

**Difração Múltipla de Raios-X
no Estudo de Ordenamento em
Ligas Semicondutoras e Defeitos
em Semicondutores Implantados**

Marcelo Assaoka Hayashi

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

ORIENTADOR: PROF. DR. LISANDRO PAVIE CARDOSO

Campinas, Julho de 1999.

“Um dia, meu pai tomou-me pela mão, minha mãe beijou-me a testa, molhando-me de lágrimas os cabelos e eu parti.”

“Vais encontrar o mundo, disse-me meu pai, à porta do Ateneu. Coragem para a luta.”

Raul Pompéia, *O Ateneu*.

Dedico esta tese a meus pais.

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

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso, pela grande amizade e pelo auxílio na minha formação. Seu entusiasmo e dedicação pela ciência foram fundamentais para que o trabalho nunca esmorecesse, mesmo nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Cícero Campos, José Marcos Sasaki e Sérgio Luiz Morelhão, pela amizade e pelas discussões e sugestões;

Ao prof. Jacobus W. Swart e à equipe do implantador de íons do CCS/UNICAMP, pelas amostras de GaAs:Se⁺;

Ao prof. Mauro M. Garcia De Carvalho e a Jefferson Bettini, pelas amostras de GaInP/GaAs; Também agradeço a Jefferson pelos resultados de TED.

Ao prof. Eliermes A. Meneses e a Edson Laureto, pelas medidas de fotoluminescência;

Aos colegas do Laboratório de difração de Raios-X, Luís Humberto, Rogério, Wander e Wagner, pela amizade e apoio durante a execução deste trabalho. Agradeço especialmente a Rogério Marcon pela constante ajuda na operação e manutenção dos equipamentos.

A José Alfredo Fraymann, pela amizade e pela incansável presteza e dedicação ao trabalho;

Aos grandes amigos Alcides, Adílson, Fred, Ben-Hur, Antônio Medina, Venerando, Nasser, Fernando Catalani, César Babichak, Cristian, Germano, Álvaro Martini, Álvaro Gomes, Tércio, Ary, Jéferson Ortiz e todos os colegas da pós-graduação;

Um agradecimento especial a Wilson “Jão” Sueoka, cuja generosidade e paciência não cabem aqui;

Ao pessoal da Ari Lobo 833, Luís Américo, Sérgio, Paulo, João e Lobato (*in memoriam*);

A todos os professores e funcionários, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*"Friendship is the hardest thing in the world to explain.
It's not something you learn in school. But if you haven't
learned the meaning of friendship,
you really haven't learned anything."*

Muhammad Ali

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento da difração múltipla de raios-X, como uma nova técnica de caracterização de materiais semicondutores submetidos à implantação iônica, e também de estruturas epitaxiais que apresentam ordenamento atômico. A técnica também mostrou-se de grande utilidade no estudo da coerência entre as redes cristalinas de heteroestruturas.

A sensibilidade do caso de difração Bragg-superfície (BSD) ao regime cinemático ou dinâmico, foi aplicado através do mapeamento das curvas de isointensidade, no estudo dos efeitos da dose (fluência) e da energia do feixe iônico na rede do GaAs, fornecendo informação sobre a perfeição cristalina na direção paralela à superfície, através da medida do seu comprimento de coerência.

Os casos BSD também foram escolhidos como método de observação direta do ordenamento atômico, pois os picos BSD mais intensos, pela geometria utilizada, são os com reflexões secundárias 111, que já foram descritas na literatura, como sendo as direções em que ocorre o ordenamento nos compostos III-V. A assimetria observada nas intensidades dos picos BSD em relação ao espelho de simetria, é reflexo da presença do ordenamento, que neste trabalho, foi observado pela primeira vez em amostras crescidas por epitaxia por feixe químico (CBE).

No estudo das amostras de GaInP/GaAs, utilizando varreduras Renninger com radiação síncrotron, observou-se pela primeira vez a ocorrência de reflexões híbridas coerentes, em casos de quatro feixes da difração múltipla. Uma quebra de simetria observada nas varreduras Renninger, foi explicada como consequência do *misct* do substrato. O grande comprimento de coerência da radiação síncrotron foi importante para essas observações, desde que ele tem que ser preservado ao longo de todo o caminho híbrido.

ABSTRACT

The aim of this work is to develop the X-ray multiple diffraction, as a new technique to characterize semiconductor wafers submitted to ion implantation and, epitaxial layers that presents atomic ordering. The technique was also of great usefulness in the study of the heterostructure lattice coherence.

The sensitivity of the Bragg-surface diffraction (BSD) case to the regime of diffraction, dynamical or kinematical, was applied through BSD condition mapping, to analyze the role of dose and energy in the ion implantation process in GaAs lattice, providing information regarding in-plane crystalline perfection, it means, in the parallel direction of the sample surface, through the measurement of the surface lattice coherence length.

BSD cases were also chosen as a method for direct observation of atomic ordering in semiconductors, since the strongest BSD peaks are in the [111] direction, reported in the literature, as the atomic ordering directions in III-V epitaxial layers. The asymmetry observed in the peak intensities, regarding the symmetry mirrors are due to the presence of ordered regions in the sample, that were observed for the first time in this work, in samples grown by chemical beam epitaxy (CBE).

We have also observed for the first time, the occurrence of coherent hybrid reflections in multiple diffraction four-beam cases using synchrotron radiation Renninger scans to analyze GaInP/GaAs(001) samples. The symmetry break observed in the scans was explained as a consequence of the substrate miscut. The large coherence length of synchrotron radiation was important to these observations, since it has to be preserved along the hybrid path.

*“Aquela travessia durou só um instantezinho enorme.
Digo: o real não está nem na saída nem na chegada;
ele se dispõe pra gente é no meio da travessia.”*

Guimarães Rosa

Parte dos resultados apresentados nesta Tese de Doutorado originaram os seguintes trabalhos:

REVISTAS INTERNACIONAIS COM ÁRBITRO

High Resolution Synchrotron Radiation Renninger Scan to Examine Hybrid Reflections in InGaP/GaAs

M. A. Hayashi, L.H. Avanci, L. P. Cardoso, J. Bettini, M. M. G. de Carvalho, S. L. Morelhão & S. P. Collins

Journal of Synchrotron Radiation **6**, 29-33 (1999).

Observation of Coherent Hybrid Reflection with Synchrotron Radiation

S. L. Morelhão, L. H. Avanci, M. A. Hayashi, L. P. Cardoso & S. P. Collins

Applied Physics Letters **73 (15)**, 2194-2196 (1998).

Sensitivity of Bragg-Surface Diffraction to Analyze Ion-Implanted Semiconductors

M. A. Hayashi, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, S. L. Morelhão, J. M. Sasaki, L. C. Kretly & S.L. Chang

Applied Physics Letters **71 (18)**, 2614-2616 (1997).

REVISTAS NACIONAIS COM ÁRBITRO

Difração Múltipla de Raios-X na Observação do Ordenamento na Estrutura InGaP/GaAs

M. A. Hayashi, L. P. Cardoso, J. Bettini & M. M. G. de Carvalho

Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo **16 (2)**, 17-19 (1997).

Difração de Raios-X no Estudo do Perfil de Tensões em Semicondutores Implantados

M. A. Hayashi, C. Campos, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki & L. C. Kretly.

Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico **19**, 49-50, (1995).

ANAIS DE CONFERÊNCIAS

Estudo do Efeito da Implantação Iônica em Semicondutores por Difração Múltipla de Raios-X

M.A. Hayashi, L. H. Avanci, S. L. Morelhão, C. Campos, L. P. Cardoso, J. E. C. Queiroz, J. M. Sasaki & L. C. Kretly

Engenharia e Ciência dos Materiais (Anais do XI Congresso Brasileiro, vol. I), São Paulo-SP, Universidade de São Paulo, 1999.

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	ESTRUTURAS SEMICONDUTORAS	27
1.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (CASO DE DOIS FEIXES).....	29
1.3	A DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X.....	33
1.4	IMPLANTAÇÃO IÔNICA	35
1.5	COERÊNCIA EM ESTRUTURAS EPITAXIAIS.....	37
1.6	ORDENAMENTO ATÔMICO EM CAMADAS EPITAXIAIS	38
1.7	OBJETIVO	43
2	TEORIA.....	45
2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X – MAPEAMENTO DO ESPAÇO RECÍPROCO	47
2.2	DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X.....	51
2.2.1	<i>Geometria</i>	51
2.2.2	<i>Cálculo de intensidades multiplamente difratadas – O programa MULTX</i>	53
2.2.3	<i>Caso de 3-feixes de superfície (difração Bragg-superfície, BSD)</i>	55
2.2.4	<i>Processos de transferência de energia sob a condição de difração múltipla</i>	57
2.2.5	<i>Distribuição da desorientação dos blocos e o perfil do pico de difração múltipla</i>	60
2.2.6	<i>Reflexões Híbridas</i>	63
3	EXPERIMENTAL.....	67
3.1	MONTAGENS EXPERIMENTAIS.....	69
3.2	AMOSTRAS UTILIZADAS.....	71
3.2.1	<i>Implantação iônica</i>	71
3.2.2	<i>Amostras de GaInP/GaAs</i>	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	IMPLANTAÇÃO IÔNICA	75
4.2	ORDENAMENTO ATÔMICO.....	86
4.2.1	<i>Curvas de Rocking</i>	86
4.2.2	<i>Difração de elétrons</i>	89
4.2.3	<i>Fotoluminescência</i>	90
4.2.4	<i>Varreduras Renninger</i>	91
4.3	REFLEXÕES HÍBRIDAS NO SISTEMA GaInP/GaAs.....	96

5	CONCLUSÕES.....	109
6	POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTE TRABALHO	113
6.1	IMPLANTAÇÃO IÔNICA.....	115
6.2	ORDENAMENTO ATÔMICO	116
6.3	COERÊNCIA EM ESTRUTURAS EPITAXIAIS.....	116
7	BIBLIOGRAFIA	121

*The Solid State, however, kept its grains
Of Microstructure coarsely veiled until
X-ray diffraction pierced the Crystal Planes
That roofed the giddy Dance, the taut Quadrille
Where Silicon and Carbon Atoms will
Link Valences, four-figured, hand in hand
With common Ions and Rare Earths to fill
The lattices of Matter, Glass or Sand,
With tiny Excitations, quantitatively grand.*

John Updike, *The Dance of Solids*.

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo comentaremos a motivação em estudar técnicas de caracterização de estruturas semicondutoras. Descreveremos os conceitos básicos envolvidos na implantação iônica, e no fenômeno do ordenamento atômico em semicondutores, que têm grande implicação no desenvolvimento de dispositivos, assim como uma breve revisão sobre as aplicações da difração de raios-X, em particular o fenômeno da difração múltipla.

*I, who one day was sand but am today a crystal
by virtue of a great fire
and submitted myself to the demanding rigor
of the abrasive cut,
today I have the power
to conjure the hot flame.
Likewise the poet, anxiety and word:
sand, fire, crystal, strophe and rythm.
- woe is the poem that does not light a flame*

David Jou

1.1 ESTRUTURAS SEMICONDUTORAS

A eletrônica já é o maior setor da indústria mundial, sendo a base dos principais domínios da tecnologia moderna:

- processamento de dados;
- telecomunicações;
- controle de processos industriais;
- produtos de consumo.

No coração de um sistema eletrônico está a unidade de processamento, que é composta de dispositivos eletrônicos semicondutores, pertencentes a um ou vários circuitos integrados (CI's). A produção de computadores é a principal força condutora da eletrônica, e seu desenvolvimento seria impossível sem o tremendo progresso na ciência e tecnologia de semicondutores. Enquanto a indústria do silício domina na microeletrônica, outros semicondutores como o GaAs, o InP e suas ligas ternárias e quaternárias dominam em dispositivos opto-eletrônicos. A fração da microeletrônica em sistemas eletrônicos atualmente está em 12%, e aumentará a uma taxa de 5% ao ano durante os próximos dez anos¹.

A pesquisa em Física é fundamental no avanço em direção à miniaturização, ao aumento de velocidade, complexidade e densidade de integração de CI's. Particularmente, as técnicas de caracterização são peças-chave nesse desenvolvimento tecnológico, e também para o aumento de eficiência nos processos de fabricação. Isso é especialmente verdadeiro no caso dos semicondutores compostos, onde materiais diversos estão sendo usados em estruturas cada vez mais complexas.

A última década presenciou o grande aperfeiçoamento da tecnologia de crescimento de semicondutores, para a deposição orientada de camadas monocristalinas. Técnicas como a epitaxia por feixe molecular (MBE), epitaxia de organometálicos em fase vapor (MOVPE), *Hot Wall Epitaxy* (HWE), epitaxia em fase líquida (LPE) e suas variantes, estão bem estabelecidas e aplicáveis na fabricação de dispositivos. Uma

grande variedade de combinações de semicondutores têm sido depositadas em vários tipos de substrato.

Para um crescimento epitaxial perfeito, o casamento dos parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmicos entre o substrato e a camada depositada é exigido, se nenhuma restrição de espessura é imposta. Para camadas descasadas, o crescimento pseudomórfico de camadas tensionadas somente é possível até uma certa espessura crítica, sendo que acima dessa são geradas deslocções que aliviam a tensão². Para um descasamento do parâmetro de rede $(a_{\text{camada}} - a_{\text{substrato}})/a_{\text{substrato}}$ de 1%, o valor típico de espessura é de aproximadamente 10 nm (exemplo do $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}/\text{Si}$).

Hetero-estruturas semicondutoras, poços quânticos múltiplos (MQWs) e super-redes (SLs) estão no foco da pesquisa atual, e alguns deles formam a base dos dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos modernos, como por exemplo, os transístores de alta mobilidade eletrônica (HEMT), os transistores heterobipolares (HTB) e os lasers de poço quântico. Conseqüentemente, a caracterização de camadas epitaxiais e multicamadas é muito importante, na avaliação de suas propriedades mecânicas, eletrônicas, ópticas e magnéticas. Para se estudar certos fenômenos físicos, camadas bem definidas são necessárias, e mais ainda, o projeto e aperfeiçoamento de dispositivos dependem do conhecimento preciso, de vários parâmetros que caracterizam a qualidade dessas camadas.

Portanto, são necessárias técnicas experimentais que determinem com alto grau de precisão, grandezas como a perfeição cristalina, tensões, composição química, concentração e mobilidade de portadores, além das propriedades físicas e químicas na interface camada/substrato. Seria desejável que se pudesse obter o máximo de informação, durante o próprio processo de crescimento, ou seja, *in-situ*. Como o crescimento se dá a altas temperaturas, o número de métodos disponíveis é limitado. Também seriam preferíveis, aqueles que não interfiram no próprio processo de crescimento. Em contrapartida, muitas propriedades são importantes à temperatura ambiente, como a concentração e a mobilidade dos portadores, e tensões na rede cristalina. Portanto, técnicas *ex-situ*, e de preferência não destrutivas, são muito

importantes. Essas técnicas incluem a difração, reflexão e transmissão de radiação eletromagnética, espalhamento inelástico de luz e elipsometria.

Dentre essas técnicas, as que aplicam a difração de raios-X rapidamente se tornaram as mais versáteis ferramentas para a caracterização de estruturas semicondutoras. São técnicas que permitem a caracterização relativamente rápida, de maneira não destrutiva e não exigindo preparação especial da amostra.

1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (CASO DE DOIS FEIXES)

A difração de raios-X de alta resolução tem se desenvolvida em ferramenta poderosa no estudo de camadas epitaxiais, hetero-estruturas e super-redes, tornando-se essencial em laboratórios de materiais e dispositivos semicondutores. A instrumentação utilizada tem sido continuamente desenvolvida, e simples difratômetros para policristais foram substituídos por sofisticados difratômetros para monocristais, como o sistema de duplo cristal, para uma das técnicas mais utilizadas, as varreduras ω (curvas de rocking), e de triplo eixo (ou triplo cristal), para o mapeamento do espaço recíproco.

A caracterização rápida e não destrutiva é possível para parâmetros básicos, como composição de camadas, descasamento de parâmetros de rede, tensões e espessuras. O estudo mais sofisticado de interfaces, estruturas de super-redes e poços quânticos, é possível com a ajuda da simulação do perfil de difração, usando a teoria dinâmica da difração de raios-X. A informação estrutural obtida através dos raios-X, é complementar às informações obtidas da microscopia de transmissão eletrônica (TEM) e da fotoluminescência (PL). Combinando os dados obtidos através das curvas de rocking e da PL (ambas não destrutivas) com a caracterização elétrica do dispositivo, obtemos a correlação das propriedades estruturais ao processo de crescimento epitaxial, às propriedades ópticas e eletrônicas, e à performance dos dispositivos. Temos então a

possibilidade de otimizar as técnicas de crescimento à estrutura do dispositivo em particular.

As técnicas de processamento de dispositivos semicondutores, como a implantação iônica e a difusão térmica, produzem vários defeitos cristalinos, tais como defeitos pontuais do tipo intersticiais, substitucionais, vacâncias e deslocamentos, que foram analisados por difração de raios-X. Para cristais com dominância de defeitos substitucionais, a concentração de defeitos pode ser obtida pela simples medida do parâmetro de rede, assumindo uma variação linear com a concentração. No estudo da difusão térmica de boro e fósforo em um cristal de silício, foi encontrada uma variação negativa de volume de $5,00 \pm 0,16 \text{ \AA}^3$ por átomo de boro e de $1,72 \pm 0,15 \text{ \AA}^3$ por átomo de fósforo, o que possibilitou determinar o perfil em profundidade das impurezas. Mostrou-se que tais impurezas, em concentrações maiores que 10^{18} cm^{-3} produzem tensões na rede observáveis por curvas de rocking³. Esse mínimo de concentração observável, corresponde a aproximadamente 2×10^{-5} em fração atômica e em torno de 4×10^{-6} em deslocamento de parâmetro de rede perpendicular. A análise de silício implantado com boro, mostrou uma mudança positiva no volume de aproximadamente $1,1 \text{ \AA}^3$ por íon de boro, que é aproximadamente metade do volume do Si^4 . Em cristais de granada (GGG), verificou-se que a distribuição de tensão varia linearmente com a dose implantada⁵, enquanto que para o GaAs⁶, uma forte não linearidade foi observada para altas doses. Ainda em amostras submetidas à implantação, foi proposto um modelo para o processo de amorfização do GaAs⁷, baseado no colapso da rede cristalina, após um valor crítico da densidade de defeitos. Vários métodos computacionais, baseados na teoria dinâmica da difração de raios-X, foram desenvolvidos^{8,9,10,11} para simulação das curvas de rocking, possibilitando a obtenção do perfil de tensão e a distribuição de defeitos na amostra.

No estudo de camadas epitaxiais, as curvas de rocking contêm informação sobre a espessura e os parâmetros de rede de camadas. Em compostos ternários e quaternários, onde o parâmetro de rede é relacionado à composição, podemos determinar variações nessa composição ao longo da espessura da camada.^{12,13,14,15}

Outra aplicação importante¹⁶ é a calibração dos equipamentos de crescimento. O procedimento típico é depositar uma série de monocamadas de aproximadamente 0,5µm, variando-se as condições de crescimento. Seleccionando-se condições em que a composição resulte em um pico difratado distinto do substrato, podemos analisar o perfil resultante. Se o pico da camada for simétrico e muitas vezes mais largo que o do substrato, há uma clara indicação de que a camada tem uma alta concentração de defeitos. Após a superação dos problemas inerentes ao crescimento, o pico resultante deve ser mais fino e não necessariamente simétrico. Quando visto em escala logarítmica, franjas de espessura devem aparecer. Entretanto, em alguns casos o procedimento mais preciso é comparar os resultados com a simulação utilizando a teoria dinâmica. Em camadas com espessuras menores que 0,5 µm, foi constatado que a posição do pico se desloca com a diminuição da espessura¹⁷, obrigando a comparação com a simulação para se obter o descasamento efetivo. No caso de super-redes e poços quânticos, que envolvem várias camadas finas, o perfil de difração se torna muito complexo. Essas estruturas difratam como uma liga “média”, com picos satélites adicionais. Através do ajuste entre diagramas experimentais e simulados^{18,19}, podemos obter o período da super-rede, composições médias, e estimar a largura de poços quânticos.

O mapeamento do espaço recíproco, através da difratometria de triplo cristal, começa a se estabelecer como método de caracterização de semicondutores. Com o desenvolvimento desta técnica, é possível extrair informação de heteroestruturas complexas, analisando-se cuidadosamente tanto a radiação coerente como a espalhada difusamente. O seu potencial, para análise de tensões em estruturas de SiGe/Si pseudomórficas, parcialmente e totalmente relaxadas, já foi demonstrado em vários trabalhos^{20,21}, e pôde-se estudar os defeitos em heteroestruturas e super-redes desses materiais através do espalhamento difuso.

A difratometria de triplo eixo também está sendo aplicada no estudo de semicondutores implantados, pela sua capacidade de analisar o espalhamento difuso. Em amostras envolvendo simultaneamente vacâncias e interstícios, a mudança no parâmetro de rede é menos sensível à concentração de defeitos cristalinos, e uma análise mais cuidadosa dos efeitos do espalhamento difuso, no perfil das curvas de rocking, deve ser

efetuada, pois apesar de ser uma técnica relativamente simples, elas tem a desvantagem de fornecer a intensidade integrada, não somente da difração coerente do perfil de tensões, mas também os componentes de espalhamento difuso. A difratometria de triplo eixo, através do mapeamento do espaço recíproco pode, a princípio, resolver esse problema, pois ela separa angularmente os componentes dinâmicos (coerentes) dos espalhados difusamente. Através dessa técnica, no estudo do boro implantado em Si, mostrou-se²² que defeitos estruturais decorrentes de altas doses de implantação e temperaturas de recozimento, compensam parcialmente a tensão negativa dos átomos de boro incorporados substitucionalmente.

Uma dimensão angular extra também é adicionada ao processo de difração, se ela for simultaneamente satisfeita por mais de uma família de planos no cristal, como no fenômeno da difração múltipla. Desse modo, podemos obter informações bi ou tridimensionais sobre a rede cristalina, que não são obtidas das outras técnicas disponíveis.

As diversas aplicações das curvas de rocking e do mapeamento do espaço recíproco em semicondutores estão detalhadas em artigos de revisão, como os de Fewster²³ e Wie²⁴.

1.3 A DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X

O fenômeno da difração múltipla já é conhecido há muito tempo²⁵, e vários autores encontraram aplicações úteis no estudo de monocristais. A sua grande precisão na medida de ângulos absolutos, possibilitou cálculos mais precisos de parâmetros de rede, e esse método foi aplicado no diamante por Lonsdale²⁶ em 1947, e no silício e na incorporação de arsênico na rede do germânio, por Isherwood e Wallace²⁷ em 1966.

A aplicação mais importante da difração múltipla, é na solução do chamado “problema da fase”. A informação da estrutura cristalina, a respeito da posição relativa dos átomos ou moléculas na célula unitária, está na amplitude e fase do fator de estrutura. A intensidade obtida em um experimento de difração de 2-feixes é determinado pelo fator de estrutura multiplicado pelo seu complexo conjugado, perdendo-se assim a informação sobre a fase. Como se sabe, o único modo de se obter informação sobre fases de ondas, é através de experimentos de interferência. Lipscomb²⁸ propôs analisar a mudança na intensidade em um pico de Bragg, quando uma reflexão adicional é excitada simultaneamente gerando o chamado caso de 3-feixes, um transmitido e dois difratados, propagando-se no cristal. Renninger²⁵ já havia demonstrado que nessa situação, a intensidade de reflexões proibidas ou fracas é aumentada, se uma segunda reflexão forte é excitada simultaneamente, e esses picos foram chamados de *Umweganregung*. Se as duas reflexões Bragg são comparavelmente fortes, então a interação dinâmica (coerente) dos campos de onda excitados, causará mudanças na intensidade dos picos, principalmente devido a efeitos de interferência, e esse contraste de interferência contém informação da diferença de fase das ondas. Entretanto, somente vários anos depois, na década de 70 e início dos anos 80, a aplicação da difração múltipla no “problema da fase” começou realmente a ser explorada, sendo que seu desenvolvimento como técnica experimental foi revisado por Chang²⁹, no único livro publicado até hoje sobre esta técnica, e que também descreveu suas aplicações para a caracterização de camadas epitaxiais.

As técnicas baseadas na difração múltipla de raios-X, têm grande potencial como ferramenta para caracterização de camadas heteroepitaxiais. Já foi demonstrado que é possível obter informação sobre parâmetros de rede e tensões, simetria de redes, composição química de camadas e grau de coerência no crescimento.

