpendicular e paralela à superfície da amostra. A técnica RSM é bastante aplicada no estudo de estruturas epitaxiais, como por exemplo, na determinação do grau de relaxação de camadas<sup>[54, 55]</sup>, no estudo de estruturas laterais periódicas como *surface grating*<sup>[55]</sup> e pontos quânticos<sup>[56]</sup>. Já no estudo de amostras semicondutoras submetidas ao processo de implantação de íons, a RSM, além de fornecer informação sobre a distribuição de tensão provocada pela implantação, também possibilita inferir sobre o tipo de incorporação

## Capítulo 1. Introdução

---

(substitucional ou intersticial) dos íons implantados dentro da matriz, através da análise do espalhamento difuso gerado por essas impurezas<sup>[55, 57]</sup>.

As técnicas de difração de raios-X citadas acima envolvem apenas 2-feixes: o incidente e o difratado. No entanto, a técnica de difração múltipla de raios-X<sup>[58]</sup> (XRMD) pode envolver vários feixes, o incidente na amostra e os vários difratados pelos planos cristalinos dentro do monocristal. Esta característica confere à XRMD um grande potencial e versatilidade na caracterização de materiais monocristalinos, e por isso, vem sendo cada vez mais utilizada. A sua grande precisão na medida de ângulos possibilita cálculos mais precisos de parâmetros de rede. Esse método foi aplicado pela primeira vez no diamante em 1947<sup>[59]</sup> e posteriormente em 1966, no silício e na incorporação de arsênico na rede do germânio<sup>[60]</sup>. Um procedimento para a determinação de parâmetros de rede com precisão usando a técnica foi discutido em 1975<sup>[61]</sup>.

A XRMD está intimamente relacionada à simetria da célula unitária, e é uma técnica que comprovadamente pode fornecer informação bi ou tridimensional sobre a rede cristalina do monocristal analisado. A varredura de difração múltipla, ou varredura Renninger<sup>[62]</sup>, que consiste em se monitorar a intensidade do feixe difratado pelos planos chamados primários (plano paralelo à superfície da amostra e que faz um ângulo  $\omega$  com o feixe incidente) enquanto a amostra é girada em torno da normal ao plano primário (ângulo azimutal  $\phi$ ), e exibe vários picos de difração. Cada um desses picos carrega informação sobre uma determinada direção no interior do cristal, que está associada a um conjunto de planos chamados secundários, inclinados com relação aos planos primários. Embora vinculado aos planos primários, a posição angular de cada um desses picos secundários é basicamente uma função dos parâmetros de rede do cristal. Devido a essas características, a técnica apresenta uma inerente sensibilidade para detectar pequenas variações na rede cristalina, que são obtidas via mudanças na posição dos picos secundários na varredura Renninger.

Experiências com a difração múltipla de raios-X permitiram o desenvolvimento de um método para a determinação dos coeficientes piezelétricos de cristais orgânicos para a ótica não linear mNA<sup>[63]</sup> e MBANP<sup>[64]</sup> de boa qualidade cristalina, todos os 8 coeficientes do sal de rochelle<sup>[65]</sup> e os coeficientes dos aminoácidos L-Arginina hidrocloreídrica

## ***Capítulo 1. Introdução***

---

monohidratada<sup>[66, 67]</sup> e L-Histidina hidrocloreídrica monohidratada<sup>[68]</sup> a partir de varreduras Renninger. Isto foi possível devido às características de sensibilidade e informação tridimensional sobre a rede analisada disponíveis nessa técnica. Já foi mostrado anteriormente que a difração múltipla também pode ser utilizada como uma sonda precisa no estudo da transição de fase com a temperatura em monocristais<sup>[69, 70]</sup>.

A XRMD apresenta casos de feixes secundários difratados sob condições de extrema assimetria, em outras palavras, feixes difratados paralelamente aos planos primários, e que são chamados de feixes secundários de superfície, ou Difração Bragg-Superfície (BSD)<sup>[71]</sup>. Esses feixes fornecem informação sobre a cristalinidade na superfície das amostras ou mesmo sobre as interfaces em estruturas epitaxiais<sup>[72]</sup>. O mapeamento  $\omega:\phi$  dos picos BSD, ou seja, o mapeamento da condição exata do espalhamento desse caso de três feixes simultâneos, foi utilizado para avaliar a perfeição cristalina na superfície de monocristais<sup>[71]</sup>.

A principal aplicação da XRMD está no estudo de amostras semicondutoras epitaxiais, pois pode-se analisar simultaneamente tanto a rede do substrato como a rede da camada separadamente, apenas pela seleção da reflexão primária do substrato ou da camada, respectivamente. Além disso, também se pode obter informação simultânea de ambas as redes através de reflexões chamadas híbridas (HR)<sup>[73, 74]</sup>, que carregam informação sobre as redes cristalinas do substrato e da camada. Uma descrição mais detalhada da geometria e dos espalhamentos consecutivos envolvidos nessas reflexões pode ser encontrada na seção teórica (capítulo 2). Torna-se importante também citar que esta técnica já foi aplicada no estudo da tensão provocada pela deposição de pontos quânticos (QD) de InAs sobre GaAs<sup>[75, 76]</sup>, podendo-se medir tensões da ordem de  $10^{-5}$ . Um outro estudo, usando o mapeamento  $\omega:\phi$  do pico BSD (111), foi realizado em QD de InAs recobertos por uma camada de 30nm de GaAs depositados sobre GaAs, onde observou-se que os QD causam tensões na camada que os cobre, e que essas tensões levam a um desalinhamento dos planos (111) e a uma conseqüente mudança do rastro do pico secundário (111) no mapeamento  $\omega:\phi$ . Também observou-se que essas tensões estão relacionadas a taxa de deposição de QD<sup>[77]</sup>.

## ***Capítulo 1. Introdução***

---

A XRMD também vem apresentando um grande potencial no estudo de semicondutores implantados com íons, sendo que apenas duas aplicações foram feitas até agora. A primeira aplicação foi realizada no estudo do efeito da dose e da energia de implantação em amostras de GaAs(001) implantados com íons  $\text{Se}^+$  através de mapeamentos  $\omega:\phi$  do pico BSD (111)<sup>[78]</sup>. A segunda aplicação foi feita no estudo da formação de junções rasas de B em Si(001), onde o aparecimento de um pico extra na varredura Renninger, representando a contribuição da região com Si intersticial, foi usado como uma sonda para investigar o comportamento dessa região em função da energia de implantação e do recozimento térmico<sup>[79]</sup>. Mais uma aplicação da XRMD em semicondutores implantados será apresentada nesta tese.

### **1.6 Objetivos e apresentação da tese**

Esta tese tem como objetivo o estudo estrutural de estruturas semicondutoras epitaxiais (InP(QD)/GaInP/GaAs) e amostras implantadas (Si implantado com  $\text{Fe}^+$ ) usando técnicas de difração de raios-X, principalmente a difração múltipla de raios-X. A XRMD será utilizada como uma nova ferramenta na caracterização da distorção tetragonal presente em camadas epitaxiais, fornecendo informações com alta resolução sobre parâmetros de rede e tensões paralelas e perpendiculares à superfície da amostra. Também serão apresentados mapeamentos da condição de difração múltipla nos ângulos de incidência ( $\omega$ ) e azimutal ( $\phi$ ), isto é, mapeamentos  $\omega:\phi$  evidenciando o aparecimento de reflexões híbridas cuja condição de aparecimento do máximo do pico híbrido pode, inclusive, estar fora de detecção na varredura Renninger. Além disso, o mapeamento permite observar que o aparecimento de reflexões híbridas negativas, detectado apenas através de varredura Renninger, acontece devido a interferência destrutiva entre a reflexão primária e o rastro da reflexão secundária. Mapeamentos do espaço recíproco também foram utilizados no estudo dessas amostras, já que, as camadas epitaxiais apresentam variação de composição lateral e sobre elas há a deposição de pontos quânticos.

## ***Capítulo 1. Introdução***

---

Apresentaremos, também, mais uma aplicação da difração múltipla no estudo estrutural de semicondutores implantados, sendo que algumas das amostras estudadas foram submetidas ao processo de recristalização IBIEC. As amostras após IBIEC apresentam a formação de nanopartículas e a XRMD foi usada com o objetivo de estudar os tipos de tensões provocadas pela nucleação dessas nanopartículas, e mostrou-se capaz de detectar anisotropia na tensão paralela à superfície da amostra. Além disso, mapeamentos do espaço recíproco (RSM) também foram realizados com o intuito de confirmar a anisotropia observada e corroborar os resultados de difração múltipla.

Esta tese será apresentada na seguinte forma: no capítulo 2 discute-se a teoria envolvida nas técnicas de difração de raios-X utilizadas no estudo das amostras, assim como as equações usadas no cálculo das tensões. No capítulo 3 são descritas as amostras estudadas, os processos envolvidos na sua preparação e as suas principais características. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos com todas as técnicas utilizadas e as discussões desses resultados, sendo que o capítulo está dividido em duas partes: a primeira compreende os resultados obtidos das amostras epitaxiais e a segunda os resultados obtidos das amostras implantadas. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões a que se chegou a partir dos resultados obtidos com as possibilidades de extensão e sugestões para futuros trabalhos.

---

# **2. Teoria**

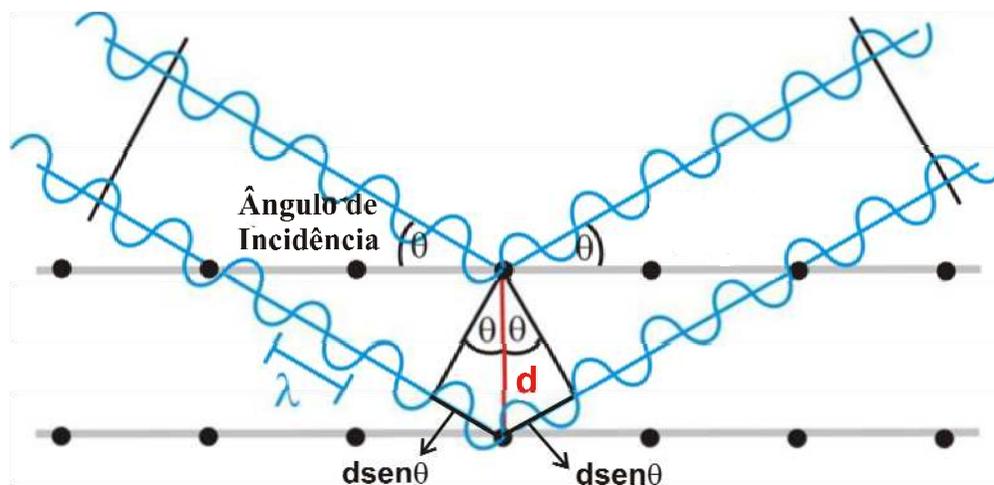
---

Neste capítulo são apresentadas as bases teóricas, incluindo os conceitos e a nomenclatura, das geometrias envolvidas nas técnicas de difração de raios-X que são empregadas neste trabalho para o estudo dos materiais semicondutores, que são: as curvas de *rocking*, que fornecem informação estrutural unidimensional principalmente na direção do crescimento das estruturas epitaxiais semicondutoras; a difração múltipla de raios-X, que fornece a informação estrutural tridimensional das redes cristalinas constituintes das estruturas semicondutoras analisadas; e o mapeamento do espaço recíproco, que fornece informação estrutural bidimensional das estruturas analisadas e permite a confirmação dos resultados obtidos pela difração múltipla.

## Capítulo 2. Teoria

### 2.1 Difração de Raios-X

A difração é um fenômeno que ocorre quando ondas passam por um orifício ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. Em 1912, ocorreu a Max Von Laue que um sólido cristalino poderia atuar como uma rede de difração, já que, a distância interplanar entre os átomos é da mesma ordem do comprimento de onda dos raios-X. Um ano depois, William Henry Bragg<sup>[80]</sup> apresentou uma explicação simples para os feixes de raios-X difratados por um cristal. Ele supôs que as ondas incidentes são refletidas specularmente (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos de átomos no interior de um cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva. Os planos paralelos da rede são separados por uma distância interplanar  $d$ , como indicado na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Representação da difração de raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distancia  $d$ .

## Capítulo 2. Teoria

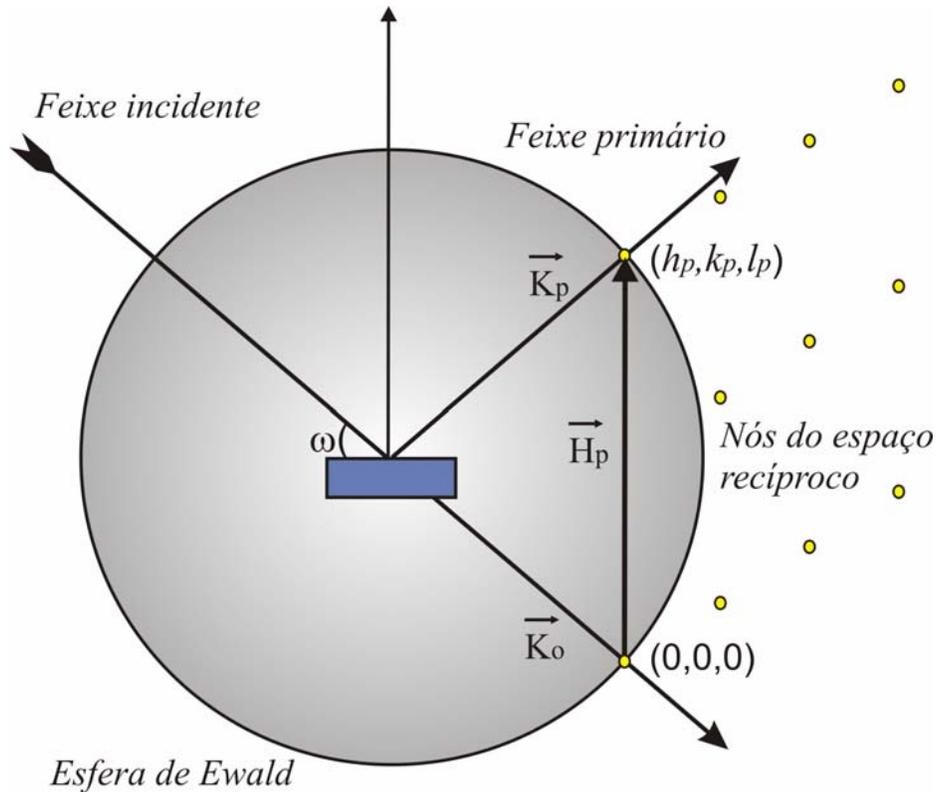
---

A diferença de caminho entre os feixes incidente e difratado é  $2d\text{sen}\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de incidência. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda ( $\lambda$ ), então

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda. \quad (2.1)$$

Essa equação é conhecida como lei de Bragg, com  $d_{hkl} = 1/|\vec{H}_{hkl}|$ , onde  $h$ ,  $k$  e  $\ell$  são os índices de Miller,  $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*$  é o vetor de difração,  $\vec{a}^* = \frac{\vec{b}^* \times \vec{c}^*}{V}$ ,  $\vec{b}^* = \frac{\vec{c}^* \times \vec{a}^*}{V}$  e  $\vec{c}^* = \frac{\vec{a}^* \times \vec{b}^*}{V}$  são os vetores da rede recíproca e  $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$  é o volume célula unitária.

A lei de Bragg pode ser visualizada de uma maneira simples e fácil, através da esfera de Ewald (uma esfera no espaço recíproco de raio igual a  $1/\lambda$ , sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação). Um feixe incidente de raios-X é difratado sempre que dois nós da rede recíproca estiverem tocando a esfera de Ewald ao mesmo tempo, como pode ser visto na Figura 2.2. Ela mostra o vetor recíproco primário  $\vec{H}_0$ , normal ao plano difratante, que é definido pela origem da rede recíproca  $(0, 0, 0)$  e pelo nó primário  $(h_0, k_0, \ell_0)$ , ambos tocando a esfera de Ewald simultaneamente. Outros nós, fora da condição de difração, são também mostrados na figura.



**Figura 2.2:** Representação da difração de raios-X no espaço recíproco para o caso de dois feixes (incidente e primário).

Através da representação da esfera de Ewald podemos chegar à lei de Bragg, já que,

$$\text{sen } \omega = \frac{H_0 / 2}{1 / \lambda} \text{ e } H_0 = 1 / d_{hkl}. \text{ Desta forma,}$$

$$2d_{hkl} \text{sen } \omega = \lambda, \quad (\text{Lei de Bragg}). \quad (2.2)$$

## 2.2 Curvas de Rocking

Quando há o interesse na investigação de um monocristal com a difração de raios-X em uma determinada direção cristalográfica, o método mais utilizado é a curva de rocking, no qual o ângulo de incidência  $\omega$  é variado e o ângulo de detecção ( $2\theta$ ) é mantido constante. O pico medido fornece informação sobre o arranjo desses planos, e a análise se

## ***Capítulo 2. Teoria***

---

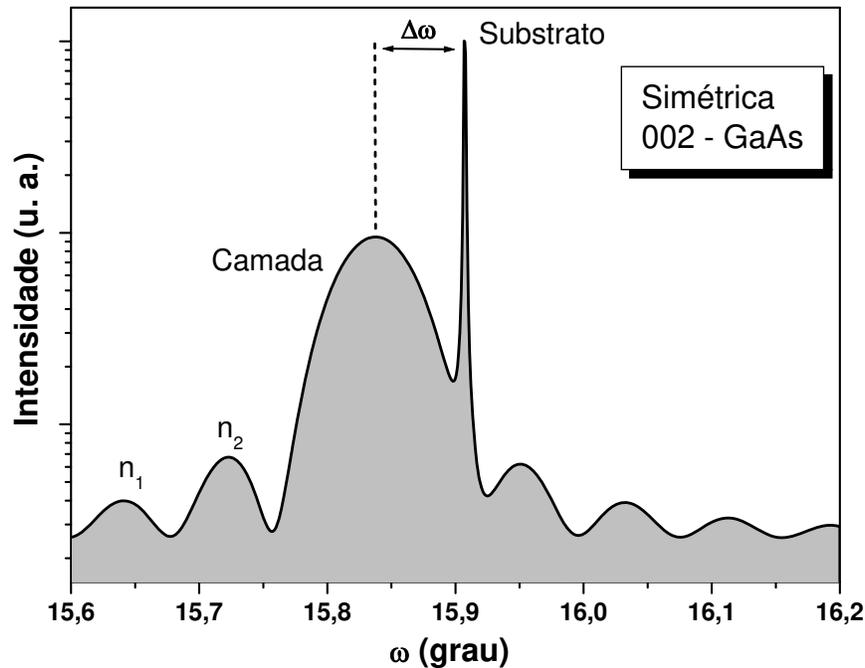
restringe à direção da normal aos planos (unidimensional). Essa é uma das técnicas mais utilizadas e versáteis no estudo de camadas epitaxiais monocristalinas e pode ser realizada de tal forma que venha a fornecer alta resolução nos resultados experimentais, sendo também, às vezes, chamada de técnica de alta resolução de difração de raios-X (HRXRD). Possui características interessantes do ponto de vista experimental tais como:

- fornece informações estruturais das amostras analisadas com boa resolução;
- relativa rapidez na execução de medidas, sem nenhuma necessidade de preparação prévia da amostra ou do ambiente de medida;
- técnica não destrutiva.

Através das reflexões simétricas, pode-se determinar o parâmetro de rede perpendicular à superfície da amostra, isto é, na direção da normal aos planos difratantes. Diferenciando-se a lei de Bragg chegamos à seguinte expressão:

$$a_{\perp} = a_s (1 - \Delta\omega \cot \omega). \quad (2.3)$$

Para uma estrutura heteroepitaxial,  $a_{\perp}$  é o parâmetro de rede perpendicular da camada,  $a_s$  é o parâmetro de rede do substrato e  $\Delta\omega$  é o desvio angular entre o máximo do pico da camada e do substrato, como pode ser visto na Figura 2.3. Além dos picos da camada e do substrato, a curva de rocking (RC) de uma estrutura heteroepitaxial apresenta franjas de interferência (pendelosung), originadas da interferência dos feixes espalhados pelo substrato e pela camada.

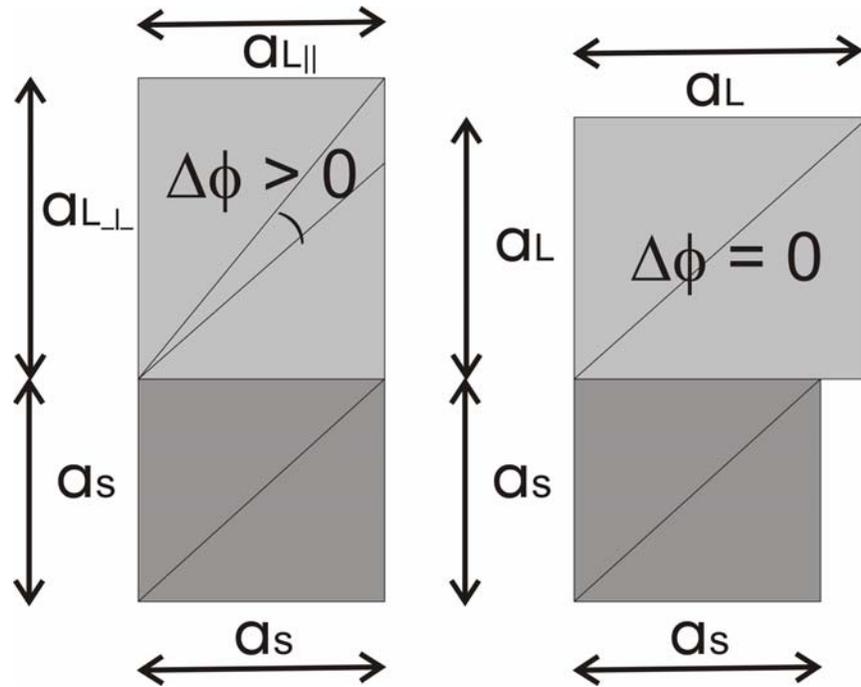


**Figura 2.3:** Simulação de uma curva de rocking simétrica de uma amostra de InGaP/GaAs(001), nota-se a contribuição (pico) do substrato (GaAs), da camada (InGaP) e das franjas de interferência.

A análise bidimensional da rede cristalina exige a medida de curvas de rocking para reflexões que sejam assimétricas com relação à superfície da amostra. Para a geometria de difração assimétrica, a separação angular  $\Delta\omega_i$  entre os picos do substrato e da camada é dada, desconsiderando efeitos de refração, por

$$\Delta\omega_i = \Delta\theta_B + \Delta\phi, \quad (2.4)$$

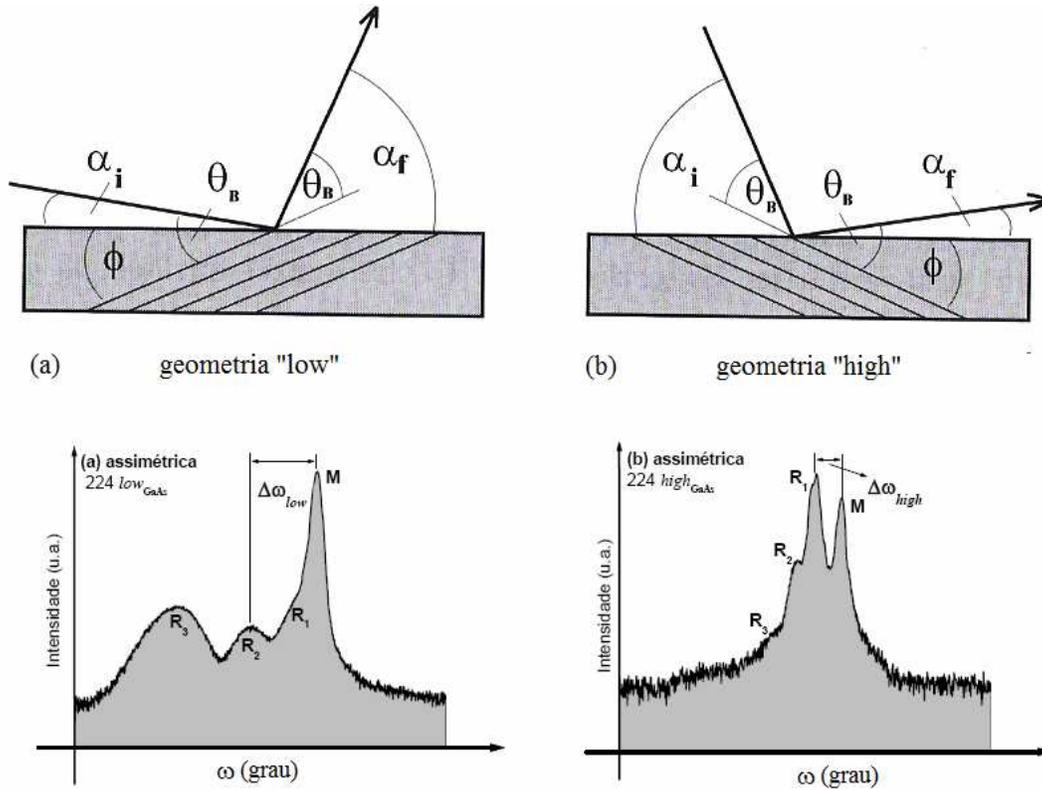
onde  $\Delta\theta_B$  é a diferença entre os ângulos de Bragg da camada e do substrato e  $\Delta\phi$  é a diferença entre os ângulos de inclinação dos planos difratantes dentro da camada e do substrato com respeito a superfície da amostra, como resultado da distorção na rede cristalina da camada epitaxial (ver Figura 2.4).



**Figura 2.4:** Esquema de uma heteroestrutura simples para o caso de uma camada pseudomórfica (esquerda) e relaxada (direita).

$\Delta\theta_B$  e  $\Delta\phi$  podem ser separados medindo-se a separação angular  $\Delta\omega_i$  em duas geometrias complementares. A geometria de incidência rasante, isto é, com baixo ângulo de incidência e alto ângulo de saída (geometria *low*), é mostrada na Figura 2.5 (a) e a geometria com alto ângulo de incidência e ângulo de saída rasante (geometria *high*), é mostrada na Figura 2.5 (b), conforme esquematizado abaixo.

## Capítulo 2. Teoria



**Figura 2.5:** Geometria para curva de rocking assimétrica com baixo ângulo de incidência (*low*) (a) e com alto ângulo de incidência (*high*) (b) de uma amostra implantada.

Na geometria *low*, o ângulo de incidência com respeito à superfície é  $\alpha_i = \theta - \phi$ , o que dá uma separação angular de

$$\Delta\omega_{low} = \Delta\theta_B + \Delta\phi. \quad (2.5)$$

Na geometria *high*, o ângulo de incidência com respeito à superfície é  $\alpha_i = \theta + \phi$ , o que dá uma separação angular de

$$\Delta\omega_{high} = \Delta\theta_B - \Delta\phi. \quad (2.6)$$

$\Delta\theta_B$  e  $\Delta\phi$  podem ser separados somando e subtraindo as eq. (2.5) e (2.6)

## Capítulo 2. Teoria

---

$$\Delta\theta_B = \frac{1}{2}(\Delta\omega_{high} + \Delta\omega_{low}) \quad (2.7)$$

$$\Delta\phi = \frac{1}{2}(\Delta\omega_{low} - \Delta\omega_{high}). \quad (2.8)$$

As duas componentes perpendicular ( $\delta_{\perp}$ ) e paralela ( $\delta_{\parallel}$ ) do descasamento da rede da camada com relação à do substrato são dadas por<sup>[55]</sup>

$$\delta_{L\perp} = \Delta\phi \tan \phi - \Delta\theta_B \cot \theta_B \quad (2.9)$$

$$\delta_{L\parallel} = -\Delta\phi \cot \phi - \Delta\theta_B \cot \theta_B \quad (2.10)$$

e  $\delta_{\perp}$  e  $\delta_{\parallel}$  estão relacionados com os parâmetros de rede perpendicular e paralelo por

$$\delta_{L\perp} = \frac{a_{L\perp} - a_S}{a_S} \quad (2.11)$$

$$\delta_{L\parallel} = \frac{a_{L\parallel} - a_S}{a_S}. \quad (2.12)$$

No caso das curvas de rocking, a sensibilidade da técnica à discordância na direção que é paralela à interface camada/substrato, aumenta com a assimetria da reflexão escolhida. As reflexões de extrema assimetria devem fornecer valores mais precisos desta discordância, mas pela própria geometria da técnica, pode tornar-se impraticável trabalhar sob esta condição de assimetria em determinadas estruturas epitaxiais analisadas com o duplo cristal, devido à perda de dimensão como no caso de estruturas epitaxiais muito finas ou de junções rasas.

Além de se obter informação sobre os parâmetros de rede da camada e do substrato, as franjas de interferência presentes em curvas de rocking de amostras epitaxiais carregam informação sobre a espessura da camada. A separação  $\Delta\omega \cong \text{sen}\omega_i - \text{sen}\omega_j$  entre as franjas  $i$  e  $j$  de ordem  $n$  é inversamente proporcional a espessura  $T$  da camada, como pode ser visto pela equação a baixo (para curvas de rocking simétricas)<sup>[81, 82]</sup>

$$T = \frac{(n_i - n_j)\lambda}{2(\text{sen}\omega_i - \text{sen}\omega_j)} = \frac{\lambda}{2\Delta\omega \cos \omega} \quad (2.13)$$

### 2.3 Mapeamento do espaço recíproco (RSM)

Experimentos de espalhamento de raios-X podem ter o seu entendimento simplificado usando o modelo do espaço recíproco, que é uma representação alternativa do sistema cristalino<sup>[83]</sup>. Suas propriedades de simetria são as mesmas apresentadas pela rede direta. Para descrever o espalhamento de raios-X temos que considerar um segundo sistema de coordenadas, o sistema do laboratório, que descreve as direções do feixe incidente e difratado com respeito à amostra. Em contraste à rede recíproca do cristal, que pode ser oblíqua, escolhemos o sistema do laboratório com coordenadas cartesianas  $Q_x$ ,  $Q_y$  e  $Q_z$  centrado na origem da rede recíproca do cristal. Os vetores de onda dos feixes incidente  $\vec{K}_i$  e difratado  $\vec{K}$  são vetores no sistema do laboratório. A diferença  $\vec{K} - \vec{K}_i$  corresponde ao vetor de espalhamento  $\vec{Q}$ . O módulo do vetor de onda é  $K = 1/\lambda$ .

Para as geometrias de espalhamento coplanares,  $\vec{K}_i$ ,  $\vec{K}$  e a normal à superfície da amostra estão no mesmo plano de espalhamento. Para uma descrição mais detalhada do espalhamento, o eixo  $Q_z$  é alinhado paralelamente à normal no sentido para fora da superfície e  $Q_x$  é paralelo a componente paralela à superfície (in-plane) de  $\vec{K}_i$ . Então, o plano  $Q_x$ - $Q_z$  descreve o plano de espalhamento. Para essas condições as coordenadas do vetor de espalhamento  $\vec{Q}$  podem ser descritas como<sup>[55]</sup>

$$Q_z = K(\text{sen}\alpha_i + \text{sen}\alpha_f) \quad (2.14)$$

$$Q_x = K(\cos \alpha_i - \cos \alpha_f). \quad (2.15)$$

## Capítulo 2. Teoria

---

Essas equações conectam as coordenadas  $Q_x$  e  $Q_z$  do espaço recíproco com as coordenadas angulares  $\alpha_i$  e  $\alpha_f$  no espaço real medidas com respeito à superfície/plano da rede da amostra.

No goniômetro do difratômetro, a rotação da amostra (variação do ângulo de incidência) é denotada por  $\omega$ , e a do detector por  $2\theta$ . Esses ângulos estão relacionados à  $\alpha_i$  e  $\alpha_f$  por

$$\omega = \alpha_i \quad \text{e} \quad 2\theta = \alpha_i + \alpha_f. \quad (2.16)$$

Para reflexões simétricas, a varredura radial, que é realizada usando  $\Delta\omega/\Delta 2\theta = 1/2$ , está dirigida exatamente paralela a  $Q_z$ , ou seja, ao longo do *crystal truncation rod* (CTR). Este não é o caso das reflexões assimétricas, onde  $\alpha_i$  e  $\alpha_f$  (ou  $\omega$  e  $2\theta$ ) devem ser variados em uma razão diferente de 1:2. As condições corretas para a varredura são

$$\frac{\Delta\alpha_f}{\Delta\alpha_i} = -\frac{1}{b} = \frac{\text{sen}(\theta - \phi)}{\text{sen}(\theta + \phi)}, \quad (2.17)$$

o que é equivalente à

$$\frac{\Delta\omega}{\Delta 2\theta} = \frac{b}{b-1}, \quad (2.18)$$

onde  $b$  é o fator de assimetria. A distribuição de intensidade no plano  $Q_x$ - $Q_z$  do espaço recíproco (mapeamento do espaço recíproco) pode ser obtida realizando-se um conjunto de varreduras  $\omega$ , cada uma com o seu centro deslocado por uma pequena quantidade, para diferentes valores de  $2\theta$ . No gráfico desses mapeamentos do espaço recíproco como uma função dos ângulos  $\omega$  e  $2\theta$  do goniômetro, o CTR aparece paralelo ao eixo  $2\theta$ , para reflexões simétricas, mas inclinado com respeito ao eixo  $2\theta$  para reflexões assimétricas. Algumas áreas no espaço recíproco nunca podem ser observadas em geometrias coplanares. Isto se torna importante sempre que  $\alpha_i$  ou  $\alpha_f$  é muito pequeno, o que significa estar perto da origem do espaço recíproco (000), ou quando se utiliza reflexões extremamente

## ***Capítulo 2. Teoria***

---

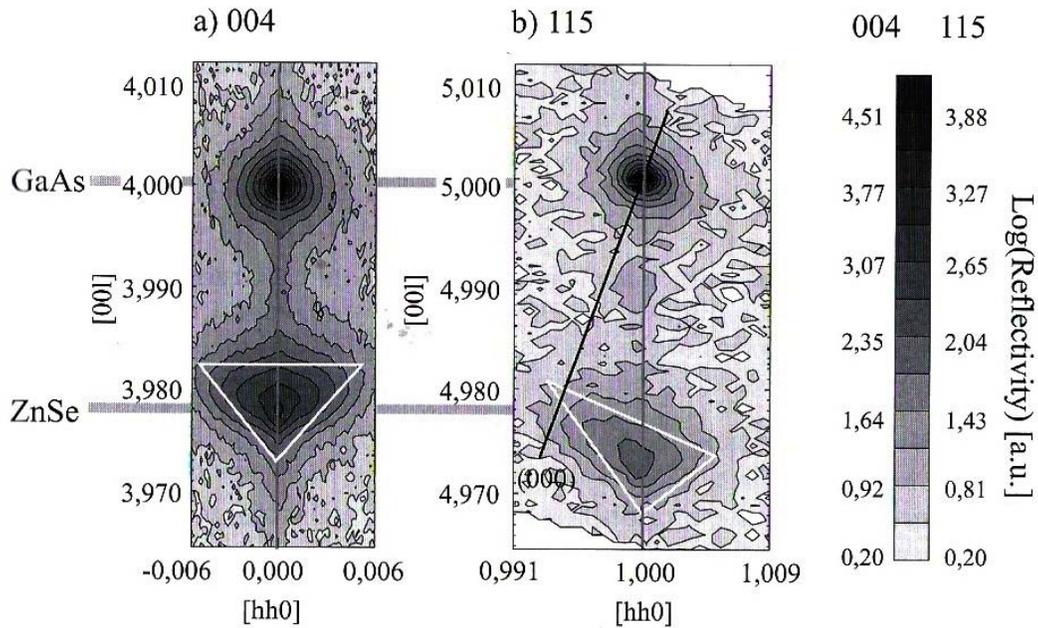
assimétricas. Estas áreas se tornam acessíveis quando se usa a geometria de transmissão<sup>[84]</sup> ou quando se usa uma geometria não coplanar.

A forma dos pontos da rede recíproca contém informação sobre o arranjo interno dos átomos na estrutura cristalina e sobre a distribuição e tamanho das regiões tendo aquela distância interplanar. Podemos, portanto, considerar que cada ponto contém contribuições de tensões internas, desorientação angular, efeitos de tamanho finito e suas distribuições. Imediatamente nós vemos que um ponto da rede recíproca tem, na verdade, uma forma tridimensional e contém uma quantidade considerável de informação.

Difratômetros com um monocromador de quatro cristais (quatro reflexões) e um cristal analisador possuem altíssima resolução. Isto faz com que seja possível caracterizar heteroestruturas e sistemas de multicamadas através da técnica RSM. Em vez de realizar uma varredura ao longo de  $Q_z$ , o mapeamento da distribuição de intensidade de espalhamento de uma área recíproca  $Q_x$ - $Q_z$  tem a vantagem de que descasamentos e o grau de relaxação (R), entre camada e substrato, podem ser obtidos independentemente do corte assimétrico (miscut) dos planos da rede difratante com respeito à superfície. Adicionalmente, no RSM coleta-se a distribuição do espalhamento difuso nas proximidades dos picos de Bragg. O descasamento vertical entre as redes do substrato e da camada aparece como picos separados ao longo de  $Q_z$ , enquanto que o descasamento lateral é medido ao longo de  $Q_x$ . Um descasamento diferente de zero ao longo de  $Q_x$  é uma indicação direta de relaxação na rede analisada.

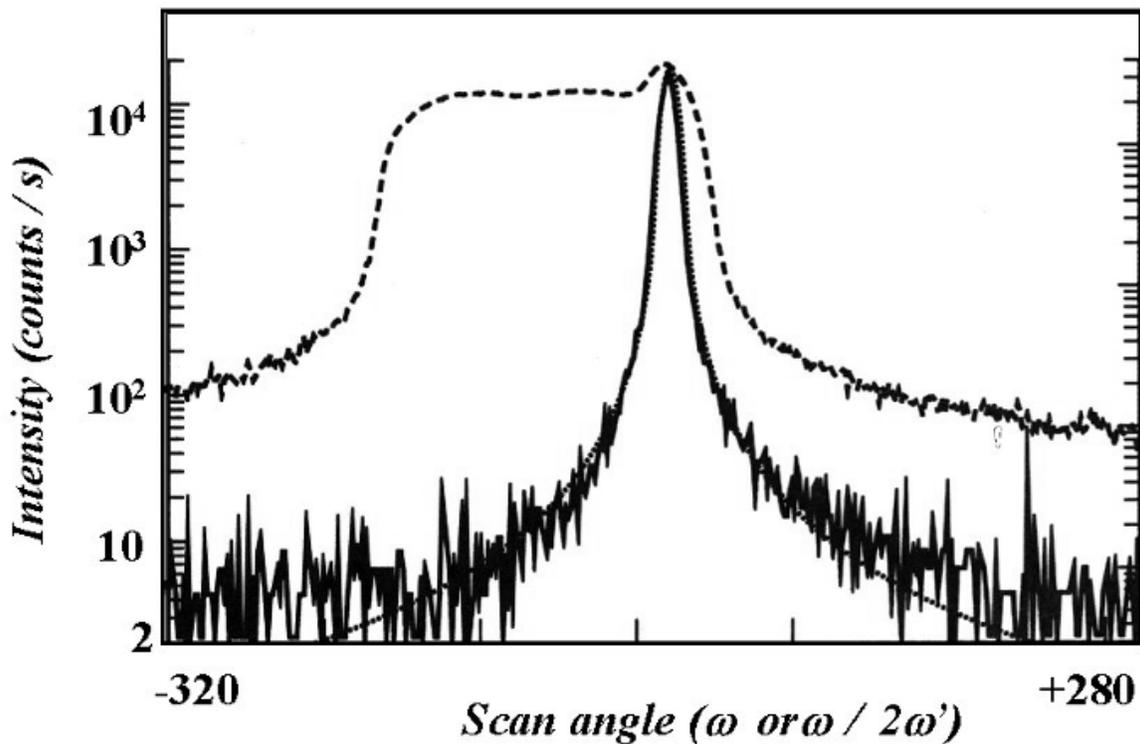
Como mostrado na Figura 2.6, os picos do substrato e da camada estão separados ao longo do eixo  $Q_z$  se a relaxação R é igual a zero. Por outro lado, ambos os picos aparecerão sobre uma linha de conexão entre a origem do espaço recíproco e o pico do substrato se  $R = 1$ . A linha que conecta os pontos  $R = 1$  e  $R = 0$  é chamada de linha de relaxação. Os picos oriundos das camadas de amostras com  $0 < R < 1$  aparecem sempre sobre esta linha. É importante salientar que esta sensibilidade aos parâmetros de rede paralelos à superfície da amostra só está presente em RSM de reflexões assimétricas. A Figura 2.6 representa o esquema para a medida do RSM para uma reflexão assimétrica.





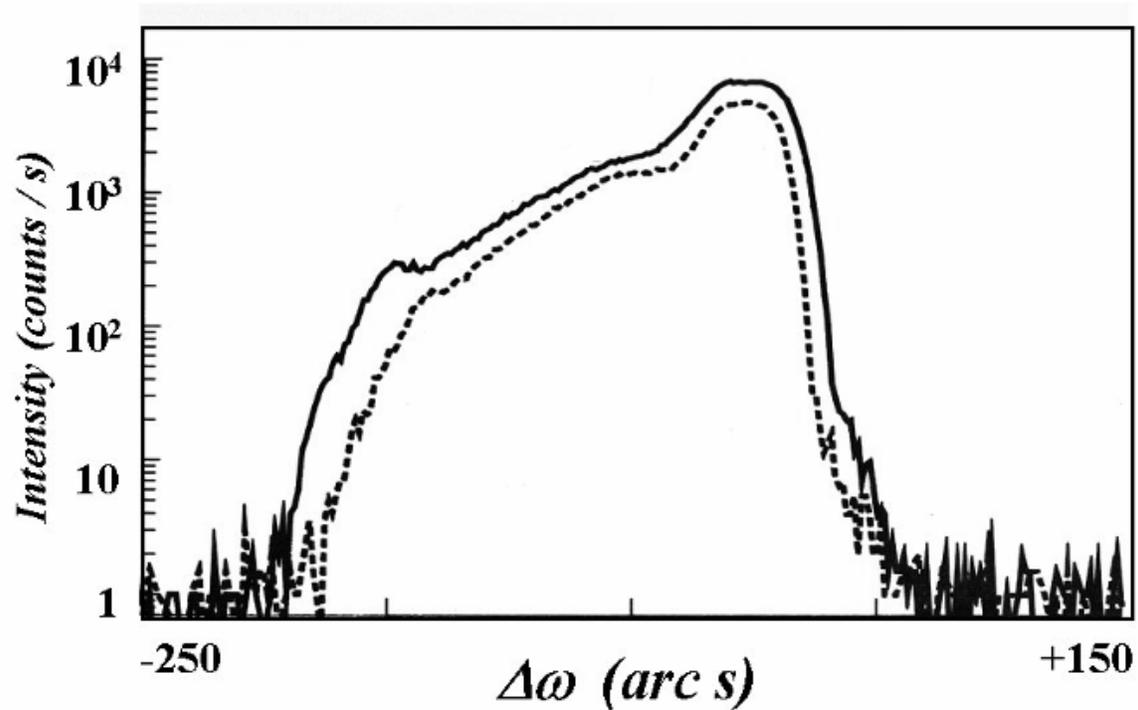
**Figura 2.7:** RSM da heteroestrutura ZnSe/GaAs para (a) reflexão simétrica (004) e (b) reflexão assimétrica (115)<sup>[54]</sup>.

Como exemplo da importância de se usar o RSM e não só as curvas de rocking, consideremos o estudo feito com RSM em um cristal de GaAs constituído de blocos mosaicos<sup>[85]</sup>. Começamos analisando a curva de rocking (feixe incidente bem definido, o detector totalmente aberto e o ângulo de incidência  $\omega$  sendo variado) na qual se obtém um perfil bem largo, como pode ser visto na Figura 2.8. Não se pode obter muitas conclusões com esse resultado, já que, contribuições de tensão, orientação dos blocos mosaicos e alguma curvatura da amostra podem estar combinadas neste perfil.



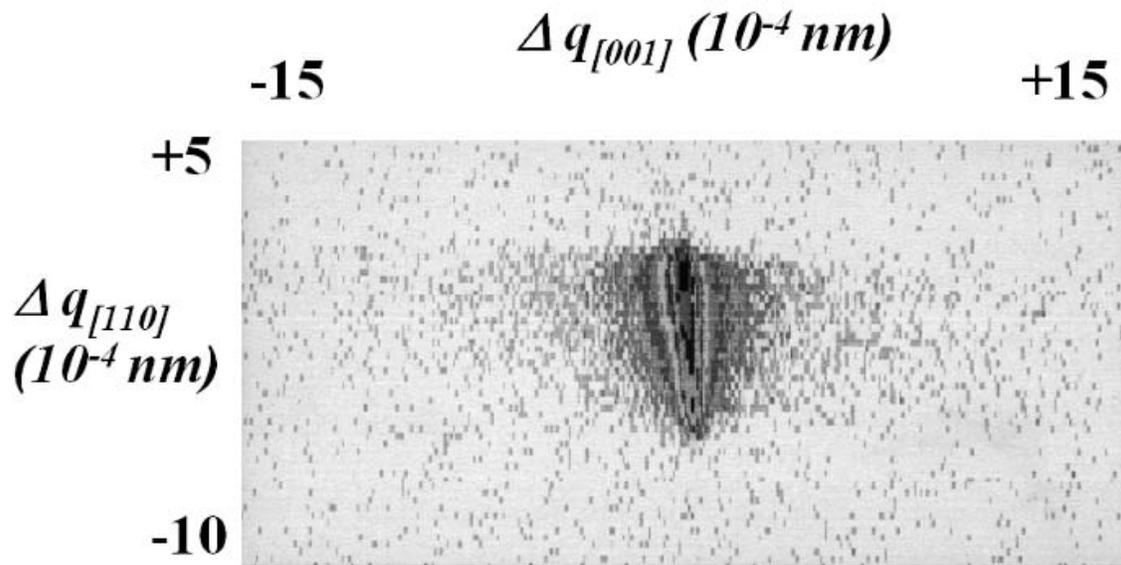
**Figura 2.8:** Espalhamento de uma amostra de GaAs constituída por blocos mosaicos. A curva tracejada foi obtida com o detector aberto, a curva contínua foi obtida em um difratômetro com cristal analisador (varredura  $\omega/2\theta$ )<sup>[87]</sup>.

A introdução de um cristal analisador antes do detector permite varrer a direção normal aos planos difratantes que é sensível à tensão. Realizando agora uma varredura  $\omega/2\theta$  (linha contínua na Figura 2.8), vemos que o perfil combina com o esperado para um cristal perfeito. Então, pode-se concluir que, para esse caso, o fator de maior contribuição para a largura da varredura com o detector aberto é normal a essa direção. Agora, fazendo-se uma varredura em  $\omega$  e mantendo-se o detector no centro do pico, pode-se medir a distribuição de orientação sobre a área do feixe na amostra (Figura 2.9).



**Figura 2.9:** Varredura  $\omega$  de uma estrutura mosaico obtida em um difratômetro com cristal analisador<sup>[87]</sup>.

Um entendimento mais completo pode ser obtido coletando um RSM, como na Figura 2.10. Este mapeamento contém toda a informação das três varreduras nas Figuras 2.8 e 2.9. Com este mapa, é possível ver se há variações de tensão associadas com diferentes direções, ou seja, podemos obter informações em direções perpendiculares ( $Q_z$ ) e paralelas ( $Q_x$ ) à superfície da amostra.



**Figura 2.10:** Mapeamento do espaço recíproco da estrutura mosaico apresentada nas Figuras 2.8 e 2.9<sup>[87]</sup>.

### 2.4 Difração Múltipla de Raios-X (XRMD)

Vimos anteriormente que a difração de raios-X convencional (dois feixes) pode fornecer informação unidimensional (curva de rocking simétrica) e bidimensional (curva de rocking assimétrica e mapeamento do espaço recíproco). Existe uma técnica capaz de fornecer informação tridimensional sobre a rede cristalina, além da possibilidade de detectar pequenas distorções na rede cristalina, essa técnica é a Difração Múltipla de Raios-X (XRMD). Nessa técnica há casos especiais de três feixes simultâneos que ocorrem quando o feixe secundário propaga-se paralelamente à superfície do cristal (BSD)<sup>[71]</sup>. Este caso especial de extrema assimetria do fenômeno de DM é muito importante, pois o feixe secundário carrega informações sobre a superfície ou mesmo sobre interfaces camada/substrato ou entre camadas, quando elas estão presentes na amostra.

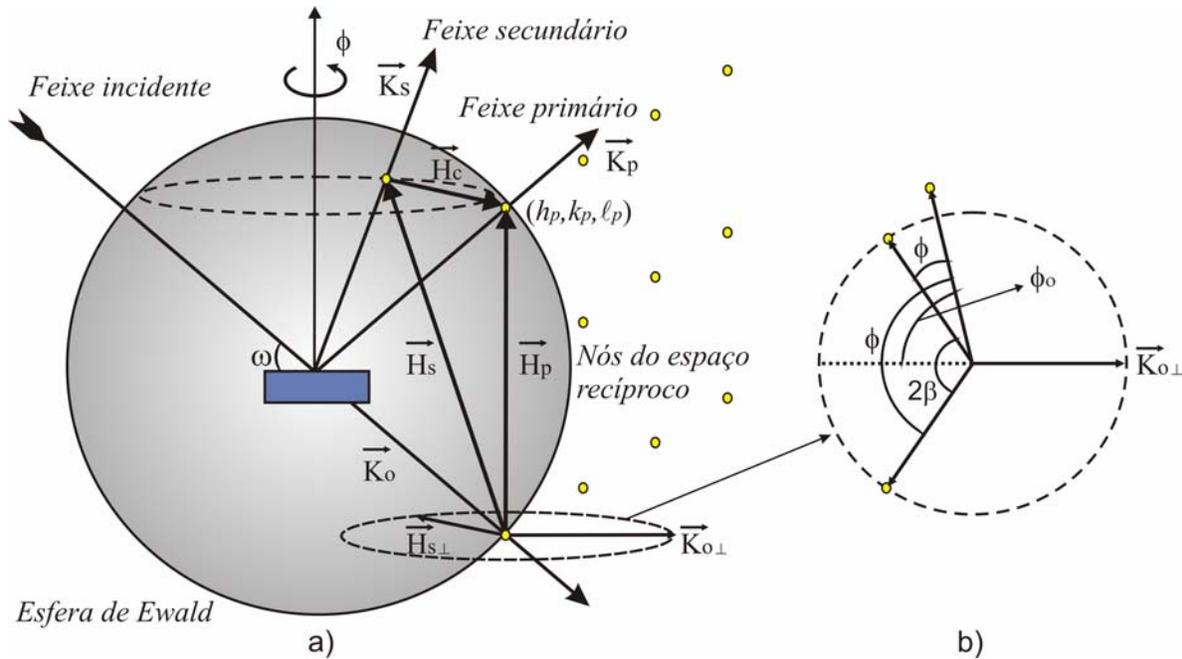
A DM ocorre quando um feixe incidente satisfaz simultaneamente a lei de Bragg para mais de uma família de planos cristalográficos. No espaço real, isto equivale a dizer que sempre que os planos primários do cristal (planos paralelos à superfície) difratam o

## Capítulo 2. Teoria

---

feixe incidente e os planos chamados secundários, que são inclinados com relação à superfície da amostra, são colocados em condição de difração simultaneamente com os primários através da rotação  $\phi$  do cristal em torno da normal à superfície do cristal, estabelece-se a condição de XRMD. No espaço recíproco, utilizando a geometria da esfera de Ewald (esfera de reflexão de raio igual a  $1/\lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente), em que cada conjunto de planos cristalográficos é representado por um ponto ou nó na rede recíproca, o fenômeno de DM ocorrerá sempre que mais de um ponto da rede recíproca estiver tocando simultaneamente a esfera de Ewald, conforme indicado na Figura 2.11(b).

Para obtenção sistemática do fenômeno da DM deve-se alinhar, em relação ao feixe incidente, um conjunto de planos escolhidos do cristal (normalmente paralelos à superfície) usando os recursos disponíveis de ajuste angular da amostra no instrumento, de forma a que a normal aos planos esteja completamente alinhada com um eixo possível de rotação azimutal em torno dela (normalmente eixo  $\phi$ ) como mostram as Figuras 2.2 e 2.11(a). Nesta condição de difração, que é conhecida como caso Bragg de 2 feixes (incidente e difratado), dois nós da rede recíproca do cristal tocam a esfera de Ewald simultaneamente. Com isto, tem-se a difração pelos planos primários, ou seja, uma reflexão primária que chamaremos de  $(h_p, k_p, \ell_p)$ . Deve ser notado que nas figuras estão representados também outros nós da rede recíproca que não estão tocando a esfera de Ewald, e portanto, não estão em condição de difração. Depois, gira-se o cristal de um ângulo  $\phi$  em torno do vetor recíproco primário ( $\vec{H}_p$ ) que representa a normal aos planos primários e está definido pela origem da rede recíproca (000) e pelo nó primário  $(h_p, k_p, \ell_p)$ . Durante esta rotação, os nós secundários  $(h_s, k_s, \ell_s)$ , representando os planos inclinados com relação à superfície, tocam a esfera de Ewald, entrando simultaneamente em condição de difração com os planos primários. É importante observar também na Figura 2.11(a), que os nós primário e secundário definem outro vetor da rede recíproca  $\vec{H}_c = \vec{H}_p - \vec{H}_s$ , chamado de acoplamento, e que só aparece no fenômeno da DM. Os planos de acoplamento  $(h_p - h_s, k_p - k_s, \ell_p - \ell_s)$  são responsáveis por re-espalhar o feixe secundário na direção do feixe primário, isto é, na direção do detector.



**Figura 11:** a) Representação da difração múltipla de raios-X para o caso de três feixes. b) Esquema mostrando as componentes dos vetores  $\vec{H}_s$  e  $\vec{K}_p$  perpendiculares ao vetor  $\vec{H}_0$ .

O feixe primário é constantemente monitorado durante a rotação, sendo que o registro da intensidade primária ( $I_{prim.}$ ) em função do ângulo de rotação ( $\phi$ ) é chamado de varredura Renninger<sup>[62]</sup>. O resultado obtido depende da interação entre os feixes primário e secundário, podendo-se ter interferência construtiva ou destrutiva, que aparecerão na varredura Renninger como picos positivos (Umweganregung) ou negativos (Aufthellung), respectivamente, em relação à intensidade primária que aparece como background. Sempre que o resultado dessa interação for um excesso de potência no feixe primário, observa-se um pico positivo na varredura 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 nesta varredura.

Quando escolhemos uma reflexão primária que é proibida pelo grupo espacial do cristal, como por exemplo, a reflexão (002) para o Si, todas as interações vão produzir apenas picos positivos no diagrama Renninger, uma vez que  $I_{prim.}$  é nula, permitindo somente transferência de energia do feixe secundário para o primário, através dos planos de acoplamento. Uma característica particular e de grande utilidade das varreduras Renninger

são os espelhos de simetria observados, cujo número está relacionado com a simetria do vetor primário  $e$ , também, com a simetria envolvida na rotação em  $\phi$ , quando um ponto da rede recíproca toca a esfera de Ewald na entrada e na saída da mesma<sup>[58]</sup>. Esses espelhos de simetria são de grande importância, pois é a partir deles que se determina a posição exata dos picos de XRMD, ou seja, das contribuições das reflexões secundárias. Daí pode-se, por exemplo, determinar as sutis deformações na rede dos cristais, por exemplo, por aplicação de campo elétrico externo numa direção adequada em cristais piezelétricos<sup>[63 - 65]</sup>, que permitiu o desenvolvimento de um novo método de determinação de coeficientes piezelétricos com grande versatilidade.

### 2.4.1 Posição do pico de difração múltipla na varredura Renninger

A identificação dos índices de Miller das reflexões secundárias também chamada de indexação da varredura Renninger, ou seja, a determinação das posições angulares de todas as reflexões secundárias possíveis de contribuir em cada caso foi apresentado pela primeira vez por Cole, Chambers e H. Dunn<sup>[86]</sup>. A indexação é feita a partir do cálculo do ângulo ( $\phi$ ) que se deve girar o cristal, usando uma origem pré-fixada, até que um nó da rede recíproca atinja a esfera de Ewald. Essa origem pré-fixada é dada por um vetor de referência  $\vec{R}$  que deve ser perpendicular ao vetor normal aos planos primários do cristal e na direção da componente perpendicular de  $\vec{K}_o$ .

Através da Figura 2.11(b), demonstraremos como obter a posição do pico secundário de DM no diagrama Renninger. Como vemos na Figura 2.11 (b),  $2\beta$  é o ângulo entre a entrada e a saída de um ponto da rede recíproca da esfera de Ewald. Da geometria nessa figura, temos que

$$\cos \beta = - \frac{\vec{H}_{S\perp} \cdot \vec{K}_{o\perp}}{|\vec{H}_{S\perp}| |\vec{K}_{o\perp}|}, \quad (2.19)$$

onde:  $\vec{H}_{S\perp} = \vec{H}_S - \vec{H}_{S\parallel}$  e  $\vec{K}_{o\perp} = \vec{K}_o - \vec{K}_{o\parallel}$ .

