

Hector Trinidad Palacios

METODOLOGIA DE ANÁLISE ESTRUTURAL DE  
SUPER-REDES CRISTALINAS

*Tese de Doutorado apresentada ao*

*Instituto de Física da Universidade de São Paulo*

São Paulo

1997

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SBI-IFUSP



305M810T2571

# METODOLOGIA DE ANÁLISE ESTRUTURAL DE SUPER-REDES CRISTALINAS

*Tese de Doutorado apresentada ao  
Instituto de Física da Universidade de São Paulo  
para a obtenção do título de Doutor em Ciências*

**Orientadora: Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini**

*Márcia C. de Abreu Fantini*

## BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. Alain André Quivy (IF/USP)**

**Prof. Dr. Glaucius Oliva (IFSCarlos/USP)**

**Profa. Dra. Iris L. Torriani (IFGW/UNICAMP)**

**Prof. Dr. Irineu Mazzaro (IF/UFPPr)**

São Paulo

1997

*D. Sylvio Gavutis*  
*Prof. Iberê Luiz Caldas*  
*Presidente da Comissão de Pós-Graduação*



*29/04/97*

537.622  
T833.m

D  
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA  
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação  
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Trinidad

Palacios, Hector Ramiro Trinidad  
Metodologia de Análise Estrutural de Super-Redes  
Cristalinas. São Paulo, 1997.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.  
Instituto de Física - Departamento de Física Aplicada

Área de Concentração: Física do Estado Sólido  
Orientador: Profa. Dra. Marcia C. de Abreu Fantini

Unitermos: 1. Super-Redes Si/Ge; 2. Heteroestruturas  
Si/Ge; 3. Poços Quânticos Si/Ge.

USP/IF/SBI - 16/97

mfln 28725  
sepmo 930703

À memória do meu pai

À minha mãe

## **AGRADECIMENTOS**

Expresso meus agradecimentos :

- à Profa. Dra. Márcia C.A. Fantini, pela orientação, dedicação e disponibilidade durante a realização deste trabalho,
- ao Prof. Dr. Carlos. A. M. de Carvalho pelo valioso apoio na implementação dos modelos teóricos usados ,
- à Profa. Dra. Lia Queiroz do Amaral pela oportunidade e acolhida no Laboratório de Cristalografia do IFUSP,
- aos integrantes do grupo do Laboratório, pela sua amizade,
- ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro
- ao pessoal técnico, Sérgio e Sandro pela sua colaboração

## ÍNDICE

	Página
<b>RESUMO</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>2</b>
<b>TRABALHOS DECORRENTES DA PRESENTE TESE</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO I.- SUPER-REDES SEMICONDUTORAS CRISTALINAS.</b>	<b>5</b>
<b>I.1.- INTRODUÇÃO E RETROSPECTIVA</b>	<b>6</b>
<b>I.1.1.- DESCRIÇÃO DA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR MBE</b>	<b>10</b>
<b>I.1.2.- SUPER-REDES DEFORMADAS-PARÂMETROS DE DEFORMAÇÃO :      <math>\langle a^\perp \rangle_{SL}</math> , <math>\langle a^{\parallel\parallel} \rangle_{SL}</math></b>	<b>14</b>
<b>I.2.- MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPER-REDES</b>	<b>20</b>
<b>I.2.1.- RETRO-ESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)</b>	<b>21</b>
<b>I.2.2.- ESPALHAMENTO RAMAN</b>	<b>23</b>
<b>I.2.3.- DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)</b>	<b>25</b>
<b>I.3.- DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR SUPER-REDES CRISTALINAS</b>	<b>28</b>
<b>I.3.1.- MODELO CINEMÁTICO</b>	<b>33</b>
<b>I.3.1.1.- REFINAMENTO</b>	<b>37</b>
<b>I.3.2.- MODELO DINÂMICO</b>	<b>44</b>
<b>I.3.2.1.- RELAÇÕES DE TAKAGI-TAUPIN</b>	<b>54</b>

<b>CAPÍTULO II.- PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>57</b>
<b>II.1.- INTRODUÇÃO</b>	<b>58</b>
<b>II.2.- DIFRATOMETRIA DE DUPLO CRISTAL - (DDC)</b>	<b>60</b>
<b>II.2.1.- DESCRIÇÃO TÉCNICA</b>	<b>60</b>
<b>II.2.2.- AQUISIÇÃO DOS DADOS</b>	<b>64</b>
<b>II.3.- AMOSTRAS ESTUDADAS</b>	<b>67</b>
<b>II.3.1.- SUPER-REDES DE <math>\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}/\text{Ge}</math></b>	<b>67</b>
<b>II.3.2.- SUPER-REDES DE Si/Ge</b>	<b>70</b>
<b>CAPÍTULO III.- RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>72</b>
<b>III.1.- AMOSTRAS <math>\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}/\text{Ge}</math></b>	<b>73</b>
<b>III.1.1.- MEDIDAS A BAIXO ÂNGULO</b>	<b>73</b>
<b>III.1.2.- MEDIDAS A ALTO ÂNGULO</b>	<b>79</b>
<b>III.1.2.1.- REFLEXÕES SIMÉTRICAS</b>	<b>79</b>
<b>III.1.2.2.- REFLEXÕES ASSIMÉTRICAS</b>	<b>89</b>
<b>III.2.- AMOSTRAS DE Si/Ge</b>	<b>98</b>
<b>III.2.1.- MEDIDAS COM DIFRATÔMETRO DE DUPLO CRISTAL</b>	<b>98</b>
<b>III.2.2.- MEDIDAS COM DIFRATÔMETRO DE PÓ</b>	<b>103</b>

<b>CAPÍTULO IV.- SIMULAÇÃO TEÓRICA DAS HETEROESTRUTURAS</b>	<b>108</b>
<b>IV.1.- CÁLCULO DAS INTENSIDADES DIFRATADAS PELAS AMOSTRAS</b>	<b>109</b>
<b>IV.1.1.- MODELO CINEMÁTICO</b>	<b>109</b>
<b>IV.1.2.- MODELO DINÂMICO</b>	<b>114</b>
<b>IV.2.- RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES</b>	<b>117</b>
<b>IV.2.1.- AMOSTRAS Si<sub>0,3</sub> Ge<sub>0,7</sub>/Ge</b>	<b>117</b>
<b>IV.2.1.1.- MODELO CINEMÁTICO SIMPLES</b>	<b>117</b>
<b>IV.2.1.2.- MODELO CINEMÁTICO COM REFINAMENTO</b>	<b>118</b>
<b>IV.2.2.- AMOSTRAS Si/Ge</b>	<b>125</b>
<b>CONCLUSÕES</b>	<b>141</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>144</b>
<b>APÊNDICE</b>	<b>152</b>
<b>A1.- LISTAGEM DO CÁLCULO CINEMÁTICO (FONTE + ARCHIVO DE DADOS)</b>	<b>152</b>
<b>A2.- LISTAGEM DO CÁLCULO DINÂMICO (FONTE + ARCHIVO DE DADOS)</b>	<b>156</b>
<b>A3.- EXEMPLO DO SUPREX</b>	<b>162</b>

## RESUMO

Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de uma metodologia de análise estrutural de heteroestruturas, ou seja, estruturas formadas pela combinação de materiais diferentes depositados em camadas alternadas. O trabalho focalizou aspectos não apenas referentes às técnicas de difração de raios X, comumente utilizadas na caracterização estrutural destes novos materiais, mas também se concentrou no desenvolvimento de cálculos teóricos da intensidade difratada pelos raios X, os quais, comparados com os dados experimentais, dão informação precisa acerca do que poderíamos denominar *qualidade estrutural*. Uma comparação entre resultados obtidos com a teoria Cinemática e Dinâmica foram também explorados, e o alcance das duas teorias foi discutido. Este procedimento, embora tenha sido aplicado para a análise de heteroestruturas a base de semicondutores cristalinos, pode também ser aplicado, por exemplo, ao estudo de heteroestruturas magnéticas.

É sempre fundamental no processo de desenvolvimento de novos materiais caracterizar as amostras após o crescimento, a fim de comparar os resultados experimentais com os valores nominais obtidos do procedimento de deposição. Em particular, neste trabalho, a caracterização estrutural de super-redes deformadas de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Ge}$  e  $\text{Si}/\text{Ge}$ , crescidas sobre substratos de Ge e Si, respectivamente, realizou-se através do uso de técnicas não destrutivas de difração de raios X, envolvendo a medição dos parâmetros próprios das super-redes como: período, número de camadas atômicas, parâmetros de rede e deformação.

## ABSTRACT

The aim of this work was the development of a methodology for the structural analysis of heterostructures, *i.e.*, structures formed by the combination of different materials, deposited as alternate layers. The work focused on aspects not only related to x-ray diffraction techniques, usually utilized for the structural characterization of these new materials, but also it concentrated on the development of theoretical calculations of the x-ray diffracted intensity, which were compared with experimental data in order to determine the so-called *structural quality*. The results obtained with the Kinematical and Dynamical X-ray Diffraction theories were explored and the scope of both theories was discussed. Even though this procedure was applied to the analysis of heterostructures based on crystalline semiconductors, it also can be used, for example, to the study of magnetic multilayers.

It is always fundamental in the development process of new materials to characterize the samples after growth, in order to compare the experimental results with the nominal values obtained by the deposition procedure. In particular, in this work, the structural characterization of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Ge}$  and  $\text{Si}/\text{Ge}$  strained superlattices, deposited on Ge and Si substrate, respectively, was performed by means of non-destructive x-ray diffraction techniques, measuring superlattices parameters as: periodicity, number of atomic layers, lattice parameters and strain.

## **TRABALHOS DECORRENTES DA PRESENTE TESE**

1) H.T.Palacios , C.A.M.Carvalho , M.C.A.Fantini e F. Cerdeira

Determinação das propriedades estruturais de super-redes monocristalinas de  $\text{Ge/Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}$

XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada- CAXAMBU-M.G, **06/94**

Livro de resumos pg.91

2) H.T.Palacios , C.A.M.Carvalho e M.C.A.Fantini

Simulação de “rocking-curves” de super-redes monocristalinas de  $\text{Ge/Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}$

XVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada- CAXAMBU-M.G, **06/95**

Livro de resumos pg.79

3) H.T.Palacios , C.A.M.Carvalho , M.C.A.Fantini

Determinação de parâmetros estruturais de super-redes de Si/Ge

XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - ÁGUAS DE LINDÓIA -

S.P, **09/96**. Livro de resumos pg.377

4) H.T.Palacios , C.A.M.Carvalho , M.C.A.Fantini

The structure of Si/Ge superlattices

8<sup>th</sup> Brazilian Workshop on Semiconductor Physics- ÁGUAS DE LINDÓIA - S.P, **02/97**

Livro de resumos pg.TU-70.

5) H.T.Palacios , C.A.M.Carvalho , M.C.A.Fantini

The structure of Si/Ge superlattices

submetido ao Brazilian Journal of Physics (4 páginas)

6) H.T.Palacios , C.A.M.Carvalho , M.C.A.Fantini

X-ray diffraction characterization and theoretical simulations of Si/Ge superlattices

(em preparação) a ser submetido à revista Superlattices and Microstructures

7) H.T.Palacios , C.A.M.Carvalho , M.C.A.Fantini

Structural properties of Ge/Si<sub>0,3</sub> Ge<sub>0,7</sub> strained layer superlattices

(em preparação) a ser submetido à revista Superlattices and Microstructures

## **C A P Í T U L O I**

# **SUPER-REDES SEMICONDUTORAS CRISTALINAS**

## I.1.- INTRODUÇÃO E RETROSPECTIVA

O processo de crescimento de camadas finas cristalinas sobre um determinado substrato, cujas propriedades estruturais governam a cristalinidade e orientação da camada crescida, é chamado epitaxia. Em particular, atualmente existe interesse na obtenção de filmes epitaxiais de materiais semicondutores para uso nos mais diferentes tipos de dispositivos optoeletrônicos [1]. Se o monocrystal resultante consiste de camadas de elementos diferentes, intercalados, o processo é chamado de heteroepitaxia e a estrutura resultante uma heteroestrutura. Heteroestruturas baseadas numa repetição regular e alternada de camadas epitaxiais com certo período de repetição é conhecido como uma super-rede de período D. Estas camadas epitaxiais possuem uma espessura  $t = Nd$ , onde N é o número de planos atômicos em cada camada e d a distância interplanar entre esses planos. O período da super-rede formada a base de elementos A e B é dado por  $D = t_A + t_B$ . Nestas heteroestruturas, as camadas individuais podem ter um perfeito “casamento” entre os seus parâmetros de rede, ou serem formadas a partir de elementos com parâmetros de rede diferentes, processo conhecido como crescimento de super-redes deformadas ou, *strained*. No crescimento de super-redes deformadas, a espessura das camadas cristalinas deverá ser suficientemente pequena para assegurar que o “descasamento” entre as redes seja acomodado pela deformação, sem gerar dislocações indesejáveis na interface. A obtenção em laboratório destas estruturas tem dependido muito da sofisticação das técnicas de crescimento, e os resultados obtidos têm contribuído para a compreensão de propriedades interessantes de super-redes deformadas, com

implicações no desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos baseados nestas estruturas.

O crescimento epitaxial de heteroestruturas com “casamento” de parâmetro de rede entre seus elementos foi aceito teoricamente como possibilidade desde a década de 40 [2-4], sendo que os primeiros resultados experimentais somente foram obtidos na década de 70 [5-7]. As novas propriedades optoeletrônicas e de transporte nestes materiais, foram logo exploradas na fabricação de dispositivos semicondutores: lasers, transistores, fotodetectores, etc. [8,9].

A possibilidade de crescer heteroestruturas deformadas foi proposto em 1974 por Matthwess [10,11], que calculou a **espessura crítica** de uma camada epitaxial sem dislocações nas interfaces, conhecido como modelo de Matthwess-Blakslee. O trabalho pioneiro de Schuller, Osburn e colaboradores no Laboratório Sandia-USA [12,13] enfatizou a importância de tais sistemas e as aplicações tecnológicas das novas propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte oriundas do novo parâmetro de deformação (*strain*) presente nestas heteroestruturas [14].

