

**DIAGRAMA RENNINGER COM RADIAÇÃO DE
FREAMENTO DE ELÉTRONS E SÍNCROTRON
NO ESTUDO DE ESTRUTURAS HETEROEPITAXIAIS**

*Este exemplar
anexoando à redação final
da Tese defendida pelo aluno
José Marcos Sasaki e aprovada
pela comissão julgadora.
Campinas, 08/02/94
Weslley José Leandro*

José Marcos Sasaki

Orientador: Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

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

Campinas - 1993

À Isaura, e aos meus filhos William e Lucas

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

Agradecimentos Especiais

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso, pelas valiosas discussões, sugestões, por todo o apoio e incentivo durante a realização do trabalho e principalmente pela ajuda na minha formação;

Agradeço ao Prof. Dr. Cícero Campos, pelas valiosas discussões e sugestões durante todo o trabalho, e por possibilitar o meu estágio no Laboratório de Radiação Síncrotron de Daresbury, Inglaterra, e por utilizar a montagem de difração múltipla desenvolvida durante o seu pós-doutoramento na University of Strathclyde, Escócia.

Agradecimentos

- aos Profs. Drs. Carlos Benedicto Ramos Parente e Vera Lúcia Mazzochi pela inestimável ajuda no esclarecimento do programa MULTX, e pelas valiosas discussões;
- ao grupo de pesquisa do Prof. Dr. Kevin Roberts e Prof. Dr. J.N. Sherwood que proporcionaram a minha viagem à Inglaterra e me deram total apoio;
- aos Drs. Graham F. Clark e M.E. Pantos do Laboratório de Radiação Síncrotron de Daresbury (SERC), Warrington, Inglaterra pela ajuda dada na estação 7.6;
- aos Drs. Mauro M.G de Carvalho (LPD/IFGW/UNICAMP), M.A. Sacilotti (Université de Dijon - França) e A.C. Sachs (CPqD/Telebrás) pelo fornecimento de algumas amostras;
- a Neusa Lopes Sanjurjo, Hamilton Araújo Bicalho, Sérgio Luis Morelhão, Luis Humberto Avanci., Marcelo Assaoka Hayashi que deram total apoio;
- a Adilson Porfírio Pereira, pela grande ajuda na montagem da interface;
- aos técnicos: José Alfredo Fraymann, Luis Antônio dos Santos, Silvano Lopes Gomes, Ana Carolina da Silva Ramalho e João Batista Rangel Sobrinho do Laboratório de Difração de Raios-X pela ajuda constante, na confecção de figuras e peças mecânicas;
- as amigadas durante o trabalho desenvolvido no IFGW/UNICAMP em especial a Alexandre Ligabue Lopes Ribeiro e Carlos d'Andrade Souto;
- e a família: Yoshiko Sato, Tadashi Sato, Meyre Yukie Sato, Sandra Miyuki Sato, Mauro Hiroshi Sato e Aldo Koji Sato, por toda a amizade, carinho e compreensão dados durante a realização deste trabalho.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	1
Bibliografia	4
II. DIFRAÇÃO MÚLTIPLA	5
Bibliografia	11
III. INTENSIDADE NA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA COM TRATAMENTO CINEMÁTICO	12
Bibliografia	18
IV. TRATAMENTO MATRICIAL DA POLARIZAÇÃO NA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA E APLICAÇÃO À RADIAÇÃO SÍNCROTRON	19
Bibliografia	27
V. CAMINHO MÉDIO DOS FEIXES DE RAIOS-X NA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA	28
Bibliografia	34
VI. ARRANJO EXPERIMENTAL	35
VI.1 Radiação de freamento de elétrons	
VI.1.1 Difratorômetro automatizado para monocristais	35
VI.1.2 Difratorômetro duplo cristal utilizando uma câmara topográfica de Lang	41
VI.1.3 Difratorômetro de cinco cristais	43
VI.2 Radiação síncrotron	
VI.2.1 Difratorômetro duplo cristal com radiação síncrotron	44
VI.3 Amostras	47
Bibliografia	49

VII. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
VII.1 Radiação de freamento de elétrons	
VII.1.1 Resultados com difratômetro de duplo cristal	51
VII.1.2 Resultados com difratômetro de cinco cristais	57
VII.1.3 Diagrama Renninger 002 GaAs	61
VII.1.4 Influência da concentração de Al diagrama Renninger de camadas de $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$	63
VII.1.5 Análise de intensidade supostamente equivalentes em casos de 3-feixes de diagrama Renninger $\langle 111 \rangle$	66
VII.1.6 Aplicação de diagramas Renninger de raios-X na análise de estruturas heteroepitaxiais	
VII.1.6.1 Análise de reflexões híbridas no sistema GaAs/Si	72
VII.1.6.2 Caracterização do sistema InGaAsP/GaAs	77
VII.2 Radiação Síncrotron	
VII.2.1 Diagrama Renninger 006 InP	81
VII.2.2 Efeito da polarização	82
VII.2.3 Efeito do caminho médio do feixe	86
VII.2.4 Teste adicional do fator de polarização no programa MULTX	92
Bibliografia	94
VIII. CONCLUSÕES	96
Bibliografia	101

RESUMO

Neste trabalho, estruturas heteroepitaxiais semicondutoras foram estudadas através de diagramas Renninger obtidos com radiação de freamento de elétrons e radiação síncrotron. Na simulação dos diagramas Renninger, o programa MULTX, que usa o método iterativo para o cálculo de intensidades em difração múltipla de raios-X foi implementado de forma a permitir a sua utilização. O fator de polarização para a radiação síncrotron e o caminho médio dos feixes difratados dentro do cristal foram implementados no programa. Montagens experimentais automatizadas de alta resolução foram desenvolvidas para a caracterização das amostras e obtenção de diagramas Renninger com radiação de freamento de elétrons. O estudo dos diagramas Renninger com esta radiação mostrou quebra de simetria nas intensidades para a direção $[111]$ em cristais cúbicos, que foram simuladas pelo MULTX. Também mostrou que as intensidades do diagrama Renninger são sensíveis à composição de Al em amostras GaAlAs/GaAs, sendo o caso de 4-feixes $(000\ 002\ \bar{1}13\ \bar{1}\bar{1}\bar{1})$ Bragg-Laue o mais sensível para amostras espessas ($t > 3\ \mu\text{m}$) e o caso de 3-feixes de superfície $(000\ 002\ \bar{1}\bar{1}\bar{1})$ para amostras finas ($t < 3\ \mu\text{m}$). Reflexões híbridas, observadas pela primeira vez em diagramas Renninger para amostras GaAs/Si, mostraram a viabilidade de sua utilização na caracterização de estruturas heteroepitaxiais, e foram aplicadas ao sistema InGaAsP/GaAs. Com relação ao estudo do diagrama Renninger com radiação síncrotron, o diagrama experimental para o InP 006 foi utilizado como padrão para os testes da polarização e do caminho médio dos feixes difratados. Diagramas Renninger obtidos para amostras InGaAs/AlGaInAs/InP foram simulados com o programa MULTX, e entre outros efeitos, a simulação evidenciou o desdobramento do caso de 6-feixes em $\chi = 90^\circ$, devido à deformação tetragonal na rede da camada.

ABSTRACT

In this work, Renninger scans obtained with Bremsstrahlung and synchrotron radiation were used to study semiconductor heteroepitaxial structures. The program MULTX was implemented to provide Renninger scan simulations and it is based on the iterative method to calculate X-ray multiple diffraction intensities. The polarization factor for the synchrotron radiation and also the diffracted beam path length were considered into the MULTX program. In order to characterize the sample to be analysed and perform Bremsstrahlung Renninger scans automatized experimental setups with high resolution were developed. The study of these Renninger scans has shown symmetry loss in the multiple diffraction intensities for the [111] direction in cubic crystals, which were simulated by MULTX. It has also shown that the intensities are sensitive to the Al composition in GaAlAs samples, being the 4-beam Bragg-Laue case (000 002 $\bar{1}$ 13 $\bar{1}$ 1 $\bar{1}$) the most sensitive for thick samples ($t > 3\mu\text{m}$) whereas the 3-beam surface case (000 002 $\bar{1}$ 11) is the best choice for thin samples ($t < 3\mu\text{m}$). Hybrid reflection which were observed by the first time in GaAs/Si Renninger scans have shown the feasibility of its use in the characterization of heteroepitaxial structures. As an application the InGaAsP/GaAs system was characterized. Regarding the study of synchrotron radiation Renninger scan the experimental InP 006 scan was taken as a standard to check the polarization factor and the diffracted beam path length. InGaAs/AlGaInAs/InP samples were analysed and experimental Renninger scans were simulated with the MULTX program. The split of the 6-beam at $\chi=90^\circ$ due to the layer tetragonal distortion, among other effects, was simulated.

I. INTRODUÇÃO

Em 1984 [1.1], Mazzocchi desenvolveu no IPEN/CNEN, um programa de cálculo, denominado MULTI, para a simulação de diagramas Renninger na difração múltipla de nêutrons, que permitiu a análise estrutural das fases α e β do quartzo, com resultados bastante satisfatórios. Este programa está baseado na teoria de difração múltipla para cristais mosaicos e o cálculo de intensidades utiliza a fórmula de recorrência para o termo geral da expansão em série de Taylor. Este cálculo de intensidades utiliza a aproximação em série de Taylor, proposta por Moon & Shull [1.2] facilitado com a utilização de um método iterativo, possível após o desenvolvimento de uma fórmula de recorrência para o termo geral da série, feito por Parente & Caticha-Ellis [1.3]. O programa permite o cálculo de intensidades, ponto a ponto, em função do ângulo azimutal χ e leva em consideração, todas as reflexões envolvidas no processo de difração múltipla, simultaneamente. Esta é uma grande vantagem sobre os outros programas similares publicados na literatura [1.4, 1.5] para simulação de diagramas Renninger, que consideram os casos de mais alta ordem, em que três ou mais feixes estão interagindo simultaneamente ($n \geq 3$), como a soma dos $n-2$ pares de casos de três-feixes simultâneos. Os exemplos de simulação de diagramas Renninger utilizando os programas acima mencionados [1.4, 1.5] permitem apenas uma comparação visual com os correspondentes diagramas Renninger experimentais, pois não são apresentados os valores obtidos para o fator de confiança (reliability), normalmente utilizado para demonstrar o grau de concordância entre os diagramas [1.1]. Também deve-se notar, que apenas são simulados diagramas em que a reflexão primária é proibida pelo grupo espacial do cristal, ou muito fraca.

O programa MULTI permite obter diagramas Renninger (Umweg ou Aufhellung) com o feixe primário refletido (Bragg) ou transmitido (Laue) e também para o feixe incidente, sendo o primário Bragg ou Laue.

Em 1989 [1.6] Salles da Costa fez a primeira implementação do programa MULTI de forma a permitir a simulação de diagramas Renninger utilizando raios-X. O programa na nova versão foi denominada MULTX, e aplicado preliminarmente na simulação de diagramas Renninger de camadas epitaxiais semicondutoras [1.7]. Na implementação, alguns parâmetros tiveram que ser modificados, como o fator de estrutura e o caminho médio dos feixes difratados dentro cristal para considerar as pequenas espessuras das camadas além do parâmetro introduzido pela característica da radiação eletromagnética - fator de polarização.

Os primeiros testes produziram resultados satisfatórios o que justificou o nosso interesse em continuar o desenvolvimento do programa, visando aplicações futuras. Numa segunda versão, a implementação de uma expressão para o cálculo do caminho médio, possibilitou a simulação de diagramas Renninger, embora preliminarmente, de camadas epitaxiais binárias e ternárias de pequenas espessuras [1.8].

O principal objetivo deste trabalho é estender a implementação do programa MULTX, de forma a permitir a simulação de diagramas Renninger usando, além da radiação de freamento de elétrons, a radiação síncrotron. Isto possibilitará contribuições ao estudo de estruturas heteroepitaxiais semicondutoras, devido as características especiais e únicas evidenciadas com estes diagramas, como a informação tridimensional da rede cristalina analisada pelos espalhamento simultâneo de planos com diferentes orientações dentro da amostra, e a sensibilidade da simetria do diagrama a pequenas distorções na rede. Entretanto, como este estudo vai exigir em várias etapas uma análise fina e detalhada dos diagramas, incluindo principalmente, a correta posição angular e as intensidades dos picos, diagramas

Renninger de boa resolução devem ser analisados.

Pretende-se portanto, desenvolver montagens experimentais automatizadas com os requisitos necessários em resolução para a caracterização das amostras a serem analisadas, visando a obtenção de diagramas Renninger de alta resolução. Estes diagramas, serão obtidos tanto com radiação de freamento de elétrons, que utilizaremos no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX)/IFGW/UNICAMP, quanto com a radiação síncrotron, que utilizaremos no Laboratório de Radiação Síncrotron de Daresbury, Inglaterra.

Para atingir o objetivo principal deste trabalho, algumas etapas intermediárias devem ser cumpridas, pois serão de fundamental importância no estudo das heteroestruturas, a saber: i) a implementação do programa MULTX, com o estudo do caminho médio dos feixes difratados dentro da amostra, e da polarização, principalmente considerando as características da radiação síncrotron; ii) o estudo de possíveis assimetrias nas intensidades dos diagramas Renninger para determinadas direções cristalográficas, possibilitando assim uma indexação do diagrama sem ambigüidades; iii) a otimização do programa MULTX com a introdução de várias opções facilmente acessíveis ao operador, para a escolha das condições de trabalho (comprimento de onda, intervalo e passo angular, polarização, etc.), assim como das condições das camadas epitaxiais (parâmetros de rede, estequiometria, espessura, etc.); iv) o estudo da influência da composição das camadas epitaxiais nas intensidades dos diagramas Renninger; v) o estudo das características das heteroestruturas através dos diagramas Renninger com radiação síncrotron, para o material maciço, o substrato e a camada.

BIBLIOGRAFIA - CAPÍTULO I

- 1.1 V.L. Mazzocchi, Tese de Mestrado, IPEN-CNEN/SP, 1984
- 1.2 R.M. Moon & C.G. Shull, *Acta Cryst.*, **17**, 805 (1964)
- 1.3 C.B.R. Parente & S. Caticha-Ellis, *Jap. J. Appl. Phys.*, **13**, 1501 (1974)
- 1.4 Y. Soejima, A. Okazaki and T. Matsumoto, *Acta Cryst.*, **A41**, 128 (1985)
- 1.5 E. Rossmanith, *Acta Cryst.*, **A42**, 344 (1986)
- 1.6 C.A.B. Salles da Costa, "*Simulação de difração múltipla de raios-X e aplicações*", Tese de Mestrado, IFGW, UNICAMP 1989
- 1.7 C.A.B. Salles da Costa, L.P. Cardoso, V.L. Mazzocchi and C.B.R. Parente, *Defect Control in Semiconductors*, K. Sumino (ed.), North Holland, pp. 1535-1539 (1990), Vol II, Amsterdam, Elsevier
- 1.8 C.A.B. Salles da Costa, L.P. Cardoso, V.L. Mazzocchi & C.B.R. Parente, *J. Appl. Cryst.*, **25**, 366 (1992)

II. DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

O fenômeno de difração múltipla é caracterizado pela existência simultânea de mais de um feixe difratado pelo cristal, para um único feixe incidente. Para se produzir sistematicamente este fenômeno, alinha-se uma família de planos cristalográficos escolhida previamente (primários), geralmente paralelos à superfície da amostra, de forma a se obter o feixe primário em condição permanente de difração. Quando a amostra sofre rotação χ em torno da normal aos planos primários, isto faz com que, outros planos (secundários), inclinados com relação à superfície da amostra, entrem em condição de difração, simultaneamente com os primários. Haverá então no interior do cristal, durante a rotação, a interação entre os diversos feixes secundários e o primário, com a consequente troca de energia entre eles. Esta geometria, para experiências de difração múltipla, é conhecida como Geometria Renninger [2.1]. A figura II.1, ilustra um caso de difração múltipla de 3-feixes difratando simultaneamente no espaço recíproco, com sua representação na Esfera de Ewald. Os vetores \mathbf{K}_0 , \mathbf{G}_1 e \mathbf{G}_2 representam a direção do feixe incidente, e as normais aos planos primários e secundários, respectivamente. O ponto O é a origem da rede recíproca representada pelo índice de Miller (000) e está constantemente tocando a esfera de Ewald. O vetor de onda \mathbf{K}_0 que passa pelo centro C até a origem O é o vetor de onda do feixe incidente. O raio da esfera tem distância $1/\lambda$ onde λ é o comprimento de onda da radiação. Através da rotação χ , quando a extremidade de cada vetor secundário em condição de difração toca a esfera de Ewald, produz um feixe secundário difratado, pois o vetor \mathbf{G}_{nc} normal aos planos de acoplamento, que é responsável pela troca de energia entre os feixes primários e secundários, também é um vetor da rede recíproca, com origem e extremidade tocando a esfera de Ewald. Portanto, as posições de entrada (P_e) e saída (P_s) para cada \mathbf{G}_2 ,

representam o espalhamento pela mesma família de planos secundários. Assim, a lei de Bragg se aplica para todos os vetores da rede recíproca e obedece a seguinte expressão

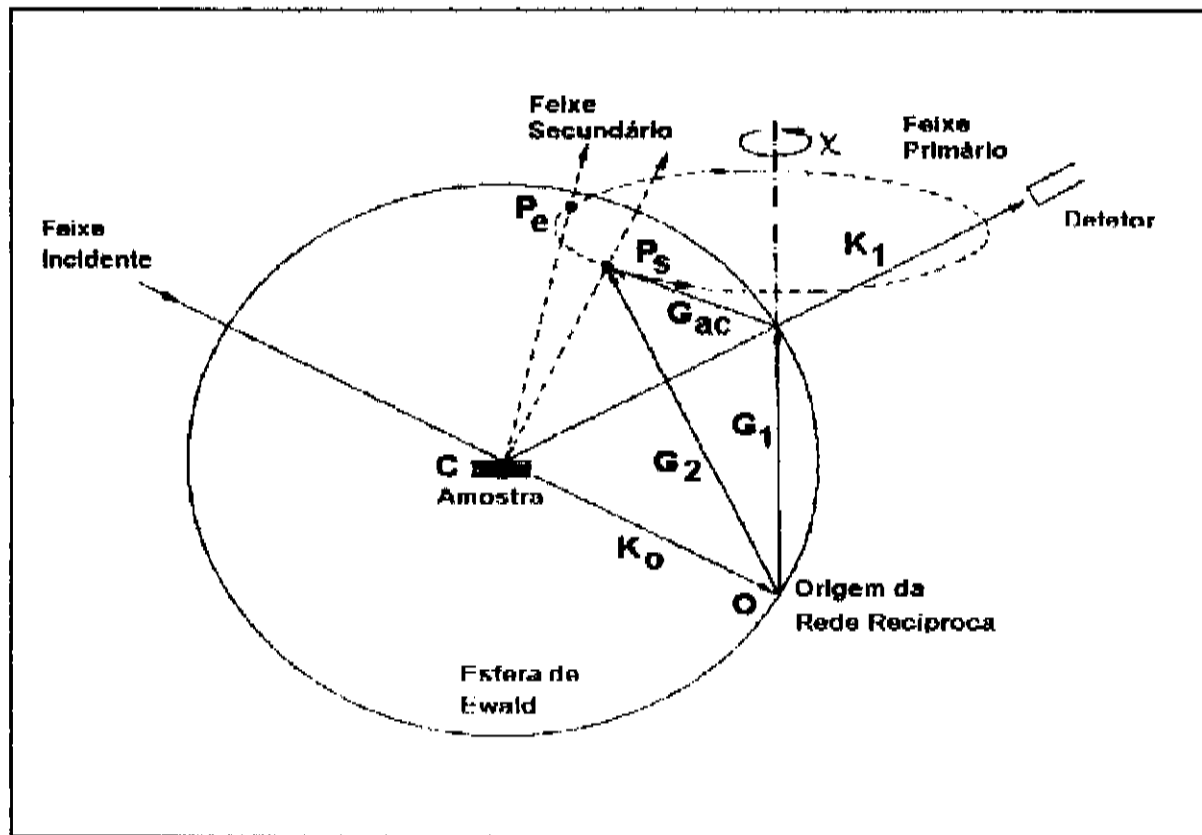


Figura II.1 Geometria de difração múltipla de raios-X para o caso de três-feixes. P_e e P_s são os pontos de entrada e saída dos nós recíprocos da esfera de Ewald.

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{G}_1 &= -\frac{|\mathbf{G}_1|^2}{2} \\ \mathbf{K}_1 \cdot (\mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1) &= -\frac{|\mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1|^2}{2} \end{aligned} \quad (2.1)$$

onde \mathbf{K}_1 é o vetor de onda da reflexão primária e $\mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1$ é o vetor \mathbf{G}_{ac} de acoplamento representado pelo índice de Miller ($h_2 - h_1, k_2 - k_1, \ell_2 - \ell_1$). O resultado experimental aparece na varredura Renninger ou diagrama Renninger como denominaremos neste trabalho, que apresenta a intensidade do feixe primário como linha de base (background) em função do ângulo de rotação. As oscilações positivas (Umweganregung) [2.1] e negativos (Aufhellung) [2.2] nesta varredura, correspondem ao saldo na transferência de energia dos feixes secundários para o primário ou do primário para os secundários, respectivamente. Esta transferência acontece através dos planos de acoplamento, representados por \mathbf{G}_{ac} , cuja relação com os vetores recíprocos primários e secundários é expressa por $\mathbf{G}_2 = \mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_{ac}$.

Como foi visto anteriormente, durante a rotação do cristal no eixo χ , cada ponto secundário da rede recíproca toca a superfície da esfera de Ewald nas posições P_c e P_s , correspondendo a sua entrada e saída, respectivamente. Estes pontos são representados na figura II.1. A figura II.2a e II.2b mostram a geometria da difração múltipla no espaço recíproco e a projeção no plano perpendicular ao vetor recíproco primário \mathbf{G} .

Os vetores \mathbf{G} e \mathbf{P} são vetores da rede recíproca para a reflexão primária e secundária, respectivamente. O vetor \mathbf{P}_n é a componente do vetor \mathbf{P} perpendicular ao vetor \mathbf{G} , e \mathbf{V} é um vetor contido no plano de incidência primário. Eles são dados por

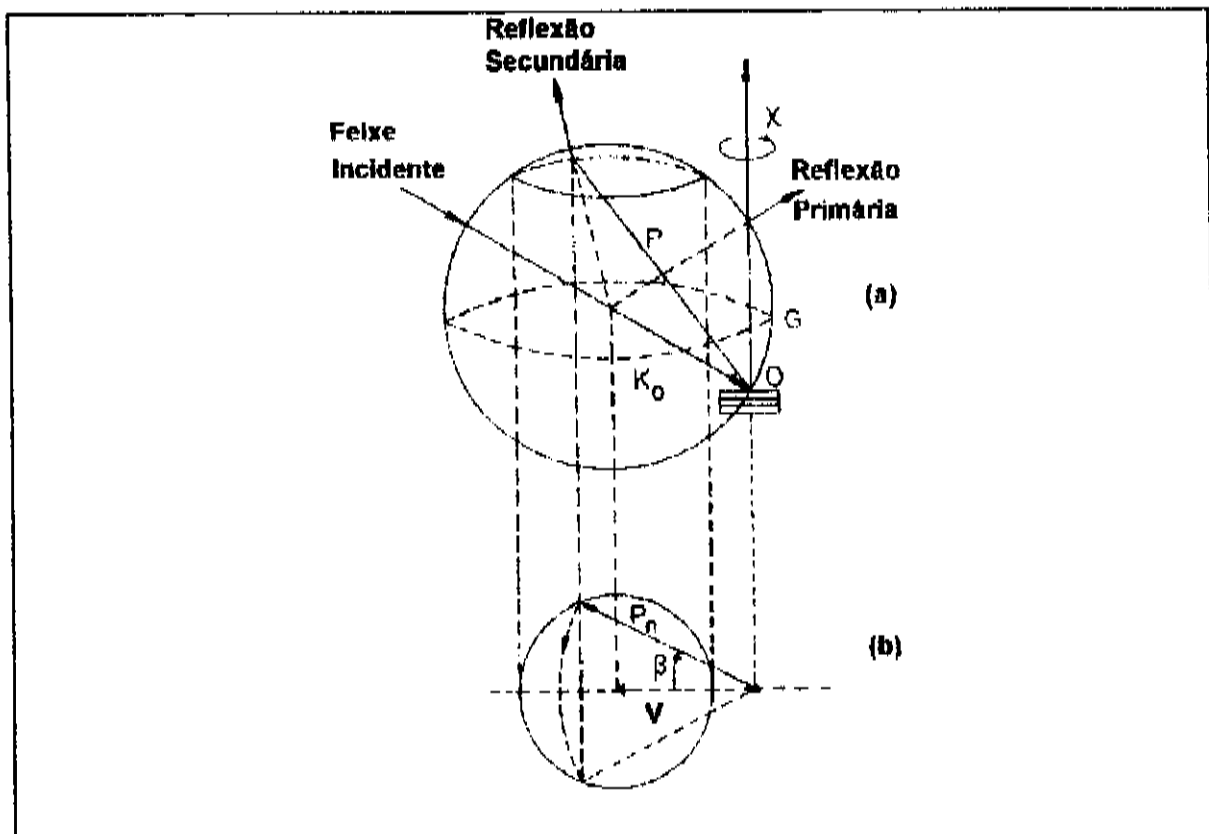


Figura II.2 (a) Geometria de difração múltipla no espaço recíproco e (b) vista de cima do caso representado em (a). O vetor V é o vetor de referência no plano de incidência primário e perpendicular a G .

$$P_n = \frac{(P \cdot G)G}{|G|^2} \quad (2.2)$$

$$e \quad V = \frac{k_0 + G/2}{|k_0 + G/2|^2}$$

β é o ângulo formado entre o vetor V e o vetor P_n , e dado por

$$\beta = \cos^{-1}(P_n \cdot V) \quad (2.3)$$

O ângulo azimutal χ , que o cristal precisa ser girado para se encontrar nas posições de entrada e saída são dados por

$$\chi_r = \chi_0 - \beta \quad , \quad \chi_s = \chi_0 + \beta \quad (2.4)$$

onde χ_0 é a posição inicial do nó secundário da rede recíproca com respeito ao plano de incidência da reflexão primária G .

Para um cristal cúbico onde a reflexão primária é representada pelo índice de Miller 00L e uma secundária hkl, a expressão para $\cos\beta$ é dada por [2.3]

$$\cos\beta = \frac{1}{2} \frac{(h^2 + k^2 + \ell^2 - \ell L)}{\left(\frac{a^2}{\lambda^2} - \frac{L^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} (h^2 + k^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.5)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e a é o parâmetro de rede do cristal. 2β é o ângulo entre a entrada e saída do nó secundário da rede recíproca na esfera de Ewald.