## Capítulo 2. Teoria

---

Sabendo que  $\vec{H}_{S\parallel} = \left( \vec{H}_S \cdot \frac{\vec{H}_p}{H_p^2} \right) \vec{H}_p$  e  $\vec{K}_{o\parallel} = -\frac{\vec{H}_p}{2}$  são as componentes dos vetores  $\vec{H}_S$  e  $\vec{K}_o$

paralelas ao vetor primário  $\vec{H}_o$ , então

$$\vec{H}_{S\perp} = \vec{H}_S - \left( \vec{H}_S \cdot \frac{\vec{H}_p}{H_p^2} \right) \vec{H}_p \quad \text{e} \quad (2.20)$$

$$\vec{K}_{o\perp} = \vec{K}_o + \frac{\vec{H}_p}{2}. \quad (2.21)$$

Substituindo as equações (2.20) e (2.21) na equação (2.19), temos que

$$\cos \beta = - \frac{\vec{H}_S \cdot \vec{K}_o + \vec{H}_S \cdot \frac{\vec{H}_p}{2} - \left( \vec{H}_S \cdot \frac{\vec{H}_p}{H_p^2} \right) \vec{H}_p \cdot \vec{K}_o - \vec{H}_S \cdot \frac{\vec{H}_p}{2}}{\sqrt{H_S^2 - H_{S\parallel}^2} \sqrt{\lambda^2 - \frac{H_p^2}{4}}}. \quad (2.22)$$

Também da Figura 2.11 vemos que

$$\vec{H}_S \cdot \vec{K}_o = -\frac{H_S^2}{2} \quad \text{e} \quad (2.23)$$

$$H_p \cdot K_o = -\frac{H_p^2}{2}. \quad (2.24)$$

Agora, substituindo as equações (2.23) e (2.24) em (2.22) obtemos a equação para a posição angular do pico de DM na varredura Renninger

$$\cos \beta = \frac{1}{2} \frac{\left( H_S^2 - \vec{H}_S \cdot \vec{H}_p \right)}{\sqrt{H_S^2 - H_{S\parallel}^2} \sqrt{\lambda^2 - \frac{H_p^2}{4}}}, \quad (2.25)$$

## Capítulo 2. Teoria

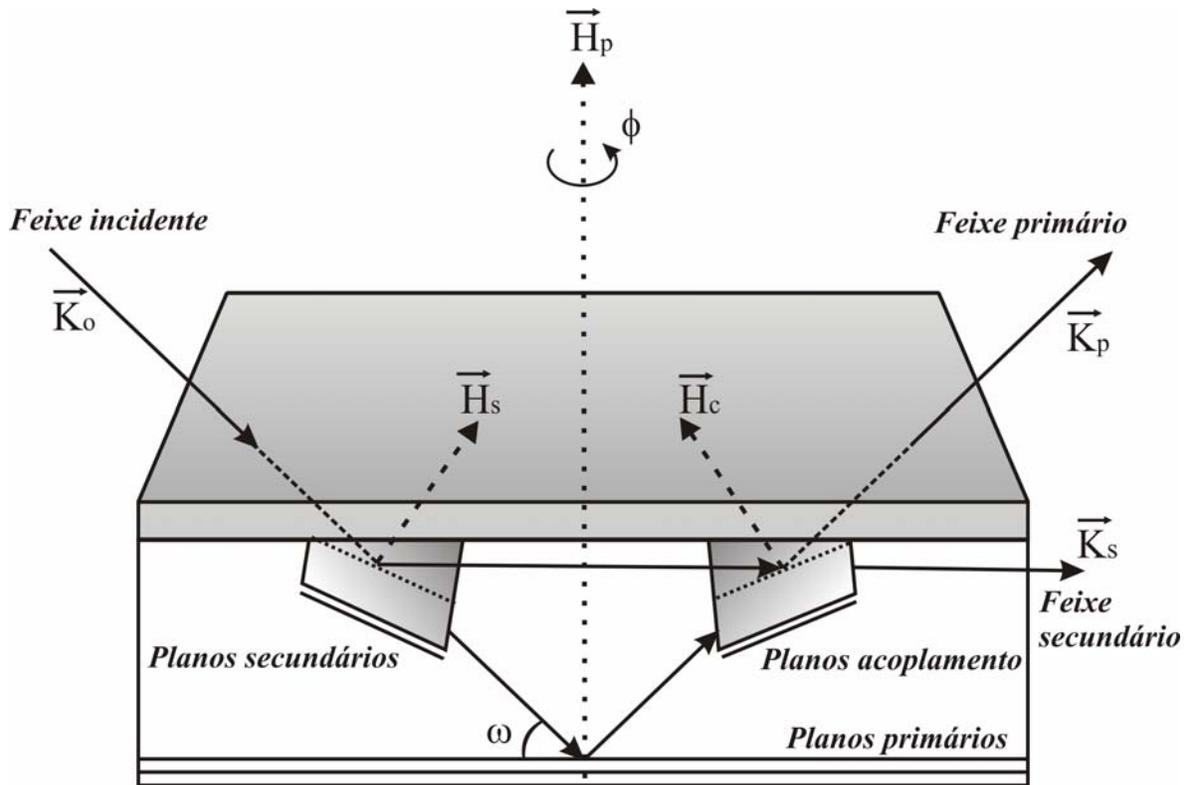
---

onde podemos ver também da Figura 2.11b, que  $\phi = \phi_0 \mp \beta$  e que o sinal  $\mp$  corresponde a entrada e a saída do nó secundário da esfera de Ewald.

Essa é a equação que determina um pico de DM na varredura Renninger. A partir dessa equação foram desenvolvidos os programas que permitem a indexação da varredura Renninger usando alguns parâmetros de entrada que são: os parâmetros de rede do cristal, o comprimento de onda da radiação incidente, a reflexão primária e o eixo de referência, para gerar uma tabela com a indexação dos picos secundários e as posições angulares, de contribuições secundárias e de acoplamento, ordenadas em valores angulares, além dos valores para o ângulo  $\beta$ .

### 2.4.2 Picos Bragg-Superfície

A geometria do fenômeno de DM permite o aparecimento de alguns casos especiais como os casos de extrema assimetria em que o feixe secundário é difratado paralelamente à superfície da amostra, ou seja, o nó secundário toca a esfera de Ewald no seu plano do equador. Esses casos de DM são chamados de Bragg-Superfície ou BSD<sup>[71]</sup> (do inglês, Bragg Surface Diffraction). Os casos BSD surgem quando os vetores secundários  $\vec{H}_s$  satisfazem à condição  $\vec{H}_s \cdot \vec{H}_p = |\vec{H}_p|^2 / 2$ . Então, para varreduras Renninger com reflexão primária (00L) com  $L = 2n$ , sendo  $n$  um inteiro não nulo, todas as reflexões secundárias ( $h k \ell$ ) em que  $\ell = L/2$  representarão casos BSD. Esses feixes transportam informações sobre a superfície da amostra ou mesmo sobre as interfaces em estruturas heteroepitaxiais<sup>[71 - 74]</sup>, uma vez que a superfície do substrato representa a própria interface camada/substrato. A Figura 2.12 mostra uma representação no espaço real de um caso BSD, onde se pode ver o feixe incidente  $\vec{K}_o$  sendo difratado pelos planos primários, Além disso, o mesmo feixe é difratado pelos planos secundários gerando o feixe secundário  $\vec{K}_s$ , propagando-se paralelamente à superfície da amostra, que por sua vez é difratado pelos planos de acoplamento gerando um feixe na direção do feixe primário difratado.



**Figura 2.12:** Representação de um caso BSD que envolve três-feixes (incidente, primário e secundário) simultâneos no fenômeno da difração múltipla.

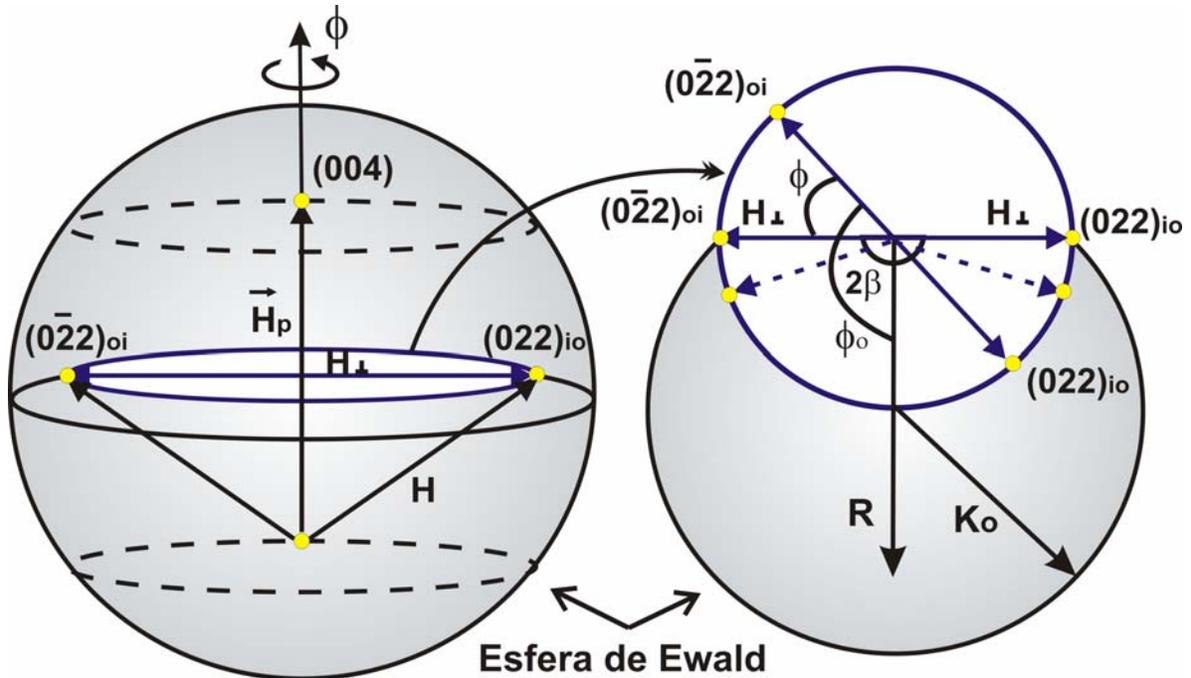
Os casos de três feixes que envolvem um feixe secundário de superfície (BSD) podem ser utilizados como uma microsonda para a obtenção de importantes informações sobre a perfeição cristalina de superfície, isto é, na direção paralela aos planos de crescimento, a partir da análise da largura mosaico e do parâmetro de rede paralelo à interface camada/substrato. Pode-se fazer ainda um mapeamento da condição exata de difração dos casos BSD, através da varredura acoplada  $\omega:\phi$ , em outras palavras, o mapeamento do caso Bragg-Superfície<sup>[71]</sup>. As curvas de iso-intensidade dessa varredura informam sobre a perfeição cristalina perpendicularmente ou paralelamente à superfície da amostra, e para os semicondutores, que apresentam grandes regiões perfeitas difratantes, uma característica importante é que a largura à meia altura (FWHM) em  $\phi$  seja muito maior que a largura em  $\omega$ , como já discutido anteriormente<sup>[71]</sup>.

### 2.4.3 Efeito da deformação tetragonal em estruturas epitaxiais: separação angular do pico de quatro-feixes (000)(004)(022)(0 $\bar{2}2$ )

Como dito anteriormente, o fenômeno da DM acontece quando o feixe incidente satisfaz simultaneamente a lei de Bragg para mais de uma família de planos cristalográficos dentro do cristal e, portanto, essa técnica também é chamada de difração de n-feixes. Uma reflexão bastante interessante é o caso de quatro-feixes (022)(0 $\bar{2}2$ ), ou seja, um feixe incidente (000), um feixe difratado primário (004) e dois feixes difratados secundários (022) e (0 $\bar{2}2$ ), que aparece num diagrama Renninger como um pico negativo para a rede cúbica do GaAs quando se utiliza a reflexão primária (004). Esse pico é negativo devido ao alto fator de estrutura da reflexão primária (004) do GaAs. Para outros materiais em que o fator de estrutura da reflexão (004) seja fraco, o pico secundário (022)(0 $\bar{2}2$ ) poderá ser positivo. Além disso, esse pico é um caso BSD, ou seja, ambos os feixes secundários se propagam paralelamente à superfície da amostra em direções diferentes no cristal. Esta propagação em direções diferentes e perpendiculares entre si, ao longo da superfície/interface da amostra pode produzir informações interessantes e únicas, como veremos mais à frente. Um esquema desse caso utilizando a esfera de Ewald é mostrado na Figura 2.13. Ele representa um caso de quatro-feixes no RS de uma rede cúbica ( $a = b = c$ ) porque os pontos da rede recíproca correspondendo aos planos (022) e (0 $\bar{2}2$ ) tocam a esfera de Ewald simultaneamente, entrando (out-in) ou saindo (in-out) dela pela rotação  $\phi$ . Isto explica os índices  $oi$  e  $io$  na Figura 2.13. Como pode ser visto na figura, isto acontece porque o ângulo entre  $\vec{H}_{\perp}$  para os planos (022) e (0 $\bar{2}2$ ) é  $180^{\circ}$  ( $\beta = 90^{\circ}$ ). No entanto, quando a análise é feita numa camada ternária (InGaP, no nosso caso) epitaxial semicondutora há uma deformação tetragonal na rede cristalina, ou seja, ( $a = b \neq c$ ), o ângulo  $\beta$  diminui e, conseqüentemente, o ângulo entre  $\vec{H}_{\perp}$  para os planos (022) e (0 $\bar{2}2$ ) também diminui, como indicado pelos vetores tracejados. Com isso, os pontos da rede recíproca referentes aos planos (022) e (0 $\bar{2}2$ ) não tocam mais a esfera de Ewald simultaneamente, o que leva a uma separação angular do caso de quatro-feixes e,

## Capítulo 2. Teoria

consequentemente, ao aparecimento de dois picos de três-feixes na RS para o cristal distorcido.

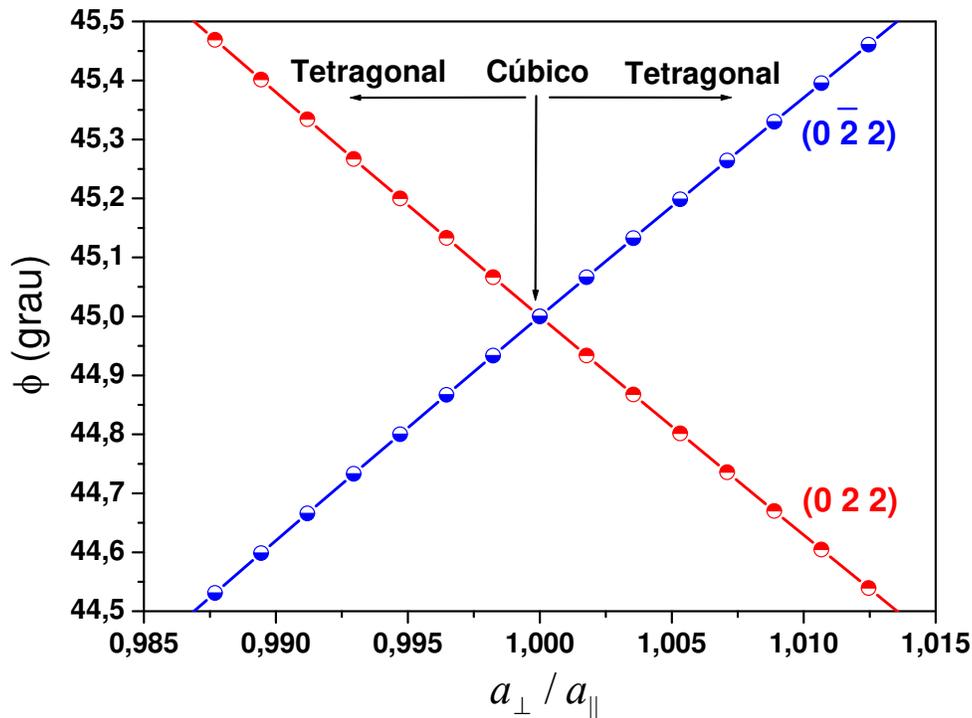


**Figura 2.13:** Esquema para explicar a separação angular das reflexões secundárias (022) e (022) devido à distorção tetragonal.

Considerando a reflexão primária (0 0 4) e a secundária (0 2 2) ou (022), a equação 2.25 fica da seguinte forma

$$\cos(\beta) = \frac{(a_{\perp}^2 - a_{\parallel}^2)\lambda}{a_{\parallel}a_{\perp}\sqrt{a_{\perp}^2 - 4\lambda^2}}. \quad (2.26)$$

Podemos ver que, para um cristal cúbico ( $a_{\perp} = a_{\parallel}$ ,  $\beta = 90^{\circ}$ ), o pico de quatro feixes (022)(022) sempre aparecerá na mesma posição angular e não depende do valor de  $\lambda$ . A Figura 2.14 mostra um gráfico de  $\phi$  vs  $a_{\perp}/a_{\parallel}$  mostrando a separação e a variação da posição  $\phi$  dos picos (022) e (022) no RS. Já que  $\phi = \phi_o \mp \beta$  e  $\phi_o$  é uma constante nesse caso, então  $\Delta\phi = \Delta\beta$ .

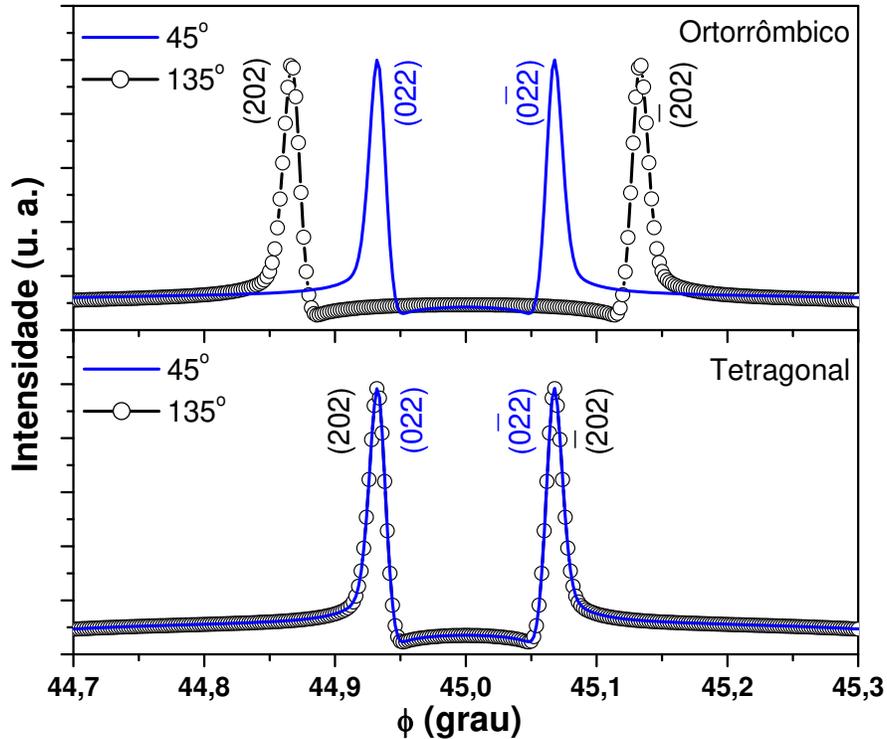


**Figura 2.14:** Posições azimutais  $\phi$  calculadas para as reflexões secundárias  $(022)$  e  $(0\bar{2}2)$  como uma função de  $a_{\perp}/a_{\parallel}$ .

Outro ponto associado com este caso de quatro-feixes, que aparece exatamente no espelho de simetria para  $\phi = 45^\circ$ , é a sua sensibilidade aos parâmetros de rede  $b$  e  $c$ . Contudo, exatamente no espelho de simetria de  $\phi = 135^\circ$ , aparece o pico de quatro-feixes  $(202)(\bar{2}02)$  e, neste caso, ele é sensível aos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ . Então, pode-se ver que com o uso desse par de reflexões secundárias, é possível caracterizar também uma deformação ortorrômbica ou até mesmo monoclinica na amostra epitaxial analisada. Isto representa uma aplicação da XRMD em que a contribuição é obtida apenas nessa configuração! Para mostrar o que foi dito acima foram determinadas algumas distorções tetragonal, ortorrômbica e monoclinica, usando o programa UMWEG<sup>[89]</sup> que permite calcular a RS de monocristais usando a aproximação da teoria cinemática. A Figura 2.15 mostra a simulação dos espelhos de simetria de  $\phi = 45^\circ$  e  $\phi = 135^\circ$  (o espelho de  $\phi = 135^\circ$  foi deslocado para o de  $45^\circ$  para permitir uma melhor comparação) para uma rede cristalina

## Capítulo 2. Teoria

com distorção tetragonal e outra com distorção ortorrômbica. Podemos ver que para a distorção tetragonal a separação dos picos  $(022)$  e  $(0\bar{2}2)$  é igual a dos picos  $(202)$  e  $(\bar{2}02)$ . No entanto, para a distorção ortorrômbica vemos que a separação dos picos  $(022)$  e  $(0\bar{2}2)$  é diferente da separação dos picos  $(202)$  e  $(\bar{2}02)$ .

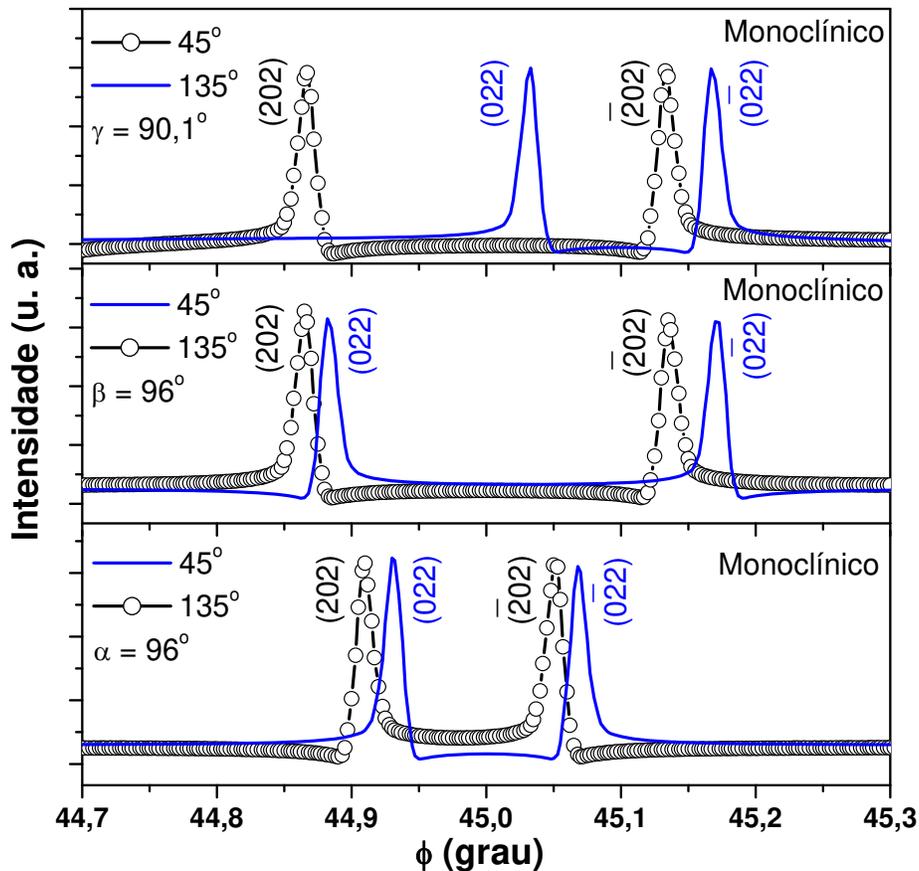


**Figura 2.15:** Simulação da separação dos picos  $(022)(0\bar{2}2)$  e  $(202)(\bar{2}02)$  devido a deformação tetragonal e ortorrômbica.

No caso de uma deformação monoclinica, foram realizadas três simulações considerando  $a \neq b \neq c$  e fazendo com que cada um dos ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  seja diferente de  $90^\circ$  em cada uma das simulações. A Figura 2.16 mostra essas simulações, e como se pode ver, para  $\alpha \neq 90^\circ$  o espelho de  $\phi = 135^\circ$  é afetado e os picos  $(202)$  e  $(\bar{2}02)$  sofrem um deslocamento para o mesmo lado, ou seja, o espelho de simetria de  $\phi = 135^\circ$  deixa de existir. Isso é esperado, já que, um sistema monoclinico só apresenta os espelhos de simetria de  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 90^\circ$ . Para  $\beta$  e  $\gamma \neq 90^\circ$ , observa-se que o espelho de  $\phi = 45^\circ$  passa a ser afetado. Entretanto, a deformação em  $\gamma$  utilizada na simulação foi muito menor do que

## Capítulo 2. Teoria

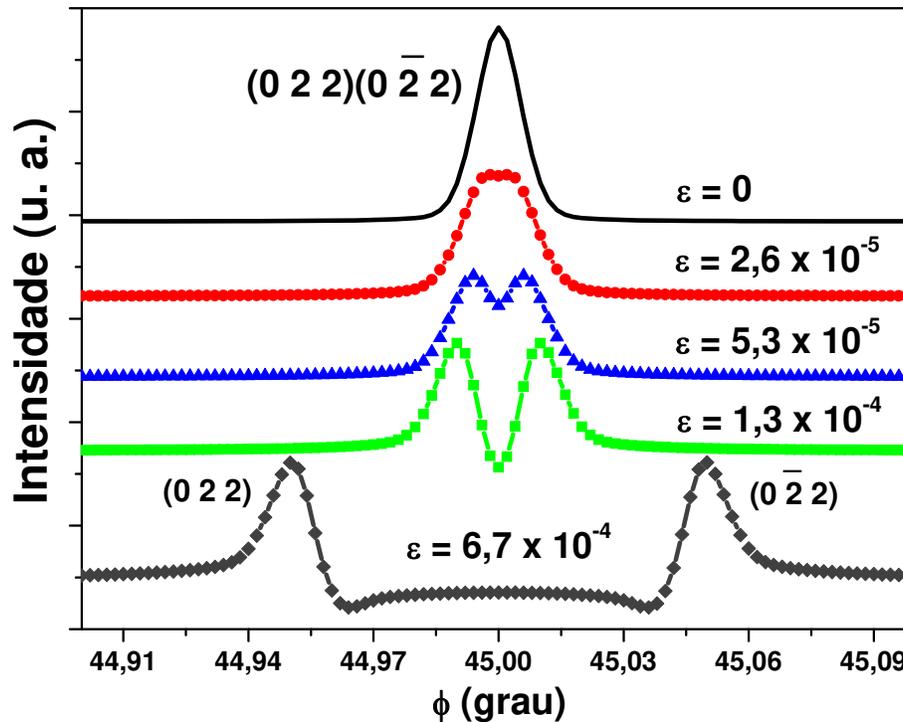
em  $\alpha$  e  $\beta$ , com isso pode-se concluir que este caso de quatro-feixes é mais sensível a variações no ângulo  $\gamma$ . Além disso, pode-se ver nas simulações de  $\alpha$  e  $\beta \neq 90^\circ$  que os picos afetados pela deformação apresentam uma assimetria invertida. Este é um tipo de comportamento que precisaria ser observado experimentalmente para confirmação. No caso de uma deformação monoclinica, a análise se torna mais difícil, pois são três variáveis a serem obtidas ( $a$ ,  $b$  e  $\alpha$  ou  $\beta$  ou  $\gamma$ ) com apenas dois picos mas, apesar disso, podemos identificar a presença de alguma deformação monoclinica através do comportamento desses picos em torno dos espelhos de simetria de  $\phi = 45^\circ$  e  $\phi = 135^\circ$ .



**Figura 2.16:** Simulação da separação dos picos  $(022)(0\bar{2}2)$  e  $(202)(\bar{2}02)$  devido a deformação monoclinica considerando  $\alpha \neq 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$  e  $\gamma \neq 90^\circ$ .

## Capítulo 2. Teoria

A Figura 2.17 mostra uma simulação da separação do pico secundário  $(022)(0\bar{2}2)$  em função da tensão aplicada na rede cristalina da camada ternária (GaInP), usando o programa UMWEG<sup>[87]</sup>. Observando essa figura, vemos que é possível, em princípio, detectar tensões da ordem de  $10^{-5}$  diretamente da separação deste pico de quatro-feixes.



**Figura 2.17:** Simulação do split do pico  $(022)(0\bar{2}2)$  em uma camada ternária de InGaP devido a deformação tetragonal induzida pelo substrato de GaAs(001).

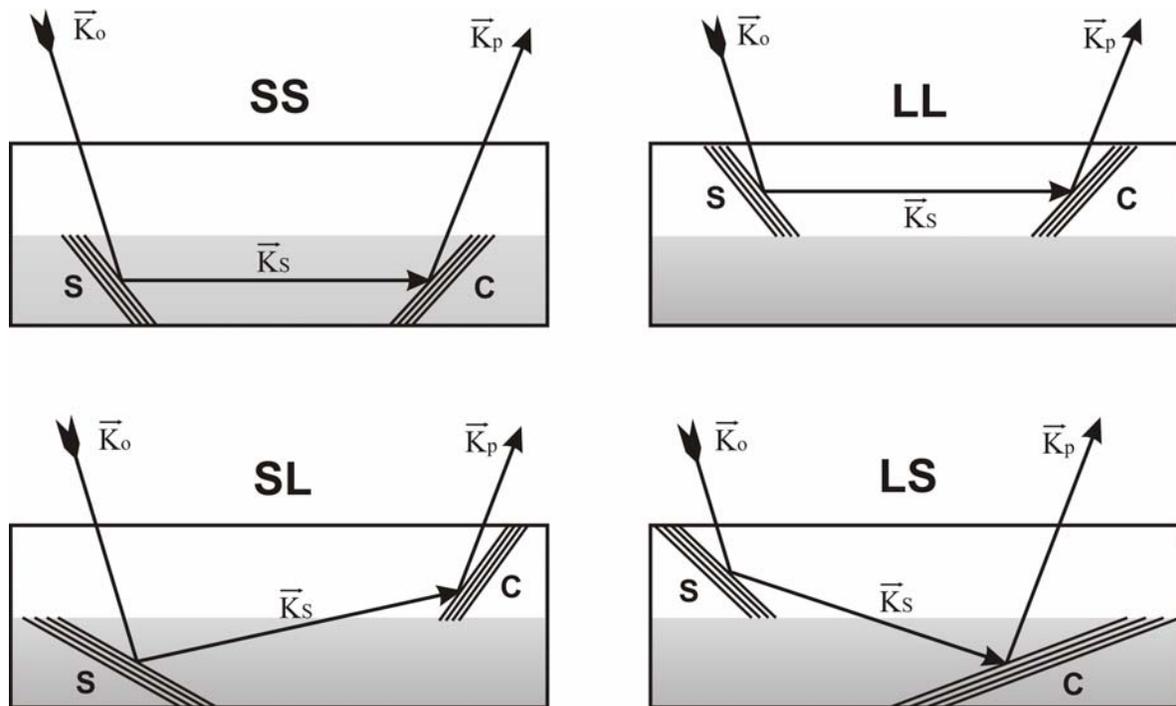
### 2.4.4 Reflexões híbridas

Num mesmo diagrama Renninger, quando heteroestruturas semicondutoras são analisadas, às vezes podem aparecer picos extras em relação aos casos esperados (camada-camada e substrato-substrato). Esses picos extras representando contribuições de três-feixes simultâneos podem ser classificados como picos originários de reflexões híbridas<sup>[73, 74]</sup>. São picos que surgem quando o feixe difratado pelos planos secundários de uma rede (camada

## Capítulo 2. Teoria

ou substrato), é difratado novamente pelos planos de acoplamento em outra rede diferente da primeira (substrato ou camada), na direção do feixe primário difratado (para o detector). Informações com relação à qualidade de ambas as redes, e também, em princípio, da interface, podem ser analisadas através de uma única varredura Renninger, desde que as informações de ambas as redes estejam disponíveis na mesma varredura. Geralmente, os picos devido às reflexões híbridas em estruturas epitaxiais, são observados próximos a picos BSD, pois as duas redes apresentam descasamento pequeno e, além disso, são os picos mais intensos quando a reflexão primária é a (002) da rede do diamante.

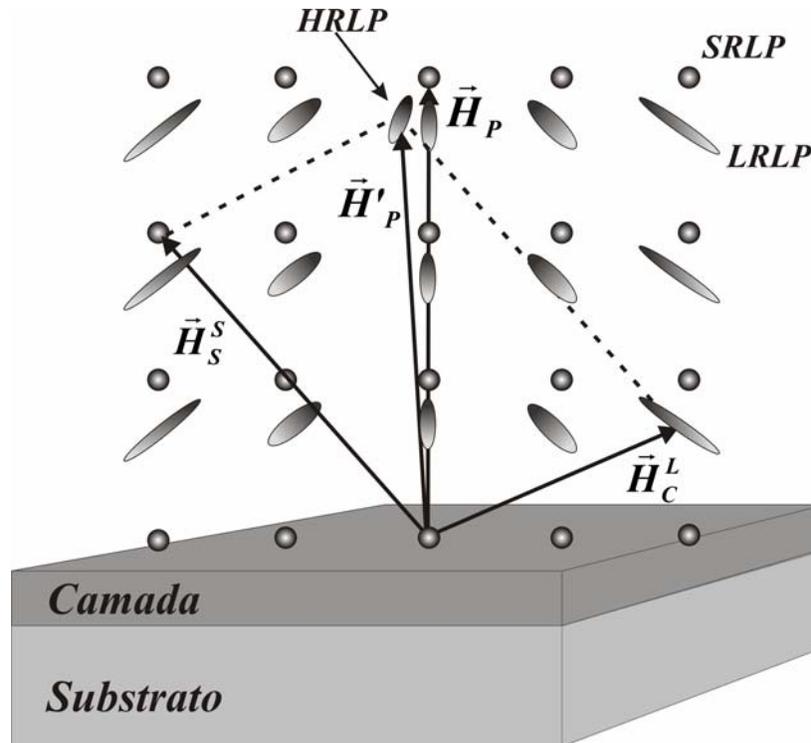
A Figura 2.18 mostra os possíveis caminhos para a propagação do feixe secundário dentro de uma estrutura epitaxial, onde SS e LL representam os caminhos esperados da XRMD dentro de uma mesma rede (substrato ou camada). Já SL e LS representam a interação entre as redes, com o plano secundário (S) no substrato e o plano de acoplamento (C) na camada, ou vice versa, o que irá originar as reflexões híbridas.



**Figura 2.18:** Possíveis caminhos dos feixes secundários da difração múltipla em heteroestruturas epitaxiais, envolvendo os planos secundários (S) e de acoplamento (C), onde SL e LS representam reflexões híbridas.

## Capítulo 2. Teoria

Quando duas redes distintas estão superpostas, como no caso de sistemas epitaxiais camada/substrato, a soma dos vetores da rede recíproca dos planos secundários e de acoplamento pode terminar em posições vazias do espaço recíproco. Isto ocorre quando o plano secundário está numa rede diferente da rede onde se encontra o plano de acoplamento. Neste caso, os pontos da rede recíproca híbrida (HRLP) são gerados como está ilustrado na Figura 2.19 e serão descritos matematicamente abaixo.



**Figura 2.19:** Em sistemas camada/substrato ocorre a superposição dos pontos da rede recíproca do substrato (SRLP) e da camada (LRLP), levando a processos de espalhamento entre redes. Isto é ilustrado pelo ponto da rede recíproca híbrida (HRLP)<sup>[92]</sup>.

A difração de raios-X de três-feixes ocorrerá sempre que o feixe incidente  $\vec{K}_o$  satisfizer as condições de Bragg abaixo

$$\vec{K}_o \cdot \vec{H}_p = -\vec{H}_p \cdot \frac{\vec{H}_p}{2} \text{ e} \quad (2.27)$$

## Capítulo 2. Teoria

---

$$\vec{K}_o \cdot \vec{H}_S = -\vec{H}_S \cdot \frac{\vec{H}_S}{2}. \quad (2.28)$$

Já que,  $\vec{H}_p = \vec{H}_S + \vec{H}_C$ , também teremos

$$\vec{K}_o \cdot \vec{H}_C = -\vec{H}_C \cdot \frac{\vec{H}_C}{2} - \vec{H}_C \cdot \vec{H}_S. \quad (2.29)$$

Para visualizar o espaço recíproco híbrido, vamos chamar os vetores de difração de ambas as redes de

$$\vec{H}_S^{S,L} = h_S \vec{a}^{*S,L} + k_S \vec{b}^{*S,L} + \ell_S \vec{c}^{*S,L} \quad \text{e} \quad (2.30)$$

$$\vec{H}_C^{L,S} = (h_p - h_S) \vec{a}^{*L,S} + (k_p - k_S) \vec{b}^{*L,S} + (\ell_p - \ell_S) \vec{c}^{*L,S} \quad (2.31)$$

onde, os sobrescritos S e L significam substrato e camada, respectivamente, e os subscritos S e C significam secundário e acoplamento.

Consideremos agora o sistema de coordenadas  $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ , onde  $\hat{z} = \vec{H}_p / H_p = [0, 0, 1]$ ,  $\hat{x} = [1, 1, 0] / \sqrt{2}$  e  $\hat{y} = [-1, 1, 0] / \sqrt{2}$ . Podemos escrever o vetor de onda incidente da seguinte forma

$$\vec{K}_0 = -\lambda^{-1} (\cos \omega \cos \phi \hat{x} + \cos \omega \sin \phi \hat{y} + \sin \omega \hat{z}) \quad (2.32)$$

que satisfaz as condições de Bragg quando  $\omega = \omega_s$  e  $\phi = \phi_s$ , onde  $\omega_s$  é o ângulo de Bragg da reflexão primária do substrato e  $\phi_s$  é a posição na RS do pico secundário do substrato, que pode ser calculado usando a equação 2.25. Para encontrar as reflexões híbridas temos que encontrar as posições exatas do seu ângulo de incidência  $\omega = \omega_s + \Delta\omega$  e azimutal  $\phi = \phi_s + \Delta\phi$ , para as quais o seu vetor de difração primário é  $\vec{H}'_p = \vec{H}_S^{S,L} + \vec{H}_C^{L,S}$ . Agora escrevendo<sup>[88]</sup>

$$\vec{K}_0 \cong \vec{K}_{0S} + \frac{\partial \vec{K}_0}{\partial \omega} \Delta \omega + \frac{\partial \vec{K}_0}{\partial \phi} \Delta \phi = \vec{K}_{0S} + \vec{K}_\omega \Delta \omega + \vec{K}_\phi \Delta \phi \quad (2.33)$$

e usando as equações (2.28) e (2.29) podemos construir o sistema de equações lineares<sup>[89, 90]</sup>

$$\begin{bmatrix} K_\omega \cdot H_S^{S,L} & K_\phi \cdot H_S^{S,L} \\ K_\omega \cdot H_C^{L,S} & K_\phi \cdot H_C^{L,S} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \omega \\ \Delta \phi \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} (H_S^{S,L} / 2 + K_o) \cdot H_S^{S,L} \\ (H_C^{L,S} / 2 + H_S^{S,L} + K_o) \cdot H_C^{L,S} \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

Novamente, os sobrescritos S e L significam substrato e camada, respectivamente, e os subscritos S e C significam secundário e acoplamento. Resolvendo esse sistema de equações é possível determinar as posições em  $\omega$  e em  $\phi$  das reflexões híbridas (HR).

### 2.5 Tensão, relaxação e composição de camadas epitaxiais

Para aplicações em micro ou optoeletrônica, camadas semicondutoras são geralmente crescidas na direção [001] sobre substratos cúbicos. Apesar dos parâmetros de rede da camada  $a_L$  e do substrato  $a_S$  poderem coincidir nas temperaturas de crescimento, eles se tornam diferentes quando a temperatura é diminuída. O descasamento resultante dos parâmetros de rede entre ambas as redes cúbicas é

$$\left( \frac{\Delta a}{a} \right)_\infty = \delta_{L\infty} = \frac{a_{L\infty} - a_S}{a_S} \quad (2.35)$$

e depende da composição química da camada.  $a_{L\infty}$  é o parâmetro de rede da camada relaxada. Se a espessura do substrato é muito maior que a espessura da camada, o descasamento das redes induz uma tensão somente na rede da camada. Sobre condições de

## Capítulo 2. Teoria

---

tensão biaxial, ou seja, para epitaxia sobre a direção [001], por exemplo, as componentes da tensão diferentes de zero são

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{L\parallel} - a_{L\infty}}{a_{L\infty}}, \quad \varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\perp} = \frac{a_{L\perp} - a_{L\infty}}{a_{L\infty}} \quad (2.36)$$

onde  $\varepsilon_{\parallel}$  e  $\varepsilon_{\perp}$  são as componentes paralela e perpendicular à superfície da amostra e  $a_{L\parallel}$  e  $a_{L\perp}$  são os parâmetros de rede da camada tensionada. A conexão entre  $\varepsilon_{\parallel}$  e  $\varepsilon_{\perp}$  é dada por

$$\varepsilon_{\perp} = -2 \frac{c_{12}}{c_{11}} \varepsilon_{\parallel} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \varepsilon_{\parallel} \quad (2.37)$$

onde  $c_{12}$  e  $c_{11}$  são constantes elásticas e  $\nu$  é a razão de Poisson.

Em vez de usar as componentes da tensão é conveniente expressar a distorção na rede através do descasamento da camada com relação ao substrato nas direções paralela e perpendicular à superfície da amostra

$$\delta_{L\parallel} = \frac{a_{L\parallel} - a_S}{a_S} \quad \text{e} \quad \delta_{L\perp} = \frac{a_{L\perp} - a_S}{a_S}. \quad (2.38)$$

Quando uma camada é crescida sobre um substrato, o parâmetro de rede paralelo tende a se ajustar ao do substrato, mas tenderá a relaxar na medida em que for se afastando do substrato. O grau de relaxação  $R$  é definido em termos dos parâmetros de rede paralelo da camada com relação ao do substrato e é dado por<sup>[91]</sup>

$$R = \frac{a_{L\parallel} - a_S}{a_{L\infty} - a_S} \quad (2.39)$$

sendo  $R = 0$  se  $\delta_{L\parallel} = 0$  e  $R = 1$  se  $a_{\parallel} = a_{L\infty}$ .

A composição da região de emissão de luz é o fator principal que determina o comprimento de onda no qual os dispositivos optoeletrônicos emitem. Contudo, campos piezelétricos afetam a emissão e, como tensões podem alterar os campos piezelétricos

## Capítulo 2. Teoria

---

através da região de emissão de luz, então as tensões também afetam a emissão. Os parâmetros de rede das camadas são afetados pela tensão e pela composição portanto, cada efeito deve ser quantificado separadamente.

Se o material não está tensionado, então a composição é o único fator que pode afetar os parâmetros de rede e somente um parâmetro de rede precisa ser medido. O parâmetro de rede  $c$  do  $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{P}$ , por exemplo, é dado pela lei de Vegard

$$c_{\infty}^{\text{GaInP}} = c_{\infty}^{\text{GaP}} x + c_{\infty}^{\text{InP}} (1 - x). \quad (2.40)$$

Quando a camada está totalmente tensionada, uma correção é aplicada a equação (2.40) e a composição é dada por<sup>[92]</sup>

$$x = \frac{(1 - \nu) (a_{L\perp}^{\text{InGaP}} - a_{L\infty}^{\text{InP}})}{(1 + \nu) (a_{L\infty}^{\text{GaP}} - a_{L\infty}^{\text{InP}})}. \quad (2.41)$$

---

## **3. Experimental**

---

Neste capítulo são apresentados os detalhes das amostras semicondutoras: epitaxiais e implantadas, e dos equipamentos utilizados nas medidas de: difração múltipla de raios-X realizadas na estação XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS); nas medidas de difração de raios-X com 2-feixes (curvas de *rocking* e RSM), que foram realizadas tanto no LNLS quanto no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM), do IFGW da UNICAMP. Também, é importante citar que as medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas pelo Dr. Shay Reboh no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

## ***Capítulo 3. Experimental***

---

### **3.1 Estruturas epitaxiais**

Para o crescimento das amostras epitaxiais foi empregado o sistema CBE (do inglês *chemical beam epitaxy*), modelo Riber 32, do Laboratório de Pesquisas em Dispositivos (LPD), do Departamento de Física Aplicada (DFA) do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da UNICAMP. Durante o crescimento, o substrato é mantido numa câmara de alto vácuo onde são injetados os precursores, hidretos como fonte de átomos do grupo V e vapores de organometálicos como fonte do grupo III. A temperatura da superfície é controlada com a ajuda de um pirômetro infravermelho calibrado pelo ponto de fusão do InSb. Os precursores do grupo V são  $\text{AsH}_3$  e  $\text{PH}_3$ . Esses hidretos são decompostos termicamente em  $\text{As}_2$  e  $\text{P}_2$  logo antes de serem injetados na câmara de crescimento. As fontes do grupo III (In e Ga) são trimetilíndio (TMI) e trietilgálio (TEG), ambos arrastados para a câmara por  $\text{H}_2$  ultrapuro.

O emprego de um feixe molecular de organometálicos introduz maior complexidade nas reações químicas superficiais no crescimento por CBE quando comparado com o método de Epitaxia por feixe molecular (MBE). Isto ocorre porque é preciso que as moléculas de organometálicos sejam quebradas para haver a liberação dos átomos do grupo III, e conseqüentemente, crescimento epitaxial. Como ocorre na Deposição Química de Vapores Organometálicos (MOCVD), a própria superfície do cristal catalisa a quebra por pirólise das moléculas de organometálicos. Isso introduz vantagens e desvantagens à técnica. Por um lado, pode haver a presença residual de carbono ou hidrogênio proveniente das moléculas organometálicas. Por outro, possibilita o crescimento seletivo<sup>[93, 94]</sup>, ou seja, que ocorre apenas em áreas pré-determinadas, através do recobrimento prévio da superfície por uma máscara, geralmente de material dielétrico. O material da máscara não catalisa a quebra das moléculas de organometálicos nas áreas recobertas evitando, portanto, a deposição de filme sobre as mesmas. No sistema MBE este tipo de crescimento seletivo normalmente não ocorre.

Apesar do aumento da complexidade química devido a utilização de precursores não elementares, assume-se geralmente que a evolução do crescimento epitaxial por CBE é

## ***Capítulo 3. Experimental***

---

controlada pelos mesmos processos físicos considerados na técnica MBE, ou seja, deposição, difusão e dessorção, principalmente dos átomos do grupo III e, às vezes, também do grupo V. Para tanto, certas hipóteses devem ser verificadas experimentalmente. Em primeiro lugar, a quebra dos organometálicos deve ser rápida para que outros mecanismos químicos sobre a superfície possam ser desprezados. Tal suposição é normalmente satisfeita nas faixas de temperatura usualmente utilizadas de 450 – 530 °C para o InP e 500 – 600 °C para o GaAs.

Foram analisadas nessa tese várias amostras com alguns parâmetros de crescimento diferentes para a camada de GaInP e para a deposição dos pontos quânticos (QD) de InP. Entretanto, todos os substratos de GaAs foram desoxidados a 600°C sob atmosfera de As<sub>2</sub> e, após a desoxidação, foi crescida uma camada *buffer* de GaAs de 300 nm a 550°C e taxa de 0,72µm/h. Essa camada *buffer* serve para reduzir possíveis impurezas que resistem ao tratamento de desoxidação. Além disso, pode reduzir consideravelmente as irregularidades topográficas produzidas durante a desoxidação que pode levar a formação de depressões com até 20 nm de profundidade<sup>[95, 96]</sup>. A camada subsequente de InGaP foi crescida à taxa de 0.97 µm/h e temperatura de 550 °C.

Podemos dividir as amostras epitaxiais em dois conjuntos. O primeiro é composto por um total de sete amostras, sendo que cinco consistem de uma camada ternária de GaInP crescida sobre GaAs(001) e sobre essa foram depositadas quatro monocamadas (ML) de pontos quânticos de InP a uma taxa de 0,2 ML/s a 540 °C, e as outras duas amostras não possuem os QD de InP. A diferença entre cada amostra está na espessura da camada ternária. A espessura nominal de cada amostra encontra-se na Tabela 3.1, onde se pode ver, também, quais amostras não possuem QD.

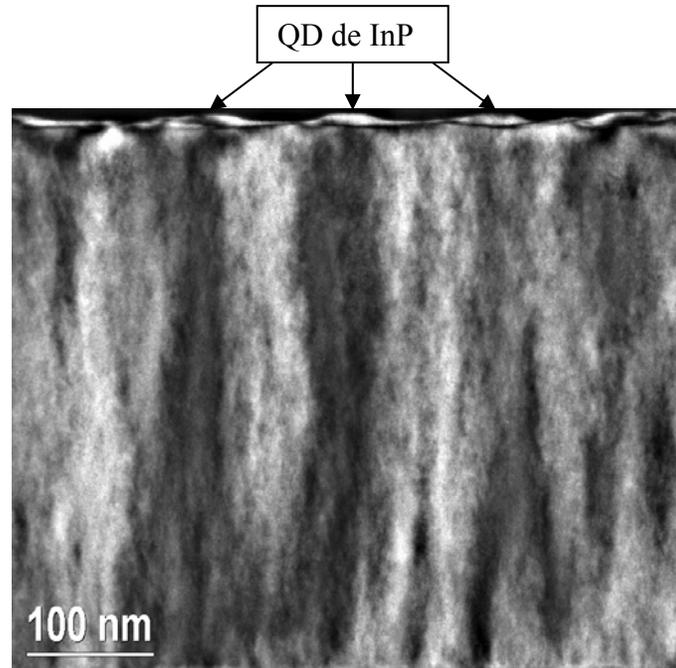
## Capítulo 3. Experimental

---

**Tabela 3.1:** Identificação das amostras com suas respectivas espessuras nominais.

<i>Amostras</i>	<i>Espessura do GaInP (nm)</i>	<i>Presença de QD</i>
#A1	25	Sim
#A2	50	Sim
#A3	250	Sim
#A4	400	Sim
#A5	400	Não
#A6	800	Sim
#A7	800	Não

A camada de GaInP dessas amostras possui uma modulação de composição que implica em regiões com ligeira diferença composicional do Ga em relação à composição média da liga. Essa flutuação na composição pode modificar as propriedades ópticas e elétricas das heteroestruturas semicondutoras bem como a topografia superficial do filme. Estruturalmente, a modulação de composição leva, em princípio, ao surgimento de um campo de tensão periódico ao longo do filme. Em particular, a Figura 3.1 mostra uma imagem de campo-escuro TEM no modo dois-feixes com  $g = (2\bar{2}0)$  da seção transversal  $[110]$  da amostra #A4. Esta imagem apresenta um padrão modulado de contraste claro e escuro bem definido ao longo da direção  $[1\bar{1}0]$ .



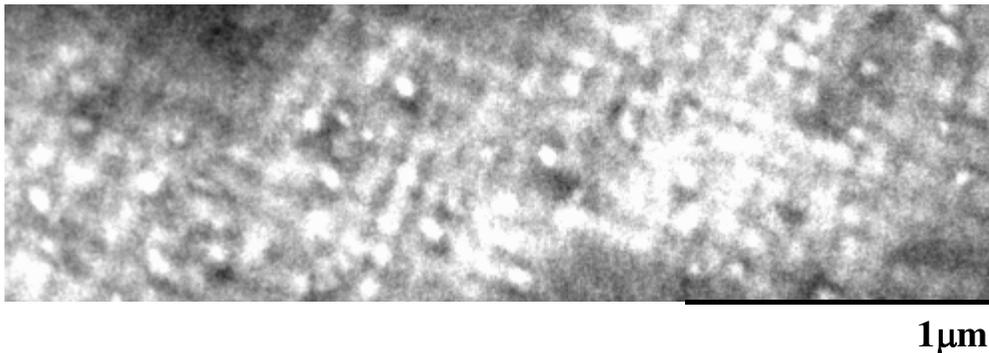
**Figura 3.1:** Imagem de TEM da seção transversal  $[110]$  da amostra #A4. As imagens foram feitas usando o feixe difratado na direção  $[\bar{2}\bar{2}0]$ , na condição de dois-feixes campo-escuro. Nessa imagem nota-se um padrão modulado de contraste claro e escuro, onde há uma correlação visível entre o posicionamento das ilhas de InP sobre a superfície de InGaP e as regiões escuras dentro da camada<sup>[14, 15]</sup>.

A presença desse contraste se deve ao fenômeno de modulação de composição dentro da camada de GaInP. Em outras palavras, a variação na composição provoca a deformação coerente no parâmetro de rede local, provocando diferenças de contraste nas medidas de campo-escuro com  $g = (\bar{2}\bar{2}0)$ . Também pode ser visto nessa figura que as ilhas de InP no topo estão posicionadas sobre as regiões escuras dentro da camada de InGaP. Isso indica que as variações no campo de tensão provocam a formação de sítios preferenciais para a nucleação das ilhas de InP. As regiões com contraste escuro são mais ricas em In em relação à composição média do GaInP, o topo dessas regiões apresenta um descasamento entre o InP e o GaInP localmente menor, tornando-se pontos da superfície mais estáveis do ponto de vista energético. Isso promove o acúmulo de InP nestas posições durante a deposição do mesmo, levando à nucleação das ilhas de InP preferencialmente sobre as regiões mais escuras da Figura 3.1.

## Capítulo 3. Experimental

---

Alguns trabalhos em ligas III-V mostram que a modulação de composição se dá nas direções [100] e [010], formando uma rede bidimensional da ordem de 100 nm de período<sup>[97 - 99]</sup>. Contudo, outros trabalhos indicam que a modulação ocorre nas direções cristalinas [110] e  $[\bar{1}10]$ <sup>[100 - 102]</sup>. Em termos das imagens na seção transversal, não é possível determinar com certeza qual é a orientação espacial da modulação de composição, uma vez que as imagens mostram apenas um corte da modulação existente. Então, a fim de se determinar este aspecto da modulação de composição, Bortoleto, em sua tese, realizou uma medida de TEM vista de cima (modo *plan-view*) [001] de uma camada de GaInP sem ilhas de InP crescida nas mesmas condições (amostra #A5)<sup>[14, 15]</sup>. A imagem é mostrada na Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Imagem TEM em *plan-view* [001] da camada de InGaP da amostra #A5.<sup>[14, 15]</sup>

Vê-se que há um padrão bidimensional de regiões claras, aproximadamente na forma de uma rede quadrada. Além disso, a modulação de contraste é alinhada nas direções cristalográficas [100] e [010] e exibe um período em torno de 100 nm. Desse modo, a modulação de composição dentro do GaInP deve criar um campo de tensão bidimensional na superfície da camada. Medidas de microscopia de força atômica (AFM) determinaram que a distância lateral média entre as ilhas de InP fica em torno de 100 nm e, concordando com os resultados de TEM, a orientação da rede quadrada de ilhas de InP se dá ao longo das direções cristalinas [100] e [010]. Além disso, determinou-se também que, a altura das ilhas 3D é de  $\sim 5$  nm e seu raio de  $\sim 35$  nm<sup>[14, 15]</sup>.

O segundo conjunto de amostras epitaxiais é composto por três amostras, onde a camada de GaInP de cada uma foi crescida nas mesmas condições da amostra #A5. A

## Capítulo 3. Experimental

---

diferença está no tempo de deposição dos QD de InP em cada amostra. Outra característica dessas amostras é a presença de uma camada de GaInP cobrindo os QD. A espessura dessa camada é de  $\sim 80$  nm e a sua composição é igual a da camada de GaInP de 400 nm. A Tabela 3.2 mostra a identificação e o tempo de deposição dos QD. Medidas de difração de elétrons de alta energia (RHEED) mostraram que a transição de camada molhante (2D), que se forma antes da formação dos QD, para os QD (3D) ocorre com um tempo de deposição de aproximadamente seis segundos.

**Tabela 3.2:** Identificação do segundo conjunto de amostras com o tempo de deposição dos QD de cada uma.

<i>Amostras</i>	<i>Tempo de deposição dos QD</i>
#B1	08 s
#B2	10 s
#B3	12 s

### 3.2 Si implantado com íons Fe<sup>+</sup>

As pastilhas (wafers) de Silício (001) utilizadas foram crescidas pelo método Czochralski (tipo-*n* com espessura de 500  $\mu\text{m}$ ) com dimensões típicas de 2,5  $\text{cm}^2$  de área. Todos os *wafers* passaram pelo processo padrão de limpeza em microeletrônica, denominado processo RCA<sup>[103]</sup>.

As amostras de Si implantadas também serão divididas em dois conjuntos. No primeiro conjunto, os *wafers* de Si foram submetidos ao processo de oxidação a seco, e ficaram expostos em ambiente de O<sub>2</sub> por aproximadamente 18 minutos a uma temperatura de 1000 °C, para a formação de uma camada de SiO<sub>2</sub> sobre a superfície do Si. Após isso, elas permaneceram durante 7 minutos sob fluxo de N<sub>2</sub> com a finalidade de cessar a reação.

A interface SiO<sub>2</sub>/Si é utilizada, pois ela pode abaixar a barreira de nucleação para a fase metálica  $\beta\text{-FeSi}_2$ <sup>[104]</sup>, devido a rugosidade e outros defeitos de interface que atuam

### ***Capítulo 3. Experimental***

---

como centros de nucleação. Além disso, filmes de SiO<sub>2</sub> atuam como revestimento protetor contra contaminação e difusão de impurezas, permitindo assim sínteses de alta qualidade.