Um dos sistemas deformados mais pesquisados na atualidade baseia-se em compostos de Si, Ge, e ligas  $Si_{1-x}Ge_x$ , e um esforço crescente tem sido dedicado à investigação das condições de crescimento e propriedades físicas destas super-redes. Isto é devido fundamentalmente ao fato que, até hoje, o silício tem sido o material dominante na eletrônica de semicondutores. Tal fato pode ser atribuído à possibilidade de crescimento de cristais de Si quase perfeitos, aproximadamente um átomo em  $10^{13}$  está fora de seu lugar próprio na rede. Além disso, monocrystalais de Si podem ser crescidos com uma ultra

alta pureza - as concentrações de impurezas são da ordem de  $\approx 0,1$  partes/bilhão. Entretanto, algumas de suas propriedades, como as eletrônicas, não apresentam bom desempenho, comparadas às de outros materiais. Espera-se, então, compensar estas diferenças combinando o silício com outro semicondutor com melhores propriedades. Por outro lado, em aplicações tecnológicas, a maioria dos dispositivos semicondutores de bom desempenho depende de uma alta perfeição cristalina dos constituintes; desta forma, a combinação entre elementos diferentes deverá preservar o ordenamento de longo alcance. O arranjo cristalino pode ser preservado através do crescimento heteroepitaxial de camadas, sendo que a estrutura resultante só será útil, quando também ocorrer ordenamento atômico na interface entre os componentes. Isto implica que não só os componentes devem possuir uma estrutura cristalina similar, mas também os espaçamentos atômicos devem ser quase idênticos. Entre os elementos com os quais o silício tem boa compatibilidade cristalográfica e química, o germânio é o elemento com características físicas mais similares; seu parâmetro de rede é 4,2% maior que o do silício. Entretanto, esta diferença de apenas 4,2% no parâmetro de rede é suficiente para alterar completamente o ordenamento cristalográfico e modificar o comportamento do dispositivo semicondutor crescido a partir destes materiais. Baseado no fato que as redes cristalinas possuem uma certa elasticidade, o crescimento heteroepitaxial de camadas deformadas oferece uma solução para a obtenção destas heteroestruturas a base de Si e Ge, eliminando dislocações no modelo de espessura crítica.

Heteroestruturas deformadas de camadas  $Si_{1-x}Ge_x$  e Si puro, sobre substrato de Si, vêm sendo estudadas desde 1984. J. Bean e colaboradores, no A.T&T.Bell

Laboratories, U.S.A [15,16] mostraram ser possível crescer estas estruturas com espessuras de camadas de até 250nm ( $\text{Ge}_{0,5} \text{ Si}_{0,5}$ ), dependendo da composição da liga, o que seria suficiente para aplicações tecnológicas. Posteriormente, cálculos teóricos [17-19] determinaram uma forte influência da deformação na estrutura de bandas da heteroestrutura, modificando-as consideravelmente e, assim, alterando as propriedades optoeletrônicas e de transporte até o momento conhecidas. Estes resultados têm sido amplamente utilizados na pesquisa tecnológica de semicondutores, com influência sobretudo no desempenho de transistores bipolares (HBT) , diodos por tunelamento , diodos emissores de luz (LED) , etc. [20-23].

Outros assuntos também vêm sendo pesquisados, relacionando o processo de relaxação à geração de dislocações [24,25], através do estudo do comportamento dessas estruturas com a temperatura. Neste caso, a importância advém do fato que um dos problemas mais importantes em tecnologia de semicondutores refere-se à estabilidade térmica dos dispositivos. Outro assunto de interesse diz respeito ao estudo de dopagem [26,27], tipo **n** ou tipo **p**, das camadas de Si e  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  , o que produz também modificações na estrutura de bandas destes sistemas.

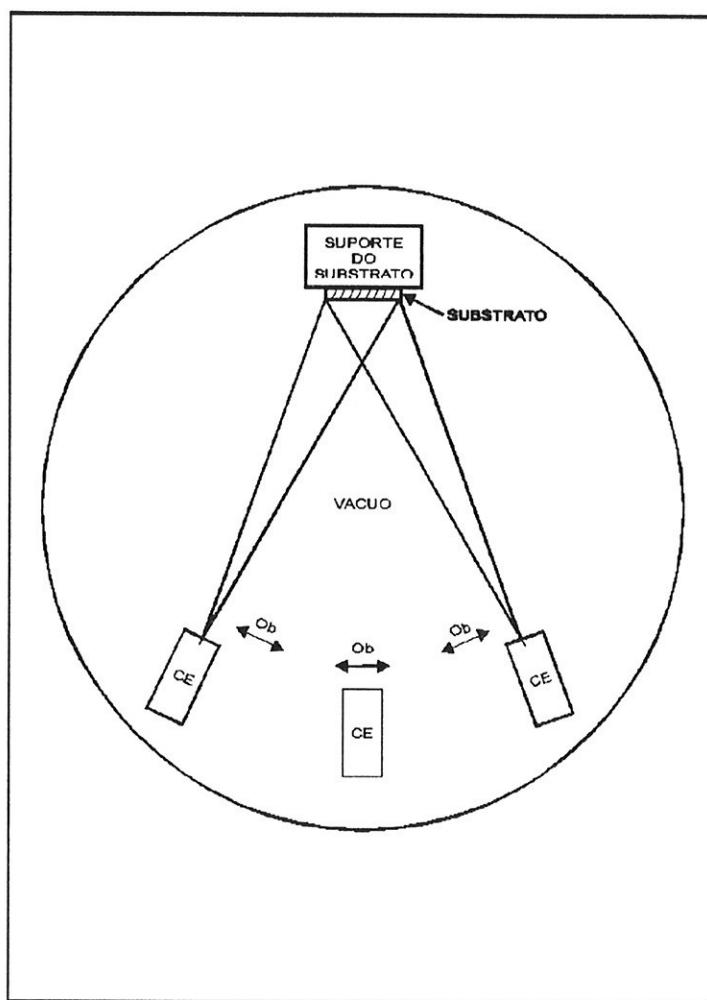
A seguir, passaremos a descrever as técnicas de deposição de super-redes semicondutoras mais comumente empregadas, com ênfase em Epitaxia por Feixe Molecular (*Molecular Beam Epitaxy*) utilizada para crescer as amostras estudadas neste trabalho, e algumas características estruturais fundamentais de super-redes tensionadas.

### I.1.1- DESCRIÇÃO DA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR MBE

As tecnologias disponíveis para a deposição de filmes finos monocristalinos podem ser classificadas em dois grupos, caracterizados pelo crescimento a partir da fase líquida ou da fase vapor. No primeiro grupo encontram-se a Epitaxia por Fase Líquida, LPE (*Liquid Phase Epitaxy*), em que ocorre a precipitação de uma solução sobre um substrato [28]. As camadas crescidas por LPE, se não forem cuidadosamente monitoradas, podem não apresentar a precisão desejada nos valores de composição, espessura e dopagem, produzindo sérios problemas de funcionamento nos dispositivos por elas constituídos. No segundo grupo, o crescimento se dá pela deposição de vapores sobre o substrato aquecido; se as camadas se sedimentam por simples assentamento ou condensação pura no substrato, se trata de uma deposição física, PVD (*Physical Vapor Deposition*); e, quando as camadas são formadas por reações químicas que ocorrem na superfície do substrato, se trata de uma deposição química, CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Um caso especial de uma deposição física é a Epitaxia por Feixe Molecular, MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), a qual oferece condições ótimas de controle do processo de crescimento e, atualmente, é a técnica mais precisa para crescer camadas muito finas e puras [29,30]; em particular, na epitaxia de camadas de Si, Ge e ligas de  $Si_{1-x}Ge_x$ , [31]. Na Figura I.1 é mostrado um arranjo esquemático do sistema de MBE.

A técnica de MBE opera fazendo incidir feixes de átomos ou moléculas gerados termicamente sobre um substrato aquecido em condições de ultra alto vácuo. Os elementos a serem depositados são colocados em diversas células térmicas de efusão,

orientadas para o substrato, e construídas como parte integrante de uma câmara de vácuo, feita de aço inoxidável, onde o crescimento é processado. Um aquecimento controlado das células produz a evaporação dosada de cada elemento. Os átomos ou moléculas evaporados percorrem no vácuo o trajeto até o substrato aquecido, onde se depositam formando a camada epitaxial. Obturadores mecânicos, controlados por computador, na saída das células abrem e fecham, permitindo iniciar ou cessar instantaneamente este processo.



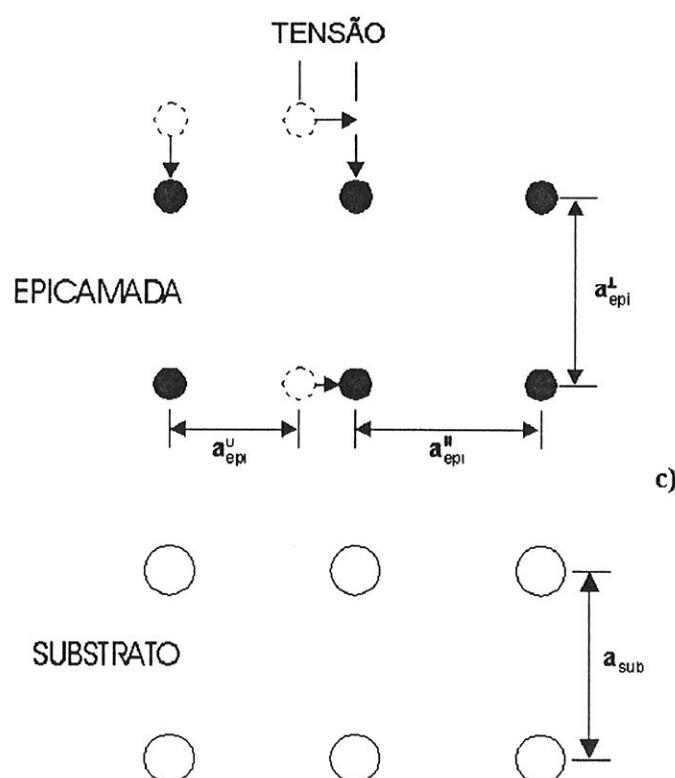
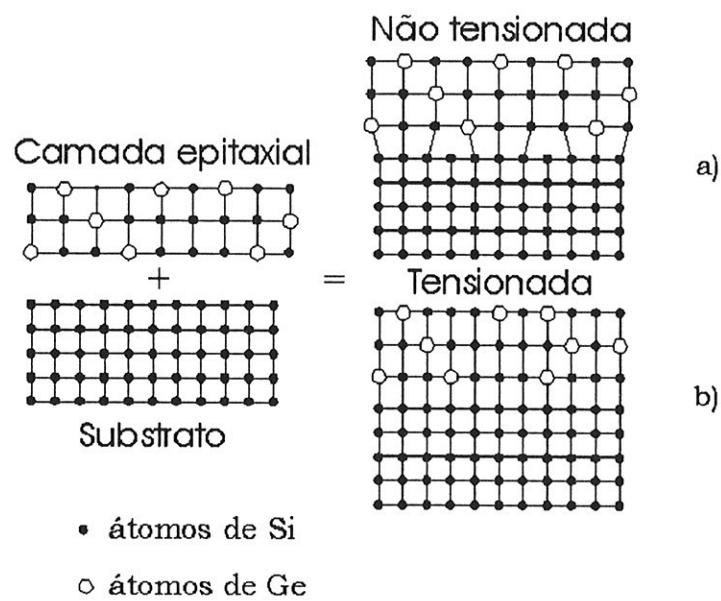
**Fig I.1.- Diagrama esquemático de uma câmara de crescimento por Molecular Beam Epitaxy. (CE) são as câmaras de efusão e (Ob) são os obturadores.**

O método de deposição por MBE permite depositar materiais com espessuras da ordem de escala do parâmetro de rede e uma troca de composição praticamente instantânea. Isto é possível devido às baixas taxas de deposição empregadas neste método: o material se deposita sobre o substrato a uma taxa média de uma camada atômica por segundo. Sendo assim, é necessário esperar pelo menos uma hora para crescer uma camada de  $1\mu\text{m}$  de espessura, o que constitui uma desvantagem do ponto de vista de produção em larga escala. Entretanto, no que diz respeito à pesquisa básica, baixas taxas de crescimento são úteis no monitoramento do processo de crescimento. Nos últimos anos, os trabalhos [32-38] têm mostrado claramente que a técnica de MBE permite crescer novas estruturas semicondutoras com camadas em escala atômica, nas quais as interfaces possuem variações abruptas de potencial, do tipo barreira e poço. Se a largura característica dos poços é comparável ao comprimento de onda dos elétrons, uma série de estados quânticos são formados dentro dos poços, onde os elétrons tendem a ser confinados. Neste caso, são formadas as chamadas heteroestruturas quânticas semicondutoras, tais como [39,41]: **(i) Poço quântico**: colocado entre duas barreiras; **(ii) Poços quânticos múltiplos**: formados por uma série de barreiras e poços. No caso desta estrutura possuir uma distribuição espacial periódica temos uma super-rede. Estas estruturas configuram os sistemas de dimensionalidade 2, (2D), ou seja, aqueles em que as funções de onda do elétron estão confinadas num plano. Para o caso de um poço, a equação de Schrödinger pode ser resolvida exatamente (poço infinito) ou por métodos numéricos ou gráficos (poço finito), obtendo-se estados e níveis de energia discretos. Como o movimento na direção z é quantizado ( $k_z = n\pi/L_z$ ), sendo  $L_z$  a largura do poço ,

então o elétron ou a função de onda associada a ele, possui só dois graus de liberdade de movimento ( $x,y$ ). A introdução de mais poços leva à criação de bandas contínuas de estados, e a forma de estudar tais sistemas é através de modelos teóricos como o de *tight-binding* [42]. **(iii)** Se o confinamento das partículas é restrito a apenas uma direção (linha ou caixa muito fina), uma quantização adicional do movimento da partícula poderá ocorrer ( $k_x,k_z$ ). O sistema possui, assim, só um grau de liberdade ou dimensionalidade um (1D), denominado **Fio Quântico**. **(iv)** A extensão do confinamento à dimensão zero (0D), ocorre quando se criam potenciais que confinam as partículas em todas as três dimensões, desta forma um ‘superátomo’ ou um **Ponto quântico** é formado, sendo que neste caso as densidades de estado do sistema são funções delta. A forma de se obter estas estruturas (1D,0D) é através de técnicas litográficas [43-45], e os campos de aplicações dos dispositivos baseados nestas estruturas, como lasers e guias de onda, encontram-se em progresso constante [46-48]. Para o caso dos sistemas 2D as pesquisas têm se concentrado nos confinamentos quânticos na direção epitaxial.