Isherwood e outros³⁰, utilizando a técnica da difração múltipla com feixe divergente, analisaram a deformação tetragonal do GaAlAs, e também observaram a ocorrência das chamadas reflexões híbridas, que são reflexões espalhadas por planos do substrato e da camada, consecutivamente. Posteriormente, Morelhão e Cardoso³¹ desenvolveram um programa para simular padrões de difração múltipla com feixe divergente, considerando as reflexões híbridas, que se originam da interação entre as redes da camada e do substrato. Essas reflexões também foram utilizadas para análise da largura mosaico no GaAs/Si³². Salles da Costa e outros,³³ desenvolveram o programa MULTX para simular as varreduras Renninger com raios-X, e o aplicaram no estudo do GaAs, do GaSb e em camadas de GaAs sobre Si e InGaAs sobre GaAs. Morelhão e Cardoso³⁴ analisaram a perfeição cristalina na superfície de semicondutores, através da geometria da difração múltipla, em que o feixe secundário se propaga na direção paralela à superfície, o caso da difração Bragg de superfície, ou do inglês Bragg-Surface diffraction (BSD). Através de curvas de iso-intensidade em varreduras combinadas $\omega:\phi$, sendo que ϕ é o ângulo de rotação da amostra em torno da normal à superfície, em casos BSD, verificou-se o efeito do tratamento da superfície em lâminas de GaAs e Ge, amostras de Si poroso e de GaAs submetido à implantação iônica. O potencial do caso BSD no estudo de semicondutores submetidos à implantação iônica, continua sendo explorado neste trabalho.³⁵ Os mapas de iso-intensidade das varreduras $\omega:\phi$ (MBSD) também foram aplicadas por Avanci e outros³⁶ no sistema InP/GaAs, onde verificou-se a qualidade da camada e da interface, em amostras sujeitas a várias condições de crescimento e tratamento térmico. Uma das nossas aplicações mais recentes da difração múltipla, é a determinação de coeficientes piezelétricos em cristais orgânicos para óptica não linear³⁷.

1.4 IMPLANTAÇÃO IÔNICA

A dopagem controlada de semicondutores é de importância fundamental na fabricação de dispositivos eletrônicos e circuitos integrados.

A difusão térmica de dopantes foi a primeira técnica usada com sucesso na produção em massa de dispositivos de silício.

Na técnica de difusão, a cinética a uma certa temperatura da lâmina, é governada pela concentração de dopantes na superfície e sua solubilidade sólida no semicondutor, e a penetração é determinada pela temperatura e tempo de difusão. Essa grande sensibilidade à temperatura exige um controle preciso no forno, para permitir a reprodutibilidade dos CI's. Outra desvantagem é a sua natureza isotrópica, que causa uma expansão lateral do dopante sob as bordas da máscara. Esse processo é inadequado para a fabricação de CI's estado da arte, onde características submicroscópicas do dispositivo e controle de dopagem $< \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ são exigidos.

Atualmente, a implantação iônica^{38,39} é a técnica mais usada para dopagem de semicondutores, pois supera muitas das limitações inerentes ao processo de difusão. A implantação não é um processo de equilíbrio térmico, pois os dopantes são introduzidos no semicondutor por meios externos, ou seja, fornecendo energia aos íons dopantes. Com isso, o limite de solubilidade sólida pode ser excedido, e mais ainda, a profundidade de penetração e o perfil de dopagem, podem ser manipulados pela energia do feixe de dopantes durante a implantação.

Algumas das principais características, responsáveis pela disseminação desta técnica são listadas a seguir:

- controle preciso da dose implantada;
- compatibilidade com a tecnologia planar;
- excelente uniformidade ao longo da superfície da lâmina;
- perfis de dopagem extremamente rasos são facilmente obtidos ($< 0,2 \mu\text{m}$);
- larga escolha de materiais para máscara, como fotoresiste, dióxido de silício, camadas metálicas, etc.;

- trabalha à temperatura ambiente;
- livre de contaminação química, pois o feixe iônico passa por um analisador de massa;
- embora o perfil de profundidade de um feixe mono-energético tenha um formato aproximadamente Gaussiano, perfis de formato específico podem ser obtidos pela superposição de implantações a diferentes doses e energias;
- pode ser feita a introdução controlada de desordem na rede cristalina;

O processo de implantação, de modo simplificado, pode ser assim descrito:

- (i) O composto a ser implantado é colocado em uma câmara de alimentação onde é ionizado;
- (ii) Os íons são extraídos da câmara através de um potencial de 10 a 30 keV para formar o feixe iônico;
- (iii) O feixe é filtrado em um analisador de massa;
- (iv) O feixe filtrado sofre uma aceleração (até 200 keV em sistemas convencionais) para se obter a profundidade de penetração desejada no semicondutor;
- (v) O feixe varre as direções x e y, ou por uma combinação de varredura e rotação para se obter uma dopagem uniforme sobre a lâmina;

O desenvolvimento de implantadores industriais de alto desempenho, e o progresso na compreensão do processo de recristalização e ativação de dopantes em semicondutores, transformaram a implantação iônica no principal processo de dopagem na microeletrônica moderna.

1.5 COERÊNCIA EM ESTRUTURAS EPITAXIAIS

A acomodação do descasamento de parâmetros de rede camada/substrato é um dos fatores mais importantes a se considerar no crescimento de camadas heteroepitaxiais de alta perfeição. No crescimento de tais estruturas, o objetivo é obter a condição de epitaxia coerente, onde o descasamento é acomodado inteiramente por tensão elástica. A comparação entre a tensão medida com o valor computado a partir de parâmetros conhecidos da heteroestrutura, como os parâmetros cristalinos, espessura da camada, etc. pode indicar se a epitaxia coerente foi obtida. A medida dos parâmetros de rede da camada e do substrato, através da difração de raios-X, fornece o método mais preciso de determinação das tensões presentes. Medindo-se a diferença angular dos picos difratados pela camada e pelo substrato nas curvas de rocking, pode-se deduzir através da lei de Bragg e dos parâmetros elásticos dos materiais, o grau de coerência para uma composição química da camada conhecida, ou assumindo que a coerência foi obtida, obter a composição da camada. Isto porque a difração por planos paralelos à interface fornece somente uma visão unidimensional do conjunto camada-substrato, tornando impossível a determinação independente, do crescimento coerente e da composição química.

Para análise da coerência é necessário comparar os parâmetros de rede na direção paralela e perpendicular com relação à interface entre a camada e o substrato. Isso pode ser obtido pela difração por planos inclinados em relação à interface, escolhidos adequadamente, através de curvas de rocking assimétricas. Entretanto, podemos obter vantagem se várias famílias de planos difratarem simultaneamente o feixe incidente, como no caso da difração múltipla, principalmente nos casos BSD, onde uma condição de extrema assimetria é alcançada.

A radiação síncrotron foi utilizada em varreduras Renninger por Sasaki e outros,^{40,41} para examinar a coerência da rede em camadas semicondutoras, e também implementaram as características dessa radiação no programa MULTX. Essas

ferramentas foram utilizadas⁴² no estudo do sistema GaInP/GaAs, onde reflexões híbridas coerentes⁴³ foram observadas pela primeira vez em camadas ternárias.

A quebra de coerência também pode ser observada em redes cristalinas que apresentam ordenamento atômico, que é o caso discutido a seguir.

1.6 ORDENAMENTO ATÔMICO EM CAMADAS EPITAXIAIS

Camadas epitaxiais de ligas ternárias e quaternárias, de semicondutores do tipo III-V, têm várias propriedades interessantes do ponto de vista científico e grande aplicação tecnológica, na produção de dispositivos optoeletrônicos e dispositivos de alta velocidade, como lasers de diodo, fotodetectores e transistores de efeito de campo.

A maioria desses compostos cristaliza na estrutura blenda de zinco, Figura 1(a), que consiste em duas sub-redes cúbicas de face centrada interpenetradas, deslocadas por $a/4$ na direção $\langle 111 \rangle$, onde a é o parâmetro de rede. Uma das sub-redes é ocupada pelos átomos do grupo III e a outra pelo grupo V. Tais ligas deveriam ter, a princípio, distribuições aleatórias dos átomos nas respectivas redes, mas ocorrem alguns desvios da situação aleatória perfeita, entre eles o ordenamento atômico de curto e de longo alcance, que afetam as propriedades eletrônicas das ligas.

O fenômeno de ordenamento atômico nesses materiais tem atraído grande interesse^{44,45,46}, pois se ele puder ser controlado, e ocorrer sobre largas regiões cristalinas, certamente poderíamos obter materiais para dispositivos mais eficientes.

O primeiro trabalho sobre ordenamento atômico em ligas semicondutoras, mais especificamente AlGaAs, foi publicado em 1985⁴⁷. Desde então, esse fenômeno foi observado em praticamente todas as ligas do tipo III-V, crescidas com diversas técnicas.

O ordenamento atômico é a formação espontânea de uma estrutura, onde a composição é modulada ao longo de uma certa direção cristalográfica (hkl), com período

de $2 \times d_{hkl}$. A estrutura de ordenamento mais comum em ligas III-V, crescidas sobre substratos orientados na direção (001), é a do tipo Cu-Pt^{48,49}, Figura 1(b), com ordenamento nos planos {111}. Atualmente, o método mais utilizado para confirmar a presença de ordenamento, é a observação da presença de reflexões extras, em padrões de difração de elétrons transmitidos (TED), com metade do espaçamento observado para a rede normal de blenda de zinco.

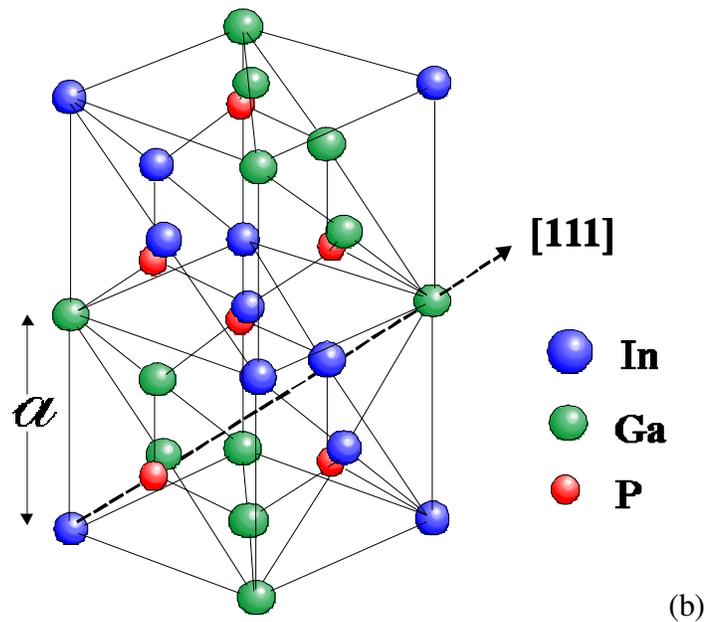
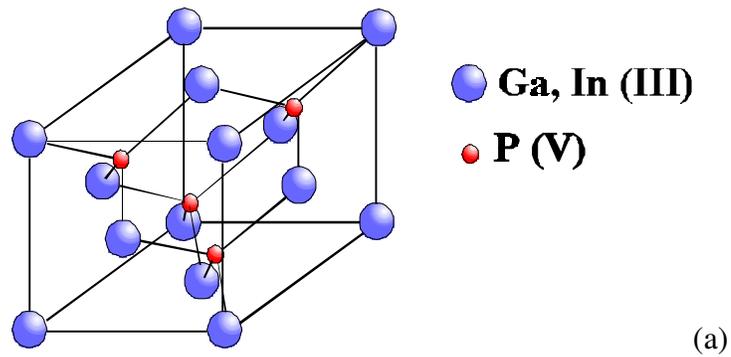


Figura 1 - Estrutura tipo Blenda de Zinco (a), e estrutura Cu-Pt (b).

No caso específico do GaInP/GaAs, a região ordenada é formada por uma super-estrutura GaP-InP nas direções $[\bar{1}11]$ e $[1\bar{1}1]$, Figura 2.

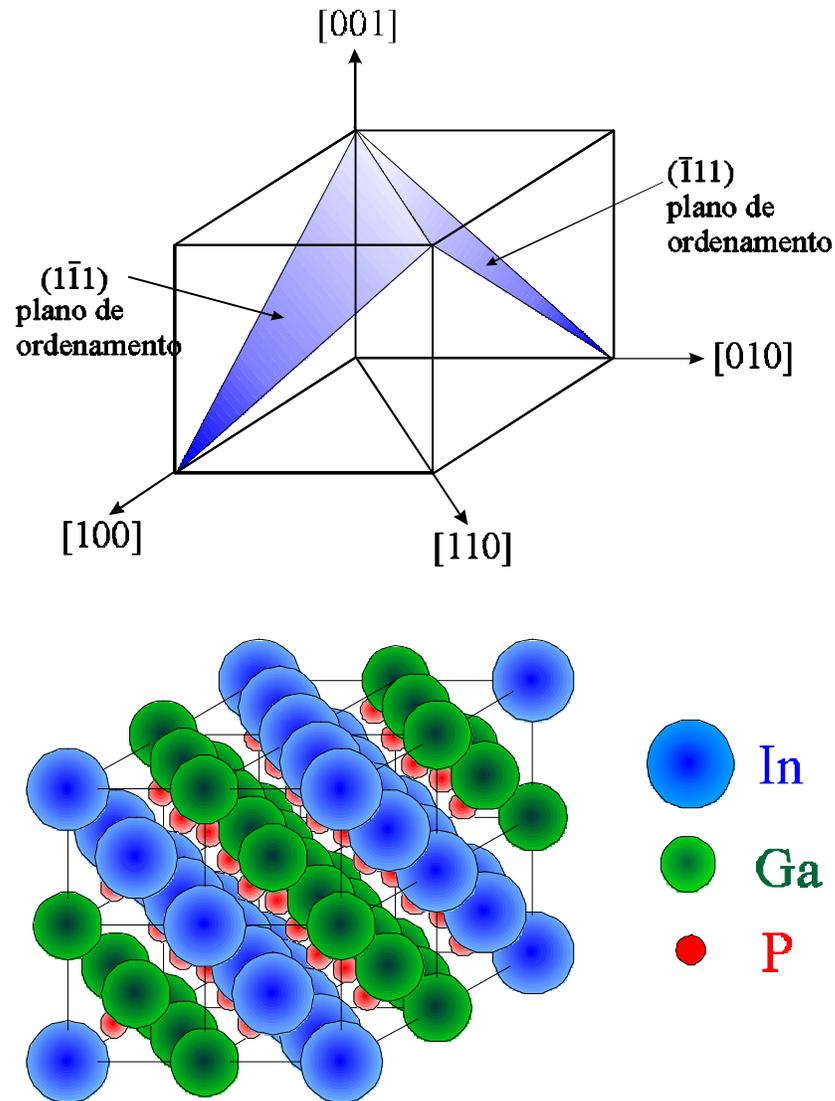


Figura 2 - Direções de ordenamento no GaInP/GaAs(001) e a estrutura de super-rede GaP-InP.

As camadas ordenadas devem apresentar propriedades diferentes, em relação às não ordenadas com mesma composição. A ausência de flutuação na composição, por exemplo, aumenta a mobilidade dos portadores livres. Outro efeito observado foi a

diminuição do gap de energia⁵⁰. No GaAs_{0,5}Sb_{0,5} foi medida uma diminuição de 800 meV, e de 90 meV no Ga_{0,5}In_{0,5}P. Essa diminuição no gap é indesejável para diodos emitindo na região do visível, onde o menor comprimento de onda é preferível, mas por outro lado é útil em dispositivos operando na região do infravermelho. Portanto, é preciso cuidado na verificação da presença ou não do ordenamento, dependendo da aplicação desejada. Se a presença de ordenamento for desejada, o crescimento deve ser controlado para permitir que o processo ocorra sobre toda a camada epitaxial, com a maior modulação de composição possível. Pelos resultados já publicados,^{45,46} aparentemente o ordenamento é mais uma regra do que uma exceção, no crescimento em fase vapor de compostos III-V.

Já se sabe que os parâmetros do crescimento, como temperatura, taxa, razão III/V, orientação da superfície e a presença de dopantes, têm efeitos consideráveis no grau de ordenamento atômico, que existe para uma grande faixa de valores desses parâmetros. Entretanto, para estabelecer como esses parâmetros afetam o grau de ordenamento, devemos ser capazes de estimar quantitativamente essa grandeza. Em metalurgia, o grau de ordenamento, ou parâmetro de ordem, é determinado pela difratometria de pó convencional. Em filmes finos de ligas semicondutoras pouco foi feito, com exceção de Okuda⁵¹, Saf'yanov⁵² e Liu^{53,54}. O método mais usado, como já dissemos, é a difração de elétrons transmitidos (TED), que não fornece de forma precisa, o grau de ordenamento. Kondow⁵⁵ e outros associaram o ordenamento com a resolução dos pontos nos padrões de TED, concluindo que o grau máximo é obtido próximo a 700°C, para o GaInP crescido por epitaxia em fase vapor de organometálicos (MOVPE). Gomyo⁵⁰ e outros consideraram a intensidade dos pontos, e acharam um valor de aproximadamente 650°C. Entretanto, como se trata de um processo de espalhamento não cinemático, e que depende do condicionamento do feixe eletrônico, essa intensidade não pode simplesmente ser usada como medida direta do grau de ordenamento. As amostras analisadas até agora, em maioria crescidas por MOVPE, exibem uma estrutura tipo mosaico, apresentando domínios com vários graus de ordenamento, o que complica a análise por TED e microscopia de transmissão eletrônica (TEM). Outra técnica amplamente utilizada para estimar o grau de ordenamento, é a medida da redução do gap

por ele causada. Entretanto, a redução do gap, que certamente ocorre com o ordenamento, também ocorre pela separação local de fase (“clustering”) e pela tensão na amostra. Cálculos teóricos já foram feitos para separar esses efeitos⁵⁶, mas métodos experimentais quantitativos, para obtenção do grau de ordenamento, ainda não estão disponíveis.

Portanto, uma vez detectada a presença de ordenamento nas ligas, através de reflexões de super-estrutura em curvas de rocking, a aplicação de uma técnica que pode fornecer informação tridimensional, como a difração múltipla, é justificada.

1.7 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é utilizar a difração de raios-X, e em particular, a difração múltipla, como uma nova técnica na caracterização de semicondutores submetidos à implantação iônica, na análise da coerência de redes em heteroestruturas, e também como ferramenta para o estudo do ordenamento atômico em camadas semicondutoras de GaInP/GaAs, crescidas por CBE.

A escolha dessas amostras não foi fortuita, a implantação iônica atualmente é o método mais utilizado para dopagem controlada, na produção de dispositivos semicondutores. No caso do GaInP/GaAs, intensa pesquisa está sendo realizada na sua aplicação em dispositivos opto-eletrônicos, substituindo o largamente utilizado AlGaAs/GaAs com algumas vantagens, entre elas, o menor problema de oxidação, uma taxa menor de recombinação na interface, e sua capacidade de receber dopagens mais altas. A formação espontânea de regiões com ordenamento atômico, comum às ligas ternárias do tipo III-V, é mais acentuado no GaInP, possibilitando principalmente uma variação maior na faixa do gap de energia. Além disso, o fenômeno do ordenamento atômico em camadas epitaxiais, ainda não está totalmente esclarecido, principalmente em relação a técnicas experimentais, que possam determinar com precisão o grau de ordenamento.

2 TEORIA

Neste capítulo, descrevemos as bases teóricas de difração múltipla de raios-X, e discutimos os casos particulares desse fenômeno, como a difração Bragg-superfície e as reflexões híbridas, que foram aplicados nesse trabalho. Também é feita uma breve descrição das principais técnicas de difração de raios-X para monocristais, as curvas de rocking em sistema de duplo cristal e a difratometria de triplo cristal.

*“É errado pensar que a tarefa da Física
é descobrir como a natureza é.
A Física diz respeito apenas ao que
consequimos falar sobre a natureza.”*

Niels Bohr

2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X – MAPEAMENTO DO ESPAÇO RECÍPROCO

A difração de raios-X tem sensibilidade suficiente para detectar tensões na rede, que podem ser causadas por defeitos ou por heteroepitaxia. Defeitos pontuais são muito pequenos para serem observados por técnicas de imagem como o TEM, mas causam efeitos apreciáveis no perfil de intensidade dos raios-X. Por outro lado a difração de raios-X é insensível a defeitos, geralmente de tamanho suficiente para detecção por TEM, que não deformam a rede, como os precipitados incoerentes. As tensões produzidas por defeitos distribuídos aleatoriamente, como interstícios, agregados de defeitos pontuais e deslocamentos, contribuem para o espalhamento difuso, incoerente, e causam mudança no parâmetro de rede. Para um dado ângulo de incidência (ou para um dado vetor de onda incidente), essa intensidade difusamente espalhada é distribuída sobre um volume do espaço recíproco, tipicamente da ordem de 10^{-3} \AA^{-3} . Esse volume pode ser comparado com uma largura típica de um pico Bragg para um cristal perfeito, 6 segundos de arco, ou $2 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$. Para camadas epitaxiais, a tensão na rede contribui preferencialmente para a difração de Bragg coerente. Para camadas tensionadas e para interfaces em heteroestruturas, a difração de raios-X de alta resolução é capaz de fornecer informação estrutural em escala de monocamada.

Sob condições ideais, podemos detectar tensões menores que $10^{-8} (\Delta d/d)$ em monocristais de silício⁵⁷. Tal sensibilidade pode ser obtida em sistemas de duplo cristal em arranjo não dispersivo, isto é, cristais do mesmo tipo e alinhados na mesma reflexão, para o monocromador e para a amostra, que são arranjados anti-paralelamente um com relação ao outro. Mudanças no parâmetro de rede causam variações proporcionais nos ângulos de Bragg. A sensibilidade à tensão depende do deslocamento mínimo detectável no ângulo de Bragg, e esse deslocamento mínimo depende da largura do pico. Camadas finas têm picos relativamente largos, reduzindo a sensibilidade à tensão. Defeitos cristalinos na camada também alargam o perfil do pico e reduzem a sensibilidade, que

tipicamente é de aproximadamente $\Delta d/d = 10^{-5}$, para camadas cristalinas de espessura da ordem de poucos milhares de angstroms, em sistemas de duplo cristal com ângulo de Bragg da amostra próximo de 45° .

Para um fóton de raios-X, um cristal é feito de ondas da densidade eletrônica. Na difração de raios-X, nós obtemos a transformada de Fourier da distribuição dessa densidade eletrônica. Uma reflexão de Bragg em particular (um ponto da rede recíproca), corresponde a um componente Fourier dessa distribuição (uma onda do tipo co-seno). A posição desse ponto no espaço recíproco (ou espaço de vetores de onda) está relacionado ao comprimento de onda e à direção desse componente Fourier. A transformada da onda co-seno, é uma função delta, então, se o cristal ou a camada forem infinitamente espessos, os picos Bragg seriam proporcionalmente finos. Como estamos tratando de camadas finitas, temos a transformada de ondas finitas.

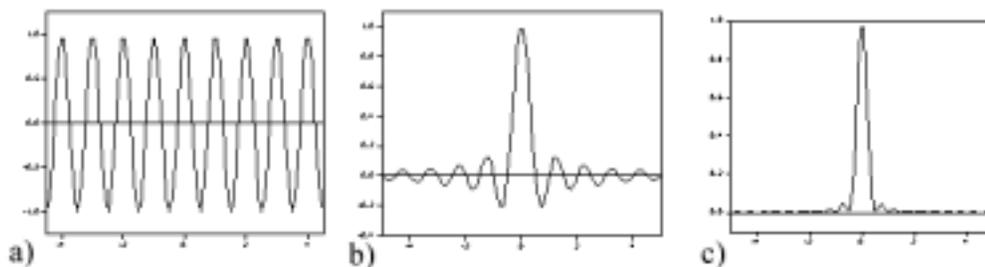


Figura 3 - a) ondas finitas tipo co-seno; b) sua transformada de Fourier e c) módulo ao quadrado da transformada, que está relacionada com as intensidades medidas.

Tipicamente, os experimentos de difração de raios-X dão a transformada de Fourier de um volume cristalino da ordem de $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times (5-50) \mu\text{m}$. O resultado é a intensidade dos raios-X distribuída na vizinhança de um nó da rede recíproca (ou um pico de Bragg). A resolução do vetor de onda é de aproximadamente 10^{-5} \AA^{-1} , obtido sobre um alcance aproximado de 10^{-4} a $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ ao redor do nó da rede recíproca.