As implantações foram realizadas no acelerador de 500 kV em ambiente de temperatura criogênica ~ 90 K em alto vácuo ( $\leq 10^{-6}$  Torr), e na direção cristalina [001] do substrato de Si, com um ângulo de 7° em relação a normal à superfície da amostra, para evitar efeitos de canalização. Estes procedimentos garantem que o processo de amorfização seja altamente eficiente. Os íons foram implantados em duas etapas com diferentes energias e doses iônicas: a primeira implantação foi realizada a 70 keV com uma fluência de  $5 \times 10^{15}$  Fe<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> e a segunda implantação a 40 keV com uma fluência de  $3 \times 10^{15}$  Fe<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, a fim de produzir uma larga distribuição de íons próxima à interface SiO<sub>2</sub>/Si. O pico de concentração de íons de Fe<sup>+</sup> se dá a 50 nm de profundidade, sendo que a espessura da camada amorfa é de ~ 115nm.

Após o processo de implantação com íons Fe<sup>+</sup>, algumas amostras foram submetidas ao processo IBIEC, onde a recristalização foi induzida por irradiação de alta energia com feixe de Si<sup>+</sup> a 600 keV. Com essa energia, os íons Si<sup>+</sup> se acumulam a uma profundidade média de ~ 760 nm, com uma dispersão de ~ 150 nm. Estes valores asseguram que a irradiação ultrapasse a camada amorfa pré-existente, portanto não permitindo a implantação de íons Si<sup>+</sup> na interface (cristalino/amorfo). As irradiações foram realizadas no acelerador Tandetron de 3 MV com fluência de irradiação de  $6 \times 10^{16}$  Si<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> e com a temperatura do substrato mantida constante em 350 °C.

Depois do processo IBIEC, foi realizado, em uma das amostras, um tratamento térmico a 900 °C por uma hora em atmosfera gasosa (95 % N<sub>2</sub> - 5 % H<sub>2</sub>), com o intuito de assegurar uma completa transição de fase e finalização da formação das nanopartículas da fase metálica β-FeSi<sub>2</sub>. As amostras analisadas e os processos envolvidos na sua preparação estão resumidos na Tabela 3.3 abaixo.

## Capítulo 3. Experimental

**Tabela 3.3:** Amostras analisadas e processos envolvidos na preparação das amostras.

<i>Amostra</i>	<i>Processos utilizados na preparação</i>
Si-puro	Si não implantado
#C1	Si como implantado
#C2	Si implantado e com IBIEC
#C3	Si implantado, com IBIEC e com tratamento térmico a 900 °C/1h

No segundo conjunto de amostras não há a camada de SiO<sub>2</sub> sobre o Si e, apenas uma etapa de implantação de Fe<sup>+</sup> foi realizada a uma energia de 40 keV com uma fluência de 5x10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>. A direção de implantação também foi a [001] com um ângulo de 7° em relação a normal à superfície da amostra, mas nesse caso a implantação foi à temperatura ambiente. O pico de concentração de íons de Fe<sup>+</sup> se dá a 43 nm de profundidade, sendo que a espessura da camada amorfa é de ~ 90nm.

Como no primeiro conjunto, algumas amostras foram submetidas ao processo IBIEC, sendo que a recristalização também foi induzida por irradiação de alta energia com feixe de Si<sup>+</sup> a 600 keV e com fluência de 6x10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>. Da mesma forma, a temperatura do substrato foi mantida constante em 350 °C durante esse processo.

O tratamento térmico realizado em uma das amostras com IBIEC foi feito à 900 °C por uma hora em atmosfera gasosa (95 % N<sub>2</sub> - 5 % H<sub>2</sub>). As amostras analisadas e os processos envolvidos na sua preparação estão resumidos na Tabela 3.4.

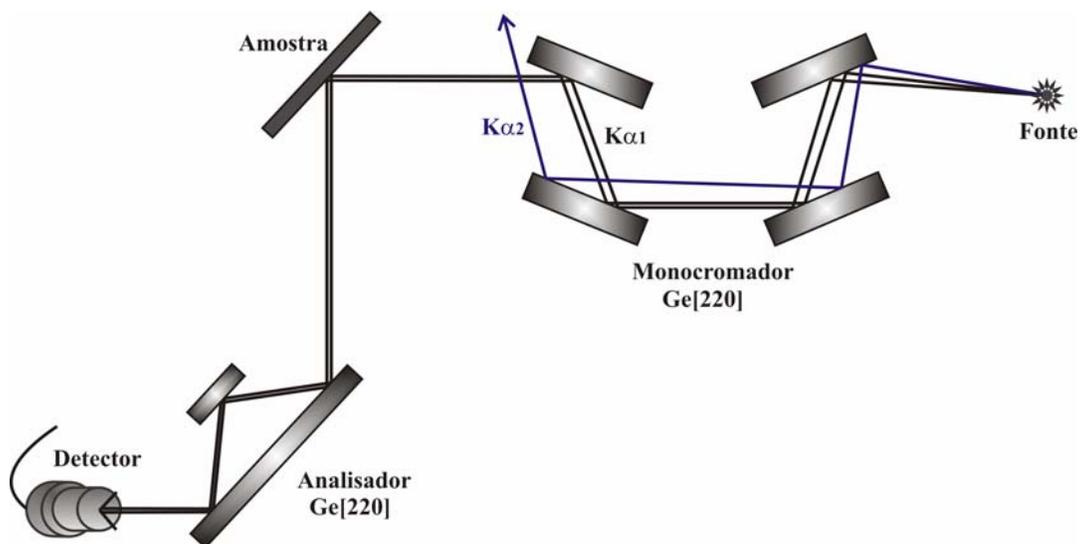
**Tabela 3.4:** Amostras analisadas e processos envolvidos na preparação das amostras.

<i>Amostra</i>	<i>Processos utilizados na preparação</i>
Si-puro	Si não implantado
#D1	Si como implantado
#D2	Si implantado e com IBIEC
#D3	Si implantado, com IBIEC e com tratamento térmico a 900 °C/1h

### 3.3 Equipamentos utilizados e geometrias experimentais

#### 3.3.1 Curvas de *rocking* e mapeamento do espaço recíproco

As medidas de curva de *rocking* (RC) ou ainda varredura  $\omega$  e mapeamento do espaço recíproco (RSM) foram realizadas em um difratômetro X'Pert MRD, fabricado pela Philips, instalado no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM), Departamento de Física Aplicada do IFGW, UNICAMP. Esse equipamento possui um monocromador para feixe incidente, com quatro cristais de Ge[220] e um duplo cristal analisador, também de Ge[220], posicionado na entrada do detector. A função principal do monocromador é eliminar a radiação  $K\alpha_2$ , tornando o feixe de raios-X altamente monocromático. Ele também diminui a divergência do feixe de raios-X, o que acarreta num aumento na resolução do equipamento. O cristal analisador funciona como uma fenda bem fina, o que aumentará mais ainda a resolução das medidas. Um esquema da geometria desse difratômetro equipado com o monocromador e com o analisador é mostrado na Figura 3.3. Para as medidas de RSM, foi utilizada a configuração mostrada nessa figura e para as medidas de curva de *rocking* (RC), o cristal analisador é retirado do caminho do feixe difratado.

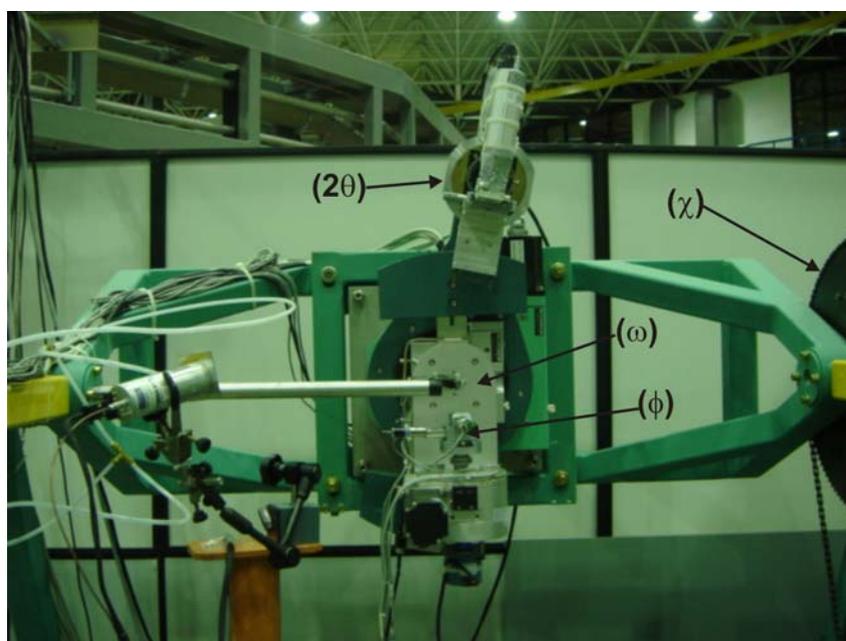


**Figura 3.3:** Esquema da geometria do difratômetro X'Pert MRD utilizado nas medidas de RSM.

## Capítulo 3. Experimental

### 3.3.2 Difração múltipla de raios-X

As experiências com a difração múltipla de raios-X (XRMD) foram realizadas na estação XRD1, que opera na faixa de 4 – 12 keV, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP, onde está instalado um difratômetro Huber 3-eixos ( $\omega$ ,  $\phi$  e  $2\theta$ ) que está fixo a uma mesa, e possibilita fazer a rotação entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$  no eixo  $\chi$ , em torno da direção do feixe incidente. Portanto, medidas com diferentes polarizações do feixe incidente são realizadas, quando é necessário<sup>[105]</sup>. Esse difratômetro permite obter varreduras Renninger de alta resolução com passos de  $0,0005^\circ$  e  $0,0005^\circ$  em  $\omega$  e  $\phi$ . Ele permite o estudo de cristais por difração de raios-X com técnicas convencionais de curvas de rocking ( $\omega$ ) e varreduras  $\omega/2\theta$ , em alta resolução, e com as não convencionais varreduras Renninger e mapeamento  $\omega/\phi$ , onde, os elementos giratórios ( $\omega$ ,  $\phi$  e  $2\theta$ ) possuem alta resolução. A Figura 3.4 mostra uma foto do difratômetro Huber instalado na estação XRD1 do LNLS.



**Figura 3.4:** Goniômetro utilizado nos experimentos de XRDM, da estação XRD1 do LNLS.

## ***Capítulo 3. Experimental***

---

### **3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão**

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), realizadas nas amostras implantadas, foram feitas com um microscópio JEOL-2010 operando a 200 kV do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. As amostras para medidas nas direções [110] e *plan-view*, foram preparadas via polimento mecânico e desbaste iônico de  $\text{Ar}^+$ . Além disso, padrões de difração de elétrons foram utilizados para a identificação das nanopartículas presentes nas amostras.

### **3.3.4 Micro-Raman e difração de raios-X com incidência rasante**

Dois técnicas foram utilizadas com o intuito de identificação da fase das nanopartículas presentes nas amostras semicondutoras implantadas. Uma delas foi a espectroscopia de espalhamento micro-Raman ( $\mu\text{RSS}$ ), que foram realizadas usando um sistema Raman JY-T64000 com um laser de  $\text{Ar}^+$ . Os espectros foram obtidos na configuração de polarização  $001(100,100)00\bar{1}$  (configuração de retro-espalhamento). A potência média sobre a superfície da amostra foi de 5 mW e um tamanho de feixe sobre a amostra de  $\sim 3\mu\text{m}$  de diâmetro.

A outra técnica utilizada na identificação das nanopartículas foi a difração de raios-X com incidência rasante (GIXRD), onde foi usado um ângulo de incidência de  $2^\circ$ . O equipamento utilizado foi um difratômetro X'Pert MRD da Philips operando a 40 kV e 50mA, do LPCM, DFA, IFGW, UNICAMP. A geometria para as medidas de GIXRD utiliza um cristal monocromador plano de grafite para feixe difratado e um colimador de placas paralelas com ângulo de aceitação de  $0,27^\circ$ .

## **4. Resultados e Discussões**

---

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos através de curvas de *rocking* (reflexões simétricas e assimétricas), mapeamentos do espaço recíproco e difração múltipla de raios-X (varreduras Renninger e mapeamentos  $\omega:\phi$ ), com as respectivas simulações e ajustes de picos. Além disso, medidas de difração de raios-X com incidência rasante, micro-Raman e microscopia eletrônica de transmissão que foram realizadas em algumas amostras, também serão apresentadas. Em primeiro lugar serão apresentados os resultados e discussões das experiências com estruturas epitaxiais e depois os resultados e discussões das amostras semicondutoras implantadas.

## ***Capítulo 4. Resultados e Discussões***

---

### **4.1 Estruturas semicondutoras epitaxiais**

#### **4.1.1 Curvas de *rocking* com reflexão simétrica**

Inicialmente serão mostrados os resultados obtidos através das medidas e simulações das curvas de *rocking* (RC) para a reflexão simétrica (002) nas amostras epitaxiais do conjunto 1 (Tabela 3.1). Essas medidas foram realizadas com o cristal analisador (altíssima resolução) antes do detector e sem o analisador. Apesar da geometria com o analisador aumentar a resolução da medida, o resultado efetivo obtido com as duas geometrias foi o mesmo. Como a intensidade das medidas sem o analisador é maior, serão apresentadas aqui apenas as medidas realizadas sem ele. As RC's medidas para as amostras #A1, #A2 e #A3 aparecem na Figura 4.1, enquanto que, as medidas para as amostras #A4, #A5, #A6 e #A7, na figura 4.2. Nessas figuras também são mostradas as curvas calculadas usando o programa que utiliza as equações desenvolvidas por Takagi e Taupin<sup>[106 - 108]</sup> e que são baseadas na teoria dinâmica da difração de raios-X. Como mostrado na seção experimental, as amostras possuem variação de composição periódica lateral nas direções [100] e [010] e, por esse motivo, foram feitas duas curvas de *rocking* para cada amostra nas posições azimutais  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 45^\circ$ , com o objetivo de se detectar alguma diferença nas curvas devido a variação de composição nas direções [100] e [110], pois essas direções devem apresentar diferentes variações. Como se vê nas Figuras 4.1 e 4.2, não há diferença entre as medidas realizadas em  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 45^\circ$ , isto na realidade é esperado já que a reflexão (002) só pode fornecer informações na direção [001]. As reflexões que podem fornecer informações paralelas à superfície da amostra são as reflexões assimétricas, que serão abordadas mais adiante. De qualquer forma, podemos ver dos resultados das reflexões simétricas, que não há variação de composição na direção perpendicular à superfície da amostra e, portanto, a variação de composição é apenas lateral, como já mostrado por medidas de TEM. Além da diferença de espessura das camadas das amostras, também pode ser observado da posição dos picos das camadas, que há uma diferença de composição e, conseqüentemente, uma diferença nos parâmetros de rede das mesmas.

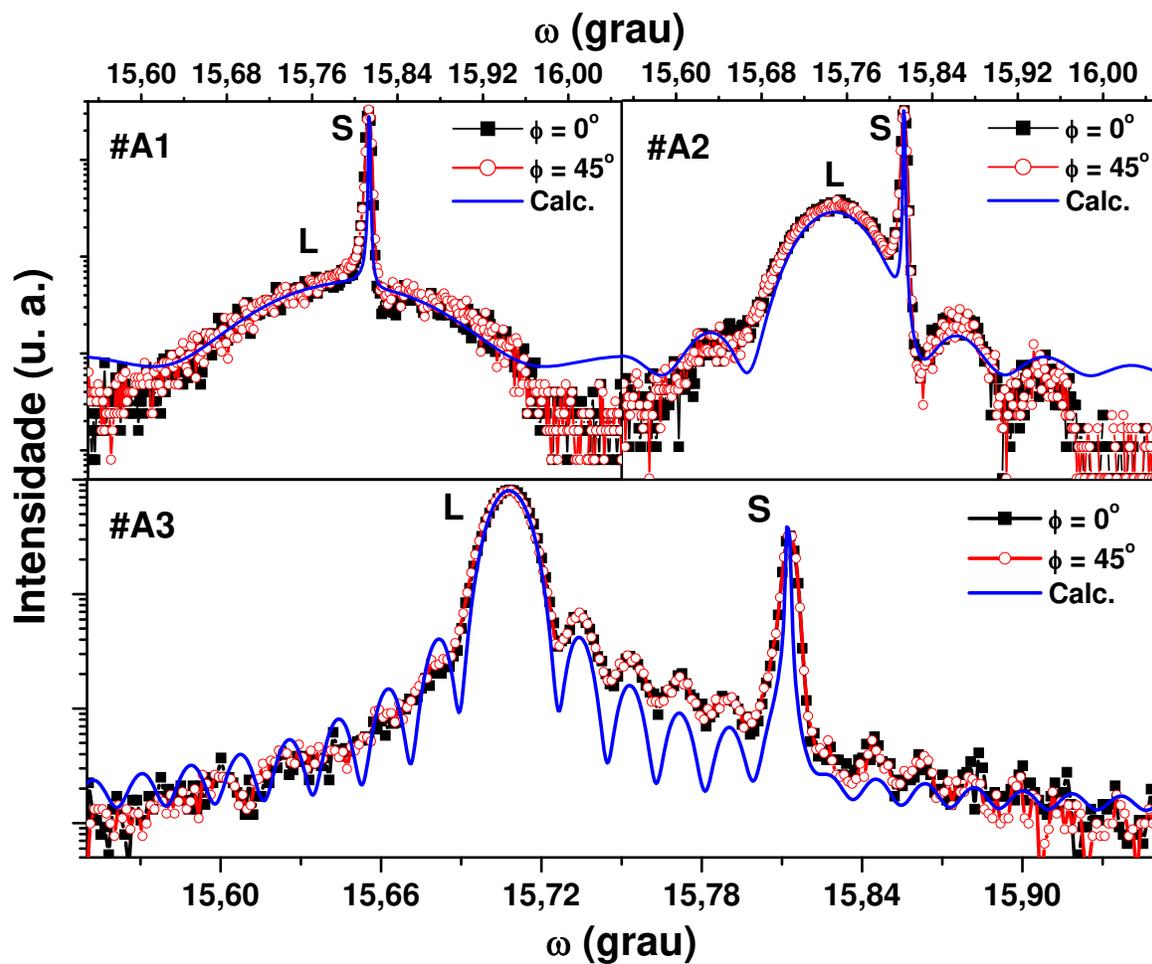
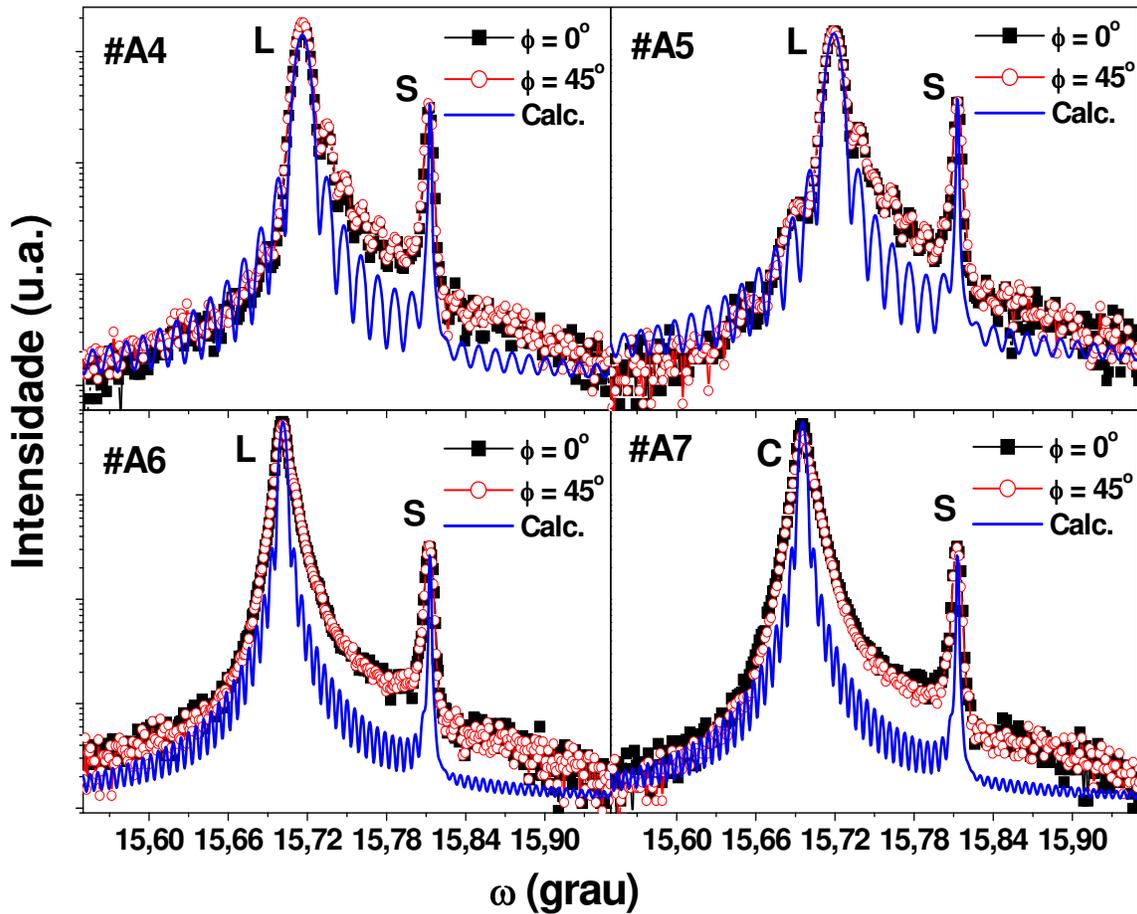


Figura 4.1: Curvas de *rocking* (002) medidas e calculadas das amostras #A1, #A2 e #A3 em diferentes posições azimutais  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 45^\circ$ .

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

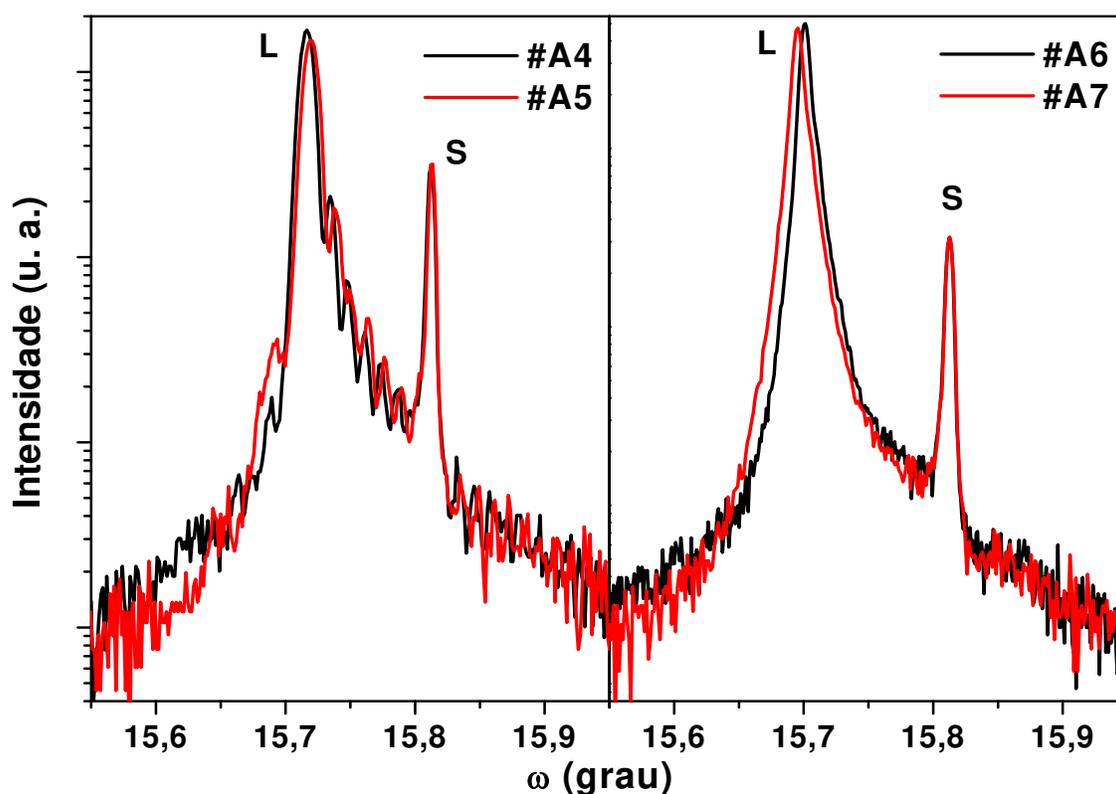


**Figura 4.2:** Curvas de *rocking* (002) medidas e calculadas das amostras #A4, #A5, #A6 e #A7 em diferentes posições azimutais  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 45^\circ$ .

Como vemos na Tabela 3.1, as camadas das amostras #A4 e #A6 deveriam ser iguais às camadas das amostras #A5 e #A7, respectivamente. Entretanto, pode ser visto na Figura 4.3 que elas não são completamente iguais e que deve haver uma diferença de composição e parâmetros de rede entre elas. Os valores das espessuras ( $T$ ), composição da camada de  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  e parâmetro de rede perpendicular ( $a_\perp$ ) das camadas, obtidos do cálculo das RC's, são mostrados na Tabela 4.1. Como sabemos, a espessura da camada é obtida através do período das franjas de interferência e, como as curvas de *rocking* das amostras #A6 e #A7 não apresentam essas franjas, as espessuras de suas camadas ternárias não puderam ser obtidas e, por isso, os seus respectivos valores mostrados na Tabela 4.1 são os nominais. O erro na espessura da amostra #A1 não pode ser calculado, pois, como a

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

espessura dessa amostra é muito pequena, a intensidade das franjas de interferência é muito baixa, e portanto, elas não são observadas na medida. Dos resultados dessa tabela vemos que não só as espessuras das camadas variam de amostra para amostra, mas também, a sua composição, cujas variações simuladas na quarta casa decimal (desvio calculado) podem ser detectadas.



**Figura 4.3:** Comparação das curvas de rocking (002) das amostras #A4 e #A5 e #A6 e #A7, mostrando que as camadas das amostras #A4 e #A5 e #A6 e #A7 não são totalmente iguais.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

**Tabela 4.1:** Espessuras (T), composição (x) e parâmetro de rede perpendicular ( $a_{\perp}$ ) das camadas das amostras do conjunto 1, obtidos do cálculo da RC.

<i>Amostras</i>	<i>T nominal do</i> $Ga_xIn_{1-x}P$ (nm)	<i>T medida do</i> $Ga_xIn_{1-x}P$ (nm)	<i>Composição</i> (x)	$a_{\perp}$ (Å)	<i>QD</i>
#A1(1817)	25	25	0,500(1)	5,659(1)	Sim
#A2(1819)	50	57(2)	0,4700(6)	5,6756(3)	Sim
#A3(1818)	250	250(5)	0,4280(5)	5,6899(2)	Sim
#A4(1879)	400	360(8)	0,4345(5)	5,6868(2)	Sim
#A5(1880)	400	360(9)	0,4370(5)	5,6859(2)	Não
#A6(1888)	800	800*	0,4220(5)	5,6922(2)	Sim
#A7(1889)	800	800*	0,4170(5)	5,6942(2)	Não

\*valores nominais

Como sabemos, há uma variação de composição periódica ao longo das direções [100] e [010]. Uma medida de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando um microscópio de transmissão realizada na amostra #A4 mostrou que a sua camada de GaInP possui uma variação de composição x entre 0,41 e 0,458<sup>[15]</sup>. O resultado obtido através da curva de *rocking* é exatamente a média desses valores, mostrando uma boa concordância com os resultados obtidos por TEM.

Mostraremos agora os resultados obtidos das curvas de *rocking* simétricas realizadas nas amostras do conjunto 2 (com QD recoberto). Essas medidas também foram realizadas em  $\phi = 0^{\circ}$  e  $\phi = 45^{\circ}$  e, como nas amostras do conjunto 1, não foram observadas diferenças entre elas. Para a obtenção de parâmetros estruturais como espessura e composição da camada de GaInP onde são depositados os pontos quânticos e da camada que os cobre, foram utilizadas as curvas de *rocking* obtidas com radiação síncrotron, pois essas apresentaram melhor resolução e maior intensidade do que as obtidas com um difratômetro convencional. As RC medidas e calculadas são mostradas na Figura 4.4, e pode-se observar as contribuições do pico do substrato (S), do pico da camada (L), as franjas de interferência da camada mais espessa (franjas mais finas) e as franjas de

## ***Capítulo 4. Resultados e Discussões***

---

interferência da camada que cobre os QD (franjas mais largas do lado direito do pico da camada). Chamaremos essa camada sobre os pontos quânticos de CL (do inglês cap layer). Pode-se ver, através da posição do pico da camada (L), que a composição da camada da amostra #B1 é diferente da composição da camada das outras amostras. Outra característica que pode ser observada quando se compara essas medidas, é que o aumento do tempo de deposição do QD, ou seja, o aumento do tamanho do QD, prejudica a formação das franjas de interferência da CL. Este efeito pode ser atribuído à formação de defeitos provocados pelos pontos quânticos na CL, já que o aumento no seu tamanho deve aumentar as deformações nessa camada.

Os valores das composições, espessuras e parâmetros de rede perpendiculares estão mostrados na Tabela 4.2. Como se pode ver, a espessura das camadas deveriam ser iguais, mas há uma pequena diferença entre elas, e como já falamos anteriormente, a composição e conseqüentemente o parâmetro de rede da amostra #B1 está diferente do parâmetro de rede das outras amostras. A composição da CL é igual à composição da camada sobre a qual os pontos quânticos foram depositados. O erro no valor da espessura da camada depositada sobre os pontos quânticos não pode ser calculado, porque não é possível obter o período das franjas de interferência originadas por essa camada.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

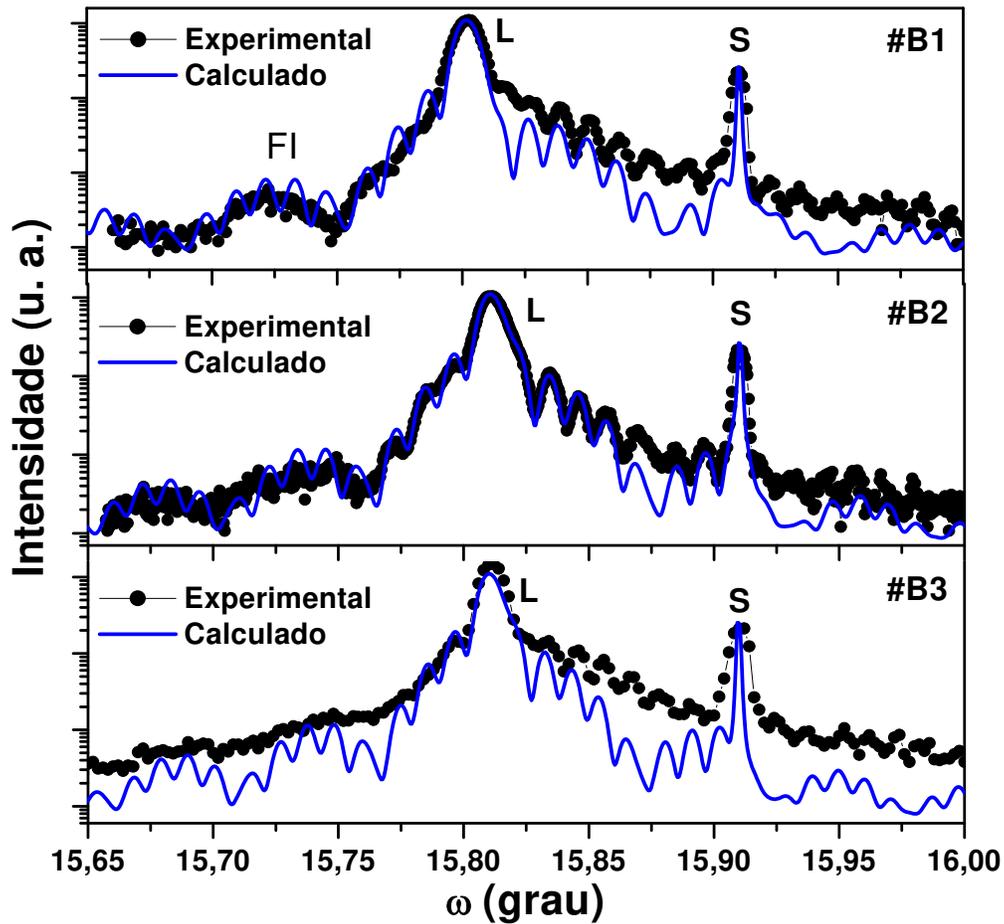


Figura 4.4: Curvas de *rocking* (002) medidas e calculadas das amostras #B1, #B2 e #B3.

Tabela 4.2: Espessuras ( $T$ ), composição ( $x$ ) e parâmetro de rede perpendicular ( $a_{\perp}$ ) das camadas das amostras do conjunto 2, obtidos do cálculo das RC's.

Amostras	$T_{nominal}$ do	$T_{medido}$ do	$T_{medido}$ da	Composição	$a_{\perp}$ (Å)
	$Ga_xIn_{1-x}P$ (nm)	$Ga_xIn_{1-x}P$ (nm)	CL (nm)		
#B1	400	358(7)	69	0,4270(4)	5,6909(1)
#B2	400	368(7)	80	0,4350(4)	5,6877(1)
#B3	400	390(9)	85	0,435(4)	5,6876(1)

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

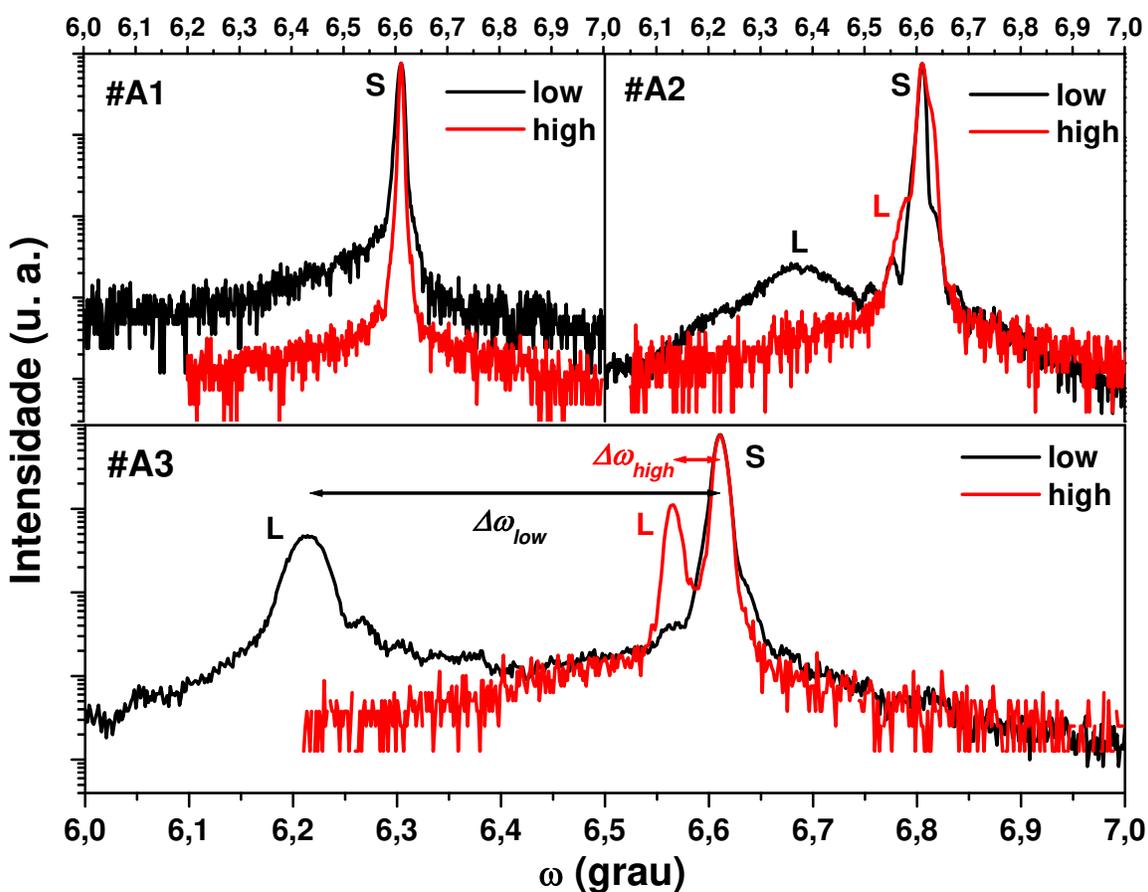
### 4.1.2 Curvas de *rocking* com reflexão assimétrica

Quando o problema sob análise não está limitado a uma única dimensão, como ocorre na determinação dos parâmetros de rede da 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. Este é o caso de camadas crescidas epitaxialmente, no qual os parâmetros de rede paralelos tendem a se ajustar aos parâmetros de rede do substrato causando uma deformação tetragonal. Uma das técnicas mais utilizada para o estudo de estruturas epitaxiais é a que faz uso de medidas de reflexões assimétricas em curvas de *rocking*, pois elas fornecem informações bidimensionais necessárias para a determinação do descasamento entre os parâmetros de rede da camada e do substrato em ambas as direções: perpendicular e paralela à superfície da amostra.

No estudo das estruturas epitaxiais foram escolhidas e medidas três reflexões assimétricas: (113), (224) e (404). A reflexão assimétrica (113) foi escolhida por possuir um ângulo de incidência bem rasante em torno de  $1,626^\circ$ , desde que a normal está na direção [001], mas na geometria *high* ela nem sempre foi capaz de separar os picos da camada e do substrato, impedindo o seu uso para o cálculo dos parâmetros de rede perpendicular e paralelo. Já a reflexão assimétrica (404) foi escolhida por ela ter um ângulo de incidência ( $\sim 5,423^\circ$ ) próximo daquele da reflexão (224) e pelo fato dela ser sensível apenas a um dos parâmetros de rede paralelo, e que para medi-la, é necessário girar a amostra de  $45^\circ$  em torno da normal à superfície. Devido a estas características, ela poderia fornecer informações diferentes das obtidas com as reflexões (113) e (224), já que as amostras possuem uma variação de composição na direção [100]. No entanto, essa reflexão assimétrica não pode ser medida na geometria *high*, pois ela ultrapassa o limite angular do difratômetro. Já a reflexão assimétrica (224) possui um ângulo de incidência relativamente baixo ( $\sim 6,61^\circ$ ) e foi capaz de separar os picos da camada e do substrato e de ser medida nas duas geometrias *low* e *high*. Por esse motivo só serão mostrados aqui os resultados obtidos através dessa reflexão. As Figuras 4.5 e 4.6 mostram as curvas de *rocking* da reflexão assimétrica (224) para todas as amostras do conjunto 1. Observando o gráfico da amostra

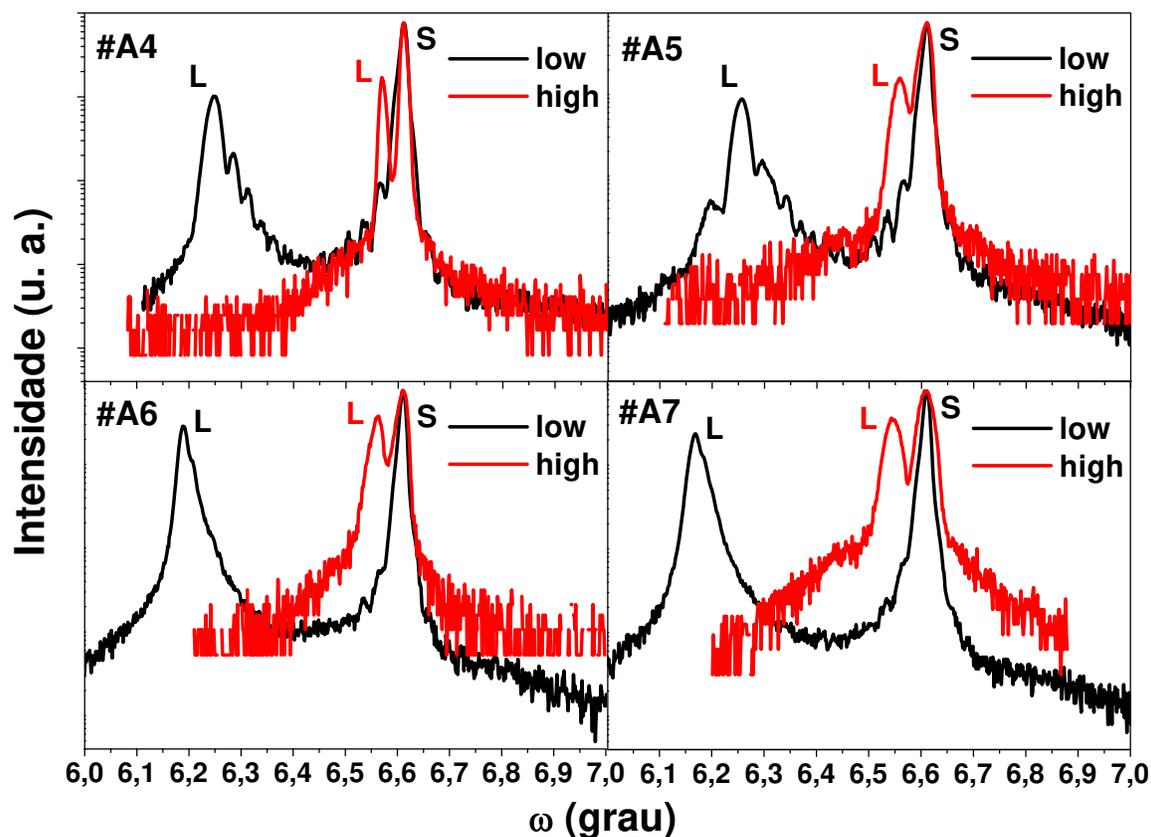
## Capítulo 4. Resultados e Discussões

#A1, vemos que o pico da camada não aparece e, por esse motivo, o seu parâmetro de rede paralelo não poderá ser obtido. Isto nos diz também que há um limite de aplicabilidade desta técnica para a determinação do parâmetro de rede paralelo, ou seja, se a camada for muito fina esta técnica não pode ser usada para este fim. No gráfico da amostra #A3, foi destacada as separações angulares  $\Delta\omega_{low}$  e  $\Delta\omega_{high}$  usadas para o cálculo dos parâmetros de rede perpendicular e paralelo. A intensidade e posição dos picos do substrato foram normalizadas para se obter uma melhor visualização.



**Figura 4.5:** Curvas de *rocking* assimétricas (224) das amostras #A1, #A2 e #A3 obtidas nas geometrias *low* e *high*.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões



**Figura 4.6:** Curvas de *rocking* assimétricas (224) das amostras #A4, #A5, #A6 e #A7, obtidas nas geometrias *low* e *high*.

Como já foi dito anteriormente, os parâmetros de rede perpendicular e paralelo podem ser obtidos medindo-se uma reflexão assimétrica nas geometrias *low* e *high*. Os parâmetros de rede das amostras do conjunto 1 obtidos das curvas de *rocking* e calculados através das equações 2.9, 2.10, 2.11 e 2.12, são mostrados na Tabela 4.3, assim como as tensões e o grau de relaxação (R) da camada de GaInP. Lembrando que não foi possível medir o pico da camada de GaInP da amostra #A1 e por esse motivo os valores do parâmetro de rede paralelo e das tensões não puderam ser obtidas. Podemos ver dos valores de R e considerando os erros, que a camada das amostras #A3, #A4 e #A6 está pseudomórfica e que a camada das outras amostras apresentam uma pequena relaxação. Com relação à amostra #A2, fica difícil fazer alguma análise dos resultados, pois os erros associados aos parâmetros de rede, tensões e principalmente à relaxação estão grandes. Isso

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

ocorre porque o pico da camada está convoluído com o pico do substrato (na RC da geometria *high*), o que torna o erro na determinação da posição angular deste pico muito alto.

**Tabela 4.3:** Parâmetros de rede e tensões perpendiculares e paralelos e grau de relaxação da camada de GaInP, obtidos através da RC assimétrica (224).

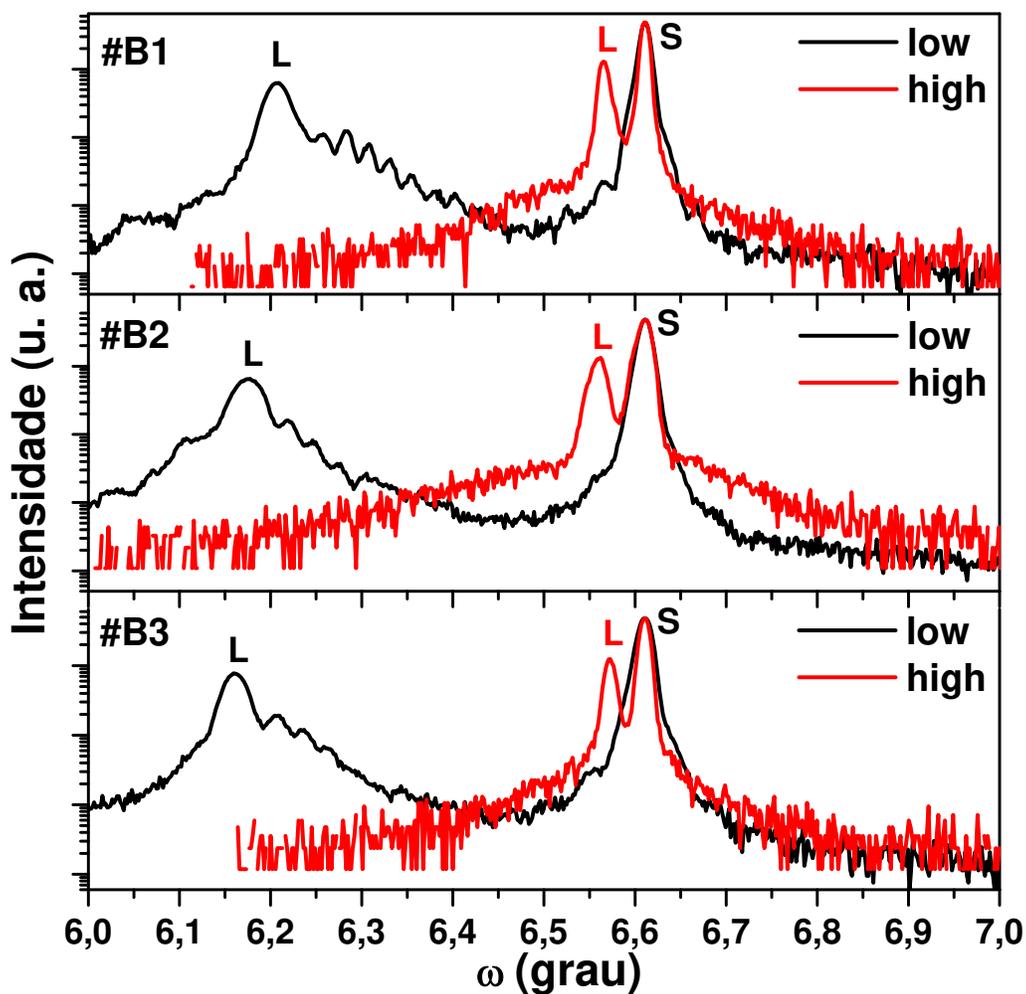
<i>Amostras</i>	$a_{\perp}$ (Å)	$a_{\parallel}$ (Å)	$\epsilon_{\perp}$ ( $10^{-3}$ )	$\epsilon_{\parallel}$ ( $10^{-3}$ )	<i>R</i> (%)	<i>QD</i>
#A1	5,659(2)*	-	-	-	-	Sim
#A2	5,675(1)	5,654(2)	1,9(5)	-1,9(6)	4(18)	Sim
#A3	5,6900(3)	5,6534(4)	3,27(9)	-3,2(1)	0(2)	Sim
#A4	5,6869(3)	5,6533(4)	3,0(1)	-2,9(1)	-1(2)	Sim
#A5	5,6861(3)	5,6543(4)	2,8(1)	-2,8(1)	5(2)	Não
#A6	5,6922(3)	5,6533(5)	3,5(1)	-3,4(1)	-1(2)	Sim
#A7	5,6944(3)	5,6548(4)	3,5(1)	-3,4(1)	6(2)	Não

\*Valor obtido através da reflexão simétrica (002).

Agora serão mostrados os resultados obtidos com as RC assimétricas nas amostras do conjunto 2. A Figura 4.7 mostra as RC's assimétricas (224), nas geometrias *low* e *high*, das amostras #B1, #B2 e #B3. As intensidades e posições dos picos foram normalizadas para uma melhor visualização. Os parâmetros de rede e tensões perpendiculares e paralelos à superfície da amostra, assim como o grau de relaxação da camada, obtidos através dessas RC assimétricas, são mostrados na Tabela 4.4. Para a amostra #B1, observa-se que o valor de  $a_{\perp}$  está em concordância com o valor obtido pela RC simétrica, mas os  $a_{\perp}$  das outras amostras estão maiores. Pode-se observar que esse aumento do  $a_{\perp}$  obedece ao aumento do tamanho dos pontos quânticos. Por esse motivo e pelo fato da RC assimétrica ser mais sensível à superfície da amostra, já que o ângulo de incidência é pequeno, podemos atribuir esse aumento do parâmetro de rede perpendicular ao aumento do tamanho dos pontos quânticos, ou seja, quanto maior o tamanho do QD maior a deformação provocada por eles na camada de recobrimento. Observa-se que as tensões também tendem a ser maiores nas

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

amostras com pontos quânticos maiores. Com relação ao grau de relaxação (R), as amostras #B1 e #B2 estão pseudomórficas com o substrato de GaAs, e a amostra #B3 apresenta um grau de relaxação maior e negativo. O fato de ser negativo significa que o parâmetro de rede paralelo dessa camada está menor do que o do substrato.



**Figura 4.7:** Curvas de *rocking* assimétricas (224) das amostras #B1, #B2 e #B3 obtidas nas geometrias *low* e *high*.

## ***Capítulo 4. Resultados e Discussões***

**Tabela 4.4:** Parâmetros de rede e tensões perpendiculares e paralelos e grau de relaxação da camada de GaInP, obtidos através da RC assimétrica (224).

<b><i>Amostras</i></b>	<b><i><math>a_{\perp}</math> (Å)</i></b>	<b><i><math>a_{\parallel}</math> (Å)</i></b>	<b><i><math>\epsilon_{\perp}</math> (<math>10^{-3}</math>)</i></b>	<b><i><math>\epsilon_{\parallel}</math> (<math>10^{-3}</math>)</i></b>	<b><i>R (%)</i></b>
<b>#B1</b>	5,6906(3)	5,6532(4)	3,3(1)	-3,3(1)	-1(2)
<b>#B2</b>	5,6936(4)	5,6534(5)	3,6(1)	-3,5(1)	0(2)
<b>#B3</b>	5,6947(2)	5,6517(3)	3,7(1)	-3,9(1)	-8(2)

### **4.1.3 Difração Múltipla de Raios-X**

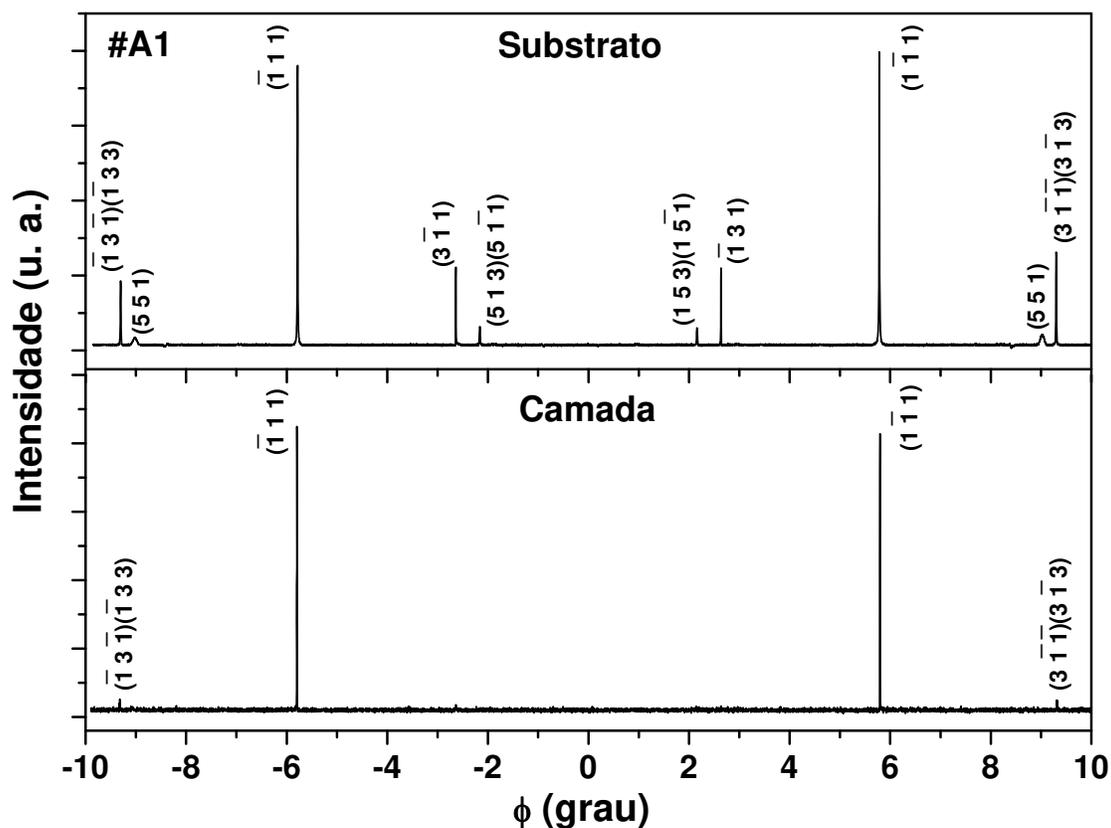
#### **4.1.3.1 Reflexões Híbridas**

Serão apresentados aqui os resultados obtidos por medidas de difração múltipla de raios-X, como varreduras Renninger (RS) e mapeamentos  $\omega:\phi$ , realizadas com as reflexões primárias (002) e (004). Inicialmente, serão mostradas as RS's realizadas em torno dos espelhos de simetria de  $\phi = 0^{\circ}$  e  $\phi = 45^{\circ}$  e utilizando-se a reflexão primária (002) das amostras do conjunto 1.

Em estruturas epitaxiais podemos analisar tanto a rede do substrato como a da camada separadamente, apenas alinhando a amostra no pico do substrato ou no da camada. A Figura 4.8 mostra as varreduras Renninger (RS) em torno de  $\phi = 0^{\circ}$ , da amostra #A1, para o substrato e para a camada. A indexação dos picos foi feita utilizando-se o programa UMWEG<sup>[89]</sup>. Pode-se ver claramente o efeito da pequena espessura da camada sobre a RS, já que, em sua RS permanecem apenas os picos mais intensos. A Figura 4.9 mostra a RS das amostras #A4 e #A5 para comparação. Essas amostras têm a mesma espessura e a principal diferença entre elas é a presença (#A4) e não presença (#A5) de pontos quânticos sobre a camada de GaInP. Como pode ser observado não há diferenças significativas entre as varreduras de cada amostra. Como a RS das outras amostras apresentam resultados similares a estes apresentados aqui, elas não serão mostradas. No estudo de amostras

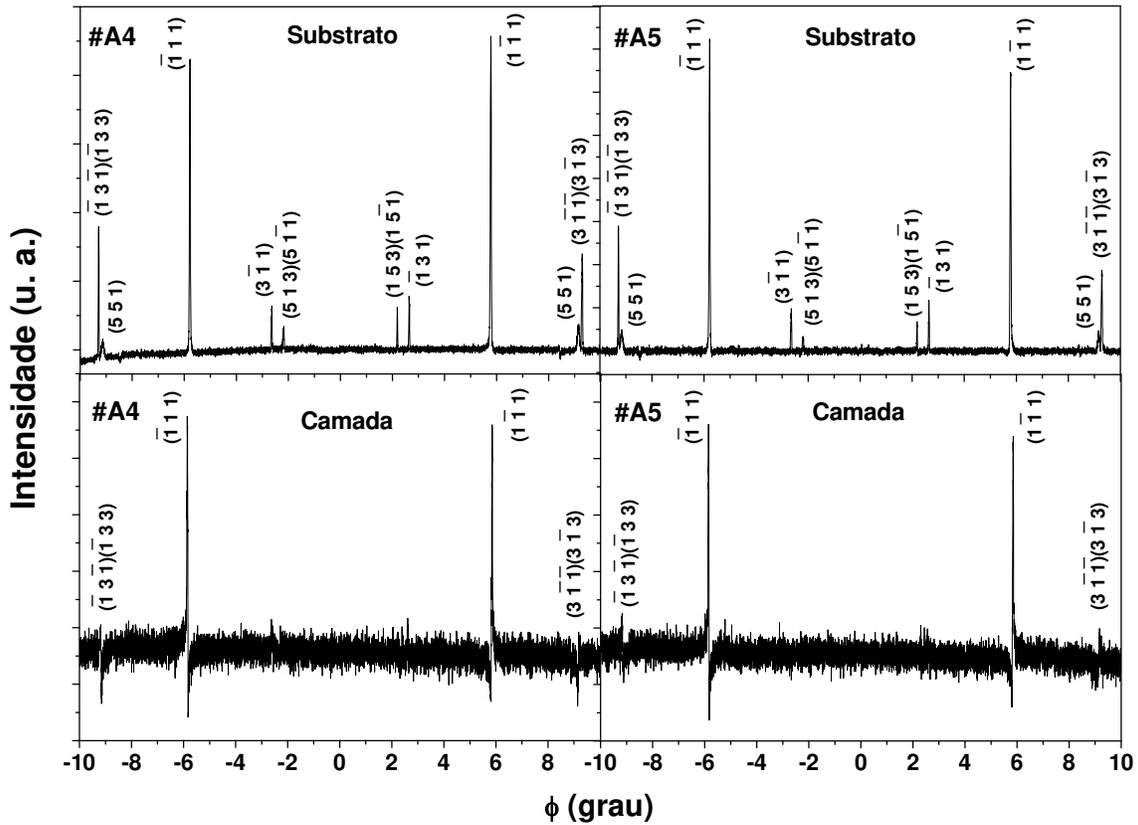
## Capítulo 4. Resultados e Discussões

epitaxiais, a medida da RS em torno deste espelho de simetria para  $\phi = 0^\circ$  é um procedimento padrão, pois ele apresenta os picos BSD mais intensos da família de planos  $\{111\}$ . Próximo a esses picos podem aparecer reflexões híbridas<sup>[72, 73]</sup>, que já foram aplicadas no estudo de junções rasas de B implantado em Si(001)<sup>[81]</sup>. Em nosso caso, não foi detectada nenhuma reflexão híbrida (HR) na RS das amostras analisadas.