### I.1.2.- SUPER-REDES DEFORMADAS - PARÂMETROS DE DEFORMAÇÃO $\langle a^\perp \rangle_{SL}$ e $\langle a^{\parallel} \rangle_{SL}$

A epitaxia de camadas cristalinas pode ser dividida em duas categorias diferentes [49,51]. A primeira é caracterizada por estruturas formadas de materiais com parâmetros de rede diferentes, mas que podem ser modificados elasticamente (crescimento pseudomórfico) sem a presença de defeitos estruturais indesejáveis Fig.(I.2a), uma vez garantida a condição de que a espessura do material crescido não ultrapasse uma certa espessura crítica Fig.(I.2d). A segunda se caracteriza pelo fato das tensões produzidas serem maiores que os limites de deformação elástica (rede relaxada), o que provoca a formação de defeitos (dislocações) Fig.(I.2b). Durante o crescimento pseudomórfico, a camada epitaxial é forçada a adotar o parâmetro da rede planar do substrato (crescimento coerente). Em particular, para o caso de cristais cúbicos, isto causa uma distorção tetragonal, a fim de preservar o volume por cela unitária constante, Fig.(I.2c).



**Figura I.2 .- Modos de crescimento, de camadas epitaxiais de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , sobre um substrato de Si. a) Não tensionado, b) Tensionado. c) Posições atômicas ilustrando o crescimento de uma camada epitaxial de Si sobre um substrato de Ge.**

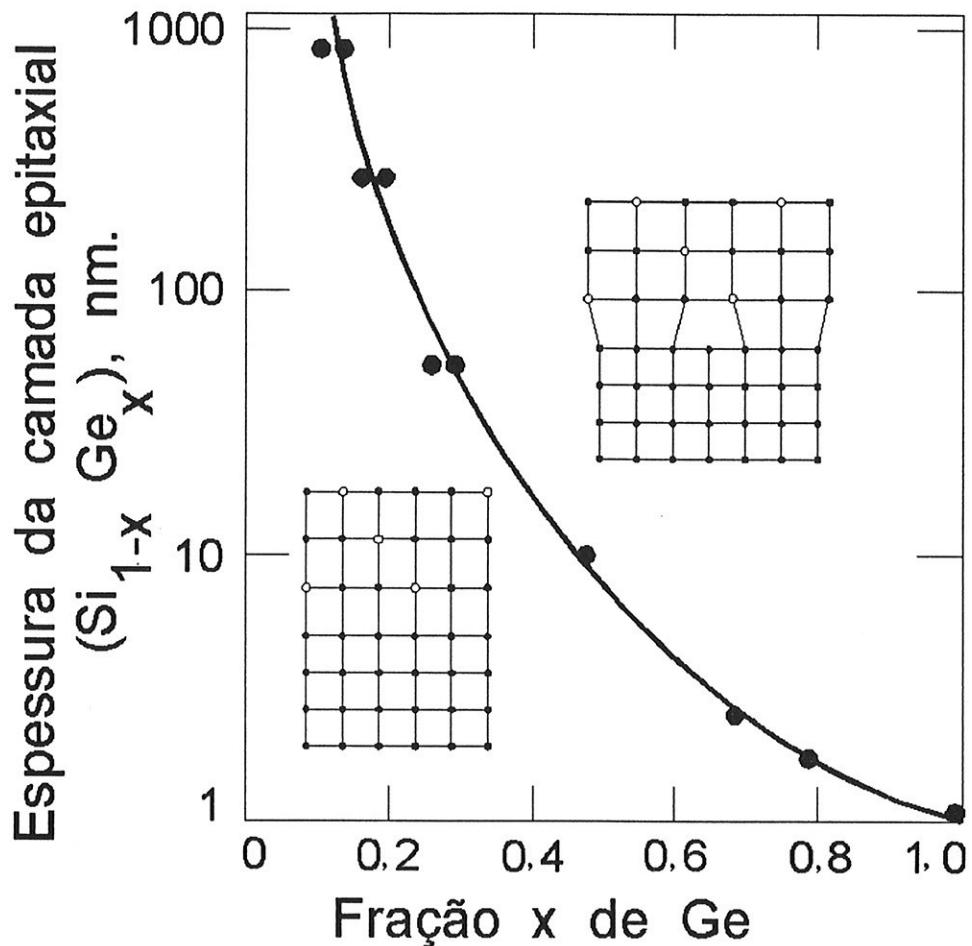


Figura.I.2d.- Limites para o crescimento de camadas deformadas sem defeitos (Fig.I.2a,b), camada de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  sobre substrato de Si [15a].

Geralmente a tensão em cristais é tratada usando a teoria da elasticidade. A aplicação de um *stress* (tensão) externo a um monocrystal, pode produzir nele um *strain* (deformação) temporária, que desaparece quando o *stress* é retirado. Esta deformação poderá ser elástica ou plástica, dependendo da magnitude do *strain* e dos enlaces interatômicos no cristal.

Considerando um plano particular do cristal, é possível dividir a tensão externa em três componentes mutuamente perpendiculares, sendo a componente normal ao plano

chamado de *stress* normal  $\sigma$ , e as duas componentes que se encontram no plano de *shear stress*  $\tau$ . É sempre possível selecionar três planos mutuamente perpendiculares, tal que  $\tau = 0$  para estes planos, chamados de planos principais.

A deformação produzida pela tensão normal é definida como a deformação normal  $\varepsilon$  no cristal que, de acordo à lei de Hooke, está relacionada a  $\sigma$  pela expressão  $\varepsilon = \sigma/E$ , onde  $E$  é o módulo de Young. No caso de monocrystalis cúbicos, temos que as tensões principais  $\sigma_x, \sigma_y$  e  $\sigma_z$  estão relacionadas às deformações principais  $\varepsilon_x, \varepsilon_y$  e  $\varepsilon_z$  através da matriz [52] :

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix} \quad (I.1)$$

onde as  $C_{ij}$  são as constantes elásticas do sistema.

No caso de tensões isotrópicas no plano ( $z,y$ ), com o crescimento das camadas na direção  $x$ , resulta :

$$\sigma_x = 0, \quad \sigma_z = \sigma_y = \sigma^{\parallel}, \quad \varepsilon_z = \varepsilon_y = \varepsilon^{\parallel}, \quad \varepsilon_x = \varepsilon^{\perp},$$

Da matriz anterior são obtidas as seguintes relações [53,54] :

$$\varepsilon^{\perp} = -2(C_{12}/C_{11})\varepsilon^{\parallel}, \quad \sigma^{\parallel} = (C_{11} + C_{12} - 2C_{12}^2/C_{11})\varepsilon^{\parallel}, \quad \alpha = \varepsilon^{\perp} / \varepsilon^{\parallel} \quad (I.2)$$

O parâmetro de rede médio perpendicular ao substrato,  $\langle a^{\perp} \rangle_{SL}$ , de uma super-rede com crescimento pseudomórfico, Fig.(I.3), composta por elementos A e B, com um número de monocamadas  $N_A$  e  $N_B$  em cada camada cristalina epitaxial, e espessuras  $t_A$  e  $t_B$ , é definido como [54,55]:

$$\langle a^{\perp} \rangle_{SL} = (N_A a_A^{\perp} + N_B a_B^{\perp}) / (N_A + N_B) = (t_A a_A^{\perp} + t_B a_B^{\perp}) / (t_A + t_B) \quad (I.3)$$

onde:  $a_A^\perp = a_A(1+\varepsilon_A^\perp)$ ,  $a_B^\perp = a_B(1+\varepsilon_B^\perp)$ , contêm as deformações  $\varepsilon_A$  e  $\varepsilon_B$  das camadas

A e B na direção z. Como consequência do crescimento coerente :

$$a_A^{\parallel\parallel} = a_A(1+\varepsilon_A^{\parallel\parallel}) = a_B^{\parallel\parallel} = a_B(1+\varepsilon_B^{\parallel\parallel}) = a_{\text{Substrato}} \quad (\text{I.4})$$

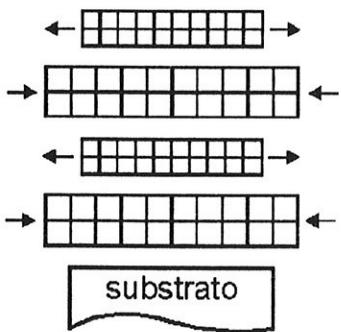
Analogamente, as deformações nas camadas da super-rede em direções perpendicular e paralela ao substrato são definidas por [56] :

$$\varepsilon_{i,s}^\perp = (\Delta a_i / a_s)_{\text{SL}}^\perp = (a_i^\perp_{\text{SL}} - a_s) / a_s ,$$

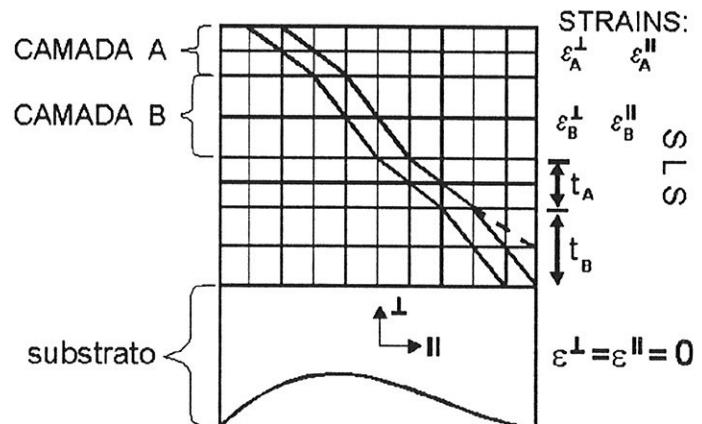
$$\varepsilon_{i,s}^{\parallel\parallel} = (\Delta a_i / a_s)_{\text{SL}}^{\parallel\parallel} = (a_i^{\parallel\parallel}_{\text{SL}} - a_s) / a_s , \quad (\text{I.5})$$

onde i: A, B, especifica as camadas tensionadas cristalinas da super-rede, de parâmetros ( $a_i^\perp$ ,  $a_i^{\parallel\parallel}$ ); e onde ( $a_s$ ,  $a_i$ ) são os parâmetros de rede (*bulk*) do substrato e da camada não tensionada, respectivamente.

a) camadas + substrato



b) super-rede de camada tensionada (SLS)



**Fig I.3.- Diagrama esquemático de: a) camadas isoladas diferentes A e B, sem tensões . b) super-rede de camadas alternadas A e B em estrutura tensionada [ref. 51]. Os traços diagonais representam planos atômicos não paralelos à superfície da amostra.**

É importante mais uma vez salientar que as deformações produzem importantes modificações nas diferentes propriedades de uma heteroestrutura, tais como as propriedades eletrônicas ou de transporte [57,58]. Para interpretar as medidas elétricas ou ópticas realizadas sobre materiais deformados, os cálculos de níveis de energia têm que levar em conta o estado de deformação do material. Isto se faz através da inclusão na equação de Schrödinger, de um hamiltoniano dependente da deformação, cujas soluções produzem estados e níveis de energia modificados, sendo o ordenamento dos estados de valência e condução afetados significativamente pela deformação [59-63]. Estas mudanças são calculadas principalmente para o caso de materiais de interesse tecnológico, como as estruturas a base de Si/Ge e ligas de Si-Ge [64-68].

Desta forma, as deformações são consideradas como uma nova ferramenta para modificar a estrutura de bandas destes sistemas de forma útil e previsível [69-72]. Portanto, é fundamental utilizar métodos experimentais capazes de determinar o estado de deformação de uma heteroestrutura a fim de se poder compreender suas propriedades. A seguir passaremos a descrever alguns destes métodos.

## I.2.-MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE SUPER-REDES

Como já foi mencionado, uma caracterização adequada, que leve a um conhecimento quantitativo das heteroestruturas deformadas, inclui necessariamente informações estruturais como: parâmetros de rede, grau de deformação, limite de crescimento das camadas deformadas e mecanismos de relaxação das tensões nas heteroestruturas.

Dentre as técnicas mais usadas podemos citar: a espectrometria de retro-espalhamento Rutherford (RBS), a difração de raios X (XRD), a difração de elétrons, o espalhamento Raman, a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), as quais possuem características técnicas específicas que determinam seu grau de sensibilidade. A primeira delas, RBS, tem a vantagem de dar informação sobre as camadas discretas da heteroestrutura, enquanto que a técnica de XRD fornece resultados referentes a todas as camadas que compõem a super-rede. Além disso, estas duas técnicas não são destrutivas e não requerem uma preparação preliminar da amostra para realizar as medidas. Uma outra técnica que complementa o estudo estrutural das amostras é TEM, pois fornece informação detalhada das dislocações presentes na heteroestrutura, decorrentes do processo de relaxação das camadas tensionadas; entretanto, esta técnica é considerada destrutiva. O espalhamento Raman é outra técnica não destrutiva usada na caracterização de super-redes deformadas, principalmente para medidas do grau de deformação. A seguir passaremos a descrever brevemente alguns princípios que envolvem algumas destas técnicas.