O vetor secundário da rede recíproca projetado no vetor primário estabelece uma condição muito importante em difração múltipla. Podemos com essa condição classificar as reflexões secundárias em três distintas classes de reflexões. Essas condições são dadas por onde G_i é qualquer reflexão secundária e G_1 é uma reflexão simétrica Bragg primária. A

$$\begin{aligned}
 \mathbf{G}_i \cdot \mathbf{G}_1 &> \frac{|\mathbf{G}_1|^2}{2} \\
 \mathbf{G}_i \cdot \mathbf{G}_1 &< \frac{|\mathbf{G}_1|^2}{2} \\
 \mathbf{G}_i \cdot \mathbf{G}_1 &= \frac{|\mathbf{G}_1|^2}{2}
 \end{aligned}
 \tag{2.6}$$

primeira condição é satisfeita quando a reflexão secundária \mathbf{G}_i é considerado um caso Bragg (reflexão), a segunda, por sua vez, corresponde a um caso Laue (transmissão) e a terceira é chamada de Bragg de superfície, onde o feixe secundário viaja ao longo da superfície do cristal. Esta última classe de reflexão secundária é difratada paralelamente aos planos primários, ou seja, à superfície da amostra. A propagação e observação direta das reflexões secundárias de superfície foi estudada por Sanjurjo [2.4] utilizando a teoria dinâmica de raios-X.

BIBLIOGRAFIA - CAPÍTULO II

2.1 M. Renninger, Z. Phys., **106**, 141 (1937)

2.2 E. Wagner, Phys. Z., **21**, 94-98 (1923)

2.3 H.Cole, F.W. Chambers and H.M. Dunn, Acta Cryst., **15**, 138 (1962)

2.4 N.L. Sanjurjo, "*Observação direta e estudo de difração Bragg paralela à superfície de monocristais*", Tese de Doutorado, IFGW, UNICAMP, 1991

III. INTENSIDADE NA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA COM TRATAMENTO CINEMÁTICO

Moon e Shull [3.1] apresentaram em 1964 uma teoria que permite o cálculo aproximado das intensidades multiplamente difratadas para o caso da difração de nêutrons, com a condição de que o cristal tenha baixa extinção secundária e baixa absorção, resumidos da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \bar{Q}_i \ell_i < 1 \quad e \\ \mu \ell_i < 1 \end{aligned} \quad (3.1)$$

onde μ é o coeficiente de absorção, ℓ_i é o caminho percorrido pelo feixe difratado i no interior de uma placa cristalina de espessura T , e sendo definido como:

$$\ell_i = \frac{T}{\gamma_i} \quad (3.2)$$

onde γ_i é o cosseno diretor do feixe i . Seu tratamento se baseou unicamente em cristais do tipo mosaico. A transferência de potência de um feixe i para um feixe j quaisquer, pode ser descrita em termos da refletividade linear, dada por:

$$\bar{Q}_j = Q_{ij} W(\Delta\theta_{ij}) \quad (3.3)$$

onde Q_{ij} é a refletividade integrada de um único bloco mosaico, que para os raios-X é dada por

$$Q_{ij} = \frac{\lambda^3}{\text{sen } 2\theta_{ij}} p_{ij} |F_{ij}|^2 \quad (3.4)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, p_{ij} é o fator de polarização, F_{ij} é o fator de

estrutura da reflexão de acoplamento j - i e θ_{ij} é o ângulo de espalhamento para esta reflexão. Considera-se a função distribuição mosaico $W(\Delta\theta_{ij})$ como sendo dada por uma gaussiana isotrópica

$$W(\Delta\theta_{ij}) = \frac{1}{\eta\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta\theta_{ij}^2}{2\eta^2}\right) \quad (3.5)$$

onde $\Delta\theta_{ij}$ é o desvio angular em relação ao ângulo de Bragg exato para 2-feixes difratados i e j com relação a orientação média dos cristalitos e pode ser mostrado que

$$\Delta\theta_{ij} = \theta_B - \theta = \frac{(\text{sen}\psi \text{cos}\chi \text{cos}\xi)}{\text{sen}2\theta_{ij}} \Delta\epsilon = K_{ij}^\epsilon \Delta\epsilon \quad (3.6)$$

onde $\Delta\epsilon$ é o desvio angular devido à rotação ao redor de um eixo ϵ arbitrário e K_{ij}^ϵ é o fator geométrico.

Reescrevendo a equação (3.4), temos que

$$Q_{ij} = \frac{\lambda^3}{\text{sen} 2\theta_{ij}} p_{ij} |F_{ij}|^2 (K_{ij}^\epsilon)^{-1} \quad (3.7)$$

Assim a função distribuição mosaico $W(\Delta\theta_{ij})$ como uma gaussiana isotrópica pode ser escrita com o termo de rotação

$$W(\Delta\theta_{ij}) = W(K_{ij}^\epsilon \Delta\epsilon) = \frac{K_{ij}^\epsilon}{\eta\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(K_{ij}^\epsilon \Delta\epsilon)^2}{2\eta^2}\right) \quad (3.8)$$

O termo que envolve os ângulos ψ , ξ e χ entre parênteses foram definidos por Zachariasen [3.2] e o seu recíproco é o fator de Lorentz, ou seja:

$$L_f = \frac{1}{\text{sen}\psi \text{cos}\chi \text{cos}\xi} \quad (3.9)$$

Esta equação é interpretada como sendo o tempo que o ponto recíproco secundário passa

através da superfície da esfera de Ewald, ou seja, em condição de difração.

O espalhamento de raios-X de um determinado cristal é governado pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, expressa por uma soma de Fourier sobre a rede recíproca, tal que:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} e^{-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.10)$$

onde V é o volume da cela unitária e \mathbf{H} é o vetor da rede recíproca. Se \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são vetores unitários definidos na célula unitária no espaço recíproco, então

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3 \quad (3.11)$$

onde h , k , l são os índices de Miller do vetor \mathbf{H} da rede recíproca. Supondo que os átomos se comportam como esferas rígidas com respeito a densidade de carga sem ter vibrações térmicas, $F_{\mathbf{H}}$ pode ser escrita como

$$F_{\mathbf{H}} = -\left(\frac{e^2}{mc^2}\right) \frac{1}{V} \sum_j^n f_j e^{-\frac{\sin\theta}{\lambda}} e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3.12)$$

onde a soma em j é sobre todos os átomos na célula unitária distantes de \mathbf{r}_j e $f_j e^{-\frac{\sin\theta}{\lambda}}$ é o fator de espalhamento atômico do j -ésimo átomo corrigido pelo fator de Debye-Waller ou fator de temperatura, $e^2/(mc^2)$ é o raio clássico do elétron que é equivalente a $2,818 \times 10^{-13}$ cm. Deve-se considerar também, que os fatores atômicos de espalhamento incluem as correções devidas à dispersão anômala, passando a ter a forma

$$f_j = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (3.13)$$

f_0 é o valor para frequência muito maior do que as de ressonância do próprio átomo, $\Delta f'$ é a correção devido à ressonância e $\Delta f''$ é devido à absorção.

Em 1969, Caticha-Ellis[3.3] representou o sistema de equações diferenciais acopladas obtido por Moon e Shull, numa forma mais útil, que envolve a variação da potência de um

feixe i , ao atravessar uma camada dx , a uma profundidade x de uma placa monocristalina.

Essa equação é dada por

$$\pm \frac{dP_i}{dx} = -\frac{P_i}{\gamma_i} \mu + \sum_j \bar{Q}_{ij} \left(\frac{P_j}{\gamma_j} - \frac{P_i}{\gamma_i} \right) \quad (3.14)$$

P_i é a potência do feixe i e γ_i e γ_j são os cossenos diretores do feixe i e j relativos a normal à superfície da placa monocristalina. \bar{Q}_{ij} é a refletividade efetiva do plano $(i-j)$, μ é o coeficiente de absorção e x é a coordenada tomada ao longo da normal à placa que representa a profundidade de penetração do feixe à partir da superfície da amostra.

Se as condições dadas por Moon e Shull não forem totalmente satisfeitas, é necessário que se tome muitos termos na expansão em série de Taylor em torno de $x=0$ que constitui a solução alternativa proposta por eles, para que se obtenha a sua convergência. Este procedimento torna a resolução das equações diferenciais muito laboriosa, se uma expressão de recorrência para o termo geral da série não for utilizada.

Parente e Caticha [3.4] procurando a expressão para o termo geral da série reescreveram as equações (3.14) na seguinte forma:

$$P_i^{(n)}(x) = S_i \sum_{j \neq i} \frac{P_j}{\gamma_j} \bar{Q}_{ji} - S_i P_i(x) \frac{A_i}{\gamma_i} \quad (3.15)$$

onde

$$A_i = \mu + \sum_{j \neq i} \bar{Q}_{ij}$$

$$S_i = \begin{cases} +1 & \text{para feixes transmitidos} \\ -1 & \text{para feixes refletidos} \end{cases}$$

sendo

$$P_i^{(1)}(x) = \frac{dP_i}{dx} \quad (3.16)$$

Assim, foi determinada a solução da equação diferencial (3.14) para a potência $P_i(x)$, expandindo-a em série de Taylor

$$P_i(x) = P_i(0) + xP_i^{(1)}(0) + \frac{x^2}{2!}P_i^{(2)}(0) + \dots + \frac{x^m}{m!}P_i^{(m)}(0) \quad (3.17)$$

Como se observa, o termo $P_i^{(m)}(0)$ é a derivada m -ésima calculada no ponto $x=0$. O produto de x^m pela derivada calculada no ponto $x=0$ pode ser escrito na forma

$$\frac{1}{m!}x^m P_i^{(m)}(0) = \frac{1}{m!} \sum_k P_k(0) Y_{ki}^{(m)} \quad (3.18)$$

onde $Y_{ki}^{(m)}$ são obtidos pela fórmula de recorrência que relaciona o m -ésimo termo com o anterior escrito como:

$$Y_{ki}^{(m)} = \sum_s X_{ks} Y_{si}^{(m-1)} \quad (3.19)$$

Os coeficientes X_{ks} são dados por

$$\begin{aligned} X_{ks} &= S_s \bar{Q}_{ks} \frac{x}{\gamma_k} & k \neq s \\ X_{ss} &= -S_s A_s \frac{x}{\gamma_s} & k = s \end{aligned} \quad (3.20)$$

onde $x/\gamma_k = \ell_k$ e $x/\gamma_s = \ell_s$ são os caminhos médios do feixe para as reflexões k e s respectivamente, e x é a profundidade que o feixe atinge à partir da superfície do cristal como já foi dito.

A expressão (3.19) para o m -ésimo termo da expansão da série de Taylor, permite o cálculo dos outros termos da série que estão conectados com os coeficientes X_{ks} e X_{ss} definidos em (3.20). Esta expressão é parte fundamental do programa MULTI desenvolvido por Parente,

Mazzocchi e Pimentel [3.5] para nêutrons e que foi implementado pela primeira vez para o caso de raios-X (MULTX) por Salles da Costa e outros [3.6, 3.7].

BIBLIOGRAFIA - CAPÍTULO III

- 3.1 R.M. Moon & C.G. Shull, *Acta Cryst.*, **17**, 805 (1964)
- 3.2 W.H. Zachariasen: *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals* (Wiley, New York 1945)
- 3.3 S. Caticha-Ellis, *Acta Cryst.*, **A25**, 666 (1969)
- 3.4 C.B.R. Parente & S. Caticha-Ellis, *Jap. J. Appl. Phys.*, **13**, 1501 (1974)
- 3.5 Parente, C.B.R., Mazzocchi, V.L., Pimentel, F.J.L., Aceito para publicação no *J. Appl. Cryst.* (1993)
- 3.6 C.A.B. Salles da Costa, L.P. Cardoso, V.L. Mazzocchi and C.B.R. Parente, *Defect Control in Semiconductors*, K. Sumino (ed.), North Holland, Amsterdam, Elsevier, Vol II, pp. 1535-1539 (1990),
- 3.7 C.A.B. Salles da Costa, L.P. Cardoso, V.L. Mazzocchi & C.B.R. Parente, *J. Appl. Cryst.*, **25**, 366 (1992)

IV. TRATAMENTO MATRICIAL DA POLARIZAÇÃO NA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA E APLICAÇÃO À RADIAÇÃO SÍNCROTRON

Em 1955, Azaroff [4.1] apresentou o fator de correção da polarização para o caso de uma difração simples num cristal, precedido por um cristal monocromador. O fator de polarização para o caso de um feixe de raios-X duplamente difratado por um cristal foi obtido em 1965 por Zachariasen [4.2]. Com um procedimento similar ao empregado por Azaroff, Caticha-Ellis [4.3] em 1969, obteve a expressão geral para este fator numa situação em que o feixe de raios-X é duplamente difratado no cristal, que é precedido por um monocromador. Esta expressão inclui os obtidos nos estudos realizados anteriormente.

Unangst e Melle [4.4] em 1975, desenvolveram um tratamento matricial para o fator de polarização no caso de um feixe que sofre n reflexões sucessivas dentro de um cristal, precedido ou não por um monocromador. Os resultados apresentados por estes autores, como veremos adiante, recaem nos casos apresentados por Zachariasen e por Caticha-Ellis quando se trata de um feixe duplamente difratado.

O campo elétrico E de um feixe não polarizado pode ser escrito como a soma de duas componentes perpendiculares entre si e à direção do feixe incidente. Se o feixe incidente 0 é refletido pelo plano i , com ângulo de espalhamento $2\theta_i$, podemos escrever as novas componentes do campo elétrico E'_x e E'_y da reflexão i na forma

$$\begin{pmatrix} E'_\sigma \\ E'_\pi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_\sigma \\ E_\pi \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

onde

$$\cos 2\theta_i = \frac{\mathbf{k}_o \cdot \mathbf{k}_i}{|\mathbf{k}_o| |\mathbf{k}_i|} \quad (4.2)$$

e a matriz 2x2 é a matriz polarização para a reflexão i.

Para cada reflexão sucessiva pelos planos i, k e o de acoplamento j, como se mostra na figura IV.1, sem levarmos em consideração o monocromador M, devemos introduzir uma correção para a polarização por meio da matriz transformação dada por

$$T_{oij} = \begin{pmatrix} \cos \Psi & \sin \Psi \\ -\sin \Psi & \cos \Psi \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

onde

$$\cos \Psi = \frac{(\mathbf{k}_o \times \mathbf{k}_i) \cdot (\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_j)}{|\mathbf{k}_o \times \mathbf{k}_i| |\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_j|} \quad (4.4)$$

O ângulo ψ , é o ângulo entre as normais, ao plano i, que contém os vetores de onda \mathbf{k}_o e \mathbf{k}_i (chamados de plano de incidência) e ao plano j, que contém os vetores de onda \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_j . Ele dá a rotação que o sistema de coordenadas das componentes σ e π do campo elétrico do feixe 0 deverá sofrer, para definir o novo sistema de coordenadas para a reflexão j.

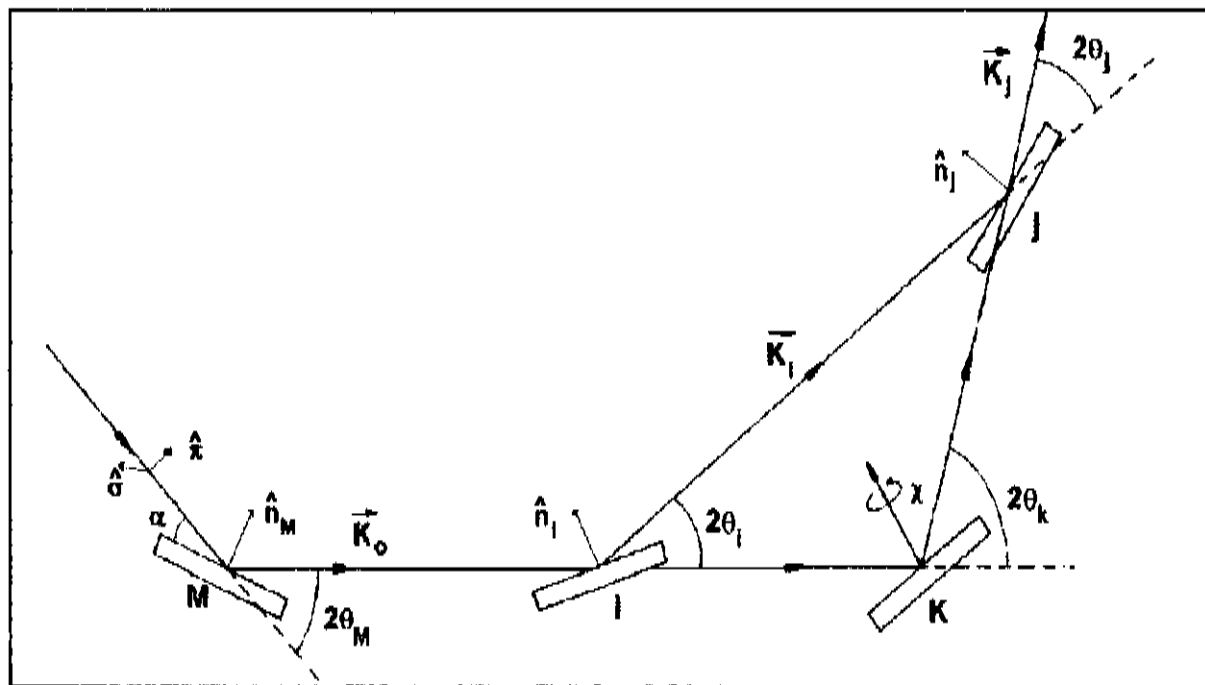


Figura IV.1 Representação de uma dupla reflexão nos planos i e j no interior de uma amostra, precedida da reflexão em um cristal monocromador (M), os ângulos envolvidos são: $\hat{n}_M \cdot \hat{n}_i = \cos\varphi$ e $\hat{n}_i \cdot \hat{n}_j = \cos\Psi$. O índice K refere-se aos planos primários.

Assim, a polarização é dada por

$$P_{oij} = C_{oi} T_{oij} C_{ij} \quad (4.5)$$

com

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta_j \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

$$\cos 2\theta_j = \frac{\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}_j}{|\mathbf{k}_i| |\mathbf{k}_j|} .$$

A correção da polarização para um caso de 3-feixes: 0, i e j após a multiplicação das três matrizes acima, é igual à metade da soma dos quadrados dos elementos da matriz resultante. Assim temos

$$p_{oij} = \frac{1}{2} [\cos^2 \Psi + \sin^2 \Psi \cos^2 2\theta_j + \cos^2 2\theta_i (\sin^2 \Psi + \cos^2 \Psi \cos^2 2\theta_j)] \quad (4.7)$$

Este é o mesmo fator de polarização obtido por Zachariasen e Azaroff para a difração múltipla envolvendo dois planos i e j.

Para o caso de duas reflexões dentro da amostra, precedidas pela reflexão em um cristal monocromador M, com um ângulo de incidência α , mostrado na figura IV.1, e considerando o ângulo diédrico φ entre os planos de incidência do monocromador e da amostra, obtém-se o produto de matrizes,

$$P_{Moij} = C_M T_M C_{oi} T_{oij} C_{ij} \quad (4.8)$$

onde

$$C_M = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta_M \end{pmatrix}, \quad T_M = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \text{sen}\varphi \\ -\text{sen}\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

A correção para a polarização neste caso, é então dada por:

$$P_{MoU} = \frac{1}{2} \{ [1 - \text{sen}^2 2\theta_j \cos^2 \Psi] \cdot \cos^2 2\theta_i [1 - \text{sen}^2 2\theta_M \cos^2 \varphi] \\ + \text{sen}^2 2\theta_j \cos^2 \Psi + \cos^2 2\theta_j \} \cdot (\text{sen}^2 2\theta_M \cos^2 \varphi + \cos^2 2\theta_M) \\ - \frac{1}{2} \text{sen} 2\Psi \text{sen} 2\varphi \cos 2\theta_i \text{sen}^2 2\theta_j \text{sen}^2 2\theta_M \}. \quad (4.10)$$

A equação (4.10) foi obtida por Caticha-Ellis por deduções geométricas, a menos do último termo que podemos considerar de segunda ordem. Esse termo não é mencionado e nem foi obtido por Unangst e Melle na sua expressão utilizando também a forma matricial da polarização. No arranjo experimental utilizado neste trabalho, no entanto, ele não irá contribuir para a polarização pois o ângulo diédrico φ formado entre o plano de incidência do monocromador e da amostra é zero.

Utilizando a relação da álgebra vetorial

$$(A \times B) \cdot (C \times D) = (A \cdot C)(B \cdot D) - (A \cdot D)(B \cdot C) \quad (4.11)$$

obtemos a seguinte equação para o $\cos\Psi$

$$\cos\Psi = \frac{\cos 2\theta_{o_j} - \cos 2\theta_i \cos 2\theta_j}{\text{sen} 2\theta_i \text{sen} 2\theta_j} \quad (4.12)$$

onde θ_{o_j} é o ângulo entre o vetor de onda incidente e o difratado pelo plano de acoplamento na direção do vetor de onda do feixe primário. Pela figura IV.1, este ângulo corresponde a duas vezes o ângulo de Bragg da reflexão primária.

Escrevendo o campo elétrico incidente com uma parcela da radiação polarizada no plano de incidência, e a outra, polarizada perpendicular a este plano, ou seja,

$$\begin{pmatrix} E'_y \\ E'_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Gamma & 0 \\ 0 & (1-\Gamma)\cos 2\theta_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_y \\ E_x \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

obtem-se o fator de polarização,

$$\begin{aligned} P_{Mol} = & \{ [\Gamma^2 \cos^2 \varphi + (1-\Gamma)^2 \sin^2 \varphi \cos^2 2\theta_M] \\ & \times [\cos^2 2\theta_j + \sin^2 2\theta_j \cos^2 \Psi] \\ & + [\Gamma^2 \sin^2 \varphi + (1-\Gamma)^2 \cos^2 \varphi \cos^2 2\theta_M] \\ & \times [1 - \sin^2 2\theta_j \cos^2 \Psi] \cos^2 2\theta_j \\ & - \frac{1}{2} [\Gamma^2 - (1-\Gamma)^2 \cos^2 2\theta_M] \cdot \sin 2\varphi \sin 2\Psi \cos 2\theta_j \sin^2 2\theta_j \} , \end{aligned} \quad (4.14)$$

onde Γ indica que parcela do feixe incidente está polarizada na componente σ . No caso da radiação síncrotron [4.5], em que as energias têm que ser corrigidas relativisticamente, $v/c \sim 1$, os elétrons em movimento circular mostrado na figura IV.2, irradiam, formando um feixe que é bem colimado no plano da órbita dos elétrons. A radiação, portanto, é predominantemente polarizada, com o vetor campo elétrico paralelo ao vetor aceleração ou seja, o campo elétrico está no plano orbital. θ_j é o ângulo de abertura da radiação que depende inversamente da energia cinética do elétron E (no caso do síncrotron de Daresbury, este valor é de 2 GeV).

A geometria adaptada no Laboratório de Daresbury, que será discutida no capítulo VI, para as nossas experiências de difração múltipla, utiliza o feixe proveniente do anel de armazenagem, que neste caso, é polarizado no plano perpendicular ao plano de incidência primário, isto é, aquele que contém os feixes incidente e primário, além do vetor primário. Denomina-se esta polarização do campo elétrico como componente E_y . Sendo assim, devemos assumir $\Gamma=1$ na equação (4.14), então, o fator de polarização a ser usado no programa MULTX para o caso de radiação síncrotron é:

$$\begin{aligned}
P_{MoJ} = & \cos^2\varphi(\cos^22\theta_j + \sin^22\theta_j\cos^2\Psi) \\
& + \sin^2\varphi(1 - \sin^22\theta_j\cos^2\Psi)\cos^22\theta_i \\
& - \frac{1}{2}\sin2\varphi\sin2\Psi\cos2\theta_i\sin^22\theta_j.
\end{aligned}
\tag{4.15}$$

Para um feixe de raios-X gerado por uma fonte convencional antes do monocromador, devemos assumir $\Gamma = 1/2$, que corresponde a duas vezes ao fator de polarização obtido anteriormente na equação (4.10) para o feixe incidente não polarizado.

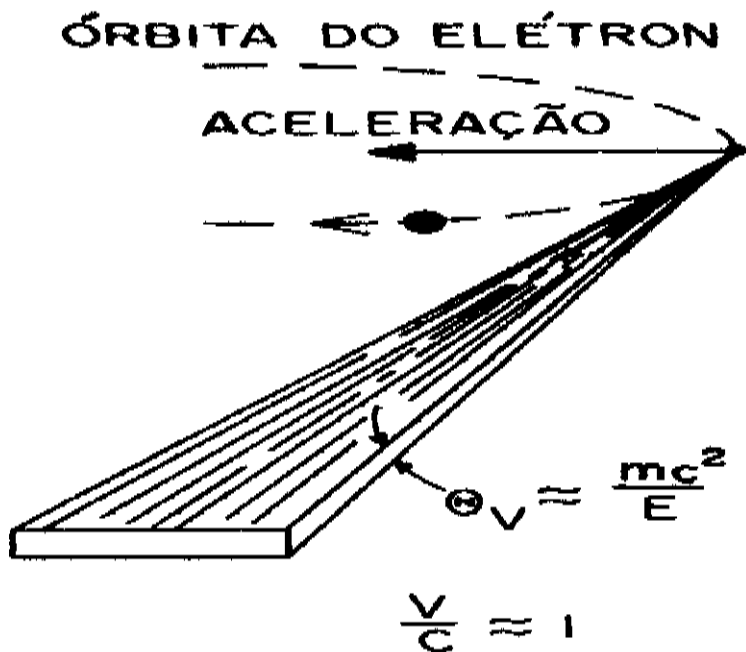


Figura IV.2 Esquema da órbita do elétron relativístico num anel de armazenamento e na saída do feixe (Winick[4.5]).

BIBLIOGRAFIA - CAPÍTULO IV

- 4.1 L. V. Azaroff, *Acta Cryst.*, **8**, 701 (1955)
- 4.2 W.H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **18**, 705 (1965)
- 4.3 S. Caticha-Ellis, *Acta Cryst.*, **A25**, 666 (1969)
- 4.4 D. Unangst & W. Melle, *Acta Cryst.*, **A31**, 234 (1975)
- 4.5 Winick, H. and Doniach, S.: *Synchrotron Radiation Research*, Plenum Press, N. York and London (1980)

V. CAMINHO MÉDIO DOS FEIXES DE RAIOS-X DIFRATADOS NA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

Como foi mencionado no capítulo III, as condições de convergência para a solução da potência aproximada em série de Taylor são: $Q_{ii}\ell_i \ll 1$ e $\mu\ell_i \ll 1$. Enquanto a primeira delas é razoavelmente satisfeita para o caso dos raios-X (valores da ordem de 0,01 a 0,1), a segunda é crítica, o que às vezes nos obriga a tomar vários termos na série. Deve-se notar que, como $\ell_i = T/\gamma_i$ para um feixe i difratado no interior de uma amostra na forma de placa, sendo γ_i o cosseno diretor do feixe considerado, o caminho médio diverge para os feixes de superfície ($\gamma_i \rightarrow 0$). Além disso, esses feixes são pouco sensíveis à variação de espessura da amostra, enquanto os transmitidos (Laue) e refletidos (Bragg) ao contrário, devem apresentar grande sensibilidade.