**Figura 4.8:** Varreduras Renninger no substrato e na camada da amostra #A1, em torno de  $\phi = 0^\circ$  e usando a reflexão primária (002).

## Capítulo 4. Resultados e Discussões



**Figura 4.9:** Varreduras Renninger no substrato e na camada das amostras #A4 e #A5, em torno de  $\phi = 0^\circ$  e usando a reflexão primária (002).

Os picos da família de planos  $\{111\}$ , por serem BSD, são sensíveis à superfície da amostra e à interface camada/substrato e, por isso, podem fornecer informações das tensões nessas regiões. O mapeamento dos picos desta família de planos secundários já foi usado no estudo de semicondutores implantados<sup>[71, 80, 81]</sup> e recentemente no estudo do efeito do tamanho e forma de QD de InAs depositados sobre GaAs, numa camada de GaAs depositada sobre eles<sup>[79]</sup>. Este último trabalho mostrou que a orientação do rastro (caminho do ponto recíproco cortando a esfera de Ewald sob rotação azimutal) da reflexão secundária é afetada pela tensão provocada pelos QD na camada que os cobre.

Os mapeamentos  $\omega:\phi$  para o pico  $(\bar{1}11)$  foram realizados em cada amostra. Os mapeamentos das amostras #A4 e #A5 são mostrados na Figura 4.10. Podem ser observados os picos do substrato (S), da camada (L) e as franja de interferência. Também

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

pode ser visto o rastro (evidenciado pela linha branca) da reflexão secundária ( $\bar{1}11$ ) do substrato e da camada e, como vemos, eles coincidem. Também vemos que não há a presença de reflexões híbridas nesta região do mapeamento. Os mapeamentos das outras amostras apresentam as mesmas características e, como esses resultados não estão acrescentando informações novas, não os mostraremos aqui.

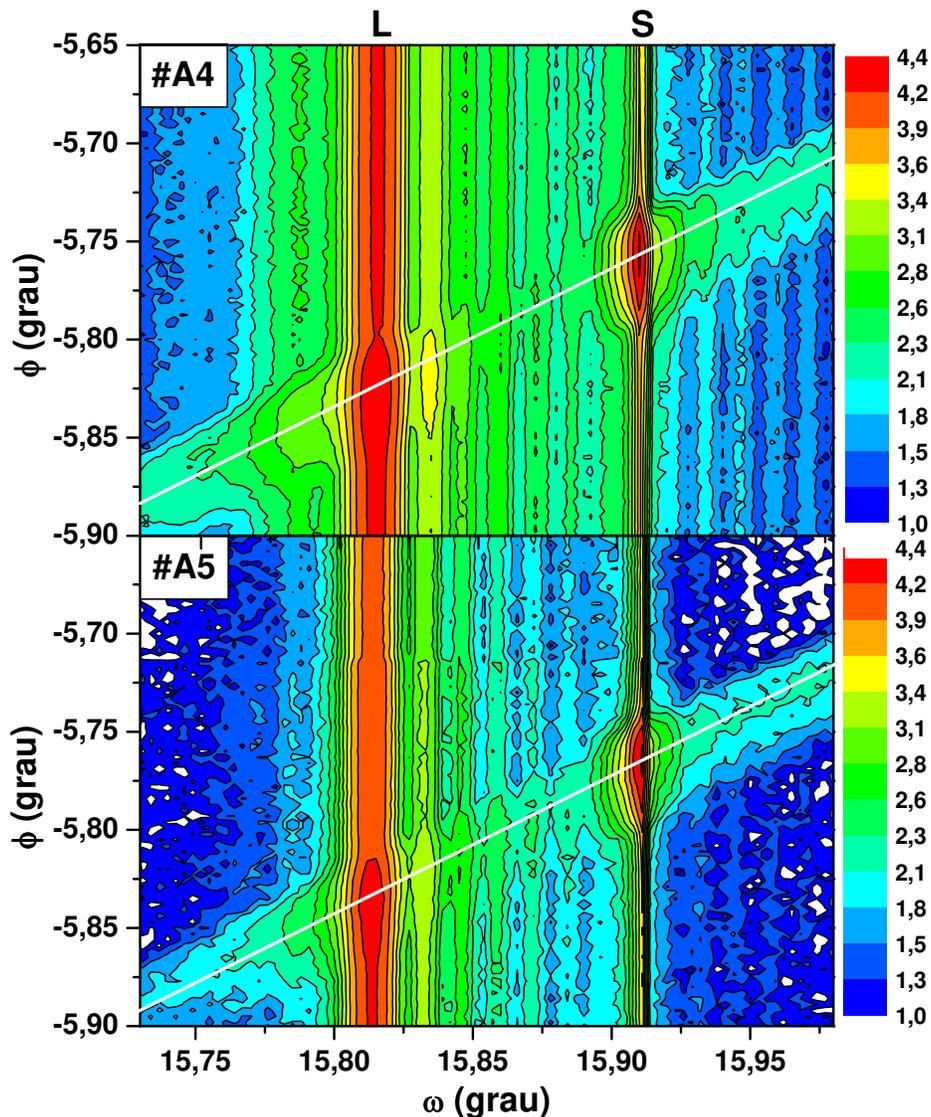
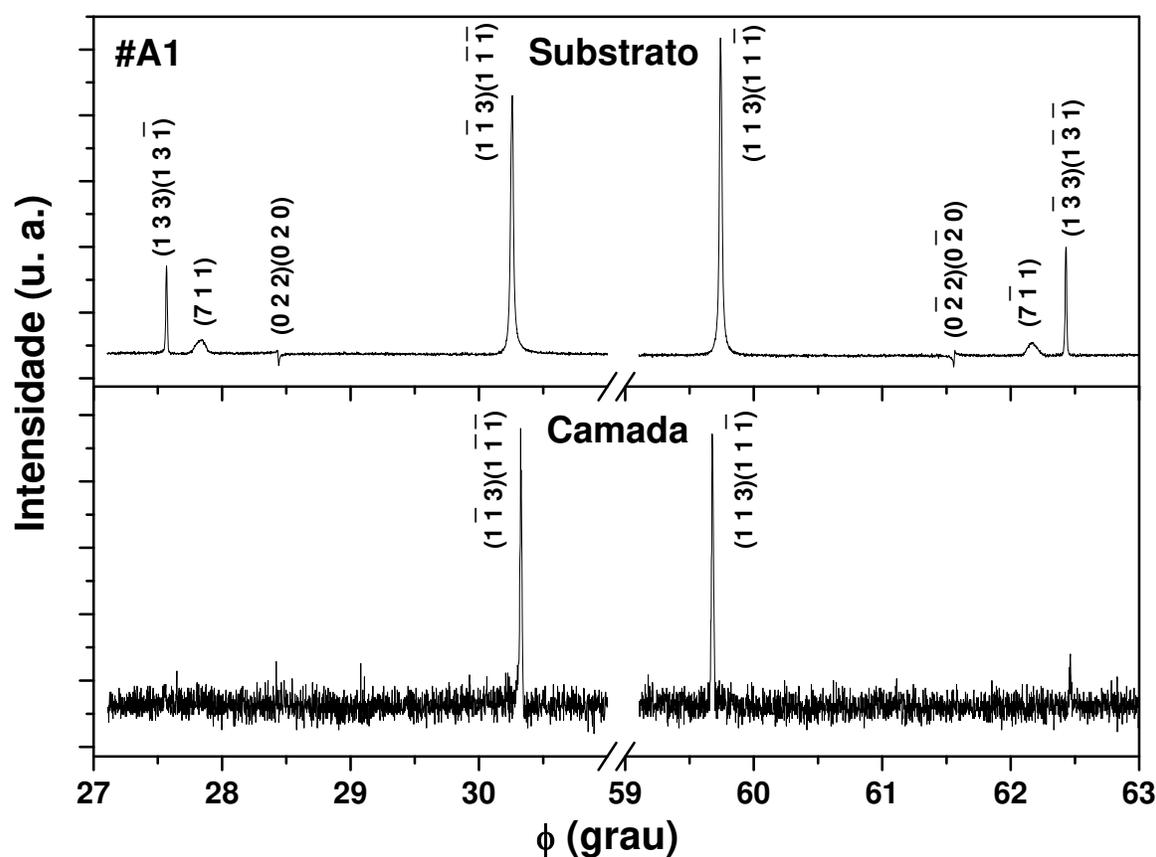


Figura 4.10: Mapeamento  $\omega:\phi$  para a reflexão secundária ( $\bar{1}11$ ) das amostras #A4 e #A5.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

Neste ponto serão mostradas as varreduras Renninger realizadas em torno de  $\phi = 45^\circ$ , região onde aparece a reflexão secundária caso de 4-feixes  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$ . Perto desse pico já foi detectado o aparecimento de reflexões híbridas, denominadas de reflexões híbridas coerentes (CHR)<sup>[109]</sup>. Na RS para algumas de nossas amostras também houve o aparecimento dessas CHR. A Figura 4.11 mostra a RS da amostra #A1 para o substrato e para a camada. Como a espessura da camada dessa amostra é muito pequena (25 nm), só permanecem na RS os picos mais intensos.

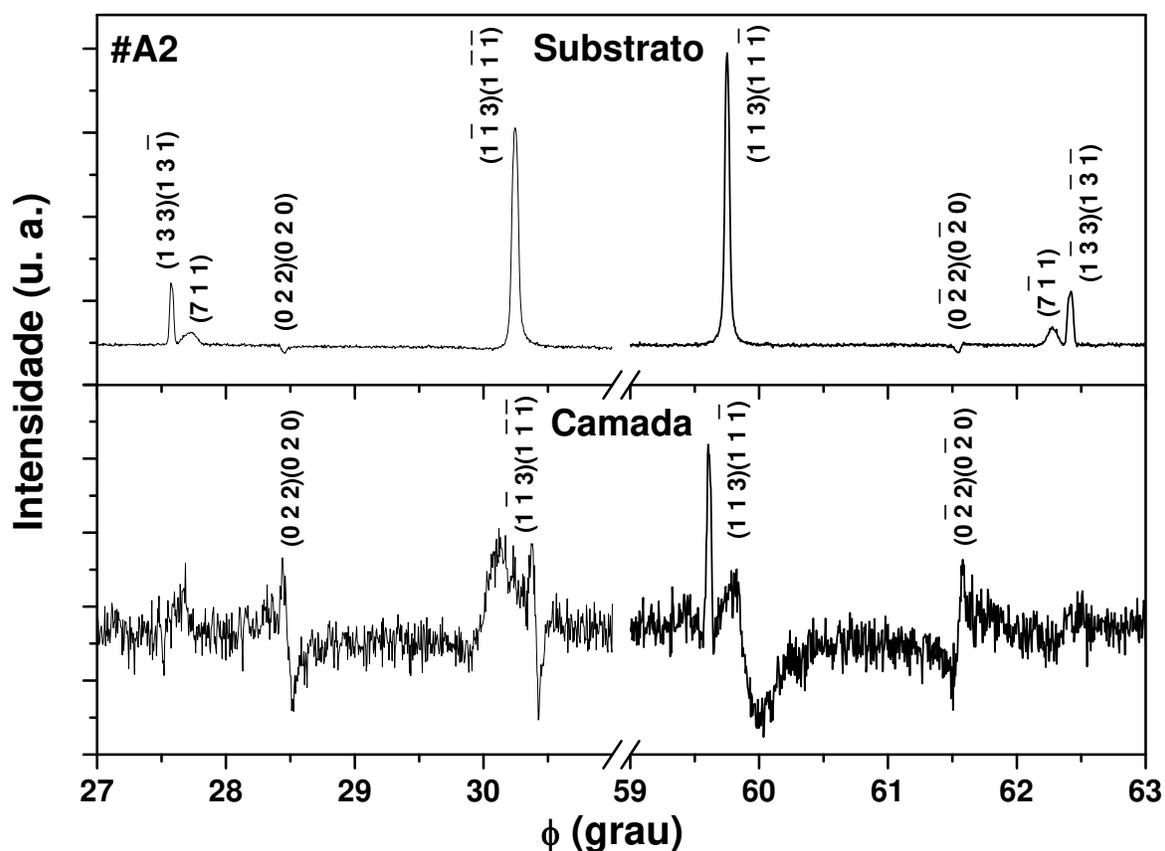


**Figura 4.11:** Região da varredura Renninger no substrato e na camada da amostra #A1, em torno de  $\phi = 45^\circ$  e usando a reflexão primária (002).

A Figura 4.12 mostra as varreduras Renninger da amostra #A2 (57 nm) para o substrato e camada, e na RS da camada já se podem ver os demais picos presentes na RS do substrato, sendo que o perfil dos picos é diferente devido ao fato de que o fator de estrutura

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

da reflexão primária do substrato ser diferente do da camada. Vemos também que há dois picos para a reflexão secundária  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  na RS da camada. O pico fino parece ser uma reflexão híbrida, mas isso poderá ser melhor entendido com o uso do mapeamento  $\omega:\phi$  que será mostrado mais a frente. Observa-se que as reflexões  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  e  $(113)(11\bar{1})$  têm assimetria diferente (invertida), essa é uma característica dessas reflexões para o GaInP, e pode-se ver que os picos estreitos obedecem esse comportamento (são diferentes de um lado e do outro do espelho de simetria).

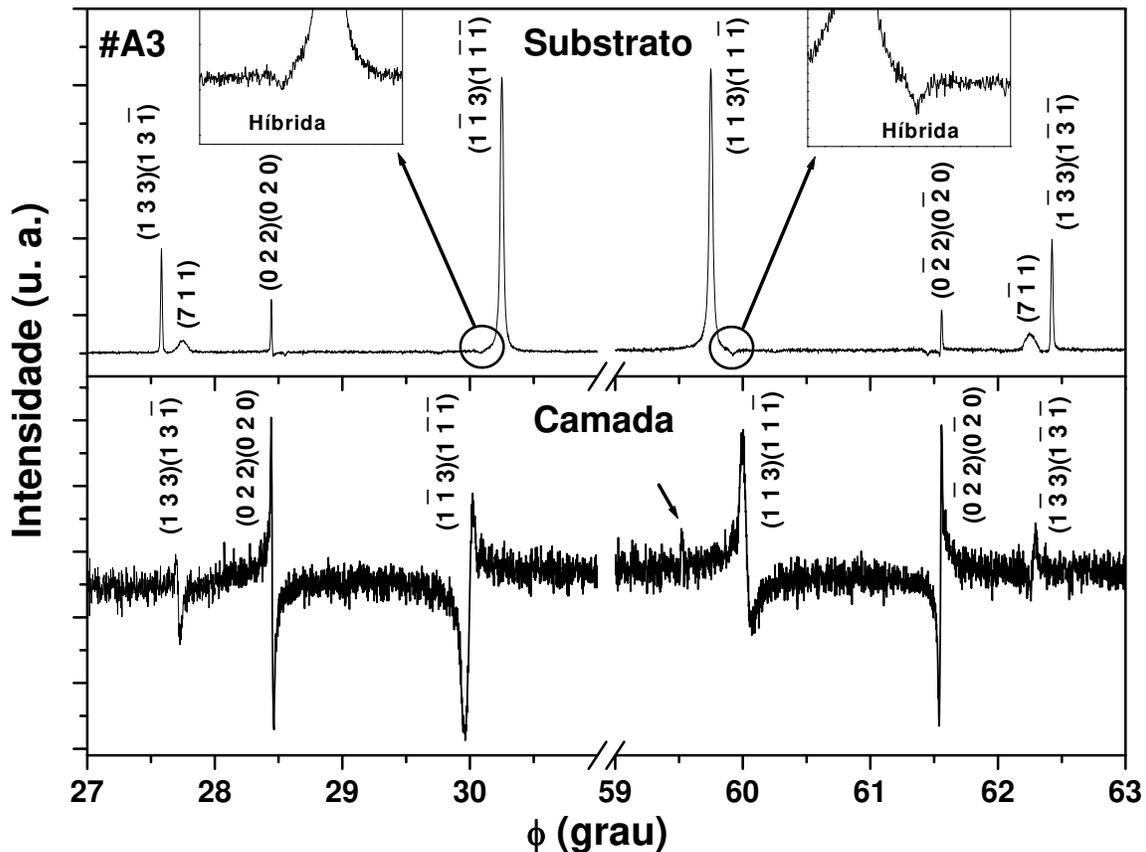


**Figura 4.12:** Região da varredura Renninger no substrato e na camada da amostra #A2, em torno de  $\phi = 45^\circ$  e usando a reflexão primária (002).

A inversão de assimetria das reflexões  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  e  $(113)(11\bar{1})$  pode ser melhor visualizada nas amostras com camada mais espessa. A Figura 4.13 mostra as varreduras

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

Renninger (camada e substrato) da amostra #A3 (250 nm). Nessa amostra observa-se o aparecimento de uma reflexão híbrida, na RS do substrato que está próxima aos picos  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  e  $(113)(11\bar{1})$ , e elas foram identificadas como sendo  $(1\bar{1}3)_S^S + (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_C^L$  e  $(113)_S^S + (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_C^L$ , respectivamente, através do conjunto de equações (2.34). Relembrando, os sobrescritos S e L significam substrato e camada, respectivamente, e os subscritos S e C significam secundário e acoplamento. A mesma identificação acima e o perfil negativo do pico híbrido também foram observados anteriormente<sup>[111]</sup>. A seta na RS da camada aponta para o que deve ser o mesmo pico fino presente na RS da amostra #A2.

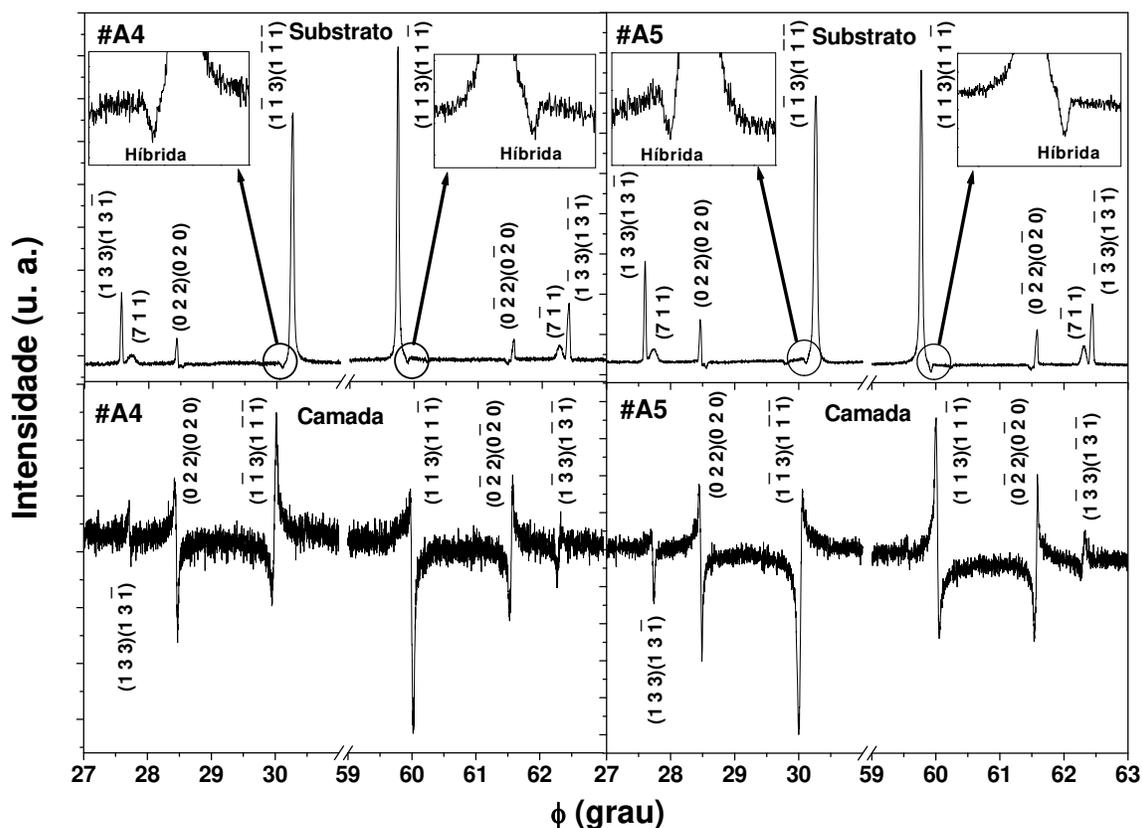


**Figura 4.13:** Região da varredura Renninger para o substrato e a camada da amostra #A3, em torno de  $\phi = 45^\circ$ , usando a reflexão primária (002).

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

Os diagramas das amostras #A4 e #A5 foram colocados um do lado do outro para facilitar a comparação entre eles e são mostrados na Figura 4.14. Como a espessura da camada dessa amostra é maior (360 nm), as híbridas estão mais visíveis nas varreduras para o substrato. Novamente, vemos a inversão de assimetria entre os picos  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  e  $(113)(11\bar{1})$  na RS da camada. Agora, se olharmos essas varreduras para a camada das amostras #A4 e #A5, observa-se que a assimetria do pico  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  das amostras #A4 e #A5 está invertida, e o mesmo ocorre para o pico  $(113)(11\bar{1})$ . A diferença principal entre as amostras #A4 e #A5 é a presença ou não, respectivamente, dos pontos quânticos (QD) sobre a camada ternária (GaInP) e, por isso, poderíamos atribuir essa inversão a presença deles. Entretanto, através das curvas de *rocking* mostramos que há uma pequena diferença de composição entre as camadas dessas amostras e isso poderia mudar a fase da onda difratada pela camada, ocasionando a mudança de assimetria do pico. Um outro motivo para essa inversão da assimetria dos picos  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  e  $(113)(11\bar{1})$  entre as duas amostras é o uso de direções de referência diferentes, ou seja, as duas amostras estavam giradas  $90^\circ$  uma com relação a outra quando foram medidas. Quando simulamos uma RS temos que dizer para o programa qual foi a direção de referência usada. No caso de amostras semicondutoras crescidas na direção [001], são quatro possibilidades: [110],  $[\bar{1}10]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$  e  $[1\bar{1}0]$ , mas não podemos saber qual delas realmente está sendo usada. Entretanto, se o motivo da inversão da assimetria dos picos  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  e  $(113)(11\bar{1})$  entre as amostras #A4 e #A5 for o fato delas estarem giradas de  $90^\circ$ , significa que o perfil da assimetria desses picos em torno dos espelhos de simetria de  $45^\circ$  e de  $135^\circ$  são invertidos, e isso poderia ser usado para a identificação da direção de referência que está sendo usada. Mas, para se estudar essa inversão da assimetria, o ideal é se ter um conjunto de amostras crescidas especificamente para isso, o que não é o caso das amostras analisadas aqui, já que, há mais de um parâmetro variando entre elas.

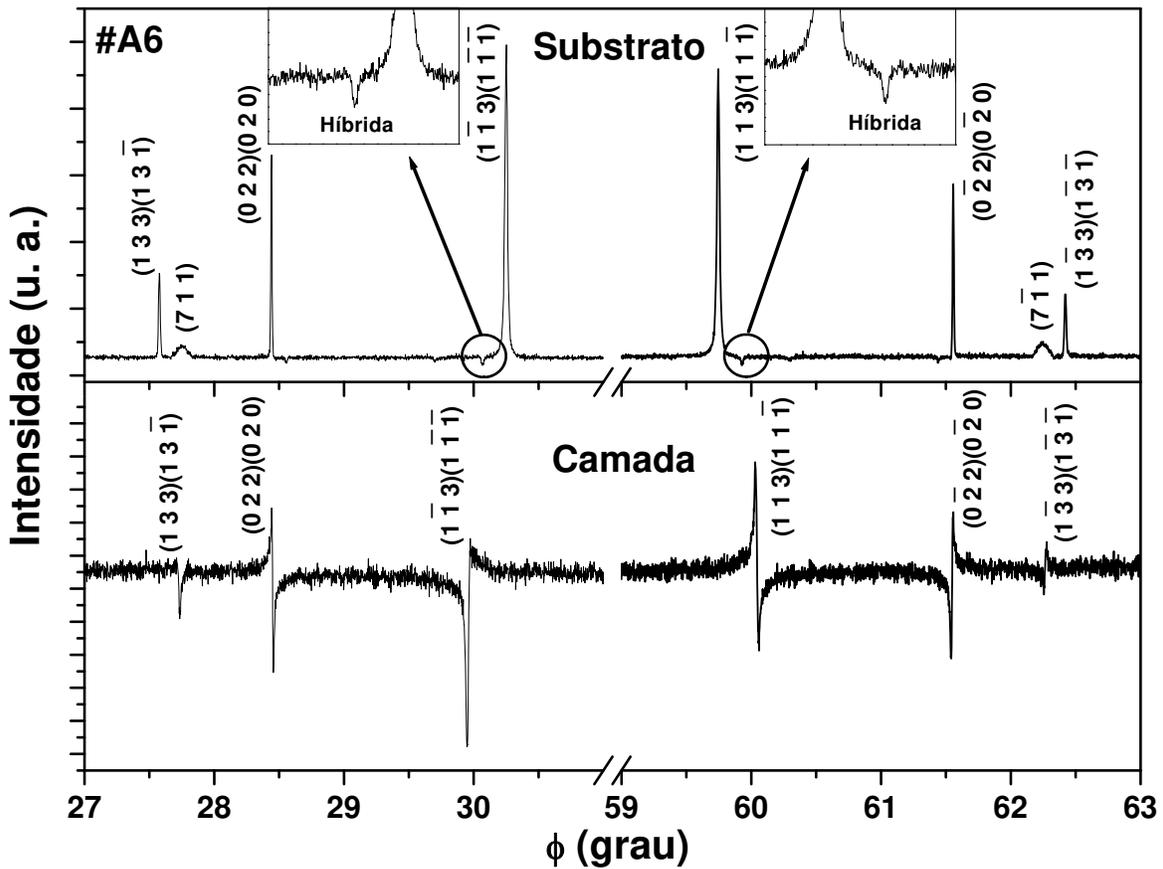
## Capítulo 4. Resultados e Discussões



**Figura 4.14:** Região da varredura Renninger no substrato e na camada das amostras #A4 e #A5, em torno de  $\phi = 45^\circ$  e usando a reflexão primária (002).

Na RS para a amostra #A6 (Figura 4.15), observa-se que a HR está ainda mais evidenciada, o que é esperado, pois ela é a mais espessa de todas as amostras. Comparando as varreduras das camadas das amostras #A3, #A4 e #A6, observa-se que o perfil de assimetria dos picos  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  e  $(113)(11\bar{1})$  não é sempre o mesmo, então a presença ou não de pontos quânticos sobre a camada de GaInP não deve influenciar o perfil desses picos. Assim, a inversão da assimetria dos picos  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  e  $(113)(11\bar{1})$  em amostras diferentes deve ser devido à composição ou a orientação da amostra (eixo de referência) utilizada durante as medidas. A medida desse espelho de simetria não foi realizada para a amostra #A7, pois ela foi a última amostra que recebemos e não houve tempo de síncrotron para realizar todas as medidas nela.

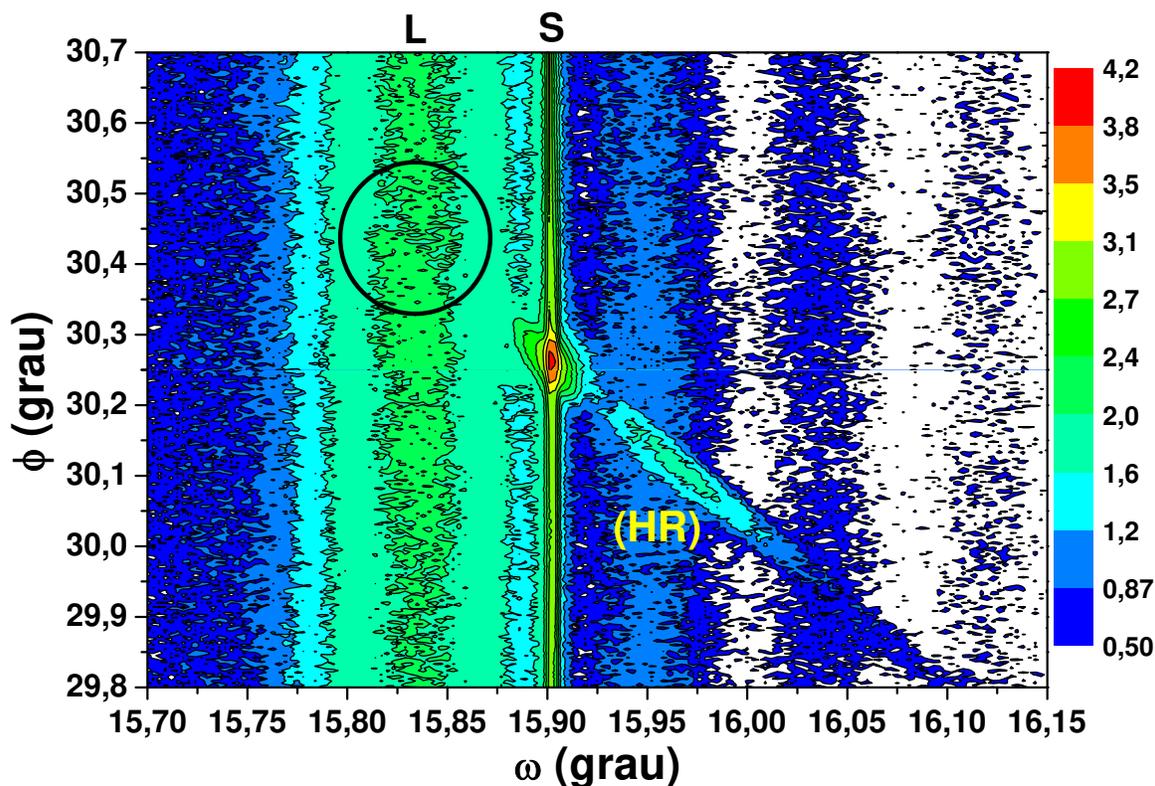
## Capítulo 4. Resultados e Discussões



**Figura 4.15:** Região da varredura Renninger no substrato e na camada da amostra #A6, em torno de  $\phi = 45^\circ$  e usando a reflexão primária (002).

Como dissemos anteriormente, iremos usar os mapeamentos  $\omega:\phi$  para entender melhor a presença de dois picos para cada uma das reflexões  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  e  $(113)(11\bar{1})$  na #A2. A Figura 4.16 mostra o mapeamento da reflexão  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  e, como vemos, há a presença de uma HR do lado direito do pico do substrato (S). Marcado com um círculo está aquele pico fino presente na RS da amostra #A2. Observa-se que ele está na mesma linha da HR, então ele deve ser a interferência do rastro da secundária do substrato com o pico da reflexão primária da camada. O outro pico assimétrico e largo também está presente nesse mapeamento, mas está difícil visualizá-lo porque o intervalo em  $\phi$  é pequeno e ele está distribuído em toda a metade inferior do gráfico.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões



**Figura 4.16:** Mapeamento  $\omega:\phi$  para a reflexão secundária  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  da amostra #A2.

Escolhemos a amostra #A4 para realizar o mapeamento  $\omega:\phi$  dessa reflexão, por ela ser mais espessa e porque nela o pico secundário da camada está mais intenso. Pode-se ver na Figura 4.17 que o pico secundário da camada ( $\sim 29,95^\circ$ ) está mais visível. Também se observa a presença de dois rastros, o da reflexão secundária do substrato e o outro da reflexão secundária da camada, e que a HR está exatamente na intersecção destes dois rastros. Também, observa-se outra reflexão híbrida ( $16,01^\circ; 30,15^\circ$ ) menos intensa e na mesma linha do rastro da reflexão secundária da camada, mas não conseguimos identificar que reflexão híbrida é essa. Com esse mapeamento, pode-se ver que a HR presente na RS do substrato e próxima dos picos  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  e  $(113)(11\bar{1})$ , é na realidade a interferência da reflexão primária do substrato com o rastro do pico secundário da camada.

A maioria das híbridas observadas até hoje foram picos positivos. Para a primeira observação de híbridas negativas, foi dado o nome de MORSI<sup>[110]</sup>. Aqueles autores atribuíram esse aparecimento de uma reflexão híbrida negativa à diminuição da intensidade

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

da reflexão primária quando um segundo plano entra em condição de difração juntamente com os planos primários. Como esse segundo plano está difratando, ele irá tirar intensidade do feixe primário e, desta forma, ocasionar um pico negativo. Entretanto, a geometria proposta pelos autores não necessariamente corresponde a geometria da difração múltipla, e portanto, não representa as reflexões híbridas da DM, como o nosso grupo explica com a reflexão de acoplamento representando um papel fundamental<sup>[74]</sup>. Os resultados mostrados aqui mostram que as híbridas negativas presentes nas Renninger podem ser resultado da interferência destrutiva do rastro da reflexão secundária com as reflexões primárias do substrato ou da camada. Também temos que apontar aqui a importância de se realizar os mapeamentos  $\omega:\phi$  para se determinar a posição exata das híbridas, pois, a posição na RS pode não ser a posição do seu máximo.

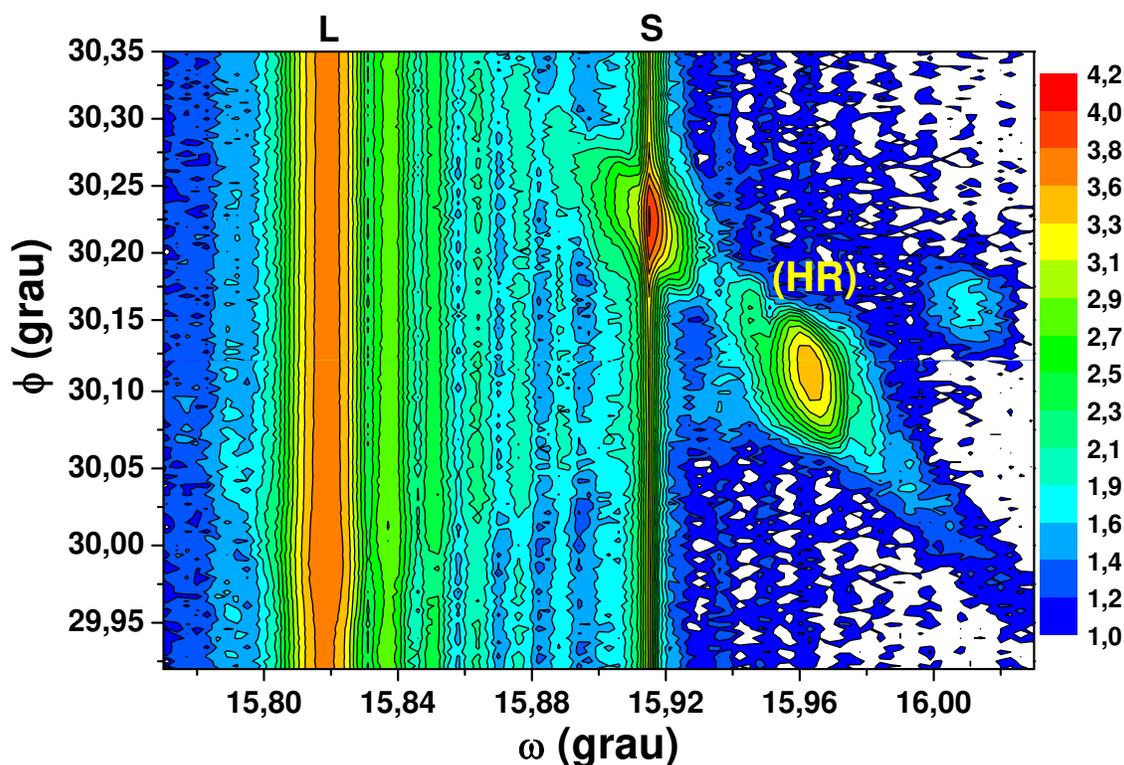
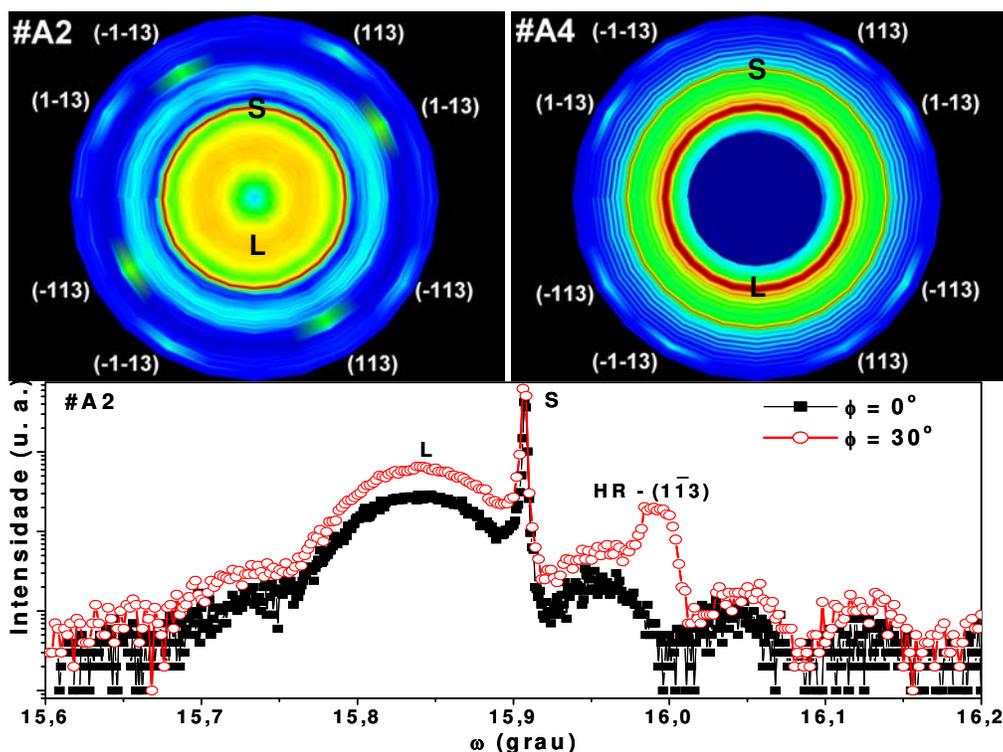


Figura 4.17: Mapeamento  $\omega:\phi$  para a reflexão secundária  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  da amostra #A4.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

Mostramos aqui que as reflexões secundárias  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  e  $(113)(11\bar{1})$  aparecem em torno do espelho de simetria de  $\phi = 45^\circ$ , mas elas também aparecem em torno dos espelhos de  $\phi = 135^\circ$ ,  $\phi = 225^\circ$  e  $\phi = 315^\circ$  e, para fins de demonstração ou visualização da ocorrência dessas híbridas, foram realizados diagramas de pólo variando-se  $\phi$  em  $360^\circ$ . Para a composição desses diagramas de pólo foram realizadas 25 curvas de *rocking* em diferentes posições de  $\phi$ , ou seja, variando-se  $\phi$  de  $15^\circ$  em  $15^\circ$ . A Figura 4.18 mostra os diagramas de pólo realizados nas amostras #A2 e #A4, assim como, uma RC da amostra #A2 em  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 30^\circ$  mostrando a ocorrência da HR. Nos diagramas de pólo estão identificadas todas as híbridas para cada espelho de simetria.



**Figura 4.18:** Diagramas de pólo realizados nas amostras #A2 e #A4, com a identificação de todas as reflexões híbridas. Embaixo encontra-se a curva de *rocking* da amostra #A2 em  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 30^\circ$  evidenciando a ocorrência da reflexão híbrida.

**OBS:** Os resultados referentes aos mapeamentos das Figs. 4.16 e 4.17 e aos diagramas de pólo, se encontram publicados em *Phys. Status Solidi B*, 246, No. 3, 544-547 (2009) / DOI: 10.1002/pssb.200880543.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

### 4.1.3.2 Distorção Tetragonal

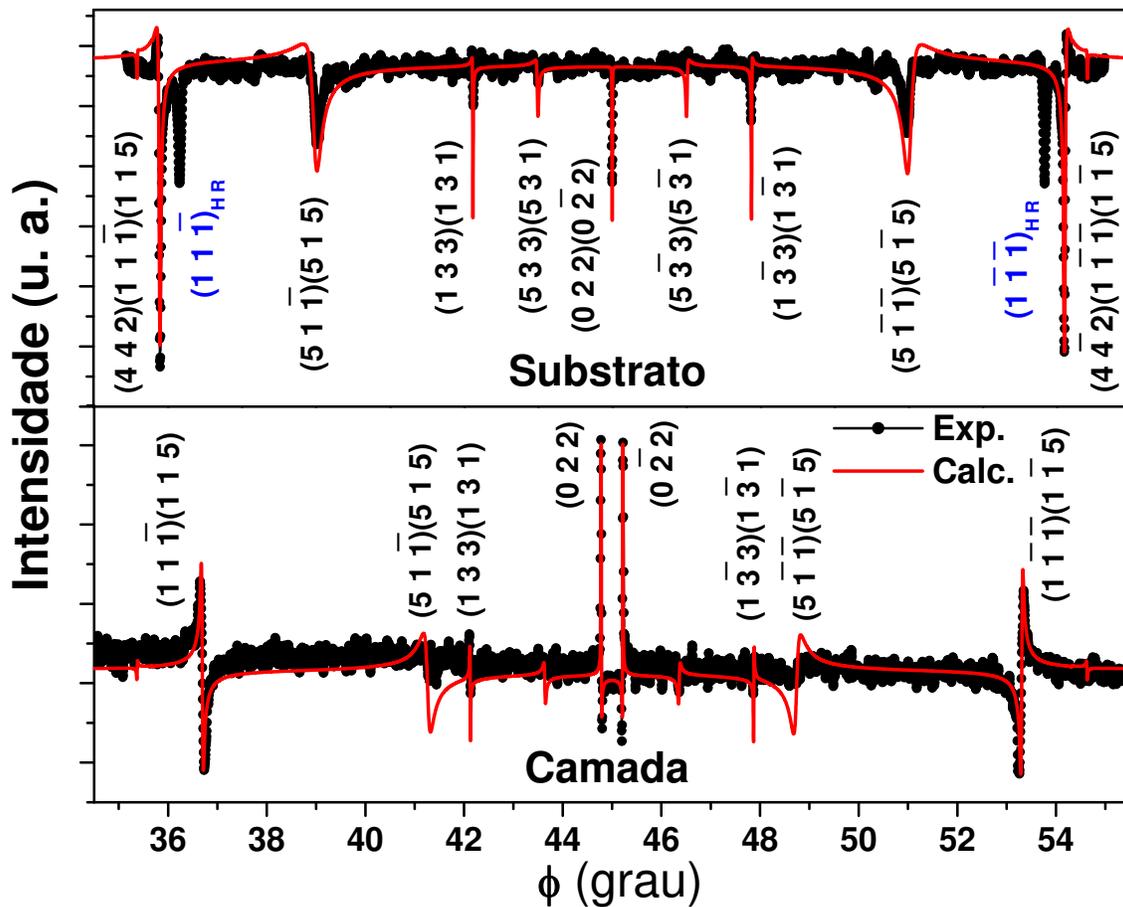
É bem conhecido que as reflexões assimétricas nas geometrias *low* e *high* podem ser usadas para se determinar os parâmetros de rede paralelo e perpendicular, e assim, caracterizar a distorção tetragonal que pode existir em camadas epitaxiais. Como mostramos aqui, se a camada for muito fina, as reflexões assimétricas não podem mais ser usadas. Apresentaremos aqui a difração múltipla como uma nova técnica que pode ser usada no estudo da distorção tetragonal e, como já demonstramos anteriormente, ela também pode ser usada na detecção de distorções ortorrômbicas ou até mesmo monoclinicas.

Será usada a reflexão BSD  $(022)(0\bar{2}2)$  (caso de quatro-feixes), pois como já mostramos, ela se separa em dois picos casos de três-feixes em uma rede tetragonal, e a separação entre eles será usada para a determinação do parâmetro de rede paralelo à superfície da amostra. É importante informar que a reflexão secundária  $(202)(\bar{2}02)$ , também foi medida em todas as amostras para se verificar se a distorção presente na camada poderia ser ortorrômbica ou monoclinica. Entretanto, a separação dos picos  $(202)$  e  $(\bar{2}02)$  foi igual à separação dos picos  $(022)$  e  $(0\bar{2}2)$ , e isso significa que a distorção presente na camada é apenas tetragonal. Por esse motivo, só serão apresentados aqui as medidas da reflexão secundária  $(022)(0\bar{2}2)$ .

Primeiramente serão mostrados os resultados das amostras do conjunto 1. A Figura 4.19 mostra as varreduras Renninger do substrato e da camada para a amostra #A4, realizadas em torno do espelho de simetria de  $\phi = 45^\circ$  usando a reflexão primária  $(004)$ . Nesse intervalo da RS, observa-se a presença de vários picos de quatro-feixes e um de cinco-feixes ( $(4\bar{4}2)(1\bar{1}\bar{1})(1\bar{1}5)$ ) na RS do substrato. Pode-se observar, também, que na RS da camada esse pico de cinco-feixes se divide em dois picos, sendo um de quatro-feixes ( $(1\bar{1}\bar{1})(1\bar{1}5)$ ) e outro de três-feixes ( $(4\bar{4}2)$ ), um pico BSD, que não aparece nesse intervalo. Também se observa que o pico de quatro-feixes  $(022)(0\bar{2}2)$  se divide em dois picos BSD de três-feixes ( $(022)$  e  $(0\bar{2}2)$ ) na rede da camada. Outra característica da

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

reflexão secundária  $(022)(0\bar{2}2)$  é que ela aparece como um pico negativo na rede do GaAs e para a rede do GaInP ela passa a ser representada por dois picos positivos. Esta inversão da intensidade acontece pois o fator de estrutura da reflexão primária  $(004)$  do GaAs é maior do que o fator de estrutura da reflexão primária do GaInP. Além disso, a RS do substrato apresenta duas reflexões híbridas negativas ao lado dos picos  $(4\bar{4}2)(1\bar{1}\bar{1})(1\bar{1}5)$  e  $(442)(11\bar{1})(115)$ , que foram identificadas como sendo  $(1\bar{1}\bar{1})_S^S + (\bar{1}15)_C^L$  e  $(11\bar{1})_S^S + (\bar{1}\bar{1}5)_C^L$ , respectivamente.



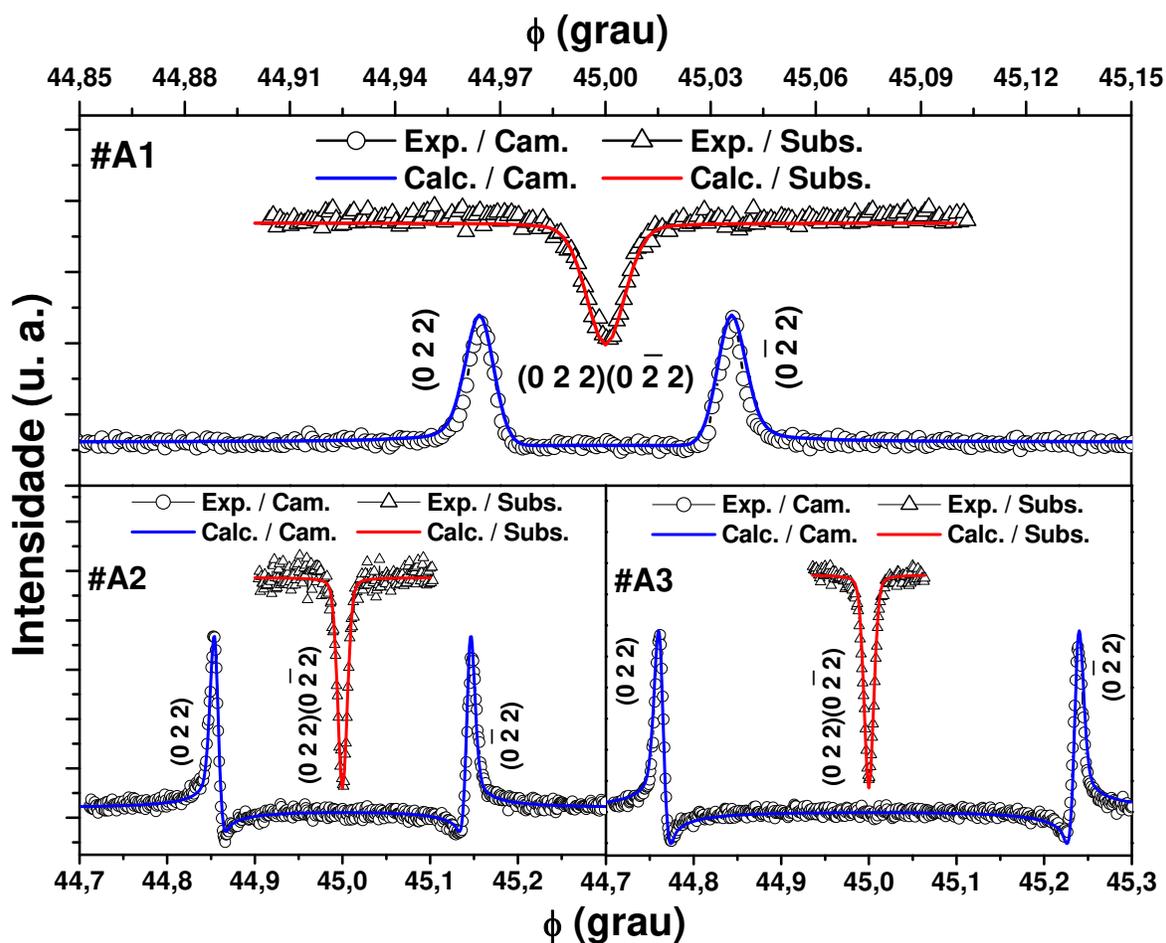
**Figura 4.19:** Varreduras Renninger experimental e calculada para o substrato e para a camada, mostrando a separação do pico  $(022)(0\bar{2}2)$  na rede da camada. Os picos  $(1\bar{1}\bar{1})_{HR}$  e  $(11\bar{1})_{HR}$  não calculados são reflexões híbridas.

## ***Capítulo 4. Resultados e Discussões***

---

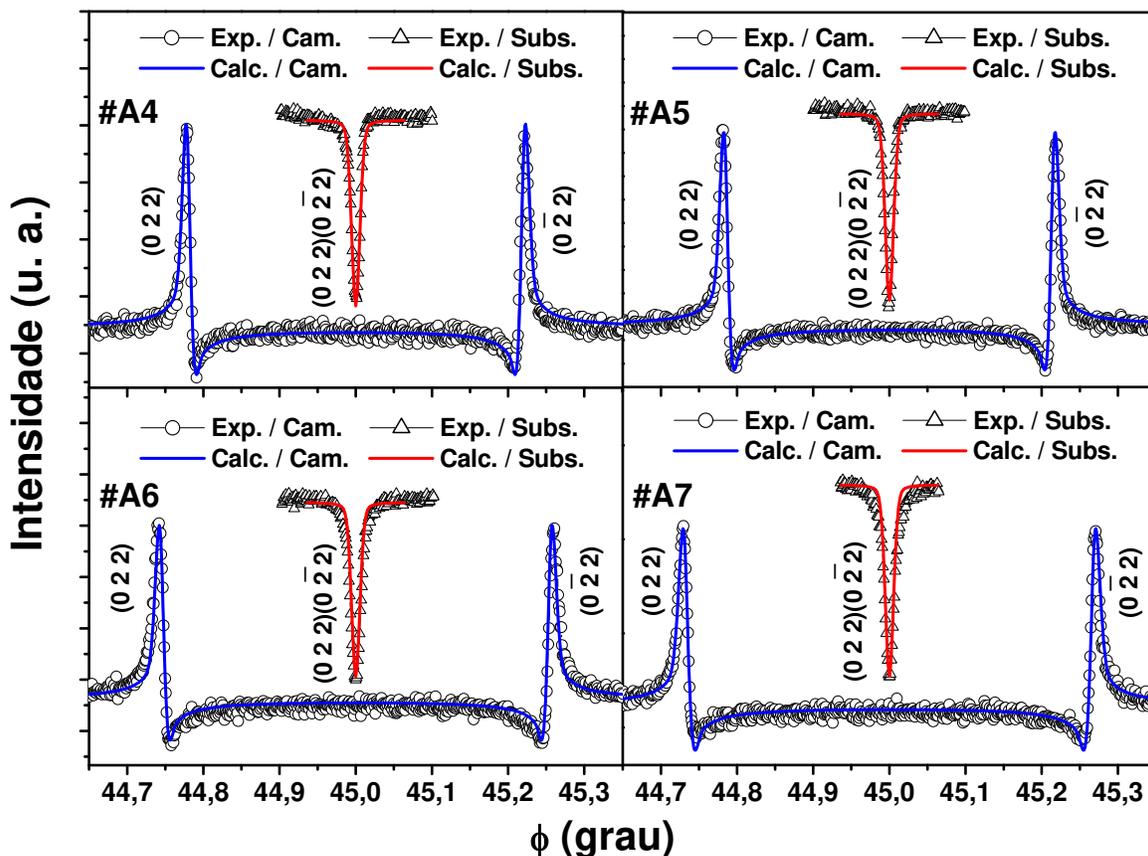
Mostraremos agora as varreduras Renninger, apenas em torno do pico  $(022)(0\bar{2}2)$ , de todas as amostras. As Figuras 4.20 e 4.21 mostram essas varreduras para as amostras #A1, #A2 e #A3 e #A4, #A5, #A6 e #A7, respectivamente. Nos gráficos estão presentes as varreduras medidas e calculadas para as redes do substrato e da camada. Pode-se ver claramente a diferença da separação dos picos  $(022)$  e  $(0\bar{2}2)$  entre cada amostra, e isso se deve a diferença de parâmetros de rede da camada de cada amostra. Também, observa-se a inversão da intensidade do pico, devido ao fato do fator de estrutura da reflexão primária  $(004)$  do substrato de GaAs ser maior do que o fator de estrutura da reflexão primária camada de GaInP. Temos que destacar aqui que, mesmo com uma camada bem fina como a da amostra #A1, pode-se obter um pico secundário bem definido, o que torna a difração múltipla uma ótima técnica para se estudar amostras epitaxiais semicondutoras que tenha uma camada fina.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões



**Figura 4.20:** Região da RS (004), medida e calculada, mostrando a inversão e separação do pico BSD  $(022)(0\bar{2}2)$ , para as amostras #A1, #A2 e #A3.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões



**Figura 4.21:** Região da RS(004), medida e calculada, mostrando a inversão e separação do pico BSD  $(022)(0\bar{2}2)$ , para as amostras #A4, #A5, #A6 e #A7.

Como já mencionado anteriormente, a separação dos picos  $(022)$  e  $(0\bar{2}2)$  será usada para a determinação do parâmetro de rede paralelo à superfície da amostra. Isto é feito mantendo-se o parâmetro de rede perpendicular fixo no valor obtido pela RC e variando-se o parâmetro de rede paralelo até obter o melhor ajuste para a separação dos picos  $(022)$  e  $(0\bar{2}2)$ . Na Tabela 4.5 encontram-se os parâmetros de rede paralelos, tensão paralela e grau de relaxação da camada de GaInP obtidos pelas técnicas de XRMD e RC assimétricas. Pode-se ver que, além de ter sido possível obter o parâmetro de rede paralelo da amostra #A1, os valores obtidos pela XRMD mostram uma boa concordância com os obtidos por *rocking* assimétricas. Para as amostras #A5 e #A7 houve uma pequena diferença entre os valores dos parâmetros de rede paralelos obtidos pelas duas técnicas. Utilizando alguns picos específicos da DM, como picos com  $\beta$  (ângulo entre a entrada e a

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

saída do ponto da rede recíproca na esfera de Ewald) pequeno, pode-se obter os parâmetros de rede com melhor precisão dos obtidos com técnicas convencionais. Entretanto, como se pode ver na Tabela 4.5, os valores de  $a_{\parallel}$  obtidos com as técnicas de RC assimétricas e XRMD apresentam a mesma precisão. Isso ocorre porque o ângulo  $\beta$  dos picos (022) e (0 $\bar{2}2$ ) que são picos BSD é 90° (para uma rede cúbica), o que os torna menos sensíveis às variações nos parâmetros de rede. Além disso, como dissemos anteriormente, o parâmetro de rede perpendicular é mantido fixo no valor obtido pela RC, o que irá aumentar o erro no parâmetro de rede paralelo obtido pela separação do pico de 4-feixes (022)(0 $\bar{2}2$ ).

**Tabela 4.5:** Parâmetros de rede, tensão paralela (in plane) e grau de relaxação da camada GaInP obtidos por XRMD e RC assimétricas.