### I.2.1.- Retro-espalhamento Rutherford (RBS)

Dentre as técnicas de caracterização usando feixe de íons (em geral íons de He<sup>+</sup> de  $\approx 1\text{MeV}$ ) para o estudo de heteroestruturas deformadas, a técnica de RBS é uma das mais úteis. Esta técnica baseia-se na análise da energia das partículas espalhadas elasticamente, a qual permite a determinação da composição e espessura das camadas da super-rede [73-75]. O caso mais simples ocorre quando cada camada é composta apenas de um material: A ou B. Por outro lado, no caso das camadas serem constituídas de ligas do tipo AB, uma interferência no espalhamento pode ocorrer, o que torna a análise mais difícil. Uma das limitações desta técnica é seu poder de resolução para identificar camadas muito finas ( $\leq 20\text{ nm}$ ) as quais podem ser analisadas utilizando um difratômetro de raios X simples como o de duplo cristal. Entretanto, a técnica de RBS tem a vantagem sobre as técnicas envolvendo raios X, pois é capaz de determinar a espessura das camadas individuais, o que é útil no caso de estruturas não periódicas.

Quando o feixe de íons é focalizado ao longo de uma direção principal do cristal (pode ser a do crescimento do cristal) temos o que é conhecido como *ion channeling*. A análise em energia das partículas espalhadas elasticamente fornece resultados acerca do graus de deformação e também da uniformidade das camadas crescidas nestas estruturas deformadas [73a,76]. No caso ideal, as partículas incidentes na amostra são conduzidas numa certa direção por filas ou planos de átomos cristalinos perfeitos. Desvios da perfeição cristalina, como por exemplo, dislocações ou distorções tetragonais das celas unitárias produzem inclinações dos planos cristalinos de um ângulo  $\Delta\phi$ , que dão lugar a um processo de '*de-channeling*' das partículas, com o correspondente incremento no

espalhamento de íons. Este ângulo  $\Delta\phi$  está relacionado diretamente aos parâmetros de rede  $a^\perp$  e  $a^{\parallel}$  em cada camada cristalina e pode ser medido experimentalmente a partir dos espectros RBS Fig( I.4 ).

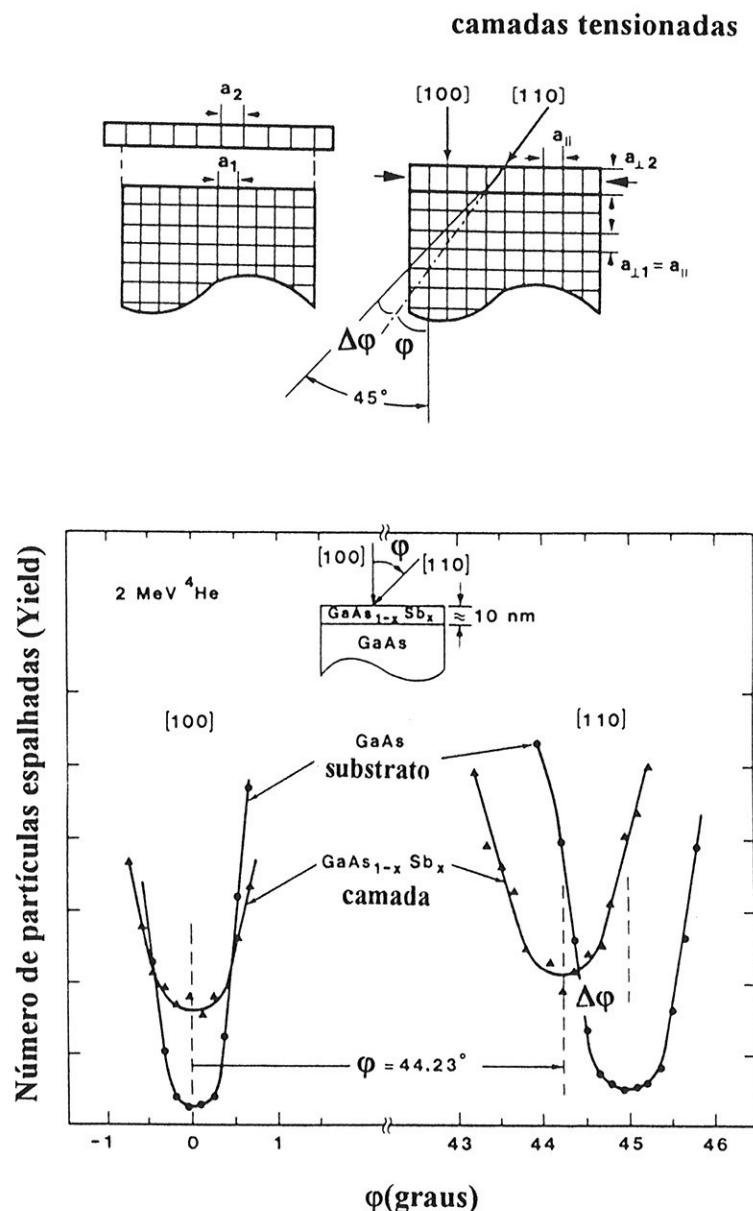
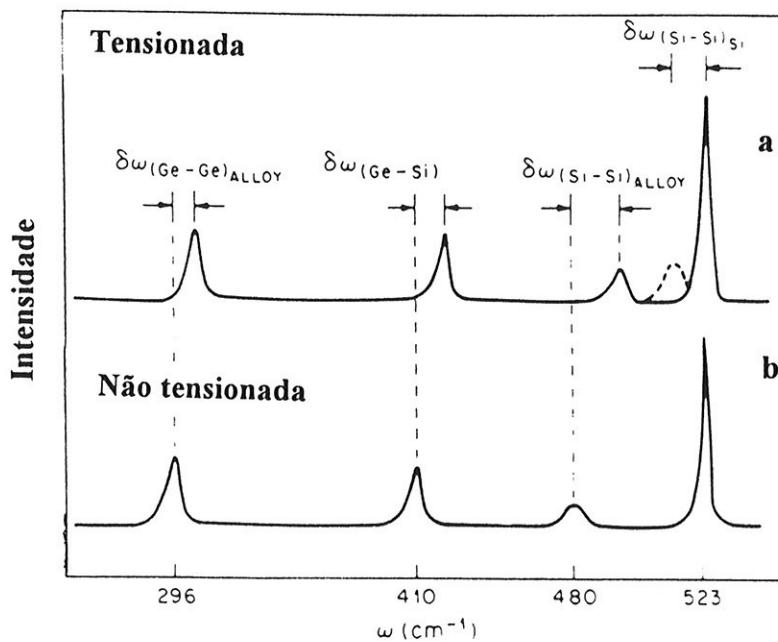


Figura I.4.- Diagrama de um espectro RBS correspondente aos parâmetros  $a^\perp$ ,  $a^{\parallel}$  para uma camada tensionada  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  crescida sobre um substrato de  $\text{GaAs}(100)$ , com  $\Delta\phi = (45^\circ - \phi)$  , [75d].

## I.2.2.- Espalhamento Raman

Esta técnica está baseada no espalhamento inelástico de um fóton por uma rede cristalina, acompanhado da emissão de um fónon da rede, processo descrito por  $w = w' \pm \Omega$  onde  $w$  e  $w'$  representam os fóttons incidente e espalhado na rede, respectivamente, e  $\Omega$  é a freqüência do fónon criado ou destruído. Estas freqüências são alteradas quando os fónons são emitidos por uma rede sujeita a uma determinada tensão, sendo que a mudança na freqüência do fónon ocorre de acordo com a magnitude e sinal da tensão presente na camada [77]. A técnica de espalhamento Raman tem sido aplicada na caracterização de diversos sistemas de Si/Ge, como também em super-redes de  $Si_{1-x}Ge_x$ , crescidas sobre substrato de Si [78-80]. Um exemplo é mostrado na Fig.(I.5).

Um fato particular no espalhamento Raman é que a técnica descreve muito bem a caracterização de camadas deformadas, situadas até 10-100 nm da superfície da amostra [81], em contraste a outras técnicas como XRD e RBS que se situam na faixa de  $1\mu m$  (*bulk*), ou à difração de elétrons, que estuda somente as primeiras camadas atômicas da superfície.



**Figura I.5 .-** Diagrama de um espectro Raman a) mostrando a presença de tensão para uma camada deformada de  $\text{Ge}_{0,65} \text{Si}_{0,35}$  crescida sobre Si(001). O deslocamento das linhas a freqüências maiores indica que a camada de  $\text{Ge}_{0,65} \text{Si}_{0,35}$  está submetida a um tensão compressiva. b) mostra uma camada de  $\text{Ge}_{0,65} \text{Si}_{0,35}$  não deformada [78].

### I.2.3.- Difração de Raios X (XRD)

Na técnica de RBS tratada anteriormente, a análise da estrutura cristalina se faz no espaço real ( $x,y,z$ ), onde  $x,y,z$  são as posições dos átomos no cristal. No caso de difração de raios X a análise se faz no chamado espaço recíproco  $\{\mathbf{G}_{hkl}\}$  ou espaço  $\vec{k}$ , onde as coordenadas  $\vec{G}_{hkl}$  representam pontos da rede recíproca da amostra cristalina.

O fenômeno de difração é geralmente formulado na representação de Ewald, através da construção da esfera de Ewald, Fig.(I.6). Nesta representação  $\vec{k}_i$  representa o feixe monocromático ( $\lambda$ ) incidente sobre a amostra num ponto definido como (000) da rede recíproca. Através deste ponto passa uma esfera de raio  $|\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$  com centro na origem de  $\vec{k}_i$ . Assim, esta esfera representa o lugar geométrico de todos os possíveis raios X difratados  $\vec{k}_o$  na amostra. Se esta esfera cruza também com algum outro ponto adicional da rede recíproca, além de (000), a condição de difração  $\Delta\vec{k} = \vec{k}_o - \vec{k}_i = \vec{G}_{hkl}$  é satisfeita. Conseqüentemente, a esfera de reflexão de Ewald não cruzará com qualquer ponto da rede recíproca se o vetor de onda incidente  $\vec{k}_i$  for escolhido inteiramente ao acaso. Para satisfazer a equação vetorial de Laue  $\Delta\vec{k} = \vec{G}_{hkl}$ , e assim produzir máximos de difração, é necessário ajustar o comprimento de onda  $\lambda$ , ou a direção de incidência de dos raios X, tal que um ou mais pontos da rede recíproca (além de 000) caiam sobre a esfera de Ewald. Como o vetor  $\vec{k}_i$  é função de três variáveis ( $\lambda, \mu, \nu$ ), sendo  $1/|\vec{k}_i| = \lambda/2\pi$ , e ( $\mu\nu$ ) parâmetros que descrevem a direção de incidência, então, há diferentes formas de se

fazer este ajuste, o que leva a desenhar métodos experimentais também diferentes, os quais permitam produzir estes máximos de difração. Quando  $\lambda$  ou a direção de incidência variam continuamente haverá uma correspondente variação no raio e na orientação da esfera de Ewald produzindo-se máximos de difração em determinados instantes. Deste modo, para se obter experimentalmente estes máximos, é suficiente variar só uma das três variáveis ( $\lambda, \mu, v$ ), mantendo as outras duas fixas. Entretanto, pode-se variar os três parâmetros simultaneamente.

Os métodos experimentais correspondentes deverão satisfazer certas condições, resumidas da seguinte forma:

1.-  $\lambda$  é variável, mas a direção de incidência fixa, ( $\mu=\mu_0, v=v_0$ ). Neste caso, a variação em  $\lambda$  é obtida através do uso de um feixe de raios X policromático. Como o método pressupõe uma direção bem definida de incidência, um monocrystal deve ser usado, (Método de Laue).

2.-  $\lambda$  é fixo ( $\lambda_0$ ), mas a direção de incidência varia com um grau de liberdade ( $\mu=\mu_0, v$ ), ou ( $\mu, v_0$ ). Neste caso, a melhor forma de realizar este experimento é rodar o feixe em relação ao monocrystal, ou o que é mais simples, girar o monocrystal relativamente ao feixe. (Método do Cristal Girante).

3.-  $\lambda$  é fixo ( $\lambda_0$ ), mas a direção de incidência varia com dois graus de liberdade, ( $\mu, v$ ) são variáveis. Este método é aplicado em substâncias na forma de pó, em agregados de cristais minúsculos, de tal forma que as orientações de cada um estejam distribuídas aleatoriamente, satisfazendo a condição de ( $\mu, v$ ) variarem simultaneamente.(Método de Pó). Para o caso de um monocrystal, o procedimento experimental envolve a variação de

um dos dois parâmetros ( $\mu, v$ ) por vez, resultando novamente no método (2). A varredura conhecida como  $(\theta-2\theta)$  também é usada no estudo de policristais, onde apenas um parâmetro varia.

No caso do método do cristal girante, as condições que o comprimento de onda  $\lambda$  é fixo (feixe monocromático) e que o feixe é paralelo ( $\approx$  sem divergência angular), são cumpridas através do uso de um ou mais monocristais consecutivos, antes do feixe incidir sobre a amostra; este arranjo experimental é conhecido como Difratômetro de Duplo Cristal.

### I.3.- DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR SUPER-REDES CRYSTALINAS

No caso da amostra cristalina ser uma super-rede os vetores  $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$  correspondem a cada um dos elementos componentes da super-rede (por exemplo, substrato, buffer...etc.). Para o caso do substrato, o qual geralmente é um monocrystal perfeito, os vetores  $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$  são calculados da forma usual, a partir dos vetores  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  da rede no espaço real, sendo que  $(h, k, l)$  são os índices de Miller dos planos cristalinos.