Na técnica de duplo cristal, quando o monocromador (ou cristal referência), é do mesmo material da amostra a ser analisada tem-se a chamada geometria não-dispersiva, de maior resolução, e a largura do pico depende da perfeição dos cristais envolvidos. No

difratômetro de triplo eixo, um cristal analisador é inserido entre a amostra e o detector da montagem de duplo cristal. O faixa angular estreita da reflexão de Bragg no analisador, age como uma fenda no detector, o que reduz a radiação de fundo, permitindo a análise mais precisa de camadas mais finas.

A Figura 4 mostra o esquema das montagens típicas:

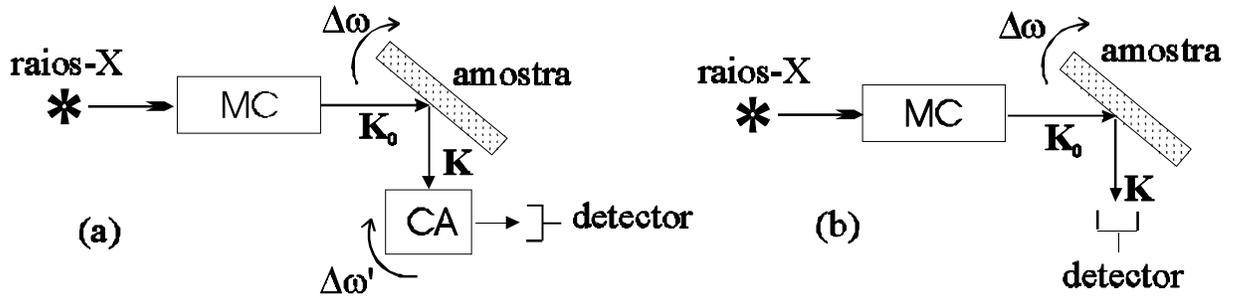


Figura 4 - Esquema dos sistemas de difração para monocristais: (a) sistema de triplo eixo (três cristais) e (b) sistema de duplo cristal. MC e AC são os cristais monocromadores e analisadores, respectivamente.

O plano da figura coincide com o plano de difração, definido pelos vetores de onda incidente K_0 , e difratado K . Nesses sistemas, a intensidade medida é a intensidade integrada sobre a direção normal ao plano de difração. Em sistemas de duplo cristal, obtemos a intensidade integrada espalhada sobre uma faixa larga do ângulo de aceitação do detector, sendo que essa intensidade é função do ângulo de incidência. Esta técnica é mais conhecida como varredura ω ou curvas de rocking. Na difratometria de triplo cristal, a intensidade é medida em função de dois ângulos: o ângulo de incidência na amostra ($\Delta\omega = \omega - \theta_B$) e o ângulo de espalhamento da amostra, ou ângulo do cristal analisador ($\Delta\omega' = \omega' - 2\theta_B$), onde θ_B é o ângulo de Bragg da reflexão em particular. A difratometria de triplo cristal pode fornecer um perfil ao longo de uma direção particular no plano de difração com curvas de rocking mais precisas, ou, se a intensidade for coletada pelo giro do analisador para uma série de posições angulares da amostra,

obtemos um mapa de intensidade bidimensional, ou o mapeamento do espaço recíproco, em coordenadas \mathbf{q} .

A conversão das variáveis angulares em eixos coordenados do espaço recíproco \mathbf{q} , e que estão no plano de difração, é dada pelas seguintes expressões:

$$q_z = K(\Delta\omega' \cos\theta_B \cos\varphi + (2\Delta\omega - \Delta\omega') \sin\theta_B \sin\varphi) \quad (1)$$

$$q_x = K(-\Delta\omega' \cos\theta_B \sin\varphi + (2\Delta\omega - \Delta\omega') \sin\theta_B \cos\varphi)$$

onde $K = 1/\lambda$ e φ é o ângulo entre a superfície da amostra e os planos difratantes ($\varphi = 0$ para reflexões simétricas).

A diferença conceptual entre os dois métodos, duplo e triplo cristal, está na possibilidade de se fazer uma varredura detalhada no espaço recíproco, mapeando a intensidade espalhada em torno de um pico de Bragg. No caso do triplo cristal, ao invés do perfil de intensidade integrada sobre um grande ângulo de espalhamento, esse ângulo passa agora a ser definido pela reflexão em um ou mais cristais analisadores.

2.2 DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X

2.2.1 GEOMETRIA

A difração múltipla ocorre quando um único feixe incidente satisfaz simultaneamente a lei de Bragg, para mais de uma família de planos no cristal, ou seja, dois ou mais pontos da rede recíproca estão tocando simultaneamente a esfera de Ewald. Para se obter a difração múltipla de modo sistemático, o cristal é alinhado, por uma rotação em ω , em uma reflexão de Bragg simétrica, Figura 5(a), que de agora em diante será chamada de reflexão primária (h_p, k_p, ℓ_p). A amostra então é girada em torno do vetor recíproco primário \mathbf{H}_{01} (eixo ϕ). Durante essa rotação, outros planos (h_s, k_s, ℓ_s), chamados secundários, entram em condição de difração junto com os planos primários. Os planos de acoplamento ($h_p-h_s, k_p-k_s, \ell_p-\ell_s$) são responsáveis pela interação entre o feixe primário e os secundários, Figura 5(b). O registro da intensidade do feixe primário em função da rotação em ϕ é chamado de varredura Renninger. Dependendo da relação entre as fases associadas à interação entre os feixes primário e secundário, podemos ter interferência construtiva ou destrutiva, que aparecerão na varredura Renninger como picos positivos ou negativos, respectivamente. Outro padrão característico das varreduras Renninger é a presença de espelhos de simetria, relacionados à própria simetria do vetor primário, e também da rotação em ϕ , quando um ponto da rede recíproca (secundário) atravessa a esfera de Ewald (entrada e saída). A posição relativa entre os picos dos espelhos é extremamente sensível à mudanças na simetria da rede, e servem em todos os casos, como posição de referência para deformações da rede cristalina. Muito recentemente⁵⁸, as deformações produzidas por campos elétricos exercidos na rede do cristal orgânico para óptica não-linear, meta-Nitro Anilina (mNA), foram detectadas através da variações muito pequenas nas posições de picos

previamente escolhidos em varreduras Renninger, o que permitiu a determinação de alguns coeficientes piezelétricos desse material por difração múltipla.

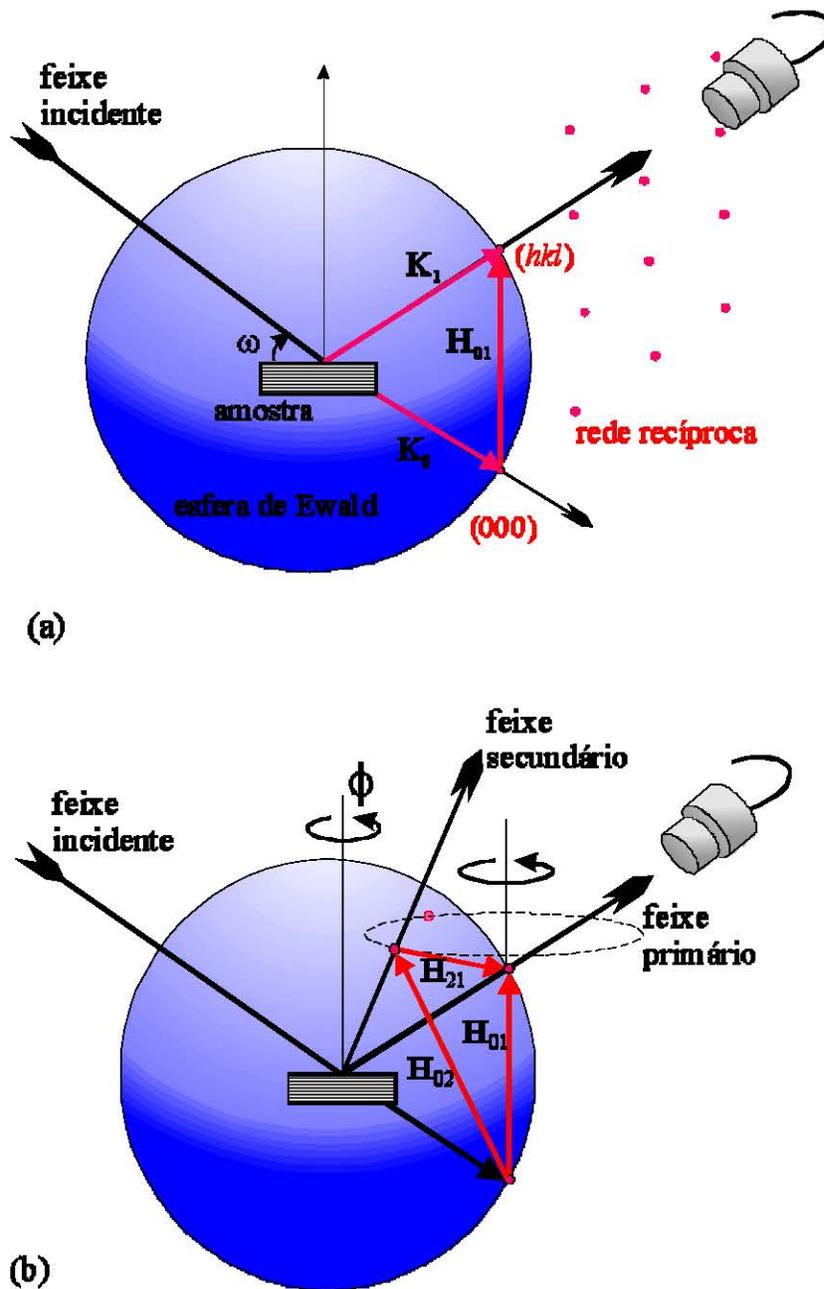


Figura 5 - Representação no espaço recíproco do caso de difração de dois feixes (a), e da difração múltipla, caso de três feixes (b). $H_{21} = H_{02} - H_{01}$ é o vetor de acoplamento.

Para que ocorra a difração, é necessário que a lei de Bragg seja satisfeita por cada conjunto de planos envolvidos. A condição geométrica é então dada pelas seguintes expressões:

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{H}_{0i} &= -\mathbf{H}_{0i}^2 / 2 \\ \mathbf{K}_1 \cdot (\mathbf{H}_{02} - \mathbf{H}_{01}) &= |\mathbf{H}_{02} - \mathbf{H}_{01}|^2 / 2 \end{aligned} \quad (2)$$

onde \mathbf{K}_0 é o vetor de onda incidente, \mathbf{K}_1 é o vetor de onda primário e \mathbf{H}_{01} e \mathbf{H}_{02} são os vetores primário e secundário, respectivamente.

2.2.2 CÁLCULO DE INTENSIDADES MULTIPLAMENTE DIFRATADAS – O PROGRAMA MULTX

Em 1964, Moon e Shull⁵⁹, apresentaram um tratamento que permite o cálculo das intensidades multiplamente difratadas em um cristal, através de um sistema de equações diferenciais acopladas, que foi aplicado à difração múltipla de nêutrons. Posteriormente, esse sistema foi rerepresentado por Caticha-Ellis, em uma forma simplificada⁶⁰, como uma única equação diferencial, aplicada a cada feixe envolvido no fenômeno de difração múltipla. Esta equação descreve a variação de potência P_i de um feixe i , que atravessa uma placa cristalina de espessura dx a uma profundidade x , interagindo com outros feixes difratados j , como:

$$\pm \frac{dP_i}{dx} = -\frac{P_i}{\gamma_i} \mu + \sum_j \bar{Q}_{ij} \left(\frac{P_j}{\gamma_j} - \frac{P_i}{\gamma_i} \right) \quad (3)$$

onde μ é o coeficiente de absorção, γ_i e γ_j são os cossenos diretores dos feixes i e j em relação a normal à superfície da placa cristalina. \bar{Q}_{ij} é a refletividade efetiva do plano ($i - j$) e funciona como um coeficiente da interação entre os feixes. Deve-se observar que o feixe i perde potência por absorção normal, expressa no primeiro termo do lado direito da equação. O segundo termo, mostra que na difração múltipla, a perda de potência do feixe i pode ser redirecionada para o feixe j , através do coeficiente \bar{Q}_{ij} . Tomando como convenção o índice 0 para designar o feixe incidente, 1 para o feixe primário e o índice i para as outras reflexões, temos

$$\frac{dP_0}{dx} = -\frac{P_0}{\gamma_0} \left(\mu + \bar{Q}_{01} + \sum_j \bar{Q}_{0j} \right) + \frac{P_1}{\gamma_1} \bar{Q}_{10} + \sum_j \bar{Q}_{10} \frac{P_j}{\gamma_j} \quad (4)$$

$$\pm \frac{dP_1}{dx} = \frac{P_0}{\gamma_0} \bar{Q}_{01} - \frac{P_1}{\gamma_1} \left(\mu + \bar{Q}_{10} + \sum_j \bar{Q}_{1j} \right) + \sum_j \bar{Q}_{j1} \frac{P_j}{\gamma_j} \quad (5)$$

$$\pm \frac{dP_i}{dx} = \frac{P_0}{\gamma_0} \bar{Q}_{0i} - \frac{P_1}{\gamma_1} \bar{Q}_{1i} - \frac{P_i}{\gamma_i} \left(\mu + \bar{Q}_{i0} + \bar{Q}_{i1} + \sum_{j \neq i} \bar{Q}_{ij} \right) + \sum_{j \neq i} \bar{Q}_{ji} \frac{P_j}{\gamma_j} \quad (6)$$

onde o sinal + se aplica aos feixes tipo Laue (transmitidos) e - aos feixes Bragg (refletidos).

Tendo em vista a complexidade da solução exata, foi proposta uma solução aproximada, em série de Taylor em torno de $x = 0$, e o termo geral desta série, dado por,

$$P_i(x)^{(1)} = S_i \sum_{j \neq i} \frac{P_j}{\gamma_i} \bar{Q}_{ij} - S_i P_i(x) \frac{A_i}{\gamma_j} \quad (7)$$

$$A_i = \mu + \sum_{j=0, j \neq i} \bar{Q}_{ij} \quad \text{e} \quad S_i = \begin{cases} +1 & \text{para feixes transmitidos} \\ -1 & \text{para feixes refletidos} \end{cases}$$

$$P_i^{(1)}(x) = \frac{d P_i}{dx},$$

foi desenvolvido em 1974 por Parente e Caticha-Ellis⁶¹, e permitiu o desenvolvimento de um método iterativo, com o qual Parente, Mazzocchi e Pimentel⁶², desenvolveram o programa MULTI, que simula com sucesso, varreduras Renninger para o caso de nêutrons. Nesse programa, as intensidades multiplamente difratadas são calculadas ponto a ponto, em função do ângulo de rotação ϕ .

A partir do programa MULTI, Salles da Costa, Cardoso, Mazzocchi e Parente⁶³ fizeram as implementações necessárias para desenvolver a versão MULTX, que permite a simulação de varreduras Renninger no caso dos raios-X. Foram considerados os fatores de estrutura, polarização e também modificação no caminho médio do feixe incidente no cristal, inclusive com aplicações para camadas epitaxiais. Em 1996, Sasaki e colaboradores⁶⁴, contribuíram incluindo características da radiação síncrotron no programa MULTX, agora considerando a polarização do feixe incidente, cujo componente σ é perpendicular ao plano de incidência primário. Também foi mostrado nessa versão, que o comprimento médio do caminho do feixe, em materiais de alta perfeição cristalina, depende fortemente do coeficiente de absorção, para o caso de feixes polarizados de alta intensidade.

2.2.3 CASO DE 3-FEIXES DE SUPERFÍCIE (DIFRAÇÃO BRAGG-SUPERFÍCIE, BSD)

Um caso especial de três feixes da difração múltipla, envolve reflexões secundárias nas quais o feixe secundário é difratado na direção paralela aos planos primários. Como normalmente trabalhamos com planos primários paralelos à superfície

da amostra (reflexões simétricas), o feixe secundário se propaga paralelamente à superfície do cristal, como esquematizado na Figura 6. Essas reflexões fornecem as contribuições mais intensas nas varreduras Renninger.²⁹

Todos os vetores secundários \mathbf{H}_{0j} , satisfazendo a condição $\mathbf{H}_{0j} \cdot \mathbf{H}_{01} = |\mathbf{H}_{01}|^2/2$, darão origem a reflexões secundárias de superfície. Então, para varreduras Renninger com reflexão primária 00L, com $L=2n$, n inteiro ≥ 1 , todas as reflexões secundárias $hk\ell$ com $\ell = L/2$ serão casos de superfície. Os casos de três feixes, com secundário de superfície (BSD) podem ser usados para analisar os efeitos no plano de crescimento, tais como a largura mosaico e o parâmetro de rede paralelo à interface camada/substrato. Essa condição extremamente assimétrica, também pode ser utilizada, em princípio, na análise da qualidade da interface camada/substrato, em estruturas epitaxiais.

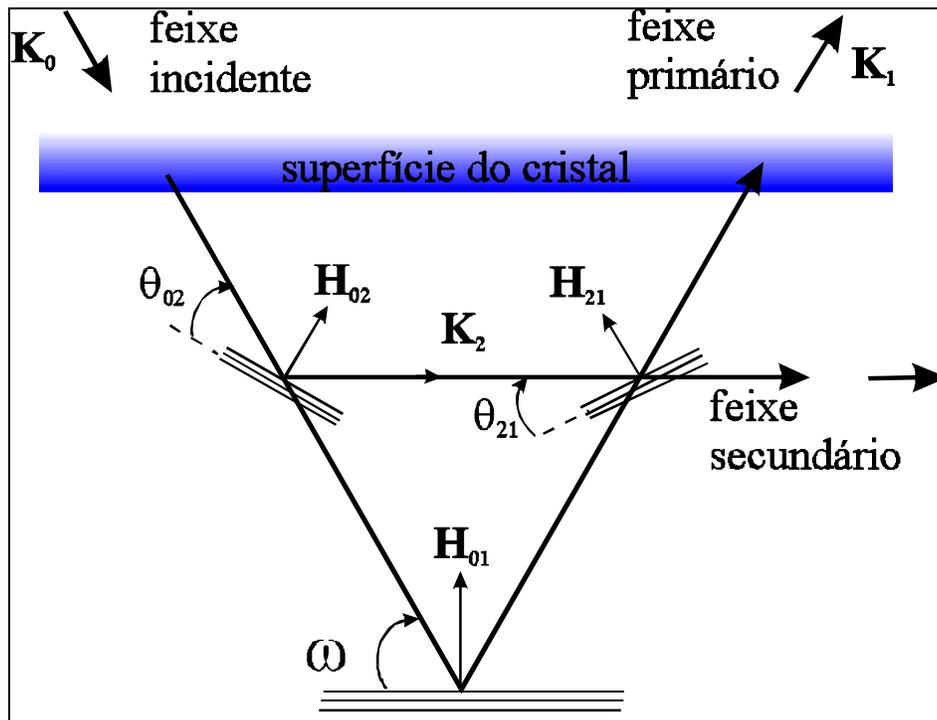


Figura 6 - Representação planar de um caso de três feixes da Difração Múltipla, sendo o feixe secundário de superfície.

2.2.4 PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA SOB A CONDIÇÃO DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

Se uma reflexão primária proibida, ou muito fraca, for escolhida em um caso BSD, o perfil do pico é exclusivamente afetado pela perfeição cristalina no plano. O grau de perfeição determina o regime no qual ocorre a difração, dinâmico ou cinemático. Sob o regime dinâmico, a transferência de momento se dá através da extinção primária, enquanto que no regime cinemático, ocorre o processo de extinção secundária. Na extinção secundária, os domínios ou blocos cristalinos difratando, estão suficientemente orientados, tal que a intensidade do feixe incidente ou difratado (ou ambos) de um domínio, é diminuída pela difração de outra região a profundidade diferente dentro do cristal, com orientação similar, promovendo o re-espalhamento do feixe difratado. Nesse caso, o cristal é idealmente imperfeito e obedece o modelo de cristal mosaico. Na extinção primária, os domínios difratando coerentemente, são grandes o suficiente para que a intensidade do feixe incidente seja reduzida por processos de espalhamento dentro dessas regiões (extinção primária), é caso dos cristais perfeitos.

O tratamento da difração múltipla assumindo cristais mosaicos ou perfeitos, já foi estudado por vários autores.^{29,65,66,59,67} Um modelo intermediário de cristal, entre os dois mencionados anteriormente, é aquele em que as regiões difratando são grandes o suficiente para permitir a extinção primária dentro delas, mas que estão desorientadas de tal modo, que a coerência entre as regiões é desprezível. De modo geral, as curvas de rocking, pelo seu caráter unidimensional, não conseguem distinguir os efeitos da extinção primária e secundária, nem verificar a desorientação entre as regiões fora da direção normal aos planos difratantes. Esse modelo é chamado de cristal real ou quase perfeito.

Através da difratometria de triplo cristal^{68,69}, é possível separar a intensidade difratada nos seus componentes cinemático (incoerente) e dinâmico (coerente). Isso pode ser obtido através da adição de uma dimensão angular extra, pela rotação do cristal analisador. Uma dimensão angular extra também é adicionada quando ocorre a difração

múltipla. A análise da qualidade cristalina no plano da amostra, segundo o regime em que ocorre a difração, é feita através do mapeamento da condição BSD. Esse mapeamento é feito através da varredura simultânea da normal aos planos primários (eixo ϕ) e do ângulo de incidência ω , cuja técnica foi chamada de varredura combinada $\omega:\phi$, ou mapeamento do caso Bragg-superfície (MBSD). A largura à meia altura nas curvas de isointensidade desses mapas, está relacionada à perfeição cristalina que é dada pela largura mosaico, na direção paralela (η_ϕ) e perpendicular (η_ω) a ela.

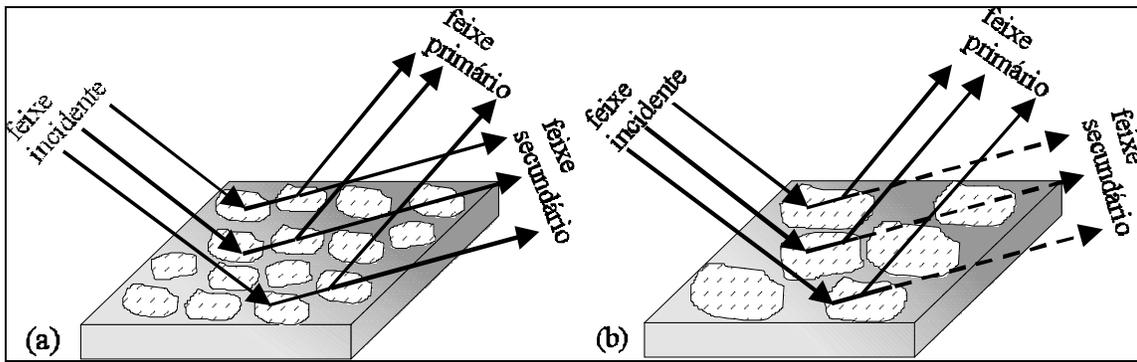


Figura 7 - Processos de transferência de energia entre o feixe incidente e secundário. (a) cristal mosaico; (b) cristal quase perfeito.

No caso de cristais mosaicos, Figura 7(a), pode-se assumir que a desorientação entre os blocos segue uma distribuição Gaussiana isotrópica, portanto, o perfil do pico de difração múltipla para esses cristais pode ser dado pela seguinte expressão:³⁴

$$P_{mosaico}(\omega, \phi) = (Q_{MD} - Q_{01})e^{(-\Delta\theta_{02}^2/2\eta^2)} \cdot e^{(-\Delta\theta_{21}^2/2\eta^2)} + Q_{01}e^{(-\Delta\theta_{01}^2/2\eta^2)} \quad (8),$$

onde Q_{MD} e Q_{01} são as refletividades de pico no modelo cinemático, na exata condição de difração múltipla, e quando somente os planos primários estão difratando, respectivamente. O produto de exponenciais representa o número de blocos envolvidos no processo de transferência de energia durante a difração múltipla, e a exponencial do

segundo termo da soma é relacionada ao perfil da reflexão primária. η é a largura mosaico e $\Delta\theta_{ij}$ é desvio angular da condição de Bragg, calculada como

$$\Delta\theta_{ij}(\omega, \phi) = \arcsen\left(-\lambda[K_i(\omega, \phi) \cdot H_{ij}]/|H_{ij}|\right) - \theta_{ij}^{Bragg} \quad (9),$$

onde $\mathbf{K}_0(\omega, \phi)$ é o vetor de onda incidente e $\mathbf{K}_2 = \mathbf{H}_{02} + \mathbf{K}_0(\omega, \phi)$ é o vetor de onda secundário.