<i>Amostras</i>	$a_{\parallel}$ (Å)	$a_{\parallel}$ (Å)	$\epsilon_{\parallel}$ ( $10^{-3}$ )	$\epsilon_{\parallel}$ ( $10^{-3}$ )	$R$ (%)	$R$ (%)
	<b>XRMD</b>	<b>RC<sub>assim</sub></b>	<b>XRMD</b>	<b>RC<sub>assim</sub></b>	<b>XRMD</b>	<b>RC<sub>assim</sub></b>
<b>#A1</b>	5,6537(3)	-	-0,47(3)	-	10(3)	-
<b>#A2</b>	5,6538(2)	5,654(4)	-1,91(6)	-1,9(9)	3(2)	4(34)
<b>#A3</b>	5,6538(2)	5,6534(4)	-3,15(6)	-3,2(1)	2(1)	0(2)
<b>#A4</b>	5,6534(2)	5,6533(4)	-2,92(6)	-2,9(1)	0(1)	-1(2)
<b>#A5</b>	5,6534(2)	5,6543(4)	-2,85(5)	-2,8(1)	0(1)	5(2)
<b>#A6</b>	5,6534(2)	5,6533(5)	-3,38(5)	-3,4(1)	0(1)	-1(2)
<b>#A7</b>	5,6535(2)	5,6548(4)	-3,53(6)	-3,4(1)	0,5(9)	6(2)

Mapeamentos  $\omega:\phi$  foram realizados em torno do pico BSD (022)(0 $\bar{2}2$ ) para a visualização da perfeita condição de difração e separação deste pico. A Figura 4.22 mostra os mapeamentos das amostras #A1, #A2, #A3 e de um monocristal de GaAs. No gráfico do GaAs estão identificados os rastros das reflexões secundárias (022) e (0 $\bar{2}2$ ). Nos demais gráficos pode-se ver que os rastros das reflexões secundárias (022) e (0 $\bar{2}2$ ) do substrato coincidem com os rastros das reflexões secundárias da camada. O mesmo acontece para os mapeamentos das amostras #A4, #A5, #A6 e #A7, mostrados na Figura 4.23.

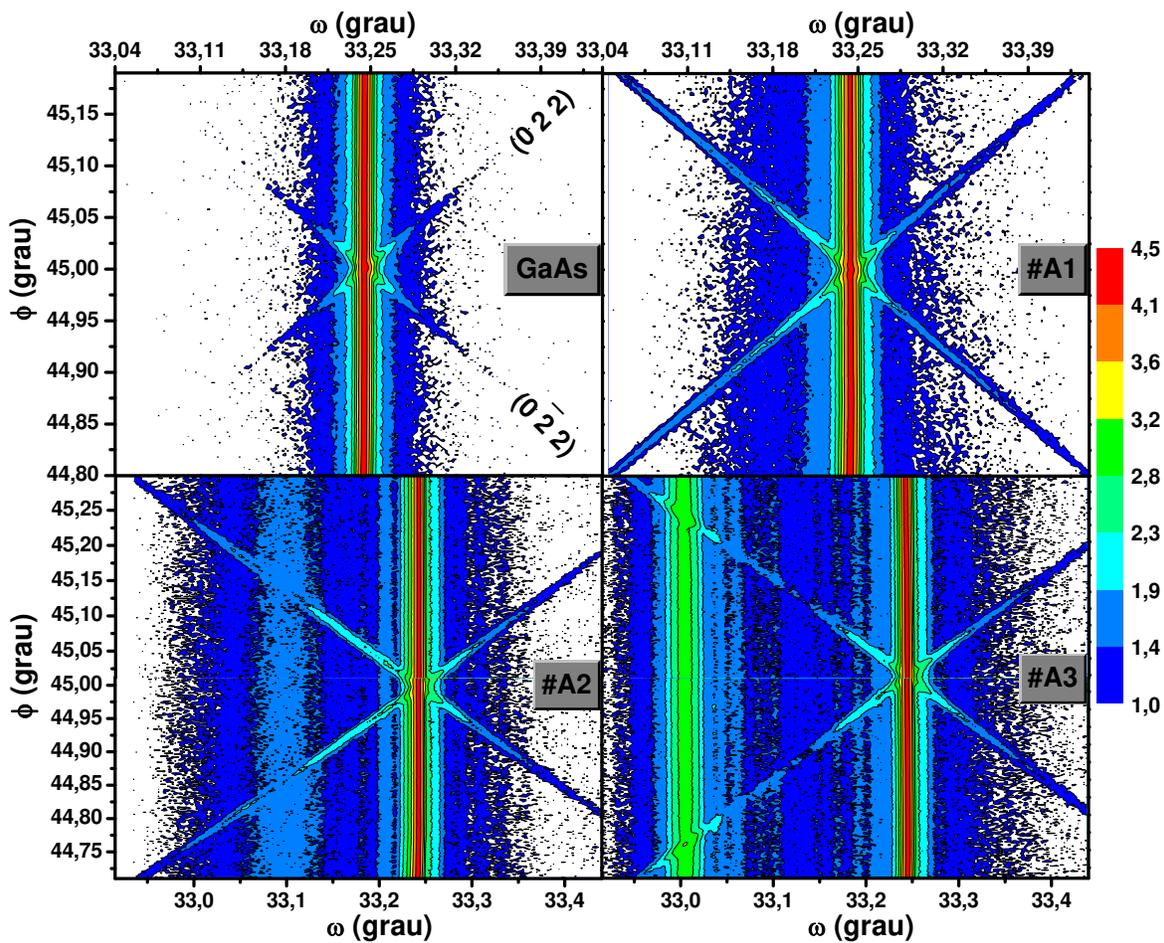
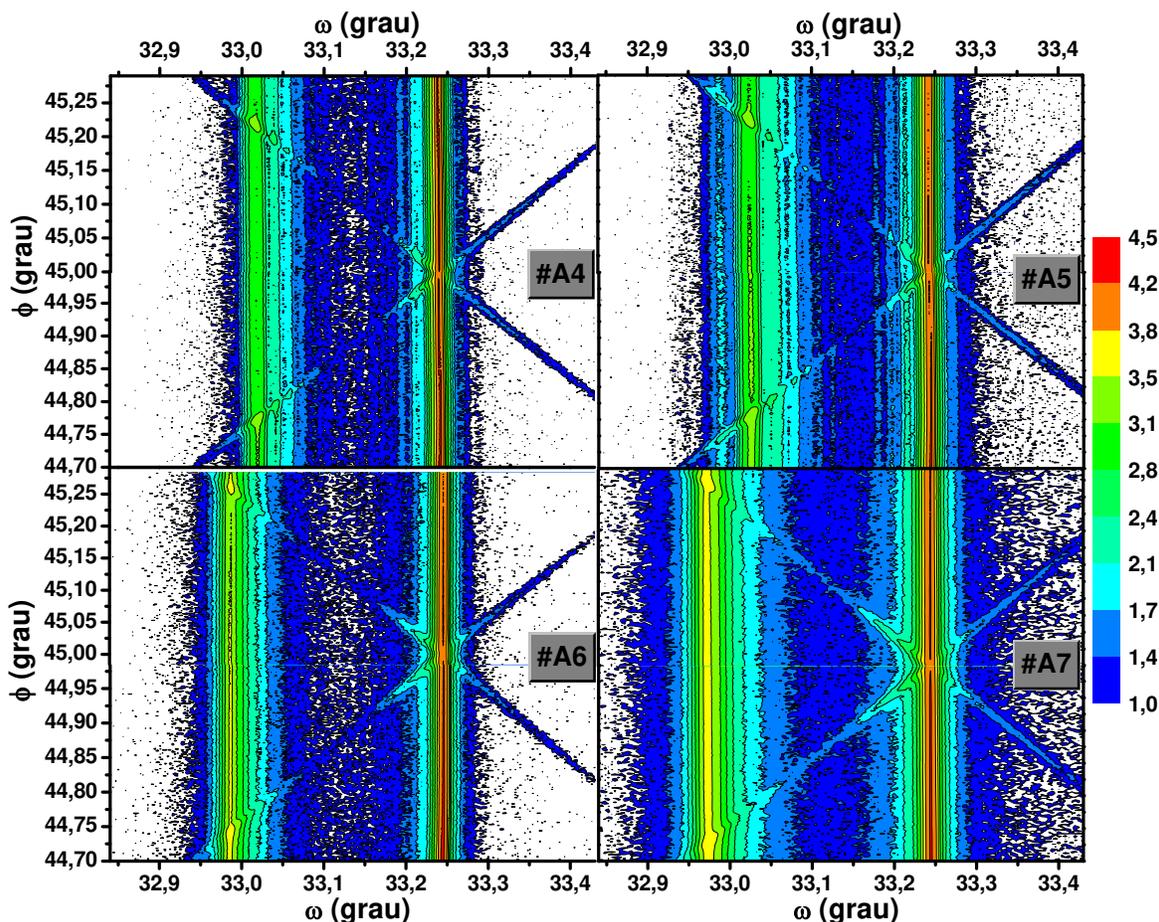


Figura 4.22: Mapeamento  $\omega:\phi$  do pico BSD  $(022)(0\bar{2}2)$  mostrando os rastros de cada reflexão secundária para um cristal de GaAs e para as amostras #A1, #A2 e #A3.



**Figura 4.23:** Mapeamento  $\omega:\phi$  do pico BSD (022)(0̄22) mostrando os rastros de cada reflexão secundária para as amostras #A4, #A5, #A6 e #A7.

As medidas da separação do pico (022)(0̄22) também foram realizadas nas amostras do conjunto 2. A Figura 4.24 mostra as varreduras medidas e calculadas para as redes do substrato e da camada das amostras #B1, #B2 e #B3, em torno do pico (022)(0̄22). Observa-se que a separação dos picos (022) e (0̄22) entre cada amostra obedece o mesmo comportamento apresentado pelas curvas de *rocking* simétricas da figura 4.4, ou seja, a separação dos picos das amostras #B2 e #B3 é praticamente a mesma e a amostra #B1 apresenta uma separação maior do que as outras duas amostras. Por esse motivo, para simular a separação dos picos (022) e (0̄22), os parâmetros de rede perpendiculares foram fixados nos valores obtidos com as curvas de *rocking* simétricas.

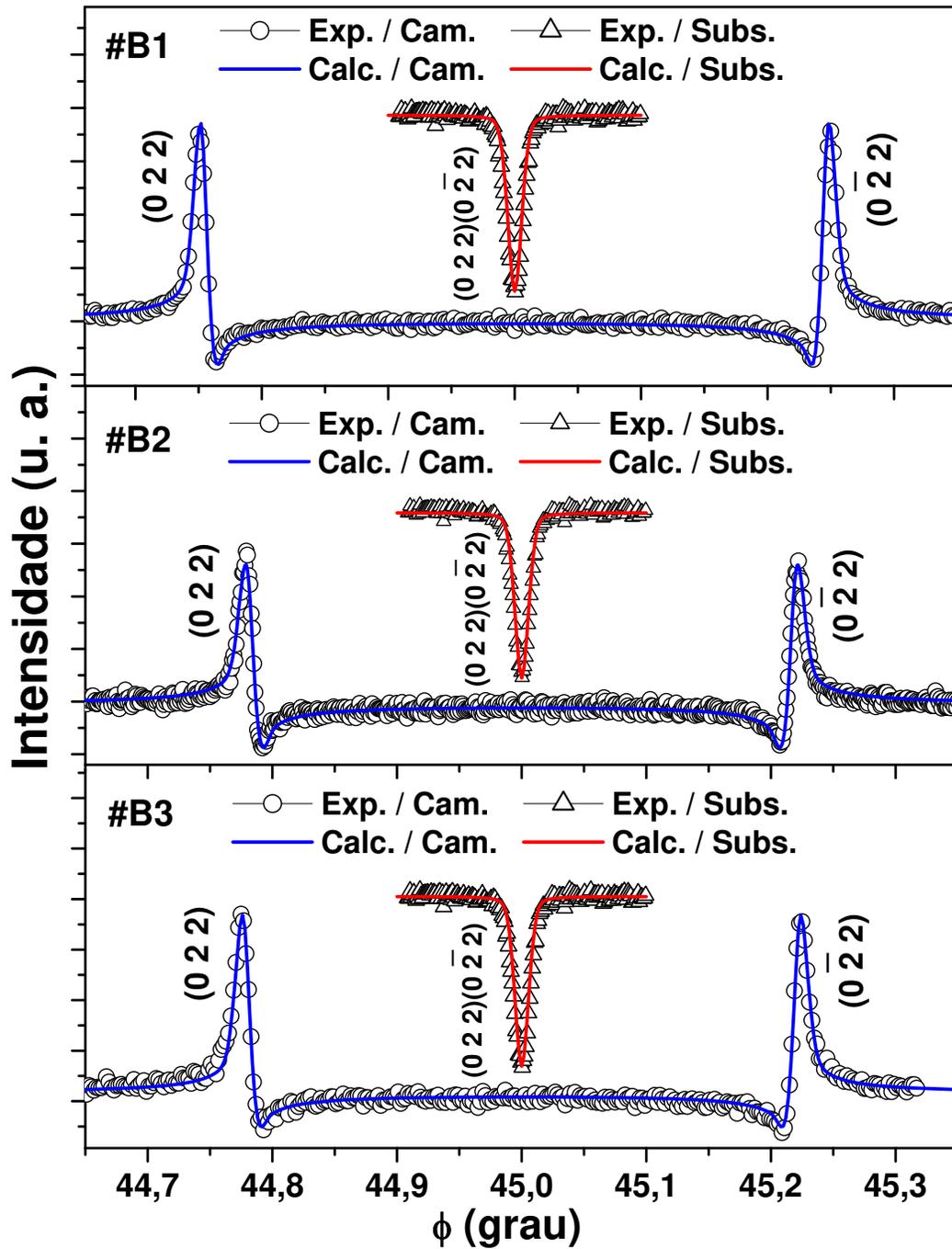


Figura 4.24: Região da RS(004), medida e calculada, mostrando a inversão e separação do pico BSD  $(022)(0\bar{2}2)$ , para as amostras #B1, #B2 e #B3.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

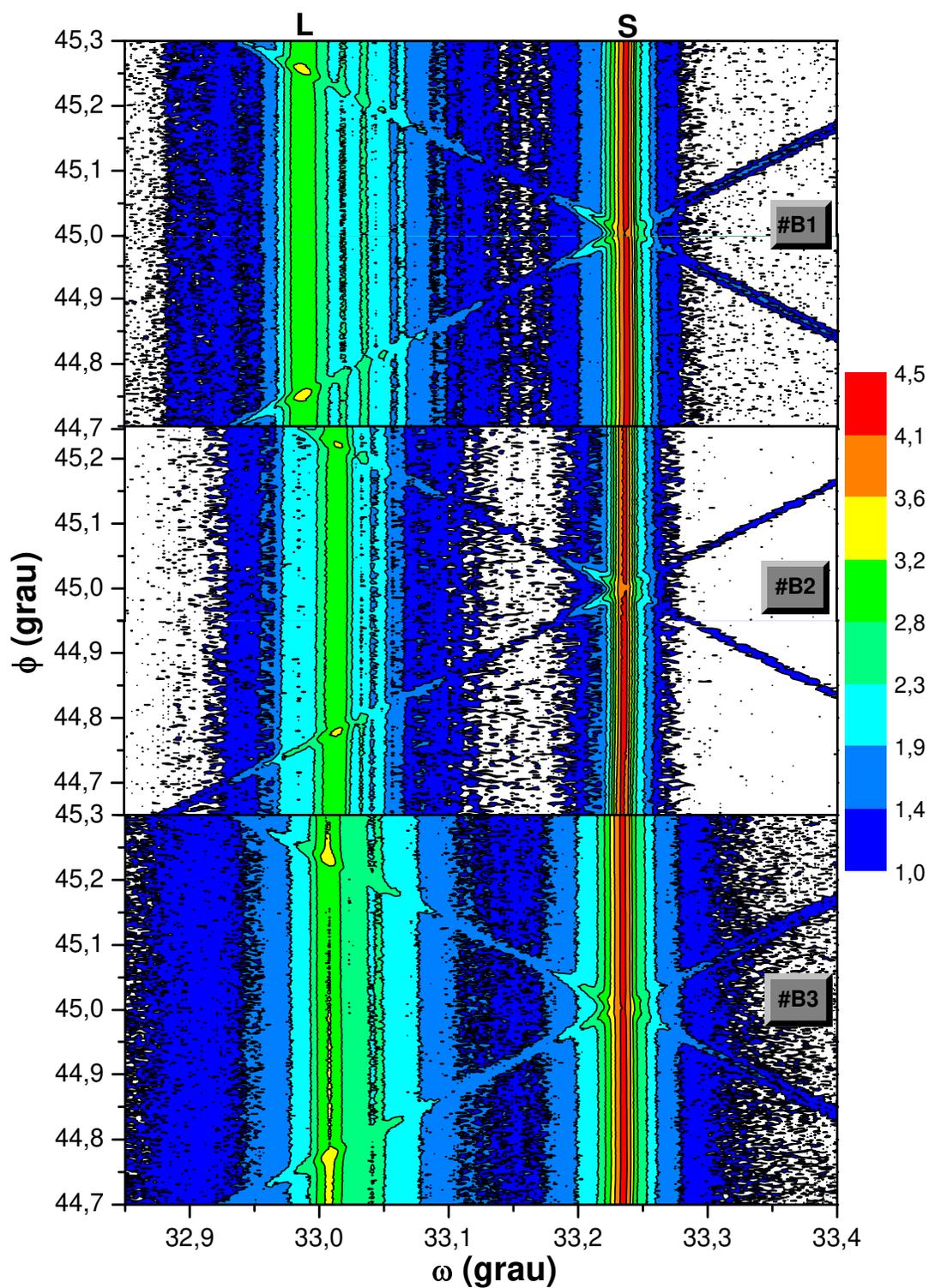
A Tabela 4.6 mostra os valores obtidos para os parâmetros de rede e as tensões paralelas e perpendiculares e também o grau de relaxação. Como se pode ver, os valores de #B2 e #B3 apresentados nessa tabela não estão em boa concordância com os obtidos pelas curvas de *rocking* assimétricas (Tabela 4.4). Esta diferença pode ser atribuída ao fato de que, ao se usar uma RC simétrica o feixe incidente penetra mais na amostra do que em uma RC assimétrica (geometria *low*). Por esse motivo as informações fornecidas pelas curvas de *rocking* simétricas e pela XRMD são referentes à camada na qual os pontos quânticos foram depositados (camada mais espessa), e as informações fornecidas pelas assimétricas são referentes à camada depositada sobre os pontos quânticos.

**Tabela 4.6:** Parâmetros de rede, tensão paralela e grau de relaxação da camada de GaInP obtidos por XRMD.

<i>Amostras</i>	$a_{\perp}$ (Å)	$a_{\parallel}$ (Å)	$\epsilon_{\perp}$ ( $10^{-3}$ )	$\epsilon_{\parallel}$ ( $10^{-3}$ )	<i>R</i> (%)
#B1	5,6909(1)*	5,6535(1)	3,3(3)	-3,3(3)	0,5(5)
#B2	5,6877(1)*	5,6546(3)	2,9(8)	-2,9(8)	7(1)
#B3	5,6876(1)*	5,6540(4)	3,0(7)	-2,9(6)	3(1)

\*Valores obtidos com as RC's simétricas.

Os mapeamentos  $\omega:\phi$  das amostras #B1, #B2 e #B3, mostrados na Figura 4.25, exibem o que já foi mostrado nas curvas de *rocking* simétricas e nas varreduras Renninger das Figuras 4.4 e 4.24, respectivamente, ou seja, quando se observa o eixo  $\phi$  pode-se ver que a separação dos picos (022) e (0 $\bar{2}$ 2) é maior na amostra #B1, no entanto, é menor e praticamente a mesma nas amostras #B2 e #B3. Com relação ao eixo  $\omega$ , na amostra #B1 o pico da camada está mais afastado do pico do substrato, enquanto que nas outras amostras essa distância é praticamente a mesma.



**Figura 4.25:** Mapeamento  $\omega:\phi$  do pico BSD  $(022)(0\bar{2}2)$  mostrando os rastros de cada reflexão secundária, para as amostras #B1, #B2 e #B3.

## ***Capítulo 4. Resultados e Discussões***

---

Os resultados apresentados acima mostram mais uma importante aplicação da difração múltipla no estudo de semicondutores, mais especificamente, na caracterização da distorção tetragonal existente em camadas epitaxiais, através da separação do pico secundário  $(022)(0\bar{2}2)$ . Ela se mostrou muito útil na caracterização dessas distorções quando a camada é muito fina e não pode ser caracterizada com o uso de reflexões assimétricas. Além disso, chamamos a atenção para a possibilidade de se usar, adicionalmente, o par de reflexões  $(022)(0\bar{2}2)$  e  $(202)(\bar{2}02)$  na detecção e caracterização de distorções ortorrômbicas ou até mesmo monoclinicas.

**OBS: Os pontos principais da caracterização da distorção tetragonal usando a separação da reflexão secundária  $(022)(0\bar{2}2)$ , se encontram publicados em: *Crystal Growth & Design*, 10, 3436 – 3441 (2010) / DOI: 10.1021/cg100146x.**

## ***Capítulo 4. Resultados e Discussões***

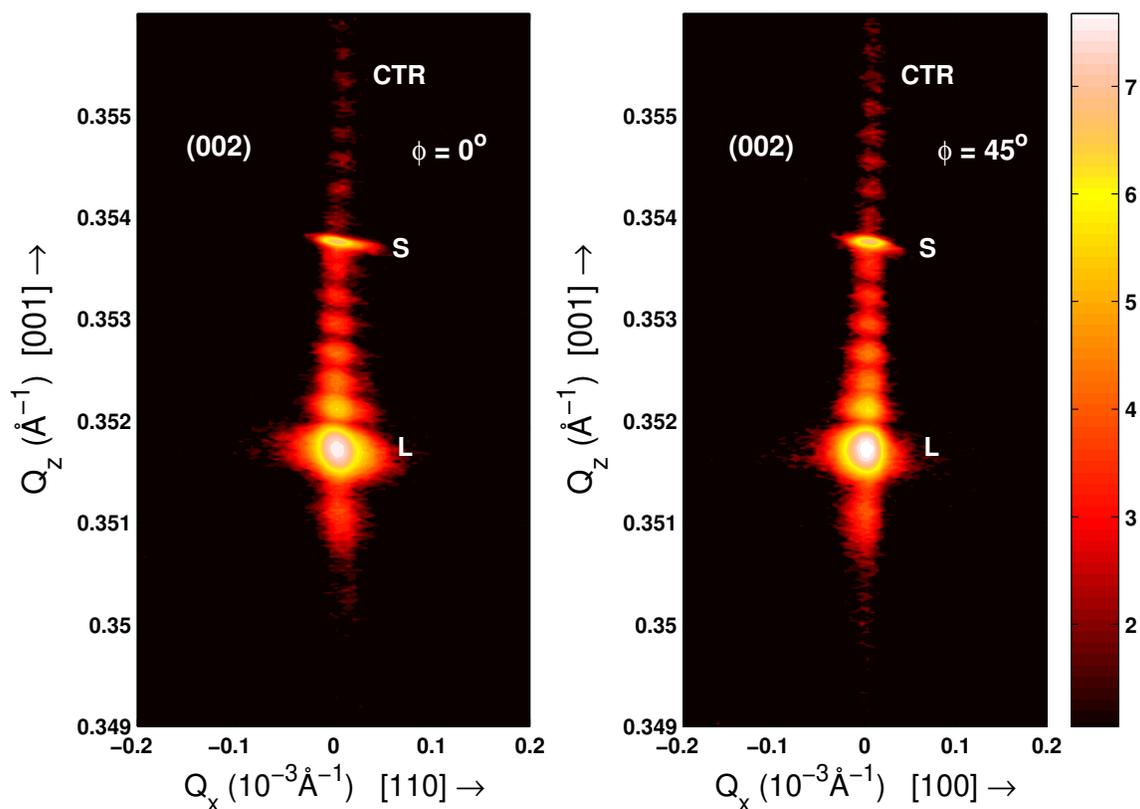
---

### **4.1.4 Mapeamento do Espaço Recíproco**

Apresentaremos agora os resultados obtidos por mapeamento do espaço recíproco (RSM) que, como a difração múltipla, é uma técnica capaz de fornecer informações estruturais nas direções perpendicular e paralela à superfície da amostra. Foram realizadas medidas de RSM nas amostras #A4, #A5, #B1, #B2 e #B3, já que, essas amostras apresentam a camada de GaInP com a mesma espessura (360 nm). Como já descrito na seção experimental, todas essas amostras apresentam variação de composição lateral, sendo que as amostras #B1, #B2 e #B3 possuem pontos quânticos depositados sobre a camada de GaInP com tamanhos diferentes, e sobre esses pontos, há uma outra camada de GaInP de aproximadamente 80 nm. Entretanto, a amostra #A4 não possui a camada de recobrimento (80 nm) e amostra #A5 apenas apresenta a camada de GaInP sem pontos quânticos.

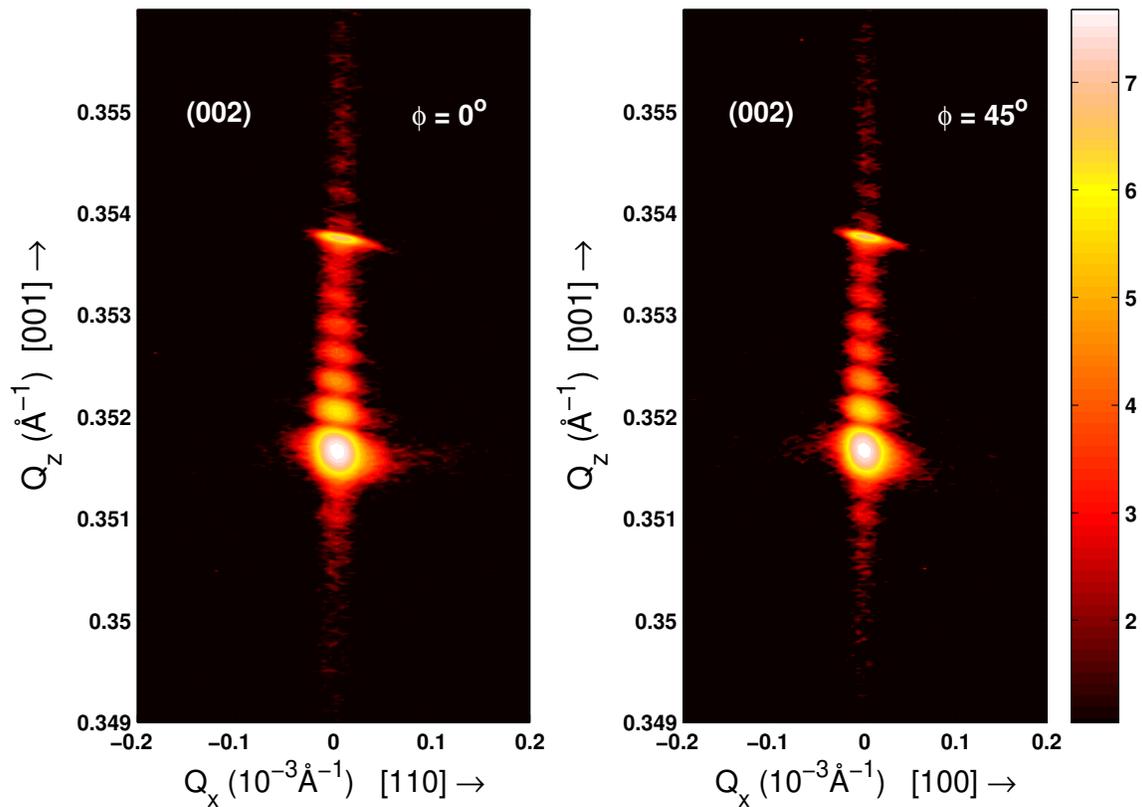
Como as camadas de GaInP apresentam a variação de composição lateral na direção [100] foram realizados mapeamentos (RSM) na reflexão simétrica (002) em duas posições azimutais  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 45^\circ$ . Desta forma, a componente  $Q_x$  do vetor de espalhamento  $\vec{Q}$  estará alinhada nas direções [110] e [100], respectivamente. Também, foram realizados mapeamentos utilizando três reflexões assimétricas: a reflexão (224) por ter um ângulo de incidência de  $\sim 6,61^\circ$  e a componente  $Q_x$  estar alinhada na direção [110]; a reflexão (404) por ter um ângulo de incidência próximo do ângulo de incidência da reflexão (224) ( $\sim 5,42^\circ$ ) e a componente  $Q_x$  estar alinhada na direção [100]; a reflexão (113) por ela ter um ângulo de incidência bem baixo de  $\sim 1,63^\circ$  (para esta reflexão  $Q_x$  está alinhado na direção [110]).

A Figura 4.26 mostra os mapeamentos do espaço recíproco para a reflexão simétrica (002) da amostra #A5 (sem pontos quânticos) em  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 45^\circ$ . Podem ser observados os picos do substrato (S), da camada (L) e as franjas de interferência na linha do *crystal truncation rod* (CTR). Comparando-se os dois mapeamentos, não se nota uma diferença marcante entre eles.



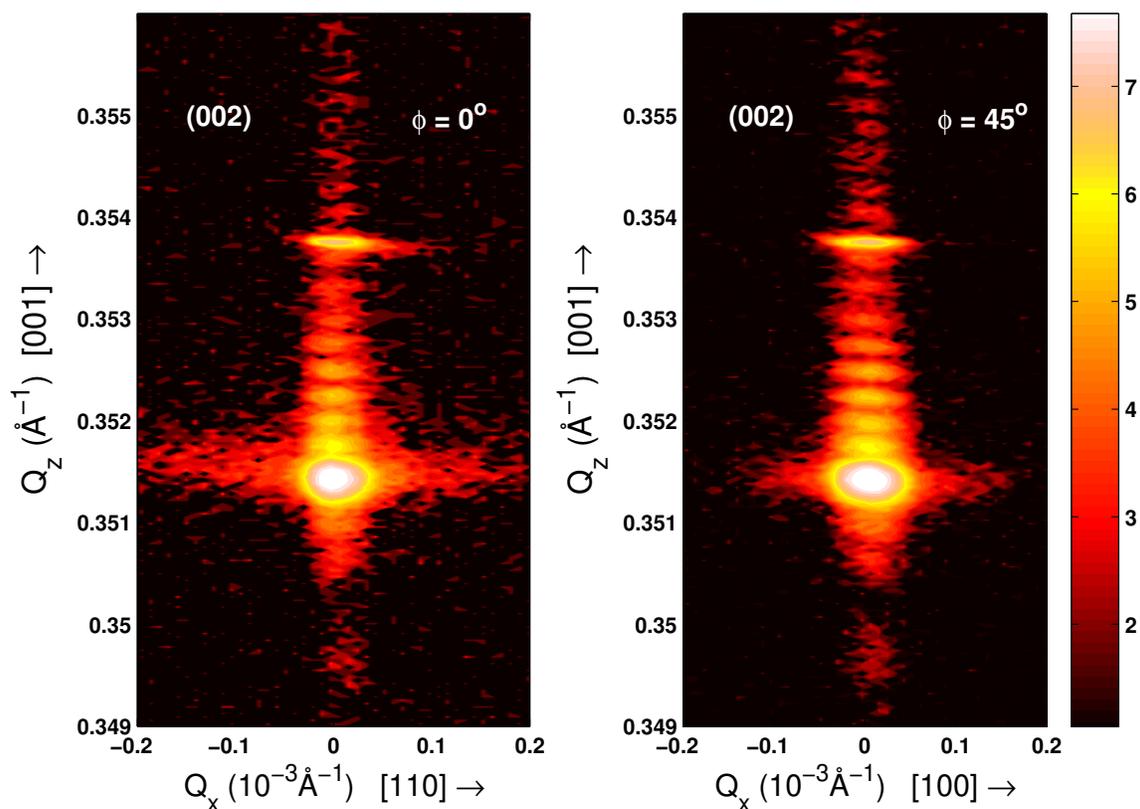
**Figura 4.26:** RSM na reflexão simétrica (002) em  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 45^\circ$ , para a amostra #A5.

Nos mapeamentos para a amostra #A4 (Figura 4.27), também não se identifica uma diferença muito grande entre os realizados em  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 45^\circ$ . A única diferença é a presença de um fraco espalhamento lateral do lado direito do pico da camada no RSM de  $\phi = 0^\circ$ . Comparando-se os mapeamentos para as amostras #A5 e #A4, também observa-se que eles são muito similares, ou seja, a presença ou não dos pontos quânticos não afeta o RSM realizado na reflexão (002).



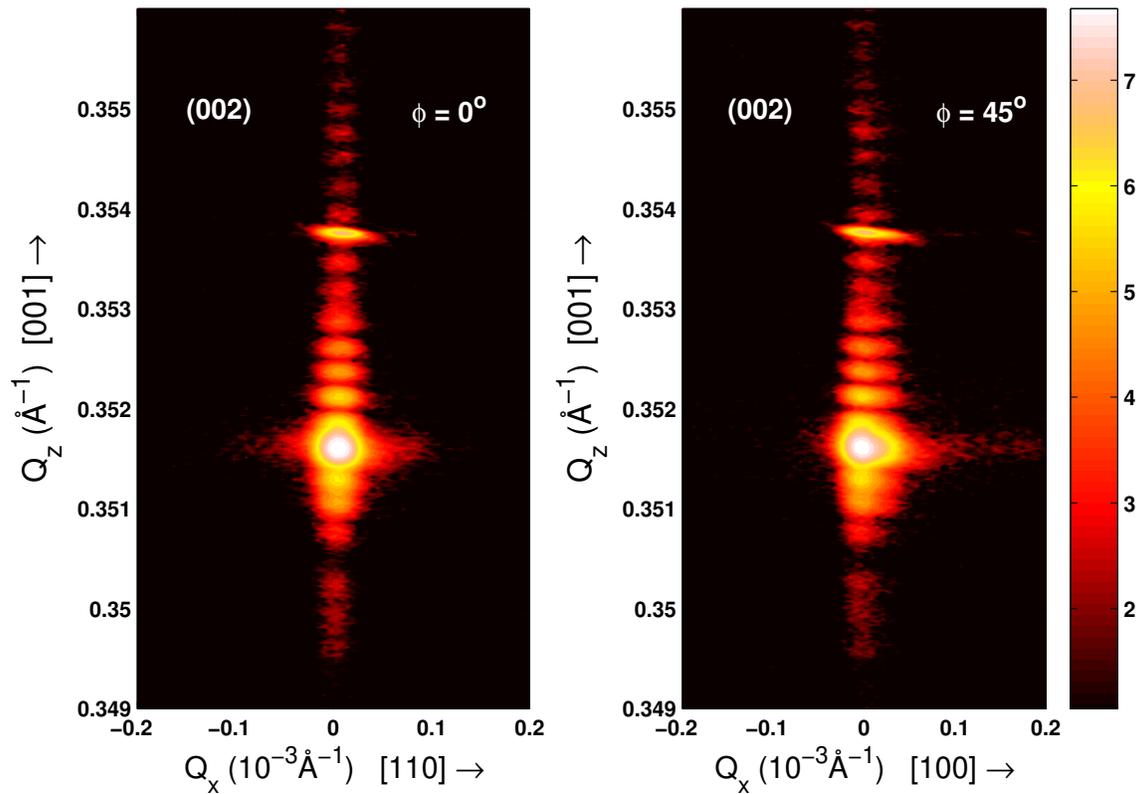
**Figura 4.27:** RSM na reflexão simétrica (002) em  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 45^\circ$ , para a amostra #A4.

Para a amostra #B1, que possui QD muito pequenos e sobre eles uma outra camada de GaInP, já é possível observar diferenças quando se compara o RSM de  $\phi = 0^\circ$  e de  $\phi = 45^\circ$ , assim como, quando eles são comparados com os RSM das outras amostras. Podemos ver na Figura 4.28 que o RSM de  $\phi = 0^\circ$  apresenta um espalhamento lateral próximo do pico da camada maior do que no de  $\phi = 45^\circ$ . Além disso, esse espalhamento lateral é maior nessa amostra do que nas amostras #A5 e #A4. Isto pode ser um indício das tensões causadas pelos QD na camada depositada sobre eles. Este efeito deve ser melhor visualizado nas amostras com QD com alturas maiores.



**Figura 4.28:** RSM na reflexão simétrica (002) em  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 45^\circ$ , para a amostra #B1.

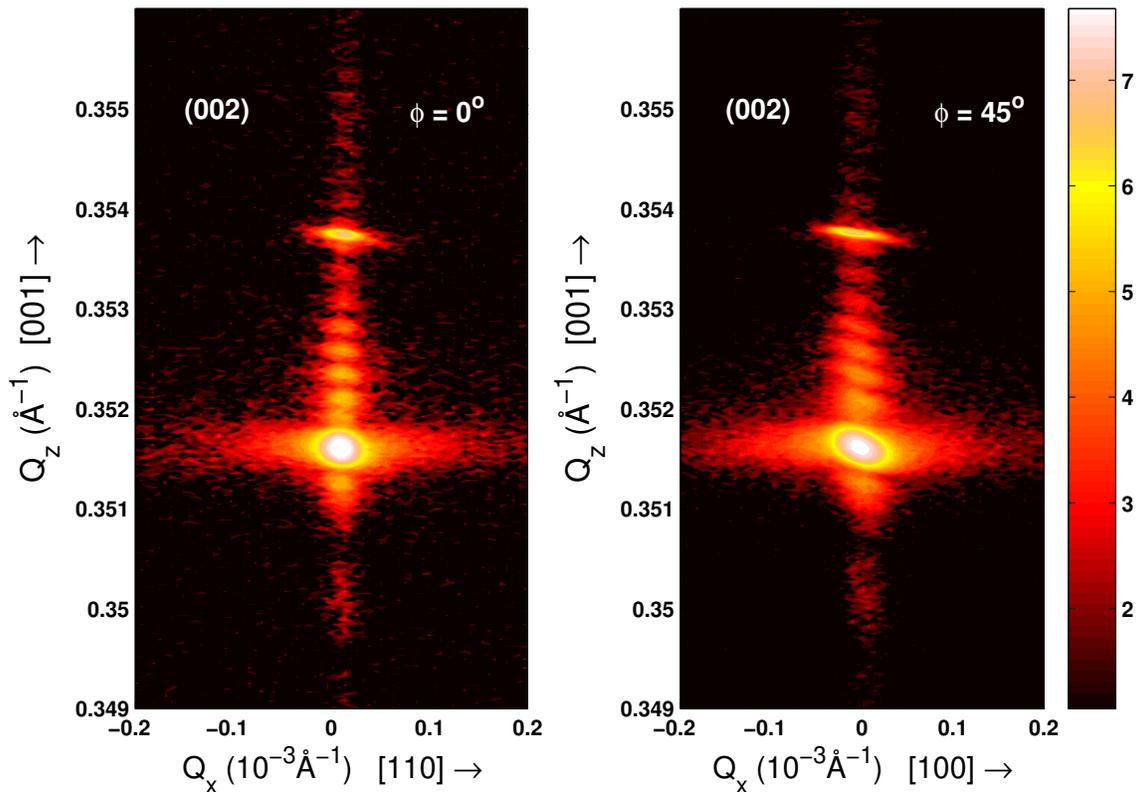
Os mapeamentos para a amostra #B2 (QD maior que em #B1) apresentam o espalhamento lateral em torno do pico da camada maior do que as amostras #A5 e #A4, mas com relação a amostra #B1, este espalhamento é um pouco menor. Além disso, o espalhamento lateral no RSM de  $\phi = 0^\circ$  é simétrico e no RSM de  $\phi = 45^\circ$  é assimétrico. Temos que destacar aqui que, em princípio, a variação de composição lateral na direção [100] é diferente daquela na direção [110], mas como essas regiões com composições (concentração de Ga) diferentes não são totalmente perfeitas (vide Figura 3.1), pode ser difícil detectar uma diferença consistente entre os RSM realizados em  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 45^\circ$ , usando reflexões simétricas.



**Figura 4.29:** RSM na reflexão simétrica (002) em  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 45^\circ$ , para a amostra #B2.

Os mapeamentos (002) para a amostra #B3 (Figura 4.30), que possui QD grandes, apresentam um espalhamento lateral maior do que as outras amostras. Através desses resultados pode-se ver que os pontos quânticos causam deformações na camada depositada sobre eles e que o seu tamanho influencia essas deformações.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

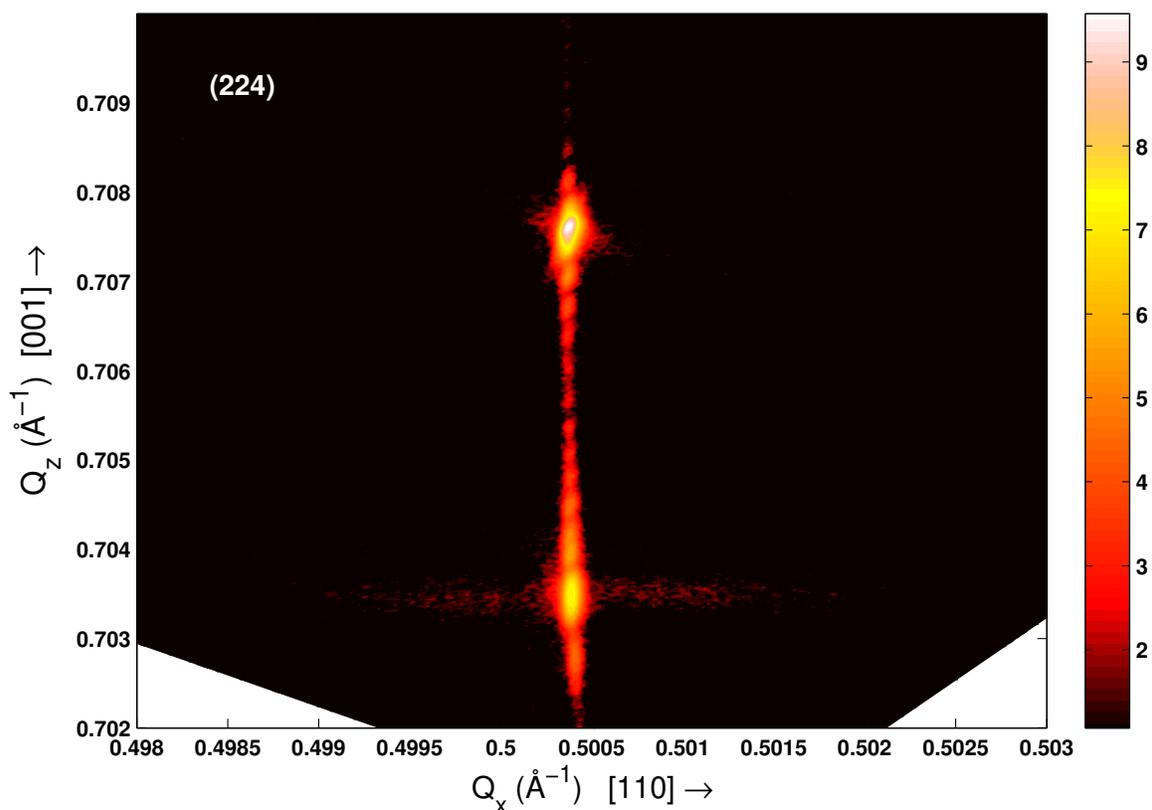


**Figura 4.30:** RSM na reflexão simétrica (002) em  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 45^\circ$ , para a amostra #B3.

Quando o RSM é realizado com reflexões simétricas, estas não são as melhores condições para se estudar a variação de composição e os efeitos causados pelos QD na camada depositada sobre eles, pois o ângulo de incidência dessas reflexões é, em geral alto, e a penetração é muito grande. As reflexões assimétricas possuem um ângulo de incidência baixo (geometria *low*) e por esse motivo, também foram realizados mapeamentos utilizando as reflexões assimétricas (224), (404) e (113). A Figura 4.31 mostra o RSM (224) da amostra #A5, além das contribuições do substrato (pico mais acima), da camada (pico mais abaixo) e das franjas de interferência, também se pode ver o espalhamento lateral nos dois lados do pico da camada. Observa-se que esse espalhamento lateral está bem mais visível neste RSM assimétrico do que no RSM simétrico. Este espalhamento lateral ocorre devido a variação de composição lateral e periódica existente na camada de GaInP. Além disso, há uma pequena diferença na posição, no eixo  $Q_z$ , dos espalhamentos do lado direito e do lado esquerdo do pico da camada, e essa diferença pode ser atribuída à variação de composição

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

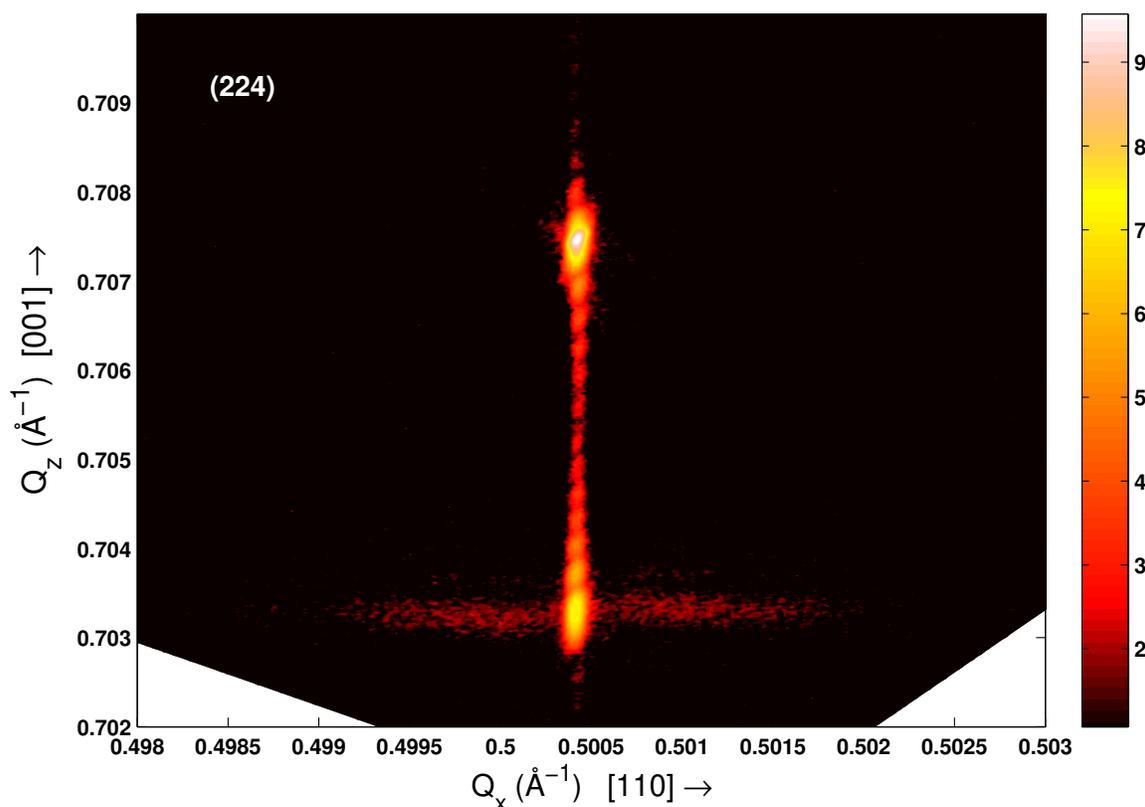
existente na camada ternária, já que essas regiões com composição diferente possuem parâmetros de rede diferentes.



**Figura 4.31:** RSM na reflexão assimétrica (224) em  $\phi = 0^\circ$ , para a amostra #A5.

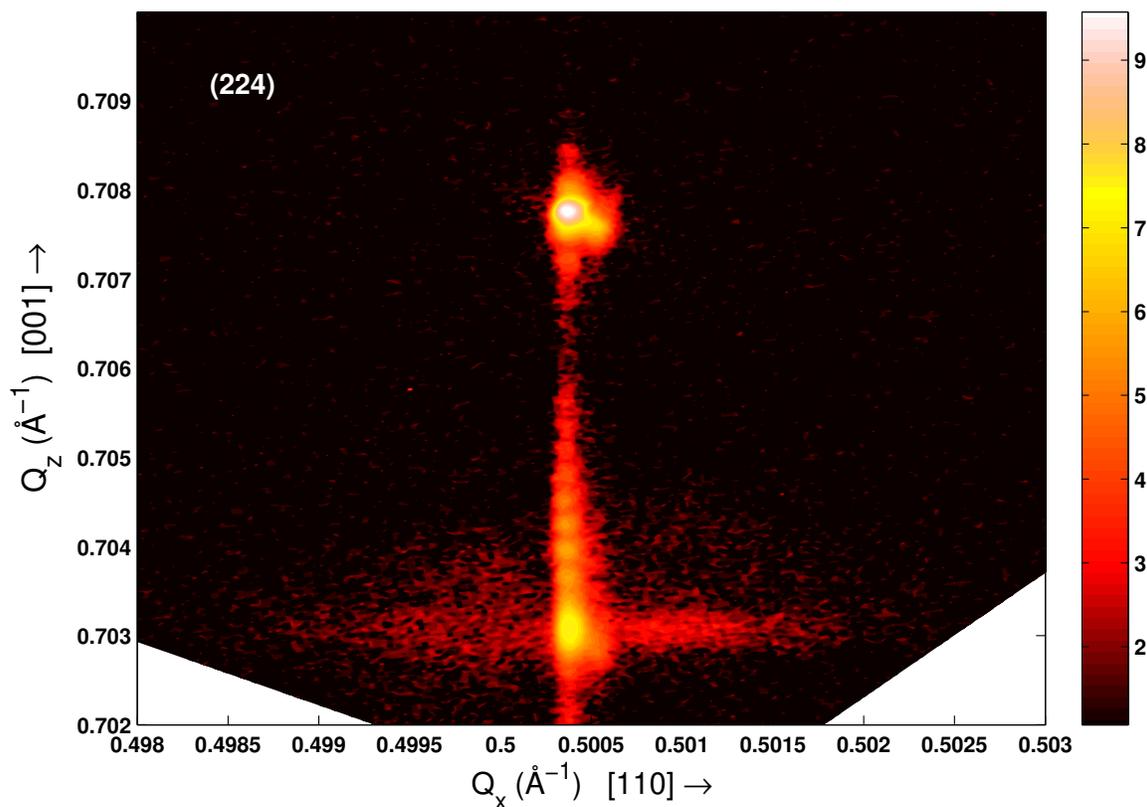
O RSM na reflexão assimétrica (224) da amostra #A4, mostrado na Figura 4.32, é bastante similar ao RSM da amostra #A5, sendo que o espalhamento lateral está mais nítido e a diferença de posição em  $Q_z$  também está um pouco maior, podendo ser melhor visualizada neste mapeamento. Esta maior separação em  $Q_z$  pode ser atribuída a um campo de tensão causado pelos pontos quânticos de InP nas regiões mais ricas em In, já que eles nucleiam nestas regiões.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões



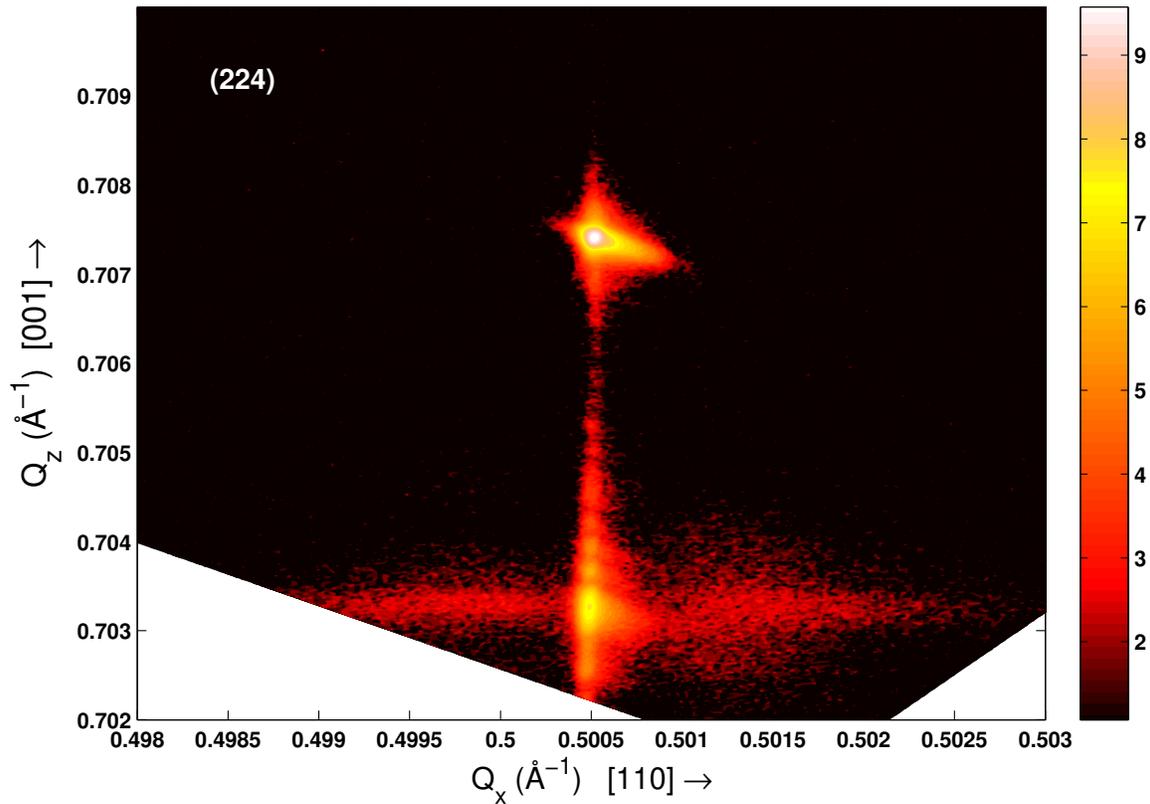
**Figura 4.32:** RSM na reflexão assimétrica (224) em  $\phi = 0^\circ$ , para a amostra #A4.

Agora vamos mostrar os RSM's na reflexão assimétrica (224) das amostras com a camada de GaInP depositada sobre os pontos quânticos. A Figura 4.33 mostra o RSM da amostra #B1 que possui QD bem pequenos e uma camada de GaInP sobre eles. Como se pode ver, o espalhamento lateral está mais intenso e mais distribuído na direção de  $Q_z$ , efeito provavelmente provocado pelas deformações causadas pelo QD na camada depositada sobre eles. No pico do substrato há uma assimetria na direção da diagonal do gráfico, que pode ser devido a presença de tensões no substrato ou mesmo na camada *buffer* de GaAs e, por essa assimetria estar na diagonal, significa que as tensões possuem componentes tanto na direção perpendicular como na paralela.



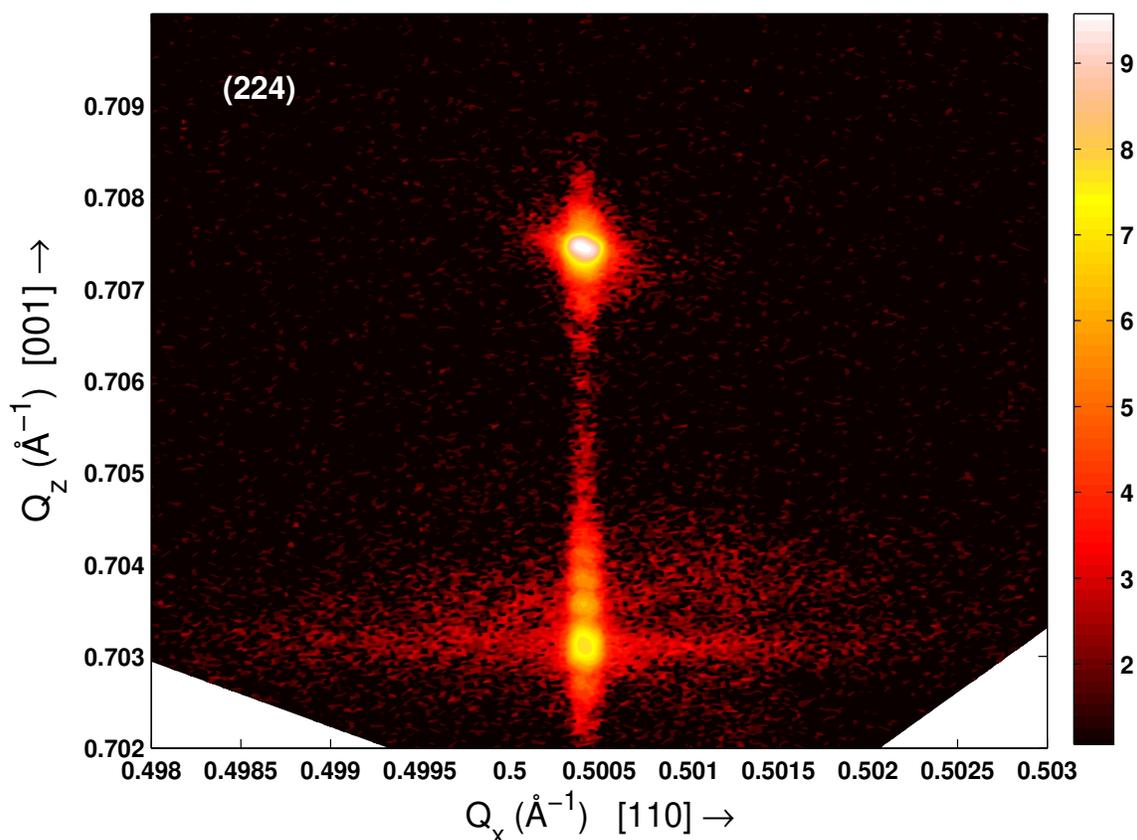
**Figura 4.33:** RSM na reflexão assimétrica (224) em  $\phi = 0^\circ$ , para a amostra #B1.