Se uma camada cristalina é crescida sobre o substrato, a rede recíproca se modifica através da adição de pontos extras no espaço  $\vec{k}$ , e existe ainda uma diferença na posição dos vetores  $\vec{G}_{hkl}$  para o caso desta camada ser tensionada ou relaxada. Neste caso, a rede recíproca resultante é uma superposição das redes recíprocas individuais do substrato e da camada epitaxial. Para uma heteroestrutura tensionada composta de substrato, *buffer* e camadas tensionadas de espessuras, por exemplo  $t_A$  e  $t_B$ , a nova rede recíproca do sistema incluirá agora uma distribuição regular de pontos  $\vec{G}_{hkl}$  adjacentes ao do *buffer*, além daqueles correspondentes ao substrato. Estes pontos  $\vec{G}_{hkl}$  originários da super-rede são denominados satélites com respeito ao ponto principal do substrato, Fig (I.6a). Por convenção eles são numerados por .....-2, -1, 0, +1, +2,.....ou .....(L-2), (L-1), L, (L+1), (L+2),.....[51], onde a ordem ascendente indica diferentes vetores da rede recíproca da super-rede. O ponto marcado por zero (ou L), está localizado numa posição que caracteriza a deformação média da super-rede (perpendicular e paralela), definida por

$$[82-84]: \quad \langle \varepsilon^\perp \rangle_{SL} = \frac{t_A \varepsilon_A^\perp + t_B \varepsilon_B^\perp}{t_A + t_B} \quad , \quad \langle \varepsilon^{\parallel} \rangle_{SL} = \frac{t_A \varepsilon_A^{\parallel} + t_B \varepsilon_B^{\parallel}}{t_A + t_B} \quad (I.6a)$$

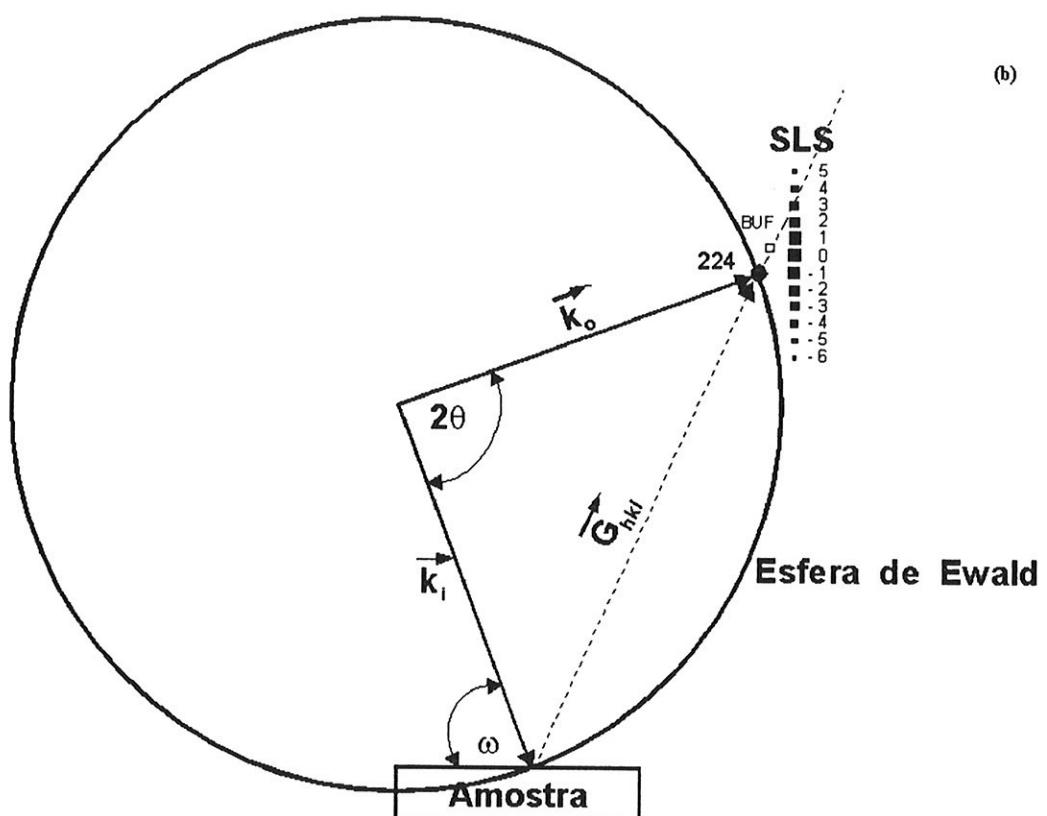
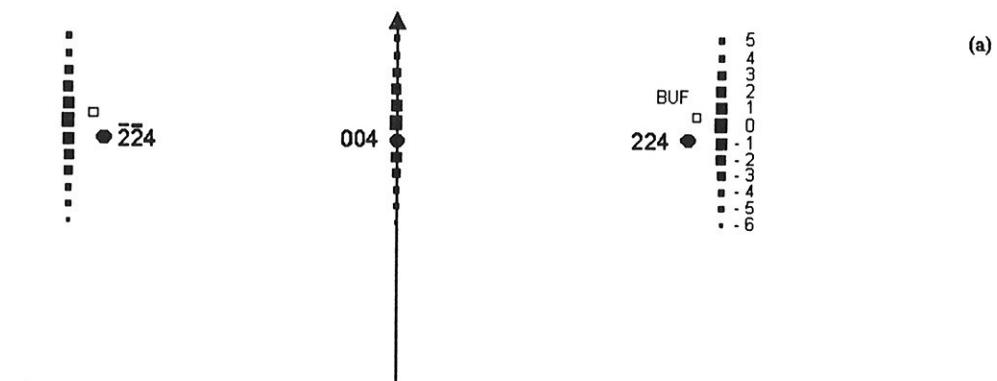
$$\begin{aligned} \varepsilon_A^\perp &= \frac{a_A^\perp - a_A}{a_A} & , & \quad \varepsilon_B^\perp = \frac{a_B^\perp - a_B}{a_B} \\ \varepsilon_A^{\parallel} &= \frac{a_A^{\parallel} - a_A}{a_A} & , & \quad \varepsilon_B^{\parallel} = \frac{a_B^{\parallel} - a_B}{a_B} \end{aligned} \quad (I.6b)$$

onde  $t_A$  e  $t_B$  são as espessuras das camadas A e B da super-rede, respectivamente.

A deformação perpendicular média da super-rede, com respeito ao substrato, é

dada por:  $\langle \varepsilon^\perp \rangle_{SL} = \frac{a_s - \langle a^\perp \rangle_{SL}}{a_s}$  (I.7)

Esta distribuição de pontos  $\bar{G}_{hkl}$  da heteroestrutura é visualizada na esfera de Ewald no espaço recíproco, mostrada na Fig(I.6) para o caso de reflexões (004) e (224). Experimentalmente o ângulo  $\omega$ , formado pelo feixe incidente e a superfície da amostra é selecionado, tal que a esfera de Ewald passe através do ponto do substrato (neste caso 004 ou 224) e assim estas reflexões serão observadas por um detector posicionado na direção de  $\vec{k}_o$  (Fig I.6). Espera-se que os resultados obtidos de difração de raios X reproduzam a periodicidade da super-rede, com picos correspondentes às ordens  $L-i, \dots, L, \dots, L+i$ . O parâmetro de rede médio da super-rede é calculado pela diferença entre os picos correspondentes ao substrato e o pico da ordem principal  $L=0$ .



**Fig I.6.- a)**Distribuição dos pontos da rede recíproca  $\{G_{\text{hkl}}\}$  de uma super-rede tensionada na vizinhança dos pontos (004) e (224) do substrato. **b)** Diagrama representando a esfera de Ewald da super-rede de camadas tensionadas de (a) para a reflexão (224) do substrato.

A formulação de Bragg do fenômeno de difração está baseada na construção da esfera de reflexão de Ewald no espaço recíproco [85], e formulada também através da relação de Bragg :

$$m\lambda = 2d \sin\theta \quad (I.8)$$

onde,  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe de raios X,  $d$  é a distância interplanar na amostra cristalina e  $m$  a ordem de difração. Nos ângulos de Bragg  $\theta = \theta_m$ , serão produzidos raios difratados. As ondas espalhadas na amostra interferirão em fase, originando os máximos de difração medidos nos detetores de raios X.

O processo de difração ocorre quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra cristalina num ângulo de incidência  $\theta_m$ . Neste processo parte da radiação é refletida na superfície da amostra e outra parte é transmitida. O feixe transmitido poderá produzir sucessivamente outras ondas refletidas e transmitidas nos diferentes planos cristalinos da rede, tendo-se assim, raios refletidos secundários, emergindo da superfície na direção dos raios refletidos primários.

As teorias tradicionalmente usadas para estudar o espalhamento de raios X por cristais são geralmente referidas como sendo as Teorias Cinemática e Dinâmica de difração de raios X [86,87].

A Teoria Cinemática despreza a contribuição dos feixes secundários, pois assume que a magnitude destes é pequena. Este efeito é de importância relevante quando os feixes secundários são produzidos por um número grande de planos cristalinos, ou seja para cristais perfeitos. Neste caso, o processo de difração na amostra é melhor descrito pela Teoria Dinâmica, que leva em consideração a contribuição dos feixes secundários. Desta forma a Teoria Dinâmica inclui os efeitos de absorção normal (processos fotoelétrico e

Compton) e de extinção (espalhamento coerente e difração) que ocorrem dentro do cristal [87]. Assim, a Teoria Cinemática é uma boa aproximação para o caso de cristais imperfeitos ou com um número pequeno de planos (cristais pequenos ou amostras finas), mas é uma aproximação muito grosseira quando empregada na definição do fenômeno de difração em cristais perfeitos formados por um número grande de planos cristalinos.

A definição de um cristal fino ou grosso, do ponto de vista de ser descrito pela Teoria Dinâmica, é dada em função da profundidade de penetração  $S=1/\mu_{\max}$  dos raios X na amostra, onde o coeficiente de absorção máximo  $\mu_{\max}$ , calculado no tratamento da Teoria Dinâmica, inclui efeitos de extinção, diferentemente do coeficiente de absorção normal  $\mu_0$ . No caso do substrato ser Si, para a reflexão (400) e radiação  $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}=1,54\text{\AA}$ , resulta  $\mu_{\max} \approx 5500 \text{ cm}^{-1} >> \mu_0 \approx 153 \text{ cm}^{-1}$ , o que produz  $S \approx 1,8 \text{ }\mu\text{m}$ . Dimensões  $L \geq 2S$  da amostra, qualificam o cristal como uma amostra grossa; caso contrário a amostra é uma amostra fina e a difração de raios X poderá ser bem descrita pela Teoria Cinemática. Outra forma de verificar esta condição é a avaliação da refletividade ( $I/I_0$ ) experimental, medida nas amostras. Um valor igual ou maior a 30% deste resultado (alta refletividade) indica que o processo de difração deverá ser descrito pela Teoria Dinâmica.

### I.3.1.-Modelo Cinemático

Na Teoria Cinemática assume-se que o espalhamento resultante provem simplesmente da soma das reflexões de cada elemento de volume da amostra. Desta forma, o espalhamento de cada volume elementar é tratado como se fosse independente do espalhamento dos outros. Esta teoria não considera, assim, os detalhes das interações ondulatórias dentro da estrutura cristalina. Neste modelo a amplitude total  $A(\vec{q})$  difratada pela amostra, vem dada pela transformada de Fourier , [89] :

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{i 2 \pi \vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (I.9)$$

onde:  $\rho(\vec{r})$ : representa a densidade eletrônica existente dentro de uma cela unitária da amostra,  $\vec{q} = \vec{k}_o - \vec{k}_i$ ,  $|\vec{k}_o| = |\vec{k}_i| = 1/\lambda$ , V= volume da amostra .

$$\text{A intensidade resultante é calculada por: } I(\vec{q}) = I(\theta) = |A(\vec{q})|^2 \quad (I.10)$$

No caso de super-redes, crescidas na direção x sobre um determinado substrato a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  é periódica nessa direção.

Incialmente considera-se o cálculo de uma superposição, na direção x, de N camadas igualmente espaçadas de um valor D. Neste caso, a amplitude difratada por esta amostra é dada por :  $A(q) = \int_0^T \rho(x) e^{i 2 \pi x q_x} dx$  (I.11)

onde T=ND é a espessura total da estrutura.

Calculamos a integral I.11, tal que:

$$\int_0^T \rho(x) e^{i 2 \pi q_x x} dx = \int_0^{ND} \rho(x) e^{i 2 \pi q_x x} dx = \sum_{n=0}^{N-1} \left( \int_{nD}^{(n+1)D} \rho(x) e^{i 2 \pi q_x x} dx \right) \quad (I.12)$$

Mudando a variável de integração ,  $x \rightarrow x' + nD$  , tal que  $\rho(x)=\rho(x')$ , e retornando depois novamente a  $x' \rightarrow x$  , resulta :

$$\int_0^T \rho(x) e^{i 2 \pi q_x x} dx = \left( \int_0^D \rho(x) e^{i 2 \pi q_x x} dx \right) \sum_{n=0}^{N-1} e^{i 2 \pi q_x (nD)} \quad (I.13)$$

Usamos a relação :

$$\sum_{n=0}^{N-1} e^{i 2 \pi q_x (nD)} = \frac{1 - e^{i 2 \pi q_x (ND)}}{1 - e^{i 2 \pi q_x D}} = e^{i \pi (N-1) D q_x} \frac{\sin(N \pi D q_x)}{\sin(\pi D q_x)} \quad (I.14)$$

Logo, a amplitude resultante é dada por :

$$A(q) = \frac{(1 - e^{i 2 \pi q_x ND})}{(1 - e^{i 2 \pi q_x D})} F(q) = e^{i \pi q_x (N-1) D} \frac{\sin(N \pi D q_x)}{\sin(\pi D q_x)} F(q) \quad (I.15)$$

onde  $F(q)$  é o fator de estrutura da cela unitária, dado por:

$$F(q) = \int_0^D \rho(x) e^{i 2 \pi q_x x} dx \quad (I.16)$$

Para o caso de uma superposição de camadas alternadas N vezes, compostas cada uma de camadas internas ( $N_A, N_B$ ) e de período  $D=D_A+D_B$  , temos :

$$\int_0^D \rho(x) e^{i 2 \pi q_x x} dx = \int_0^{D_A} \rho_A(x) e^{i 2 \pi q_x x} dx + \int_{D_A}^{D_A+D_B} \rho_B(x) e^{i 2 \pi q_x x} dx \quad (I.17)$$

Com a mudança de variável  $x \rightarrow x+D_A$  na segunda integral, resulta :

$$\int_0^D \rho(x) e^{i 2 \pi q_x x} dx = \int_0^{D_A} \rho_A(x) e^{i 2 \pi q_x x} dx + e^{i 2 \pi q_x D_A} \int_0^{D_B} \rho_B(x) e^{i 2 \pi q_x x} dx \quad (I.18)$$

Nesta estrutura periódica, a densidade eletrônica pode ser expandida como uma série de Fourier, através dos fatores de estrutura geométricos  $F_{hkl}$ , que representam o fator de estrutura de um grupo de átomos numa cela base dentro da cela unitária, dados

como: 
$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V_c} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-i2\pi(xh/a + yk/b + zl/c)} \quad (I.19)$$

$V_c$  é o volume da cela unitária . Por sua vez, estes fatores  $F_{hkl}$  são calculados em função dos fatores de espalhamento atômico como:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (I.20)$$

Aqui,  $N$  : representa o número de átomos dentro de uma cela base.