Nos cristais quase perfeitos, a transferência de energia entre o feixe incidente e o secundário é governado pela teoria dinâmica de três feixes, de acordo com Pinsker⁶⁷ e Chang²⁹. Ela ocorre dentro de cada bloco perfeito, como mostra a Figura 7(b). Nesse caso, os blocos em condição de difração múltipla contribuem com a intensidade do feixe primário, dependendo somente da extinção primária.

A condição de difração múltipla para apenas um bloco é dada pelo ponto T, representando a interseção das superfícies de dispersão associadas às reflexões primária e secundária, que é a mesma condição de difração para um monocristal perfeito. Devido à periodicidade da susceptibilidade elétrica no bloco perfeito, o ponto T se estende sobre alguns segundos de arco, definindo a largura intrínseca dinâmica do pico de difração múltipla²⁹. Quando a desorientação entre os blocos é maior que a largura intrínseca, um agregado de pontos T, Figura 8, de todos os blocos determina o perfil do pico para um cristal quase perfeito, cuja expressão é dada por:

$$P_{Qperf}(\omega, \phi) = (Q_{MD} - Q_{01})e^{-\Delta^2/2\eta^2} + Q_{01}e^{-\Delta\theta_{01}^2/2\eta^2}. \quad (10),$$

Δ é o ângulo entre o feixe incidente e o centro do agregado, isto é, o máximo da distribuição Gaussiana em (ω_0, ϕ_0) , e é calculado de $\Delta = \lambda^2 \mathbf{K}_0(\omega, \phi) \cdot \mathbf{K}_0(\omega_0, \phi_0)$. As refletividades Q, dinâmicas, podem ser calculadas como para um cristal perfeito, com dimensões de um bloco médio.

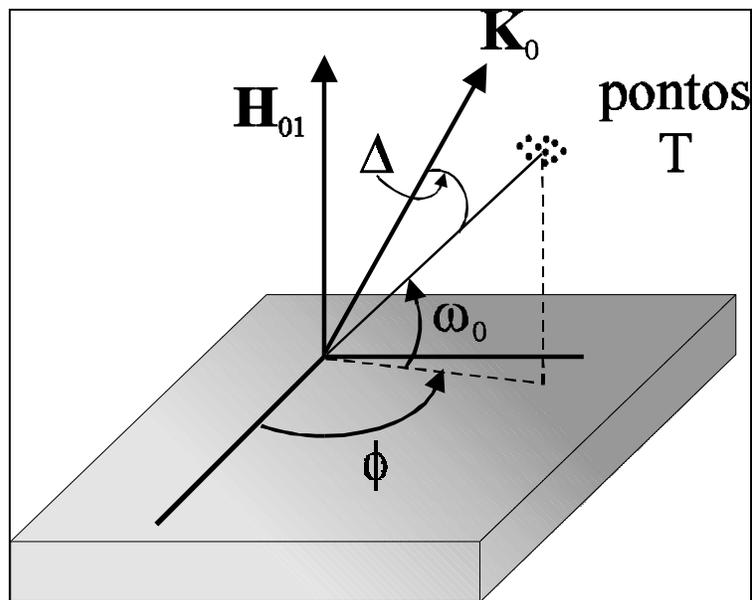


Figura 8 - O agregado de pontos T em cristais quase perfeitos, onde cada bloco tem dimensão suficiente para definir um ponto T.

2.2.5 DISTRIBUIÇÃO DA DESORIENTAÇÃO DOS BLOCOS E O PERFIL DO PICO DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

A condição de difração múltipla é satisfeita com os ângulos $\omega (= \omega_0)$ e $\phi (= \phi_0)$, sendo que eles definem uma direção específica, que é inclinada em relação à superfície do cristal. Assim, o perfil do pico é afetado pela desorientação dos blocos tanto na direção perpendicular, quanto na paralela. Para considerarmos a possibilidade de uma anisotropia nessa orientação dos blocos, a largura mosaico deve ter valores diferentes, η_{paralelo} e $\eta_{\text{perpendicular}}$ nessas direções. Morelhão e Cardoso³⁴ propuseram a seguinte função para representar a largura mosaico

$$\eta(\xi) = (\cos^2 \xi / \eta_{\text{perp}}^2 \sin^2 \xi / \eta_{\text{par}}^2)^{-1/2} \quad (11)$$

onde η foi substituído por $\eta(\xi)$, na expressão para P_{mosaico} , e ξ é a posição azimutal do feixe i , em torno do vetor \mathbf{H}_{ij} . Em P_{Qperf} , ele é a posição azimutal do feixe incidente em torno da direção (ω_0, ϕ_0) , que é o centro do agregado de pontos T.

Os perfis de pico, dependendo do modelo cristalino, são analisados através da sua dependência em ω e ϕ , em uma superfície tridimensional. A intensidade do feixe primário é medida para várias varreduras Renninger (ϕ), a diferentes ângulos de incidência (ω), ou seja uma varredura combinada $\omega\phi^{33}$. Através do ajuste das varreduras $\omega\phi$, usando as expressões (8) e (10), pode-se analisar as diferenças entre os modelos de cristais. A Figura 9 mostra as simulações feitas para um cristal de GaAs(001), considerando o caso de três feixes 002, $1\bar{1}1$ e $\bar{1}11$. A expressão da largura mosaico $\eta(\xi)$ foi usada com $\eta_{\text{par}} = 59''$ e $\eta_{\text{perp}} = 17''$, para comparação com varreduras experimentais. A Figura 9(a) mostra a simulação para o modelo de cristal mosaico, e 3(b) o modelo de cristal quase perfeito. A diferença fundamental entre as duas simulações está nas larguras à meia altura. Para o cristal mosaico, a largura em ω ($W_\omega = 138''$) é maior que a obtida na curvas de rocking da reflexão 002 (fora da condição de difração múltipla), $W_\omega^{002} = 43''$, e maior que a largura em ϕ ($W_\phi = 111''$). Esse aumento em W_ω não depende da anisotropia da largura mosaico ($\eta_{\text{perp}}/\eta_{\text{par}}$), e é sempre observado nos cálculos usando o modelo de cristal mosaico. Na Figura 9(b), temos $W_\omega \cong W_\omega^{002}$, e a razão W_ω/W_ϕ é proporcional à razão ($\eta_{\text{perp}}/\eta_{\text{par}}$), desde que, para P_{Qperf} , $W_\omega = 2,355\eta_{\text{perp}}$ e $W_\phi = 2,355\eta_{\text{par}}(\cos\omega_0)^{-1}$. Os valores obtidos para o modelo de cristal quase perfeito foram, $W_\omega = 58''$ e $W_\phi = 144''$.

Os efeitos da divergência do feixe na largura dos picos foram consideradas, integrando-se as expressões de perfil no ângulo sólido iluminado pela divergência circular e igual a $63''$.

As expressões para o perfil de pico, consideram somente a geometria envolvida em dois regimes de transferência de energia (extinção primária ou secundária), sendo

assim, pode-se concluir que, quando o valor observado de W_ϕ for maior que W_ω , não há espalhamento entre os blocos, ou seja, a extinção primária (regime dinâmico) é dominante. De outro modo, quando a extinção secundária é dominante, W_ϕ será menor que W_ω . Essa conclusão posteriormente será útil, na análise de amostras submetidas à implantação iônica através das varreduras $\omega:\phi$.

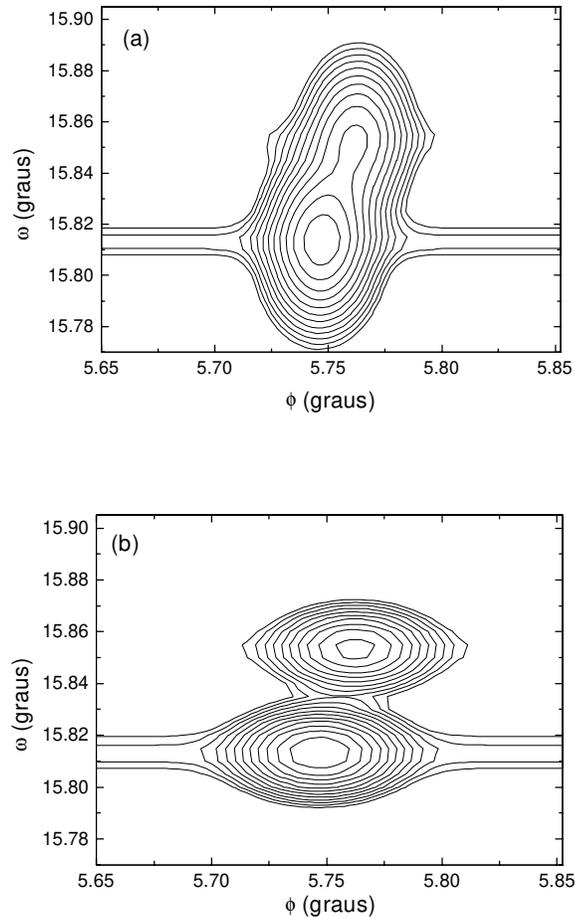


Figura 9 - Varreduras simuladas para um cristal de GaAs(001), para o caso $002\ 1\bar{1}1\ \bar{1}11$ da difração múltipla, utilizando o modelo de cristal mosaico (a) e quase perfeito (b). Os dois picos observados correspondem à contribuição do dubleto $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, da radiação de cobre.

2.2.6 REFLEXÕES HÍBRIDAS

A interação entre redes cristalinas da camada e do substrato durante experiências de difração múltipla em estruturas heteroepitaxiais, serviu de fundamento para uma nova técnica de caracterização dessas estruturas. Através das varreduras Renninger, além dos casos normais esperados de difração múltipla, camada-camada (LL) e substrato-substrato (SS), pode-se observar, sob certas condições, o aparecimento de reflexões híbridas, que ocorrem quando os planos secundários e de acoplamento estão em redes diferentes, no modelo de espalhamento consecutivo já apresentado. Nesses casos especiais, o feixe secundário de superfície (BSD) do substrato (camada) pode atravessar a interface camada/substrato para ser re-espalhado pelos planos de acoplamento da rede da camada (substrato) na direção do primário, gerando a reflexão híbrida que é denominada SL (LS), mostradas na Figura 10. Pode-se obter das híbridas, informações sobre a qualidade de ambas as redes e também, em princípio, da interface, analisando uma única varredura Renninger.

Até agora, as reflexões híbridas em estruturas epitaxiais, foram observadas próximas da condição de difração múltipla nos casos de três feixes de superfície (BSD), aparecendo como picos extras nas varreduras Renninger. As condições para ocorrência de reflexões híbridas foram obtidas através da construção de Kossel, permitindo-se obter as direções (ω , ϕ) em que o feixe deve incidir, para ser difratado por um determinado caminho de difração múltipla. Os possíveis caminhos híbridos são:

$$\begin{aligned} SL: & \mathbf{H}_1^s + \mathbf{H}_2^c \\ LS: & \mathbf{H}_1^c + \mathbf{H}_2^s \end{aligned} \tag{12}$$

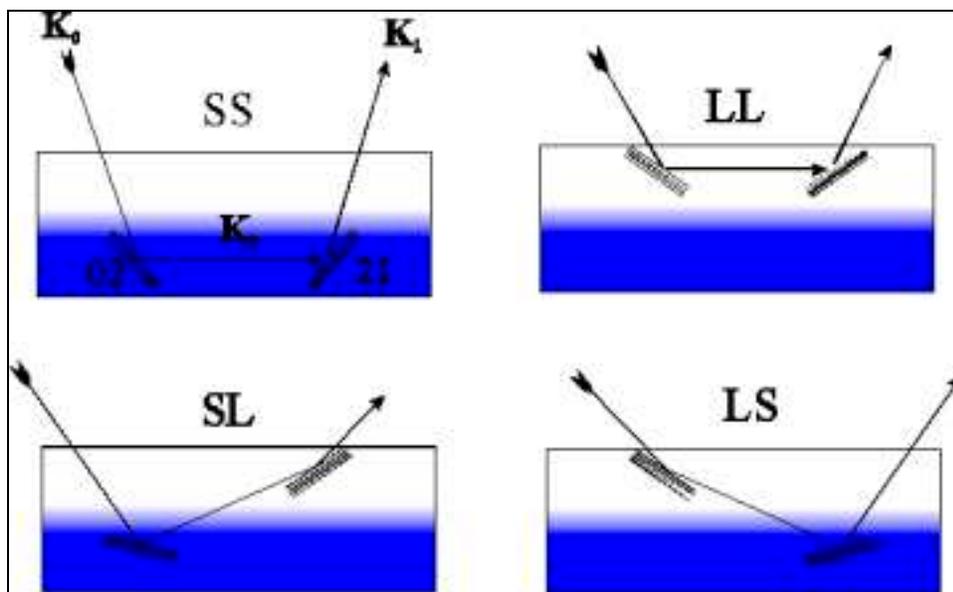


Figura 10 - Caminhos de difração múltipla envolvendo reflexões secundárias 02 e acoplamento 21. Os casos convencionais substrato-substrato (SS) e camada-camada (LL), estão representados junto com os casos híbridos substrato-camada (SL) e camada-substrato(LS).

Porém, desse modo, estamos considerando implicitamente que as redes são perfeitas, isto é, cada reflexão representa apenas um ponto no espaço recíproco. Assim, o ângulo de incidência ω dos caminhos híbridos, pode não coincidir com o ângulo de Bragg da reflexão primária, implicando que nenhuma contribuição deveria aparecer nas varreduras Renninger. Contudo, a aproximação de uma rede perfeita é aceitável apenas para o substrato, não para a camada, e como já foi demonstrado, as suas imperfeições (largura mosaico) têm influência direta na observação das reflexões híbridas.

Neste trabalho foi detectado pela primeira vez outro caso das reflexões híbridas, diferente do caso BSD, de três feixes. São casos de quatro feixes simultâneos, formados pelo feixe incidente 000, dois feixes tipo Bragg refletidos (primário e secundário) e um tipo Laue transmitido (secundário). Como eles sempre aparecem acoplados, Figura 11, podem gerar os dois casos híbridos já mencionados (LS e SL) que são explicados a seguir. Na varredura Renninger do substrato, um feixe secundário tipo Laue

(transmitido) da camada, atravessa a interface substrato/camada e pode ser re-espalhado na direção primária, por planos de acoplamento na rede do substrato, gerando uma híbrida do tipo camada-substrato (LS). Do mesmo modo, na varredura da camada, o feixe secundário tipo Bragg (refletido) do substrato, atravessa a interface, para ser espalhado por planos de acoplamento na camada, gerando o caso substrato-camada (SL). Através desses casos híbridos associados a casos de quatro feixes, que aparecem sempre acoplados, podemos, *a priori*, obter informação a respeito da coerência entre as redes da camada e do substrato, lembrando que nesse caso, não estamos mais tratando de casos híbridos devido à mosaicidade da camada.

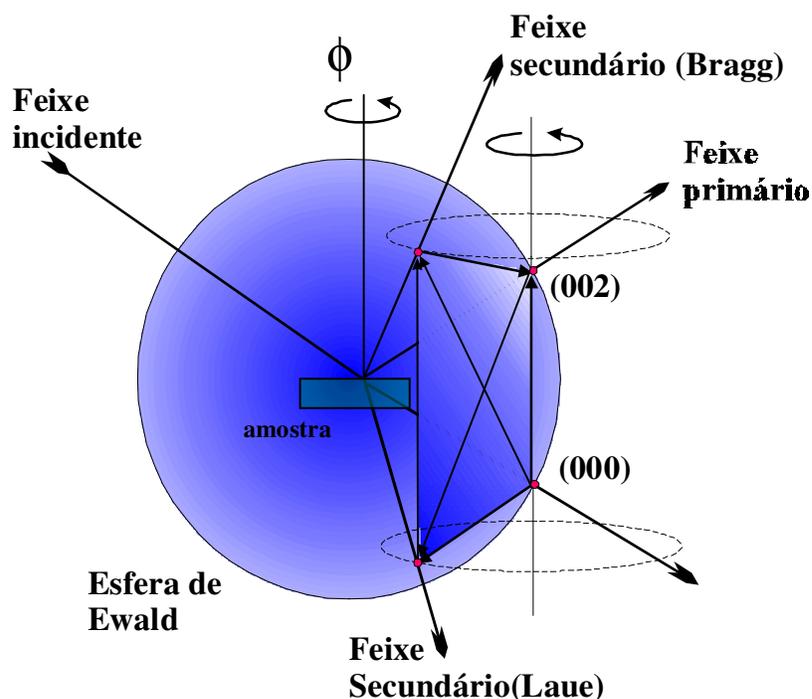


Figura 11 - Representação no espaço recíproco de um caso de 4 feixes da difração múltipla, com um feixe secundário tipo Laue e outro tipo Bragg.

3 EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão descritas as montagens experimentais utilizadas para realização deste trabalho, sendo que algumas foram implementadas no Laboratório de Difração de Raios-X/IFGW/UNICAMP, bem como as amostras analisadas. Para obtenção das curvas de rocking, foi utilizado um sistema de duplo cristal, montado em um gerador microfoco fabricado pela Rigaku. Esse gerador também é utilizado na montagem para difração múltipla, que permite o mapeamento da condição Bragg-superfície. As varreduras Renninger foram realizadas em um difratômetro P4 da Siemens, adaptado para esse fim. Também foram realizadas experiências utilizando a radiação síncrotron, em que foram obtidas curvas de rocking e mapeamentos do espaço recíproco, na estação 16.3 do laboratório de radiação síncrotron de Daresbury, Inglaterra.

"Do what you can, with what you have, where you are."

Theodore Roosevelt

3.1 MONTAGENS EXPERIMENTAIS

As curvas de rocking utilizando radiação convencional foram obtidas no sistema de duplo cristal, implementado no Laboratório de Difração de Raios-X, através da adaptação de uma câmara topográfica de Lang^{70,71}, que possui uma precisão mecânica muito boa. Um goniostato de círculo completo permite grande versatilidade na montagem e alinhamento da amostra. A radiação $\text{CuK}\alpha$ de um gerador microfoco Microflex Rigaku é monocromatizada por um cristal de GaAs com grande perfeição cristalina, alinhado na reflexão 004. Se o experimento exigir, a montagem do monocromador permite a troca do cristal, para medidas em geometria não dispersiva. Nesse tipo de geometria, o primeiro cristal deve ser do mesmo tipo do substrato da amostra a ser estudada, para se obter a máxima resolução. Além disso, pode-se trabalhar nesse sistema em geometria (+, -) e também (+, +) com grande facilidade de troca.

Um difratômetro de monocristais P4 fabricado pela Siemens, sofreu modificações para que fosse implementada a geometria adequada para experiências de difração múltipla de raios-X. O goniômetro, com goniostato de círculo completo (Eulerian cradle) foi instalado em uma mesa rígida, separada da mesa do gerador, o que permitiu a adaptação de um longo colimador, com 175 cm, na janela do tubo de raios-X. O interior do colimador foi preenchido com atmosfera de He. É importante citar também, que os ajustes originais do tubo, para alinhamento do feixe incidente, foram mantidos através de uma base projetada e construída com esse objetivo. Com a nova geometria, o feixe de raios-X que incide na amostra tem divergências efetivas de 149 segundos de arco na horizontal e 107 segundos de arco na vertical. Deve-se também ressaltar, que toda a instrumentação necessária para esta montagem, bem como os programas de controle e aquisição de dados, foram desenvolvidos no LDRX. Atualmente, pode-se controlar os eixos do goniômetro em varreduras simples e acopladas, em ambiente Windows.

Os mapeamentos da condição Bragg-superfície (varredura $\omega:\phi$) foram realizados em um difratômetro de monocristais Rigaku, utilizando o mesmo gerador microfoco do sistema de duplo cristal. A montagem é semelhante à implementada no difratômetro P4, com colimador de 115 cm, com interior em vácuo. A divergência circular efetiva é de 63" e a área iluminada na amostra é de aproximadamente 0,33 mm². É importante ressaltar que a divergência circular é requisito básico para obtenção dessas varreduras, uma vez que a divergência vertical, nesses casos é o mais importante⁷².

Algumas medidas foram realizadas com radiação síncrotron, durante o comissionamento da estação 16.3 do Laboratório de Radiação Síncrotron de Daresbury, Warrington, Inglaterra. Esta estação foi projetada e construída naquele laboratório, para fornecer condições especiais para a difração em materiais a alta resolução, e também em materiais magnéticos⁷³. Ela está situada a 32 metros do anel de armazenamento, em uma linha com dispositivo de inserção Wiggler (wavelength-shifter) de 6 Tesla. Assim, o feixe é altamente colimado (2 mrad), e é monocromatizado por um cristal channel-cut de Si (111), refrigerado a água, fornecendo um feixe que pode ser sintonizado em comprimento de onda. No nosso caso, utilizamos $\lambda \approx 1.4878 \text{ \AA}$, próximo à borda de absorção K do Ni. A amostra é posicionada em uma Eulerian cradle Huber 512, e o seu completo alinhamento é realizado rapidamente, através de um programa desenvolvido pelo responsável pela estação, Dr. Steve Collins. Quando foi necessário, para as medidas de mapeamento do espaço recíproco, usamos um cristal analisador antes do detector, que também é um channel-cut de Si (111).

3.2 AMOSTRAS UTILIZADAS

3.2.1 IMPLANTAÇÃO IÔNICA

As amostras utilizadas são wafers de GaAs(001), submetidas à implantação de íons de Se, a várias doses e energias, e com incidência normal. A implantação foi realizada no Centro de Componentes Semicondutores da UNICAMP, em um implantador Eaton (200keV de tensão máxima de aceleração) com fonte sólida de Se⁷⁹.

Tabela 1– Identificação das amostras submetidas à implantação iônica

amostra	energia (keV)	dose (10 ¹⁴ ions/cm ²)
GaAs	-	-
S02	80	6
S01	80	15
S09	120	3
S08	160	3

3.2.2 AMOSTRAS DE GaInP/GaAs

As camadas de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ sobre GaAs foram crescidas no Laboratório CBE/IFGW/UNICAMP, em um sistema MOMBE/CBE da Riber usando como fontes trimetil-índio (TMIn), trietil-gálio (TEGa) e fosfina (PH_3). A fosfina foi decomposta em uma célula de craqueamento a 1050°C para obtenção de P e P_2 . Os substratos utilizados foram GaAs (100) $\pm 0,5^\circ$ e 2° off. As temperaturas de crescimento utilizadas estão na faixa de 500°C a 580°C , o fluxo de TEGa foi fixado em 1,1 sccm, o fluxo de PH_3 foi fixado em 10 sccm e o fluxo de TMIn foi variado de 0,18 sccm a 0,61 sccm. A taxa de crescimento foi de aproximadamente $1 \mu\text{m/h}$. As amostras possuem uma buffer layer de GaAs de $0,3 \mu\text{m}$ para a planarização da superfície e as camadas de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ têm $0,5 \mu\text{m}$ de espessura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo discutimos os resultados obtidos, com as amostras e a instrumentação descrita no capítulo anterior. As amostras submetidas à implantação iônica foram analisadas observando-se a variação nos perfis dos picos no mapeamento do caso BSD, em função das condições de implantação. Na análise das amostras de GaInP/GaAs, conseguimos evidência da presença do ordenamento atômico, e em varreduras Renninger com radiação síncrotron, observamos uma quebra de coerência entre as redes da camada e do substrato.

"Knowing is not enough; we must apply.

Willing is not enough; we must do."

J. W. von Goethe

4.1 IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Nesta parte do trabalho, vamos investigar o comportamento do perfil dos picos BSD, em amostras de GaAs (001), submetidas à implantação de Se^+ , a várias energias e doses. Foram utilizadas energias e doses relativamente baixas, ou seja, apenas para introduzir defeitos na superfície, sem causar mudanças significativas na orientação das regiões difratantes (in-plane mosaic spread), que foram checadas através da técnica de incidência rasante (Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXD)^{74,75}.

Como já discutido, os efeitos do espalhamento difuso são mascarados nas curvas de rocking, e a difratometria de triplo cristal seria a técnica mais sensível para estudar esses materiais. Entretanto, como o tamanho das regiões difratantes perfeitas tem um papel crucial no perfil dos picos de difração múltipla, os defeitos causados na rede cristalina pela implantação iônica podem ser analisados através do mapeamento da difração Bragg-superfície (MBSD), este mapeamento é extremamente sensível ao regime de difração dinâmico ou cinemático que ocorre na amostra analisada.

O ponto fundamental a ser discutido aqui, é a notável diferença entre os perfis difratados nos casos BSD, em função das condições de implantação. Esses perfis são comparados quantitativamente, em função da sua largura a meia altura, W_ω e W_ϕ , nas direções ω e ϕ , respectivamente.