O RSM da amostra #B2 também apresenta uma assimetria no pico do substrato, mas está maior do que na amostra #B1. Com relação ao espalhamento lateral em torno do pico da camada, observa-se melhor a dispersão ao longo de  $Q_z$ , o que é esperado já que os QD nessa amostra são maiores (altura) do que na amostra #B1.



**Figura 4.34:** RSM na reflexão assimétrica (224) em  $\phi = 0^\circ$ , para a amostra #B2.

No RSM da amostra #B3, mostrado na Figura 4.35, observa-se que não há a presença da assimetria no pico do substrato. Isto pode ser devido a não presença de tensões no substrato ou camada *buffer* de GaAs. Já o espalhamento lateral na região do pico da camada, não está tão bem definido como na amostra #B2, ele está bem mais disperso, cujo efeito deve ser provocado pela maior presença de tensões na camada depositada sobre os QD, já que eles são maiores nessa amostra do que os da amostra #B2.

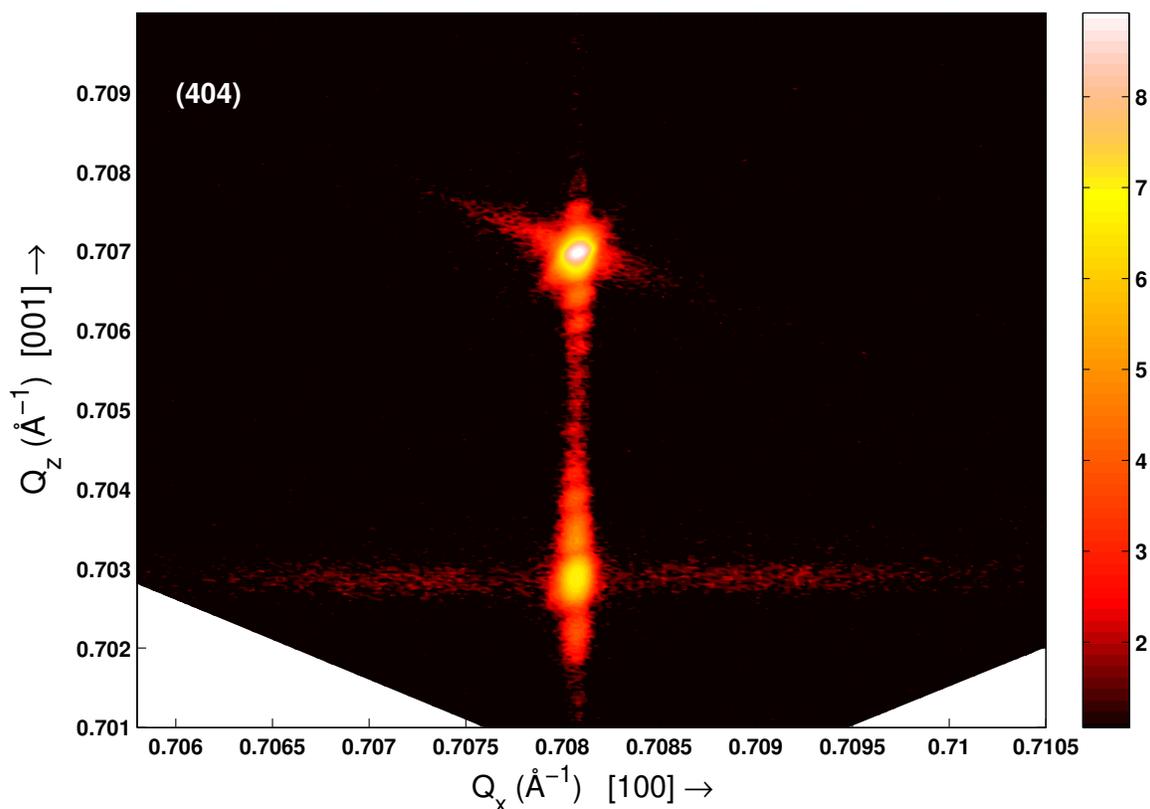


**Figura 4.35:** RSM na reflexão assimétrica (224) em  $\phi = 0^\circ$ , para a amostra #B3.

Como se pode ver nos gráficos dos mapeamentos realizados com a reflexão assimétrica (224), a componente  $Q_x$  do vetor de espalhamento está projetada na direção [110]. Entretanto, para a reflexão assimétrica (404), a componente  $Q_x$  do vetor de espalhamento está projetada na direção [100] e o seu ângulo de incidência é próximo do ângulo de incidência da reflexão assimétrica (224). Como a variação de composição está na direção [100], os mapeamentos foram realizados para a reflexão assimétrica (404) com objetivo de se detectar alguma diferença entre os RSM das reflexões (224) e (404). A Figura 4.36 mostra o RSM (404) da amostra #A5 e pode-se ver que ela é similar a Figura 4.31, mas o pico do substrato apresenta um rastro na direção da diagonal do gráfico. Entretanto, olhando mais detalhadamente, observa-se que o espalhamento lateral em  $Q_x$  é maior neste RSM (404). A periodicidade da variação de composição está melhor definida

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

na direção [100] do que na direção [110], isto pode ser responsável pelo maior espalhamento lateral no RSM (404) do que no (224).

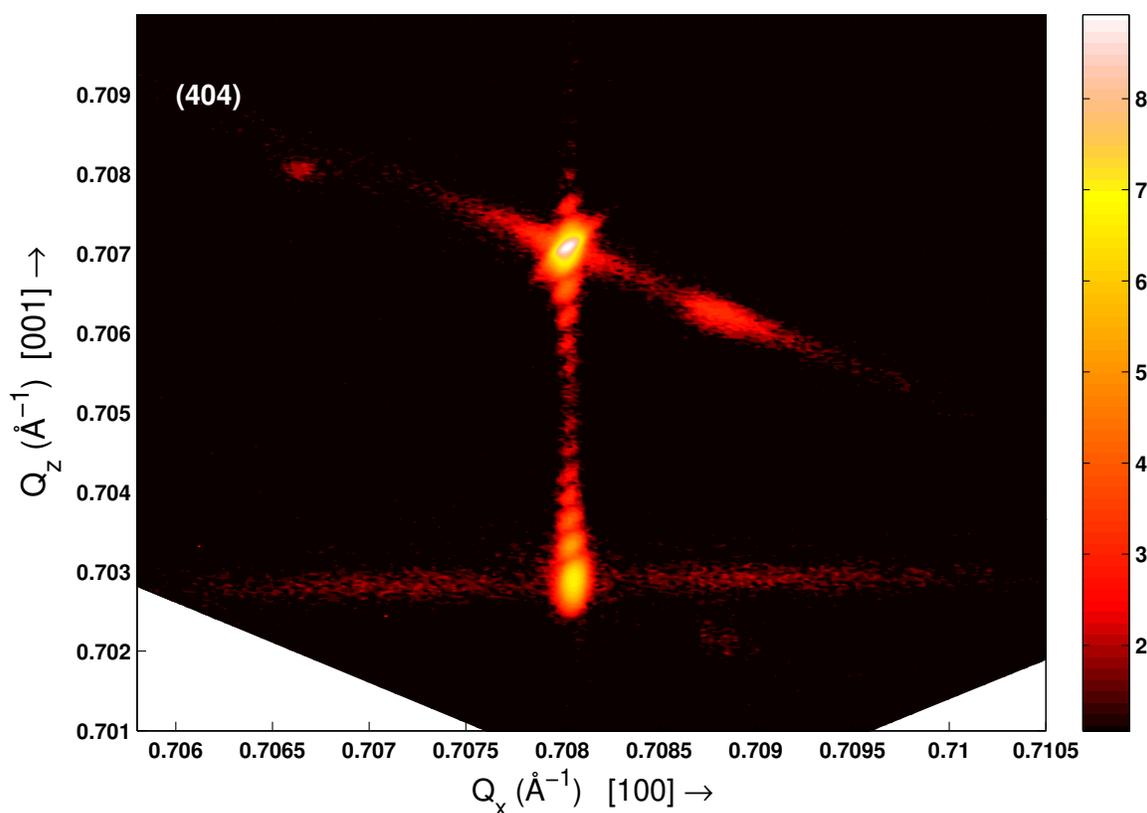


**Figura 4.36:** RSM na reflexão assimétrica (404) em  $\phi = 45^\circ$ , para a amostra #A5.

A Figura 4.37 mostra o mapeamento (404) para a amostra #A4, e vê-se que o espalhamento lateral nos dois lados do pico da camada apresenta uma separação maior nessa amostra do que na amostra #A5, e é o mesmo comportamento demonstrado no RSM da reflexão assimétrica (224), mas no RSM (404) este espalhamento lateral na direção de  $Q_x$  aparece maior do que no RSM (224), efeito provavelmente devido à maior ordem da variação de composição na direção [100]. Como para a amostra #A5, este RSM também apresenta um rastro na região correspondente ao pico do substrato, na direção da diagonal do gráfico, embora com uma maior extensão neste caso. Existe uma possibilidade da contribuição de tensões na camada *buffer*, uma vez que a intensidade aparece na região do

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

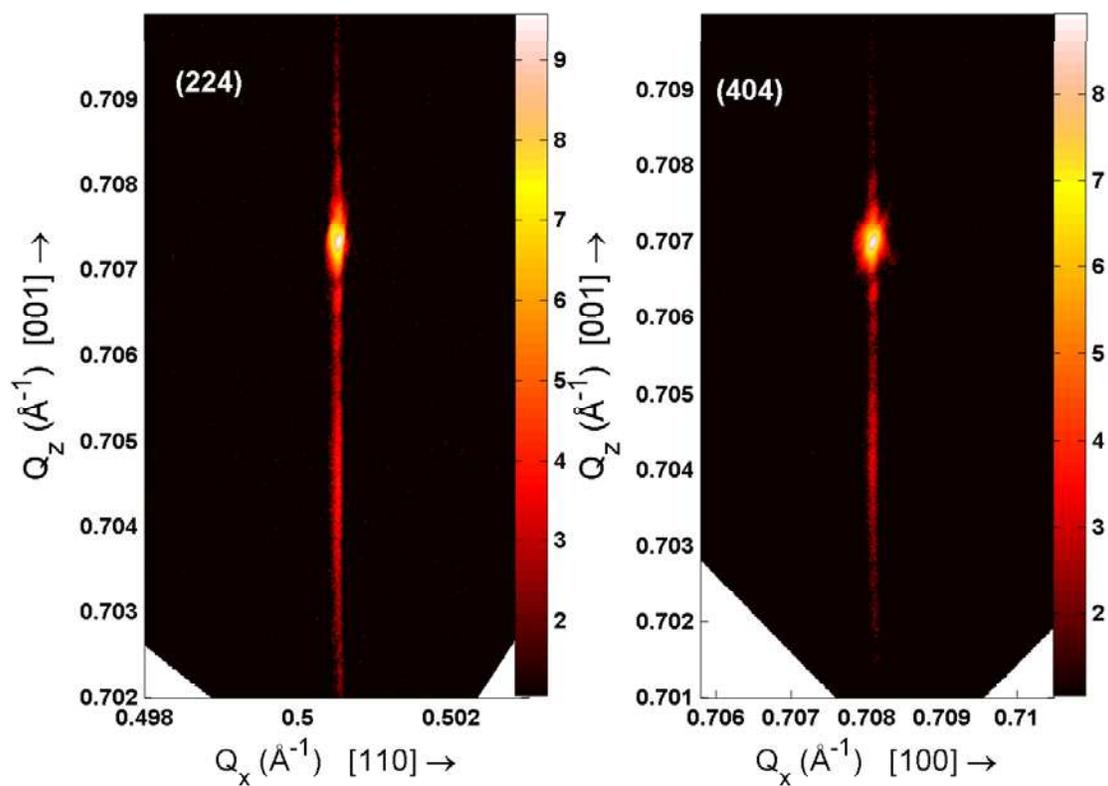
substrato. Além disso, pode-se dizer ainda que esses prováveis defeitos vão estar presentes em ambas as direções perpendicular e paralela à interface camada/substrato devido ao prolongamento observado na direção da diagonal.



**Figura 4.37:** RSM na reflexão assimétrica (404) em  $\phi = 45^\circ$  para a amostra #A4.

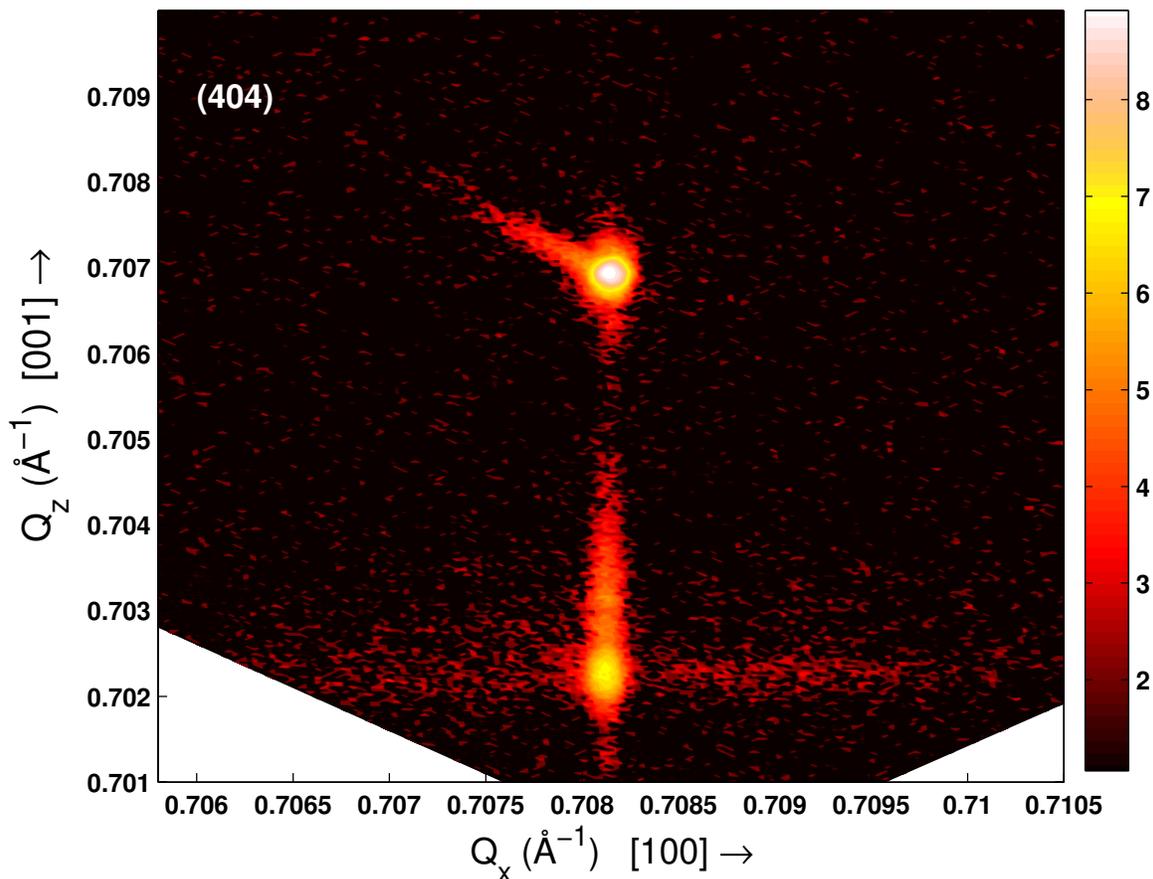
Essas tensões podem estar relacionadas com a variação de composição lateral existente na camada de GaInP, pois o RSM medido para as reflexões assimétricas (224) e (404) da amostra #A2 não apresenta esse espalhamento na diagonal, como pode ser visto na Figura 4.38. Além disso, deve-se observar que o RSM dessa amostra não apresenta o espalhamento lateral em torno do pico da camada (50 nm), mostrando que a camada de GaInP dessa amostra não apresenta variação de composição lateral.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões



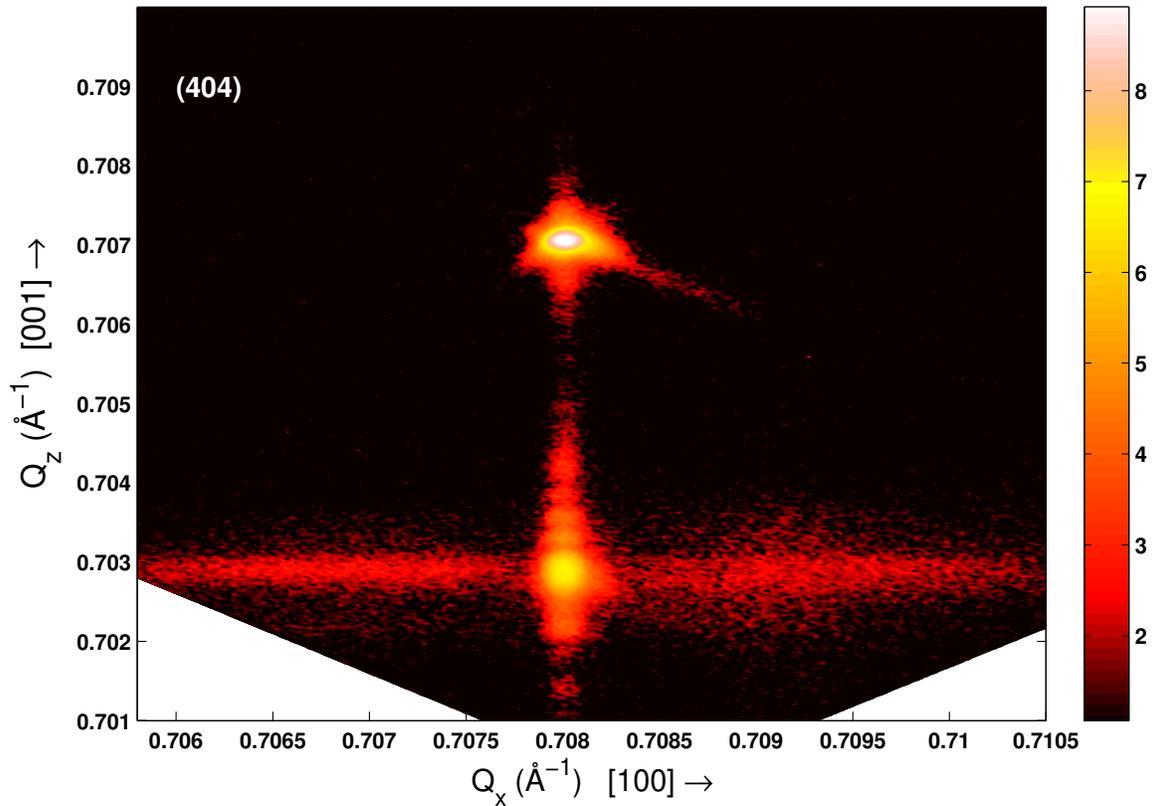
**Figura 4.38:** RSM nas reflexões assimétricas (224) e (404) para a amostra #A2, mostrando que não há variação de composição lateral na camada de GaInP e que não há a presença de espalhamento na diagonal na região do pico do substrato.

Agora analisaremos os mapeamentos para as amostras com a camada de GaInP de recobrimento, isto é, depositada sobre os pontos quânticos. A figura 4.39 mostra o RSM (404) da amostra #B1 e, como na Figura 4.33, o espalhamento lateral está mais disperso ao longo de  $Q_z$ , sendo que aqui ele não está tão visível devido ao maior background apresentado na medida. Ainda se observa a presença do rastro na diagonal, na região do pico do substrato.



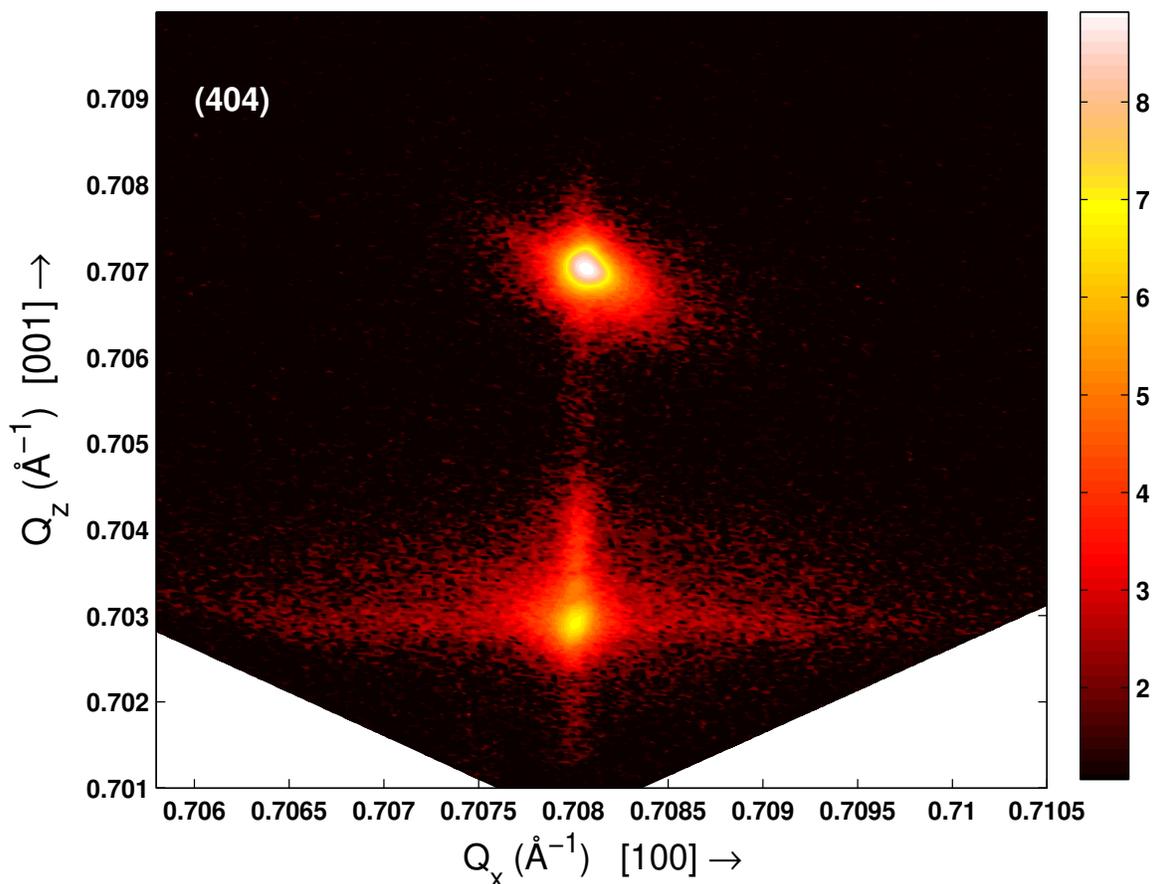
**Figura 4.39:** RSM na reflexão assimétrica (404) em  $\phi = 45^\circ$ , para a amostra #B1.

Para o RSM da amostra #B2, mostrado na Figura 4.40, o espalhamento lateral está mais definido e pode-se ver melhor a sua maior distribuição ao longo de  $Q_z$ . Este comportamento é bem similar ao da Figura 4.34 e, como já falado anteriormente, está relacionado ao tamanho (altura) dos pontos quânticos.



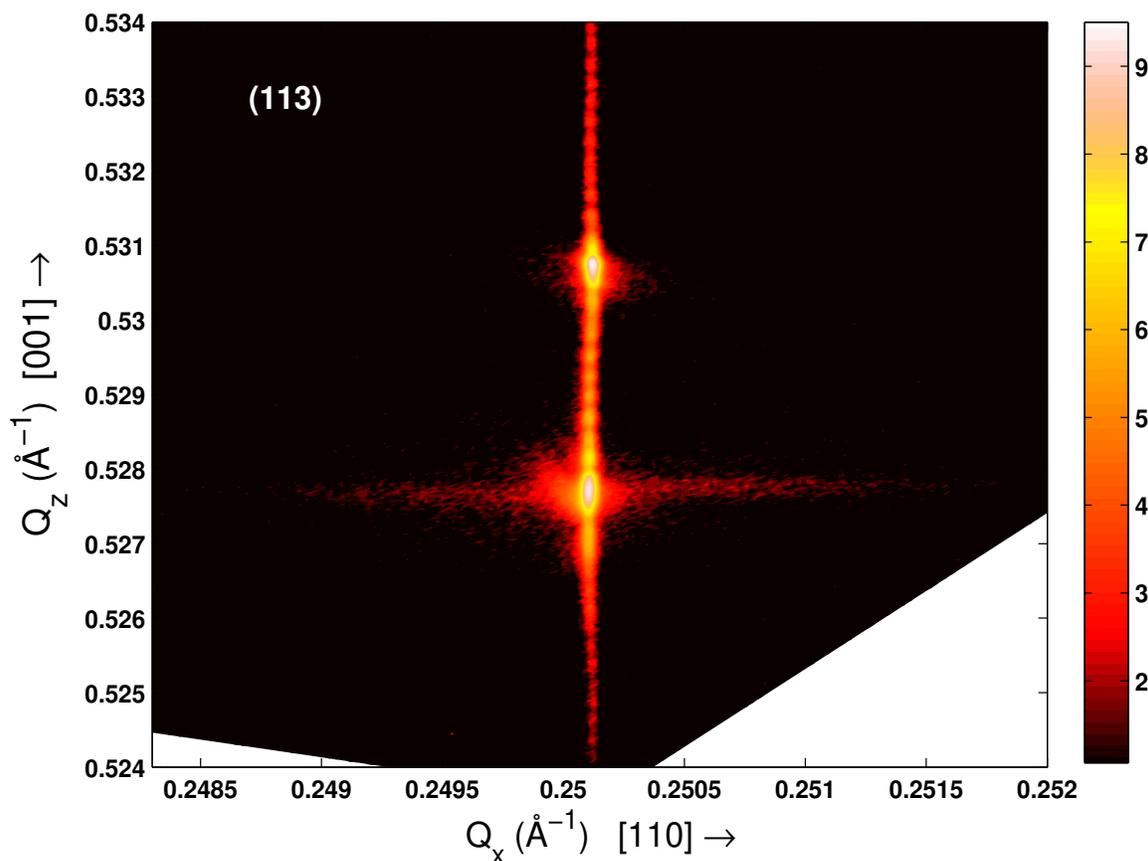
**Figura 4.40:** RSM na reflexão assimétrica (404) em  $\phi = 45^\circ$ , para a amostra #B2.

Para a amostra #B3 que possui QD com altura maior que a amostra #B2, o RSM mostrado na Figura 4.41, apresenta uma grande dispersão ao longo de  $Q_z$  no espalhamento lateral ao redor do pico da camada. Mais uma vez, o comportamento é similar ao apresentado no RSM da reflexão assimétrica (224) que está mostrado na Figura 4.35. Podemos concluir, da comparação entre os mapeamentos das assimétricas (224) e (404), que o espalhamento lateral ao redor do pico da camada apresenta extensões que são diferentes ao longo de  $Q_x$ , quando este está projetado na direção [100] ou [110]. Esta diferença está associada à periodicidade na variação de composição, já que, esta periodicidade está melhor definida ao longo da direção [100] do que da direção [110]. Além disso, ambos os mapeamentos apresentam resultados similares com relação às características importantes dos pontos quânticos: tamanho e presença.



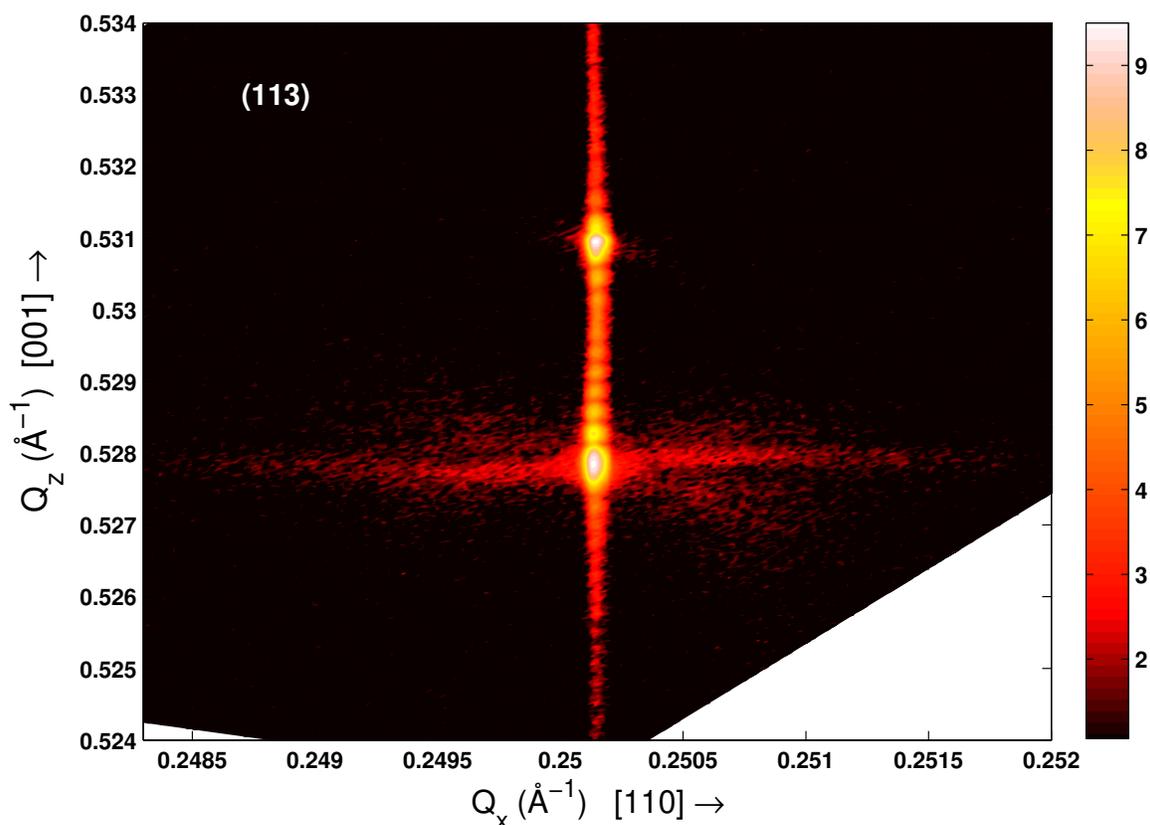
**Figura 4.41:** RSM na reflexão assimétrica (404) em  $\phi = 45^\circ$ , para a amostra #B3.

Foram mostrados até aqui os mapeamentos das reflexões assimétricas (224) e (404) que possuem um ângulo de incidência de aproximadamente  $6,61^\circ$  e  $5,42^\circ$ , respectivamente. Entretanto, também foram realizados RSM para a reflexão assimétrica (113) devido ao fato de seu ângulo de incidência ser bem baixo ( $\sim 1,63^\circ$ ) e, por essa razão, as medidas podem fornecer informação de regiões mais próximas ainda da superfície da amostra. A Figura 4.42 mostra o RSM na assimétrica (113) da amostra #A5 e, como se pode ver, ela é bem similar ao RSM na assimétrica (224) mostrado na Figura 4.31. Isto, de certa forma, é esperado já que não há nenhuma estrutura na superfície da amostra que pudesse justificar qualquer mudança nos mapeamentos obtidos.



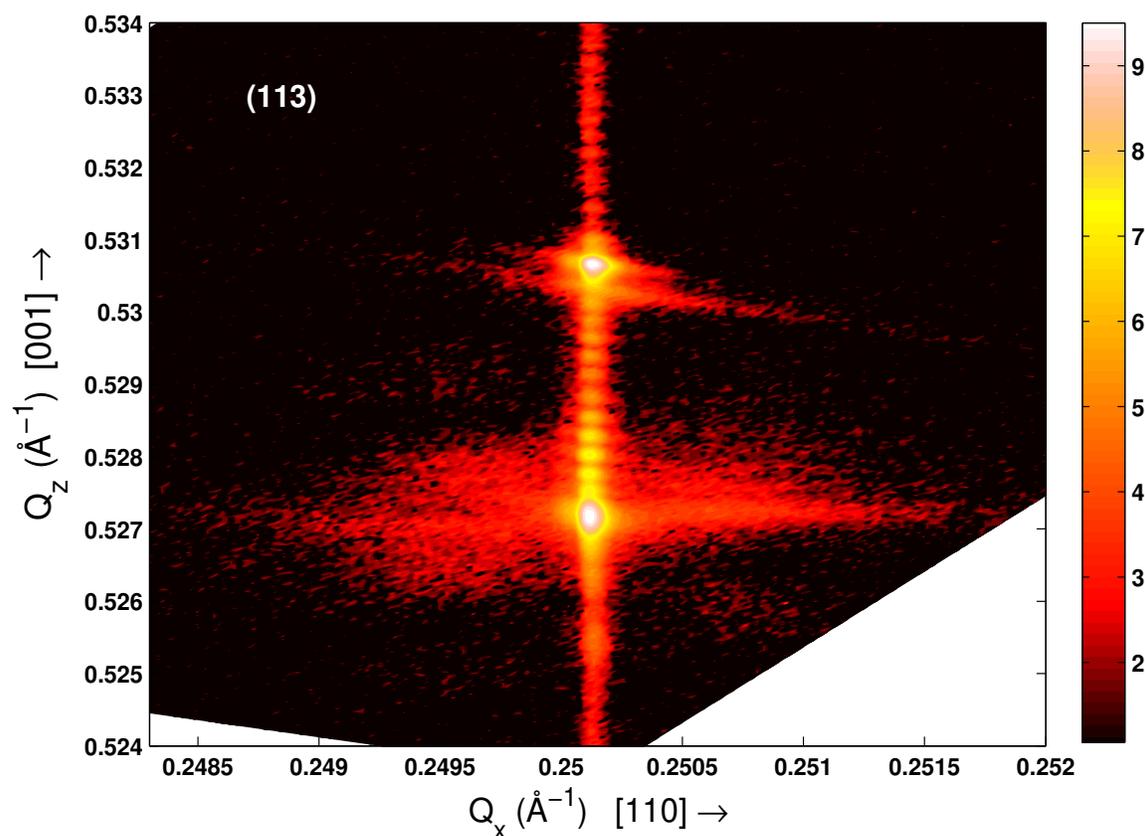
**Figura 4.42:** RSM na reflexão assimétrica (113) em  $\phi = 0^\circ$ , para a amostra #A5.

Para o RSM na reflexão assimétrica (113) da amostra #A4, mostrado na Figura 4.43, observa-se que a diferença na posição em  $Q_z$ , do espalhamento lateral nos dois lados do pico da camada, está um pouco mais evidente do que no RSM da assimétrica (224). Além disso, no RSM para a (113) o espalhamento lateral apresenta uma dispersão maior ao longo de  $Q_z$ . Estes dois efeitos aparecem devido ao campo de tensão provocado pelos pontos quânticos de InP na camada de GaInP sobre a qual eles foram depositados. Esses resultados mostram que o campo de tensão é mais forte na região mais próxima da superfície, ou seja, na interface QD/camada ternária.



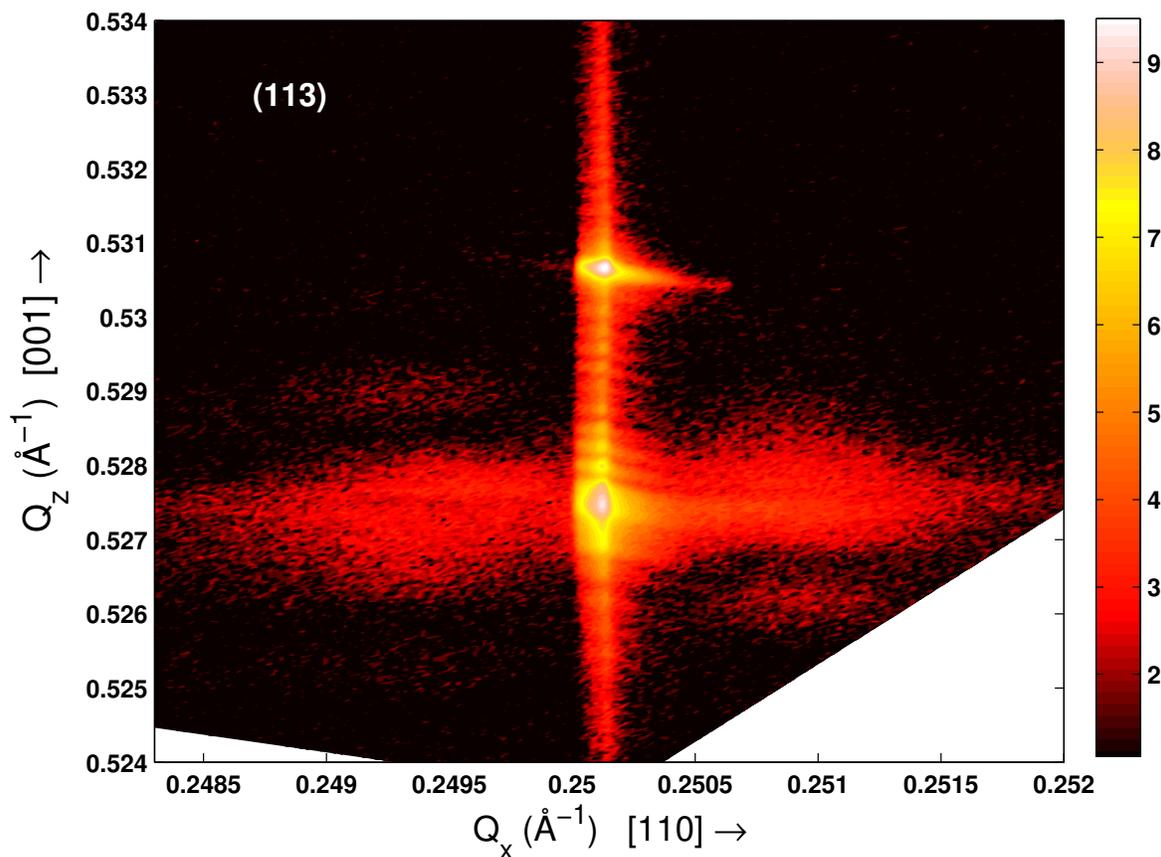
**Figura 4.43:** RSM na reflexão assimétrica (113) em  $\phi = 0^\circ$ , para a amostra #A4.

No RSM da amostra #B1 (Figura 4.44), que possui QD bem pequenos e uma camada de GaInP depositada sobre eles, observa-se uma grande dispersão do espalhamento lateral ao longo de  $Q_z$ . Como já falamos anteriormente, essa maior dispersão é devido aos defeitos ou tensões provocados pelos pontos quânticos na camada depositada sobre eles. Comparando as Figuras 4.33 e 4.44 pode-se ver que essa dispersão do espalhamento lateral é maior no RSM (113) do que no RSM (224), e isso acontece porque com a reflexão assimétrica (113) estamos obtendo informações de regiões mais próximas da superfície, ou seja, da camada de GaInP de recobrimento e da interface QD/camada.



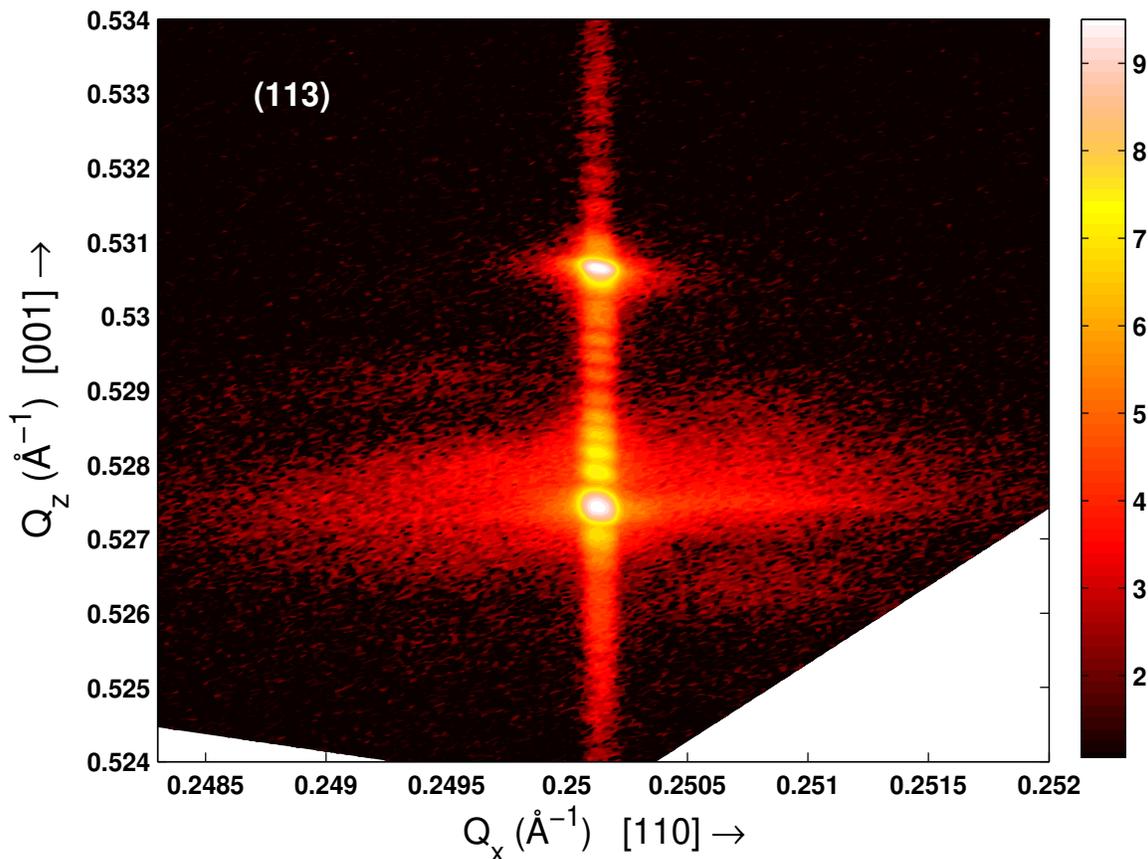
**Figura 4.44:** RSM na reflexão assimétrica (113) em  $\phi = 0^\circ$ , para a amostra #B1.

A Figura 4.45 mostra o RSM (113) para a amostra #B2 e, assim como no seu RSM (224), o espalhamento lateral está mais definido do que no caso da amostra #B1. Entretanto, o RSM (113) mostra o que parece ser a contribuição de alguns picos acima e abaixo de cada espalhamento lateral e, se olharmos bem, no RSM da amostra B1 também mostra o aparecimento desses picos.



**Figura 4.45:** RSM na reflexão assimétrica (113) em  $\phi = 0^\circ$ , para a amostra #B2.

Para a amostra #B3 que possui QD de maior altura que na amostra #B2, o RSM (113) na Figura 4.46 mostra uma grande dispersão ao longo de  $Q_z$ , como aconteceu no RSM da reflexão assimétrica (224). Podemos ver que os picos acima e abaixo do espalhamento lateral ainda estão lá, mas estão menos visíveis devido à grande dispersão do espalhamento lateral.



**Figura 4.46:** RSM na reflexão assimétrica (113) em  $\phi = 0^\circ$ , para a amostra #B3.

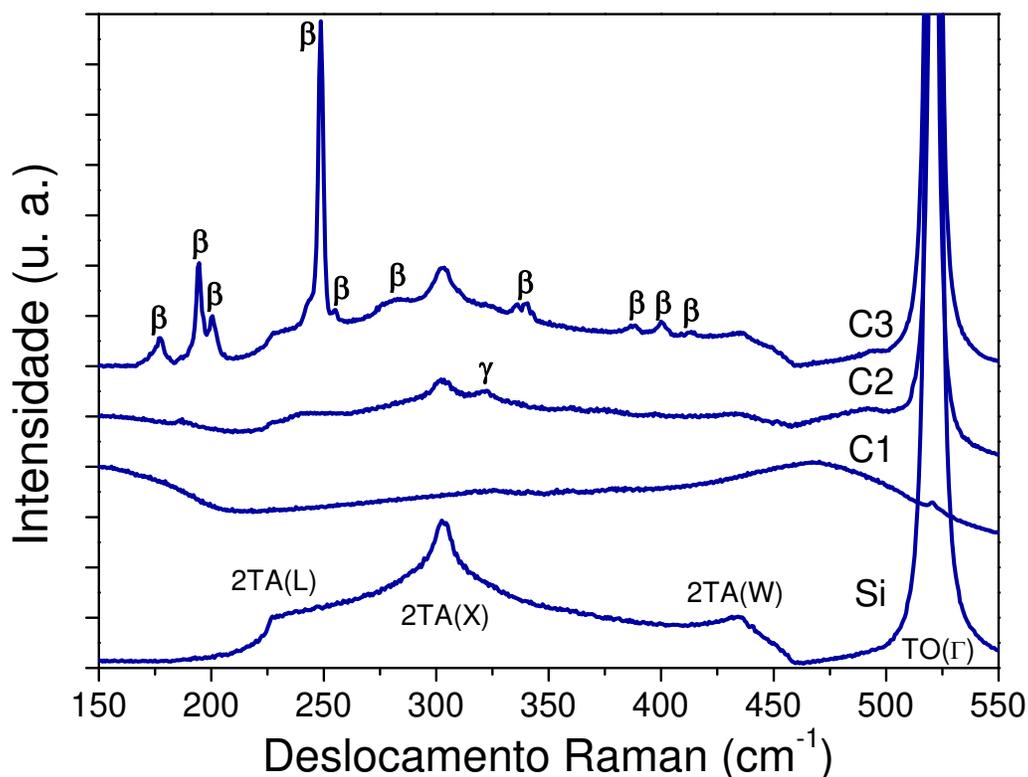
Esses resultados obtidos da análise das últimas cinco amostras mostram que os efeitos da variação de composição lateral e periódica, ao longo da superfície da amostra, puderam ser observados nos mapeamentos. Além disso, observa-se também uma relação entre o tamanho do QD e o nível de tensão na camada de GaInP depositada sobre ele.

## ***Capítulo 4. Resultados e Discussões***

---

### **4.2 Amostras de Si implantados com íons Fe<sup>+</sup>**

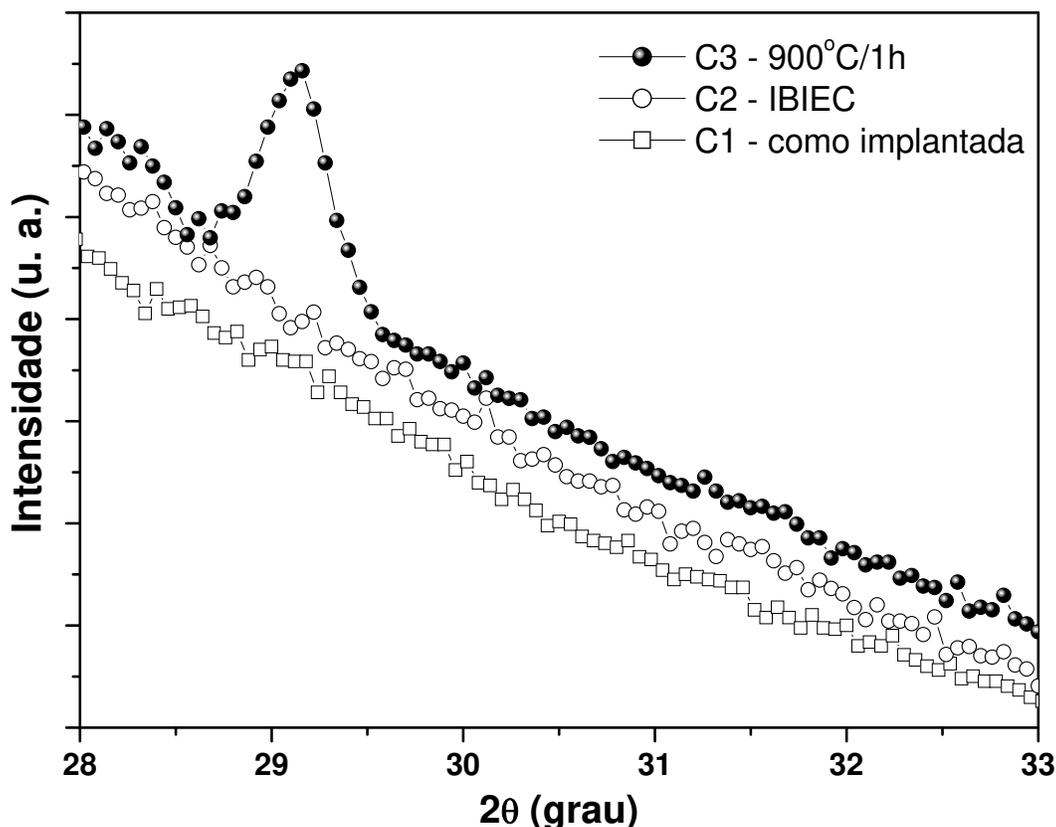
Serão mostrados e discutidos a seguir os resultados obtidos no estudo das amostras de Si(001) implantadas com íons de Fe<sup>+</sup>. Como mencionamos na seção experimental, há dois conjuntos de amostras implantadas e começaremos mostrando os resultados das amostras identificadas na Tabela 3.3. Medidas de espectroscopia de espalhamento micro-Raman ( $\mu$ RSS) e difração de raios-X com incidência rasante foram realizadas com o intuito de detectar a presença de nanopartículas de FeSi<sub>2</sub>. A Figura 4.47 mostra as medidas de  $\mu$ RSS das amostras Si-puro, #C1 (como implantada), #C2 (após IBIEC) e #C3 (após tratamento térmico). O espectro da amostra Si-puro mostra alguns modos vibracionais do Si cristalino que foram identificados como TO (transversal óptico de primeira ordem), 2TA (transversal acústico de segunda ordem) e, também L, X, W e  $\Gamma$  que se referem aos pontos críticos da zona de Brillouin. Depois da implantação, todos os modos vibracionais do Si são alterados. A amostra #C1 (como implantada) exhibe picos alargados centrados em 150 e 465 cm<sup>-1</sup>, que estão relacionados aos danos provocados na rede do Si (amorfização). Depois da recristalização por IBIEC (amostra #C2), os modos vibracionais 2TA(L), 2TA(X), 2TA(W) e TO( $\Gamma$ ) são observados devido a recristalização do Si amorfo. Além disso, uma linha fraca observada em  $\sim 321$  cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao único modo Raman (310 cm<sup>-1</sup>) calculado em 0 K para a estrutura cúbica (tipo fluorita), ou seja, para a fase metálica  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub><sup>[111]</sup>. Depois do recozimento em 900° C por 1 hora (amostra #C3) aparecem várias outras linhas, sendo as linhas localizadas em 194, 249 e 341 cm<sup>-1</sup> pertencentes às componentes diagonais do modo A<sub>g</sub> do tensor polarizabilidade da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, que possui estrutura ortorrômbica<sup>[112]</sup>, confirmando a formação desta fase semicondutora.



**Figura 4.47:** Espectro micro-Raman das amostras Si-puro, #C1, #C2 e #C3. Alguns modos vibracionais do Si são indicados, assim como o único modo calculado da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> (amostra #C2) e as linhas características do modo A<sub>g</sub> da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> (amostra #C3).

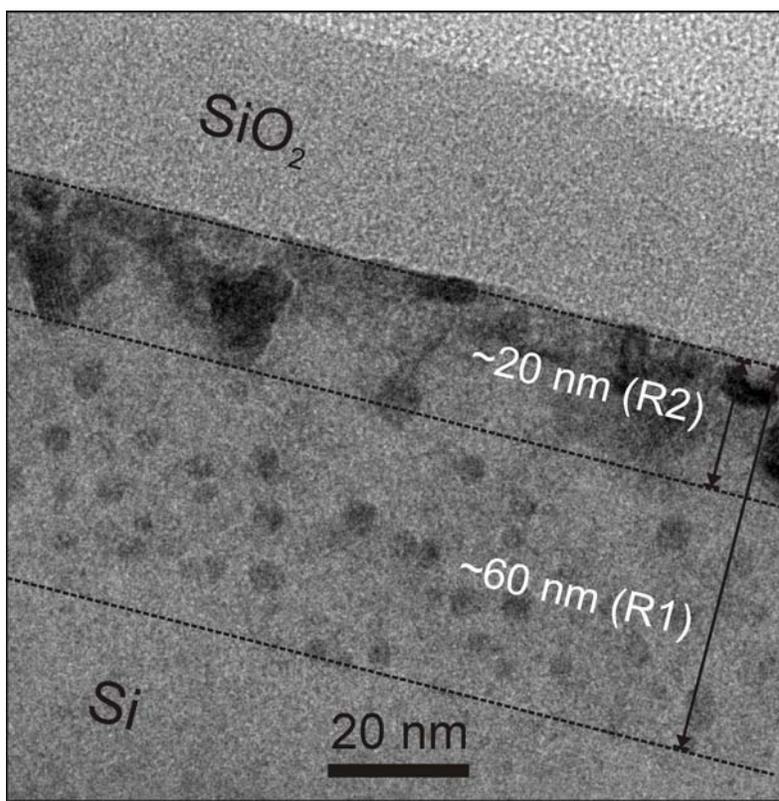
Medidas de difração de raios-X sob incidência rasante (GIXRD) também foram realizadas nessas amostras. A Figura 4.48 mostra os resultados dessas medidas, e como se pode ver, a amostra #C3 apresenta o pico (202) + (220) (pico mais intenso) da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, confirmando a formação dessa fase na amostra #C3. Não foi possível, através dessas medidas, identificar a presença da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> na amostra #C2, provavelmente devido à baixa concentração e ao pequeno tamanho das nanopartículas dessa fase.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões



**Figura 4.48:** Medidas de GIXRD das amostras #C1, #C2 e #C3, mostrando a formação de nanopartículas da fase semicondutora  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> apenas na amostra #C3.

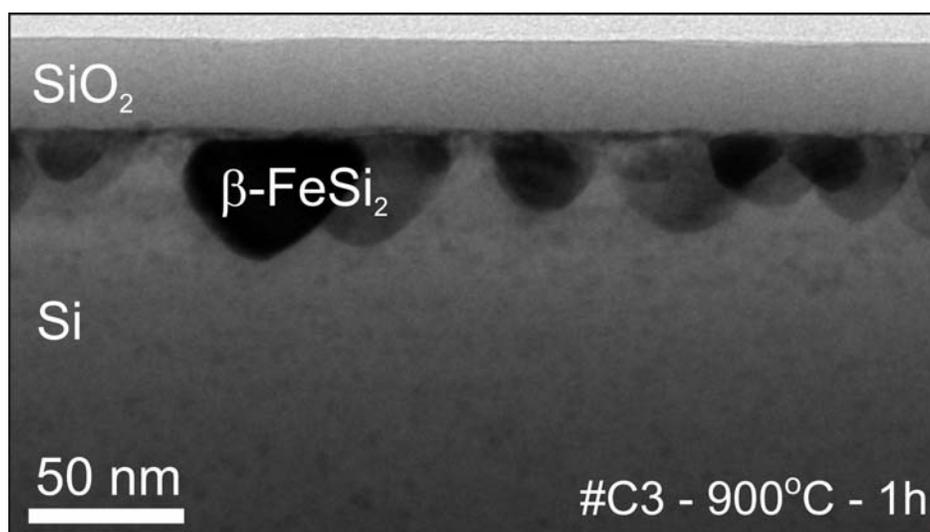
A microscopia eletrônica de transmissão obtida da amostra #C2, mostrada na Figura 4.49, revela a ocorrência de duas regiões com formação de nanopartículas esféricas da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. Essas duas regiões (R1 e R2) são provenientes dos dois processos de implantação de Fe<sup>+</sup>. A região R1 é proveniente da implantação com energia de 70 keV, já que, quanto maior a energia dos íons maior a sua penetração. Já a região R2 é proveniente da implantação com energia de 40 keV por estar mais próxima da interface SiO<sub>2</sub>/Si. Como se pode ver, a região R2 apresenta nanopartículas maiores e mais aglomeradas. Já a região R1, apresenta nanopartículas menores que ~6 nm de diâmetro e mais dispersas.



**Figura 4.49:** Imagem de TEM da amostra #C2 (IBIEC). Aglomerados de nanopartículas de  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> na interface SiO<sub>2</sub>/Si e nanopartículas de forma esférica (diâmetro~ 6 nm) distribuídas numa região entre 20 nm até 60 nm, abaixo da superfície.