$f_n$  : o fator de espalhamento atômico do átomo n .

$h, k, l$  : índices de Miller, que indicam os planos de reflexão , ou reflexões (h,k,l).

$a, b, c$  : são os parâmetros de rede da estrutura base

O volume da cela unitária,  $V_c$ , é calculado para a bicamada formada pelas camadas cristalinas A e B da estrutura periódica da super-rede, as quais são consideradas como centros dispersores independentes [12,90].

Usando a integração na variável x de (I.18) na relação (I.19) encontra-se :

$$\begin{aligned} \int_0^{D_A} \rho(x) e^{i2\pi x q_x} dx &= \sum_{hkl} F_{hkl}^A \int_0^{D_A} e^{i2\pi(q_x - h/a)x} dx \\ &= e^{i\pi(q_x - h/a)D_A} \sum_{hkl} F_{hkl}^A \left[ \frac{\sin \pi(q_x - h/a)D_A}{\pi(q_x - h/a)D_A} \right] \end{aligned} \quad (I.21)$$

Neste caso, só serão consideradas as reflexões simétricas para as quais,  $h \neq 0$ ,  $k = 0$  e  $\ell = 0$ , ou seja, as reflexões  $(h,0,0)$ . Para o caso de simetria cúbica, o mesmo resultado é obtido para as reflexões  $(0,0,\ell)$  e  $(0,k,0)$ .

Logo, para este caso particular de super-rede, a amplitude vem dada por:

$$A(q) = i^{\pi(N-1)Dq_x} \frac{\sin(N\pi Dq_x)}{\sin(\pi Dq_x)} [C(q)] \quad (I.22)$$

$$\begin{aligned} C(q) = & \sum_h F_{h00}^A \left[ \frac{\sin(\pi(q_x - h/a)D_A)}{\pi(q_x - h/a)D_A} \right] e^{i\pi(q_x - h/a)D_A} \\ & + e^{i2\pi q_x D_A} \sum_h F_{h00}^B \left[ \frac{\sin(\pi(q_x - h/a)D_B)}{\pi(q_x - h/a)D_B} \right] e^{i\pi(q_x - h/a)D_B} \end{aligned} \quad (I.22a)$$

onde,  $D_A = n_A d_A$  e  $D_B = n_B d_B$ .

Para uma superposição de  $M$  bicamadas cristalinas de materiais A e B, onde cada camada  $j$  ( $j:1,M$ ) é descrita por espessuras  $t_{Aj}$  e  $t_{Bj}$ , e número de planos atômicos  $N_{Aj}$  e  $N_{Bj}$  em cada camada cristalina, as amplitudes de espalhamento  $A_{Aj}$  e  $A_{Bj}$ , de cada camada são dadas de acordo com (I.15) por :

$$A_{Aj}(q) = F_A \frac{(1 - e^{i2\pi q N_{Aj} d_A})}{(1 - e^{i2\pi q d_A})}, \quad A_{Bj}(q) = F_B \frac{(1 - e^{i2\pi q N_{Bj} d_B})}{(1 - e^{i2\pi q d_B})} \quad (I.23)$$

onde,  $F_A$  e  $F_B$  são os fatores de estrutura,  $d_A$  e  $d_B$  os espaçamentos interplanares para as camadas A e B, respectivamente, e a amplitude resultante desta estrutura pode também ser expressa como uma soma das contribuições de  $A_{Aj}$  e  $A_{Bj}$ .

### I.3.1.1.- REFINAMENTO

O processo de crescimento das camadas epitaxiais de uma super-rede está sempre sujeito a possíveis alterações na espessura das camadas, o que implica em sistemas não uniformes em espessura.

A caracterização estrutural das super-redes é a base fundamental para o entendimento das suas propriedades, e uma variedade de modelos têm sido propostos [91-93] para levar em conta os vários graus de imperfeições estruturais, os quais influenciam as propriedades elétricas, magnéticas, mecânicas e de transporte [39].

Um modelo real de super-rede deve incluir possíveis flutuações ou desordens na espessura das camadas e nas interfaces entre elas, o que leva a desvios de periodicidade [94]. Assim, o caso anterior de super-redes, cujo período é formado por duas camadas A e B, deve ser corrigido pela inclusão destas desordens, o que leva a um processo de refinamento da estrutura, o qual permite encontrar os parâmetros mais adequados correspondentes à cada super-rede estudada .

Estas desordens estruturais podem ser modeladas como distribuições do tipo gaussiana, seja através do número de átomos numa camada, do número de camadas atômicas, das distâncias das interfaces, da espessura das camadas, dos espaçamentos atômicos, etc. Nestes modelos são considerados dois tipos de flutuações ou desordens [95]:

- 1.- As flutuações contínuas (ou cumulativas), atribuídas às interfaces entre as camadas, onde assume-se que as distâncias entre átomos de diferentes constituintes não é constante

através das multicamadas (*disorder intralayer*), mas flutua ao redor de um valor médio, seguindo uma distribuição gaussiana contínua :

$$P(a_{Aj}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}c} \exp\left[-\frac{(a_{Aj} - \bar{a}_A)^2}{2c^2}\right] \quad (I.24)$$

onde c é a largura das flutuações.

Uma expressão idêntica vale para  $P(a_{Bj})$ , assumindo-se que  $\bar{a}_A = \bar{a}_B = a$ .

Este tipo de desordem é a causa principal do aumento das larguras dos picos de difração de raios X.

2.- As flutuações discretas, atribuídas ao número de átomos numa camada atômica, ou ao número de camadas atômicas numa camada cristalina, que se supõe não ser constante, mas que flutua ao redor do valor médio  $\bar{N}$ , seguindo uma distribuição gaussiana discreta :

$$P(N_{Aj}) = \frac{1}{K} \exp\left[-\frac{(N_{Aj} - \bar{N}_A)^2}{2w_A^2}\right] \quad (I.25)$$

onde:  $K = \sum_{j=0}^{\infty} P(N_{Aj})$  é a constante de normalização, e  $w_A$  é a largura das flutuações.

O mesmo tipo de expressão vale para  $P(N_{Bj})$ .

Os resultados anteriores da Teoria Cinemática, (I.24), levam a uma expressão para a amplitude de espalhamento total,  $A_{SL}(q)$ , de uma super-rede formada pela superposição de M bicamadas de materiais A e B, expressa da seguinte forma [95] :

$$A_{SL}(q) = \sum_{j=1}^M \exp(iqx_j) \left[ A_{Aj}(q) + e^{iq(t_{Aj} + a_{Aj})} A_{Bj}(q) \right] \quad (I.26a)$$

onde:  $x_j = \sum_{s=1}^{j-1} (t_{As} + a_{As} + t_{Bs} + a_{Bs})$  (I.26b)

e o vetor de espalhamento é dado por:  $q = \frac{2\pi \operatorname{sen}\theta}{\lambda}$  (I.26c)

$A_{A_j}$ ,  $A_{B_j}$  são as amplitudes espalhadas pela camada cristalina  $j$ .

$t_A$ ,  $t_B$  são as espessuras de cada camada cristalina.

$a_A$ ,  $a_B$  são as distâncias de interface nas camadas do material A e B respectivamente.

Para simular a desordem (*intralayer*) nas camadas, considera-se que as posições dos planos atômicos de uma camada cristalina variam aleatoriamente. Introduzindo estes desvios na definição (I.13), a amplitude de espalhamento de uma camada  $j$  com N planos atômicos é dada por [95] :

$$A(q) = F(q) \sum_{j=0}^{N-1} \exp[iq(jd + \sum_{r=1}^j \sigma_r)] \quad (\text{I.27})$$

Onde:

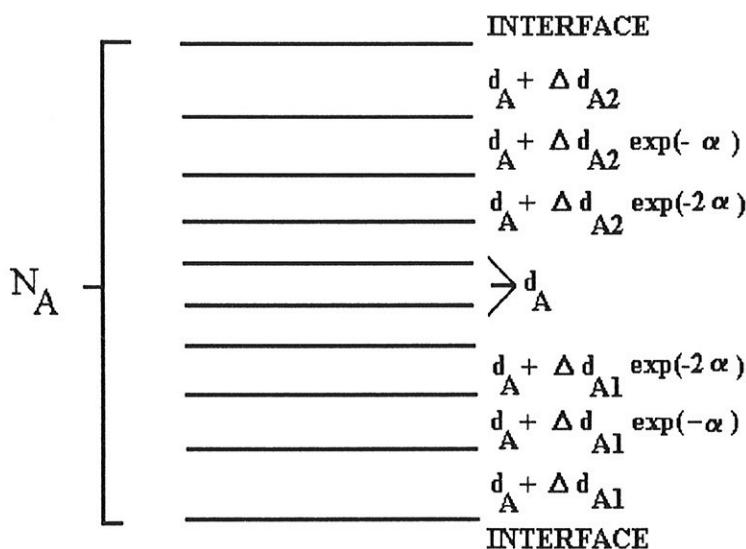
$F(q)$  : fator de estrutura da camada.

$d$ : espaçamento interplanar atômico.

$\sigma_r$ : desvio do plano atômico ( $j+1$ ) com respeito à constante  $d$ .

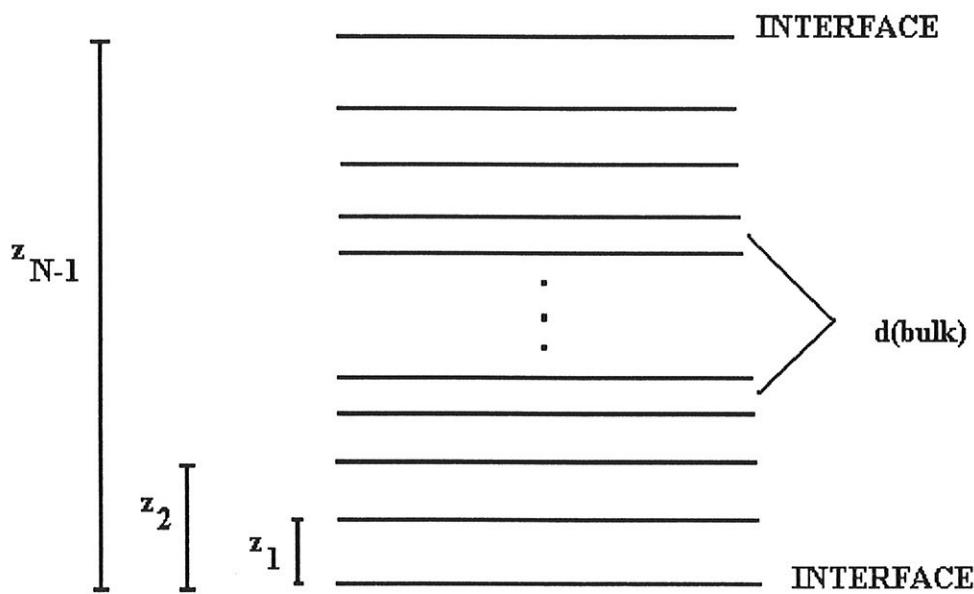
Estas grandezas possuem também uma distribuição contínua gaussiana ao redor de zero, e de largura  $\delta$ . Valores  $\delta=0$  indicam camadas cristalinas perfeitas, e um valor crescente de  $\delta$  se manifesta através do aumento na largura dos picos de difração da rede.

Neste modelo é permitido ocorrer desvios na constante de rede  $d$  dos planos atômicos próximos à interface. Assim, considera-se que numa camada cristalina composta de  $N$  planos atômicos separados por uma distância  $d$ , três destes planos podem expandir-se ou contrair-se de uma quantidade  $\Delta d_1 e^{-n\alpha}$ ,  $\Delta d_2 e^{-n\alpha}$ , onde  $n=0,1,2$  correspondem ao primeiro, segundo e terceiro planos atômicos apartir da interface. A constante  $\alpha$  determina o decaimento da deformação presente na super-rede nas vizinhanças da interface, como mostrado na Fig.(I.7), onde  $\alpha=0,5$ .



**Figura I.7.- Representação do modelo de uma camada cristalina composta de  $N_A$  planos atômicos incluindo as deformações em direção às interfaces .  $\Delta d_1$  ,  $\Delta d_2$  e  $\alpha$  são os parâmetros que determinam a expansão da rede perto da interface.**

A representação das deformações ( $\Delta d$ ) nas camadas da Fig. I.7, é também visualizada na Fig. I.8, onde as linhas representam planos atômicos de distâncias interplanares  $d$ . Estas distâncias são deformadas perto das interfaces e as posições dos planos são tomadas com respeito ao primeiro plano atômico.



**Figura I.8.- Representação de uma camada cristalina deformada mostrando os três planos atômicos desviando-se do valor *bulk*  $d$ , onde todas as distâncias têm como referência o primeiro plano atômico.**

Em resumo, a amplitude de uma camada cristalina  $j$ , para este caso de super-rede não ideal, com  $\sigma = \Delta d$ , será calculado a partir de (I.27), e dada pela expressão [95]:

$$A_j(q) = F_j(q) \begin{cases} 1 + \exp[iq(d + \Delta d_1)] + \dots + \\ \exp[iq[(N_j - 1)d + (\Delta d_1 + \Delta d_2)(1 + e^{-\alpha} + e^{-2\alpha})]] \end{cases} \quad (I.28)$$

para as camadas A e B respectivamente, levando em conta os desvios de periodicidade perto da interface, onde  $F_j(q)$  e  $t_j = (N_j - 1)d$  são, respectivamente, os fatores de estrutura e as espessuras das camadas cristalinas  $j$ .