Sendo assim, a espessura da amostra terá grande influência na simulação de diagramas Renninger com o programa MULTX, pois esta característica da amostra aparece no caminho médio dos feixes difratados. A seguir, apresentamos a maneira como utilizaremos este parâmetro no programa.

Para a simulação de diagramas Renninger de camadas epitaxiais recentemente [5.1], foi desenvolvida uma nova expressão para o caminho ℓ nos casos de feixes secundários Laue, Bragg, e de superfície.

O caminho médio de um feixe difratado numa profundidade x abaixo da superfície de uma placa cristalina de espessura T , incluindo o percurso do feixe incidente, foi obtido por Caticha [5.2] como

$$\langle \frac{x}{\gamma} \rangle = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{T}{\gamma} \frac{e^{-\frac{\mu T}{\gamma}}}{[1 - e^{-\frac{\mu T}{\gamma}}]} \quad (5.1)$$

onde μ é o coeficiente de absorção linear. Além do mais temos que

$$\langle \frac{x}{\gamma} \rangle = \frac{\langle x \rangle}{\gamma_o} + \frac{\langle x \rangle}{\gamma_i} = \ell_o + \ell_i \quad (5.2)$$

onde ℓ_o e ℓ_i são os caminhos para o feixe incidente, e difratado e $1/\gamma = 1/\gamma_o + 1/\gamma_i$, sendo γ_o e γ_i os cossenos diretores para o feixe incidente e difratado com relação à normal à superfície da placa.

Considerando um cristal altamente absorvedor ($\mu T \gg 1$) tem-se de (5.1)

$$\langle \frac{x}{\gamma} \rangle = \frac{1}{\mu} \quad (5.3)$$

Portanto, pode-se obter para o feixe incidente

$$\ell_o = \frac{\langle x \rangle}{\gamma_o} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\gamma}{\gamma_o} \right) \quad (5.4)$$

e para o feixe difratado

$$\ell_i = \frac{\langle x \rangle}{\gamma_i} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\gamma}{\gamma_i} \right) \quad (5.5)$$

Se a reflexão primária é simétrica, $\gamma_o = \gamma_i$, $\gamma/\gamma_o = \gamma/\gamma_i = 1/2$ e então $\ell_o = \ell_i = 1/2\mu$, onde ℓ_i é o comprimento do caminho para o feixe primário.

Usando as condições acima para a reflexão simétrica e tomando $\ell_o = \ell_i = 1/2\mu$, a equação (5.2) pode ser escrita como

$$\ell_o = \frac{1}{2\mu} - 2 \frac{T}{\gamma_o} \frac{e^{-\frac{2\mu T}{\gamma_o}}}{[1 - e^{-\frac{2\mu T}{\gamma_o}}]} \quad (5.6)$$

O caminho médio do feixe difratado para uma reflexão secundária qualquer usando (5.2) e (5.6) torna-se então

$$\ell_i = \left\langle \frac{x}{\gamma} \right\rangle - \ell_o = \frac{1}{2\mu} - \frac{T}{\gamma} \frac{e^{-\frac{\mu T}{\gamma}}}{[1 - e^{-\frac{\mu T}{\gamma}}]} + 2 \frac{T}{\gamma_o} \frac{e^{-\frac{2\mu T}{\gamma_o}}}{[1 - e^{-\frac{2\mu T}{\gamma_o}}]} \quad (5.7)$$

Tomando como exemplo a reflexão primária 002 em uma estrutura Zinc blend, todas as reflexões com índices de Miller (h,k,l=1) correspondem a reflexões de superfície. De fato, podemos perceber que essas reflexões não devem ser muito sensíveis à redução da espessura, constituindo assim um caso especial de reflexões que deduziremos uma expressão para o caminho que o feixe percorre.

Para reflexões secundárias de superfície no caso de camadas muito finas ($\mu T \approx 10^{-1}$) de (5.3) e (5.2) podemos obter

$$\ell_s = \frac{1}{\mu} - \ell_o = \frac{1}{2\mu} + 2 \frac{T}{\gamma_o} \frac{e^{-\frac{2\mu T}{\gamma_o}}}{[1 - e^{-\frac{2\mu T}{\gamma_o}}]} \quad (5.8)$$

No caso limite de cristais finos ℓ_s é no mínimo uma ordem de grandeza maior que ℓ , enquanto que no caso limite de cristais espessos, (5.7) e (5.8) assumem o valor $1/2\mu$, que corresponde ao mesmo valor obtido para o cristal maciço.

As simulações com o programa MULTX usando radiação de freamento de elétrons foram realizadas com ℓ_i dada pela equação (5.7) para reflexões secundárias Bragg e Laue e tomando ℓ_s como $1/2\mu$ no caso de cristais espessos ($\mu T > 1$) [5.3]. Quando foram simulados

diagramas Renninger para cristais considerados finos ($\mu T < 1$) foram utilizadas as equações (5.7) para reflexão Bragg e Laue e (5.8) para as secundárias de superfície.

Com relação ao caminho médio dos feixes difratados sob condição de difração múltipla usando radiação síncrotron, deve-se levar em conta, além das altas intensidades, que a divergência angular do feixe incidente neste caso, é extremamente baixa (2 seg. arco), e portanto, o efeito da boa perfeição cristalina das amostras semicondutoras a serem analisadas, tomar-se-á maior ainda, conforme será mostrado a seguir.

Este efeito é claramente visível nos diagramas Renninger através das assimetrias nas bases dos picos. Neste caso, a teoria dinâmica do espalhamento de raios-X dá uma melhor explicação desse efeito. Vamos analisar um caso de 3-feixes que foi estudado por Chang [5.4], onde a reflexão primária é a 111, e a secundária $1\bar{1}\bar{1}$ para um cristal de germânio com radiação $\text{CuK}\alpha_1$. Nesta teoria, o coeficiente de absorção linear ao longo da reflexão primária, possui um valor diferente do valor utilizado no cálculo pela teoria cinemática, ou seja, o coeficiente de absorção médio. Pela teoria dinâmica, o coeficiente de absorção para cada modo de excitação varia com o ângulo de rotação χ na difração múltipla de raios-X. Num caso simples de 3-feixes com dois estados de polarização (σ e π) da onda, haverá 6 modos possíveis de excitação. A figura V.1 mostra o coeficiente de absorção para 3 pares de modos de propagação ao longo da reflexão primária 111 do Ge. Para cristais espessos com $\mu T \sim 10$, somente os modos de excitação 1 e 2, ou seja, os de mais baixa absorção, sobrevivem após o feixe penetrar no cristal. Pode-se ver na figura, que no ponto exato onde ocorre a difração múltipla de 3-feixes ($\Delta\chi=0^\circ$), os modos 1 e 2 têm o mais baixo valor para o coeficiente de absorção (17 e 28 cm^{-1} , respectivamente), muito abaixo do coeficiente médio sobre todos os modos que é de 352 cm^{-1} . No caso de feixes de superfície, em que 4 modos são permitidos, somente dois deles sobrevivem [5.5], devido à baixa penetração do feixe incidente na amostra.

A intensidade mostrada na figura V.2 segue a mesma assimetria acentuada apresentada para o coeficiente de absorção, e quando a espessura decresce para 0,0025 cm, a assimetria do perfil se torna menos acentuada, e portanto, menos visível. Para cristais finos com $\mu t < 1$, todos os modos podem sobreviver após atravessar o cristal. Esse comportamento se estende também para os casos de reflexões Laue e Bragg. Dessa maneira, a teoria cinemática, é a forma limite da teoria dinâmica para cristais finos [5.6]. Assim no MULTX, os caminhos médios dos feixes difratados Bragg e Laue e superfície, para cristais finos com radiação síncrotron, serão calculados também pelas equações (5.7) e (5.8). Com relação aos cristais espessos, ainda utilizando o exemplo analisado, essas equações tendem a $\ell = 1/2\mu$ pela teoria cinemática e tomando os valores dos coeficientes de absorção no ponto exato de difração múltipla ($\Delta\chi=0^\circ$, na figura V.1) para os modos 1 e 2, ℓ resultará 294 e 178 μm , respectivamente. Comparando-se estes valores com o valor de ℓ (14,2 μm) obtido utilizando-se o coeficiente de absorção médio para o Ge que vale 352 cm^{-1} , chega-se à conclusão de que os caminhos médios dos feixes difratados são da ordem de 20 vezes maiores no caso da teoria dinâmica. Então, este resultado indica, que devem ser utilizados no programa MULTX com radiação síncrotron (divergência extremamente baixa) e cristais espessos (de boa perfeição), valores de ℓ maiores que os utilizados para cristais finos.

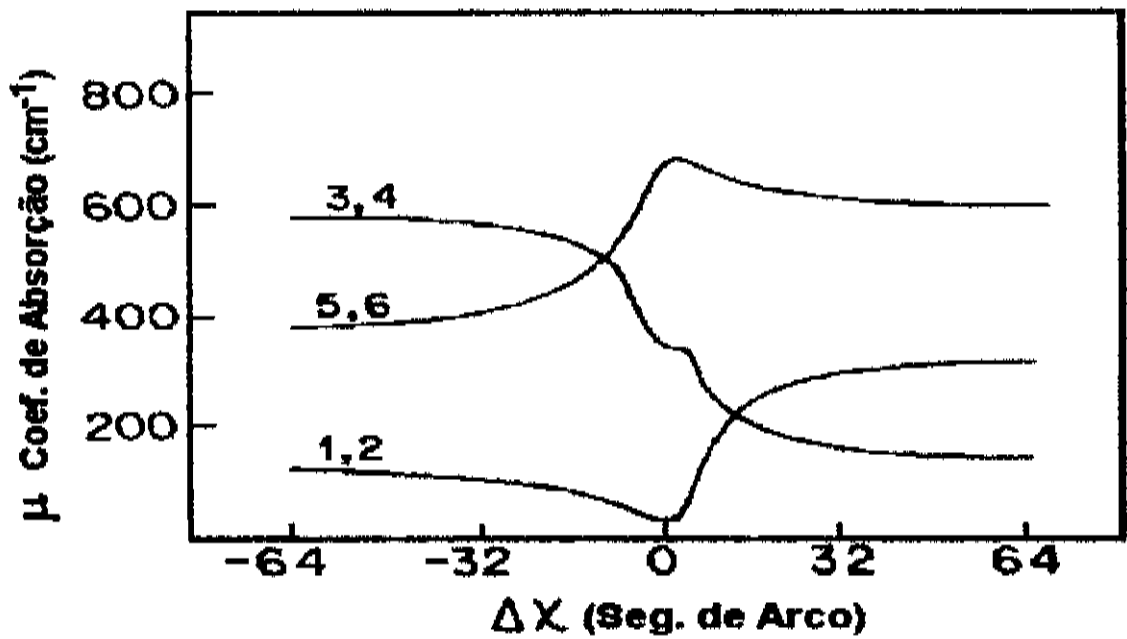


Figura V.1 Coeficientes de absorção linear ao longo da reflexão primária do Ge ($\text{CuK}\alpha$) para o caso de 3-feixes $000\ 111\ 111\bar{1}$ (Chang [5.3]).

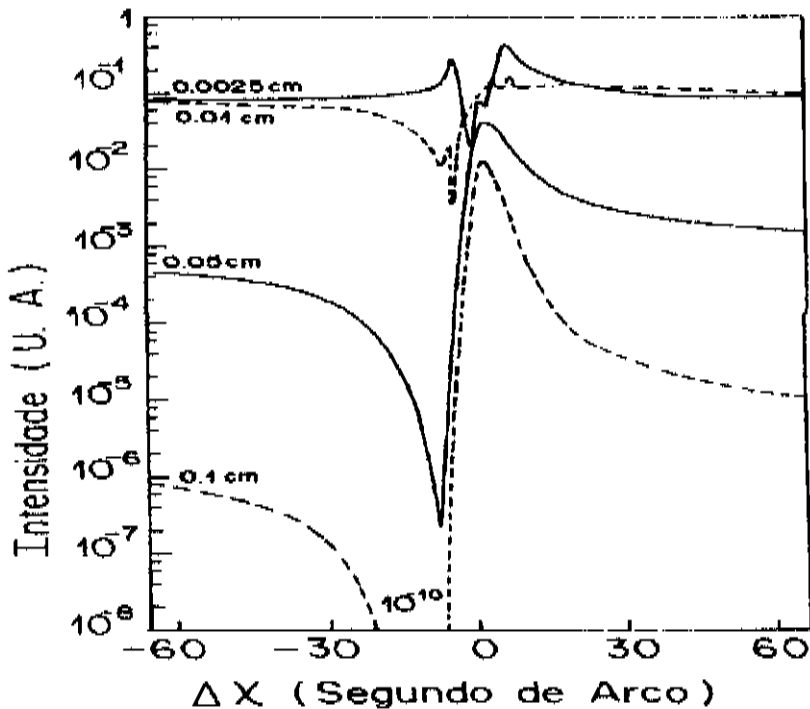


Figura V.2 Intensidade transmitida da reflexão 111 no mesmo caso analisado na figura V.1 (Chang [5.3]).

BIBLIOGRAFIA - CAPÍTULO V

- 5.1 C.A.B. Salles da Costa, L.P. Cardoso, V.L. Mazzocchi & C.B.R. Parente, *J. Appl. Cryst.*, **25**, 366 (1992)
- 5.2 S. Caticha-Ellis, *Acta Cryst.*, **A25**, 666 (1969)
- 5.3 N.L. Sanjurjo, "*Observação direta e estudo de difração Bragg paralela à superfície de monocristais*", Tese de Doutorado, IFGW, UNICAMP, 1991
- 5.4 S.L. Chang: *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, *Springer Ser. Solid-State Sci.*, **50**, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1984), pg. 193
- 5.5 C.Y. Jen & S.L. Chang, *Acta Cryst.*, **A48**, 655 (1992)
- 5.6 W.H. Zachariasen: *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals* (Wiley, New York 1945), pg. 131

VI. ARRANJO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, descreveremos as montagens experimentais e as amostras utilizadas neste trabalho. Algumas das montagens foram desenvolvidas para possibilitar a caracterização das amostras analisadas, e para permitir a realização de diagramas Renninger automatizados e com baixa divergência do feixe incidente. Outras, como a montagem usando radiação síncrotron, foram utilizadas por fornecer condições excelentes para a obtenção de diagramas com resolução não disponíveis, mesmo nos bons laboratórios em todo o mundo. E finalmente, uma montagem comercial para difração de raios-X de alta resolução foi utilizada, também na caracterização de algumas amostras. Apresentamos em primeiro lugar as montagens experimentais separando-as pela radiação utilizada.

VI.1 Radiação de freamento de elétrons

VI.1.1 Difratorômetro automatizado para monocristais

Nesta seção descrevemos uma montagem experimental automatizada[6.1] para experiências de difração múltipla de raios-X, que foi implementada no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX), IFGW, UNICAMP. Nesta montagem, a geometria fornece feixe incidente de baixa divergência, e todo o sistema é comandado por um microcomputador, para controle das experiências e conseqüente armazenamento de dados. Um esquema da montagem é mostrada na figura VI.1. Nela, o feixe de raios-X de um gerador Microflex (Rigaku) com ânodo de cobre e foco efetivo com dimensões reduzidas nos planos vertical e horizontal ($50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$) é colimado por um tubo longo, evacuado, em cuja extremidade encontra-se um suporte para a fenda de saída, que pode ser substituída, variando a divergência. A amostra é colocada numa cabeça goniométrica, que possibilita o seu ajuste preciso em duas direções

ortogonais entre si, compreendendo arcos de círculos e translações. A cabeça goniométrica é fixa em um goniostato de círculo completo mostrado na figura VI.2.

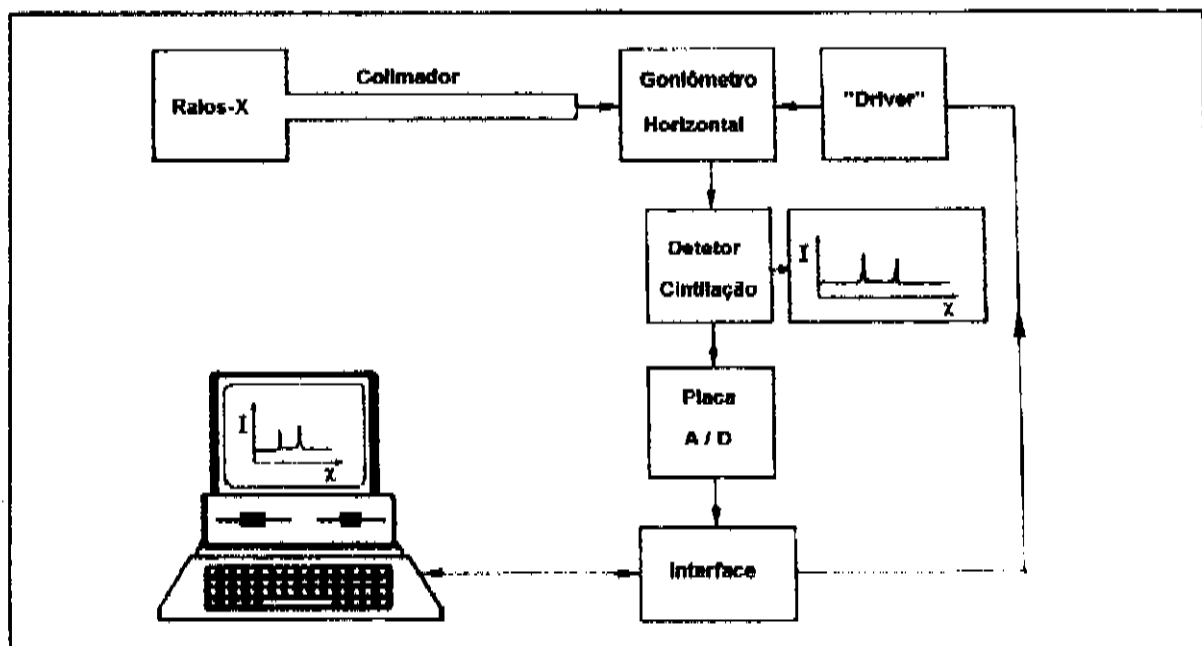


Figura VI.1 Esquema da montagem típica para difração múltipla de raios-X no LDRX/IFGW/UNICAMP controlada por microcomputador.

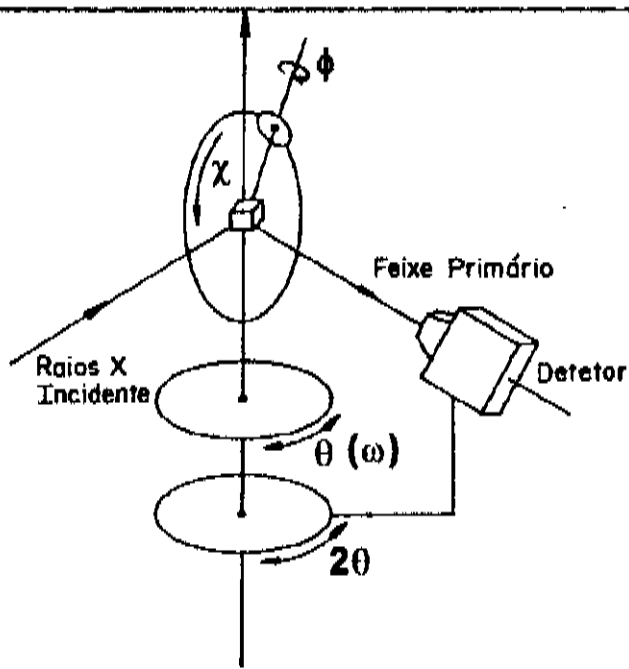


Figura VI.2 Goniostato de círculo completo com 4 eixos para alinhamento de monocristais.

A fim de permitir o alinhamento completo dos planos cristalográficos da amostra previamente escolhidos, este sistema é adaptado sobre um goniômetro horizontal, para os ajustes dos ângulos de incidência da amostra θ_B e posicionamento do detetor $2\theta_B$. A rotação da amostra em torno do eixo χ do goniostato é feita através de um motor de passo, comandado pelo microcomputador através da placa de controle (interface) e driver.

A intensidade do feixe difratado é coletada por um detetor de cintilação. Ela pode ser visualizada, tanto em um registrador X-Y (modo manual), quanto no monitor de vídeo do microcomputador (modo automatizado), depois do sinal ter passado por um conversor analógico-digital.

- Componentes mecânicos

O colimador do feixe incidente é constituído por um tubo de latão de 1,15 m, revestido com chapa de chumbo, em cujas extremidades foram colocadas folhas de mylar (6,3 μm de espessura) para permitir baixo vácuo no seu interior. Na saída do colimador, encontra-se o suporte para fendas circulares de diferentes diâmetros. Usando uma fenda de 0,3 mm a divergência obtida é de 63 segundos de arco, suficientemente pequena para discriminar o duplete $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ (151 segundos de arco) para uma reflexão 002 do GaAs usando radiação de Cu, embora nas experiências de difração múltipla a própria amostra já discrimina este duplete.

Utilizamos para a rotação da amostra em torno do eixo χ do goniostato, motores de passo com passo de $1,8^\circ$ correspondendo a $0,01^\circ$ de passo mínimo em χ (AIRPAX) ou um motor com passo de $0,05^\circ$, que possui uma caixa de redução possibilitando passo mínimo em χ de até 1 segundo de arco (HURST). Para que a estabilidade mecânica do sistema e o alinhamento da amostra não fosse comprometida pelo torque do motor, foi projetado e construído no nosso laboratório, um acoplamento móvel, montado acima do goniostato de

círculo completo.

- Interface

Foi desenvolvida uma interface no LPD/IFGW [6.2] com três portas de entrada de 8 bits, com a qual pode-se fazer a leitura dos seis dígitos da contagem dos pulsos e uma outra porta de saída também de 8 bits, que pode disparar e parar a contagem de acordo com a tempo definido pelo programa, e ainda, acionar um ou mais motores de passo responsáveis pelo giro da amostra. Tais portas, de entrada e saída, são compostas por quatro cartões de circuito impresso alojados numa "placa mãe", que além destas placas possui uma outra, com a lógica de endereçamento diretamente conectada ao barramento do microcomputador. A figura VI.3 mostra um diagrama de blocos da interface.

O microcomputador a ser utilizado com esta interface tanto pode ser um PC, como um MSX, bastando mudar a placa de lógica de endereçamento. Em nosso caso, utilizamos um micro MSX, o Expert da Gradiente, conectado a um *disk-driver* de 5 1/4" e um monitor monocromático. O fato da formatação de disquete do MSX ser a mesma do PC, nos deixa a possibilidade de fazer o tratamento dos dados num micro de 16 bits.

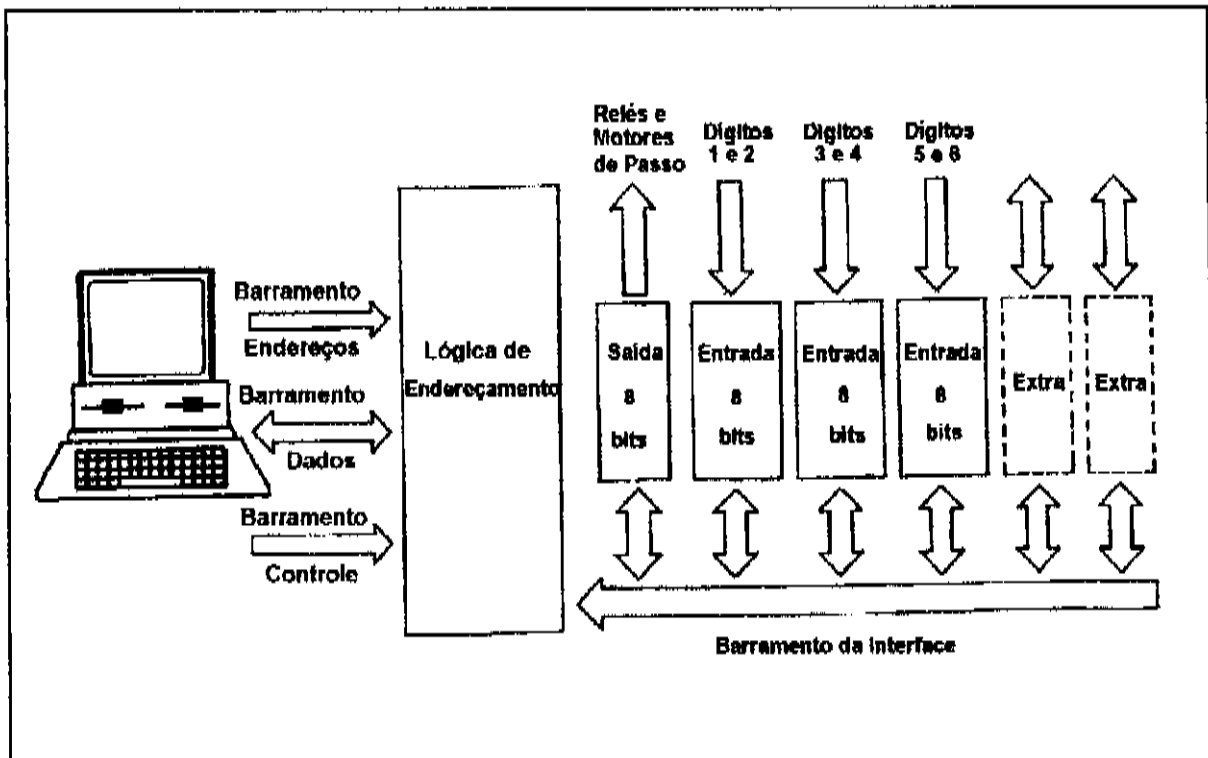


Figura VI.3 Diagrama de blocos da interface utilizada na montagem do LDRX/IFGW/UNICAMP.

VI.1.2 Difratorômetro duplo cristal utilizando uma câmara topográfica de Lang

No LDRX/IFGW/UNICAMP, foi implementado e automatizado um sistema de duplo cristal [6.3], para permitir a caracterização com boa resolução de estruturas heteroepitaxiais por varredura ω conhecida como "rocking curve".

A geometria do difratômetro de duplo cristal desenvolvido é resultado de uma adaptação feita numa câmara topográfica de Lang comercial fabricada pela Rigaku.