A formação da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> também foi observada através de TEM realizada na amostra #C3, como mostra a Figura 4.50. Como se pode ver, há uma completa transformação da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> em  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, e a nucleação das nanopartículas ocorre na interface entre o silício cristalino e a camada de SiO<sub>2</sub>. Além disso, os diferentes contrastes de difração indicam que as nanopartículas não possuem uma única orientação cristalina.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões



**Figura 4.50:** Imagem TEM mostrando a formação de nanopartículas da fase  $\beta\text{-FeSi}_2$  na interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

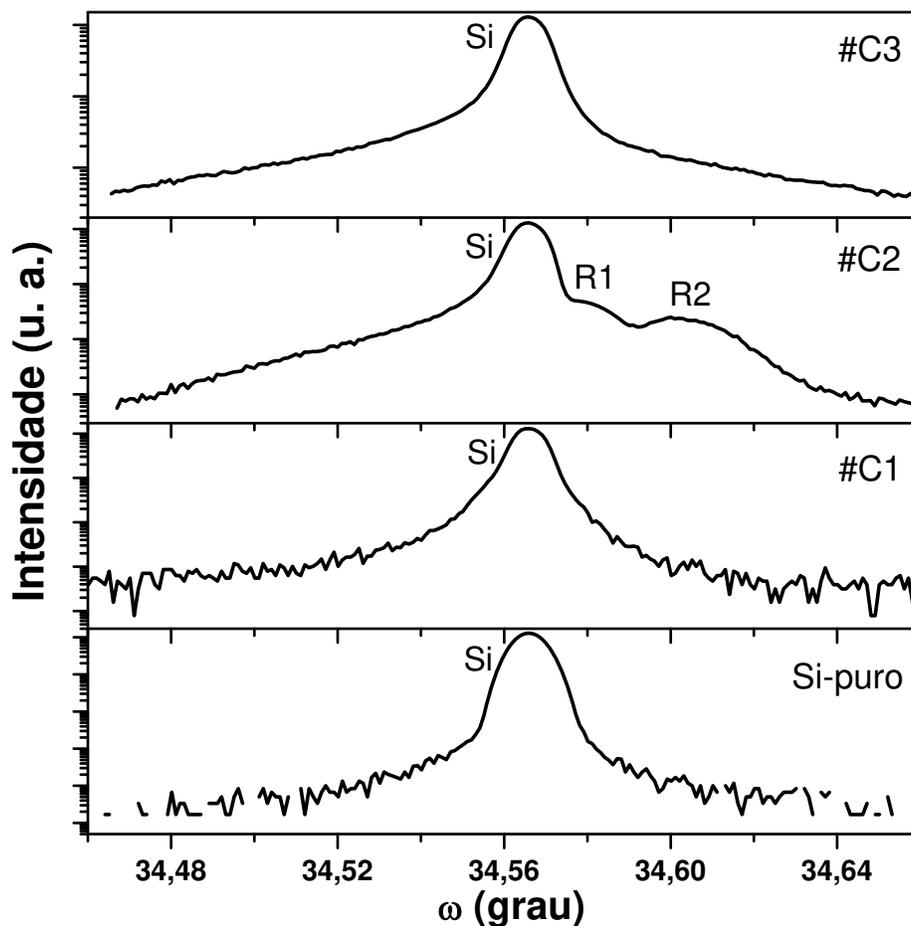
Para estudar os efeitos da implantação, do processo IBIEC e do tratamento térmico na rede cristalina do silício, foram realizadas medidas de RC, XRMD e RSM. A Figura 4.51 mostra as curvas de *rocking* para a reflexão simétrica (004) das amostras Si-puro, #C1, #C2 e #C3, realizadas com o difratômetro X'Pert MRD. Observa-se que a RC da amostra #C1 apresenta um perfil mais lorentziano, quando comparado com o Si-puro, devido aos defeitos provocados pela implantação. Na RC da amostra #C2, que passou pelo processo de recristalização IBIEC, observa-se a presença de dois picos largos (R1 e R2) do lado direito do pico da matriz de Si. Esses picos demonstram que a camada amorfa provocada pela implantação foi recristalizada, levando a formação de duas regiões tensionadas. Como estes picos aparecem na RC em um ângulo maior do que o pico da matriz de Si, eles possuem parâmetros de rede menores do que o Si, sendo  $a_{\perp R2} < a_{\perp R1} < a_{\text{Si}}$ . Estas regiões são provenientes dos dois processos de implantação de  $\text{Fe}^+$ , e são as mesmas identificadas na Figura 4.49. A região R1 deve ter um menor nível de tensão, pois as nanopartículas presentes nela são menores e mais dispersas e, por esse motivo, o pico mais próximo do pico da matriz de Si foi atribuído como sendo dessa região R1. Já o pico mais distante do pico da matriz, foi atribuído como sendo da região R2, pois o nível de tensão nessa camada deve ser maior devido as nanopartículas maiores.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

Da posição dos picos na RC, podemos calcular os parâmetros de rede perpendicular à superfície da amostra dessas regiões, e os valores são mostrados abaixo:

$$a_{\perp R2} = 5,4253(8) \text{ \AA} < a_{\perp R1} = 5,4286(9) \text{ \AA} < a_{Si} = 5,4309 \text{ \AA} .$$

Esses valores mostram que as regiões R1 e R2 estão comprimidas com relação à rede da matriz de Si, sendo as tensões nessas regiões iguais a  $\varepsilon_{\perp R1} = -4,235(1) \times 10^{-4}$  e  $\varepsilon_{\perp R2} = -1,031(2) \times 10^{-3}$ .



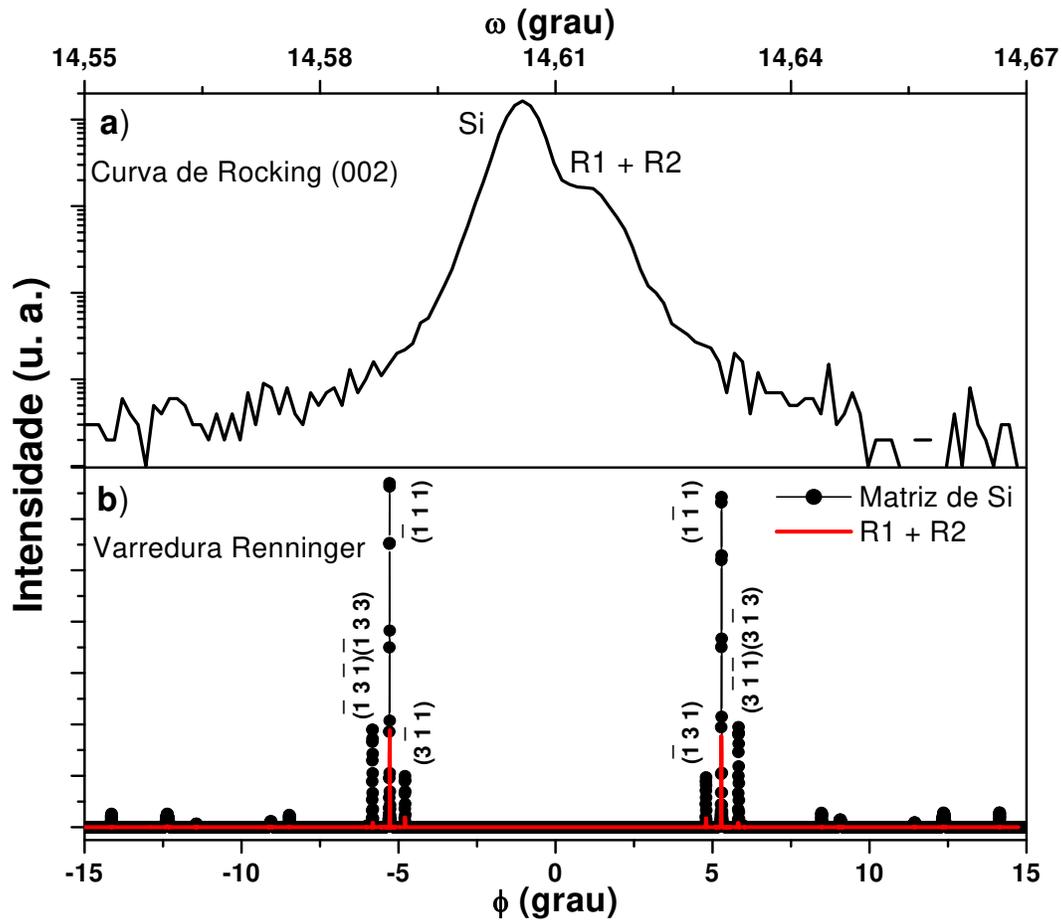
**Figura 4.51:** Curva de *rocking* para a reflexão simétrica (004) das amostras Si-puro, #C1, #C2 e #C3.

## ***Capítulo 4. Resultados e Discussões***

---

Com relação à RC da amostra #C3, observa-se que não há mais a presença dos picos das regiões R1 e R2, indicando que não há mais regiões tensionadas nessa amostra, resultado do tratamento térmico a 900 °C/1h.

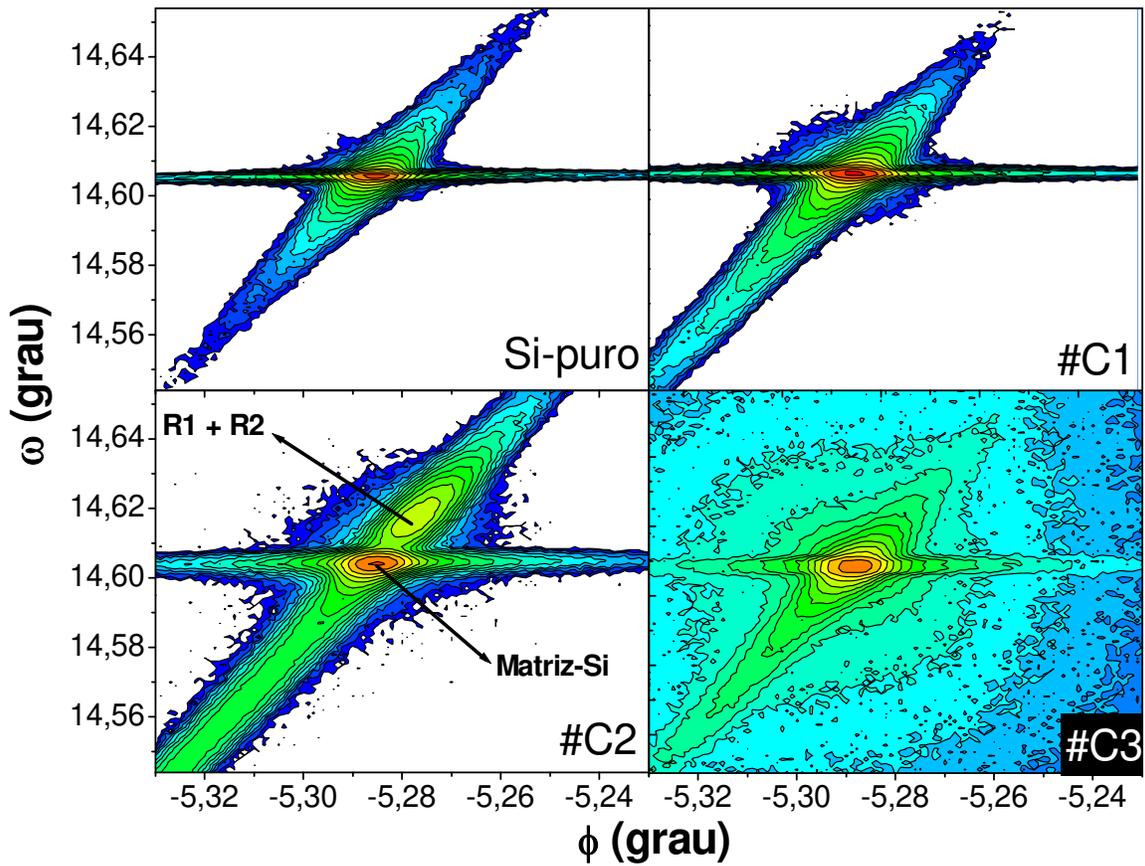
Essas amostras também foram estudadas por XRMD, já que, essa técnica pode fornecer informações tridimensionais sobre a rede cristalina da amostra analisada. Para isso, escolhemos a reflexão primária (002), pois ela é proibida pelo grupo espacial do Si e, assim, só aparecerão picos positivos na varredura Renninger (RS), como resultado da transferência de intensidade das reflexões secundárias para a primária, via acoplamento. O comprimento de onda utilizado nessas medidas foi  $\lambda = 1,3694 \text{ \AA}$ . A Figura 4.52(a) mostra a RC (002) da amostra #C2 realizada na condição de DM para o pico secundário BSD ( $\bar{1}11$ ). Podemos ver que os picos das regiões R1 e R2 aparecem convoluídos, isso ocorre porque o ângulo de incidência da reflexão (002) é menor do que o ângulo de incidência da reflexão (004) e, como é bem conhecido, quanto menor o ângulo de incidência menor a separação entre dois picos. A Figura 4.52(b) mostra as varreduras Renninger alinhadas no pico da matriz de Si e no pico R1 + R2. Como se pode ver na RS realizada sobre o pico R1 + R2, só permanece nela os picos mais intensos, isso é esperado porque a camada referente a esse pico é bem fina. Essas varreduras também foram realizadas para as outras amostras, mas como elas não possuem camadas e como os resultados foram similares aos da matriz de Si para a amostra #C2, elas não serão mostradas aqui.



**Figura 4.52:** Acima: RC (002) da amostra #C2 na condição de DM em  $\phi \sim -5,29^\circ$  (pico BSD ( $\bar{1}11$ )). Abaixo: RS da amostra #C2 alinhada nos picos da matriz (Si) e R1 + R2.

Mapeamentos  $\omega:\phi$  da condição de DM podem fornecer melhores informações sobre a distribuição de tensão nas direções perpendicular e paralela à superfície da amostra, do que as varreduras Renninger. Por esse motivo foram realizados mapeamentos em torno do pico BSD ( $\bar{1}11$ ) em todas as amostras. A Figura 4.53 mostra os mapeamentos  $\omega:\phi$  de todas as amostras. Pode ser claramente visto no mapeamento da amostra Si-puro que  $W_\phi$  (FWHM em  $\phi$ )  $\gg$   $W_\omega$  (FWHM em  $\omega$ ), confirmando que a rede do Si é quase perfeita, como esperado <sup>[71]</sup>. No caso do mapeamento da amostra #C1, observa-se um alargamento da condição de DM desse caso de três-feixes devido aos defeitos provocados pela implantação dos íons  $Fe^+$ . Esses defeitos na rede do Si aumentam  $W_\phi$  e  $W_\omega$  em comparação com os valores observados para a amostra Si-puro.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões



**Figura 4.53:** Mapeamento  $\omega:\phi$  do pico BSD ( $\bar{1}11$ ) para as amostras Si-puro, #C1, #C2 e #C3.

Da largura do perfil do pico BSD é possível obter o comprimento de coerência  $D_\phi$  na direção paralela à superfície da amostra. Para um pico BSD,  $D_\phi = 0,33\lambda / (W_\phi \text{sen} \gamma \text{sen} \theta_s)$  <sup>[58, 71, 80]</sup>, onde  $\gamma$  é o ângulo entre os vetores recíprocos primário e secundário e  $\theta_s$  é o ângulo de Bragg do plano secundário. Desta equação, vemos que quanto maior  $W_\phi$  menor é o comprimento de coerência. Os valores de  $W_\phi$ ,  $W_\omega$  e  $D_\phi$  obtidos dos mapeamentos  $\omega:\phi$  do pico BSD ( $\bar{1}11$ ) são mostrados na Tabela 4.7.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

**Tabela 4.7:** Valores de  $W_\phi$ ,  $W_\omega$  e  $D_\phi$  obtidos dos mapeamentos  $\omega:\phi$  do pico BSD ( $\bar{1}11$ ).

Amostra	Matriz			Região Tensionada		
	$W_\omega$ (")	$W_\phi$ (")	$D_\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	$W_\omega$ (")	$W_\phi$ (")	$D_\phi$ (nm)
Si-puro	8,1	31	1,69	-	-	-
#C1	10,5	32,1	1,63	-	-	-
#C2	14,9	30,6	1,71	32	25,3	2,07
#C3	20,9	31,5	1,66	-	-	-

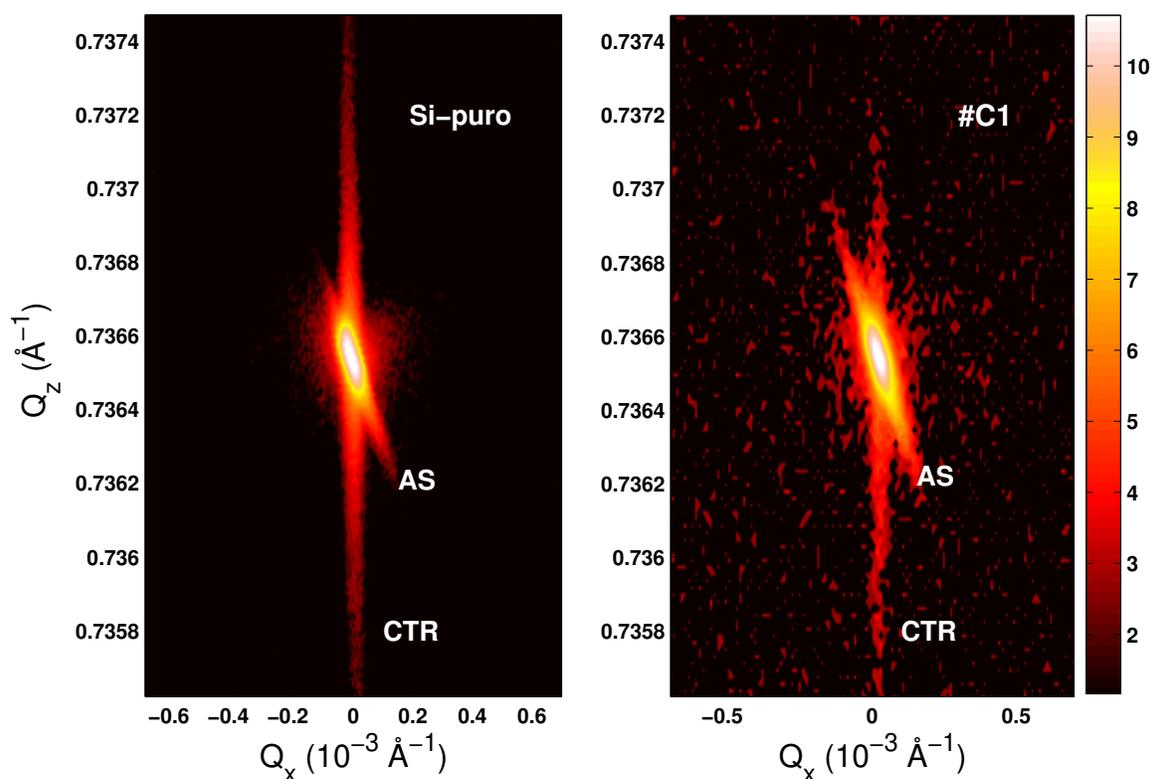
No mapeamento da amostra #C2, o efeito do processo IBIEC é claramente observado, podendo-se ver o pico da matriz de Si e o pico R1 + R2 referente a essas duas regiões. Também pode ser observado um maior espalhamento difuso devido as nanopartículas da fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  presentes em ambas as regiões R1 e R2. Da posição em  $\omega$  e  $\phi$  do pico R1 + R2 neste mapeamento, podemos obter os parâmetros de rede da região tensionada nas direções perpendicular e paralela à superfície. Os valores obtidos são  $a_\perp = 5,4265(8)$  Å e  $a_\parallel = 5,4306(8)$  Å e, comparando com os valores obtidos pela RC (004), se pode ver que  $a_\perp$  é aproximadamente o valor médio entre  $a_{\perp R2} = 5,4253(8)$  Å e  $a_{\perp R1} = 5,4286(8)$  Å, comprovando que o pico R1 + R2 é a convolução do pico da região R1 com o pico da região R2. Observa-se, também, que as regiões tensionadas estão praticamente casadas, na direção paralela, com a rede do Si. Além disso, usando os valores de  $a_\perp$  e  $a_\parallel$  obtidos do mapeamento, podemos calcular as tensões perpendicular e paralela à superfície da amostra, e os valores obtidos foram:  $\epsilon_\perp = -8,132(2) \times 10^{-4}$  e  $\epsilon_\parallel = -5,524(2) \times 10^{-5}$ .

O mapeamento  $\omega:\phi$  da amostra #C3 mostra um grande espalhamento difuso, provavelmente devido à formação das nanopartículas da fase  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Observa-se, também, que não há mais a presença do pico R1 + R2, indicando que as regiões tensionadas foram totalmente recristalizadas pelo tratamento térmico.

Mapeamentos do espaço recíproco (RSM) na reflexão simétrica (004) também foram realizados nessas amostras, e o comportamento ou característica dos resultados obtidos por RSM foi bem similar aos obtidos por mapeamentos  $\omega:\phi$ . A Figura 4.54 mostra

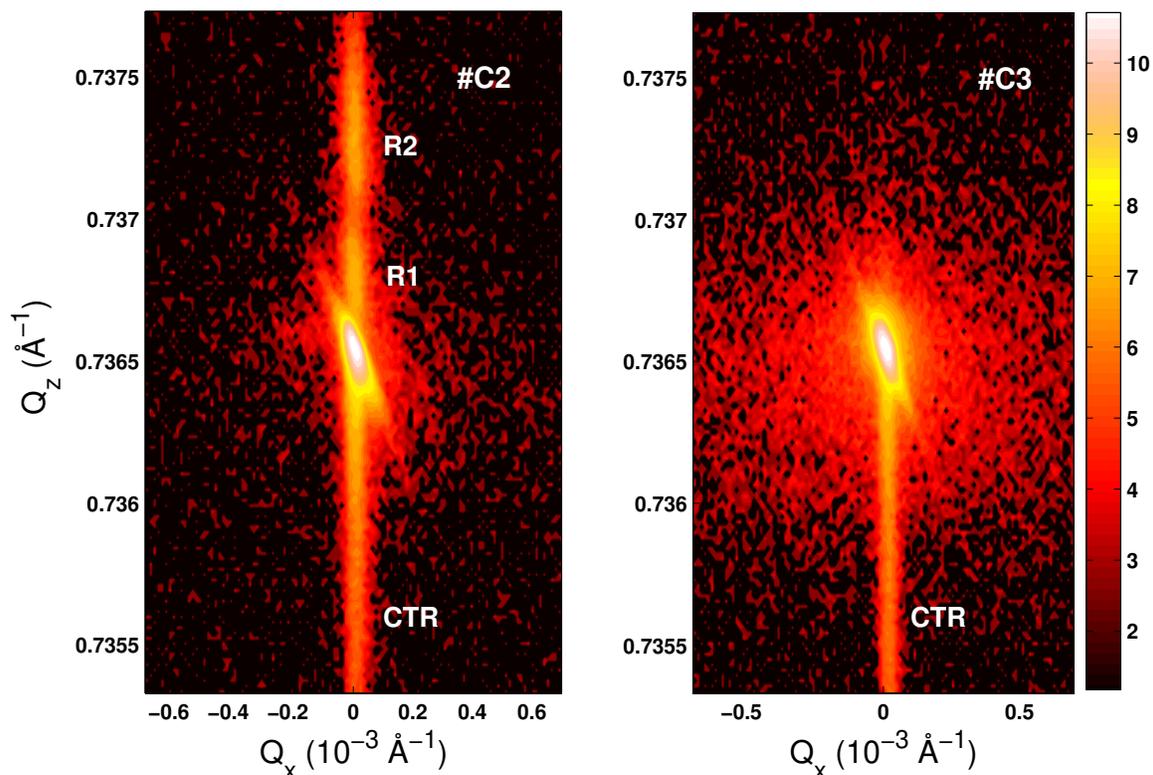
## Capítulo 4. Resultados e Discussões

os mapeamentos (RMS) para as amostras Si-puro e #C1 (como implantada), onde são identificados o *crystal truncation rod* (CTR), o rastro do cristal analisador (AS) e o pico no centro é o pico da rede do Si. Observa-se que os gráficos são bastante similares, mas no gráfico da amostra #C1 o pico da matriz de Si está um pouco mais largo do que o pico do Si puro. Este resultado é esperado, já que, o processo de implantação provoca a formação de uma camada amorfa e a interface Si-amorfo/Si-cristalino deve apresentar defeitos.



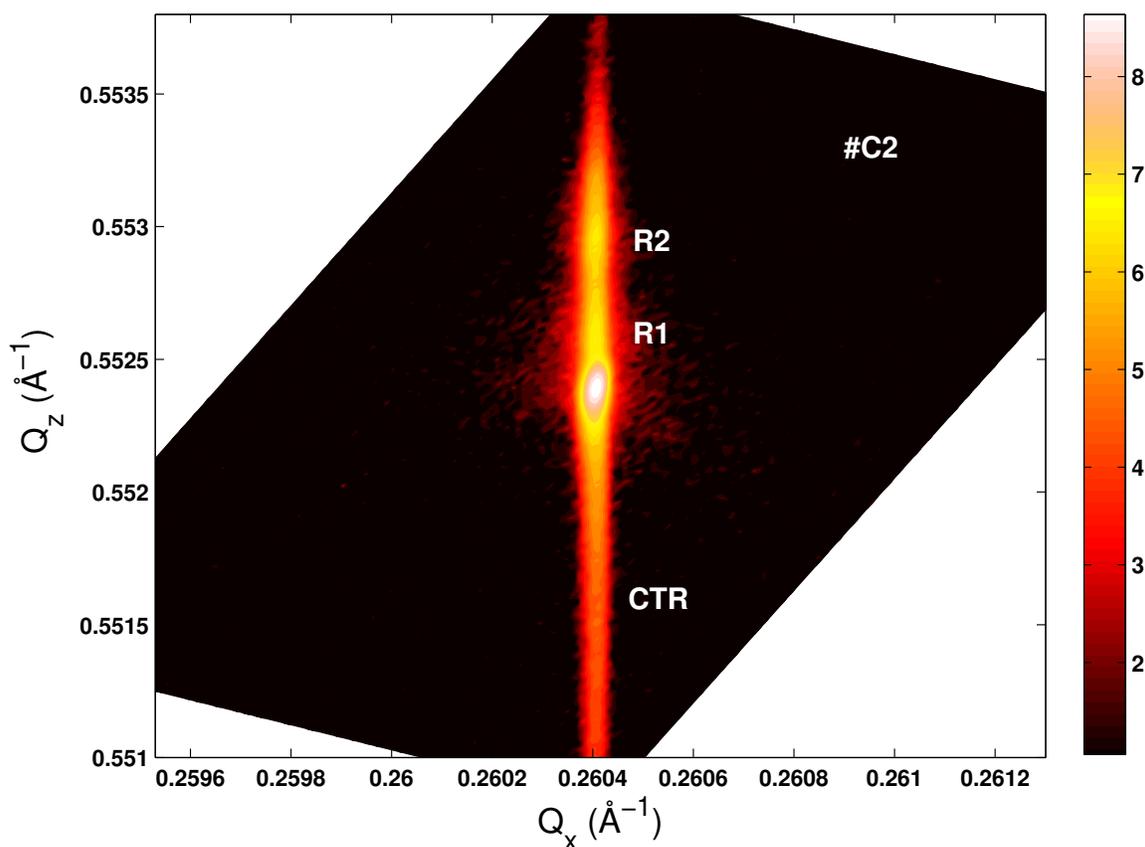
**Figura 4.54:** RSM na reflexão simétrica (004) das amostras Si-puro e #C1 mostrando que a amostra #C1 apresenta um pico um pouco mais largo do que a amostra de Si-puro.

A Figura 4.55 mostra o RSM (004) das amostras #C2 e #C3 e, para #C2, observa-se a presença dos picos das regiões R1 e R2, como esperado. Para #C3 vemos que não há mais a presença dos picos R1 e R2, indicando que não há regiões tensionadas nessa amostra. Além disso, observa-se uma assimetria no CTR dessa amostra, Também se observa um grande espalhamento difuso, provavelmente devido as nanopartículas da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>.



**Figura 4.55:** RSM na reflexão simétrica (004) das amostras #C2 e #C3, mostrando os picos das regiões R1 e R2 na amostra #C2, o desaparecimento desses picos e o grande espalhamento difuso, na amostra #C3, devido a total cristalização do Si e a formação das nanopartículas de  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>.

Como dissemos anteriormente, esses resultados obtidos por RSM são bem similares aos obtidos pelos mapeamentos  $\omega:\phi$ . Um dos resultados obtidos pelo mapeamento  $\omega:\phi$  da amostra #C2 foi que o parâmetro de rede, paralelo à superfície da amostra, das regiões tensionadas está casado com o parâmetro de rede do Si, ou seja, elas estão pseudomórficas com o Si. Isso pode ser confirmado através do RSM de reflexões assimétricas como mostra a Figura 4.56 para a (113) da amostra #C2 e, como se pode ver, os picos das regiões R1 e R2 estão na mesma linha do CTR. Isto só ocorre se a camada estiver pseudomórfica com o substrato.



**Figura 4.56:** RSM na reflexão assimétrica (113) da amostras #C2, mostrando que os picos das regiões R1 e R2 estão alinhados com CTR.

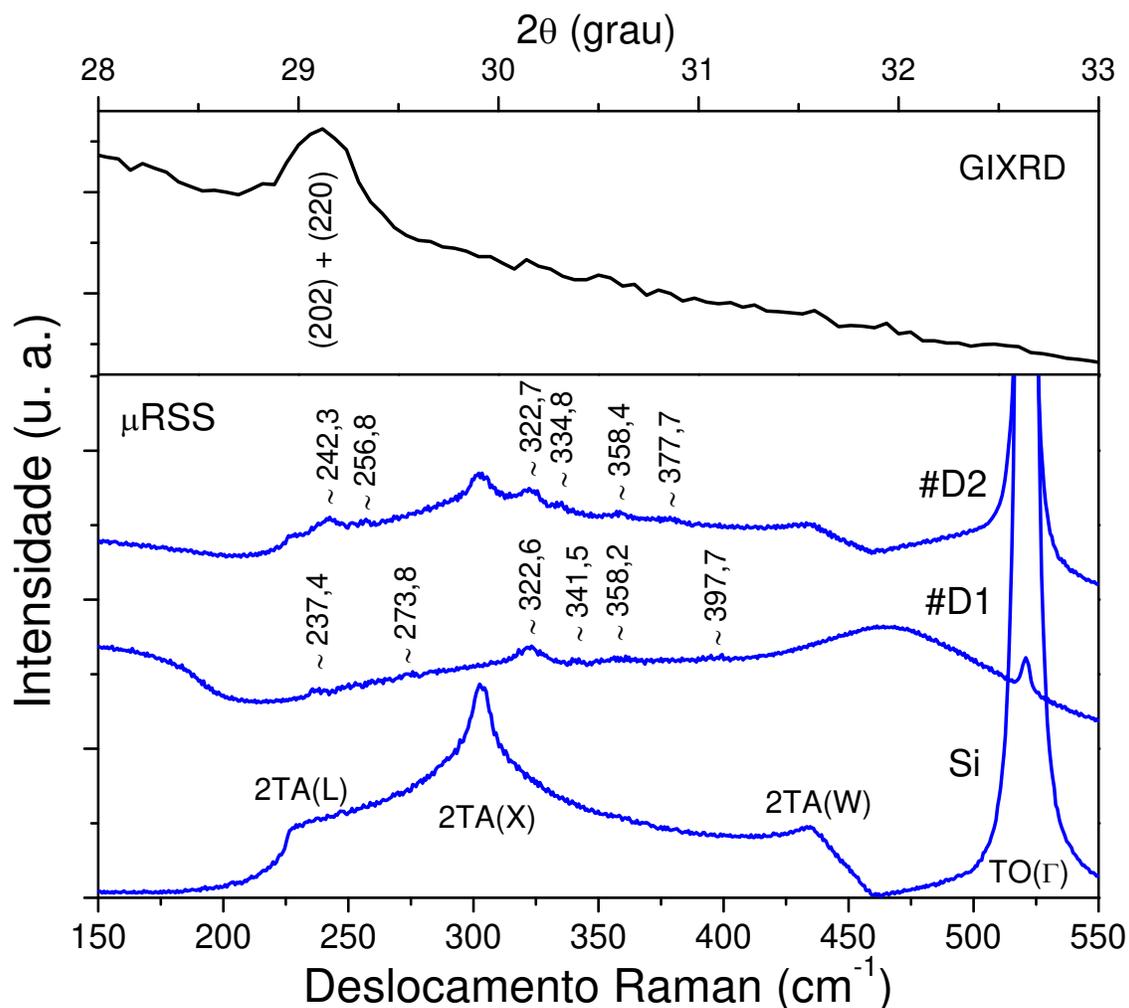
Como pôde ser visto, os resultados obtidos com XRMD, que mostraram que as regiões R1 e R2 estão pseudomórficas com a matriz de Si e o grande espalhamento difuso da amostra recozida, estão em plena concordância com os mapeamentos do espaço recíproco obtidos.

**OBS:** Os pontos principais da caracterização por RC, TEM e XRMD, deste primeiro conjunto de amostras implantadas, se encontram publicados em: *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, 42, 195401 (2009) / DOI: 10.1088/0022-3727/42/19/195401.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

Serão mostrados agora os resultados obtidos das análises do segundo conjunto de amostras de Si(001) implantadas com Fe<sup>+</sup> (Tabela 3.4). Diferentemente do primeiro conjunto de amostras implantadas, neste segundo só foi realizado um processo de implantação com íons Fe<sup>+</sup>, que foi feita em temperatura ambiente a uma energia de 40 keV com uma fluência de  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , e não há camada de SiO<sub>2</sub> sobre o Si.

Medidas de espectroscopia de espalhamento micro-Raman ( $\mu$ RSS) foram realizadas com o intuito de detectar a presença de nanopartículas de FeSi<sub>2</sub>. A Figura 4.57 mostra as medidas de  $\mu$ RSS das amostras Si-puro, #D1, #D2 e #D3. O espectro da amostra Si-puro mostra alguns modos vibracionais do Si cristalino, já identificados anteriormente e, depois da implantação, todos os modos vibracionais do Si são alterados. A amostra #D1 (como implantada) exibe picos alargados centrados em 150 e 460  $\text{cm}^{-1}$ , que estão relacionados aos danos provocados na rede do Si (amorfização). Além disso, podem ser observados alguns modos vibracionais, indicando que houve a formação de algumas estruturas, provavelmente aglomerados (*clusters*) de FeSi<sup>[37]</sup>. Depois da recristalização por IBIEC (amostra #D2), os modos vibracionais 2TA(L), 2TA(X), 2TA(W) e TO( $\Gamma$ ) voltam a ser observados devido a recristalização do Si amorfo. Além disso, a linha fraca observada em  $\sim 322,7 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao único modo Raman ( $310 \text{ cm}^{-1}$ ) calculado em 0 K para a estrutura cúbica (tipo fluorita), ou seja, para a fase metálica  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. No espectro da amostra #C2 só foi observada esta linha, mas para a amostra #D2 podem ser observados outros modos vibracionais que provavelmente são desta fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. Infelizmente a medida de  $\mu$ RSS na amostra #D3 não pode ser realizada. Entretanto, medidas de difração de raios-X sob incidência rasante (GIXRD) foram realizadas nessas amostras e a Figura 4.57 mostra o resultado para a amostra #D3, onde pode ser observado o pico (202) + (220) da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, comprovando a formação desta fase na amostra recozida a 900 °C.



**Figura 4.57:** Acima: medida de GIXRD da amostra #D3, comprovando a formação da fase  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Abaixo: espectro micro-Raman das amostras Si-puro, #D1 e #D2. Alguns modos vibracionais do Si são indicados, assim como alguns modos referentes a *clusters* de FeSi na amostra #D1 e alguns modos referentes a fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  (amostra #D2).

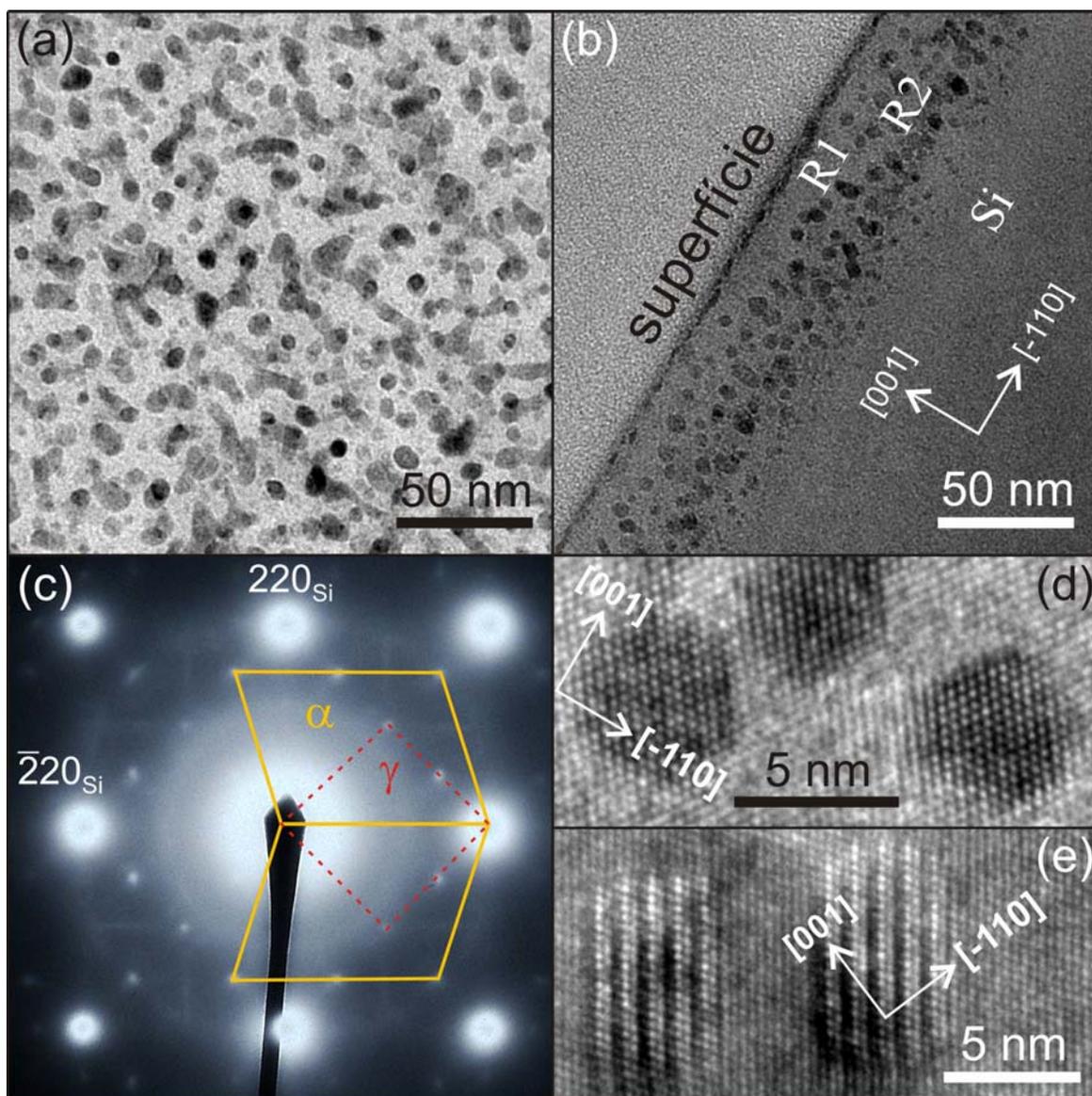
Medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) realizadas na amostra #D2 comprovaram a formação de nanopartículas da fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$ , mas também mostraram a presença de nanopartículas da fase  $\alpha\text{-FeSi}_2$ . A Figura 4.58(a) mostra uma imagem vista de cima (*plan-view*) realizada na direção [001] mostrando que as nanopartículas estão dispersas. A Figura 4.58(b) mostra uma imagem transversal (*cross-section*) na direção [110], onde podem ser observadas três regiões referentes à distribuição das nanopartículas: uma fina região de poucos nanômetros de espessura bem próxima da superfície da amostra;

## ***Capítulo 4. Resultados e Discussões***

---

uma região de ~5nm de espessura com pequena concentração de nanopartículas (região R1); e uma região de ~ 40nm de espessura com alta concentração de nanopartículas (região R2). A Figura 4.58(c) mostra um padrão de difração de elétrons com área selecionada (SAED). Além dos pontos bastantes intensos referentes às contribuições da rede do Si, observa-se pontos extras referentes às redes cristalinas das nanopartículas. Da análise da simetria dos pontos extras e do espaçamento, o padrão de difração pode ser explicado como uma sobreposição dos pontos das fases  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> e  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> (fase tetragonal).

Imagens de TEM em alta resolução (HRTEM) foram realizadas na região R2 e são mostradas nas Figuras 4.58(d) e (e). Duas morfologias da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> foram observadas e reconhecidas como: nanopartículas esféricas formadas epitaxialmente com o Si (tipo-A) (Figura 4.58(d)) e nanopartículas em forma de placas rotacionadas com relação a rede do Si (tipo-B) (Figura 4.58(e)), como já reportado por outros autores<sup>[113]</sup>. As nanopartículas esféricas formam interfaces coerentes com o Si, enquanto que as nanopartículas na forma de placas são alongadas ao longo da direção  $[\bar{1}12]$ . Cada nanopartícula tipo-B tem um par de interfaces coerentes com o Si paralelas à direção  $[1\bar{1}1]$  e outras duas incoerentes. Além disso, esses resultados mostram que as nanopartículas da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> estão nas regiões R1 e R2 e as nanopartículas da fase  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> devem estar na região bem próxima da superfície<sup>[114]</sup>.



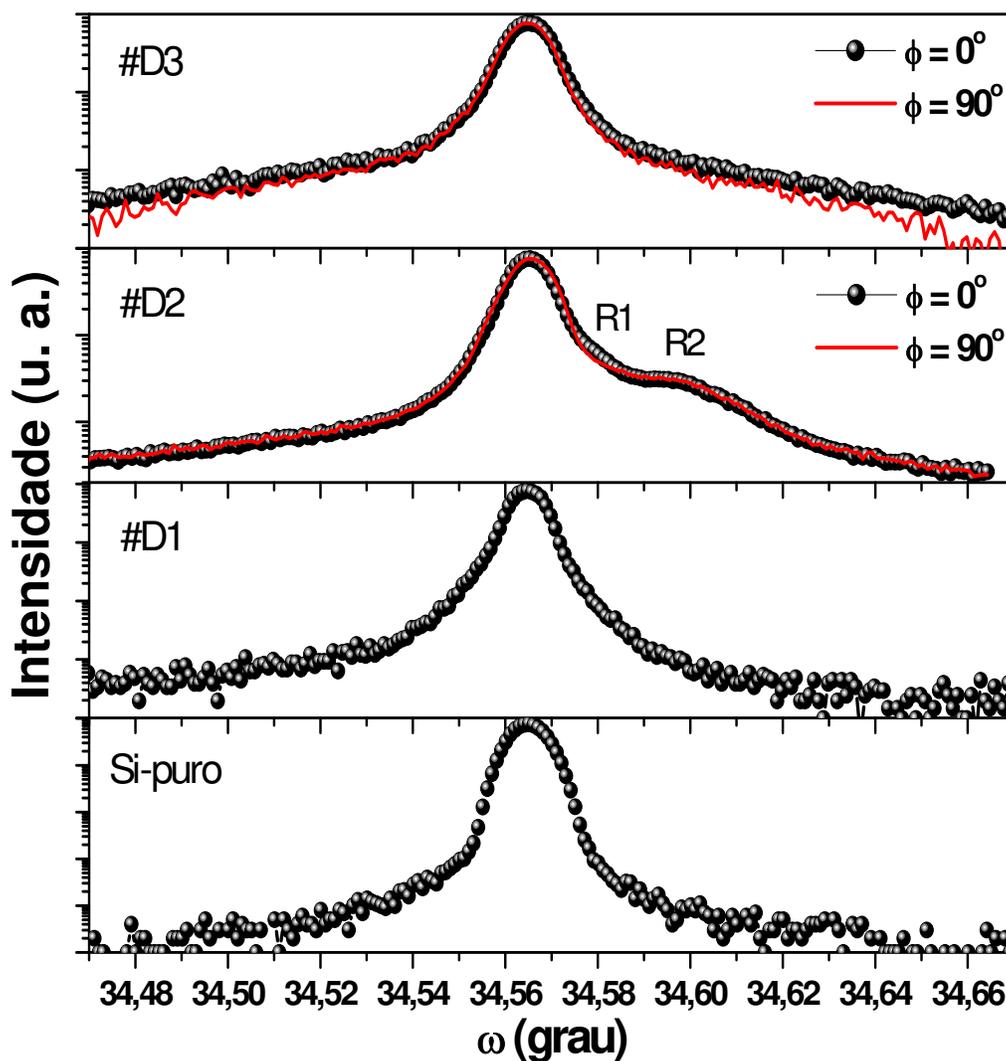
**Figura 4.58:** Imagens de TEM da amostra #D2. (a) Imagem de topo [001] mostrando nanopartículas dispersas; (b) Imagem transversal [110] mostrando três regiões de distribuição de nanopartículas; (c) Padrão SAED mostrando a presença das fases  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> e  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>; HRTEM realizada da região R2 mostrando duas morfologias (d) esféricas e (e) placas da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>.

Da mesma forma que as amostras do primeiro conjunto, as do segundo conjunto também foram estudadas por técnicas de difração de raios-X. A Figura 4.59 mostra as curvas de *rocking* das amostras Si-puro, #D1, #D2 e #D3, realizadas no difratômetro X'Pert MRD. Observa-se um comportamento bem similar ao apresentado pelas medidas das

## ***Capítulo 4. Resultados e Discussões***

---

amostras do primeiro conjunto. Na RC da amostra #D2, observa-se a presença de dois picos do lado direito do pico da matriz de Si e esses picos foram identificados como sendo das regiões R1 e R2 mostradas pela imagem TEM. A região R1, por apresentar menor quantidade de nanopartículas, deve ter um menor nível de tensão e, por isso, o pico mais próximo do pico da matriz de Si foi identificado como sendo da região R1. Da mesma forma, a região R2 por apresentar maior quantidade de nanopartículas, deve ter um nível maior de tensão e, por isso, o pico mais afastado do pico da matriz de Si foi identificado como sendo da região R2. Foram realizadas outras medidas de RC em duas posições azimutais diferentes ( $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 90^\circ$ ) para a amostra #D2, pois a forma e as interfaces coerentes e incoerentes das nanopartículas em forma de placas podem induzir diferentes tensões em diferentes direções, mas como se pode ver, as medidas estão iguais. Isso indica que não há nenhuma anisotropia na tensão perpendicular à superfície da amostra. Com relação à RC da amostra #D3, observa-se que não há mais a presença dos picos R1 e R2, e portanto, as regiões tensionadas na amostra foram relaxadas pelo tratamento térmico a  $900^\circ\text{C}/1\text{h}$ .

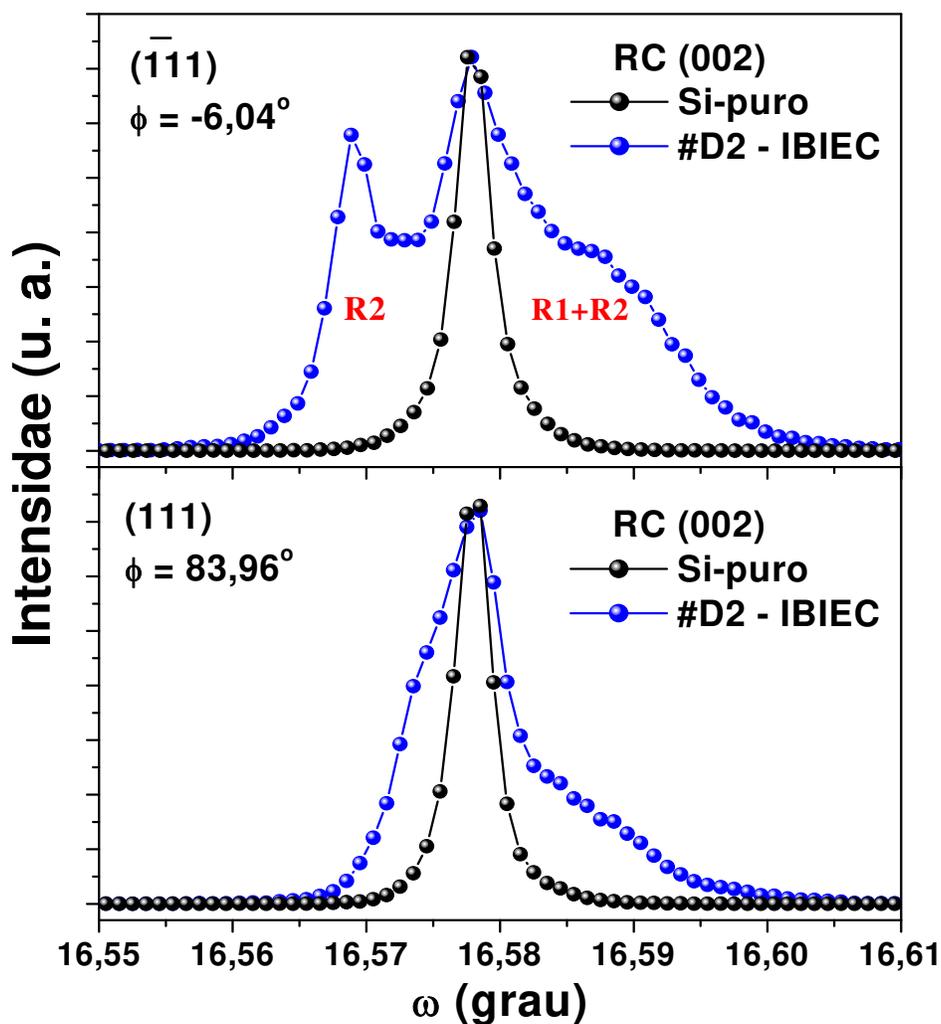


**Figura 4.59:** Curvas de *rocking* para a reflexão simétrica (004) das amostras Si-puro, #D1, #D2 e #D3.

Medidas de XRMD também foram realizadas nessas amostras do segundo conjunto usando a reflexão primária (002), com comprimento de onda  $\lambda = 1,5496 \text{ \AA}$ . Neste ponto, será explorada a utilização de RC, na condição de DM para os picos BSD ( $\bar{1}11$ ) e (111), como ferramenta para se obter informações tanto na direção perpendicular como na direção paralela à superfície da amostra, já que reflexões BSD carregam esse tipo de informação. A Figura 4.60 mostra RC (002) para as amostras Si-puro e #D2 realizadas na condição de DM para os picos BSD ( $\bar{1}11$ ) e (111). Para a amostra Si-puro, se pode ver que não há

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

diferença entre as elas realizadas para  $(\bar{1}11)$  e  $(111)$ . Já para a amostra #D2 (IBIEC), podemos ver três contribuições: no centro o pico da matriz de Si; o pico largo para mais alto ângulo referente aos picos das regiões R1 e R2 que aparecem convoluídos; e um pico em menor ângulo, provavelmente da região R2. Observa-se na RC da amostra #D2 realizada em  $\phi = 83,96^\circ$  que o pico em menor ângulo está mais próximo do pico da matriz de Si. Este comportamento, quando se compara as curvas de rocking em  $\phi = -6,04^\circ$  e  $\phi = 83,96^\circ$ , mostra que há regiões com anisotropia na tensão paralela à superfície da amostra e talvez também na direção perpendicular.



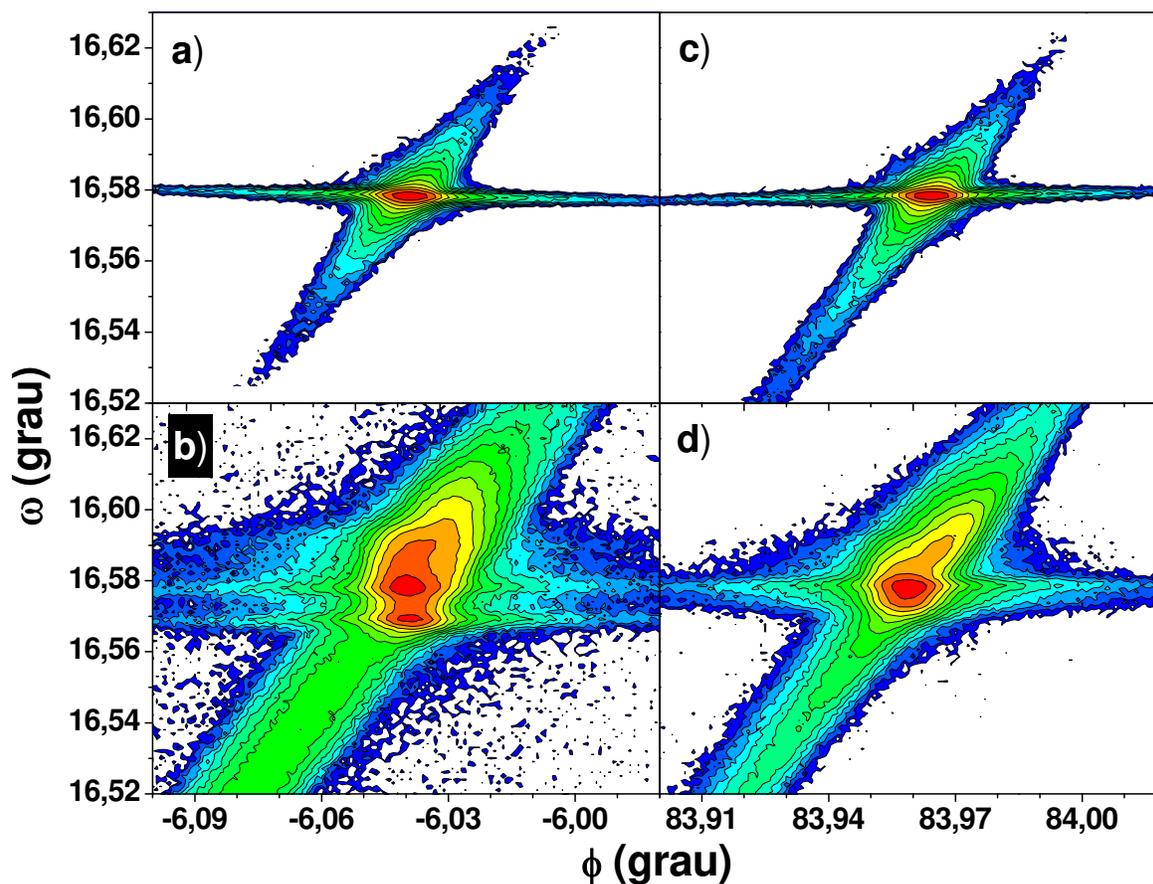
**Figura 4.60:** RC (002) realizada na condição de difração dos picos BSD  $(\bar{1}11)$  e  $(111)$ , para o Si-puro e para a amostra #D2 (IBIEC).

## ***Capítulo 4. Resultados e Discussões***

---

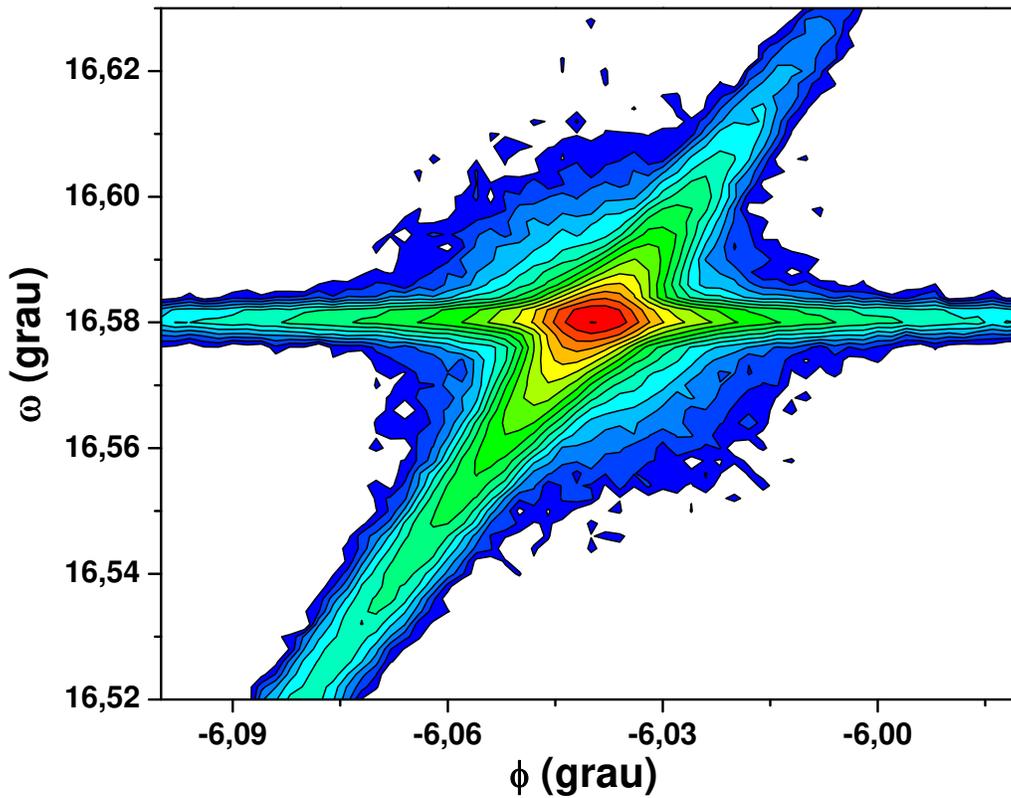
Esta anisotropia, observada entre as direções  $[\bar{1}10]$  e  $[110]$ , podem ser associadas as nanopartículas placas, já que a forma dessas nanopartículas ordenadas devem introduzir diferentes tensões em ambas as direções. Lin *et al*<sup>[115]</sup>, chamaram a atenção para o fato que o ângulo entre os planos  $(\bar{1}11)$  e  $(1\bar{1}1)$ , numa estrutura cúbica, tem que ser de  $70,5^\circ$ , mas eles notaram que o ângulo entre esses planos, para as nanopartículas placa da fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$  era de  $\sim 68^\circ$ , mostrando que essas nanopartículas em forma de placa estão distorcidas. Os resultados apresentados pela Figura 4.60 mostram que esta distorção é transmitida para a rede do Si, induzindo diferentes tensões em diferentes direções. É importante destacar aqui que a única técnica de difração de raios-X que pode fornecer esse tipo de informação por observação direta é a difração múltipla devido a sua grande versatilidade e sensibilidade. Notemos, também, que o ângulo entre os planos  $(\bar{1}11)$  e  $(1\bar{1}1)$  é igual ao ângulo entre os planos  $(\bar{1}11)$  e  $(111)$  (usados nas medidas de RC (002)).