Nesta estrutura a intensidade difratada pela amostra é dada por:

$$\begin{aligned} I(q) &= \langle A_{sl}(q) A_{sl}^*(q) \rangle \\ &= M \left\{ \langle A_A A_A^* \rangle + 2\operatorname{Re}[e^\varepsilon \phi_A \bar{A}_B] + \langle A_B A_B^* \rangle \right\} + \\ &\quad 2 \sum_{r=1}^{M-1} (M-r) \operatorname{Re} \left[ e^{2r\varepsilon} (\Phi_A \bar{A}_A T_A^{r-1} T_B^r + \Phi_B \bar{A}_B T_A^r T_B^{r-1}) + \right. \\ &\quad \left. e^{(2r-1)\varepsilon} \Phi_B \bar{A}_A T_A^{r-1} + e^{(2r+1)\varepsilon} \Phi_A \bar{A}_B T_A^r T_B^r \right] \end{aligned} \quad (I.29)$$

onde:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= iqa - (q^2 c^2 / 2) \\ \bar{A}_A &= \langle A_A \rangle = \sum_{j=0}^{\infty} P(N_{Aj}) A_{Aj} \\ \bar{A}_B &= \langle A_B \rangle = \sum_{j=0}^{\infty} P(N_{Bj}) A_{Bj} \\ \Phi_A &= \langle \exp(iqt_A) A_A^* \rangle = \sum_{j=0}^{\infty} P(N_{Aj}) \exp(iqt_{Aj}) A_{Aj}^* \\ T_A &= \langle \exp(iqt_A) \rangle = \sum_{j=0}^{\infty} P(N_{Aj}) \exp(iqt_{Aj}) \\ \langle A_A A_A^* \rangle &= \sum_{j=0}^{\infty} P(N_{Aj}) A_{Aj} A_{Aj}^* \end{aligned} \quad (I.30)$$

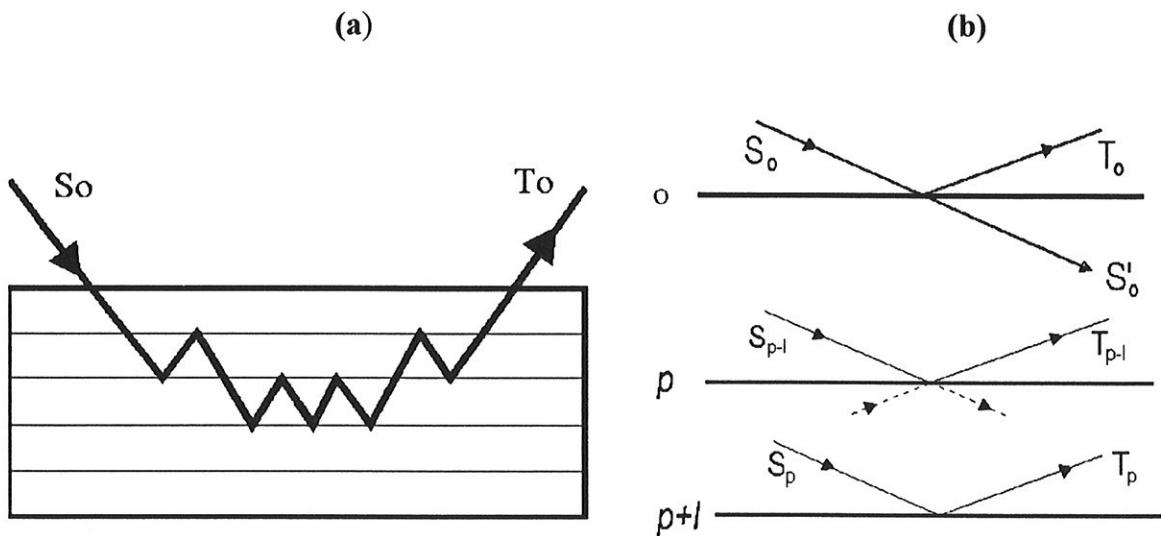
A abreviação **Re** representa a parte real do termo da função complexa na relação (I.29).

Relações análogas são obtidas para os termos da camada B. Finalmente, as expressões (I.26) e (I.27) são utilizadas para as amplitudes da super-rede e da camada cristalina  $j$ , respectivamente, com distribuições  $P(A_j)$  e  $P(B_j)$  que aparecem em (I.24).

### I.3.2.- Modelo Dinâmico

A Teoria Cinemática da difração de raios X, sem absorção, assume que a intensidade do feixe incidente é uniforme através da amostra, tal que cada raio incidente sofre apenas uma reflexão e sai do cristal. Porém, este feixe decresce em intensidade, devido ao fato que cada raio incidente é transmitido e refletido sucessivamente nos diferentes planos da amostra, antes de sair do cristal e ser medido, como mostrado nas Fig.I.9(a,b). Estas reflexões múltiplas que o feixe sofre no interior da estrutura é o que constitui a formulação da Teoria Dinâmica [87]. Neste processo, visualizado na Fig.I.9(a,b), temos que o feixe  $T_{p-1}$  é composto de uma parte  $S_{p-1}$ , que é refletida no plano p, e outra parte que provém da transmissão de  $T_{p-1}$  através deste plano. Analogamente,  $S_p$  possui uma contribuição de  $S_{p-1}$  a qual se transmitiu no plano p mais a parte de  $T_p$  que se reflete neste plano. Sendo este processo acumulativo no cristal inteiro, o que se deseja é calcular a relação entre as amplitudes que deixam a amostra ( $T_0$ ) e as que incidem nela ( $S_0$ ).

A Teoria Dinâmica da difração de raios X em cristais envolve ondas eletromagnéticas propagando-se num arranjo periódico de átomos, e interagindo com a densidade elerônica  $\rho(r)$  distribuída ao redor destes átomos. Este fenômeno pode ser tratado usando eletrodinâmica clássica, via as Equações de Maxwell, as quais especificam a relação entre os vetores campo eléctrico  $\vec{E}$ , deslocamento eléctrico  $\vec{D}$ , campo magnético  $\vec{H}$  e indução magnética  $\vec{B}$ , dentro do campo cristalino [96].



**Figura I.9(a, b).- Processo de difração dos raios X no interior da amostra cristalina.**

Se assumirmos que a condutividade  $\sigma$  é zero em freqüências características dos raios X, as equações de Maxwell têm a forma:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (I.28)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (I.29) \quad , \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (I.30)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \epsilon_0 \frac{\partial (\kappa \vec{E})}{\partial t} \quad (I.31)$$

sendo que :  $\vec{D} = \kappa \epsilon_0 \vec{E} = (1 + \chi) \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  ,  $\vec{B} = \mu \vec{H}$

onde,  $\chi$  e  $\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E}$  são, respectivamente, a susceptibilidade e a polarização elétrica do material .

Estas equações são complementadas pelas seguintes condições de contorno na superfície entre dois meios 1 e 2 :

$$\vec{E}_{T_1} - \vec{E}_{T_2} = 0 \quad , \quad \vec{D}_{N_1} - \vec{D}_{N_2} = 0$$

$$\vec{H}_{T_1} - \vec{H}_{T_2} = 0 \quad , \quad \vec{B}_{N_1} - \vec{B}_{N_2} = 0$$

onde T e N indicam as componentes tangencial e normal, respectivamente.

A presença de ondas eletromagnéticas, como os raios X, provocam o deslocamento das cargas negativas com relação ao núcleo dos átomos dentro do cristal.

Este deslocamento é dado por :  $\vec{x} = -\frac{e \vec{E}}{m w^2}$ , onde w é a freqüência da onda incidente.

Como a polarização devida a estes dipolos elétricos é  $\vec{P} = e\rho(r)\vec{x} = \chi \epsilon_0 \vec{E}$

temos que :

$$\chi(\vec{r}) = \frac{r_e \lambda^2}{\pi} \rho(\vec{r}) = \Gamma \rho(\vec{r}) \quad (I.32)$$

onde :  $\Gamma = r_e \lambda^2 / \pi$  e  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \approx 2,8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$  é o raio do electron.

Como a densidade de carga  $\rho(\vec{r}) \approx 10^{23} - 10^{25} / \text{cm}^3$  e para os raios X,  $\lambda^2 \approx 10^{-16} \text{ cm}^2$ , temos que  $\chi \approx 10^{-4} \ll 1$ .

Combinando as equações (I.28,I.30), e a condição  $\chi \ll 1$ , obtém-se a seguinte equação para  $\vec{D}$  [86]:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{D}(r,t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}(r,t)}{\partial t^2} - \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} (\chi \vec{D}(r,t)) = 0 \quad (I.33a)$$

ou :  $\vec{\nabla} \times [\vec{\nabla} \times (1 - \chi) \vec{D}] = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \quad (I.33b)$

Como  $\rho(\vec{r})$  é uma função periódica, esta pode ser expandida como:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_H F_H \exp[-2\pi i \vec{g}_H \cdot \vec{r}] \quad (I.34)$$

onde:  $F_H$  é o fator de estrutura e  $\vec{g}_H$  é o vetor da rede recíproca.

Então,  $\chi(\vec{r})$  poderá também ser expandida tal que [96]:

$$\chi(\vec{r}) = \sum_H \chi_H \exp[-2\pi i \vec{g}_H \cdot \vec{r}] \quad , \quad (I.35)$$

onde  $\chi_H = \Gamma F_H / V$

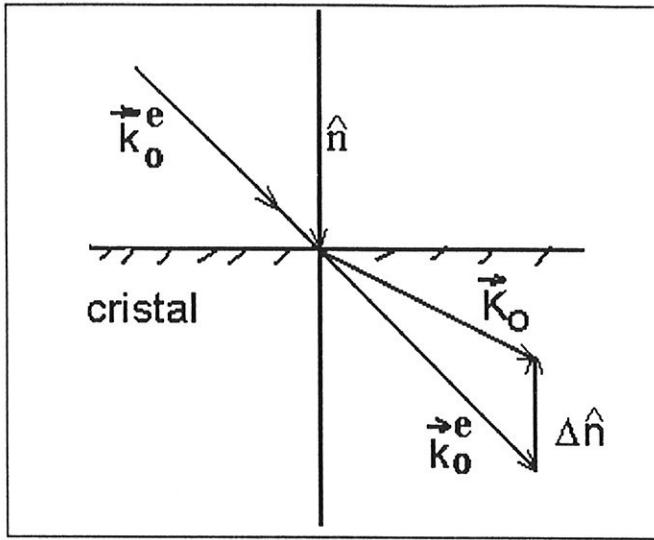
Neste processo de difração assume-se que as ondas incidentes  $\vec{k}_0^e$  fora do cristal são representadas por:  $\vec{E}_0^e \exp[i(wt - 2\pi \vec{k}_0^e \cdot \vec{r})]$  , (I.36)

onde:  $\vec{k}_0^e = \frac{1}{\lambda} \vec{u}_0^e$  com  $|\vec{k}_0^e| = k_0$  ,  $\vec{u}_0^e$  é a direção de propagação fora do cristal.

As ondas penetram no cristal através de um plano, cuja orientação é descrita pela normal  $\hat{n}$ . Dentro do cristal, as ondas incidentes ( $\vec{K}_0$ ) são dadas por:

$$\vec{D}_0 \exp[i(wt - 2\pi \vec{K}_0 \cdot \vec{r})] \quad (I.37)$$

Neste caso, considera-se apenas o espalhamento coerente (sem mudança da freqüência  $w$ ). O vetor de onda  $\vec{K}_0$  sofre um desvio dentro do cristal com respeito a  $\vec{k}_0^e$ , dado por:  $\vec{K}_0 = \vec{k}_0^e + \Delta \hat{n}$ , o qual é mostrado na Fig.(I.10)



**Figura (I.10).- Desvio do vetor de onda dentro da amostra cristalina.**

As ondas incidentes ( $\vec{K}_0$ ) superpostas às ondas espalhadas ( $\vec{K}_H$ ), produzidas no interior do cristal, criam um campo de ondas total dado por [86] :

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \sum_H \vec{D}_H \exp[i(wt - 2\pi \vec{K}_H \cdot \vec{r})] \quad (I.38)$$

onde  $\vec{K}_H$  é o vetor de onda correspondente à reflexão  $\vec{H}$ , satisfazendo a equação de

$$\text{Laue: } \vec{K}_H = \vec{K}_0 + \vec{g}_H \quad (I.39)$$

Introduzindo as expressões para  $\chi(\vec{r})$  e  $D(\vec{r}, t)$ , de (I.35) e (I.38), na equação geral (I.33b) resulta a relação :

$$(1 - \chi) \vec{D} = e^{iwt} \left[ \sum_H \vec{D}_H e^{-i 2\pi \vec{K}_H \cdot \vec{r}} - \sum_J \sum_L \chi_J \vec{D}_L e^{-i 2\pi (\vec{g}_J + \vec{K}_L) \cdot \vec{r}} \right] \quad (I.40)$$

Por outro lado, de acordo com a equação de Laue :  $\vec{g}_J + \vec{K}_L = \vec{K}_J$  e portanto, pode-se usar a notação:

$$\vec{g}_J + \vec{K}_L = \vec{K}_{J+L} \quad [86], \text{ com } J + L = H. \text{ Na soma dupla, de (I.40) temos:}$$

$\vec{g}_J + \vec{K}_L = \vec{K}_{J+L}$  [86] , com  $J+L=H$  . Na soma dupla, de (I.40) temos:

$$(1-\chi)\vec{D} = e^{iwt} \sum_H (\vec{D}_H - \vec{C}_H) e^{-i2\pi\vec{K}_H \cdot \vec{r}} , \text{ onde } \vec{C}_H = \sum_L \chi_{H-L} \vec{D}_L \quad (\text{I.40a})$$

Substituindo as expressões de (I.38) , (I.40a) na equação (I.33b), e comparando os coeficientes, obtém-se a relação :

$$\sum_L \left\{ \chi_{H-L} (\vec{K}_H \cdot \vec{D}_L) \vec{K}_H - \chi_{H-L} K_H^2 \vec{D}_L \right\} = (k_0^2 - K_H^2) \vec{D}_H \quad (\text{I.41})$$

A equação (I.41) representa a equação fundamental da Teoria Dinâmica, para cristais perfeitos [86,96], ou seja, para cristais que não tenham a estrutura distorcida. Desta equação vemos que cada reflexão H poderá ser escrita como [97] :

$$\vec{D}_H = \frac{K_H^2}{(K_H^2 - k^2)} \sum_L \chi_{H-L} \vec{D}_{(L,H)} , \text{ onde } \vec{D}_{(L,H)} = (\vec{D}_L \cdot \vec{K}_H) \vec{K}_H \quad (\text{I.41a})$$

Esta soma se faz sobre todos os vetores L da rede recíproca

Em cristais absorventes,  $\vec{K}_0$  e  $\vec{K}_H$  são complexos. Da relação de Laue,  $\vec{K}_H = \vec{K}_0 + \vec{g}_H$  , temos que todos os vetores têm a mesma parte imaginária ,  $\vec{K}_{0,i} = \vec{K}_{H,i}$  , e, portanto, sofrem a mesma absorção [97].