A figura VI.4 mostra o esquema da montagem que é composta de um colimador na saída da janela do gerador (Col_1), um cristal monocromador (M) (GaAs [001]) de boa perfeição cristalográfica fixo em um eixo sem contato físico com a própria câmara de Lang. O feixe monocromatizado atravessa o colimador (Col_2) da câmara, e é difratado pela amostra (A) na direção do detetor devidamente posicionado. Um motor de passo (MP) de $0,05^\circ$ /passo foi adaptado externamente à câmara. Sua rotação é transmitida por duas engrenagens em contato com o micrômetro (m) da câmara, gerando a cada passo do motor, uma rotação do eixo da câmara de $0,07$ seg de arco.

Este difratômetro, é controlado por um microcomputador e uma interface que são descritos no parágrafo VI.1.

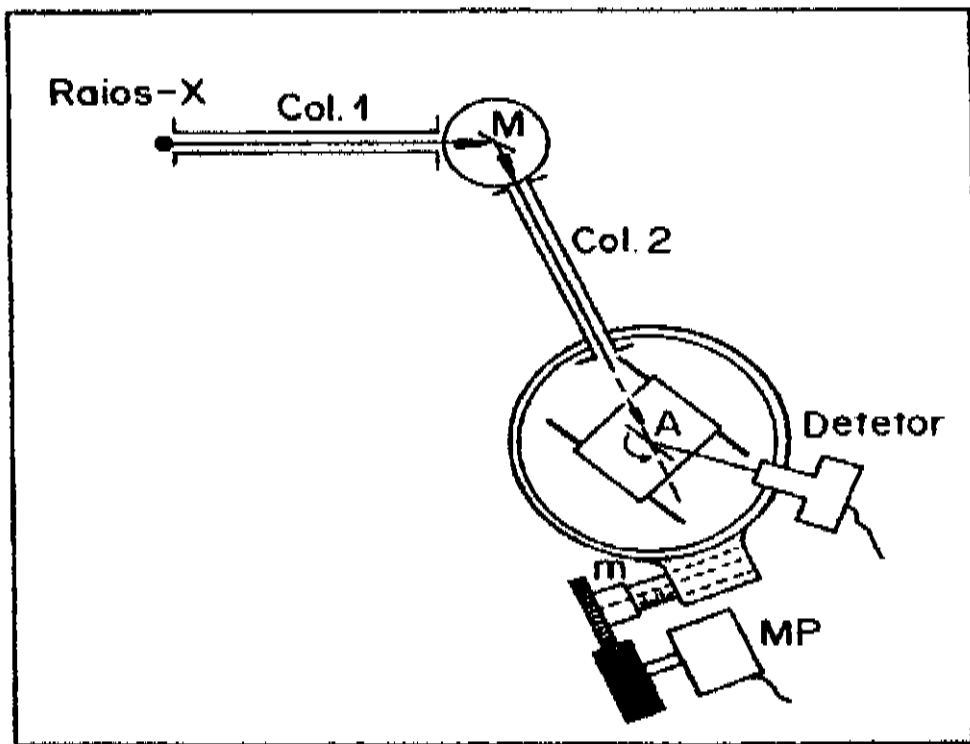


Figura VI.4 Esquema do difratômetro de duplo cristal (LDRX/IFGW/UNICAMP) que utiliza uma câmara topográfica de Lang.

VI.1.3 Difratorômetro de cinco-cristais

Foi utilizado também na caracterização da amostra GaInAs/GaAlInAs/InP [6.4], um difratômetro de cinco cristais da Philips. Devemos expressar nossos agradecimentos ao Dr. Thomas Ryan da Philips, Almelo, Holanda por estas medidas. O equipamento consiste de uma fonte de raios-X (1), que é monocromatizada por um sistema monocromador/colimador com dois cristais monolíticos (channel-cut) de germânio livre de deslocamentos num arranjo (+,-)(-,+). Este monocromador de alta resolução foi desenvolvido em 1983 [6.5] e está esquematizado na figura VI.5 [6.6]. A radiação utilizada foi $\text{CuK}\alpha_1$, e o sistema possibilita uma resolução excelente de 5 seg de arco com o ajuste do ângulo de ambos os monocromadores na reflexão 440 e de 12 seg de arco para a reflexão 220 mostrando sua excelente performance para difração de raios-X de alta resolução. A amostra é fixada numa placa magnética (3), cujo suporte permite amostras de até 3 polegadas, e o feixe difratado é coletado pelo detetor de cintilação (4).

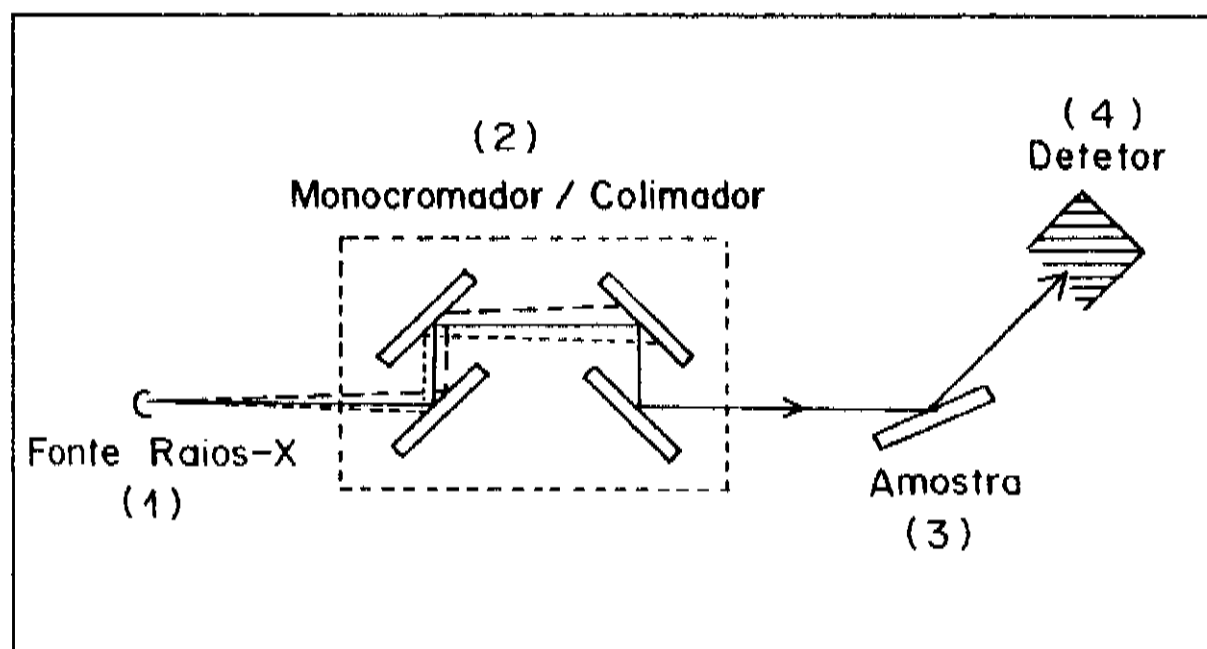


Figura VI.5 Esquema do difratômetro de cinco cristais indicando o caminho do feixe de raios-X.

VI.2 - Radiação Síncrotron

VI.2.1 - Difratorômetro duplo cristal com radiação síncrotron

O Laboratório de luz síncrotron de Daresbury, Warrington, Inglaterra, mostrado na figura VI.6 é constituído por um acelerador linear (LINAC) que produz e acelera elétrons até 12 MeV que são em seguida, injetados num acelerador circular (BOOSTER) atingindo uma energia de 600 MeV. Posteriormente, o feixe de elétrons é acumulado no anel de armazenamento (STORAGE RING). Esse anel que possui uma circunferência de 96 m, acelera mais uma vez o elétron para uma energia de 2 GeV e são mantidos na órbita por várias horas. Os fótons X saem tangencialmente da órbita desse anel através de dipolos magnéticos que percorrendo, num tubo evacuado de 80 m de comprimento até a estação topográfica 7.6, o feixe mantém as características de alta intensidade, alta polarisabilidade e alta colimação.

A estação é constituída de duas câmaras topográficas, sendo que a que foi utilizada para as nossas experiências possui um goniômetro construído num bloco monolítico de ferro, a fim de manter a estabilidade, com movimentos necessários para o alinhamento do monocromador e da amostra. O monitoramento da abertura da fenda, do monocromador, do alinhamento da amostra e da aquisição e transferência de dados para o computador central são feitos por um terminal de computador.

O esquema da figura VI.7, mostra o arranjo experimental [6.7, 6.8] adaptado na estação, e que foi usado para as experiências de difração múltipla com radiação síncrotron. Este arranjo foi projetado e desenvolvido pelos Drs. Cícero Campos (IFGW/UNICAMP) e Kevin Roberts (University of Strathclyde, Escócia) quando do estágio de pós-doutoramento do Dr. Campos naquela Universidade (1987-1989). Um difratômetro de duplo cristal com um monocromador (channel cut) de Si [111] foi utilizado para se obter um feixe de raios-X

monocromático de divergência extremamente baixa (2 seg. de arco na vertical e horizontal). Ao nosso conhecimento, esta é a montagem de melhor performance para diagramas Renninger em todo o mundo. A amostra é fixada sobre um goniômetro de monocristais com círculo completo (Eulerian Cradle) equipado com motores de passo nos três eixos (ω), 2θ , χ e ϕ necessários ao completo alinhamento da amostra. O feixe difratado primário foi monitorado com um detetor de cintilação (NaI).

O comprimento de onda da radiação síncrotron para nosso experimento, foi ajustado para a borda de absorção do Ni. Uma folha de Ni é colocada entre um detetor a gás e o feixe proveniente do monocromador. Com o giro do ângulo do monocromador pode-se selecionar a energia do feixe (comprimento de onda) e a queda da intensidade provocada pela folha de Ni seleciona o comprimento de onda da borda de absorção do Ni ($\lambda_{Ni} = 1.488 \text{ \AA}$).

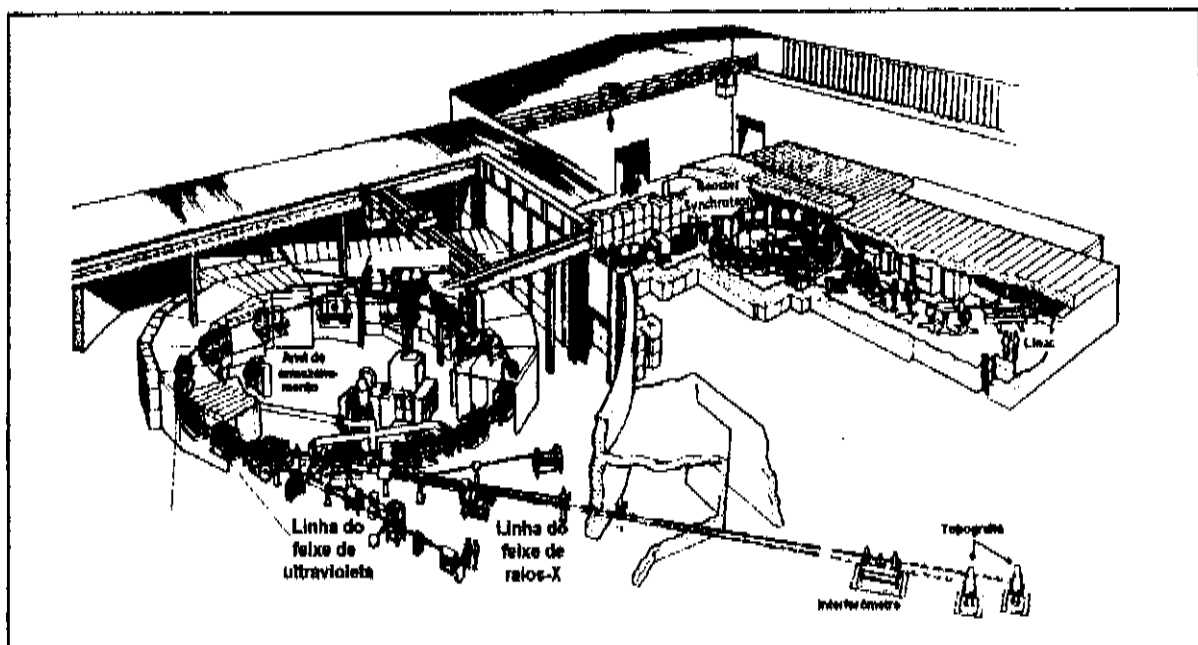


Figura VI.6 Esquema da fonte de Radiação síncrotron em Daresbury, Inglaterra (Winick [6.11]).

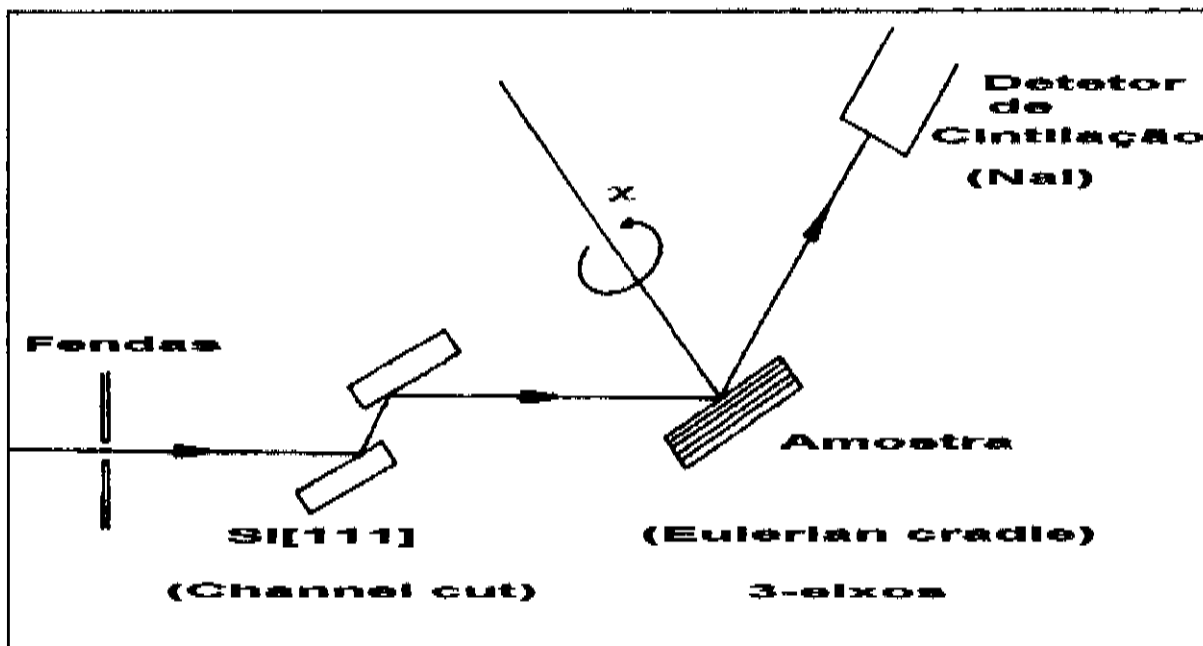


Figura VI.7 Arranjo experimental montado na estação topográfica 7.6 do laboratório de Daresbury, para difração múltipla com radiação síncrotron. Observa-se as reflexões no monocromador (channel-cut) e na amostra que são componentes do difratômetro de duplo cristal.

VI.3 Amostras

InGaAs(<500Å)/AlGaInAs(1,7µm)/InP(350µm)

A camada ternária, InGaAs(<500Å), e quaternária, AlGaInAs(1,7µm)[6.4, 6.8], analisadas neste trabalho, foram crescidas no CPqD-Telebrás pela técnica de MOVPE (Epitaxia em fase Vapor de Organo-Metálicos) a 650°C num reator horizontal à pressão atmosférica sobre um substrato de InP[001](350µm) com a superfície cortada a 2° de inclinação na direção [110]. A camada fina de GaInAs foi crescida para facilitar o contato ôhmico nas medidas de efeito Hall. A taxa de crescimento da camada de AlGaInAs foi de 5 Å/segundo. As fontes metalorgânicas utilizadas foram Trimetil-Índio (TMI) (18°C), Trietil-Gálio (TEG) (0°C) e Trimetil-Alumínio (TMAI) (24°C).

InGaAsP(500Å)/GaAs (amostra #1) e

InGaAsP(2500Å)/InGaAsP(500Å)/GaAs (amostra#2)

Foram preparadas duas amostras com camadas de InGaAsP, crescidas por epitaxia em fase líquida (LPE)[6.9] sobre substratos de GaAs[001]. A amostra #1 é composta apenas de uma camada de 500Å com estequiometria $\text{In}_{20,8}\text{Ga}_{28,6}\text{As}_{8,6}\text{P}_{42,0}$ sobre o substrato. Na amostra #2, sobre a primeira camada de 500Å foi crescida por LPE uma segunda camada de 2500Å, com estequiometria $\text{In}_{13,4}\text{Ga}_{29,7}\text{As}_{9,9}\text{P}_{45,0}$. Esta amostra foi preparada de tal forma a manter a camada mais fina como interface para estudos.

GaAs(0,8 μ m)/Si(350 μ m) e GaAs(1,2 μ m)/Si(350 μ m)

Estas amostras foram crescidas por epitaxia química a vácuo (VCE)[6.10] no LPD/IFGW/UNICAMP. Como primeiro passo, o substrato foi aquecido acima de 900°C, e a partir daí, a camada de GaAs foi crescida a 650°C.

InP(250Å)/InGaAsP(0,3 μ m)/InP(0,75 μ m)/InP

Esta amostra foi crescida no CPqD-Telebrás pela técnica de MOCVD (Deposição Química de compostos Organo-Metálicos em fase Vapor). A amostra é constituída de: substrato (InP), 1ª camada (InP-0,75 μ m), 2ª camada (InGaAsP-0,3 μ m) e uma camada de recobrimento (InP-250Å). Todas as camadas apresentam-se sem dopagem intencional. Esta amostra destina-se à preparação de um estrutura laser para emitir em 1,5 μ m (InGaAsP).

Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs(350 μ m)

Três camadas ternárias de GaAlAs com diferentes composições de Al (22, 35 e 38%) e espessuras (4,2, 5,5 e 4,5 μ m) crescidas no CPqD-Telebrás pela técnica de MOVPE (Epitaxia em fase Vapor de Organo-Metálicos) num reator horizontal à pressão atmosférica sobre um substrato de GaAs[001](350 μ m) foram analisadas neste trabalho. O substrato foi mantido a uma temperatura de 820°C durante o crescimento das camadas.

BIBLIOGRAFIA - CAPÍTULO VI

- 6.1 J.M. Sasaki, A.P. Pereira, S.L. Morelhão, C.E.M. de Oliveira e L.P. Cardoso, *Rev. de Física Apl. e Instr.*, **Vol.6**, n.2, 78 (1991)
- 6.2 C.E.M. de Oliveira, "*Crescimento de Monocristais de Arseneto de Gálio pelo método Bridgmann*", Tese de Mestrado, FEE, UNICAMP, Julho/89
- 6.3 J.M. Sasaki, M.A. Hayashi, A.P. Pereira, S.L. Morelhão e L.P. Cardoso, *Anais do 10º CBECIMAT*, **vol. I**, 331-334 (1992)
- 6.4 J.M.Sasaki, L.P.Cardoso, T.W.Ryan, J.Decobert and M.A.Sacilotti, *Semiconductor Physics-5th Brazilian School of Semiconductor Physics, Brazil, World Scientific Int. Pub.*, 257 (1991)
- 6.5 W.J. Bartels, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 1**, 338 (1983)
- 6.6 T.W. Ryan, *Apostila - Curso para usuários do difratômetro de cinco cristais Philips* (1990)
- 6.7 C. Campos, G.F. Clark, M. Pantos, K.J. Roberts and J.M.Sasaki, *Societa Italiene di Fisica, Conference Proceedings 25*, 497 (1990)
- 6.8 J.M. Sasaki, L.P. Cardoso, C. Campos, K.J. Roberts, G.F. Clark, M. Pantos, J. Decobert and M.A. Sacilotti, *Semiconductor Physics-5th Brazilian School of Semiconductor Physics, Brazil, World Scientific Int. Pub.*, 262 (1991)
- 6.9 S.L. Morelhão, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki & A.C. Sachs, *Defect Control in Semiconductors*, K. Sumino (ed.), North Holland, pp. 1117-1121 (1990), Vol II, Amsterdam, Elsevier
- 6.10 C.L. Barreto, M.M.G. de Carvalho, K.M. Ito and L.M. Fraas, *Rev. Bras. de Fís. Apl. e Inst.* **Vol. 2**, 4 309 (1987)
- 6.11 Winick, H. and Doniach, S.: *Synchrotron Radiation Research*, Plenum Press, N. York and London (1980)

VII. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, optamos por separar a apresentação dos resultados obtidos com radiação de freamento de elétrons dos obtidos com radiação síncrotron. São apresentados em primeiro lugar, os resultados da caracterização de materiais heteroepitaxiais por difração de raios-X em condição de alta resolução. As medidas foram obtidas com um difratômetro de duplo cristal, e um difratômetro de cinco cristais. A seguir, são apresentados os resultados das análises dos diagramas Renninger obtidos com feixes incidentes não polarizados ou monocromatizados (radiação de freamento de elétrons), para análise de materiais heteroepitaxiais.

Como teste do programa de cálculos, foi simulado o diagrama Renninger para a reflexão primária 002 em uma placa monocristalina de GaAs [001]. O programa MULTX foi utilizado para o estudo do efeito da variação de concentração de Al em camadas de $Ga_{1-x}Al_xAs$ nas intensidades dos picos de difração múltipla de raios-X. A análise das intensidades de casos de 3-feixes supostamente equivalentes no diagrama Renninger para a direção $\langle 111 \rangle$ de cristais cúbicos é também feita em detalhes.

São apresentados também os importantes resultados obtidos do estudo da aplicação de diagramas Renninger com raios-X na caracterização de heteroestruturas semicondutoras. Mostra-se, pela primeira vez, a ocorrência de reflexões híbridas num diagrama Renninger para o GaAs/Si, que possibilitou esta caracterização. Além disso é feita a aplicação do método baseado nas híbridas, na caracterização do sistema InGaAsP/GaAs.

Através dos diagramas Renninger obtidos com a radiação síncrotron, alguns parâmetros importantes utilizados no programa MULTX foram estudados, tais como mudança na intensidade das linhas provocada pela polarização do feixe de raios-X incidente, assim como

considerações sobre o caminho médio dos feixes para cristais espessos (cristal maciço InP, com $\mu T > 2$) e finos (estrutura de AlGaInAs/InP, com $\mu T < 1$), observando os seus efeitos no diagrama 006 para uma amostra de InP.

VII.1 Radiação de freamento de elétrons

VII.1.1 Resultados com difratômetro de duplo cristal

Os resultados descritos neste item foram obtidos num difratômetro de duplo cristal montado no Laboratório de Difração de Raios-X/IFGW e que está descrito no item VI.1.2 e serão utilizados para comparação com os dados para a simulação do diagrama Renninger com os mesmos parâmetros iniciais.

Foi considerada para a calibração angular do difratômetro de duplo cristal, a dispersão angular $\delta\theta$ [7.1], obtida a partir do diagrama de Dumond, cujo valor é dado por:

$$\delta\theta = \Delta\theta_{1,2}^{monoc} \pm \Delta\theta_{1,2}^{amostra} , \quad (7.1)$$

onde o sinal (+) aplica-se ao arranjo dispersivo ou antiparalelo e o sinal (-) ao arranjo não dispersivo ou paralelo.

No arranjo antiparalelo com a reflexão 004 do monocromador e da amostra, ambos cristais de GaAs, a dispersão calculada concorda com o valor experimental para o dubleto $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$, cujo resultado é:

$$\delta\theta = 2\Delta\theta_{1,2}^{GaAs} = 0,185^\circ(667'')$$

$$\delta\theta_{\text{exp}} = (671 \pm 4)''$$

A medida realizada para esta dispersão está mostrada na figura VII.1.

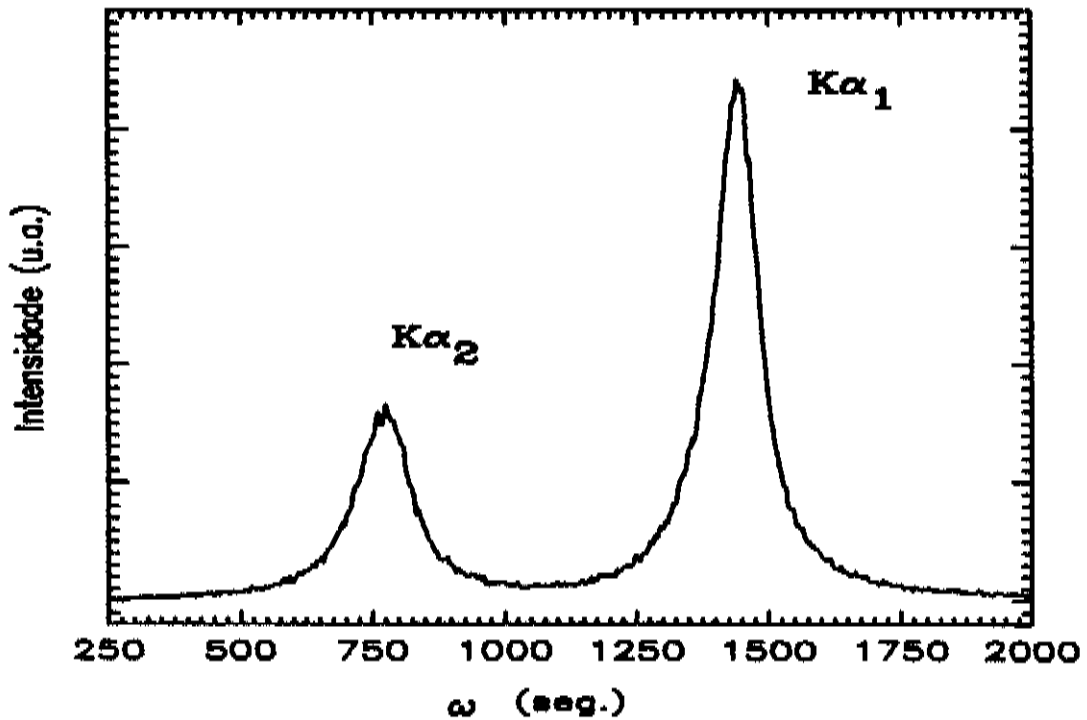


Figura VII.1 Perfis das linhas características Kα e Kα, para o arranjo dispersivo no difratômetro de duplo cristal. A separação angular entre os dois picos é de 11,0 min. de arco.