As varreduras $\omega:\phi$ são mostradas nas figuras 13 a 17. O caso BSD escolhido para os experimentos, envolve as reflexões primária 002 e secundária 111. Devido à radiação não monocromática empregada, os mapas de iso-intensidade apresentam as contribuições $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ da radiação característica do cobre. Nas figuras 13 e 14, os mapas apresentam somente os picos correspondentes ao duplete $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, da matriz de GaAs para aquele caso BSD. Nas figuras seguintes, aparecem também os picos correspondentes à região distorcida devido à implantação. Nesses casos, para obter uma melhor precisão, as larguras a meia altura da matriz foram medidas nos picos

correspondentes à contribuição $K\alpha_2$, pois há uma sobreposição parcial entre $K\alpha_1$ da matriz e $K\alpha_2$ da camada.

A diferença mais significativa entre as amostras analisadas está no valor de W_ϕ , que varia de $\sim 85''$ a $\sim 270''$ (tabela 1), dependendo das condições de implantação. Além disso, em todas as medidas, a largura W_ϕ sempre é maior que W_ω , que praticamente tem o mesmo valor, de aproximadamente $40''$ para a matriz (GaAs) e de $60''$ para a região implantada.

Esse alargamento na direção ϕ pode ocorrer somente sob o processo dinâmico da difração, isto é, quando a extinção primária é dominante. Se a extinção secundária (difração cinemática) preponderasse, W_ω seria maior que W_ϕ , como já discutido. Portanto os efeitos observados aqui no perfil dos picos BSD, ocorrem somente no regime de difração dinâmica.

Para verificar a natureza do alargamento dos picos BSD, utilizamos a técnica de incidência rasante. Curvas de rocking na direção do plano da amostra, em torno do vetor (220), foram realizadas na mesma montagem experimental usada para as varreduras $\omega:\phi$.

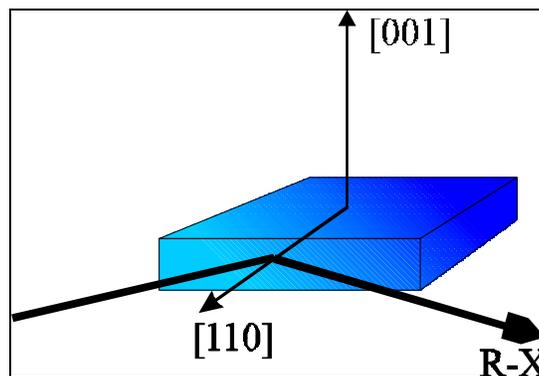


Figura 12 – Geometria da curva de rocking em incidência rasante (GIXD), para reflexão 220.

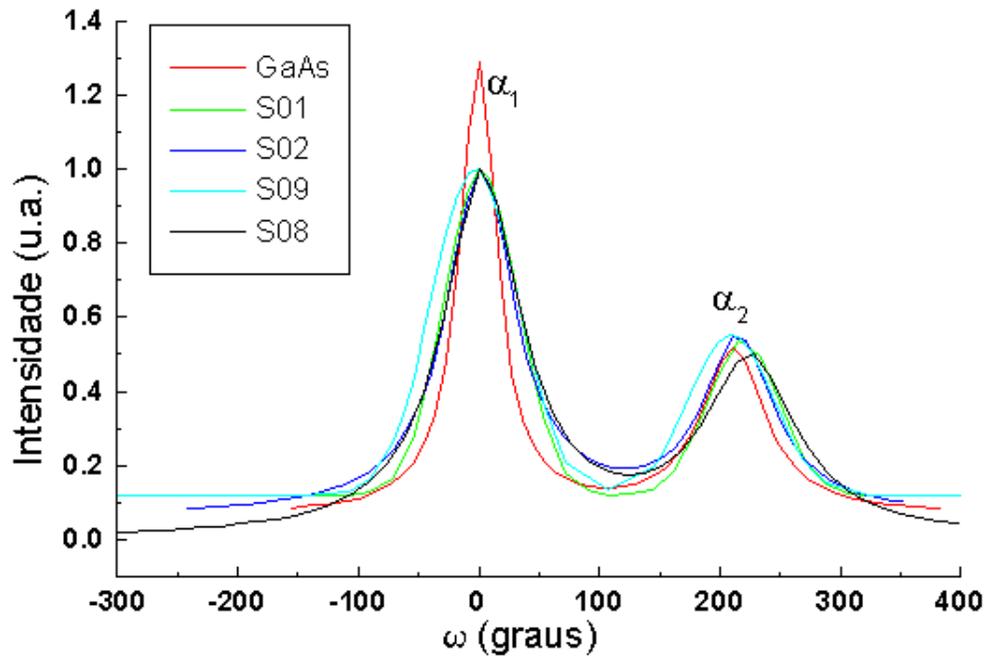


Figura 13 – Curvas de rocking na direção 220, geometria de incidência rasante (GIXD). Devido à radiação não monocromática, temos dois picos, devido às contribuições $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ da radiação do cobre.

Em todas as amostras, a largura a meia altura dos picos obtidos nas curvas de rocking no plano (W_{GIXD} , na tabela 1), é menor que as respectivas larguras W_ϕ . Portanto, a largura mosaico no plano não explica o alargamento em W_ϕ .

Para confirmar esse resultado, o mapeamento do espaço recíproco foi realizado em algumas amostras. Através dessas medidas, podemos distinguir o alargamento dos picos devido à tensão na rede e à largura mosaico.

Nas Figuras 19 e 20, temos o mapeamento do espaço recíproco para duas amostras implantadas com as mesmas condições das amostras S09 e S08, respectivamente. Diferente do espalhamento difuso de microdefeitos distribuídos no volume da amostra, que aparecem espalhados em torno do nó da rede recíproca, aqui

podemos observar que somente está presente a tensão na rede, na direção da implantação, caracterizado pelo alongamento das curvas na direção do vetor da rede recíproca \mathbf{q}_z . Para comparação, na Figura 19 temos o resultado para um GaAs sem implantação.

Queremos então, entender como o perfil dos casos BSD são afetados pela escala dimensional finita na superfície, introduzida pela implantação. Em um caso de dois feixes, podemos visualizar o alargamento da condição de difração no espaço recíproco, através da construção de Ewald. Mas esse esquema não expressa claramente os efeitos na condição de difração Bragg-superfície, quando duas reflexões consecutivas estão envolvidas, e o seu perfil é a convolução da condição de difração das reflexões secundárias e de acoplamento. Tal convolução, já calculada por Morelhão e Cardoso³³, mostrou que em um cristal perfeito de formato colunar, com altura maior que o diâmetro D , W_ϕ depende de D , de acordo com a expressão:

$$W_\phi(D) = \frac{0,33}{\text{sen } \gamma \cdot \text{sen } \theta} \cdot \frac{\lambda}{D} \quad (1)$$

sendo que γ é o ângulo entre os vetores primário e secundário da rede recíproca. D então é a dimensão das regiões difratantes perfeitas, na direção paralela à superfície, ou seja, o comprimento de coerência da rede nessa direção. No caso de um cristal com grande perfeição, D resultaria no comprimento de coerência espacial da radiação incidente.

As varreduras $\omega:\phi$ serão interpretadas segundo os valores de $W_\phi(D)$, para verificarmos a redução na coerência da rede, causada pela implantação iônica. Nas figuras, o comprimento de coerência da rede na superfície (D) está esquematizado para cada amostra.

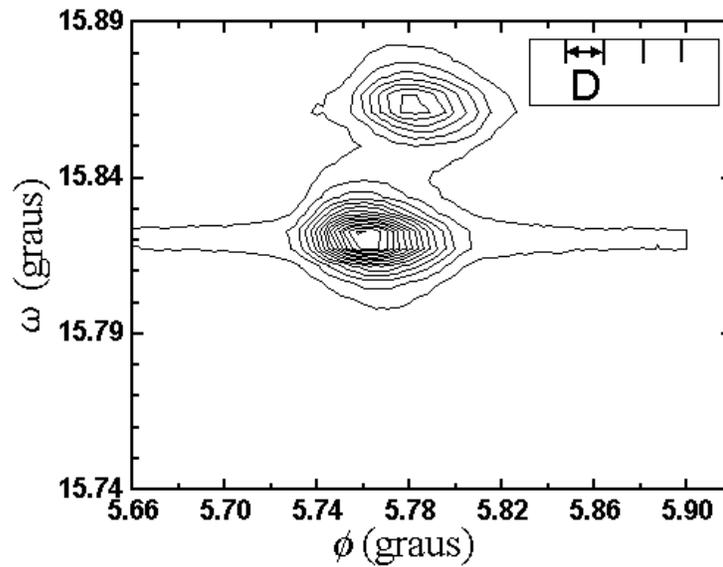


Figura 14 - Mapeamento do caso BSD 002/111 (varredura $\omega:\phi$) para uma pastilha de GaAs(001). Os dois picos correspondem às contribuições $\text{Cu K}\alpha_1$, mais intenso a $\omega \cong 15,82$ e $\text{K}\alpha_2$ a $\omega \cong 15,87$.

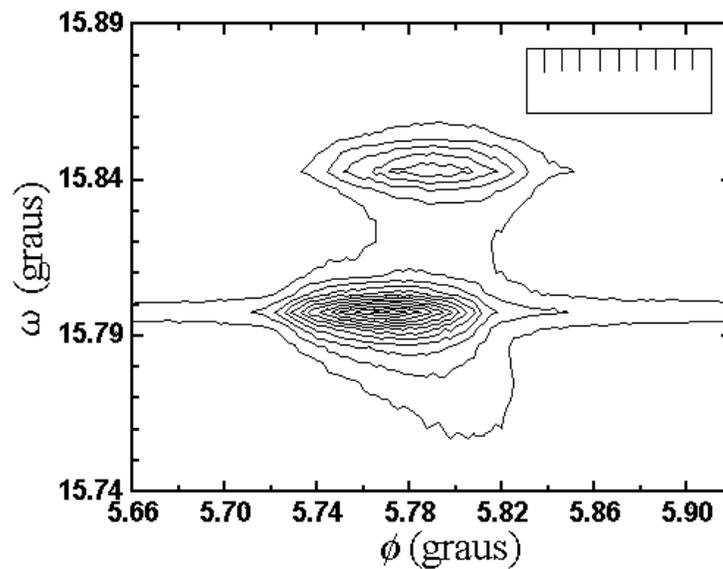


Figura 15- Mapeamento do caso BSD 002/111 para a amostra S02.

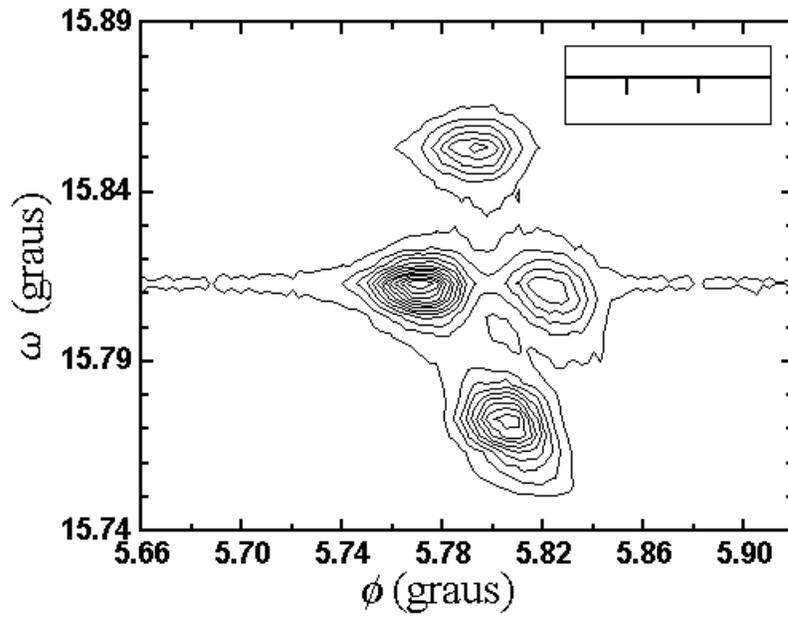


Figura 16- Mapeamento do caso BSD 002/111 para a amostra S01.

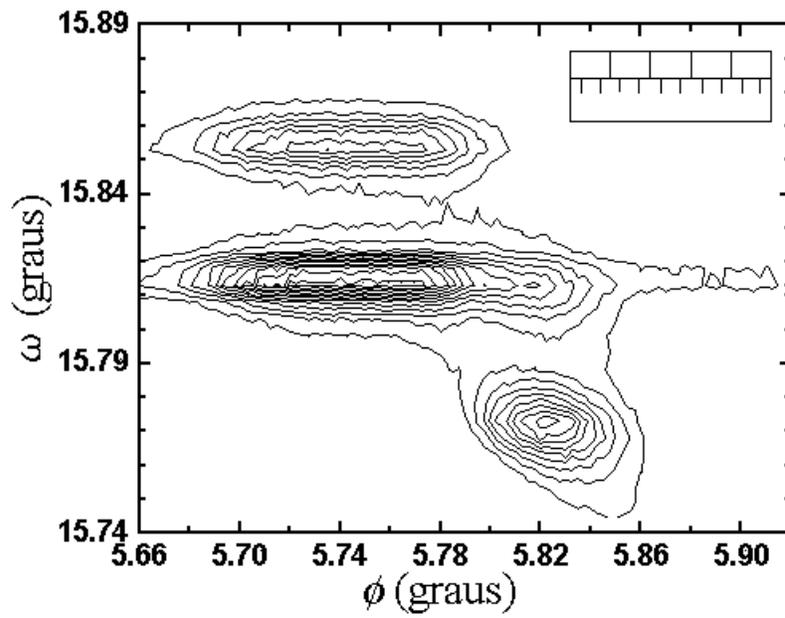


Figura 17 - Mapeamento do caso BSD 002/111 para a amostra S09.

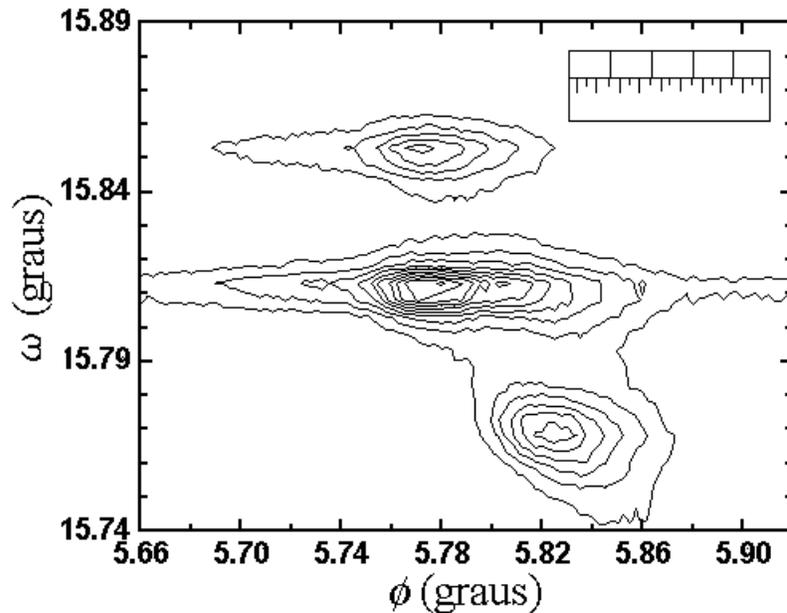


Figura 18 - Mapeamento do caso BSD 002/111 para a amostra S08.

O alargamento do caso BSD também é observado no GaAs(001), Figura 14, mesmo sem implantação iônica. Essa imperfeição no plano foi introduzida pelos processos de polimento da amostra³⁴. Embora uma mosaicidade no plano possa explicar esse efeito, as medidas de GIXD excluíram essa possibilidade, pois $W_\phi (= 120'') > W_{\text{GIXD}} (= 45'')$, como mostrado na tabela 1. Da expressão (1), o comprimento de coerência nessa superfície é de 457 nm.

Na amostra S02, Figura 15, podemos observar um aumento acentuado em $W_\phi (= 196'')$, resultando em $D = 280$ nm. Esses valores confirmam que a implantação provocou uma redução no comprimento de coerência da rede, em torno de 61%. Essa redução também influenciou no valor obtido de W_{GIXD} , na mesma ordem, mas a GIXD é menos sensível a esse efeito.

Nas amostras S01, S08 e S09, o processo de acomodação dos íons levou à formação de uma região implantada bem definida, visível pelo aparecimento de um pico extra nas varreduras. Podemos ver na tabela 1, que os valores observados para o

comprimento de coerência D , são maiores que os da própria matriz de GaAs. Já é sabido que baixas doses e energias, não são suficientes para atingir a densidade crítica de defeitos na camada, ou região implantada, em que ocorre o colapso da rede cristalina e conseqüente amorfização total desta^{76,77}. A liberação dos vínculos com a matriz (descasamento do parâmetro de rede) e o aquecimento local, causado pela corrente iônica, deve ter acarretado em um mecanismo de auto-organização na camada. Isto se reflete como um aumento no comprimento de coerência na superfície da camada.

Tabela 1 – Amostras utilizadas e respectivas condições de implantação. Larguras a meia altura medidas das varreduras $\omega:\phi$ (W_ϕ e W_ω) e das curvas de rocking no plano (W_{GIXD}), em segundos de arco. O comprimento de coerência no plano, D , foi medido de acordo com a equação (1).

			matriz			camada implantada			
amostra	energia (keV)	dose (10^{14} ions/cm ²)	W_ϕ	W_ω	D (nm)	W_ϕ	W_ω	D (nm)	W_{GIXD}
GaAs fig. 13	-	-	120''	40''	457''	-	-	-	45''
S02 fig. 14	80	6	196''	39''	280	-	-	-	70''
S01 fig. 15	80	15	88''	40''	623	83''	60''	660	61''
S09 fig. 16	120	3	266''	39''	206	125''	58''	438	74''
S08 fig 17	160	3	165''	37''	332	144''	66''	380	78''

Os maiores valores para o comprimento de coerência, 660 e 623 nm, foram observados na amostra S01, Figura 16, para a camada e a matriz, respectivamente. Isso mostra que os defeitos causados pela cascata iônica não se propagaram para a matriz

abaixo da camada implantada, pelo mecanismo de auto-organização. Por outro lado, o comprimento de coerência diminui na matriz, quando há um aumento na energia do feixe iônico, como o observado nas amostras S09 (Figura 17) e S08 (Figura 18). Como o aumento na energia aumenta o alcance projetado dos íons, os defeitos não ficam confinados à rede da região implantada, propagando-se no interior do cristal.

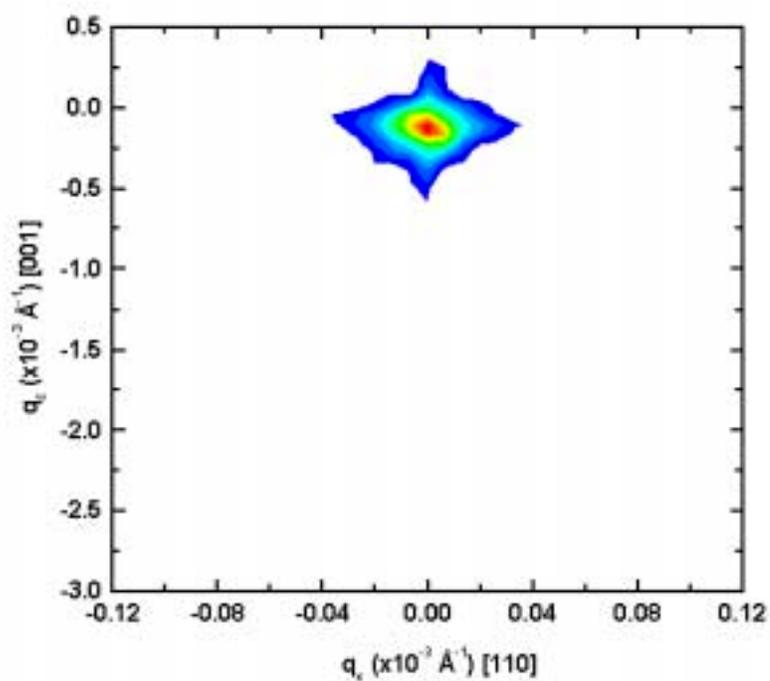


Figura 19 - Mapeamento do espaço recíproco para uma pastilha de GaAs(001), em torno da reflexão 004.

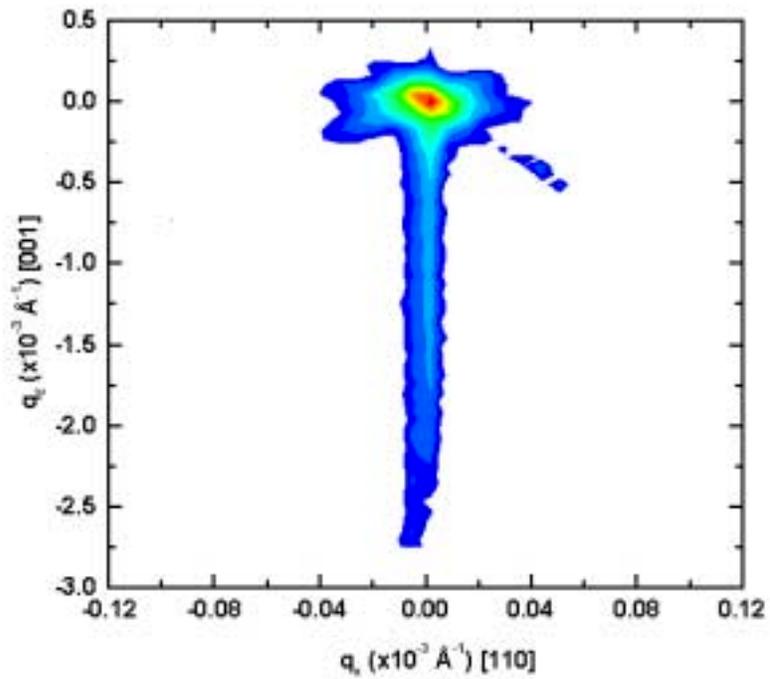


Figura 20 - Mapeamento do espaço recíproco para GaAs(001), implantado com dose de $3 \times 10^{14} \text{ Se/cm}^2$, a 120 keV, idêntico à amostra S09. O alongamento na direção q_z indica somente a presença de tensões na direção de implantação (normal à superfície).

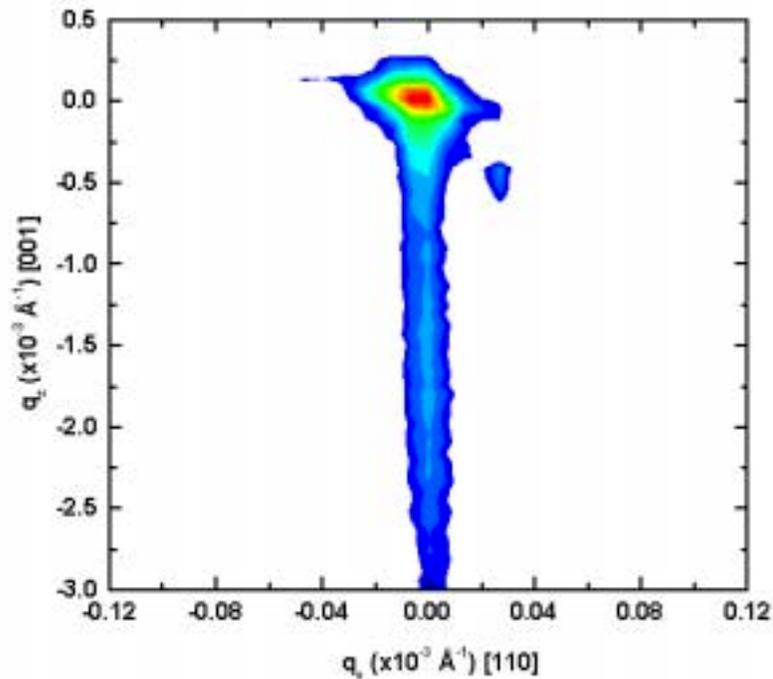


Figura 21 - Mapeamento do espaço recíproco para GaAs(001), implantado com dose de 3×10^{14} Se/cm², a 160 keV, idêntico à amostra S08.

A razão de intensidades entre os picos BSD para as contribuições $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, camada/matriz, é de aproximadamente 1/2 em todos os casos medidos. Nas curvas de rocking simétricas (reflexão 004), resultou em uma razão de 1/8. O feixe Bragg-superfície analisou uma profundidade na amostra na ordem da espessura da camada ($\sim 700\text{\AA}$), que é muito menor que $1\ \mu\text{m}$, valor estimado pela simulação com o programa TRIM⁷⁸. Isso mostra que a técnica usando os casos Bragg-superfície é mais sensível para detectar defeitos superficiais, em comparação com os casos de difração de dois feixes.