Para melhor visualizar e caracterizar esta anisotropia detectada pela RC (002), mapeamentos  $\omega:\phi$  foram realizados para os picos BSD  $(\bar{1}11)$  e  $(111)$ . A Figura 4.61 mostra esses mapeamentos para as amostras Si-puro e #D2. Os mapeamentos obtidos para a amostra Si-puro usando os picos BSD  $(\bar{1}11)$  e  $(111)$  são mostrados nas Figuras 4.61(a) e 4.61(c) e, como esperado, observa-se apenas o pico da rede do Si e não há diferença entre eles. No entanto, os efeitos do processo IBIEC podem ser claramente vistos nos mapeamentos da amostra #D2 (Figuras 4.61(b) e 4.61(d)). Além do pico da matriz de Si, dois outros picos podem ser observados: o pico mais acima referente às regiões R1 e R2 e outro pico mais abaixo referente à distorção provocada pelas nanopartículas placas (tipo-B). A anisotropia é claramente vista nas Figuras 4.61(b e d), pois nos mapeamentos o pico mais abaixo está em posição diferente com relação ao pico da matriz de Si.



**Figura 4.61:** Anisotropia no mapeamento  $\omega:\phi$ : (a) amostra Si-puro e (b) amostra #D2-IBIEC para o pico BSD ( $\bar{1}11$ ) e (c) amostra Si-puro e (d) amostra #D2-IBIEC para o pico BSD (111).

O mapeamento da amostra #D1 (como-implantada), mostrado na Figura 4.62, apresenta um espalhamento difuso, quando comparado com o mapeamento do Si-puro. Este espalhamento difuso pode ser atribuído a defeitos provocados pela implantação de íons  $\text{Fe}^+$ .



**Figura 4.62:** Mapeamento  $\omega:\phi$  da amostra #D1 (como-implantada), mostrando a presença de um espalhamento difuso, devido aos defeitos provocados pela implantação de íons  $\text{Fe}^+$ .

Usando as posições em  $\omega$  e  $\phi$  desses picos no mapeamento pode-se obter os parâmetros de rede perpendicular e paralelo à superfície da amostra. A Tabela 4.8 mostra os valores dos parâmetros de rede e das tensões obtidos através das RC(004) e dos mapeamentos  $\omega:\phi$ . Observa-se que a média entre os valores de  $a_{\perp}$  das regiões R1 e R2 é o mesmo valor de  $a_{\perp}$  obtido com o pico mais acima no mapeamento  $\omega:\phi$ . Conseqüentemente, o mesmo comportamento é observado para a tensão perpendicular ( $\varepsilon_{\perp}$ ). A comparação entre os valores dos parâmetros de rede e das tensões obtidos através do pico mais acima, no mapeamento obtido para as reflexões secundárias BSD ( $\bar{1}11$ ) e (111), não mostra nenhuma diferença. Isto indica que os picos R1 e R2 são devido às tensões provocadas pelas nanopartículas esféricas. No entanto, para o pico mais abaixo no mapeamento, observa-se que os valores de  $a_{\perp}$  e  $a_{\parallel}$  são diferentes para  $\phi = -6,04^{\circ}$  ( $\bar{1}11$ ) e  $\phi = 83,94^{\circ}$  (111), o mesmo

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

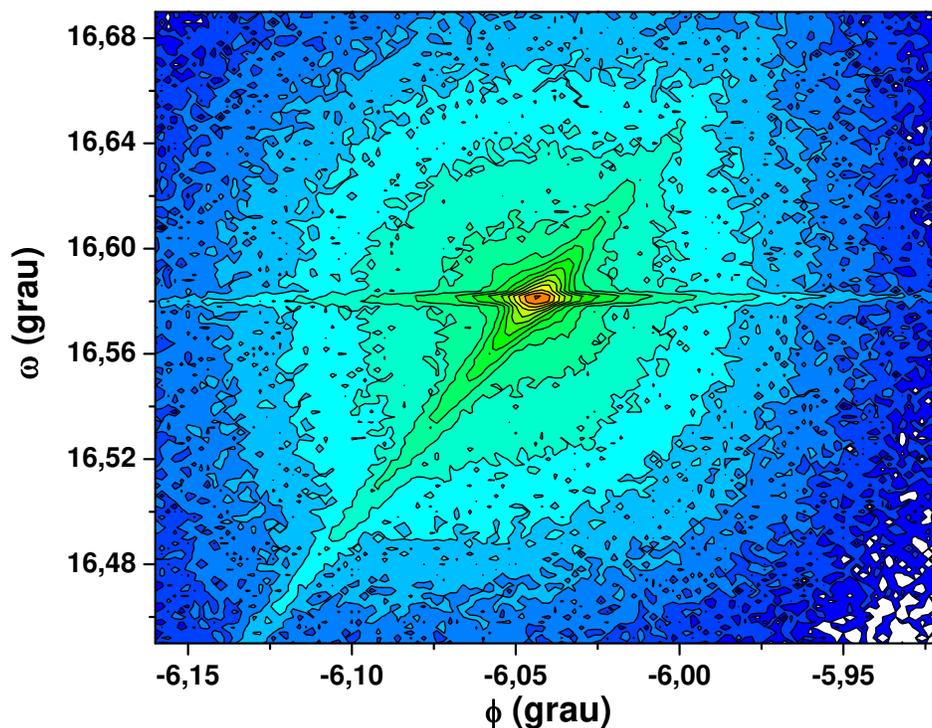
ocorre para  $\varepsilon_{\perp}$  e  $\varepsilon_{\parallel}$ . Portanto, conclui-se que as nanopartículas sob a forma de placas introduzem tensões  $\varepsilon_{\perp}$  e  $\varepsilon_{\parallel}$  anisotrópicas na rede do Si.

**Table 4.8:** Parâmetros de rede e tensões paralelos e perpendiculares obtidos para as regiões tensionadas na amostra IBIEC.

(004) RC								
	$a_{\perp}$ (Å)		$\varepsilon_{\perp} \times 10^{-4}$		$a_{\perp}$ (Å) (média)		$\varepsilon_{\perp} \times 10^{-4}$ (média)	
R1	5,4292(2)		-3,0(4)		5,4278(1)		-5,6(3)	
R2	5,4264(1)		-8,1(3)					
Mapeamento $\omega:\phi$ para as reflexões BSD ( $\bar{1}11$ ) e (111)								
	Pico mais abaixo		Pico mais acima		Pico mais abaixo		Pico mais acima	
	$a_{\perp}$ (Å)	$a_{\parallel}$ (Å)	$a_{\perp}$ (Å)	$a_{\parallel}$ (Å)	$\varepsilon_{\perp} \times 10^{-4}$	$\varepsilon_{\parallel} \times 10^{-4}$	$\varepsilon_{\perp} \times 10^{-4}$	$\varepsilon_{\parallel} \times 10^{-4}$
Fig. 5(b)	5,4337(3)	5,4325(4)	5,4277(3)	5,4308(4)	5,4(6)	3,1(7)	-5,8(6)	0
Fig. 5(d)	5,4321(4)	5,4315(5)	5,4277(4)	5,4308(5)	2,4(8)	1,3(9)	-5,8(8)	0

A Figura 4.63 mostra o mapeamento da amostra #D3 (recozida a 900 °C/1h), e observa-se que não há mais a presença das regiões tensionadas, mas há um grande espalhamento difuso provocado pela formação das nanopartículas da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Este mesmo comportamento foi observado para a amostra #C3 do primeiro conjunto de amostras implantadas.

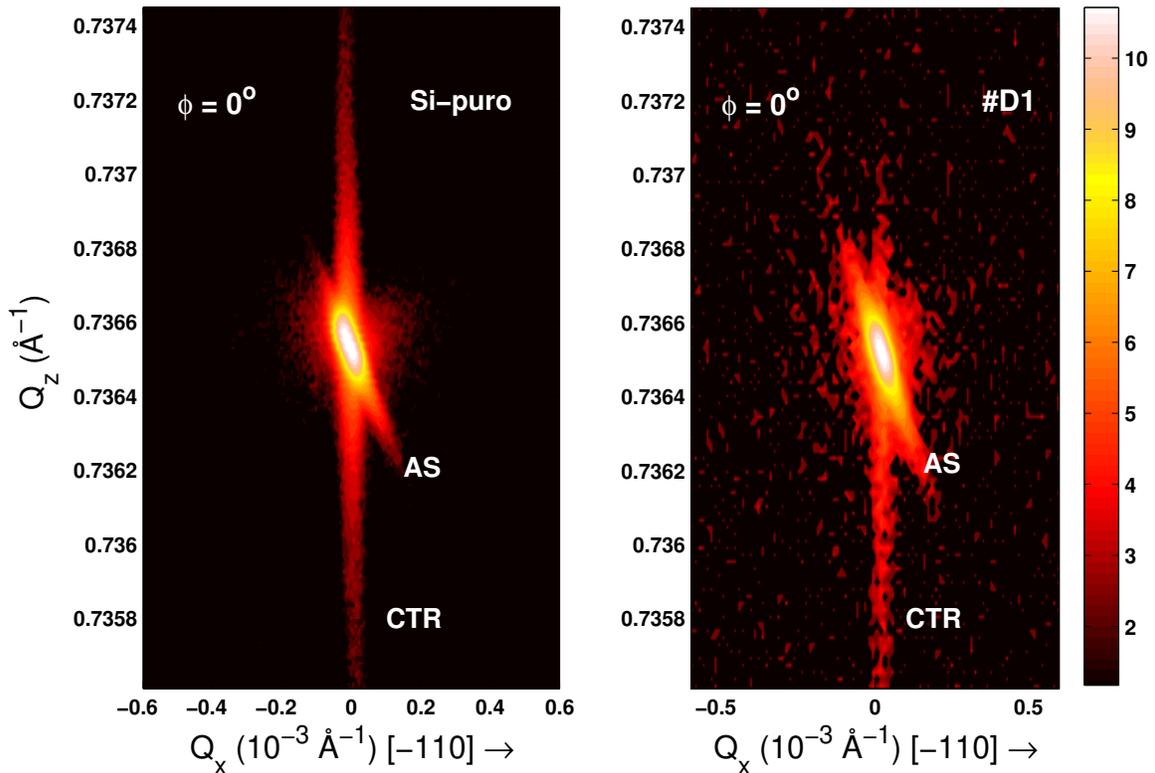
## Capítulo 4. Resultados e Discussões



**Figura 4.63:** Mapeamento  $\omega:\phi$  da amostra #D3 (recozida a 900 °C/1h) mostrando a presença de uma grande espalhamento difuso.

Em complementação aos experimentos de difração múltipla de raios-X, mapeamentos do espaço recíproco (RSM) também foram realizados em torno do ponto da rede recíproca (004) para permitir a análise da distribuição de tensão no plano da superfície da amostra, ao longo de duas direções perpendiculares  $[\bar{1}10]$  e  $[110]$ . A Figura 4.64 mostra os resultados para as amostras Si-puro e #D1. Observa-se que a amostra #D1 apresenta um pico um pouco mais largo do que o pico da amostra Si-puro. Para ambas as medidas, também pode-se observar o rastro do cristal analisador (AS). Como o processo de implantação provoca amorfização e muitos defeitos na amostra, este alargamento é esperado, pois quanto mais defeitos, maior é a largura do pico.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

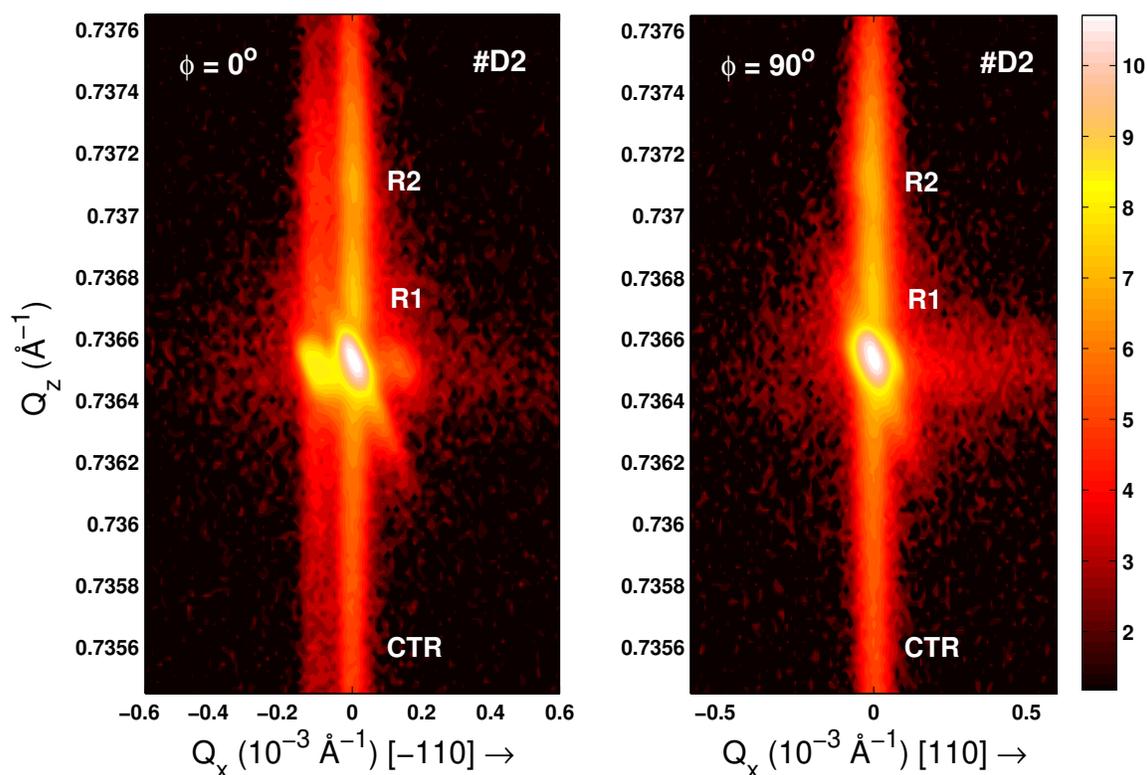


**Figura 4.64:** RSM na reflexão simétrica (004) das amostras Si-puro e #D1, mostrando que a amostra #D1 apresenta um pico um pouco mais largo do que a amostra Si-puro.

A Figura 4.65 mostra dois mapeamentos da amostra #D2, realizados em dois diferentes ângulos azimutais ( $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 90^\circ$ ), desta forma a componente  $Q_x$  do vetor de espalhamento  $\vec{Q}$  estará projetada nas direções  $[\bar{1}10]$  e  $[110]$ , respectivamente. Com isso pode-se obter informações no plano da superfície da amostra em duas direções perpendiculares. Observa-se em ambos os mapeamentos a presença dos picos das regiões R1 e R2 e os rastros do analisador. Além disso, pode-se ver no RSM para  $\phi = 0^\circ$  a presença de dois picos em ambos os lados do CTR (*grating rod pattern* (GRP)), resultante de regiões com tensões laterais que aparecem paralelos à direção  $[\bar{1}10]$ . Estes padrões mostram as contribuições das regiões R1 e R2 e da matriz de Si. O GRP é normalmente exibido no RSM de estruturas epitaxiais com tensões laterais periódicas bem definidas<sup>[56, 115 - 117]</sup>, Entretanto, neste caso ele não está bem definido devido a falta de ordem dessas tensões laterais na amostra #D2 (IBIEC). Para  $\phi = 90^\circ$  não se observa mais os picos laterais, mas se

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

pode ver que o pico da matriz de Si e das regiões R1 e R2 estão mais largos. Na realidade, os picos laterais devem estar bem próximos da linha do CTR e, portanto, convoluídos com os picos da matriz e das regiões R1 e R2, deixando-os mais largos. Este é um comportamento parecido ao apresentado nos mapeamentos  $\omega:\phi$  da amostra #D2 realizados para as reflexões secundárias BSD ( $\bar{1}11$ ) e (111).

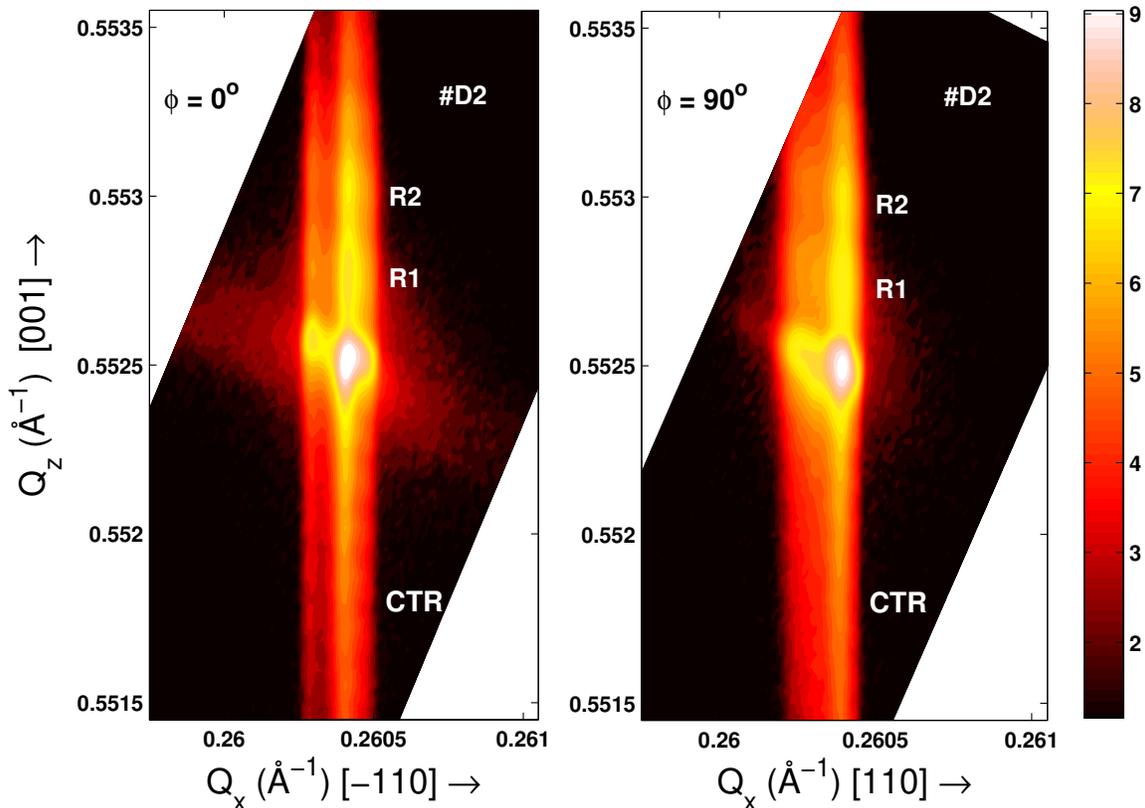


**Figura 4.65:** RSM na reflexão simétrica (004) da amostra #D2, mostrando que a amostra #D2 apresenta, claramente, tensões laterais anisotrópicas.

O RSM na reflexão assimétrica (113), apresentado na Figura 4.66, comprova os valores obtidos por XRMD para os parâmetros de rede, paralelos à superfície da amostra, das regiões R1 e R2, já que os seus respectivos picos estão alinhados com o CTR e isso só ocorre se a camada estiver pseudomórfica com o substrato (matriz de Si nesse caso). Além disso, também se observa o GRP em ambos os mapeamentos, sendo que o de  $\phi = 90^\circ$  apresenta uma pequena diferença com relação ao de  $\phi = 0^\circ$ . O efeito da anisotropia na

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

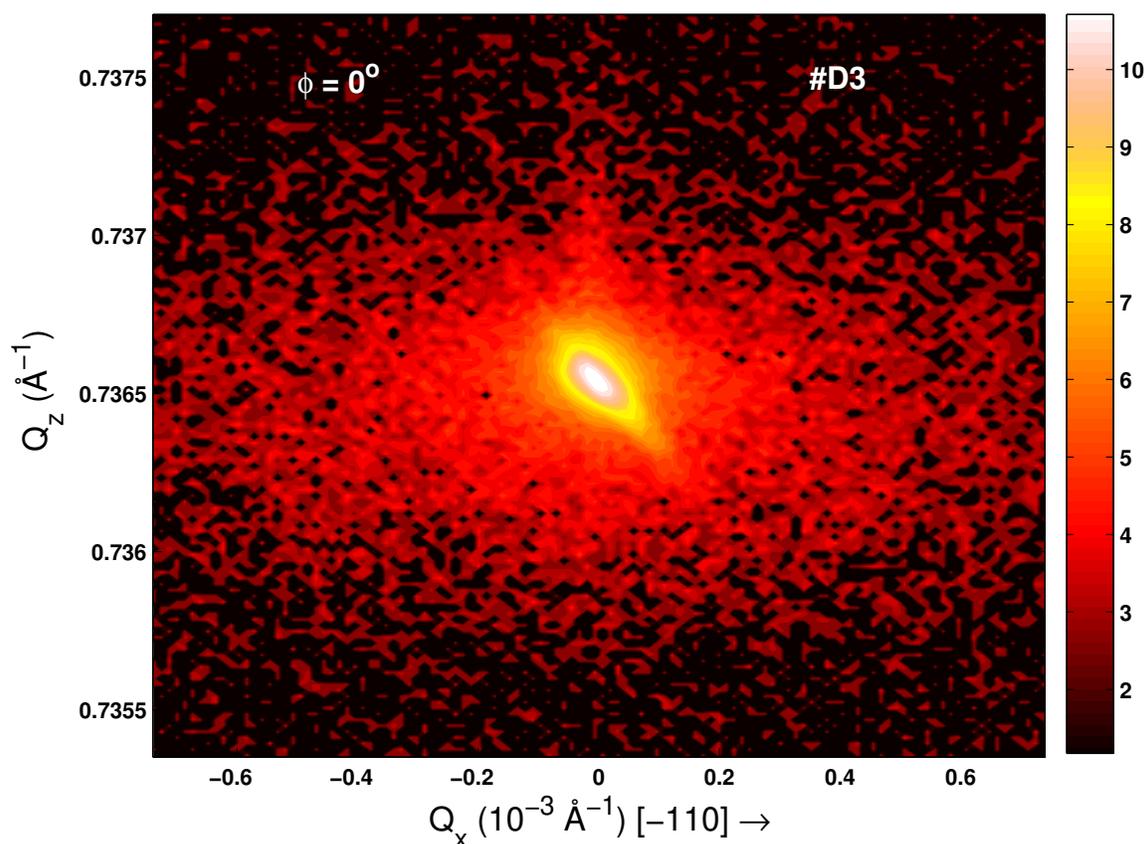
tensão paralela à superfície da amostra também é observado nesse RSM da reflexão assimétrica (113), mas não é tão evidente quanto no RSM para a simétrica (004). Outra diferença que pode ser observada nesses mapeamentos é o espalhamento difuso bem maior em  $\phi = 0^\circ$  do que em  $\phi = 90^\circ$ . Os eixos principais da elipse formada pelo espalhamento difuso são perpendiculares e paralelos ao vetor de difração. O eixo perpendicular ao vetor de difração é proporcional a  $\sqrt{1/R^2 + (H\Delta)^2/6}$  [55], onde  $R$  é o raio médio dos blocos mosaicos,  $H$  é o módulo do vetor de difração e  $\Delta$  é a desorientação dos blocos. Desta equação e do tamanho do espalhamento difuso de ambos os mapeamentos, se observa que  $R$  é menor e/ou  $\Delta$  é maior para  $Q_x$  na direção  $[\bar{1}10]$  do que na direção  $[110]$ . Isto pode ser uma consequência da morfologia das nanopartículas como placas (tipo-B).



**Figura 4.66:** RSM na reflexão assimétrica (113) da amostras #D2, mostrando que os picos das regiões R1 e R2 estão na mesma linha do CTR. Também se observa os picos laterais provenientes das tensões laterais, e que há uma pequena diferença entre os mapeamentos para  $\phi = 0^\circ$  e  $\phi = 90^\circ$ .

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

A Figura 4.67 mostra o RSM da amostra #D3, e como no mapeamento  $\omega:\phi$  dessa amostra, os picos das regiões R1 e R2 não são mais detectados, ao contrário, um grande espalhamento difuso é observado. Como mencionado anteriormente, isso é consequência do tratamento térmico a 900 °C/1h sofrido pela amostra associado ao efeito da formação das nanopartículas da fase  $\beta\text{-FeSi}_2$ .



**Figura 4.67:** RSM na reflexão simétrica (004) da amostra #D3, mostrando o desaparecimento dos picos das regiões R1 e R2 e o aparecimento de um grande espalhamento difuso, devido a total cristalização do Si e à formação das nanopartículas de  $\beta\text{-FeSi}_2$ .

## ***Capítulo 4. Resultados e Discussões***

---

Os resultados obtidos com esse segundo conjunto de amostras implantadas mostraram a grande sensibilidade e versatilidade da XRMD no estudo dos processos de implantação iônica e IBIEC, já que, através do mapeamento  $\omega:\phi$  dos picos BSD ( $\bar{1}11$ ) e (111) foi possível detectar tensões anisotrópicas induzidas pelas nanopartículas em forma de placas. Além disso, essa anisotropia também foi detectada por medidas de RSM.

**OBS: Os pontos principais referentes à caracterização da anisotropia da tensão existente na amostra #D2, se encontram publicados em: *Crystal Growth & Design*, 10, 4363 (2010) / DOI: 10.1021/cg1004006.**

---

### **5. Conclusões**

---

Este trabalho apresenta mais algumas importantes aplicações da técnica de difração múltipla de raios-X (XRMD) no estudo de estruturas semicondutoras epitaxiais e implantadas. Foram estudados dois conjuntos de amostras semicondutoras epitaxiais: o primeiro consistindo de estruturas do tipo InP(QD)/GaInP/GaAs com diferentes espessuras da camada de GaInP. Além dos pontos quânticos de InP depositados sobre a camada de GaInP, essa camada possui uma variação de composição lateral periódica que faz com que o QD cresça exatamente nas regiões mais ricas em In. O segundo conjunto de amostras epitaxiais possui a mesma estrutura do primeiro conjunto, sendo que o tamanho dos pontos quânticos de InP varia e sobre eles foi depositada uma fina camada de GaInP. Por isso as técnicas de XRMD e RSM foram utilizadas no estudo dessas amostras, já que estas técnicas podem fornecer informações na direção paralela à superfície da amostra.

A caracterização preliminar dessas amostras foi realizada através de curvas de rocking de reflexões simétricas, onde se obteve informações como espessura, composição e parâmetro de rede perpendicular da camada de GaInP, e curvas de rocking de reflexões assimétricas nas geometrias *low* e *high* possibilitando a obtenção do parâmetro de rede paralelo à superfície da amostra. Estes resultados mostraram que as camadas têm uma

## ***Capítulo 5. Conclusões***

---

deformação tetragonal podendo possuir um grau de relaxação máximo de 6%. Com relação ao segundo conjunto de amostras (diferentes tamanhos de QD e camada GaInP de recobrimento depositada sobre eles), além da espessura, composição e parâmetros de rede da camada de GaInP depositada sobre o substrato de GaAs, também foi possível obter a espessura da camada de GaInP depositada sobre os pontos. Observou-se, também, que quanto maior o QD mais difícil é observar as franjas de interferência dessa camada de recobrimento. Isso indica que quanto maior o QD maior o nível de tensões nessa camada.

Os primeiros resultados obtidos com a técnica XRMD no estudo dessas amostras foram a respeito das reflexões híbridas coerentes (CHR)<sup>[111]</sup>. Essas híbridas já haviam sido observadas anteriormente em varreduras Renninger (RS) próximas das reflexões secundárias  $(1\bar{1}3)(1\bar{1}\bar{1})$  e  $(113)(11\bar{1})$ , e elas foram identificadas, tanto nesta tese quanto anteriormente, como sendo  $(1\bar{1}3)_S^S + (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_C^L$  e  $(113)_S^S + (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_C^L$ , respectivamente. O resultado mais interessante a respeito dessas híbridas coerentes foi obtido com os mapeamentos  $\omega:\phi$  que mostraram que a condição máxima de aparecimento ou de difração dessas reflexões está fora da RS e que suas contribuições aparecem como picos positivos e não negativos, como na RS. Na realidade, os mapeamentos  $\omega:\phi$  mostram que essa CHR negativa que aparece na RS é a interferência do rastro do pico secundário da camada com a reflexão primária. Este resultado esclarece o motivo do aparecimento de reflexões híbridas negativas e ainda mostra a importância de se realizar o mapeamento  $\omega:\phi$  quando essas reflexões forem observadas na RS. Além disso, esse resultado também mostra que a interpretação dada por Greenberg e Ladell<sup>[112]</sup>, para explicar o aparecimento de reflexões híbridas negativas, pode estar incorreta.

Apresentamos aqui, também, mais uma aplicação da XRMD no estudo de estruturas semicondutoras epitaxiais. Esta técnica foi aplicada na caracterização da deformação tetragonal existente em camadas epitaxiais, através da separação do pico BSD de quatro-feixes  $(022)(0\bar{2}2)$ . Este caso de quatro-feixes aparece como apenas um pico na RS, em  $\phi = 45^\circ$ , quando a rede difratante é cúbica. Em uma rede com distorção tetragonal (caso da camada de GaInP/GaAs), este pico se separa em dois picos de casos de três-feixes  $(022)$  e  $(0\bar{2}2)$ . Com a simulação da separação do pico  $(022)(0\bar{2}2)$  mantendo o valor do parâmetro

## ***Capítulo 5. Conclusões***

---

de rede perpendicular fixo no valor obtido pela RC simétrica, é possível obter o parâmetro de rede paralelo à superfície da amostra, e com isso, obter a completa caracterização da deformação tetragonal geralmente existente em camadas epitaxiais. Os resultados obtidos pela XRMD concordam com os obtidos por RC utilizando reflexões simétricas e assimétricas, mas se a espessura da camada for muito fina, não se torna mais possível determinar o parâmetro de rede paralelo através delas com reflexões simétricas e assimétricas. Entretanto, pela medida da separação angular das duas secundárias (022) e  $(0\bar{2}2)$ , foi possível caracterizar a deformação tetragonal em uma amostra de até 25 nm de espessura. Também foi apontada nessa tese, a possibilidade de se usar o par de reflexões secundárias  $(022)(0\bar{2}2)$  e  $(202)(\bar{2}02)$  para se detectar a presença de distorções ortorrômbicas ou até mesmo monoclinicas, através da separação desses picos.

Mapeamentos do espaço recíproco (RSM) também foram utilizados no estudo estrutural das amostras semicondutoras epitaxiais, já que, essas amostras possuem uma variação de composição lateral e periódica e QD depositado sobre a camada de GaInP. Foi possível observar no RSM a presença de dois picos laterais na direção  $Q_x$  ao redor do pico da camada de GaInP. Esses picos laterais são provenientes da variação de composição lateral e periódica da camada de GaInP. Além disso, observa-se uma pequena diferença na posição  $Q_z$  desses picos laterais, e isso é esperado devido ao fato de que, uma mudança na composição (e conseqüentemente uma mudança no parâmetro de rede) acarretará exatamente uma mudança na posição do pico nessa direção  $Q_z$ . Não foi observada nenhuma diferença entre os mapeamentos das amostras com e sem pontos quânticos. Entretanto, houve diferenças observadas entre RSM das amostras que possuem diferentes tamanhos de QD e uma camada de GaInP depositada sobre eles. Observou-se que quanto maior é o QD maior a dispersão ou largura, na direção de  $Q_z$ , dos picos laterais. Isso mostra que quanto maior o QD maior o campo de tensão provocado por eles na camada de GaInP.

Até agora apenas duas aplicações da XRMD no estudo de semicondutores implantados haviam sido realizadas. Nesta tese, apresentamos mais duas aplicações com sucesso desta técnica: i) no estudo de Si implantado com  $Fe^+$  e ii) no efeito da formação de nanopartículas na rede do Si. Considerando o primeiro conjunto de amostras implantadas,

## ***Capítulo 5. Conclusões***

---

medidas de  $\mu$ RSS da amostra #C2 (IBIEC) deram um pequeno indício de que poderia haver a presença de nanopartículas da fase metálica  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> nessa amostra. Já as medidas de  $\mu$ RSS da amostra #C3 (recozida a 900°/1h) mostraram claramente a formação de nanopartículas da fase semicondutora  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, observadas também em medidas de GIXRD. A imagem de TEM da amostra #C2 (IBIEC) mostrou a formação de duas regiões (R1 e R2) de formação de nanopartículas, identificadas como sendo da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> (confirmando o resultado do  $\mu$ RSS), provavelmente devido as duas etapas de implantação de íons Fe<sup>+</sup>. Uma imagem de TEM da amostra #C3, mostrou que a formação das nanopartículas da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> ocorre próximo da interface SiO<sub>2</sub>/Si e que elas são bem maiores que as nanopartículas da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>.

Depois da caracterização da formação das nanopartículas das fases  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> e  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, um estudo estrutural da rede cristalina das amostras Si-puro, #C1 (como implantada), #C2 (IBIEC) e #C3 (recozida em 900°/1h) foi realizado usando técnicas de difração de raios-X como RC, XRMD e RSM. As regiões R1 e R2 observadas por TEM na amostra #C2, foram também observadas pelas medidas de RC (004) que mostraram que essas regiões possuem parâmetros de rede perpendiculares menores que o do Si. No mapeamento  $\omega$ : $\phi$  dessa amostra, os picos das regiões R1 e R2 estão convolucionados e por isso aparece apenas um pico referente a essas regiões. Notou-se que o valor do parâmetro de rede perpendicular obtido com esse pico é a média dos parâmetros de rede perpendiculares obtidos com a RC (004). Através da posição  $\phi$  deste pico no mapeamento  $\omega$ : $\phi$ , também foi possível obter o parâmetro de rede paralelo à superfície da amostra. O valor obtido é praticamente igual ao parâmetro de rede do Si e também deve ser a média dos parâmetros de paralelos das regiões R1 e R2. Isso mostra que essas regiões estão “casadas” com a matriz de Si na direção paralela e “descasadas” na direção perpendicular à superfície da amostra. A RC e o mapeamento  $\omega$ : $\phi$  da amostra #C3, mostraram que essas regiões tensionadas não existem mais nessa amostra. Além disso, o mapeamento mostrou um grande espalhamento difuso provocado pelas nanopartículas da fase  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Medidas de RSM também foram realizadas e mostraram resultados bem similares aos obtidos pela XRMD, comprovando que as regiões R1 e R2 estão casadas com a matriz de Si na direção

## Capítulo 5. Conclusões

paralela à superfície da amostra e que essas regiões não existem mais na amostra #C3. O RSM dessa amostra #C3 também apresentou um grande espalhamento difuso.

Considerando agora o segundo conjunto de amostras implantadas, medidas de  $\mu$ RSS da amostra #D1 (como-implantada) mostraram alguns picos indicando que, provavelmente, houve a formação de *clusters* de FeSi. A medida da amostra #D2 (IBIEC) mostrou a presença de nanopartículas da fase metálica  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. A comprovação da formação de nanopartículas da fase semicondutora  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> na amostra #D3, foi obtida por GIXRD. Medidas de TEM da amostra #D2 (IBIEC) mostraram a formação de duas regiões (R1 e R2) de concentração de nanopartículas, identificadas como sendo da fase  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. Além disso, foram identificadas duas morfologias para essas nanopartículas: esféricas (tipo-A) e placas (tipo-B). A difração de elétrons com área selecionada (SAED), mostrou que também há a formação de nanopartículas da fase  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> e que essas nanopartículas estão bem próximas da superfície da amostra.

O estudo estrutural da rede cristalina das amostras Si-puro, #D1 (como implantada), #D2 (IBIEC) e #D3 (recozida em 900°/1h) também foi realizado usando as técnicas de difração de raios-X: RC, XRMD e RSM. As regiões R1 e R2 observadas por TEM na amostra #D2, também foram observadas pelas medidas de RC (004) e mostraram que essas regiões possuem parâmetros de rede perpendiculares menores que o do Si. RC (002) que foram realizadas na condição de difração múltipla dos picos BSD ( $\bar{1}11$ ) ( $\phi = 6,04^\circ$ ) e (111) ( $\phi = 83,96^\circ$ ), mostraram o pico da matriz de Si, como um pico largo do lado direito do pico da matriz (referente as regiões R1 e R2) e um pico do lado esquerdo do pico da matriz. Observou-se que este pico do lado esquerdo ocorre em posições diferentes quando a RC (002) é realizada para ( $\bar{1}11$ ) e (111), isso mostrou que há uma tensão anisotrópica na amostra. Este efeito da anisotropia pôde ser melhor observado com o mapeamento  $\omega:\phi$ , de onde foram obtidos os valores dos parâmetros de rede perpendicular e paralelo à superfície da amostra. É importante destacar aqui, que esse tipo de informação só pode ser acessado pela difração múltipla devido a sua grande versatilidade e sensibilidade. Estes resultados mostraram que as regiões R1 e R2 estão casadas com a matriz de Si na direção paralela. No mapeamento da amostra #D3, há um grande espalhamento difuso provocado pelas

## ***Capítulo 5. Conclusões***

---

nanopartículas da fase  $\beta$ -Fe Si<sub>2</sub>, e não há mais a presença das regiões R1 e R2. O mesmo comportamento foi observado no RSM dessa amostra #D3. A anisotropia também foi observada nos mapeamentos do espaço recíproco para a amostra #D2, confirmando os resultados obtidos por XRMD.

Esta tese apresentou mais algumas aplicações da XRMD no estudo estrutural de estruturas semicondutoras, sejam elas epitaxiais ou implantadas, mostrando a sua grande utilidade, versatilidade e sensibilidade, podendo fornecer informações de ambas as direções paralela e perpendicular à superfície da amostra.

## **6. Possíveis Extensões Deste Trabalho**

---

A XRMD foi usada neste trabalho como uma técnica capaz de determinar e caracterizar deformações tetragonais através da separação do pico secundário  $(022)(0\bar{2}2)$ . Foi mostrado através de simulações que com o uso do par de reflexões secundárias  $(022)(0\bar{2}2)$  e  $(202)(\bar{2}02)$ , se pode caracterizar deformações ortorrômbricas ou até mesmo monoclinicas. Desta forma, uma possível extensão deste trabalho é o uso desse par de reflexões no estudo de camadas epitaxiais depositadas sobre um substrato crescido na direção (113), já que este plano induz deformações não tetragonais, como uma deformação monoclinica. Assim, seria comprovada a capacidade deste par de reflexões secundárias de caracterizar outras deformações diferentes da tetragonal.

Foi demonstrada nessa tese a importância de se realizar os mapeamentos  $\omega:\phi$  quando há a presença de reflexões híbridas na varredura Renninger (RS). O primeiro registro da ocorrência de reflexões híbridas em RS foi feito pelo nosso grupo em 1991<sup>[75]</sup>, e foi detectada a presença dessas híbridas próximas ao pico BSD (111) (caso de 3-feixes) tanto na RS do substrato como na RS da camada, para o sistema GaAs/Si(001). Entretanto, essas reflexões híbridas não foram detectadas no sistema GaInP/GaAs estudado nessa tese. Isso mostra que a ocorrência dessas híbridas deve depender, entre outros parâmetros, do descasamento entre a camada e o substrato. Sendo assim, um estudo sistemático utilizando

## **Capítulo 6. Possíveis Extensões Deste Trabalho**

mapeamentos  $\omega:\phi$  do pico BSD (111) pode ser feito em função do descasamento camada/substrato. O estudo, através dos mapeamentos, também servirá para se compreender os caminhos percorridos pelas reflexões híbridas quando se passa da rede cristalina da camada para a rede do substrato.

No caso das amostras semicondutoras implantadas e recristalizadas pelo processo IBIEC, um estudo da presença de tensões anisotrópicas (provocadas pelas nanopartículas em forma de placas da fase  $\gamma\text{-FeSi}_2$ ) poderia ser feito variando-se a dose e a energia de implantação e de irradiação. Também pode ser feito um estudo das tensões provocadas pelas nanopartículas em função da energia do feixe de raios-X, ou seja, em função da profundidade de penetração desse feixe e, desta forma, obter informações de regiões diferentes da amostra. Além disso, se pode mudar os íons implantados, para se produzir outros tipos de nanopartículas, e também se pode mudar os íons utilizados na irradiação da amostra. Por exemplo, pode-se usar íons de Au em vez de íons de Si no processo de irradiação, pois estes são bem maiores e mais pesados que o Si e, por isso, a transferência de energia será maior levando a formação de camadas epitaxiais ao invés de nanopartículas.

# Referências

- [1] S. M. Sze, “Semiconductor devices, physics and technology”, John Wiley and Sons (1985).
- [2] W. T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 511, (1986).
- [3] “Handbook of crystal growth, thin films and epitaxy”, volume 3, editado por D. T. J. Hurle, Elsevier Science, Amsterdam (1994).
- [4] I. Daruka and A. L. Barabási, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3708, (1997).
- [5] I. Daruka and A. L. Barabási, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2102, (1998).
- [6] P. M. Petroff, A. Lorke and A. Imamoglu, “Epitaxially self-assembled quantum dots”, *Physics Today*, 46, (May 2001).
- [7] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, “Quantum dot heterostructures”, John Wiley and Sons Ltd. (1999).
- [8] M. H. Devoret and H. Grabert, “Single charge tunneling”, Plenum Press (1991).
- [9] L. Zhuang, L. Guo and S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1205, (1998).
- [10] E. E. Vdovin, A. Levin, A. Patane, L. Eaves, P. C. Main, Y. N. Khanin, Y. V. Dubrovskii, M. Henini and G. Hill, *Science*, **290**, 122, (2000).
- [11] D. Bimberg, M. Grundmann, F. Heinrichsdorff, N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, M.V. Maximov, Y.M. Shernyakov, B.V. Volovik, A.F. Tsatsul'nikov, P.S. Kop'ev and Zh.I. Alferov, *Thin Solid Films*, **367**, 235, (2000).
- [12] A.J. Shields, M.P. O'Sullivan, I. Farrer, D.A. Ritchie, K. Cooper, C.L. Foden and M. Pepper, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 735, (1999).
- [13] H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, J. R. R. Bortoleto and M. M. G. de Carvalho, *J. Appl. Phys.*, **92**, 7523, (2002).
- [14] J. R. R. Bortoleto, “Crescimento e Caracterização Estrutural de Nanoestruturas Semicondutoras Baseadas na Liga InP”, tese de doutorado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2005).
- [15] J. R. R. Bortoleto, H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta and J. Bettini, *Applied Physics Letters*, **87**, 013105, (2005).

## ***Referências***

---

- [16] J. P. de Souza and D. K. Sadana, “Handbook on Semiconductors”, 3b, ed. S. Mahajan, series ed. T. S. Moss, Elsevier Science, Amsterdam, 2033, (1994).
- [17] H. Ryssel, I. Ruge, “Ion Implantation”, John Wiley & Sons, (1986).
- [18] E. Neufeld, A. Sticht, K. Brunner, G. Abstreiter, H. Bay, C. Buchal and H. Holzbrecher, *Thin Solid Films*, **321**, 219, (1998).
- [19] G. Franzo, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman and A. Carnera, *Appl. Phys. Lett*, **64**, 2235, (1994).
- [20] D. Leong, M. Harry, K. J. Reeson and K. P. Homewoog, *Appl. Phys. Lett*, **68**, 1649, (1996).
- [21] V. E. Borisenko, “Semiconducting Silicides”, Berlin: Springer, (2000).
- [22] D. Leong, M. Harry, K. J. Reeson and K. P. Homewoog, *Nature*, **387**, 686, (1997).
- [23] M. C. Bost and J. E. Mahan, *J. Appl. Phys.*, **58**, 2696, (1985).
- [24] Y. Maeda, K. Miyake and K. Ohashi, Proceeding of Japan-UK Joint Workshop on Kankyo-Semiconductors, 3 – 4 August, (2000).
- [25] C. A. Dimitriadis, J. H. Werner, S. Logothetidis, M. Stutzmann, J. Weber and R. Nesper, *J. Appl. Phys.*, **68**, 1726, (1990).
- [26] K. Lefki and P. Muret, *J. Appl. Phys.*, **74**, 1138, (1993).
- [27] N. E. Christensen, *Phys. Rev. B*, **42**, 7148, (1990).
- [28] J. S. Clark, H. M. Al-Allark, S. Brand and R. A. Abram, *Phys. Rev. B*, **58**, 10389, (1998).
- [29] L. Miglio, V. Meregalli and O. Jepsen, *Appl. Phys. Lett*, **75**, 385, (1999).
- [30] Z. Liu, C. Lee, V. Narayanan, G. Pei and E. C. Kan, *IEEE Electron Device Letters*, **24**, 345, (2003).
- [31] Z. Liu, C. Lee, V. Narayanan, G. Pei and E. C. Kan, *IEEE Electron Device Letters*, **49**, 1606, (2002).
- [32] N. E. Christensen, *Phys. Rev. B*, **42**, 7148, (1990).
- [33] R. L. Maltez, L. Amaral, M. Behar, A. Vantomme, G. Langouche and X. W. Lin, *Phys. Rev. B*, **54**, 11659, (1996).
- [34] J. S. Williams, In : “Surface Modification and Alloying”, editado por J. M. Poate, G. Foti and D. C. Jacobson, New York: Plenum Press, (1983).

## Referências

---

- [35] G. L. Olson and J. A. Roth, *Mater. Sci. Rep.*, **3**, 1, (1988).
- [36] F. Priolo and E. Rimini, *Mater. Sci. Rep.*, **5**, 319, (1990).
- [37] R. Lang, “Nanoestruturas Luminescentes  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Produzidas Pela Técnica de Implantação e Irradiação Iônica: Caracterização Estrutural e Óptica”, tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – UFRGS (Porto Alegre-RS), (2009).
- [38] P. I. Nabokin, D. Souptel and A. M. Balbashov, *J. Cryst. Growth*, **250**, 397, (2003).
- [39] M. Halliwell, *Progress in crystal Growth and Characterisation*, **19**, 249, (1989).
- [40] A. K. Garg, M. Srivastava, R. C. Narula, R. K. Bagai and V. Kumar, *J. Cryst. Growth*, **260**, 148, (2004).
- [41] W. Ge, H. Zhang, J. Wang, J. Liu, X. Xu, X. Hu, J. Li and M. Jiang, *J. Cryst. Growth*, **270**, 582, (2004).
- [42] H. Sumiya, N. Toda, Y. Nishibayashi and S. Satoh, *J. Cryst. Growth*, **178**, 485, (1997).
- [43] L. Tapfer and K. Ploog, *Phys. Rev. B*, **40**, 9802, (1989).
- [44] K. Kamigaki, H. Sakashita, H. Kato, M. Nakayama, N. Sano and H. Terauchi, *Appl. Phys. Lett.*, **49** (17), 1071, (1986).
- [45] M. Fatemi, *Appl. Phys. Lett.*, **80**(6), 935, (2002).
- [46] P. Velling, *Compound Semiconductor*, **8**, 45, (2002).
- [47] M. J. Hafich, H. Y. Lee, G. Y. Robinson, D. Li and N. Otsuka, *J. Appl. Phys.*, **69** (2), 752, (1991).
- [48] D. J. Towner, J. Ni, T. J. Marks and B. W. Wessels, *J. Cryst. Growth*, **255**, 107, (2003).
- [49] V. Adivarahan, W. H. Sun, A. Chitnis, M. Shatalov, S. Wu, H. P. Maruska and M. Asif Khan, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (12), 2175, (2004).
- [50] M. C. Shrivastava and S. Swaminathan, *Semicond. Sci. Technol.*, **4**(6), 495, (1989).
- [51] M. Sacilotti, L. Horiuchi, J. Decobert, M. J. Brasil, L. P. Cardoso, P. Ossart and J. D. Ganière, *J. Appl. Phys.*, **71** (1), 179, (1992).
- [52] C. R. Wie, *J. Appl. Phys.*, **66** (2), 985, (1989).
- [53] W. J. Bartels and W. Nijman, *J. Cryst. Growth*, **44**, 518, (1978).
- [54] H. Heinke, M. O. Müller, D. Hommel and G. Landwehr, *J. Cryst. Growth*, **135**, 41 (1994).

## ***Referências***

---

- [55] U. Pietsch, V. Holý and T. Baumbach, *High Resolution X-Ray Scattering From Thin Films and Multilayers*, 2a ed. (New York: Springer), (2004).
- [56] V. Holý, A. A. Darhuber, G. Bauer, P. D. Wang, Y. P. Song, C. M. Sotomayor Torres and M. C. Holland, *Phys. Rev. B*, **52**, 8348, (1995).
- [57] U. Beck, T. H. Metzger, J. Peisl and J. R. Patel, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2698, (2000).
- [58] S. L. Chang, *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals: theory and applications*, Springer Verlag, Ser. Solid-State Sci., Vol. 143 , Berlin, Heidelberg, New York, (2004).
- [59] K. Lonsdale, *Philos. Trans.*, **A240**, 219 (1947).
- [60] B. J. Isherwood and C. A. Wallace, *Nature* **212**, 173 (1966).
- [61] B. Post, *J. Appl. Cryst.*, **8**, 452 (1975).
- [62] M. Renninger, *Z. Kristallogr.*, **106**, 141 (1937).
- [63] L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, S. E. Girdwood, K. J. Roberts, D. Pugh and J. N. Sherwood, *Phys. Rev. B*, **61**(10), 6506, (2000).
- [64] L. H. Avanci, L. P. Cardoso, S. E. Girdwood, D. Pugh, J. N. Sherwood and K. J. Roberts, *Phys. Rev. Lett.*, **81**(24), 5426, (1998).
- [65] A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, M. A. R. Miranda and F. E. A. Melo, *J. Phys. Cond. Matter*, **15**, 7835, (2003).
- [66] J. M. A. Almeida, M. A. R. Miranda, C. M. R. Remédios, F. E. A. Melo, P. T. C. Freire, J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, A. O. dos Santos and S. Kycia, *J. Appl. Cryst.*, **36**, 1348, (2003).
- [67] J. M. A. Almeida, M. A. R. Miranda, L. H. Avanci, A. S. de Menezes, L. P. Cardoso and J. M. Sasaki, *J. Synchrotron Rad.*, **13**, 435, (2006).
- [68] A. S. de Menezes, A. O. dos Santos, J. M. A. Almeida, J. M. Sasaki and L. P. Cardoso, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 106218, (2007).
- [69] C. Campos and M. F. d'Aguiar Neto, *Acta Cryst.*, **A43**, C223, (1987).
- [70] A. O. dos Santos, R. V. Gelamo, L. P. Cardoso, M. A. R. Miranda, M. A. M. Nogueira, C. M. R. Remédios, F. E. A. Melo, J. M. Sasaki, L. H. Avanci and S. L. Morelhão, *Materials Research*, **4**(1), 43, (2001).
- [71] S. L. Morelhão and L. P. Cardoso, *J. Appl. Cryst.*, **29**, 446, (1996).
- [72] S. L. Morelhão and L. P. Cardoso, *Sol. State Comm.*, **88**(6), 465, (1993).

## ***Referências***

---

- [73] S. L. Morelhão and L. P. Cardoso, *J. Appl. Phys.*, **73**(9), 4218, (1993).
- [74] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki and M. M. G. de Carvalho, *J. Appl. Phys.*, **70** (5), 2589, (1991).
- [75] S. L. Morelhão, L. H. Avanci, R. Freitas and A. A. Quivy, *Microelectronics Journal*, **36**, 219, (2005).
- [76] R. O. Freitas, T. E. Lamas, A. A. Quivy and S. L. Morelhão, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **204**(8), 2548, (2007).
- [77] R. O. Freitas, A. A. Quivy and S. L. Morelhão, *J. Appl. Phys.*, **105**, 036104, (2009).
- [78] M. A. Hayashi, S. L. Morelhão, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, L. C. Kretly and S. L. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(18), 2614, (1997).
- [79] R. V. Orloski, M. A. A. Pudenzi, M. A. Hayashi, J. W. Swart and L. P. Cardoso, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **228**, 177, (2005).
- [80] W. L. Bragg, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **17**, 43 (1913).
- [81] P. F. Fewster, 2003 *X-Ray Scattering from Semiconductors* 2nd edn (London: Imperial College Press).
- [82] D. K. Bowen and B. K. Tanner, 1998 *High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography* (London: Taylor and Francis).
- [83] W. Kleber: Einführung in die Kristallographie (Verlag der Technik, Berlin 1980).
- [84] F. Rieutord, *Acta Cryst. A*, **46**, 526 (1990).
- [85] P. F. Fewster, *J. Appl. Cryst.*, **24**, 178 (1991).
- [86] H. Cole, F. W. Chambers and H. M. Dunn, *Acta Cryst.* **15**, 138 (1962).
- [87] E. Rossmannith, *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 1467, 2003.
- [88] S. L. Morelhão, L. H. Avanci, A. A. Quivy, and E. Abramof, *J. Appl. Cryst.* **35**, 69, (2002).
- [89] S. L. Morelhão, A. A. Quivy and J. Härtwig, *Microelectron. J.*, **34**, 695, (2003).
- [90] S. L. Morelhão and J. Z. Domagala, *J. Appl. Crystallography*, **40**, 546, (2007).
- [91] P. F. Fewster and N. L. Andrew, *Thin Solid Films*, **319**, 1, (1998).
- [92] M. A. Moram and M. E. Vickers, *Rep. Prog. Physics*, **72**, 032502, (2009).
- [93] H. Heinecke, B. Baur, A. Miklis, R. Matz, C. Cremer e R. Höger, *J. Cryst. Growth*, **124**, 186, (1992).

## ***Referências***

---

- [94] Y.L. Wang, A. Feyngenson, R. A. Hamm, D. Ritter, J.S. Weiner, H. Temkim e M.B. Panish, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 443, (1991).
- [95] V. R. Coluci, “Simulação de crescimento epitaxial e formação de interfaces por método Monte Carlo”, dissertação de mestrado apresentada ao IFGW-UNICAMP (Campinas-SP, 2000).
- [96] V. R. Coluci, M. A. Cotta, C. A. C. Mendonça, K. M. Ito-Landers e M. M. G. de Carvalho, *Phys. Rev. B*, **58**, 1947 (1998).
- [97] B. de Cremoux, P. Hirtz and J. Ricciardi, “GaAs and Related Compounds, Vienna 1980”, editado por H. W. Thim, Institute of Physics, London (1981).
- [98] P. Henoc, A. Izrael, M. Quilec and H. Launois, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 963, (1982).
- [99] O. Ueda, S. Isozumi and S. Komiya, *J. J. Appl. Phys.*, **23**, L241, (1984).
- [100] R. R. LaPierre, T. Okada, B. J. Robinson, D. A. Thompson and G. C. Weatherly, *J. Cryst. Growth*, **155**, 1, (1995).
- [101] F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, A. Georgakilas, C. Wood e A. Christou, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2391, (1995).
- [102] T. Okada, G. C. Weatherly and D. W. McComb, *J. Appl. Phys.*, **81**, 2185, (1997).
- [103] W. Kern and D. A. Poutinen, *RCA Review*, **31**, 187, (1970).
- [104] J. Wong-Leung, D. J. Eaglesham, J. Sapjeta, D. C. Jacobson, J. M. Poate and J. S. Williams, *J. Appl. Phys.*, **83**, 580, (1998).
- [105] S. L. Morelhão, *J. Synchrotron Rad.*, **10**, 236, (2003).
- [106] S. Takagi, *Acta Cryst.*, **15**, 1311, (1962).
- [107] S. Takagi, *J. Phys. Soc. Japan*, **26**, 1239, (1969).
- [108] D. Taupin, *Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist.*, **87**, 469, (1964).
- [109] S. L. Morelhão, L. H. Avanci, M. A. Hayashi, L. P. Cardoso and S. P. Collins, *Appl. Phys. Letters*, **73**, 2194, (1998).
- [110] B. Greenberg and J. Ladell, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(8), 436, (1987).
- [111] G. Malegori and L. Miglio, *Phys. Rev. B*, **48**, 9223, (1993).
- [112] K. Lefki, P. Muret, E. Bustarret, N. Boutarek, R. Madar, J. Chevrier, J. Derrien and M. Brunel, *Solid State Commun.*, **80**, 791, (1991).

## ***Referências***

---

- [113] X. W. Lin, J. Washburn, Z. Liliental-Weber and H. Bernas, *J. Appl. Phys.*, **75**, 4686, (1994).
- [114] X. W. Lin, M. Behar, J. Desimoni, H. Bernas, J. Washburn and Z. Liliental-Weber, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 105, (1993).
- [115] A. A. Darhuber, J. Stangl, V. Holy, G. Bauer, A. Krost, M. Grundmann, D. Bimberg, V. M. Ustinov, P. S. Kop'ev, A. O. Kosogov, B. Werner, *Thin Solid Films*, **306**, 198, (1997).
- [116] N. Darowski, U. Pietsch, U. Zeimer, V. Smirnitzki, F. Bugge, *J. Appl. Phys.*, **84(3)**, 1366, (1998).
- [117] Y. Zhuang, U. Pietsch, J. Stang, V. Holy, N. Darowski, J. Grenzer, S. Zerlauth, F. Schaffler, G. Bauer, *Physica B*, **283**, 130, 2000.