A figura VII.2 apresenta a varredura ω para a reflexão 004 de uma amostra de InP(250Å)/InGaAsP(0,3 μ m)/InP(0,75 μ m)/InP. Nesta figura, observa-se os picos correspondentes à camada quaternária (pico mais largo) e ao substrato (picos mais estreito) e três pequenos picos mostrados em destaque que são muito provavelmente contribuições da camada tampão (buffer) de InP com espessura de 0,75 μ m ligeiramente tensionada. O parâmetro de rede na direção perpendicular à interface, obtido destas medidas foi $a_1=5,8828\text{\AA}$. Pequenas oscilações (franjas), devido à interferência dos feixes de raios-X difratados pelos diferentes meios materiais, são observadas.

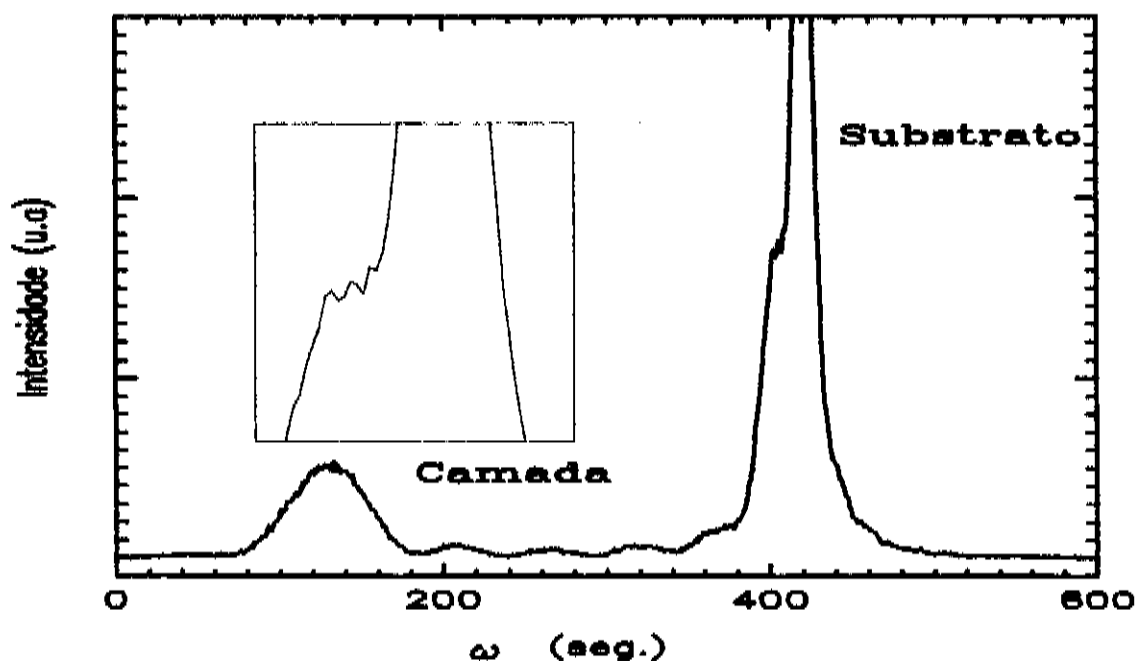


Figura VII.2 Varredura ω para a reflexão simétrica 004 da amostra InP(250Å)/InGaAsP(0,3 μ m)/InP(0,75 μ m). A estrutura próxima ao pico do substrato é mostrada em detalhe.

A relação entre as franjas de interferência ($\delta\omega$) e a espessura da camada (T) para uma reflexão simétrica, dada por [7.2]

$$T = \frac{\lambda}{2 \delta\omega \cos\theta} \quad (7.2)$$

permitiu obter a espessura da camada, cujo valor aparece na tabela 7.1.

Com intuito de obter os parâmetros de rede nas duas direções, perpendicular e paralela à interface camada/substrato, a reflexão assimétrica 115 foi medida em condições de baixo ângulo de incidência ($\omega_B = \theta - \phi$) e de alto ângulo de incidência ($\omega_A = \theta + \phi$), onde θ é o ângulo de Bragg e ϕ é a inclinação dos planos 115 em relação aos planos paralelos à superfície do cristal.

As varreduras ω são mostradas na figura VII.3. Mede-se no diagrama os desvios angulares nas duas geometrias, e utilizando a separação angular dos picos do substrato e da camada nestas duas geometrias

$$\begin{aligned} \Delta\omega_A &= \omega_A^S - \omega_A^L \\ \Delta\omega_B &= \omega_B^S - \omega_B^L \end{aligned} \quad (7.3)$$

chega-se a:

$$\begin{aligned} \Delta\theta &= \theta_S - \theta_L = \frac{1}{2} (\Delta\omega_A + \Delta\omega_B) \\ \Delta\phi &= \phi_L - \phi_S = \frac{1}{2} (\Delta\omega_B - \Delta\omega_A) \end{aligned} \quad (7.4)$$

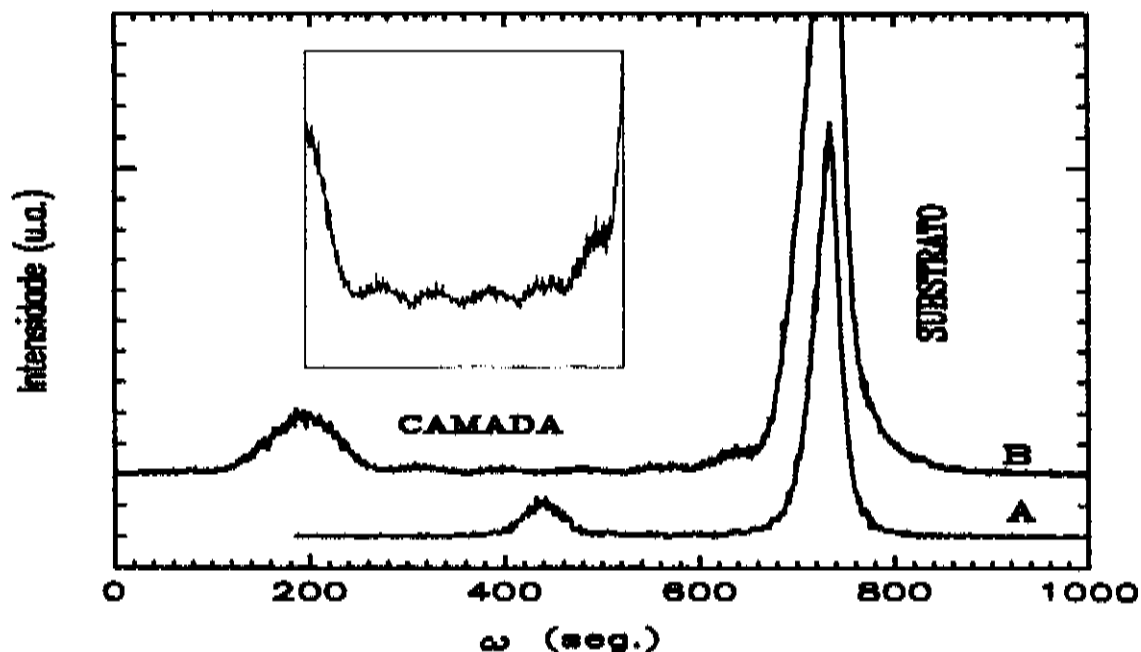


Figura VII.3 Varredura ω da reflexão assimétrica 115 em geometria de alto (A) e baixo (B) ângulo de incidência da amostra de InP(250Å)/InGaAsP(0,3 μ m)/InP(0,75 μ m)/InP. As oscilações (franjas) para a geometria B são mostradas em destaque.

Calculando

$$\begin{aligned}\phi &= \phi^{115} + \Delta\phi \quad e \\ \theta &= \theta_{InP}^{115} - \Delta\theta\end{aligned}\tag{7.5}$$

substitui-se nas seguintes expressões[7.3]:

$$\begin{aligned}a_1 &= \frac{l\lambda}{2 \cos\phi \sin\theta} \\ a_1 &= \frac{1}{2 \sin\theta \sin\phi} \sqrt{h^2 + k^2} \quad .\end{aligned}\tag{7.6}$$

Os parâmetros obtidos estão na tabela 7.1.

Desde que as franjas de interferência também estão presentes na figura VII.3, a expressão para a espessura no caso de uma reflexão assimétrica, tem a forma [7.2]

$$T = \frac{\lambda \sin\omega_A}{\delta\omega_B \sin 2\theta} \quad ,\tag{7.7}$$

onde $\delta\omega_B$ é a distância entre as franjas no arranjo de baixo ângulo de incidência, λ o comprimento de onda da radiação e ω_A é o ângulo de incidência para alto ângulo de incidência.

Os resultados das medidas estão apresentados na tabela 7.1. Como as condições de crescimento foram controladas para se obter uma camada de $0,3\mu\text{m}$, o valor medido para a espessura da camada de InGaAsP mostra um excelente acordo com o valor esperado.

Tabela 7.1 Valores dos parâmetros de rede e espessuras calculados pelas duas reflexões.

Amostra: InP(250Å)/InGaAsP(0,3µm)/InP(0,75µm)/InP.

hkl	T(µm)	$\phi(^{\circ})$	$\Delta\phi(s)$	$\theta(^{\circ})$	$\delta\omega(s)$	$a_1(\text{Å})$	$a_2(\text{Å})$
004	0,34±0,01	0	0	31,66	288	-	5,8828 ±0,0001
115	0,340 ±0,009	15,79	120	42,99	411	5,8702 ±0,0002	5,8831 ±0,0001

VII.1.2 Resultados com difratômetro de cinco cristais

As medidas de varredura ω presentes neste ítem foram obtidas no laboratório da Philips em Almelo, Holanda, num difratômetro de cinco-cristais com o Dr. T. Ryan, e os resultados serão utilizados na simulação de diagramas Renninger.

Varreduras ω foram obtidas da amostra InGaAs/AlGaInAs/InP[7.4] para as reflexões simétrica 004 e assimétrica 115. Pode-se observar na figura VII.4a que aparecem dois picos além do pico correspondente ao substrato devidamente identificado. Esses picos levam a conclusão que duas camadas quaternárias foram formadas, devido a uma provável variação da composição de In durante o processo de crescimento. Esta conclusão justifica-se pois:

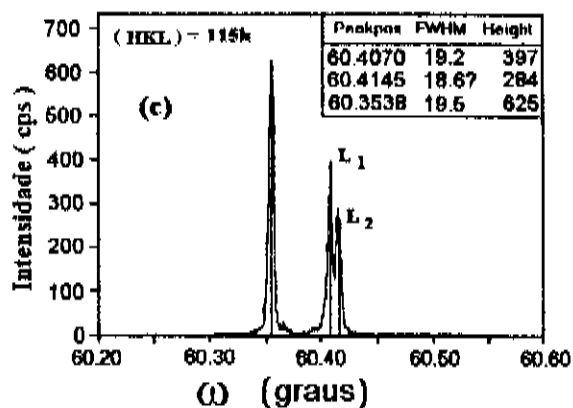
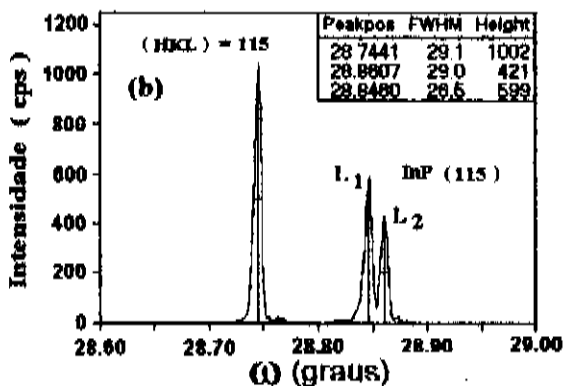
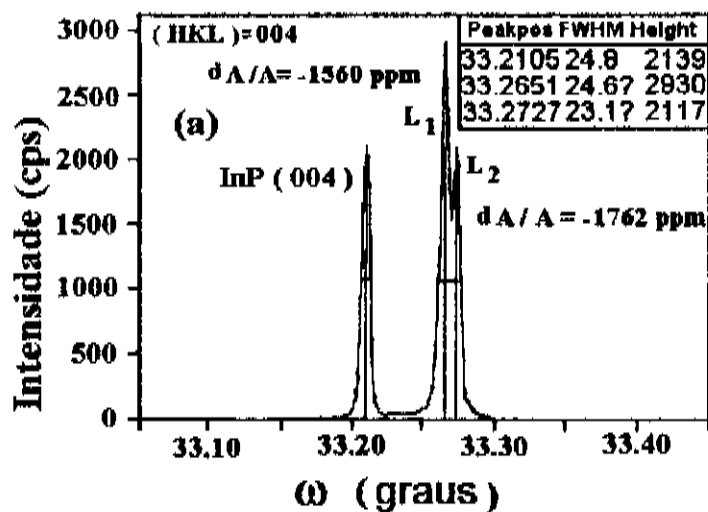


Figura VII.4 Varredura ω da amostra InGaAs/AlGaInAs/InP para as reflexões: a) 004, b) 115 baixo ângulo de incidência, c) 115

i) a camada ternária não deve gerar uma grande contribuição pois a sua espessura (500Å) é muito reduzida e a forma do perfil deveria ser completamente diferente (alargamento do pico) dos perfis medidos para esta amostra (fig. VII.4).

ii) dois picos semelhantes à estes foram também observados em varreduras ω para camadas ternárias AlInAs/InP e InGaAs/InP crescidas no mesmo sistema MOVPE, sendo o In um componente comum para todas as camadas;

iii) finalmente, foi realizado o teste decisivo que constou da realização de varredura ω após a remoção da camada ternária, e a seguir da camada quaternária superior através de ataque químico. A sobrevivência do pico L_1 (mais interna) e conseqüente desaparecimento do pico L_2 (mais externo) confirmam a nossa hipótese inicial.

Os parâmetros de rede nas direções perpendicular (a_{\perp}) e paralela (a_{\parallel}) à interface, foram obtidos utilizando medidas de varredura ω para a reflexão simétrica 004 (fig. VII.4a) e a assimétrica 115 (fig. VII.4b e c), respectivamente. Os valores são mostrados na tabela 7.2 juntamente com os resultados obtidos para a_{\perp} de experiências realizadas no laboratório de fonte de radiação síncrotron de Daresbury (estação 7.6) na Inglaterra usando um difratômetro de duplo cristal.

Os picos correspondentes à camada e ao substrato nas varreduras ω para as geometrias de baixo ângulo de incidência para a reflexão assimétrica 115 apresentam diferença nas suas posições relativas. Este fato permite estimar a relaxação da camada L_1 com relação ao substrato, em torno de 52% e da camada L_2 com relaxação de 51% com relação à camada L_1 . Estes valores indicam que as camadas não se encontram completamente relaxadas.

A composição média da camada quaternária (L_1) mais próxima do substrato, foi obtida do valor para o gap de energia (E_g) [7.5] medido por fotoluminescência a 77K e da discordância entre parâmetros de rede medida das varreduras ω . A estequiometria provável

aparece na tabela 7.2. Para a camada mais externa (L_2) assumimos que a diferença de concentração entre Al e Ga nas duas camadas, que podem ser observadas através da diferença entre os parâmetros de rede, é muito pequena para pequenas variações de parâmetros ($\sim 10^{-4}$). Portanto, decidimos manter constante numa camada pseudo ternária de composição $(AlGa)_xIn_{1-x}As$, a mesma porcentagem para Al e Ga encontrada na camada L_1 . A estequiometria encontrada para esta camada (L_2) é também mostrada na tabela 7.2.

Tabela 7.2 Composições das camadas quaternárias e os parâmetros de rede obtidos com o difratômetro de cinco-cristais e com a radiação síncrotron. Foram utilizadas reflexões simétrica 004 (a_1) e assimétrica 115 (a_1 e a_1').

	Camada 1 (L_1) $Al_{0,143}Ga_{0,33}In_{0,527}As$	Camada 2 (L_2) $Al_{0,146}Ga_{0,333}In_{0,51}As$
Difratômetro cinco-cristais	$a_1=(5,8604 \pm 0,0001)\text{Å}$ $a_1'=(5,8699 \pm 0,0002)\text{Å}$	$a_1=(5,8591 \pm 0,0001)\text{Å}$ $a_1'=(5,8700 \pm 0,0002)\text{Å}$
Síncrotron (Difratômetro de duplo-cristal)	$a_1=(5,8608 \pm 0,0004)\text{Å}$	$a_1=(5,8594 \pm 0,0004)\text{Å}$

VII.1.3 Diagrama Renninger 002 GaAs

A figura VII.5 mostra a região em torno do espelho $\chi=90^\circ$ do diagrama Renninger simulado pelo programa MULTX, para um cristal de GaAs com reflexão primária 002. O correspondente diagrama experimental utilizando radiação de freamento com alvo de Cu é mostrado na figura VII.6 para fins de comparação. Este diagrama foi obtido com a montagem de difração múltipla de baixa divergência discutida no parágrafo VI.1. A pequena diferença de intensidade observada no diagrama experimental para os casos 000 002 111 e 000 002 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, pode ser explicada pelo fato de que a largura do pico é muito estreita em comparação com o passo escolhido para a simulação, que foi de $0,01^\circ$ em χ . A concordância muito boa alcançada entre ambos diagramas, o fator de confiança (reliability) $R=\Sigma |I_{\text{calc}}-I_{\text{exp}}|/\Sigma I_{\text{exp}}$ obtido foi 10%, demonstra a validade da teoria utilizada e das aproximações que foram feitas na elaboração do programa

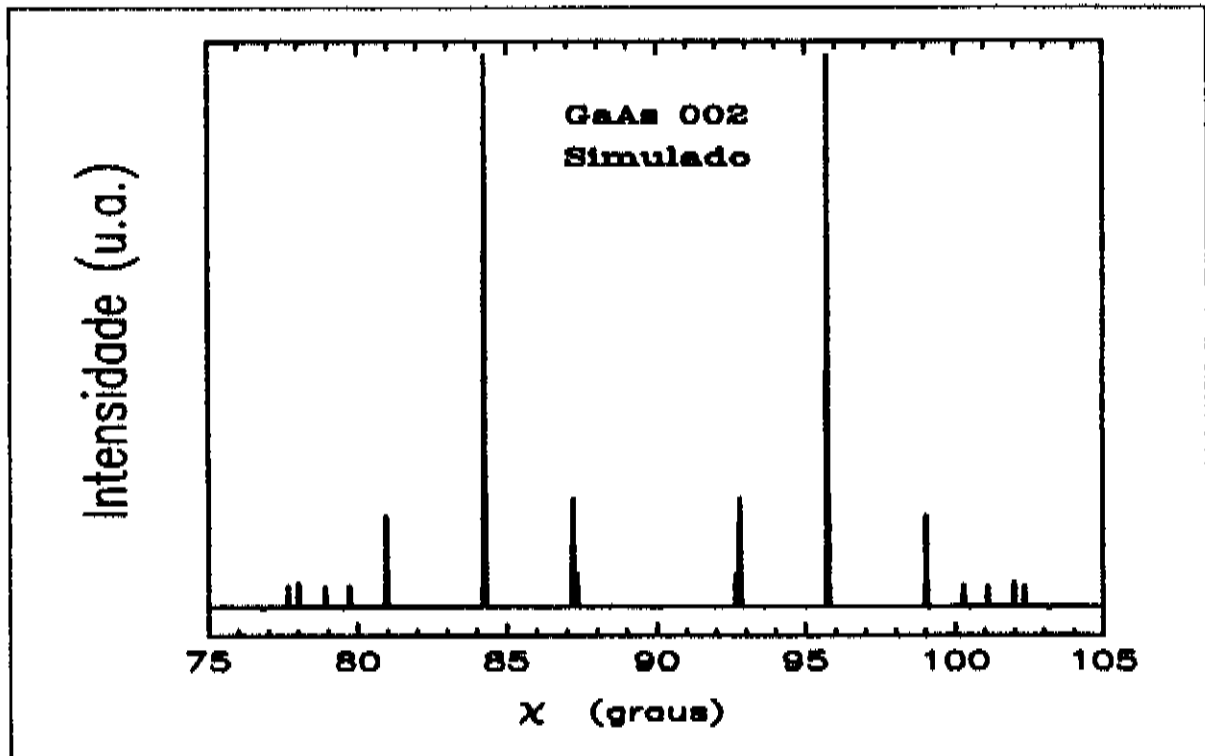


Figura VII.5 Diagrama Renninger simulado GaAs 002: $l_0 = 1/2\mu$, $a=c=5,6534\text{\AA}$, $\epsilon=0,003$, $\eta=0,0003$ rad, $t=350\mu\text{m}$, $\Delta\chi=0,005^\circ$.

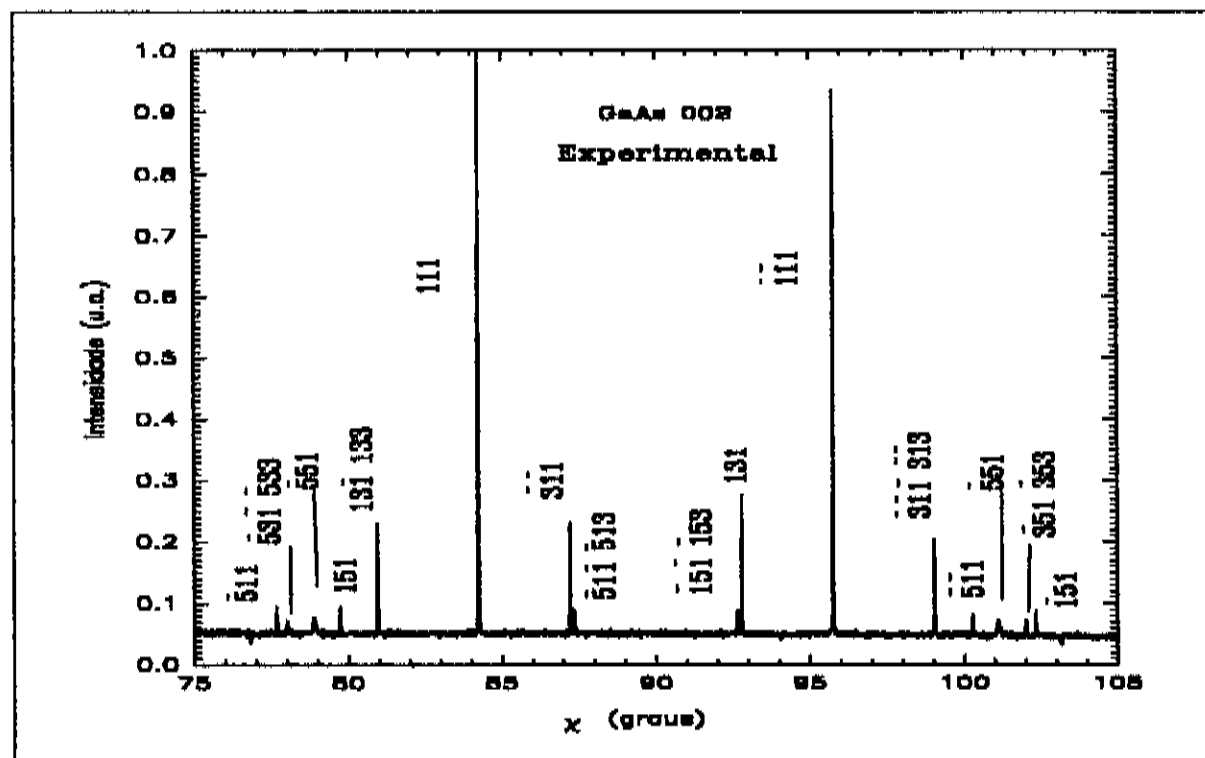


Figura VII.6 Diagrama Renninger do cristal maciço de GaAs 002.

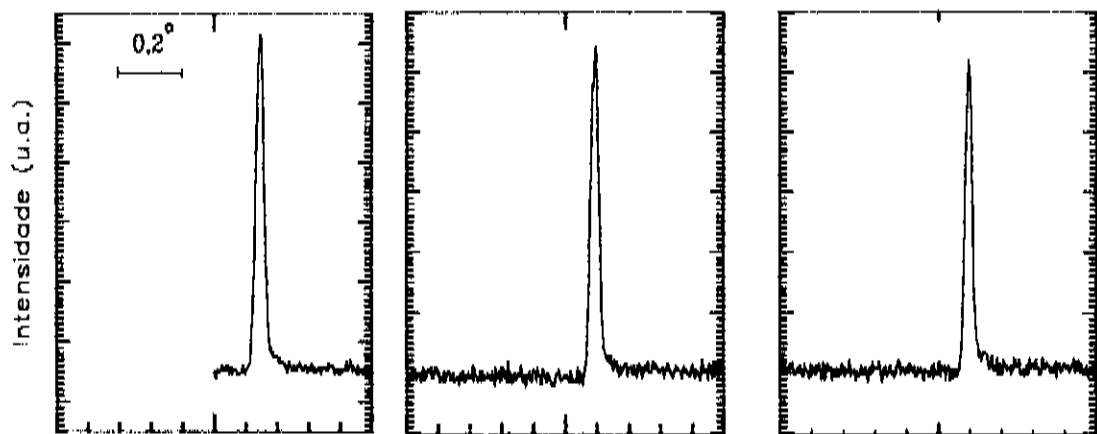
VII.1.4 Influência da concentração de Al no diagrama

Renninger de camadas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{GaAs}$

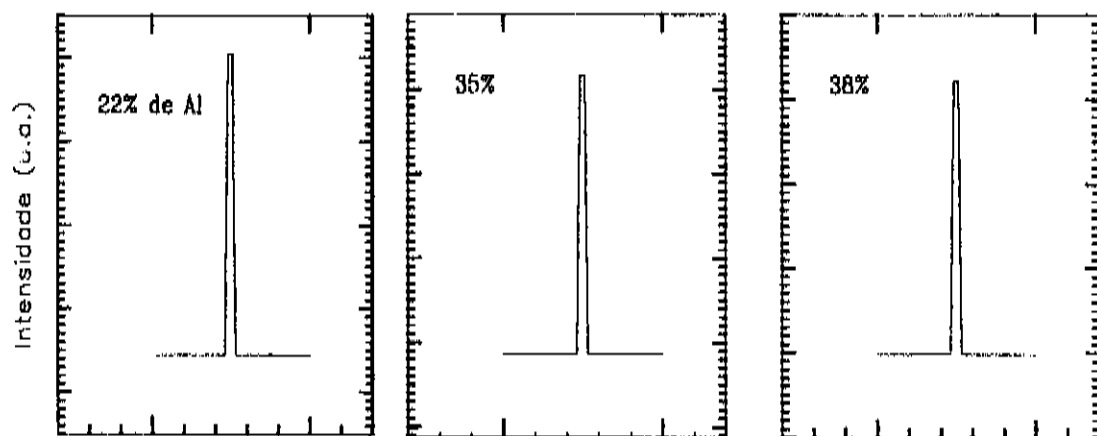
Neste trabalho, foi estudada a influência da concentração de Al [7.6] nos diagramas Renninger de Raios-X, para amostras de $\text{GaAlAs}/\text{GaAs}$ [001]. Com o uso do programa MULTX podemos obter a relação pico/background que é sensível a alterações da concentração de Al numa camada de GaAlAs . Os átomos de Al quando ocupam substitucionalmente os sítios do Ga dentro da célula unitária do GaAs , provocam uma modificação no fator de estrutura, acarretando conseqüentemente uma variação no valor da refletividade. Como o fenômeno de difração múltipla leva em consideração o valor da refletividade de todas as reflexões envolvidas, então as intensidades de difração múltipla deverão variar com a adição de Al à rede do GaAs . A tabela 7.3 mostra que com esta adição, os fatores de estruturas para as reflexões secundárias nos casos de 3-feixes (000 002 $\bar{1}\bar{1}1$) e 4-feixes (000 002 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ $\bar{1}13$) diminuem, enquanto que para a reflexão primária fraca 002, este fator aumenta. Isto era esperado devido à substituição do fator atômico f_{Ga} pelo fator atômico f_{Al} nas expressões dos fatores de estrutura do GaAs , pois $f_{\text{Ga}} > f_{\text{Al}}$. A figura VII.7 mostra a comparação entre os picos de difração múltipla experimentais (a) e simulados (b), correspondentes aos casos de 3-feixes 000 002 $\bar{1}\bar{1}1$, sendo a reflexão secundária de superfície, para a camada $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ com três diferentes estequiometrias. Pode-se notar que a razão pico/background diminui em ambos os casos como esperado, embora as diferenças sejam pequenas.