4.2 ORDENAMENTO ATÔMICO

Camadas de GaInP crescidas sobre substratos de GaAs(001) por epitaxia por feixe químico (CBE) foram estudadas utilizando-se as curvas de rocking simétricas e assimétricas, e a difração múltipla de raios-X. Reflexões de superestrutura, proibidas pela simetria da rede blenda de zinco, foram observadas em curvas de rocking, indicando a presença esperada de uma estrutura do tipo Cu-Pt, romboédrica, devido ao fenômeno de ordenamento atômico.

Casos de três feixes Bragg-superfície do fenômeno de difração múltipla de raios-X, foram utilizados neste trabalho como um novo método de observação direta do ordenamento. A quebra de simetria observada nas intensidades das reflexões da família {111} em torno dos espelhos de simetria na varredura Renninger para a camada, está relacionado com o ordenamento. Resultados de difração de elétrons (Transmission Electron Diffraction) e fotoluminescência estão de acordo com os resultados obtidos através da difração de raios-X.

4.2.1 CURVAS DE ROCKING

Camadas crescidas a várias temperaturas foram analisadas através das curvas de rocking. A reflexão simétrica 004 foi utilizada para determinação do descasamento do parâmetro de rede na direção perpendicular à interface, isto é, à direção do crescimento da camada. Para investigar a presença do ordenamento, a amostra foi alinhada através das reflexões assimétricas (113), para verificação da presença das reflexões de superestrutura $\{1/2 \ 1/2 \ 3/2\}$, lembrando que a estrutura ordenada se comporta como uma

super-rede GaP/InP na direção [111], com período $D = d_{\text{InP}} + d_{\text{GaP}} \approx 2d_{\text{GaAs}}$, resultando em planos de super-rede $\{1/2 \ 1/2 \ n/2\}$.

As amostras foram montadas em um goniostato de círculo completo, e os planos assimétricos de interesse $\{113\}$, foram alinhados paralelamente ao feixe de incidência com o auxílio do eixo χ disponível no goniostato. As quatro posições equivalentes com relação à normal [001], eixo de simetria 4, foram também alinhadas no plano de incidência através de rotações de 90° no eixo ϕ , para as medidas das reflexões de super-rede $\{1/2 \ 1/2 \ 3/2\}$ ⁵⁴.

Foram analisadas amostras crescidas a 540°C (amostra #1044), 560°C (#1013) e 580°C (#1032).

A Figura 22 mostra as curvas de rocking das reflexões $\{1/2, 1/2, 3/2\}$. A amostra #1044 não apresenta reflexões de ordenamento em nenhuma das quatro posições (só uma é mostrada). Entretanto, para as temperaturas mais altas, conseguimos observar a presença de ordenamento atômico, pois reflexões de super-rede foram observadas para as amostras crescidas a 560°C (#1013) e 580°C (#1032).

As intensidades dos picos são fracas e com valores altos para a largura a meia altura. Podemos atribuir esse fato a não homogeneidade da estrutura ordenada, que consiste em uma estrutura tipo mosaico de domínios com diferentes graus de ordenamento e a formação de fronteiras de antifase (antiphase boundaries). A intensidade integrada da amostra #1032 é ligeiramente maior que a da #1013, indicando um maior grau de ordenamento, o que concorda com os resultados obtidos em amostras crescidas por MOVPE, nos quais observou-se a dependência do grau de ordenamento com a temperatura de crescimento^{50,79}. A maior largura a meia altura nessa amostra, pode ser explicada por uma maior densidade de domínios com diferentes graus de ordenamento, e também por uma maior densidade de fronteiras de antifase e flutuação composicional, pois a 580°C o sistema de crescimento (CBE) começa atingir uma faixa crítica.

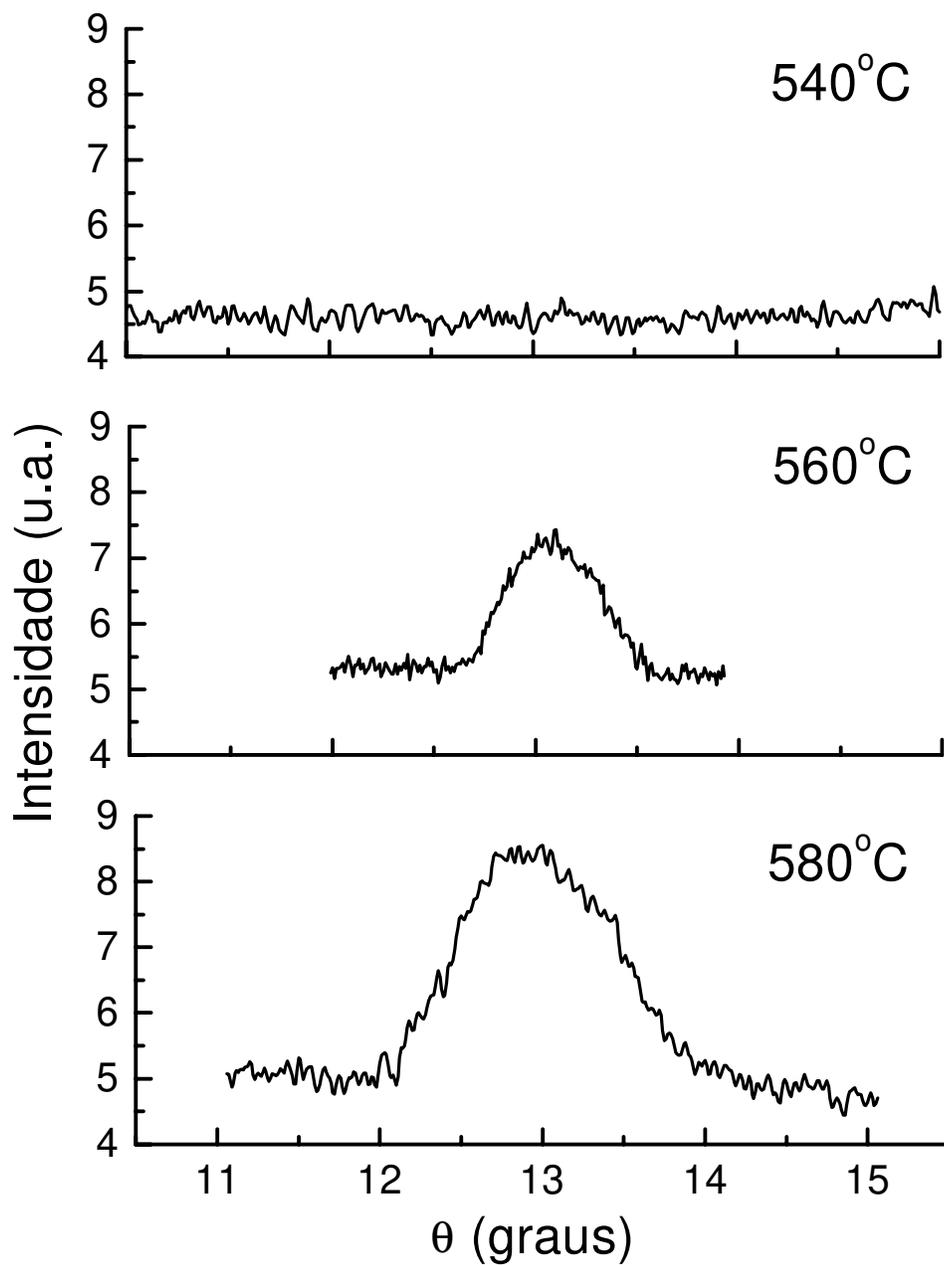


Figura 22 – Curvas de rocking, reflexões $\{1/2, 1/2, 3/2\}$ para as amostras de GaInP/GaAs crescidas a diferentes temperaturas.

4.2.2 DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS

Medidas de difração de elétrons (Transmission Electron Diffraction, TED), realizadas pelo Sr. Jefferson Bettini no microscópio de transmissão eletrônica do LNLS-Campinas, também apresentaram as reflexões de superestrutura nas amostras #1045(500°C), #1044(540°C), #1013(560°C) e #1032(580°C), corroborando a observação da formação de uma estrutura com ordenamento atômico de longo alcance nessas amostras, que pode ser visto na Figura 23.

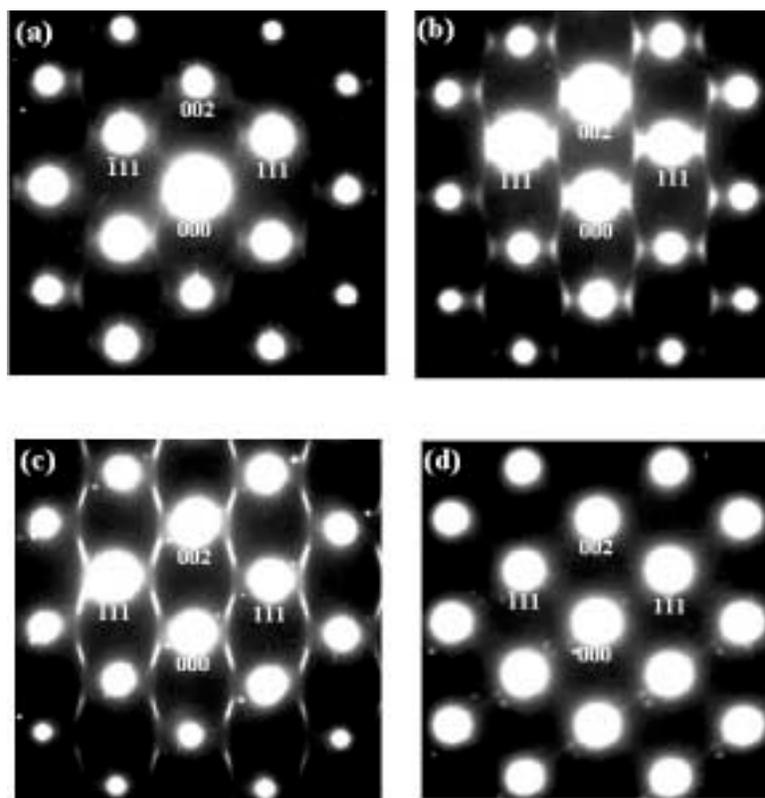


Figura 23 – Difração de elétrons das amostras (a) #1046 (500°C), (b) #1044 (540°C), (c) #1013 (560°C) e (d) #1032 (580°C).

Observa-se claramente na Figura 23 que as amostras crescidas a 540°C e 560°C apresentam o ordenamento, enquanto que a amostra a 500°C aparentemente não apresenta ordenamento. Com relação à amostra a 580°C, pode-se observar contribuições fora das posições de máximo, embora também não apareçam nas mesmas posições de contribuição do ordenamento das amostras anteriores. As contribuições devido ao ordenamento aparecem como linhas difusas nas direções $[n/2, n/2, n/2]$, o que possivelmente indica uma baixo grau de ordenamento nas amostras devido à dificuldade inerente à técnica de crescimento (CBE). Esse resultado confirma, sem sombra de dúvidas a presença de ordenamento na amostra crescida a 560°C, também observado por curva de rocking. No entanto, a aparente discrepância entre os resultados de ordenamento observado por TED na amostra crescida a 540°C, não confirmado por rocking, é explicada pela diferença de sensibilidade dos métodos. Na amostra a 580°C, o ordenamento detectado por rocking e não observado por TED, ainda necessita de mais dados para esclarecimento.

4.2.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

Medidas de fotoluminescência (PL) a 2K, realizadas no Grupo de Propriedades Ópticas do Instituto de Física Gleb Wataghin, foram utilizadas para a verificação do comportamento do *gap* de energia das amostras. Como já foi discutido no capítulo 1, a presença do ordenamento causa uma diminuição do *gap*.

Os resultados obtidos mostraram uma redução do *gap* fundamental, de cerca de 35 meV, quando a temperatura de crescimento da camada aumenta de 540°C (1,945 eV) para 560°C (1,910 eV). Os dois valores obtidos são menores que o valor reportado na literatura, para uma camada de GaInP totalmente desordenada, que é de 2,010 eV. Essa redução pode indicar que a amostra #1013 (crescida a 560°C), está mais ordenada que a amostra #1044 (540°C). Apesar da diminuição do *gap*, não conseguimos evidência de

ordenamento atômico de longo alcance, nas medidas de raios-X da amostra #1044. No caso do crescimento a 560°C, há redução do gap em 100 meV, em relação a amostras não ordenadas. O espectro da amostra #1032 (580°C), não conseguiu detectar a luminescência devido à recombinação direta dos portadores. Segundo modelos discutidos por Ernst e colaboradores⁸⁰, essa amostra deve conter ou uma alta densidade de domínios ordenados, ou *traps* espalhados pelo volume da camada, em quantidade suficiente para que a luminescência não seja detectável. Essa primeira hipótese, concorda com o resultado maior para a largura à meia altura do pico, obtido pela curva de rocking nessa amostra.

4.2.4 VARREDURAS RENNINGER

Nesta parte do trabalho, utilizamos casos de três feixes Bragg-superfície (BSD), como método de observação direta do ordenamento atômico na camadas de $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, para $x \cong 0,50$. É importante citar que este método é inteiramente original.

Realizamos varreduras Renninger, com reflexão primária 002 do substrato de GaAs e da camada de GaInP, nas regiões dos espelhos de simetria de $\phi = 0^\circ$, em torno do qual estão os picos BSD $(\bar{1} 11)$ e $(1 \bar{1} 1)$, e $\phi = 90^\circ$, com os picos (111) e $(\bar{1} \bar{1} 1)$. Esses 4 picos BSD envolvem as mesmas reflexões primária, secundária e acoplamento, pois a reflexão secundária de um caso de 3-feixes é a reflexão acoplamento do outro. Portanto, picos BSD da mesma família, devem ter a mesma intensidade em torno dos espelhos de simetria.

A escolha desses casos BSD não foi por acaso, e procurou aplicar seu potencial, como o caráter tridimensional, a capacidade de análise da superfície e principalmente a sensibilidade a quebras de simetria da rede cristalina, juntamente com os resultados prévios da literatura, indicando que o ordenamento deve ocorrer nas direções dos planos

{111}. Como já foi discutido, o processo de ordenamento é acompanhado por uma transição, de uma estrutura cúbica de face centrada, para uma do tipo Cu-Pt, romboédrica. As medidas de TED já comprovaram que essa região é formada por uma super-estrutura GaP-InP nas direções $[\bar{1}11]$ e $[1\bar{1}1]$. A presença e o tamanho das regiões ordenadas, certamente vai influenciar na intensidade difratada nessas direções, pois ela é proporcional à refletividade das reflexões envolvidas, que por sua vez é função dos fatores de estrutura dos planos difratantes, que são diferentes para a estrutura ordenada.

A amostra #443, com composição $\text{Ga}_{0,52}\text{In}_{0,48}\text{P}$, crescida a 535°C , ainda com as condições preliminares de ajuste do sistema CBE. A amostra apresentou, em experiências com fotoluminescência a 77K, uma variação abrupta na energia do gap em função do parâmetro de rede, quando este variava do valor nominal do GaP ($5,4512\text{\AA}$) para o valor do InP ($5,8696\text{\AA}$). Este resultado pode ser considerado como uma indicação da presença de ordenamento na camada, pois a quebra de simetria em ligas de GaInP, com ordem de longo alcance, crescidas em GaAs(001), causam desdobramento na sua banda de valência⁸¹. Além disso, dois picos, correspondendo possivelmente à camada e à região ordenada, foram observados na fotoluminescência, confirmando a hipótese acima.

Na Figura 24, temos as varreduras Renninger da amostra #443, em torno dos espelhos de $\phi = 0^\circ$ [Figura 24(a) substrato e Figura 24(c) camada] e $\phi = 90^\circ$ [Figura 24(b) substrato e Figura 24(d) camada]. Como era esperado, nas varreduras do substrato temos um padrão idêntico ao de um wafer de GaAs. No entanto, analisando as varreduras da camada de GaInP, podemos observar que há uma assimetria entre os picos do espelho de 0° , que são correspondentes às direções $(\bar{1}11)$ e $(1\bar{1}1)$, onde se espera que apareçam os efeitos do ordenamento. Podemos então, considerar que essa assimetria é uma possível evidência da presença do ordenamento.

Região das varreduras Renninger para a camada de GaInP, em torno dos espelhos de 0° e 90° também foram medidas para as amostras #1013 e #1032, que já apresentaram evidência de ordenamento por outras técnicas. Observa-se que na Figura 25 o resultado para a amostra #1013 em que a evidência esperada de assimetria nas intensidades dos

picos em torno de $\phi = 0^\circ$ é mostrada. Também como confirmação do método de observação direta da presença do ordenamento em varreduras Renninger, a Figura 26 mostra o mesmo resultado para a amostra #1032. É importante citar a dificuldade em garantir a exata posição do ângulo de incidência para a reflexão primária da camada, pois as contribuições das reflexões 002 da camada e do substrato aparecem superpostos para essas amostras, devido ao casamento dos parâmetros de rede camada/substrato, que é uma das condições necessárias para a obtenção do ordenamento. Entretanto, podemos sugerir uma forma de distinguir as varreduras Renninger da camada e do substrato, pela assimetria na base do pico da reflexão secundária BSD, presente no caso do substrato, que tem boa perfeição cristalina, originado por efeitos dinâmicos (fase).

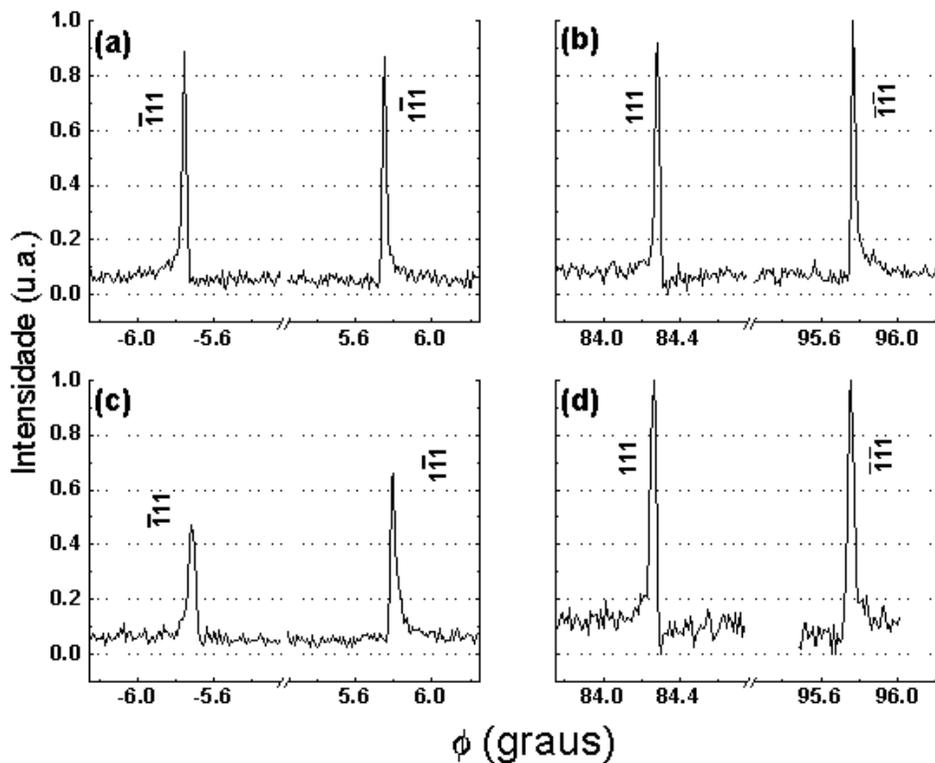


Figura 24 – Reflexões Bragg-superfície {111} em torno dos espelhos de simetria de 0° e 90° , para substrato (a) e (b), e camada de GaInP (b) e (c), da amostra #443. Observa-se assimetria pronunciada no espelho de 0° da camada.

Embora a observação da presença do ordenamento seja direta, a análise quantitativa necessita da simulação das intensidades, que só poderá ser feita a partir da implementação do programa MULTX⁸², que simula varreduras Renninger para raios-X.

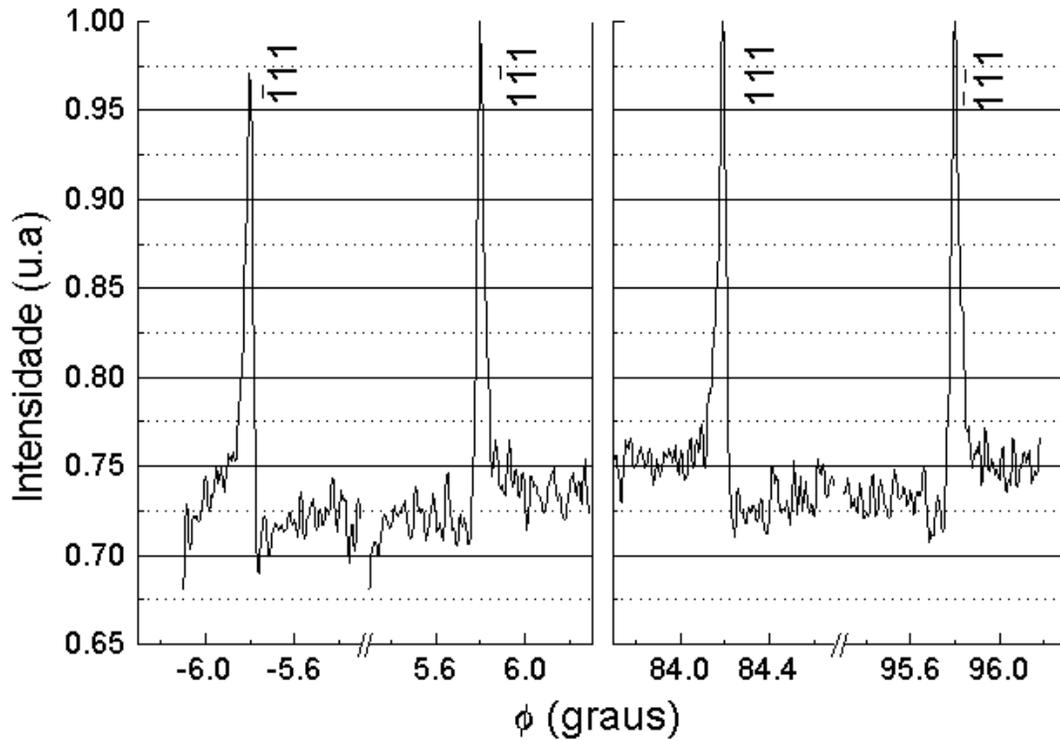


Figura 25 - Reflexões Bragg-superfície {111} em torno dos espelhos de simetria de 0° e 90°, para camada da amostra #1013.

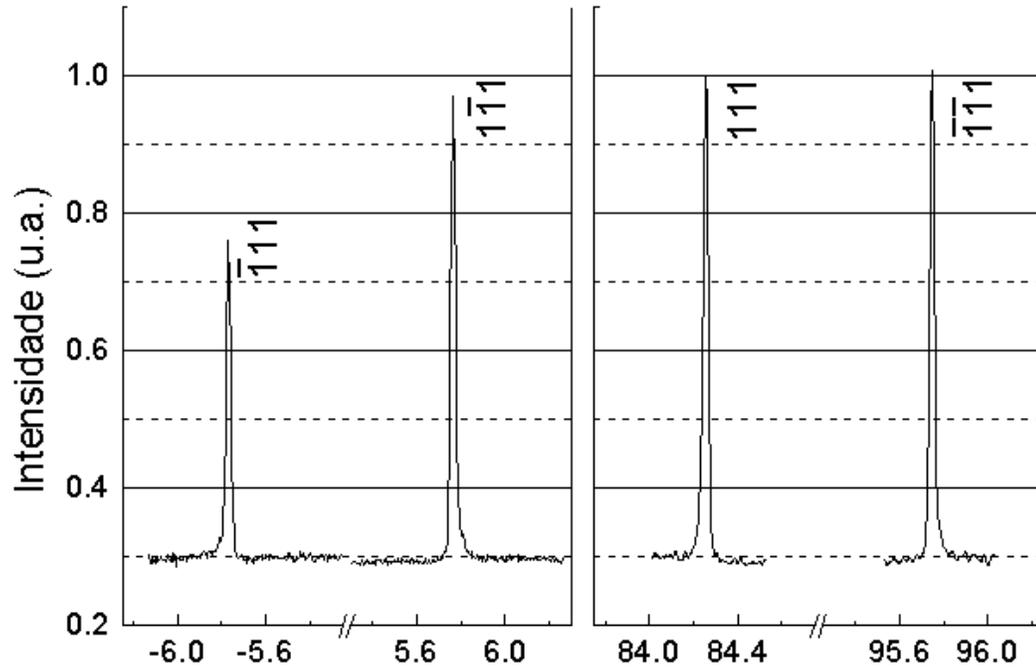


Figura 26 - Reflexões Bragg-superfície {111} em torno dos espelhos de simetria de 0° e 90° , para camada da amostra #1032.