Tabela 7.3 Fatores de estrutura da camada de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ para diferentes concentrações de Al.

Fator de estrutura $ F $ (elétrons)					
Al (%)	t(μm)	002	$\bar{1}11$	$1\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}13$
maciço	350	6,86	146,05	146,98	114,22
22	4,2	19,53	137,44	138,38	107,58
35	5,5	27,03	132,70	133,65	103,92
38	4,5	28,76	131,64	132,60	103,10



a)



b)

Figura VII.7 Diagrama Renninger caso de 3-feixes 000 002 111 para a camada Ga_{1-x}Al_xAs com diferentes concentrações x a) Experimental e b) simulado.

Foi escolhida como primária a reflexão fraca 002 do GaAs pois, quase a totalidade dos picos que aparecem no diagrama Renninger são do tipo Unweganregung, o que favorece nossas análises. As reflexões secundárias com índices de Miller (h,k,l=1) que neste caso são de superfície, foram escolhidas para o estudo, pois apresentam os feixes mais intensos, e são menos sensíveis à variação da espessura. Como não conseguimos obter amostras com mesma espessura de camada, tomamos o cuidado de não selecionar casos de reflexões múltiplas que fossem uma combinação de reflexões secundárias Laue e Bragg, ou somente Laue, pois, estas são muito sensíveis à variação de espessura.

VII.1.5 Análise de intensidade supostamente equivalentes em casos 3-feixes de diagrama Renninger <111>

A figura VII.8 mostra um diagrama Renninger simulado para um cristal de GaAs com reflexão primária 222. Pela explicação acima, em $\chi=90^\circ$ temos um espelho de simetria, e portanto, as intensidades dos picos para os casos de 3-feixes 000 222 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ($\chi=88,24^\circ$) e 000 222 $1\bar{1}\bar{1}$ ($\chi=91,76^\circ$) que se encontram próximos ao espelho, serão as mesmas. Isto não acontece com o espelho situado em 60° . Nota-se que existe uma relação diferente das intensidades dos picos de difração múltipla para os casos (A) 000 222 $1\bar{1}\bar{1}$ e (B) 000 222 131 [7.7]. Sabemos que a reflexão de acoplamento no caso (A) é a reflexão secundária do caso (B) e conseqüentemente a reflexão de acoplamento do caso (B) corresponde a reflexão secundária do caso (A). As particularidades destes dois casos de 3-feixes, levam a pensar que a intensidade dos picos deveriam ser as mesmas, pois no cálculo iterativo são levadas em

consideração todas as reflexões, tanto as secundárias como as de acoplamento. Além disso, a interação dinâmica também é considerada a mesma para ambos os casos [7.9]. Este efeito leva a uma aparente "quebra de simetria" no diagrama Renninger uma vez que existe uma diferença de intensidades entre os dois picos em torno de um espelho de simetria. Todavia, a simetria de posição em torno do espelho é mantida. A tabela 7.4 mostra as refletividades e os fatores de estrutura de todas as reflexões envolvidas.

Tabela 7.4 Valores da refletividade e do fator de estrutura para o GaAs.

hkl	$\chi(^{\circ})$	$Q(\text{cm}^{-1})$	$ F $ (elétrons)
1 $\bar{1}$ 1	54,569	549,63	146,05
1 $\bar{3}$ 1		191,23	114,22
131		191,23	113,35
$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$		549,63*	146,98
131	65,430	188,32	113,35
$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$		556,62*	146,98
111		556,62	146,05
$\bar{1}$ 3 $\bar{1}$		188,32	114,22

Nota-se que existe uma pequena diferença entre os fatores de estrutura para reflexões com índices de sinais contrários. Isso é explicado pelas correções da dispersão anômala em cristais diatômicos não centrosimétricos. Nota-se também uma diferença na refletividade Q para as reflexões envolvidas em ambos os picos, como por exemplo, 549,63 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}=000-1\bar{1}\bar{1}$) para o caso (A) e 556,62 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}=222-131$) para o caso (B). Os fatores de estrutura para ambos os casos, entretanto, são iguais. Geometricamente na difração múltipla, estas duas reflexões são distintas, pois envolvem acoplamentos de reflexões diferentes. As varreduras por passos destes picos são mostradas em detalhes na figura VII.9, onde o pico referente ao caso (A) possui uma largura menor do que o pico do caso (B). Justifica-se, pois, o tempo que o nó da rede recíproca cruza a esfera de Ewald é menor no caso (A). A diferença de intensidade entre os dois picos medidos foi de 16% enquanto que a diferença no diagrama simulado foi de 17%.

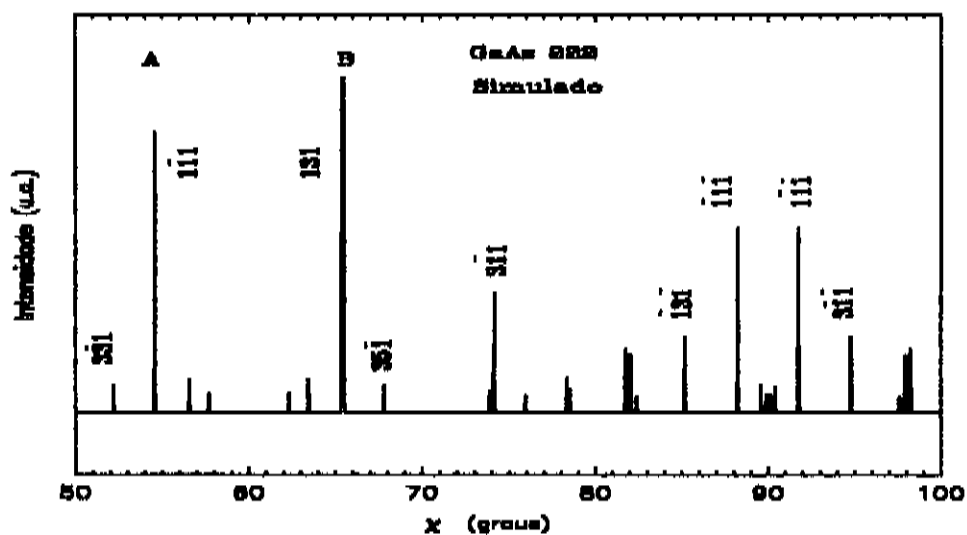


Figura VII.8 Diagrama Renninger GaAs 222 simulado com radiação CuK α , mostrando assimetria nas intensidades dos casos A e B.

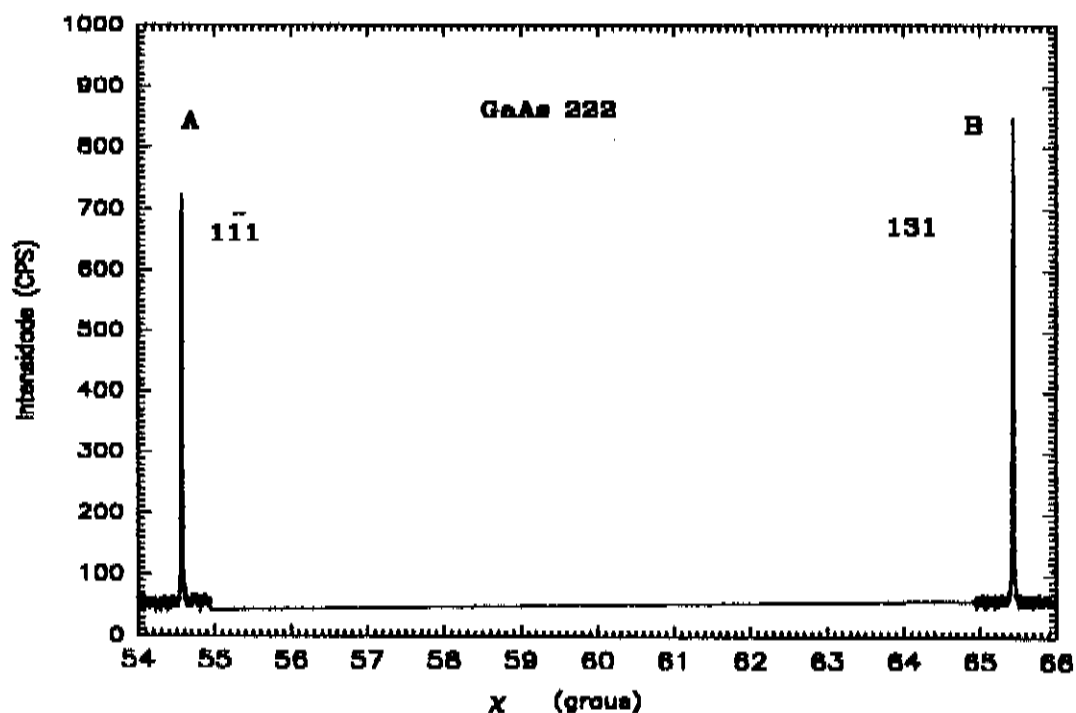


Figura VII.9 Assimetria nas intensidades do diagrama Renninger. Para os casos de 3-feixes A) 000 222 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ e B) 000 222 131.

A figura VII.10 mostra o diagrama Renninger simulado para um cristal de Si centrosimétrico com a primária 222 para fins de confirmação do exposto acima. O fator de estrutura para as reflexões mostradas na tabela 7.5 agora são estritamente iguais, mas mesmo assim, aparece a diferença de intensidade entre os casos (A) e (B) no espelho de 60°. É importante citar que este efeito foi observado pela primeira vez em diagramas Renninger, por Parente [7.8], para um cristal de Al com a reflexão primária 111 utilizando radiação de nêutrons.

Tabela 7.5 Valores da refletividade e do fator de estrutura para o Si.

hkl	$\chi(^{\circ})$	$Q(\text{cm}^{-1})$	$ F $ (elétrons)
111	54,277	114,05	60,102
131		36,78	45,066
131		36,78	45,066
111		58,81*	60,102
131	65,723	36,78	45,066
111		114,05*	60,102
111		114,05	60,102
131		36,78	45,066

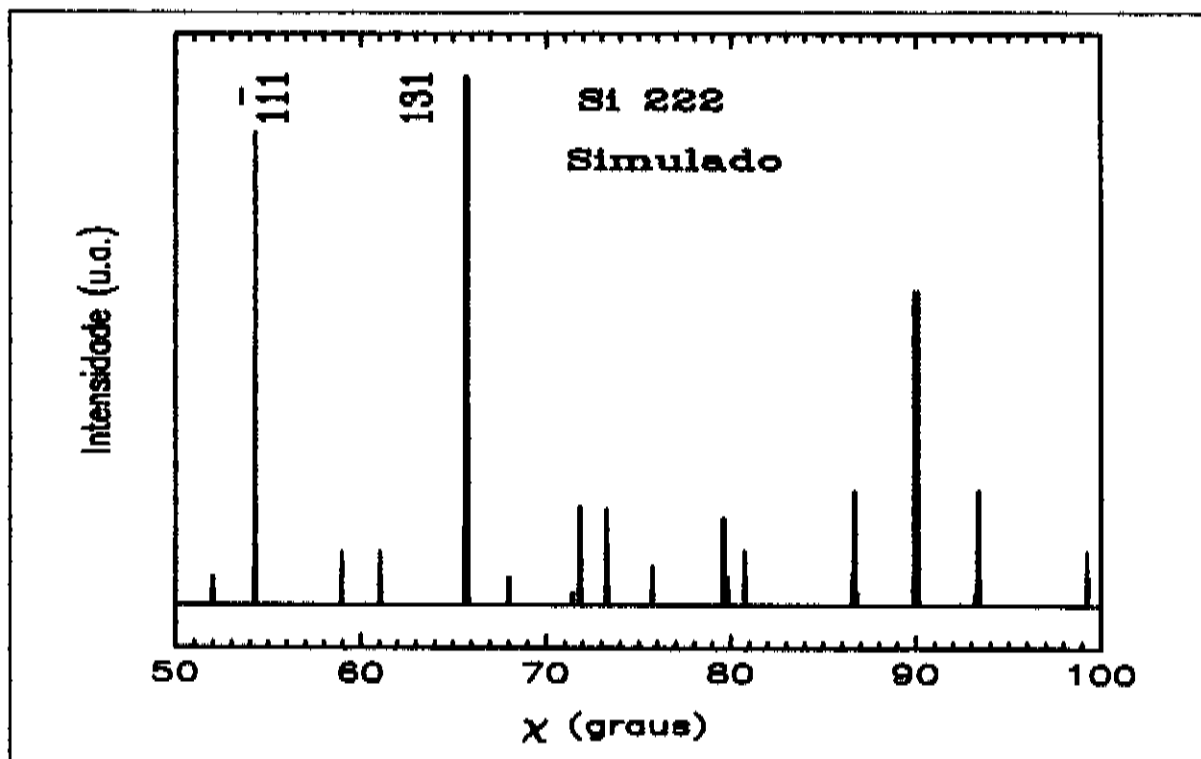


Figura VII.10 Diagrama Renninger para o Si 222. Assimetria das intensidades aparece, embora com efeito menor.

VII.1.6 Aplicação de diagramas Renninger de raios-X na

análise de estruturas heteroepitaxiais

VII.1.6.1 Análise de reflexões híbridas no sistema GaAs/Si

Na análise do sistema heteroepitaxial GaAs/Si [7.10] o estudo da ocorrência das reflexões híbridas foi muito importante. Elas foram observadas em experiências com feixe de raios-X divergentes (pseudo Kossel) em amostras de GaAlAs/GaAs e assim denominadas por Isherwood e outros [7.11]. O estudo da sua ocorrência e simulação em experiências similares foi feito por Morelhão e Cardoso [7.12]. Ainda neste mesmo ano, as reflexões híbridas foram observadas pela primeira vez em diagramas Renninger para o sistema heteroepitaxial GaAs/Si e serviram de base para um novo método de caracterização destes sistemas. É importante registrar que as híbridas sempre aparecem como contribuições extras (picos) nos diagramas Renninger para a camada epitaxial ou para o substrato. Um esquema dos possíveis caminhos híbridos para reflexões secundárias de superfície são mostrados na figura VII.11. Em VII.11a o feixe incidente é primeiramente espalhado pelos planos secundários de superfície que estão na rede do substrato, e reespalhado por planos de acoplamento na rede da camada (SL), na direção do detetor. Em VII.11d o caminho é o inverso do acima descrito. Outros dois possíveis caminhos de difração múltipla (neste caso, os já conhecidos) que o feixe pode percorrer, são os espalhamentos pelos planos secundário e de acoplamento na própria rede da camada (VII.11b) (LL) ou do substrato (VII.11c) (SS).

A figura VII.12 mostra a presença dessas reflexões híbridas num diagrama para a primária 002 de uma amostra de GaAs/Si numa região em torno do espelho em $\chi=90^\circ$, com o vetor de referência [110]. Em VII.12a mostra-se o diagrama de um cristal maciço de GaAs

e em VII.12b o diagrama para uma camada de GaAs sobre o substrato de Si. As reflexões secundárias 111 e $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ aparecem na figura VII.12b exibindo um grande alargamento em comparação com os correspondentes picos do cristal maciço (fig. VII.12a) devido a imperfeições na rede da camada.

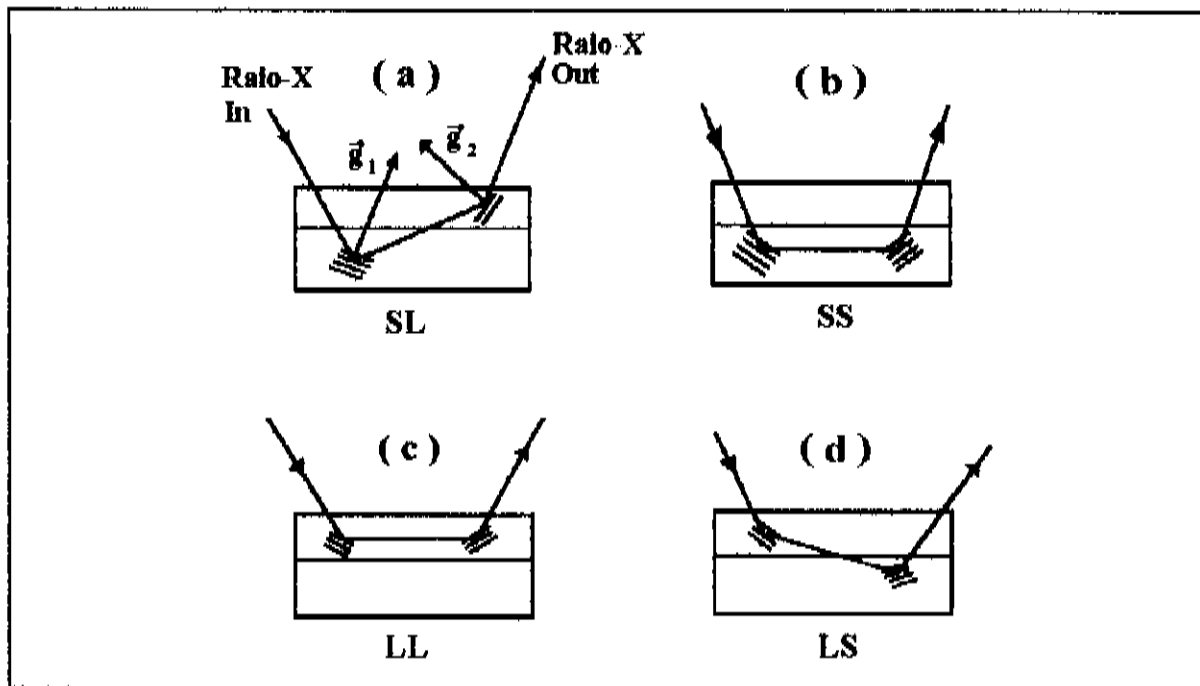


Figura VII.11 Esquema dos possíveis caminhos em difração múltipla: (a) híbrida substrato-camada (SL); (b) substrato-substrato (SS); (c) camada-camada (LL) e (d) híbrida camada-

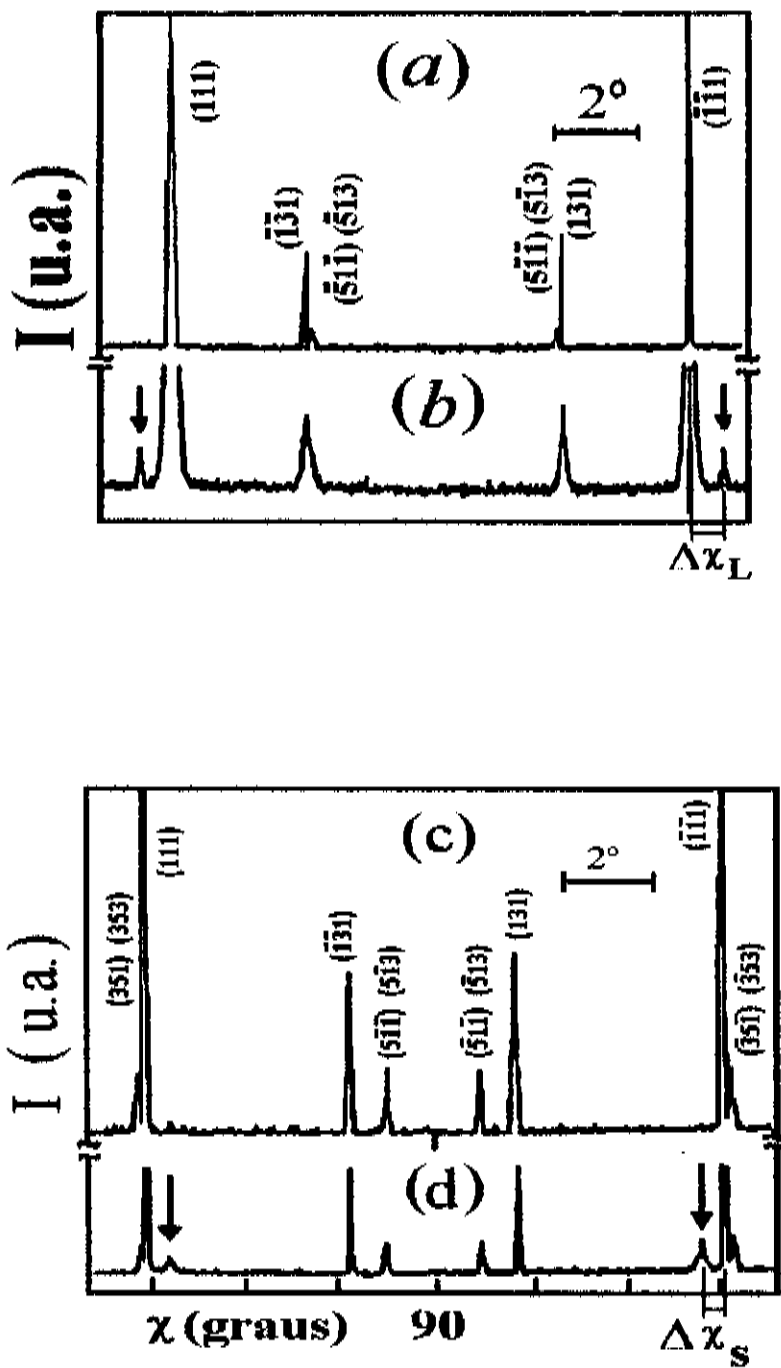


Figura VII.12 Diagrama de difração múltipla 002 $\text{CuK}\alpha$ para: GaAs maciço (a), camada de GaAs ($0,8\mu\text{m}$) sobre um substrato de Si (b), Si maciço (c) e Si como substrato da mesma amostra GaAs/Si (d).

Os picos que aparecem com o desviados angularmente de $\Delta\chi_i$ dos picos 111 e $\bar{1}\bar{1}1$, são as reflexões híbridas SL. Em VII.12c mostra-se o diagrama em torno do mesmo espelho de simetria para um cristal maciço de Si para comparação. Em VII.12d, aparece o diagrama do Si como substrato de uma camada de 0,8 μm de GaAs. Os picos extras que aparecem desviados angularmente de $\Delta\chi_i$ dos picos 111 e $\bar{1}\bar{1}1$ correspondem neste caso, à difração múltipla híbrida LS.

Para visualizar melhor a ocorrência das reflexões híbridas nos diagramas Renninger, foi idealizado um diagrama de incidência para o sistema GaAs/Si. Este diagrama tem a representação do feixe incidente nas coordenadas (ω, χ) , onde ω é o ângulo de incidência e χ é o ângulo de rotação da amostra. Através desse diagrama pode-se identificar e acompanhar cada caminho híbrido (LS e SL) com a variação do ângulo de incidência, partindo do ângulo para a camada GaAs 002 (LL) até o ângulo de incidência do substrato Si 002 (SS) [7.10].

Conclui-se que, a partir do melhor conhecimento destas reflexões híbridas, e desde que os diagramas Renninger para estruturas heteroepitaxiais mostram simultaneamente contribuições das camadas híbridas e do caminhos de difração múltipla esperados, a caracterização destas estruturas torna-se possível. Num primeiro estágio, pode-se considerar os efeitos da divergência do feixe incidente e da largura mosaico da amostra (substrato e camada) nos picos do diagrama Renninger para a camada e para o substrato. Recentemente [7.13] a caracterização completa desta estrutura heteroepitaxial (GaAs/Si) foi obtida a partir da análise dos casos de 3-feixes da difração múltipla envolvendo uma secundária de superfície (000 002 111) que aparecem no diagrama Renninger da camada, juntos com a híbrida SL.

VII.1.6.2 Caracterização do sistema InGaAsP/GaAs

Técnicas de caracterização por raios-X aplicadas a camadas epitaxiais têm sido utilizadas constantemente para determinar o parâmetro de rede nas direções perpendicular e paralela utilizando reflexões simétrica e assimétrica [7.2, 7.14].

Neste ítem aplica-se pela primeira vez, um método que utiliza diagramas Renninger de raios-X para caracterizar camadas epitaxiais [7.15]. Como foi visto, ele está baseado na detecção de reflexões secundárias de superfície e reflexões híbridas SL em diagramas Renninger da camada.

A difração múltipla nos dá informação do parâmetro de rede das camadas nas direções paralela e perpendicular à interface camada/substrato. Isto ocorre quando se considera um ângulo de incidência ω que não coincide com o ângulo de Bragg para o primário [7.15], e a rotação em torno de [001], e usa-se a equação (2.5) na forma

$$\cos\beta = \frac{\frac{\lambda}{2}[(h^2 + k^2)/a_1^2 + \ell^2/a_2^2] - (\ell/a_2)\text{sen}\omega}{(1/a_1) \sqrt{h^2 + k^2} \cos\omega}, \quad (7.8)$$

onde 2β é o ângulo entre a entrada e a saída da esfera de Ewald do nó secundário da rede recíproca.

Para uma rede distorcida tetragonalmente, a variação $\Delta\beta$ pode ser dada em termos de $(\Delta a/a)_\parallel = (a_1 - a_2)/a_2$ e $(\Delta a/a)_\perp = (a_1 - a_2)/a_1$ como

$$\Delta\beta = \frac{\left[\frac{\lambda}{2a_2} (h^2 + k^2 - \ell^2) + \ell \text{sen}\omega \right] (\Delta a/a)_\parallel + \left(\frac{\ell^2 \lambda}{a_2} - \ell \text{sen}\omega \right) (\Delta a/a)_\perp}{[\sqrt{h^2 + k^2} \text{sen}\beta_\perp \cos\omega]}, \quad (7.9)$$

onde a_2 é o parâmetro de rede do substrato.

Para uma reflexão de superfície $h, k, \ell = 1$ observa-se que o coeficiente de $(\Delta a/a)_\perp$ é

desprezível quando ω ($15,5^\circ$) está próximo do ângulo de Bragg do primário. Então neste caso, a sensibilidade de $\Delta\beta$ com relação a a_1 é muito maior que a sensibilidade de $\Delta\beta$ com relação a a_2 . Assim,

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_1 = \frac{\sqrt{h^2+k^2} \operatorname{sen}\beta_s \operatorname{cos}\omega}{\frac{\lambda}{2a_s}(h^2+k^2-1)+\operatorname{sen}\omega} \Delta\beta \quad (7.10)$$

Deve-se notar também que, $(\Delta a/a)_1$ é mais preciso para reflexões com valores de h^2+k^2 mais altos.

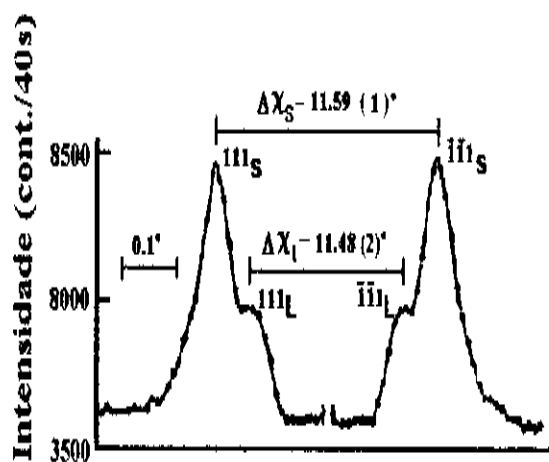
A figura VII.13a mostra o diagrama Renninger 002 da camada para a amostra #1 numa região em torno do espelho de 90° , considerando (110) como vetor de referência. Nesta região aparecem as contribuições das reflexões fortes de superfície 111 e $\bar{1}\bar{1}1$ para camada (L). Também observa-se as reflexões híbridas SL, que ocorrem quando o feixe incidente é primeiro difratado por um plano secundário da camada (substrato) que é inclinado com relação à superfície da amostra, cruza a interface camada/substrato, para ser reespalhado por um plano de acoplamento do substrato (camada), na direção do detetor. A partir da diferença angular $\Delta\chi_1$, entre os máximos destas duas contribuições no diagrama Renninger da camada pode-se determinar que

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_1 = (3,2 \pm 0,2) \times 10^{-3} \quad .$$

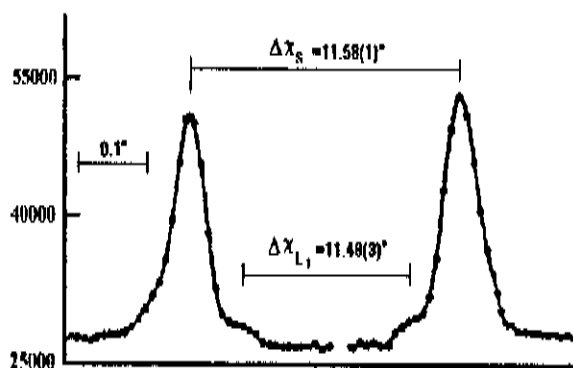
As mesmas porções dos diagramas Renninger para as duas camadas L_1 e L_2 da amostra #2 em torno do espelho são mostrados nas figuras VII.13b e VII.13c. Utilizando a mesma expressão para $(\Delta a/a)_1$, obtemos

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{L_1} = (3,2 \pm 0,8) \times 10^{-3}$$

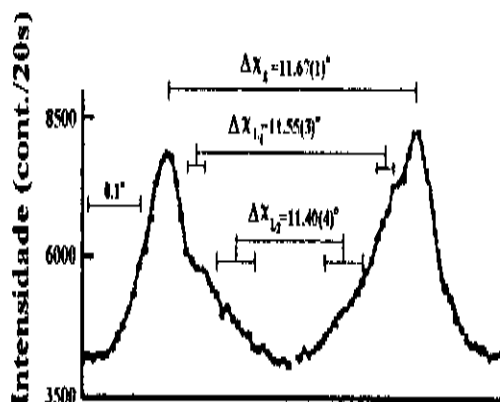
$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{L_2} = (8 \pm 1) \times 10^{-3} \quad .$$



a)



b)



c)

Figura VII.13 Casos de 3-feixes 000 002 111 e 000 002 $\bar{1}\bar{1}1$ para a amostra #1 a) e para a amostra #2, mostrando a camada L_1 em b) e a camada L_2 em c).

Pode-se notar que a camada intermediária l_1 , se manteve com a mesma variação do parâmetro de rede na direção paralela da camada da amostra #1, a menos do erro considerado na medida, e isso demonstra que é possível caracterizar-se com esta técnica camadas com espessura tão pequenas quanto a analisada (500Å).

VII.2 Radiação síncrotron

VII.2.1 Diagrama Renninger 006 InP

O diagrama Renninger experimental em torno do ângulo de rotação $\chi=90^\circ$ foi obtido com radiação síncrotron (feixe incidente polarizado) para um cristal maciço de InP, onde a reflexão primária 006 foi monitorada. Este diagrama é mostrado na fig. VII.14 onde vê-se claramente o efeito da espetacular performance da montagem que produz divergências angulares da ordem de 2 segundos de arco nos planos horizontal e vertical. Temos consciência de que será muito difícil, usando o programa MULTX baseando-se na teoria cinemática, simular os diagramas Renninger obtidos com radiação síncrotron devido a perfeição do cristal. Por isso, decidimos investigar parâmetros importantes para o programa, de forma a obter a melhor simulação do diagrama experimental.

O caso de 3-feixes 000 006 113 aparece em duas posições angulares no diagrama Renninger que correspondem a entrada e saída do nó secundário da esfera de Ewald. Usando esta diferença angular medida e a equação (2.5), determinou-se o comprimento de onda da radiação utilizada no experimento. O valor encontrado foi de $\lambda = (1,4696 \pm 0,0002)\text{Å}$, levando-se em conta que o parâmetro de rede da amostra foi tomado como $5,8696\text{Å}$. Este valor de λ , está próximo ao valor do comprimento de onda da borda de absorção do Ni ($1,488\text{Å}$), que esperávamos obter [7.16]. Pode-se observar claramente, que neste caso, os picos são muito estreitos devido à baixa divergência do feixe incidente, e mostram acentuadas assimetrias nas suas bases relacionadas à perfeição cristalográfica da amostra, que serão discutidas mais adiante. Este diagrama é muito importante para o nosso trabalho, como já foi dito, pois sua simulação representa parte do nosso objetivo. Vamos estudar os efeitos da polarização e do caminho médio dos feixes difratados nos diagramas Renninger, através da simulação desses diagramas.

VII.2.2 Efeito da Polarização

Vale ressaltar aqui, que no programa MULTX utilizado neste trabalho, as intensidades calculadas provêm de um cálculo iterativo. As trocas de energias entre os feixes i e j são representadas pela refletividades \bar{Q}_{ij} . Neste cálculo, todas as combinações dos índices i e j são consideradas dentro do programa, até mesmo entre duas reflexões secundárias. A melhor

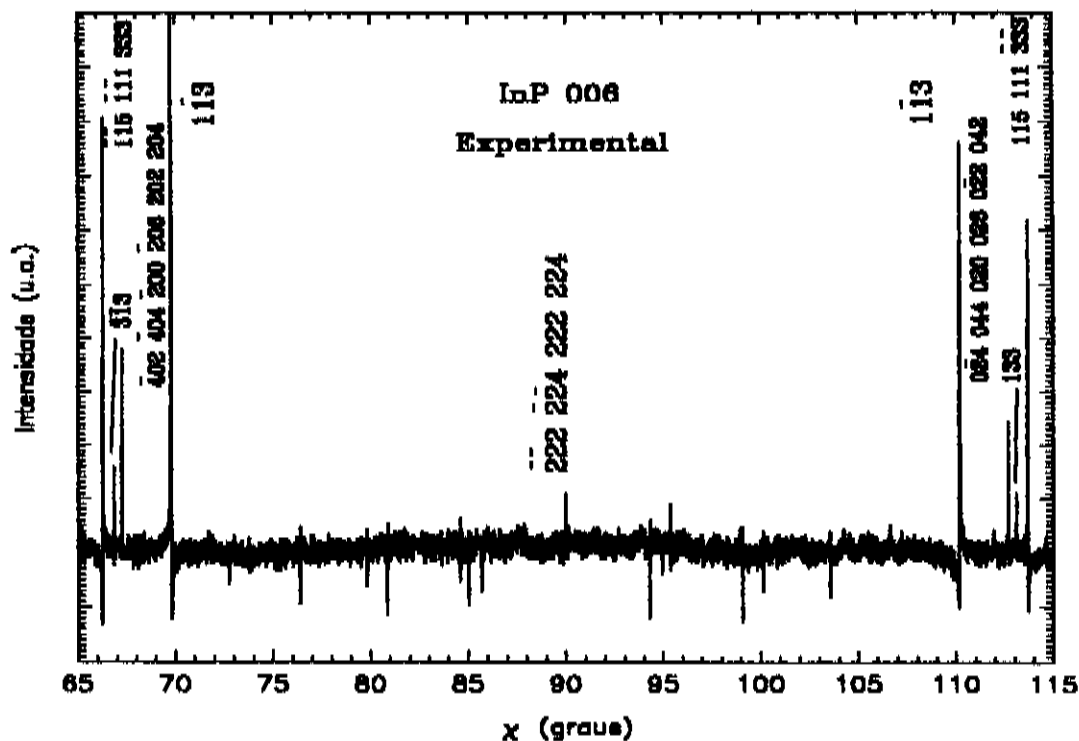


Figura VII.14 Diagrama Renninger do cristal maciço de InP com $\lambda=1,4696\text{\AA}$.

forma encontrada para se introduzir a polarização $p_{ij}(k)$ no processo iterativo é incluindo-a na sua respectiva refletividade \bar{Q}_{ij} [7.17]. Sob condição de difração múltipla ainda existe uma diversidade de opiniões quanto a associação dos índices i , j e k com as reflexões envolvidas. Alguns autores consideram a reflexão de acoplamento (i - j) associada ao índice k [7.17], outros entendem que as reflexões secundária (i) e de acoplamento (j) devem gerar um caminho que leve primária (k) e finalmente, outros consideram que o índice k (ângulo de índice k) está

associado ao ângulo entre o feixe incidente na amostra com o feixe duplamente difratado [7.18,7.19,7.20].

Na fig. VII.15, mostra-se o diagrama Renninger simulado para InP com reflexão primária 006, sem a influência da polarização, isto é, $p_{ij}=1$. Os diagramas simulados com os mesmos parâmetros, considerando o efeito da polarização π ($\Gamma=0$) e da polarização σ ($\Gamma=1$), são mostrados nas figuras VII.16 e VII.17, respectivamente.

Observa-se que no diagrama simulado com $p_{ij}=1$, a intensidade dos picos de 3-feixes (000 006 $1\bar{1}3$) e (000 006 $\bar{3}\bar{1}3$) que envolvem reflexões secundárias de superfície ($h,k,\ell=3$), marcadas com setas na figura VII.15, quando comparadas com os casos de 5-feixes (000 006 $\bar{1}\bar{1}1$ $\bar{1}\bar{1}5$ 333) e 8-feixes (000 006 $\bar{4}02$ 404 $\bar{2}00$ $\bar{2}06$ 202 204), não reproduzem as intensidades relativas obtidas no diagrama experimental (fig. VII.14). Ao introduzirmos a polarização p_{ij} dada pela equação (4.16), os fatores de polarização relativos às reflexões secundárias de superfície $1\bar{1}3$ e $\bar{3}\bar{1}3$ apresentaram os valores 0,97 e 0,26, respectivamente. Estes valores significam uma queda de 3% e 74% na refletividade \bar{Q}_{ij} .

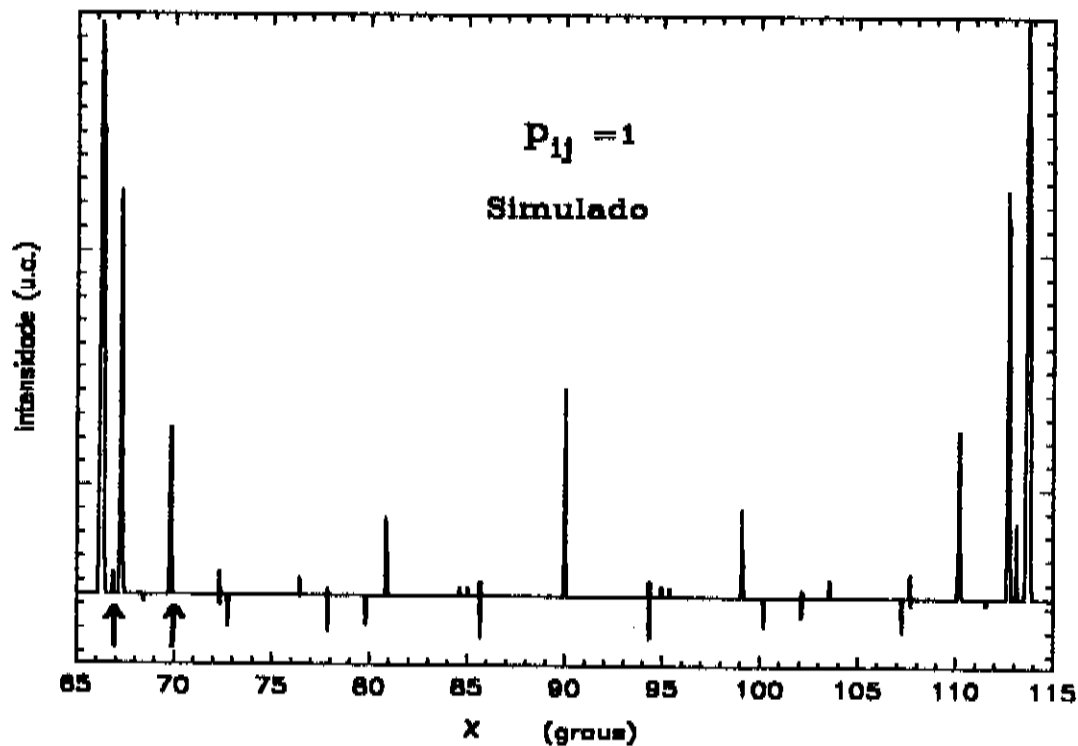


Figura VII.15 Diagrama de difração múltipla: $a=c=5,8696\text{\AA}$, $\epsilon=0,003$, $\tau=0,0003\text{rad}$, $t=350\mu\text{m}$, $\Delta\chi=0,005^\circ$, $p_{1j}=1$.

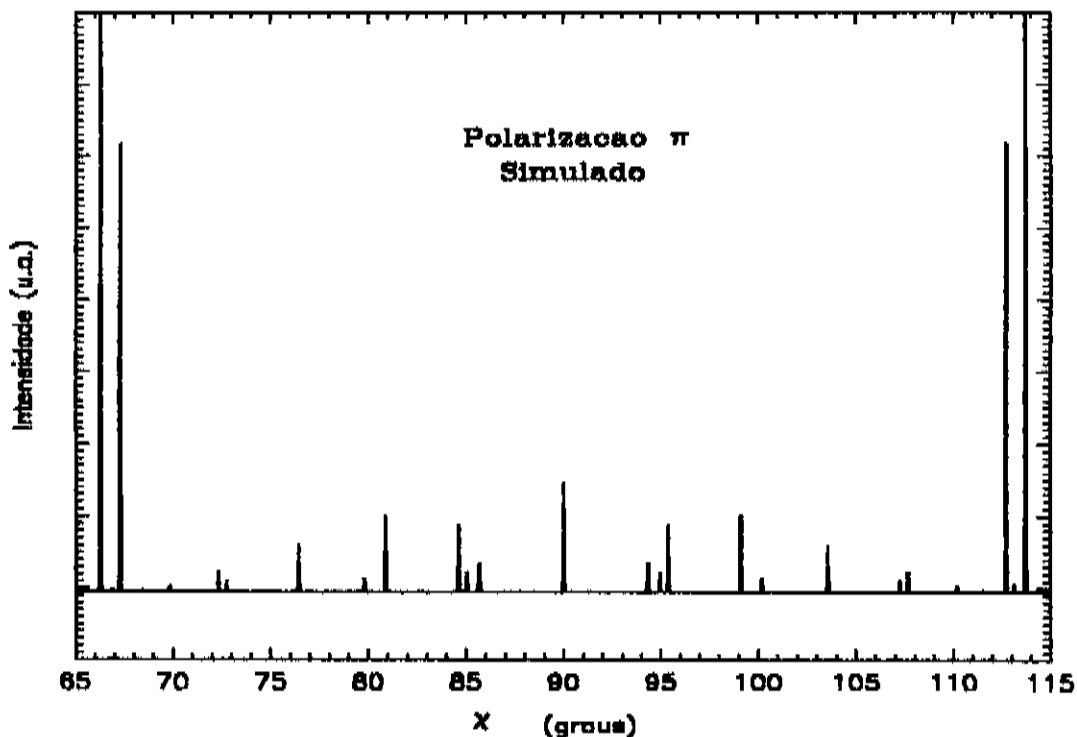


Figura VII.16 Diagrama de difração múltipla: $a=c=5,8696\text{\AA}$, $\epsilon=0,003$, $\eta=0,0003$ rad, $t=350\mu\text{m}$, $\Delta\chi=0,005^\circ$, $\Gamma=0$.

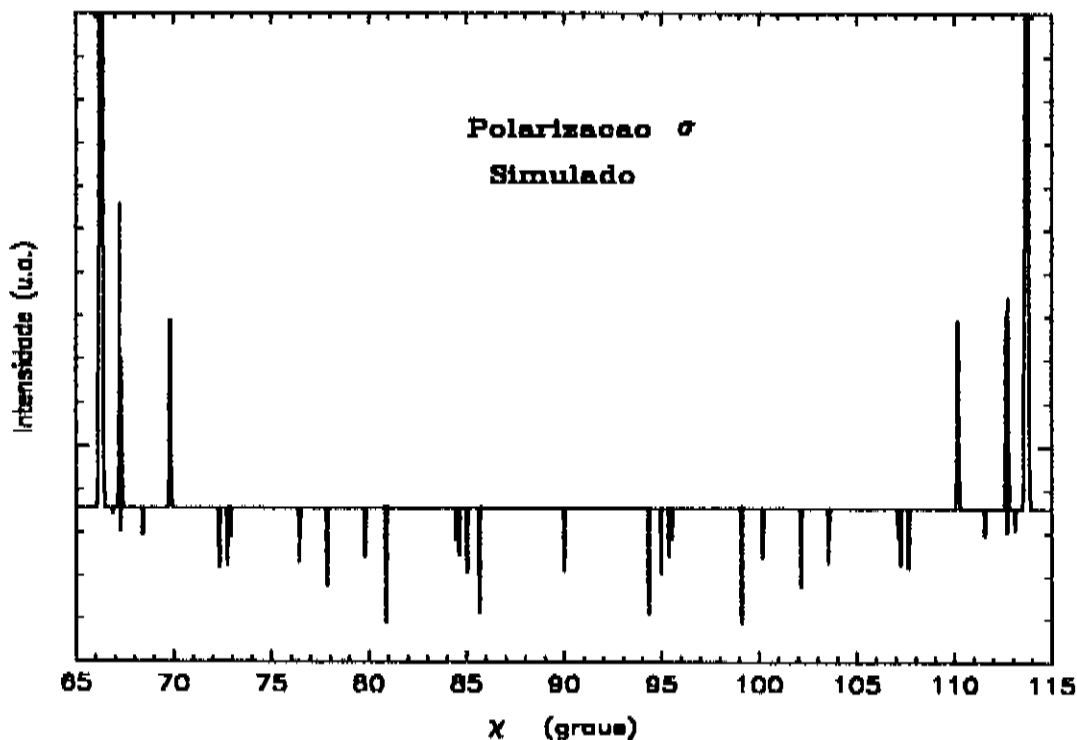


Figura VII.17 Diagrama Renninger: $a=c=5,8696\text{\AA}$, $\epsilon=0,003$, $\eta=0,0003$ rad, $t=350\mu\text{m}$, $\Delta\chi=0,005^\circ$, $\Gamma=1$.

As explicações possíveis para estas discrepâncias, inclusive a inversão do pico do caso 000 006 $\bar{3}\bar{1}3$ na polarização σ , pode estar relacionada principalmente ao valor do caminho médio dos feixes difratados utilizados na simulação. Particularmente para os feixes de superfície cujos valores (ℓ_s) poderiam ser diferentes dos utilizados no programa para radiação de freamento ($\ell=1/2\mu$), como será explicado adiante.

VII.2.3 Efeito do caminho médio do feixe

No capítulo V, vimos que o efeito do caminho médio dos feixes difratados (ℓ) na simulação de diagramas Renninger com o programa MULTX foi estudado em cada caso, para cristais finos e espessos com as duas radiações consideradas neste trabalho: freamento de elétrons e síncrotron. Chegou-se à conclusão que, devido as características da radiação síncrotron e do cristal analisado, ℓ deveria ser maior que $1/2\mu$, no caso de cristais espessos. Entretanto, como a correta consideração deste parâmetro para a difração múltipla de raios-X, sob estas condições não aparece na literatura, decidimos manter o valor $\ell_s = 1/2\mu$ e aumentar o valor ℓ_s (pois o pico para o caso de 3-feixes de superfície 000 006 $1\bar{1}3$ é o mais intenso), de forma a simular diagramas com as mesmas condições utilizadas no item anterior (VII.2.2) para a polarização σ . Desde que ℓ_s deveria ser maior do que ℓ_s testamos vários valores e chegamos a que o diagrama Renninger simulado com $\ell_s=3/\mu$, mostrado na figura VII.18 percebe-se que o caso de 3-feixes 000 006 $\bar{3}\bar{1}3$ modificou sua intensidade, passando a ser agora positivo, e que o pico 000 006 $1\bar{1}3$ passou a ser mais intenso do que os demais, produzindo um melhor acordo com o diagrama experimental. Vale ressaltar aqui que com essa alteração de ℓ_s , o caminho médio dos feixes difratados passaram de $6\mu\text{m}$ para $23\mu\text{m}$.

Observa-se claramente, que o pico correspondente ao caso de 6-feixes 000 006 222 $2\bar{2}4$ $\bar{2}\bar{2}4$ aparece como positivo (Umweg) no diagrama Renninger experimental (fig.

VII.14), enquanto que no calculado ele é negativo (Aufhellung) (Fig. VII.17 e 18). Como não se trata de um feixe de superfície, uma modificação no comprimento médio do feixe não produzirá nenhum efeito na intensidade desse caso. Testes foram realizados então, alterando-se a polarização do feixe incidente e chegamos à conclusão que, apenas a consideração de feixe não polarizado ou com polarização π produzem a inversão deste pico no diagrama calculado. Entretanto, as modificações introduzidas por estas condições nos outros picos do diagrama indicam que a escolha da polarização σ é realmente a melhor que deve ser considerada. Deve também ser observado que outras contribuições no diagrama calculado que deveriam aparecer no experimental não são detetadas (Fig. VII.14), como por exemplo, os dois picos próximos de $\chi \sim 107^\circ$ que no lado oposto do espelho de 90° apenas um deles é visível, e o pico em $\chi \sim 78^\circ$ que também não é observado no diagrama experimental. Mesmo considerando que as melhores condições para a obtenção do diagrama calculado não foram completamente investigadas, o fator de confiança encontrado para o diagrama Renninger do InP 006 com radiação síncrotron com a polarização σ foi de aproximadamente 22%, indicando uma concordância mais que razoável nas condições utilizadas.

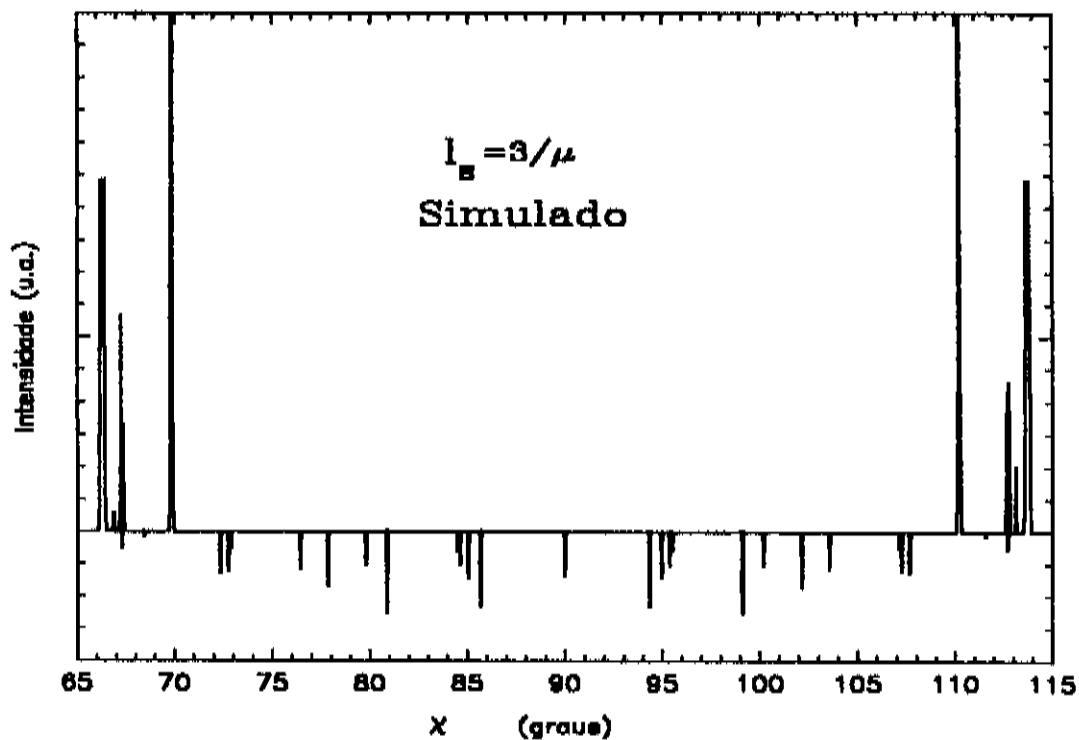


Figura VII.18 Diagrama Renninger: $l_g = 3/\mu$, $a=c=5,8696\text{\AA}$, $\epsilon=0,003$, $\eta=0,0003$ rad, $t=350\mu\text{m}$, $\Delta\chi=0,005^\circ$, $\Gamma=1$.