4.3 REFLEXÕES HÍBRIDAS NO SISTEMA GaInP/GaAs

Varreduras Renninger com radiação síncrotron foram utilizadas para analisar a ocorrência de reflexões híbridas na estrutura GaInP/GaAs. A comparação entre as varreduras Renninger experimentais e a simulação com o programa MULTX para o substrato e para a camada, mostrou picos positivos, relacionados a reflexões híbridas, ao invés dos picos negativos simulados. Várias varreduras, utilizando a reflexão primária 002 do substrato de GaAs e da camada de GaInP, foram realizadas em intervalos correlacionados à simetria do eixo [001], e deveriam apresentar o mesmo padrão. Entretanto, para a camada de GaInP, uma quebra de simetria foi observada, devido à interferência das amplitudes híbridas com a reflexão primária 002. Os efeitos do corte assimétrico (*misct*) do substrato e da separação (ϵ) entre a última monocamada de átomos do substrato e a primeira monocamada difratando na camada epitaxial⁸³ foram considerados na análise dos padrões observados, e a aplicação de reflexões híbridas na análise da coerência de estruturas epitaxiais é discutida.

Na Figura 27 estão ilustrados os dois tipos de reflexões híbridas, substrato-camada (SL) e camada-substrato (LS), que podem ocorrer próximos a esses casos. As híbridas são especificadas pela sua seqüência de reflexões, $03_S + 31_L$ [híbrida SL, Figura 27(a)] e $02_L + 21_S$ [híbrida LS, Figura 27(b)].

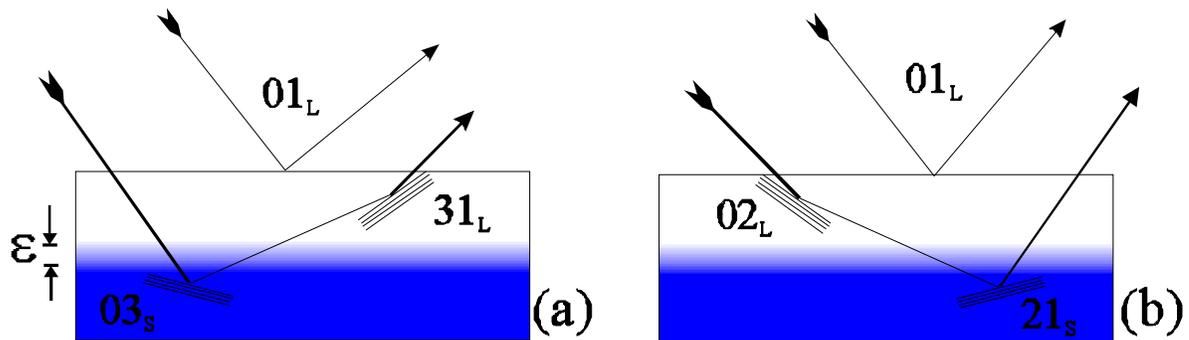


Figura 27 - Representação planar das reflexões híbridas SL e LS, (a) $03_s + 31_L$ e (b) $02_L + 21_s$. As reflexões híbridas ocorrem na varredura Renninger da reflexão primária 01_L .

Três famílias de casos de quatro feixes, envolvendo um par Bragg/Laue, aparecem em um pequeno intervalo das varreduras Renninger. São as famílias $\{1\bar{1}\}1/\{1\bar{1}\}3$, $\{20\}0/\{20\}2$ e $\{3\bar{1}\}1/\{3\bar{1}\}3$.^{*} Essas reflexões foram medidas em regiões próximas a $\phi = 30^\circ$, 60° , 120° e 150° , usando a reflexão 002 como primária, em varreduras no substrato e na camada de GaInP, e os resultados obtidos foram comparados com diagramas simulados com o programa MULTX.

Na Figura 28(a), temos uma varredura Renninger para um wafer de GaAs(001), representando o GaAs como material maciço, e a respectiva simulação, que foi utilizada como padrão de comparação. Podemos observar os casos de quatro feixes $\{1\bar{1}\}1/\{1\bar{1}\}3$, $\{20\}0/\{20\}2$, no detalhe, e $\{3\bar{1}\}1/\{3\bar{1}\}3$, em torno do espelho de $\phi = 45^\circ$. Vê-se claramente que nas varreduras simulada e medida, a contribuição $\{20\}0/\{20\}2$ aparece como negativa, significando que estas reflexões recebem intensidade da reflexão primária, enquanto que os outros dois casos de 4 feixes doam intensidade para a reflexão

^{*} Definimos a notação $\{hk\}1/\{hk\}3$ para especificar as famílias dos casos de quatro feixes, que aparecem em posições relacionadas somente pela simetria do eixo da zona.

primária, aparecendo como picos. Na Figura 28(b), temos a mesma varredura para o GaAs(001), mas agora como substrato da amostra GaInP/GaAs. Podemos ver que a contribuição da reflexão $\{20\}0/\{20\}2$ aparece junto com um pico extra, que deve ser devido à ocorrência de uma reflexão híbrida. O feixe correspondente à reflexão 200 da camada, que é secundário do tipo Laue, atravessa a interface e é espalhado pelos planos de acoplamento $\bar{2}02$ do substrato, na direção do detector, gerando essa reflexão híbrida.

Com relação à camada de GaInP, cuja varredura está na Figura 28(c), realizamos a mesma análise. A simulação, à direita do espelho, mostra que a varredura Renninger deveria apresentar apenas picos negativos para todos os casos de 4 feixes analisados, o que deixa bem visível a contribuição das reflexões híbridas. Esses picos positivos estão relacionados a contribuições do tipo substrato-camada (SL). Eles são gerados pelos feixes secundários do substrato (tipo Bragg, refletido) que são $3\bar{1}3$, 202 e $\bar{1}13$, que atravessam a interface e são espalhados pelas reflexões de acoplamento correspondentes $\bar{3}1\bar{1}$, $\bar{2}00$ e $\bar{1}1\bar{1}$. Um fato importante nesta figura, é a presença inesperada de uma quebra de simetria em relação ao espelho, onde duas das reflexões híbridas aparecem como picos negativo, quando deveriam ser positivos, em $\phi = 28,82^\circ$ e $\phi = 29,35^\circ$.

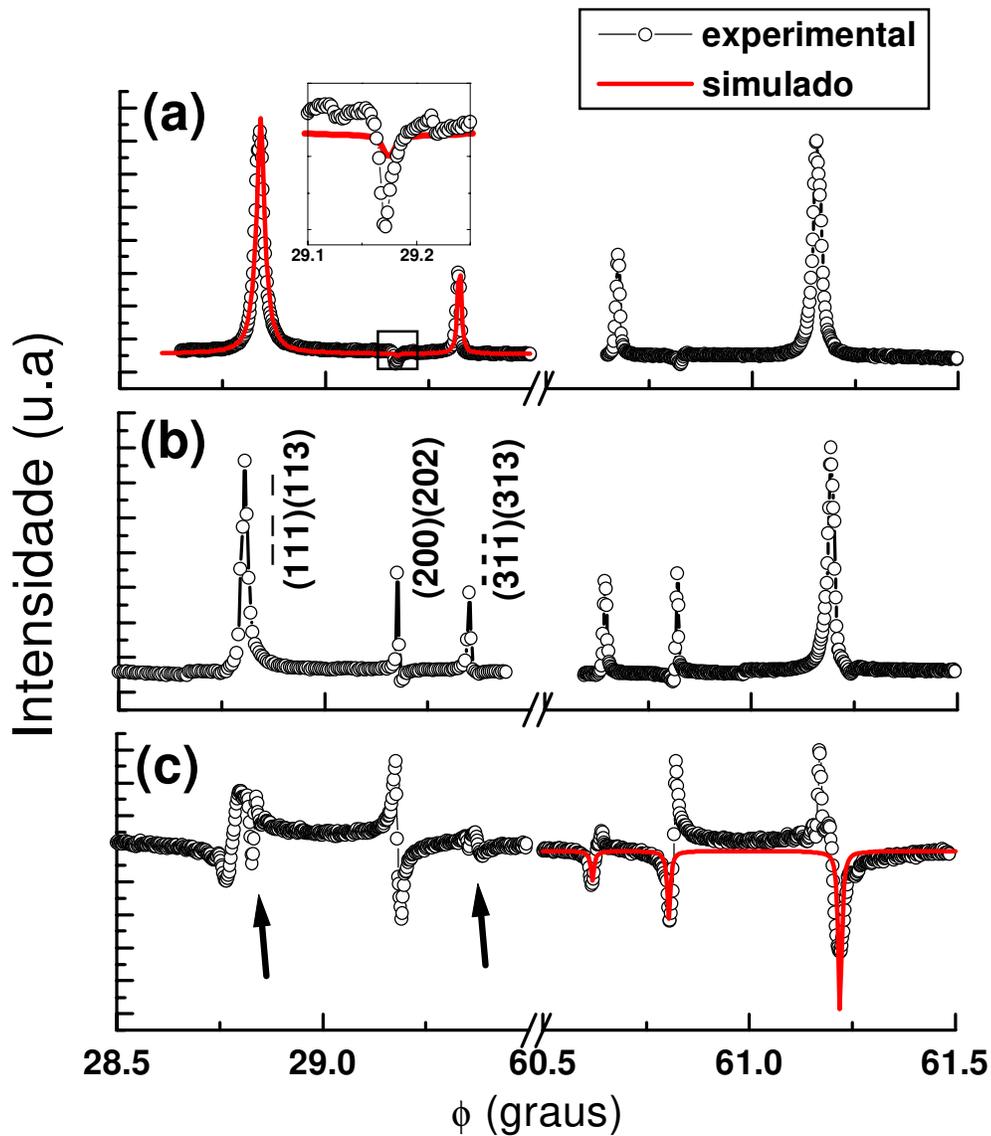


Figura 28 - Comparação entre as regiões em torno do espelho de simetria de $\phi = 45^\circ$, de Varreduras Renninger com radiação síncrotron. (a) Pastilha de GaAs e a simulação com o programa MULTX. No detalhe o pico negativo $\{20\}0/\{20\}2$. (b) Substrato de GaAs, com a contribuição híbrida da camada, $\{20\}0/\{20\}2$. (c) Camada de $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}\text{P}$ com sua simulação. A quebra na simetria do espelho indica uma mudança de fase dessa interação híbrida.

Todos os casos de reflexões híbridas estudadas até agora eram incoerentes, pois sempre eram observadas como uma contribuição positiva à intensidade primária, ou seja, uma superposição de intensidades. A presença desse pico negativo, demonstra que houve interferência entre os campos de onda da reflexão híbrida com a reflexão primária, e se eles podem interferir, significa que a coerência dos raios-X foi preservada ao longo do caminho híbrido (seqüência de reflexões). A assimetria em relação ao espelho poderia ser causada por uma quebra na coerência, com relação às direções $[110]$ e $[1\bar{1}0]$, entre as redes da camada e do substrato, que causaria a diferença de fase observada na interação híbrida.

Através das curvas de rocking, realizadas na reflexão 002, nas direções $\phi = 0^\circ$, 90° , 180° e 270° , verificamos que não existe inclinação relativa (*tilt*) entre as redes, já que elas são idênticas. Entretanto, através da reflexão de um feixe de laser na superfície da amostra, medimos um *misct* de $0,6^\circ (\pm 0,1^\circ)$ na direção $[1\bar{1}0]$. Esse *misct* então, causaria uma diferença de caminho na reflexão secundária, acarretando na diferença de fase.

Com as curvas de rocking, também medimos a espessura da camada e o seu parâmetro de rede perpendicular, através do ajuste entre a varredura experimental e a simulação, feita com um programa baseado nas equações de Takagi-Taupin da teoria dinâmica da difração de raios-X.⁹ Os valores obtidos são de 470 nm para a espessura da camada e parâmetro de rede igual a $5,6568\text{\AA}$ ($x = 0.49$), como mostra a Figura 29.

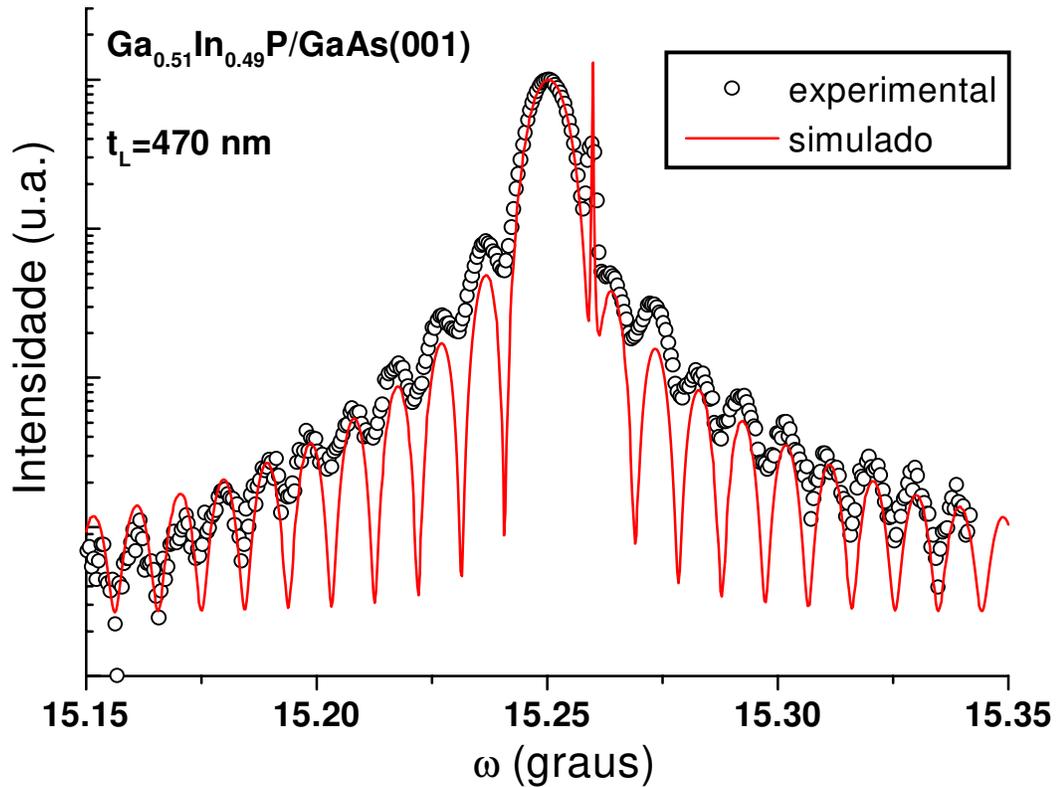


Figura 29 – Curva de rocking com radiação síncrotron, reflexão 002 da amostra #593, e respectiva simulação.

Para estudar a assimetria nas intensidades causada pelo *misct*, vamos primeiro provar que os picos extras observados são realmente reflexões híbridas do tipo SL. Para isso, vamos de agora em diante, nos ater à análise das varreduras feitas com a reflexão primária da camada.

Cole e colaboradores⁸⁴ propuseram um método de indexação das reflexões secundárias, definindo um vetor de referência perpendicular ao vetor primário. Assim, as posições ϕ dos picos de difração múltipla podem ser determinados em função do ângulo $\beta = \phi \pm \alpha$, onde 2β é o ângulo entre duas posições ϕ , nas quais os nós da rede recíproca,

correspondentes aos planos secundários, cruzam a esfera de Ewald durante a rotação em torno do vetor primário. O sinal \pm está relacionado ao sentido entrada/saída. α é o ângulo entre o vetor secundário e o plano de incidência primário, medido no plano equatorial da esfera. Para um cristal cúbico, com parâmetro de rede a_0 , considerando as reflexões primária $00L$ e secundárias hkl , β é dado pela seguinte expressão:

$$\cos\beta = \frac{\frac{\lambda}{2a_0}(h^2 + k^2 + \ell^2) - \ell \sin\omega}{\sqrt{h^2 + k^2} \cos\omega} \quad (1),$$

sendo que é possível determinar o comprimento de onda λ e o ângulo de incidência ω , medindo-se a posição ϕ para duas famílias de reflexões em torno de um espelho de simetria. Tomando como referência a direção $[110]$ ($\phi = 0^\circ$), para um cristal orientado na direção $[001]$, podemos calcular α com as seguintes expressões:

$$\cos\alpha = \frac{h+k}{\sqrt{2}\sqrt{h^2+k^2}} \quad \sin\alpha = \frac{-h+k}{\sqrt{2}\sqrt{h^2+k^2}} \quad (2)$$

Na tabela 2, temos então os valores medidos e calculados das posições angulares da difração múltipla (LL) e das reflexões híbridas (SL), em torno do espelho de $\phi = 45^\circ$, obtidas da varredura Renninger da camada.

Tabela 2 - Posições experimentais e calculadas dos caminhos de difração múltipla (LL) e dos casos híbridos (SL), em torno do espelho $\phi = 45^\circ$, obtidos da varredura Renninger da camada.

tipo	caminho	$\phi^{\text{exp}} (^\circ)$ $\pm 0,002$	$\phi^{\text{calc}} (^\circ)$ $\pm 0,002$
LL	$\bar{1}13+1\bar{1}\bar{1}$	28,781	28,783
	$\bar{1}1\bar{1}+1\bar{1}3$		
	$313+\bar{3}\bar{1}\bar{1}$	29,372	29,372
	$31\bar{1}+\bar{3}\bar{1}3$		
	$202+\bar{2}00$	29,183	29,183
	$200+\bar{2}02$		
SL	$\bar{1}13_s+1\bar{1}\bar{1}$	28,826	28,826
	$313_s+\bar{3}\bar{1}\bar{1}$	29,353	29,352
	$202_s+\bar{2}00$	29,178	29,174
LL	$113+\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	61,221	61,217
	$11\bar{1}+\bar{1}\bar{1}3$		
	$\bar{3}13+3\bar{1}\bar{1}$	60,623	60,628
	$\bar{3}1\bar{1}+3\bar{1}3$		
	$\bar{2}02+200$	60,815	60,817
	$\bar{2}00+202$		
SL	$113_s+\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	61,177	61,174
	$\bar{3}13_s+3\bar{1}\bar{1}$	60,648	60,648
	$\bar{2}02_s+200$	60,823	60,826

A excelente concordância entre as posições ϕ , experimentais e calculadas, comprovam que as reflexões extras são realmente do tipo híbridas.

A partir da comprovação de que os picos extras realmente são casos híbridos, vamos analisar com mais detalhe essas varreduras Renninger da camada. As duas famílias de reflexões híbridas que apresentam assimetria em relação ao espelho, $\{1\bar{1}\}3_S + \{\bar{1}1\}\bar{1}_L$ e $\{3\bar{1}\}3_S + \{\bar{3}1\}\bar{1}_L$, serão chamadas agora de SL11 e SL31, respectivamente, como indicado na Figura 30. A varredura A está no intervalo de ϕ entre $28,6^\circ$ e $29,4^\circ$, B entre $60,6^\circ$ e $61,4^\circ$, C entre $118,6^\circ$ e $119,4^\circ$ e D entre $150,6^\circ$ e $151,4^\circ$. Para facilitar a comparação, todas estão mostradas no mesmo intervalo da varredura A.

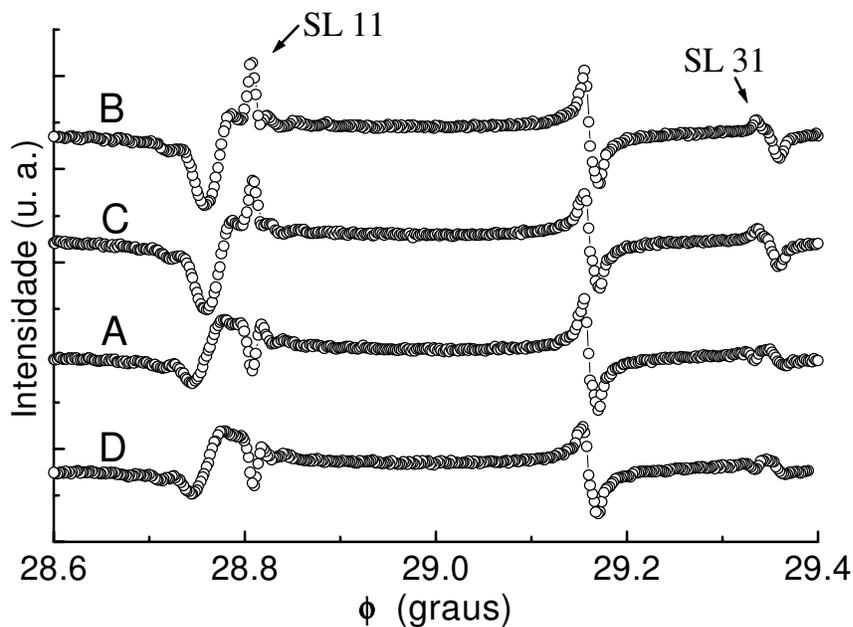


Figura 30 – Varreduras Renninger com a reflexão primária 002 da camada, medidas em diferentes intervalos: A[$28,6, 29,4$], B[$60,6, 61,4$], C[$118,6, 119,4$] e D[$150,6, 151,4$]. As varreduras estão colocadas no mesmo intervalo, para facilitar a comparação.

Vamos aplicar novamente as expressões (1) e (2) para determinar o comprimento de onda λ e verificar o ângulo de incidência ω em que cada varredura Renninger foi realizada. Normalmente, ocorrem variações em ω durante uma varredura Renninger longa, devido a pequenos desalinhamentos entre o vetor primário \mathbf{H}_{01} e o eixo ϕ . Os valores exatos de ω e λ foram determinados através do gráfico de $\Delta\beta = \beta^{\text{calc}} - \beta^{\text{exp}}$, em função de ω , para as híbridas SL11 e SL31 em cada varredura. O valor experimental de ω é dado pela interseção das duas retas, e λ é obtido através do ajuste para a interseção em $\Delta\beta = 0$.

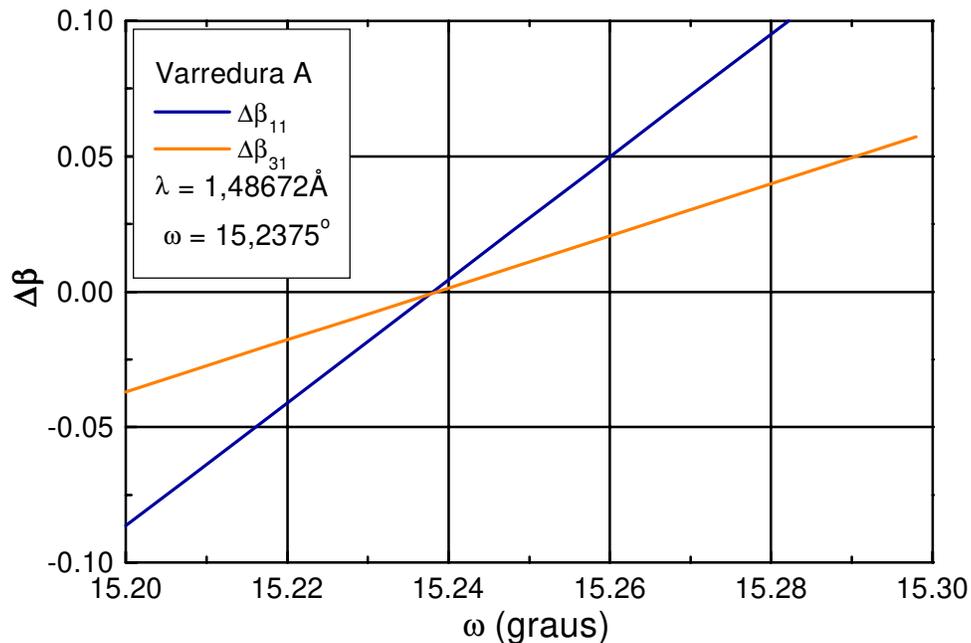


Figura 31 – Determinação do ângulo de incidência ω da reflexão primária e do comprimento de onda λ .

Os resultados obtidos mostram que as varreduras Renninger foram realizadas bem próximas do máximo do pico 002 da camada ($\omega = 15,238^\circ$, largura a meia altura =

34,7 seg. arco), com precisão melhor que 0,0033° (12 seg. arco). O comprimento de onda experimental, valor médio das varreduras, é de 1,48676(5)Å. Os valores para cada varredura estão na tabela 3.