Com relação à assimetria observada na base dos picos de diagrama Renninger com radiação síncrotron, vamos nos limitar a analisar em detalhes os casos mais pronunciados que são: $000\ 006\ \bar{1}\bar{1}\bar{5}\ \bar{1}\bar{1}\bar{1}\ 333$ e $000\ 006\ 1\bar{1}\bar{3}$ no diagrama experimental da figura VII.14. Como já foi mostrado, a teoria dinâmica do espalhamento de raios-X dá uma explicação que mais se adequa a esse efeito, pois os cristais semicondutores possuem características de cristais perfeitos. Essa perfeição é confirmada pela largura a meia altura dos picos nas varreduras ω da figura VII.4, da ordem de 24 seg. de arco.

Pelo mencionado no capítulo V, é de se esperar que nos diagramas Renninger para cristais finos com $\mu t < 1$ ($\mu t = 0,13$), como no caso de uma camada de $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}As$ com $1,7\mu m$ de espessura, a assimetria não deverá ser tão visível na base dos picos tal como ocorre, de fato. Isto é comprovado no diagrama experimental com radiação síncrotron mostrado na figura VII.19. As assimetrias nos picos de 5-feixes $000\ 006\ \bar{1}\bar{1}\bar{1}\ \bar{1}\bar{1}\bar{5}\ 333$ e 3-feixes $000\ 006\ 1\bar{1}\bar{3}$ diminuíram significativamente e concordam com as explicações fundamentadas na teoria dinâmica (capítulo V). A simulação do diagrama para esta camada quaternária é apresentada na figura VII.20, para os quais foram utilizados os parâmetros de rede $a_1 = 5,8699\text{Å}$ e $a_2 = 5,8604\text{Å}$, com estequiometria $(Al_{0,48}Ga_{0,52})_{0,47}In_{0,53}As$, citadas anteriormente. O caminho médio dos feixes dados pelas expressões (5.6), (5.7) e (5.8) também foram utilizados neste caso obtendo-se as intensidades relativas dos picos de superfície $000\ 006\ \bar{3}\bar{1}\bar{3}$ e $000\ 006\ 1\bar{1}\bar{3}$ em concordância com aqueles do diagrama experimental da figura VII.19. Assim sendo, para cristais com $\mu t > 1$, as expressões para o caminho médio do feixe (ℓ) nos casos de transmissão, reflexão e de superfície têm que ser redefinidas.

Com relação ao acordo alcançado entre o diagrama calculado e o experimental para a camada de AlGaInAs e radiação síncrotron com polarização σ , sem considerar o efeito experimental do passo do motor escolhido, com relação à pequena largura dos picos no diagrama, um fator de confiança de

aproximadamente de 11% pode se obtido.

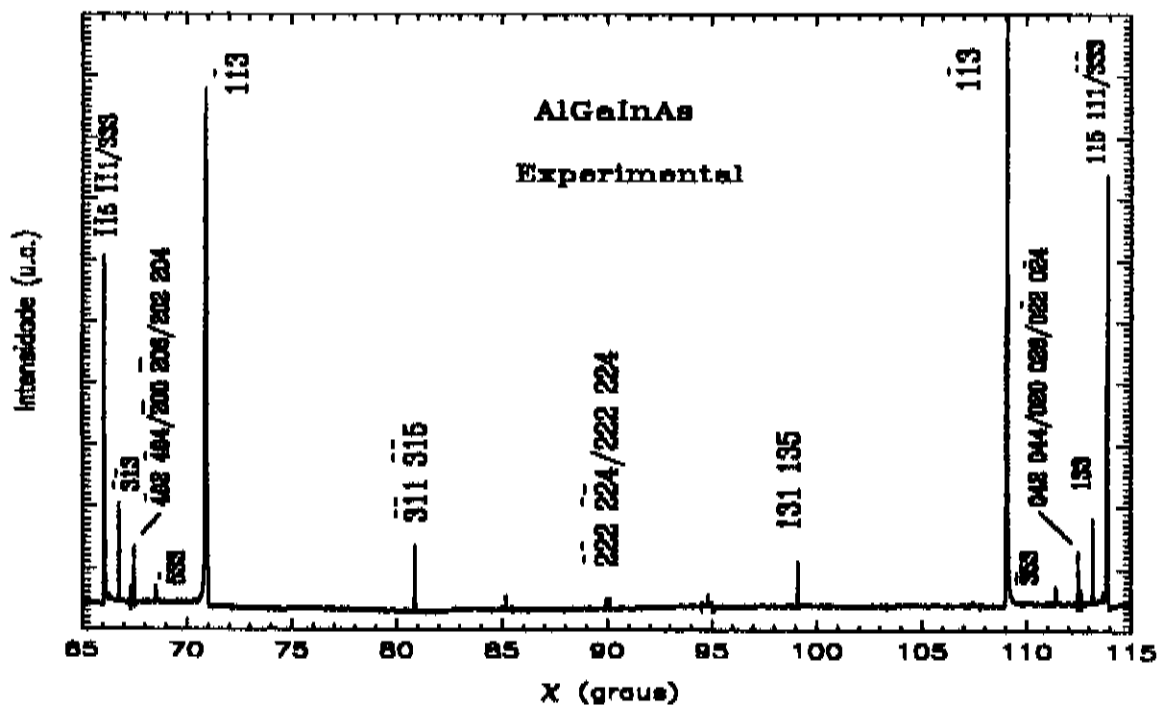


Figura VII.19 Diagrama de difração múltipla da camada de AlGaInAs com espessura de $t=1,7\mu\text{m}$.

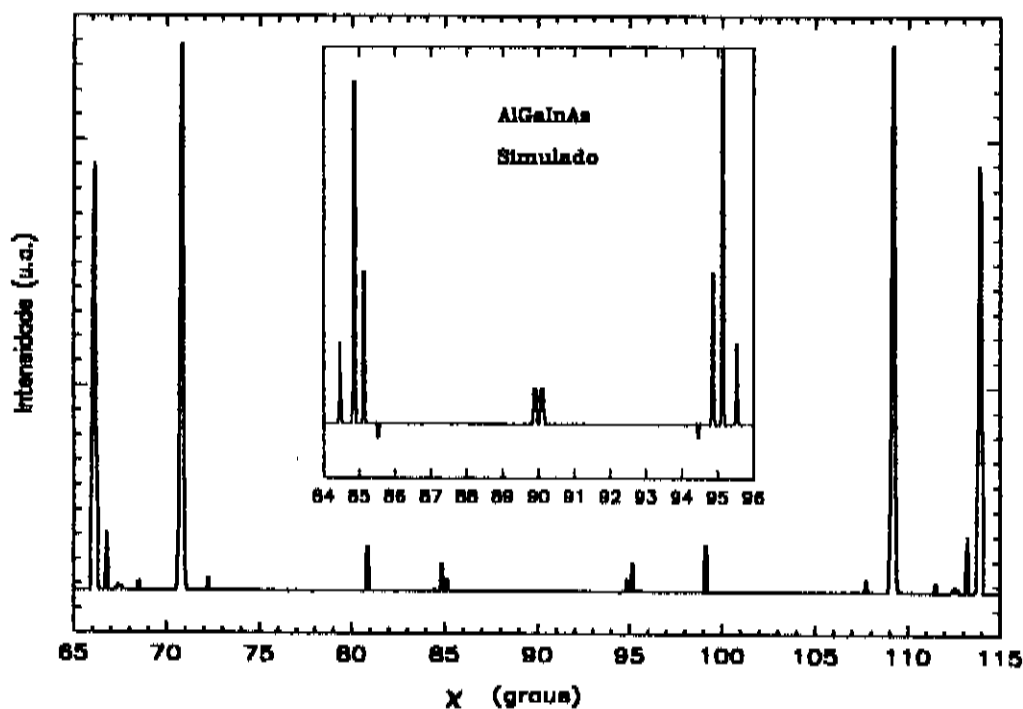


Figura VII.20 Diagrama Renninger: $l_s=1/\mu-l_n$, $a=5,8699\text{\AA}$, $c=5,8604\text{\AA}$, $e=0,003$, $\eta=0,0006\text{rad}$, $t=1,7\mu\text{m}$, $x=0,48$, $y=0,47$, $\Delta\chi=0,005^\circ$, $\Gamma=1$.

VII.2.4 Teste adicional do fator de polarização no programa MULTX

Diagramas Renninger obtidos com feixe de raios-X usando radiação de freamento de elétrons e um monocromador de Ge(333), que possibilita ao feixe incidente ser polarizado num plano perpendicular ao plano de incidência primário, foram publicados recentemente [7.21]. Desde que o programa MULTX mostrou-se útil para a simulação de diagramas Renninger com o feixe polarizado da radiação síncrotron, decidimos utilizá-lo na simulação do diagrama para o GaAs (222) que aparece nesta publicação. A figura VII.21 mostra os diagramas experimental da publicação em VII.21a e o simulado pelo programa MULTX, em VII.21b. Observa-se que a concordância é bastante razoável embora algumas intensidades relativas, principalmente os casos de 3-feixes simultâneos mais intensos, por exemplo, $1\bar{1}1$ e $\bar{1}11$, não apresentem a razão correta esperada. Esta não concordância indica que realmente a simulação para cristais espessos ($\mu t > 1$), como dissemos acima, não oferece um acordo excelente. Além disso, o fato de ter sido utilizada a radiação de freamento de elétrons, neste caso, confirma que o caminho médio do feixe é realmente diferente daquele que foi considerado nas simulações com radiação síncrotron.

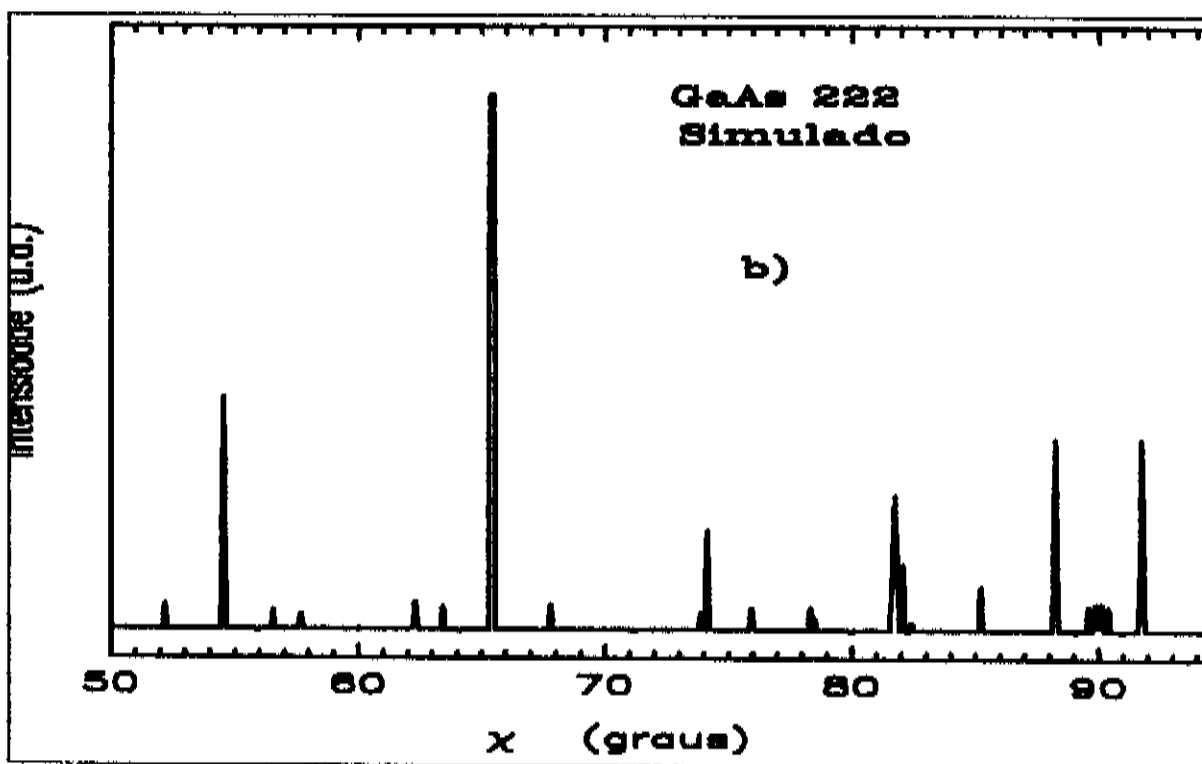
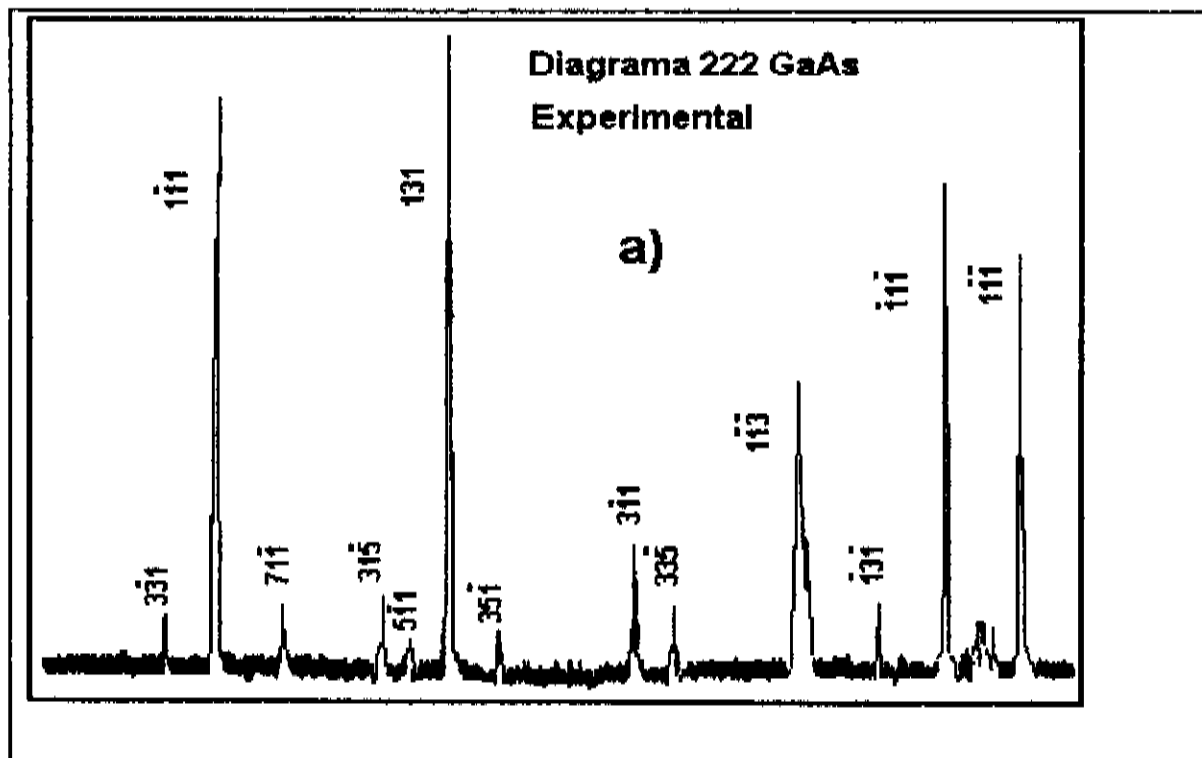


Figura VII.21 Diagrama Renninger para um cristal de GaAs com polarização σ experimental a) (Luh & Chang [7.21]) e simulado b) pelo programa MULTX.

BIBLIOGRAFIA - CAPÍTULO VII

- 7.1 J. Ayers & J. Ladell, *Phys. Rev.* **A37(7)**, 2404 (1988)
- 7.2 W.J. Bartels & W. Nijman, *J. of Crystal Growth*, **44**, 518 (1978)
- 7.3 T. Ryan, Apostila - Curso para usuários do difratômetro de cinco cristais, publicação Philips (1990)
- 7.4 J.M. Sasaki, L.P. Cardoso, T.W. Ryan, J. Decobert and M.A. Sacilotti, *Semiconductor Physics-5th Brazilian School of Semiconductor Physics, Brazil*, World Scientific Int. Pub., 257 (1991)
- 7.5 P.J. Praseuth, Thèse de Doctorat, Université de Paris, França, Sud Centre d'Orsay, 1987, pg. 65
- 7.6 J.M. Sasaki, C. Campos & L.P. Cardoso, *Mat. Res. Soc., Symp. Proc.*, Vol **262**, 259 (1992)
- 7.7 S.L. Chang & S. Caticha-Ellis, *Acta Cryst.*, **A34**, 825 (1978)
- 7.8 C.B.R. Parente: Tese de Doutorado, IPEN/CNEN-SP, 1972
- 7.9 P.P. Ewald & Y. Héno, *Acta Cryst.*, **A24**, 5 (1968)
- 7.10 S.L. Morelhão, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki & M.M.G. de Carvalho, *J. Appl. Phys.*, **70**, 2589 (1991)
- 7.11 B.J. Isherwood, B.R. Brown, M.A.G. Halliwell, *J. Cryst. Growth*, **54**, 449 (1981)
- 7.12 S.L. Morelhão & L.P. Cardoso, *J. Cryst. Growth*, **110**, 543 (1991)
- 7.13 S.L. Morelhão & L.P. Cardoso, *J. Appl. Phys.*, **73(9)**, 4218 (1993)
- 7.14 J. Matsui, K. Onabe, T. Kanejima & I. Hayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 664 (1979)
- 7.15 S.L. Morelhão, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki & A.C. Sachs, *Defect Control in Semiconductors*, K. Sumino (ed.), North Holland, pp. 1117 (1990), Vol. II,

- 7.16 J.M. Sasaki, L.P. Cardoso, C. Campos, K.J. Roberts, G.F. Clark, M. Pantos, J. Decobert & M.A. Sacilotti, 5th Brazilian School on Semiconductor Physics, World Scient., 262 (1991)
- 7.17 S.L. Chang: *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Springer Ser. Solid-State Sci., **50**, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1984)
- 7.18 W.H. Zachariasen, Acta Cryst., **18**, 705 (1965)
- 7.19 S. Caticha-Ellis, Acta Cryst., **A25**, 666 (1969)
- 7.20 D. Unangst & W. Melle, Acta Cryst., **A31**, 234 (1975)
- 7.21 S.W. Luh & S.L. Chang, Acta Cryst., **A47**, 502 (1991)

VIII. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a difração múltipla de raios-X foi aplicada ao estudo de estruturas heteroepitaxiais semicondutoras. O programa MULTX foi implementado para permitir a simulação de diagramas Renninger principalmente com radiação síncrotron e, portanto, possibilitar a investigação de efeitos como a influência do fator de polarização, o caminho médio dos feixes difratados, a composição de camadas epitaxiais nas intensidades desses diagramas. Além disso, a investigação preliminar da utilização do diagrama Renninger de raios-X como técnica de caracterização das heteroestruturas foi realizada com sucesso. As contribuições do trabalho serão apresentadas separadamente em função da radiação utilizada, da mesma forma como todo trabalho foi apresentado.

- Contribuições do estudo de diagramas Renninger com radiação de freamento de elétrons

1) Foi desenvolvido um difratômetro de duplo cristal de alta resolução para a caracterização das amostras que utiliza uma câmara topográfica de Lang. O sistema automatizado proporciona a translação da amostra com estabilidade mecânica, varredura com passos menores que 0,1 seg de arco. O mesmo ainda permite a obtenção de diagramas Renninger com feixe monocromatizado. Os resultados da calibração e dos testes preliminares de caracterização de camadas epitaxiais mostraram que este difratômetro tem uma resolução muito boa ($\Delta d/d \sim 10^{-5}$) e grande versatilidade [8.1].

2) Foi desenvolvida e automatizada uma montagem para difração múltipla de raios-X de alta resolução, que utiliza um gerador microfoco ($50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$). A sua geometria permite

obter feixes incidentes com divergência da ordem de 36 seg de arco e diagramas Renninger de alta resolução com passos tão pequenos quanto 1 seg de arco, requisitos necessários nos estudos de detalhes nos diagramas Renninger com raios-X.

3) O programa MULTX foi implementado de forma a incluir o fator de polarização como produtos de matrizes transformação, que é a nosso ver, a forma mais adequada de inclusão. No desenvolvimento, verificou-se a sobrevivência de um termo de segunda ordem que não aparece na literatura e que leva em conta a posição relativa entre os planos de incidência do monocromador e da reflexão primária na amostra. Na nossa geometria, no entanto, este termo se anula.

4) Foi feito o estudo da sensibilidade das intensidades do diagrama Renninger com a composição de Al em amostras GaAlAs/GaAs. O programa MULTX permitiu escolher a razão sinal/ruído de maior sensibilidade para este estudo. Chegou-se à conclusão de que enquanto o caso de 4-feixes (000 002 $\bar{1}13$ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) (Bragg-Laue) é mais sensível para camadas espessas ($t > 3\mu\text{m}$) o caso de 3-feixes (000 002 $\bar{1}11$) (superfície) é o mais indicado em camadas finas ($t < 3\mu\text{m}$). Em ambos os casos a razão decresce com o aumento de Al de acordo com os cálculos dos fatores de estrutura.

5) Na análise de casos de 3-feixes com intensidades supostamente "equivalentes" (secundária e acoplamento intercambiáveis) em diagramas Renninger [111] para semicondutores, notou-se que, embora dois casos, ditos equivalentes, tenham sido distinguidos geometricamente em cristais cúbicos [8.2], as intensidades em torno do espelho de 60° são realmente diferentes. O programa MULTX, baseado na teoria cinemática, permitiu demonstrar que a quebra de simetria nas intensidades do diagrama existe e pode ser vista na simulação.

6) Foi observada, pela primeira vez, a ocorrência de difração múltipla híbrida em diagramas Renninger para estruturas heteroepitaxiais. Discutiu-se caminhos para a possível

ocorrência das híbridas, condições para esta ocorrência em diagramas para a camada ou substrato, e foi observado que a presença de reflexões híbridas, simultaneamente com as de superfície esperadas no diagrama Renninger para a camada, permite a caracterização de estruturas epitaxiais [8.3].

7) A aplicação do método de caracterização de estruturas epitaxiais baseado nas reflexões híbridas e de superfície ($h,k,\ell=1$) em diagramas Renninger [002] para o sistema InGaAsP/GaAs mostrou que:

- i) a equação (7.4) permite obter $(\Delta a/a)_1$ diretamente do diagrama Renninger para a camada;
- ii) caso as condições experimentais permitam a detecção de reflexões de superfície com altos valores de h^2+k^2 , a determinação de $(\Delta a/a)_1$ será feita com muito boa precisão;
- iii) as camadas epitaxiais razoavelmente finas (em nosso caso, 500Å) podem ser caracterizadas com este método, mesmo utilizando equipamentos não sofisticados, e finalmente, iv) o método apresentado não está limitado ao sistema analisado nesta aplicação e, posteriormente, foi utilizado no sistema GaAs/Si [8.4]

- Contribuições do estudo de diagrama Renninger com Radiação síncrotron

8) Os diagramas Renninger com radiação síncrotron foram obtidos na estação topográfica 7.6 do Laboratório de Radiação Síncrotron, Daresbury cuja montagem para difração múltipla realizada pelos Profs Cícero Campos (IFGW/UNICAMP) e Kevin Roberts (University of Strathclyde, Escócia), inclui um difratômetro de duplo cristal [monocromador channel-cut Si(111)] com divergência extremamente baixa (2 segundos de arco) e 3 eixos do goniostato (Eulerian cradle) automatizados. O sistema apresentou uma excelente performance para obtenção de diagramas Renninger.

9) O programa MULTX foi implementado para a simulação de diagramas Renninger

com radiação síncrotron. Para isto, a polarização foi modificada de forma a considerar que o feixe incidente esteja polarizado paralelamente à órbita do anel de armazenamento, ou seja, com polarização σ . Esta polarização é perpendicular ao plano de incidência primário.

10) Com relação ao outro parâmetro importante da simulação, o caminho médio dos feixes difratados, optamos por estudá-lo através da comparação do diagrama Renninger simulado com o diagrama experimental obtido para o InP (006) com radiação síncrotron. Concluímos que o caminho médio para cristais com boa perfeição (caso dos semicondutores), utilizando feixes incidentes intensos e altamente polarizados (síncrotron), é fortemente dependente do coeficiente de absorção. Portanto, o valor $t=1/2\mu$ para cristais espessos ($\mu t > 1$) não mais se aplica, principalmente aos casos de superfície. Isto foi confirmado pelo comportamento de um caso de 3-feixes no Ge, usando a teoria dinâmica estudada por Chang [8.5].

11) A análise do diagrama Renninger para a camada AlGaInAs sobre InP (006) levou em conta a espessura da camada ($1,7\mu\text{m}$) no programa MULTX. A partir da equação (2.5) e da medida da posição angular do caso de 3-feixes de superfície foi determinado o λ da radiação utilizada. Foi observada uma variação de composição abrupta no crescimento da camada, originando duas camadas com estequiometrias diferentes, indicando possível variação no fluxo do composto orgânico metálico Trimetil Índio durante o crescimento por MOCVD. A amostra foi caracterizada com um difratômetro de cinco cristais da Philips e os diagramas Renninger simulados pelo MULTX para as camadas reproduzem os obtidos com radiação síncrotron, nas posições angulares dos picos e com razoável concordância as suas intensidades. Foi observado que no caso de 6-feixes em $\chi=90^\circ$ no diagrama Renninger da camada, o desdobramento deste pico devido a distorção tetragonal naquela rede foi simulado pelo MULTX.

- Trabalhos futuros

- Implementação do programa MULTX para permitir o estudo da localização e concentração de impurezas na rede cristalina, como por exemplo, a escolha dos casos de 3-feixes (análise mais simples) mais sensíveis à adição de impurezas à rede. Também considerar o uso de radiação síncrotron no estudo, devido as características de alta intensidade e sintonização em λ dessa radiação.

- Implementar o programa MULTX de forma a permitir a simulação do perfil dos picos e portanto, o refinamento de estruturas de maneira similar ao refinamento que foi realizado com o programa MULTI/IPEN no caso de nêutrons.

- Estudar as possíveis "quebras de simetria" em intensidades nos diagramas Renninger para outras direções cristalográficas ou mesmo redes cristalinas, usando o programa MULTX, como foi estudado neste trabalho o exemplo do GaAs [222]. Isto pode permitir a indexação absoluta de um diagrama Renninger.

BIBLIOGRAFIA - CAPÍTULO VIII

- 8.1 J.M. Sasaki, M.A. Hayashi, A.P. Pereira, S.L. Morelhão e L.P. Cardoso, Anais do 10^o CBECIMAT, vol. I, 331-334 (1992)
- 8.2 S.L. Chang & S. Caticha-Ellis, Acta Cryst., A34, 825 (1978)
- 8.3 S.L. Morelhão, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki & M.M.G. de Carvalho, J.Appl.Phys., 70, 2589 (1991)
- 8.4 S.L. Morelhão & L.P. Cardoso, J. Appl. Phys., 73(9), 4218 (1993)
- 8.5 S.L. Chang: *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Springer Ser. Solid-State Sci., 50, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1984)