Tabela 3 – Posições experimentais ϕ das híbridas SL e os valores de ω e λ . Todos os valores angulares estão em graus.

Híbrida SL	varredura	ϕ^{exp} $\pm 0,002$	ϕ^{calc} $\pm 0,002$	ω $\pm 0,003$	λ (Å) $\pm 0,00005$	$\Omega(\phi)$ $\pm 0,01$
$\bar{1}13_s + 1\bar{1}\bar{1}_L$	A	28,826	28,826	15,238	1,48672	5,629
$313_s + \bar{3}\bar{1}\bar{1}_L$		29,353	29,352			5,657
$113_s + \bar{1}\bar{1}\bar{1}_L$	B	61,177	61,174	15,240	1,48681	5,603
$\bar{3}1\bar{3}_s + 3\bar{1}\bar{1}_L$		60,6477	60,6479			5,574
$\bar{1}\bar{1}3_s + 11\bar{1}_L$	C	118,825	118,827	15,239	1,48675	5,603
$\bar{1}33_s + 1\bar{3}\bar{1}_L$		119,353	119,352			5,574
$\bar{1}13_s + 1\bar{1}\bar{1}_L$	D	151,173	151,173	15,237	1,48671	5,629
$\bar{1}\bar{3}3_s + 13\bar{1}_L$		150,648	150,648			5,657

O efeito mais interessante dessas varreduras, como já havíamos mencionado, é a quebra da simetria em relação ao espelho do eixo da zona, relacionado aos espelhos de 45° e 135°. Essa quebra é caracterizada pelas híbridas SL aparecendo como picos positivos ou negativos, demonstrando a interferência, construtiva ou destrutiva, dos

campos de ondas espalhadas pela reflexão híbrida, com o campo de ondas da reflexão primária 01_L .

Como o valor de ω é praticamente o mesmo para todas as varreduras, a rotação em ϕ não deveria ser afetada pela distância percorrida pelo feixe, em amostras com isomorfismo no plano. Portanto, podemos assumir que existe alguma diferença na morfologia planar, entre as direções $[110]$ e $[1\bar{1}0]$, que no nosso caso, pode ser o *miscut* do substrato.

A diferença de fase, devido ao caminho percorrido pela reflexão híbrida é dada por:

$$\varphi = 2\pi(1/\sin\delta_1 + 1/\sin\delta_2)\varepsilon/\lambda = 2\pi\Omega(\phi)\varepsilon/\lambda, \quad (3)$$

onde δ_1 e δ_2 são os ângulos nos quais os feixes cruzam a interface no caminho híbrido. Para as híbridas SL temos:

$$\delta_1 = \omega_1 + \delta(\phi), \quad \delta_2 = \omega_2 + \delta(\phi + \pi \pm \phi'), \quad (4)$$

$$\omega_1 = \omega (= 15,238^\circ) \text{ e } \omega_2 = \sin^{-1}(\lambda\ell/a_0 - \sin\omega_1) (= 31,744^\circ). \quad (5)$$

Onde λ é o comprimento de onda, a_0 é o parâmetro de rede, ε é a espessura da interface, como já mencionado. A função $\delta(\phi) = \delta_0 \sin(\phi)$, expressa a projeção do *miscut* no plano de incidência da reflexão primária.

O valor $\phi + \pi \pm \phi'$ é a direção no plano, do feixe secundário, e a construção de Ewald nos permite calcular ϕ' como:

$$\phi' = \tan^{-1} \left(\frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2} \sin\beta}{a_0 \cos\omega - \lambda \sqrt{h^2 + k^2} \cos\beta} \right), \quad (6)$$

Onde λ é o comprimento de onda, a_0 é o parâmetro de rede, ε é a espessura da interface, como já mencionado. A função $\delta(\phi) = \delta_0 \sin(\phi)$, expressa a projeção do *miscut* no plano de incidência da reflexão primária.

O valor $\phi + \pi \pm \phi'$ é a direção no plano, do feixe secundário, e a construção de Ewald nos permite calcular ϕ' como:

$$\phi' = \tan^{-1} \left(\frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2} \sin \beta}{a_0 \cos \omega - \lambda \sqrt{h^2 + k^2} \cos \beta} \right), \quad (7)$$

Portanto, temos $\phi' = 23,55^\circ$ (SL11) e $\phi' = 56,22^\circ$ (SL31). O sinal + (ou -) de ϕ' indica o movimento de entrada e saída do nó 03_s da rede recíproca, na esfera de Ewald.

Os valores de $\Omega(\phi)$ para cada varredura SL estão na tabela 3, e foram calculados com $\omega = 15,238(3)^\circ$ e $\delta_0 = 0,6(1)^\circ$. Esses valores, que consideram a diferença de caminho causado pelo *miscut*, estão bem correlacionados com as híbridas aparecendo como picos positivos ou negativos. Por exemplo, os casos SL11 das varreduras B e C, têm o mesmo valor de $\Omega(\phi)$, e ambos aparecem como picos. O mesmo ocorre com as varreduras A e D, ambos os picos aparecem negativos e têm o mesmo valor de $\Omega(\phi)$. Podemos então concluir que o *miscut* é o responsável pela quebra de simetria.

5 CONCLUSÕES

*"In nature's infinite book of secrecy
A little I can read ."*

William Shakespeare

No estudo do GaAs submetido à implantação iônica, conseguimos evidência experimental da redução do comprimento de coerência da rede, ou seja, da dimensão dos blocos perfeitos difratantes, ao longo da direção paralela à superfície, através da observação do alargamento no perfil dos picos Bragg-superfície, somente na direção ϕ . Esse efeito ocorre somente sob o regime de difração dinâmico, portanto, a redução das regiões não foi severa o bastante para a total transição para o regime cinemático, que foi confirmado pelos resultados do mapeamento do espaço recíproco em difratômetro de triplo eixo. A faixa de sensibilidade desse método, vai da dimensão mínima do bloco, para evitar a extinção secundária, que é menor ou igual a 200 nm, até o comprimento de coerência fornecido pela montagem experimental, que no nosso caso é maior que 700 nm. Nessa faixa, um mecanismo de auto-organização, que aumentou a ordem a longo alcance foi observado.

A análise do perfil de pico no mapeamento do caso Bragg-superfície, tem sensibilidade para detectar mudanças devido às condições de implantação, e pode ser usada como método para verificar defeitos na superfície de semicondutores, com a vantagem de utilizar uma montagem experimental simples, sem a necessidade de monocromadores nem cristais analisadores.

As amostras de GaInP/GaAs, foram estudadas através de diversas técnicas, com a finalidade de verificar a presença do ordenamento atômico. Para determinadas condições de crescimento, foram observadas, pela primeira vez em amostra crescida por CBE, reflexões de super-estrutura em curvas de rocking, correspondentes à estrutura ordenada. Esses resultados estão bem correlacionados aos resultados de fotoluminescência e difração de elétrons (TED).

Mostramos aqui, que os casos de três feixes Bragg-superfície da difração múltipla de raios-X, têm grande potencial como método para observação direta, da presença de ordenamento atômico em camadas epitaxiais semicondutoras $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(001)$. A presença de ordenamento reflete-se em uma assimetria nas intensidades dos picos BSD, em torno do espelho de simetria $\phi = 0^\circ$, na varredura Renninger da camada, em que as reflexões secundárias $(\bar{1}11)$ e $(1\bar{1}1)$ estão presentes. Embora a observação da presença do ordenamento seja direta, a análise quantitativa

necessita da simulação das intensidades, a partir da implementação no programa MULTX, dos parâmetros de ordenamento. Ainda assim, os casos BSD das varreduras Renninger, como todas as técnicas de difração de raios-X, tem como vantagem sobre a microscopia, a não exigência de preparação da amostra, e o seu caráter não destrutivo.

As amostras de GaInP também foram analisadas através de varreduras Renninger com radiação síncrotron, e pela primeira vez, foi observada a ocorrência de reflexões híbridas coerentes, em casos de quatro feixes da difração múltipla. O grande comprimento de coerência da radiação síncrotron ($6\mu\text{m}$) é importante para essas observações, desde que ele tem que ser preservado ao longo de todo o caminho híbrido. A quebra de simetria observada nas varreduras Renninger, foi explicada como consequência do *miscut* do substrato.

As reflexões híbridas coerentes têm a perspectiva de se transformarem em uma ferramenta de análise poderosa de interfaces camada/substrato de semicondutores, bem como da morfologia planar do crescimento epitaxial. O isomorfismo do crescimento epitaxial, em relação à direção do crescimento, pode ser verificada através de uma varredura Renninger de 360° .

6 POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTE TRABALHO

*“If you can look into the seeds of time,
And say which grain will grow and which will not,
Speak then to me, who neither beg nor fear
Your favours nor your hate.”*

William Shakespeare

6.1 IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Através do mapeamento do caso BSD, investigar os efeitos da formação da camada amorfa na sub-superfície no comprimento de coerência da matriz, correlacionando com os efeitos da relaxação local.

Em algumas amostras observamos dois picos, Figura 32, que possivelmente indica a formação de duas regiões com mesmo parâmetro de rede perpendicular e parâmetros de rede paralelos diferentes. É importante notar que esse contribuição extra não aparece na direção ω (curva de rocking), somente em ϕ .

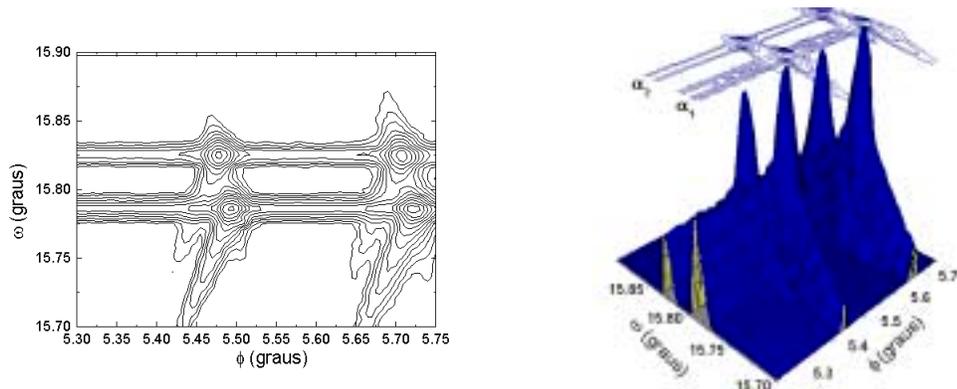


Figura 32 – Mapeamento da condição BSD para amostra submetida à implantação iônica, mostrando um pico extra na varredura Renninger.

Investigar os efeitos do tratamento térmico e da recristalização nas varreduras Renninger e no mapeamento do caso BSD.

Investigar a sensibilidade da difração múltipla aos efeitos de íons mais leves.

6.2 ORDENAMENTO ATÔMICO

Com a obtenção de amostras com ordenamento mais homogêneo, podemos medir as reflexões de super-estrutura para estudar os efeitos da temperatura de crescimento e do miscut do substrato.

Adaptar o programa MULTX, introduzindo os parâmetros da rede ordenada, que possivelmente forneceria o grau de ordenamento.

6.3 COERÊNCIA EM ESTRUTURAS EPITAXIAIS

Checar isomorfismo no plano do crescimento epitaxial.

Estudar os efeitos do ângulo de miscut na coerência das estruturas epitaxiais, já que os efeitos em reflexões híbridas também foram observados para ângulos menores que os mostrados neste trabalho ($0,1^\circ$).

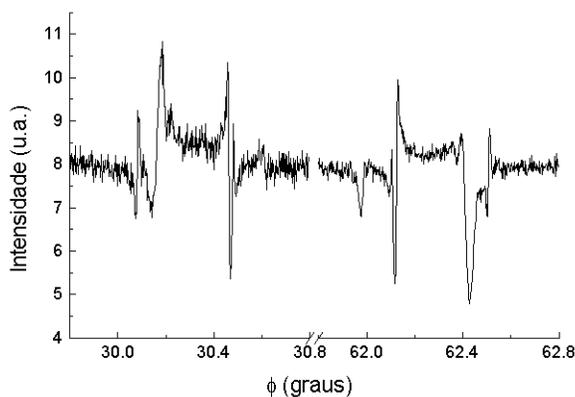


Figura 33 – Varreduras Renninger em torno do espelho de simetria de 45° , mostrando a assimetria nas reflexões híbridas coerentes. Amostra CBE #601, com miscut do substrato de $\approx 0,1^\circ$.

7 BIBLIOGRAFIA

- ¹ G. Kamarinos & P. Felix, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 487 (1996).
- ² J. van der Merwe & W. A. Jesser, *J. Appl. Phys.* **64** (10), 4968 (1988).
- ³ A. Fukuhara & Y. Takano, *Acta Cryst. A*, **33**, 137 (1977).
- ⁴ R. N. Kyutt, P. V. Petrashen & L. M. Sorokin, *Phys. Status Sol. A*, **60**, 381(1980).
- ⁵ V. S. Speriosu, *J. Appl. Phys.* **52** (10), 6094 (1981).
- ⁶ B. M. Paine & V. S. Speriosu, *J. Appl. Phys.* **62** (5), 1704 (1987).
- ⁷ A. Kozanecki, B. J. Sealy, R. Gwilliam & P. Kidd, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.* **B80/81**, 789 (1993).
- ⁸ C. R. Wie, T. A. Tombrello & T. Vreeland Jr., *J. Appl. Phys.* **59** (11), 4083 (1986).
- ⁹ A. Pesek, P. Kastler, L. Palmethofer, F. Hauzenberger, P. Juza, W. Faschinger & K. Lishcka, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, A177 (1993).
- ¹⁰ J. G. E. Klappe & P. F. Fewster, *J. Appl. Cryst.* **27**, 103 (1994).
- ¹¹ M. A. Hayashi, C. Campos, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki & L. C. Kretly, *Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico* **19**, 49 (1995).
- ¹² M. Sacilotti, L. Horiuchi, J. Decobert, M. J. Brasil, L. P. Cardoso, P. Ossart, & J. D. Ganière, *J. Appl. Phys.* **71** (1), 179 (1992).
- ¹³ C. R. Wie, *J. Appl. Phys.* **66** (2), 985 (1989).
- ¹⁴ W. J. Bartels & W. Nijman, *J. Cryst. Growth* **44**, 518 (1978).
- ¹⁵ J. M. Sasaki, M. A. Hayashi, A. P. Pereira, S. L. Morelhão e L. P. Cardoso, *Engenharia e Ciência dos Materiais (Anais do X Congresso Brasileiro, vol. I)*, Campinas-SP, Universidade de Campinas, 1992.
- ¹⁶ M. A. G. Halliwell, *Appl. Phys. A* **58**, 135 (1994).
- ¹⁷ S. Cockerton, S. J. Miles, G. S. Green & B. K. Tanner, *J. Cryst. Growth* **99**, 1324 (1990).
- ¹⁸ J. Kervarec, M. Baudet, J. Caulet, P. Auvray, J. Y. Emery & A. Regreny, *J. Appl. Cryst.* **17**, 196 (1984).

-
- ¹⁹ W. J. Bartels, J. Hornstra & D. J. W. Lobeek, *Acta Cryst.* **A42**, 539 (1986).
- ²⁰ E. Koppensteiner, P. Hamberger, G. Bauer, A. Pesek, H. Kibbel, H. Presting & E. Kasper, *Appl. Phys. Lett.* **62** (15), 1783 (1993).
- ²¹ G. Bauer, J. H. Li & V. Holy, *Acta Phys. Pol. A*, **89**, 115 (1996).
- ²² P. Zaumseil & U. Winter, *Phys. Stat. Sol. (a)* **120**, 67 (1990).
- ²³ P. F. Fewster, *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 1915 (1993).
- ²⁴ C. R. Wie, *Mater. Sci. Eng.* **R13** (1), 1 (1994).
- ²⁵ M. Renninger, *Z. Kristallogr.* **106**, 141 (1937).
- ²⁶ K. Lonsdale, *Philos. Trans. A* **240**, 219 (1947).
- ²⁷ B. J. Isherwood & C. A. Wallace, *Nature* **212**, 173 (1966).
- ²⁸ W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **2**, 193 (1949).
- ²⁹ S. L. Chang, *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Springer Series Solid-State Science, vol. 50, Springer-Verlag, Berlin (1984).
- ³⁰ B. J. Isherwood, B. R. Brown & M. A. G. Halliwell, *J. Cryst. Growth* **54**, 449 (1981).
- ³¹ S. L. Morelhão & L. P. Cardoso, *J. Cryst. Growth* **110**, 543 (1991).
- ³² S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki & M. M. G. de Carvalho, *J. Appl. Phys.* **70** (5), 2589 (1991).
- ³³ C. A. B. Salles da Costa, L. P. Cardoso, V. L. Mazocchi & C. B. R. Parente in *Defect Control in Semiconductors* vol. II, ed. K. Sumino, Elsevier, Amsterdam (1990); *J. Appl. Cryst.* **25**, 366 (1992).
- ³⁴ S. L. Morelhão & L. P. Cardoso, *J. Appl. Cryst.* **29**, 446 (1996).
- ³⁵ M. A. Hayashi, S. L. Morelhão, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, L. C. Kretly & S. L. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **71** (18), 2614 (1997).
- ³⁶ L. H. Avanci, M. A. Hayashi, L. P. Cardoso, S. L. Morelhão, F. Riesz, K. Rakennus & T. Hakkarainen, *J. Cryst. Growth* **188**, 220 (1998).
- ³⁷ L. H. Avanci, L. P. Cardoso, S. E. Girdwood, D. Pugh, J. N. Sherwood & K. J. Roberts, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 5426 (1998).
- ³⁸ H. Ryssel & I. Ruge, *Ion Implantation*, John Wiley & Sons (1986).

-
- ³⁹ J. P. de Souza & D. K. Sadana in: *Handbook on Semiconductors* vol. 3b, ed. S. Mahajan, series ed. T. S. Moss (Elsevier Science, Amsterdam), 2033 (1994).
- ⁴⁰ J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos, M. A. Sacilotti, *J. Appl. Phys.* **79** (7) 3492 (1996).
- ⁴¹ J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos, M. A. Sacilotti, *J. Appl. Cryst.* **29**, 325 (1996).
- ⁴² M. A. Hayashi, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. Bettini, M. M. G. de Carvalho, S. L. Morelhão & S. P. Collins, *J. Synchr. Rad.* **6**, 29 (1999).
- ⁴³ S. L. Morelhão, L. H. Avanci, M. A. Hayashi, L. P. Cardoso & S. P. Collins, *Appl. Phys. Lett.* **73** (15), 2194 (1998).
- ⁴⁴ S. Mahajan, in: *Proc. Fifth Brazilian School on Semiconductor Physics*, eds. J. R. Leite, A. Fazzio & A. S. Chaves (World Scientific, Cingapura), 79 (1991).
- ⁴⁵ G. B. Stringfellow & G. S. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** (4), 2182 (1991).
- ⁴⁶ A. Zunger & S. Mahajan in: *Handbook on Semiconductors*, vol. 3b, vol. ed. S. Mahajan, series ed. T. S. Moss (Elsevier Science, Amsterdam), 1399 (1994).
- ⁴⁷ T. S. Kuan, T. F. Kuech, W. I. Wang & E. L. Wilkie, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 201 (1985).
- ⁴⁸ M. A. Shahid, S. Mahajan, D. E. Laughlin & H. M. Cox, *Phys. Rev. Lett* **58**, 2567 (1987).
- ⁴⁹ M. A. Shahid & S. Mahajan, *Phys. Rev. B* **38**, 1344 (1988).
- ⁵⁰ A. Gomyo, T. Suzuki & S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2645 (1988).
- ⁵¹ H. Okuda, C. Anamya, T. Tanahashi & K. Nakajima, *Appl. Phys. Lett.* **55** (21), 2190 (1989).
- ⁵² Yu. N. Saf'yanov, *Crystallography Reports*, **40** (2), 299 (1995).
- ⁵³ Q. Liu, H. Lakner, F. Scheffer, A. Lindner & W. Prost, *J. Appl. Phys.* **73**, 2770 (1993).
- ⁵⁴ Q. Liu, W. Prost & F. J. Tegude, *Appl. Phys. Lett.* **67** (19), 2807 (1995).
- ⁵⁵ M. Kondow, H. Kakibayashi, S. Minagawa, Y. Inoue, T. Nishino & Y. Hamakawa, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2053 (1988).
- ⁵⁶ S. H. Wei, D. B. Laks & A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **62** (16), 1937 (1993).

-
- ⁵⁷ U. Bonse & I. Hartmann, *Zeit. Kristall.* **156**, 265 (1981).
- ⁵⁸ L. H. Avanci, L. P. Cardoso, S. E. Girdwood, D. Pugh, J. N. Sherwood & K. J. Roberts, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 5426 (1998).
- ⁵⁹ R. M. Moon & C. G. Shull, *Acta Cryst.* **17**, 805 (1964).
- ⁶⁰ S. Caticha-Ellis, *Acta Cryst. A* **25**, 666 (1969).
- ⁶¹ C. B. R. Parente & S. Caticha-Ellis, *Jpn. J. Appl. Phys.* **13**, 1501 (1974).
- ⁶² C. B. R. Parente, V. L. Mazzocchi & F. J. L. Pimentel, *J. Appl. Cryst.* **27**, 463 (1994).
- ⁶³ C. A. B. Salles da Costa, L. P. Cardoso, V. L. Mazzocchi & C. B. R. Parente, *J. Appl. Cryst.* **25**, 366 (1992).
- ⁶⁴ J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos & M. A. Sacilotti, *J. Appl. Cryst.* **29**, 325 (1996).
- ⁶⁵ R. Colella, *Acta Cryst. A* **30**, 413 (1974).
- ⁶⁶ S. Caticha-Ellis, *Acta Cryst. A* **25**, 666 (1969).
- ⁶⁷ Z. G. Pinsker, *Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals*, Springer Series Solid-State Science, vol. 3, Springer-Verlag, Berlin (1977).
- ⁶⁸ A. Iida & K. Kohra, *Phys. Status Solidi A* **51**, 533 (1979).
- ⁶⁹ V. S. Wang & R. J. Matyi, *J. Appl. Phys.* **72**, 5158 (1992).
- ⁷⁰ M. A. Hayashi, C. d'Andrade Souto, A. L. L. Ribeiro, A. P. Pereira, L. O. S. Ferreira, L. P. Cardoso & J. M. Sasaki, *Engenharia & Ciência dos Materiais (Anais do XI Congresso Brasileiro, vol. II)*, São Paulo-SP, Universidade de São Paulo, 1994.
- ⁷¹ J. M. Sasaki, M. A. Hayashi, A. P. Pereira, S. L. Morelhão & L. P. Cardoso, *Engenharia e Ciência dos Materiais (Anais do X Congresso Brasileiro, vol. I)*, Campinas-SP, Universidade de Campinas, 1992.
- ⁷² R. Colella & A. Merlini, *Phys. Status Solidi* **18**, 157 (1966).
- ⁷³ S. P. Collins, R. J. Cernik, B. Fell, C. C. Tang, N. W. Harris, M.C. Miller & G. Oszlanyi, *J. Synchrotron Rad.* **5**, 1263 (1998).
- ⁷⁴ W. C. Marra, P. Eisenberger & A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.* **50**, 6927 (1979).
- ⁷⁵ T. S. Gau & S. L. Chang, *Phys. Lett. A* **196**, 223 (1994).

-
- ⁷⁶ A. Kozanecki, B. J. Sealy, R. Gwilliam & P. Kidd, Nucl. Instr. Methods B **80/81**, 798 (1993).
- ⁷⁷ D. K. Sadana, Nucl. Instrum. Meth. B **7-8** 375 (1985).
- ⁷⁸ J. P. Biersack & L. G. Haggmark, Nucl. Instr. Methods **174**, 257 (1980).
- ⁷⁹ L. C. Su, I. H. Ho & G. B. Stringfellow, J. Appl. Phys. **76** (6), 3520 (1994).
- ⁸⁰ P. Ernst, C. Geng, F. Scolz, H. Schweizer, Phys. Stat. Sol. (b) **193**, 213 (1996).
- ⁸¹ T. Kanata, M. Nishimoto, H. Nakayama & T. Nishino, Phys. Rev. B **45**, 6637 (1992).
- ⁸² C.A.B. Salles da Costa, L.P. Cardoso, V.L. Mazzocchi & C.B.R. Parente, J. Appl. Crystallogr. **25**, 366 (1992).
- ⁸³ I.K. Robinson, R.T. Tung, R. Feidenhans'l, Phys. Rev. B **38** (5), 3632 (1988).
- ⁸⁴ H. Cole, F. W. Chambers & H. M. Dunn, Acta Cryst. **15**, 138 (1962).