Por outro lado, como na região dos raios X a constante dielétrica  $\epsilon$  é ligeiramente diferente de um e o índice de refração pode ser expresso como  $(1 + \delta)$ , pode-se fazer uma aproximação para o vetor de onda incidente dentro do campo cristalino dada por :

$$K_0^2 = k_0^2 (1 + \delta_0)^2 \approx k_0^2 (1 + 2\delta_0) = (\vec{k}_0^e + \Delta \hat{n})^2 \quad (\text{I.42})$$

da qual é obtido o valor de  $\Delta$  :  $\Delta = \frac{k_0 \delta_0}{\vec{u}_0^e \cdot \hat{n}}$  (I.43)

Logo ,

$$\vec{K}_0 = \vec{k}_0^e + \frac{k_0 \delta_0}{\vec{u}_0^e \cdot \hat{n}} \hat{n} \quad (\text{I.43a})$$

Um caso particular da equação (I.41) é a aproximação de duas ondas, na qual considera-se que todas as amplitudes possíveis dentro do campo cristalino são muito pequenas, com exceção apenas de duas destas amplitudes: 0 e H. Esta condição é satisfeita quando a direção de incidência é escolhida tal que somente um ponto da rede recíproca  $\vec{g}_H$  está muito próximo da esfera de reflexão de Ewald. Podemos, assim, assumir em (I.41) que  $D_0 \neq 0$ ,  $D_H \neq 0$ , e que  $D_L \approx 0$  para  $L \neq 0, H$ ; neste caso, as equações (I.41) se transformam em [86] :

$$H=0, L=H: \quad \chi_{\bar{H}}(\vec{K}_0 \cdot \vec{D}_H)\vec{K}_0 - \chi_{\bar{H}} K_0^2 \vec{D}_H = k_0^2 - K_0^2(1 - \chi_0) \vec{D}_0 \quad (\text{I.44a})$$

$$H \neq 0, L=0: \quad \chi_H(\vec{K}_H \cdot \vec{D}_0)\vec{K}_H - \chi_H K_H^2 \vec{D}_0 = k_0^2 - K_H^2(1 - \chi_0) \vec{D}_H \quad (\text{I.44b})$$

onde :  $K_0^2 = k_0^2 (1 + \delta_0)^2 \approx k_0^2 (1 + 2\delta_0)$  (I.44c)

$$K_H^2 = k_0^2 (1 + \delta_H)^2 \approx k_0^2 (1 + 2\delta_H) \quad (\text{I.44d})$$

sendo  $(1 + \delta_0)$  e  $(1 + \delta_H)$ , respectivamente os índices de refração das ondas incidentes e difratadas dentro do cristal. De (I.44b) vemos que  $\vec{D}_H$  está no mesmo plano que contém  $\vec{K}_H$  e  $\vec{D}_0$ , e é normal a  $\vec{K}_H$ . Das relações (I.39), (I.43a) e  $\vec{g}_H = H\hat{g}_H$ , é obtido :

$$\vec{K}_H = \vec{k}_0^e + \frac{k_0 \delta_0}{\vec{u}_0^e \cdot \hat{n}} \hat{n} + H\hat{g}_H \quad (\text{I.45})$$

a qual é usada na expressão (I.44d), resultando as expressões:

$$\delta_H = \frac{1}{b} \delta_0 + \frac{1}{2} \alpha \quad (I.46)$$

$$\frac{1}{b} = 1 + \frac{\hat{n} \cdot \vec{g}_H}{\hat{n} \cdot \vec{k}_0^e}, \quad \alpha = \frac{1}{k_0^2} \left\{ \vec{g}_H^2 + 2 \vec{k}_0^e \cdot \vec{g}_H \right\} = \lambda^2 \left\{ H^2 + \frac{2H}{\lambda} \hat{u}_0^e \cdot \hat{g}_H \right\} \quad (I.46a)$$

Logo, na aproximação de duas ondas, consideramos os valores particulares  $\vec{K}_0^g$  e  $\vec{K}_H^g$  dos vetores incidentes e difratados respectivamente correspondentes ao vetor  $\vec{g}_H$ , para o qual a equação de Laue é satisfeita. Neste caso, temos :

$$b = \frac{\hat{n} \cdot \vec{k}_0^e}{\hat{n} \cdot [\vec{k}_0^e + \vec{K}_H^g - \vec{K}_0^g]} \approx \frac{\gamma_0}{\gamma_H} \quad (I.47)$$

onde,  $\gamma_0 = \vec{K}_0^g \cdot \hat{n}$  e  $\gamma_H = \vec{K}_H^g \cdot \hat{n}$  são respectivamente os cossenos diretores (em  $\theta_B$ ), dos vetores incidentes  $\vec{K}_0^g$  e difratados  $\vec{K}_H^g$  em relação à normal  $\hat{n}$ , onde a aproximação  $\hat{n} \cdot \vec{k}_0^e \approx \hat{n} \cdot \vec{K}_0^g$ , é considerada. (I.47a)

A constante  $\alpha$ , no método do cristal girante, é dada por [86,113] :

$$\alpha \approx 2(\theta_B - \theta) \sin 2\theta_B \approx -4 \sin \theta_B (\sin \theta - \sin \theta_B), \quad \text{onde :}$$

$\theta$  é o ângulo de incidência do feixe incidente e  $\theta_B$  o correspondente ângulo de Bragg.

Fazendo o produto escalar nas equações I.44(a,b) com os vetores  $\vec{D}_0$  e  $\vec{D}_H$  respectivamente e substituindo as relações I.44(c,d) nestas novas equações, obtém-se:

$$\begin{aligned} (2\delta_0 - \chi_0) D_0 - \chi_{\bar{H}} (\sin \varphi) D_H &= 0 \\ -\chi_H (\sin \varphi) D_0 + (2\delta_H - \chi_0) D_H &= 0 \end{aligned} \quad (I.48)$$

onde  $\text{sen}\varphi$  expressa os estados de polarização perpendicular ( $\sigma$ ) ou paralela ( $\pi$ ) e  $\varphi$  é o ângulo entre  $\vec{D}_0$  e  $\vec{K}_H$  [86].

Nestas equações é conveniente introduzir a direção de polarização da onda incidente. Quando esta polarização é paralela,  $\vec{D}_0$  está no plano de  $\vec{K}_0$  e  $\vec{K}_H$ , e neste caso  $\varphi = (\pi/2 - 2\theta)$  e  $\text{sen}\varphi = \cos 2\theta$ , onde  $2\theta$  é o ângulo de espalhamento ( $\vec{K}_0, \vec{K}_H$ ) correspondente à reflexão H. No caso de polarização normal,  $\vec{D}_0$  é perpendicular ao plano contendo  $\vec{K}_0$  e  $\vec{K}_H$  tal que  $\varphi = \pi/2$  e  $\text{sen}\varphi = 1$ .

Temos também os casos (a e b) que o fator de polarização deve ser introducido no cálculo das intensidades:

a) Feixe sem polarização, para o qual o fator de polarização é dado por:

$$P = (1 + \cos^2 2\theta)/2 \quad (I.48a)$$

b) Feixe difratado no monocromador a um ângulo  $\alpha$  qualquer. Neste caso,

$$P = (1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta) / (1 + \cos^2 2\alpha) \quad (I.48b)$$

onde  $\alpha$  é o ângulo de reflexão no monocromador e  $2\theta$  é o ângulo de espalhamento ( $\vec{K}_0, \vec{K}_H$ ) no segundo cristal (amostra) [86].

Para o caso de polarização normal, as equações (I.48) possuem uma solução, uma vez satisfeita a condição:  $\det \begin{bmatrix} (2\delta_0 - \chi_0) & \chi_{\bar{H}}(\text{sen}\varphi) \\ -\chi_H(\text{sen}\varphi) & (2\delta_H - \chi_0) \end{bmatrix} = 0$ , onde :

$$(2\delta_0 - \chi_0) \left( \frac{2}{b} \delta_0 + \alpha - \chi_0 \right) = \chi_H \chi_{\bar{H}} \quad (I.49)$$

A equação (I.48) pode ser reescrita em termos do parâmetro X, tal que :

$$X = \frac{D_H}{D_0} = \frac{(2\delta_0 - \chi_0)}{\chi_{\bar{H}}} \quad (I.50)$$

Ou-seja,  $\chi_{\bar{H}} X^2 + X[(1-b)\chi_0 + b\alpha] - b\chi_H = 0 \quad (I.51)$

As raízes da equação (I.51) são : 
$$\begin{cases} X_1 \\ X_2 \end{cases} = \frac{-u \pm \sqrt{q + u^2}}{\chi_{\bar{H}}} \quad (I.52)$$

onde:  $u = \frac{1-b}{2} \chi_0 + \frac{b}{2} \alpha \quad e \quad q = b \chi_H \chi_{\bar{H}} \quad (I.53)$

No caso de se considerar a absorção do material  $\chi_0, \chi_H$  são valores complexos,

$$\chi_0 = \chi_{0,r} + i\chi_{0,i} \quad , \quad \chi_H = \chi_{H,r} + i\chi_{H,i} \quad (I.54)$$

e em cada caso, as partes real e imaginária também podem ser expandidas em séries de Fourier. O coeficiente de absorção linear é dado por [97] :

$$\mu_0 = -2\pi k_0 \chi_{0,i} = 2r_e \lambda F_{0,i} / V \quad (I.55)$$

onde  $r_e$  é o raio clássico do elétron.

Mostra-se [108] que a absorção experimentada pelos campos elétricos à medida que penetram no cristal é dada em função de um coeficiente de absorção total  $\mu$  (linear e extinção), tal que:

$$\mu = \frac{-2\pi k}{\gamma_0} \left[ \chi_{0,i} \frac{(1+b)}{2} \pm W \right] \quad (I.56)$$

onde,  $W = \sqrt{u^2 + q}$  é a expressão que aparece nas relações (I.52,I.53). No caso de um cristal sem absorção linear (fotoelétrico), ou seja,  $\chi_{0,i} = \chi_{H,i} = 0$ , tem-se ainda uma absorção chamada de extinção, cujo valor máximo é dado por [108]:

$$\mu_{\max} = \frac{2\pi k |\chi_{H,r}|}{\sqrt{|\gamma_0 \gamma_H|}} \quad (I.57)$$

a partir da qual é calculada a profundidade de penetração  $S = 1/\mu_{\max}$  dos raios X.

### I.3.2.1.- RELAÇÕES DE TAKAGI-TAUPIN

Nas relações anteriores assume-se que a relação  $X = \frac{D_H}{D_0}$  é constante através do cristal, crescendo na direção x, tal que  $(dX/dx) = 0$ , o que é satisfeito para cristais perfeitos. Entretanto, em cristais imperfeitos, ou sujeitos a tensão,  $(dX/dx) \neq 0$ , e o tipo de equação a se usar deverá levar em conta este termo.

Na formulação de cristais distorcidos de Takagi-Taupin [98,99], a distorção presente no cristal é representada pelo deslocamento  $\vec{u}(\vec{r})$  do átomo da posição  $\vec{r}_0$  até a posição  $\vec{r}$ , tal que  $\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{u}(\vec{r}_0)$ . Neste caso, a expressão para  $\vec{D}(\vec{r}, t)$ , válida para cristais perfeitos (I.35), é substituída pela relação :

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \sum_g \vec{D}_g(\vec{r}) \exp[i(wt - 2\pi i S_g(\vec{r}))] \quad (I.58)$$

onde se define:  $S_g(\vec{r}) = \vec{K}_g \cdot \vec{r} - \vec{g}_g \cdot \vec{u}(\vec{r}_0)$  (I.59)

Deste modo, o vetor  $\vec{K}'_g(\vec{r}) = \vec{\nabla} S_g(\vec{r}) = \vec{K}_g - \vec{\nabla}(\vec{g}_g \cdot \vec{u})$  representa o vetor de onda difratado que corresponde ao vetor  $\vec{g}'_g$  definido na vizinhança de  $\vec{r}$  por :

$$\vec{g}'_g = \vec{g}_g - \vec{\nabla}(\vec{g}_g \cdot \vec{u}(\vec{r}_0)) , \quad \text{tal que} \quad \vec{K}'_g = \vec{K}_0 + \vec{g}'_g \quad (I.60)$$

Analogamente se define para  $\chi(\vec{r})$  uma nova função :

$$\chi(\vec{r}) = \sum_G \chi_G \exp[-2\pi i (\vec{g}_G \cdot \vec{r} - \vec{g}_G \cdot \vec{u})] \quad (I.61)$$

Substituindo estas novas funções para  $\vec{D}(\vec{r}, t)$  e  $\chi(\vec{r})$  (I.58, I.61) na equação geral (I.33a), e considerando que as segundas derivadas de  $\vec{D}_G(\vec{r})$  podem ser desprezadas [97], obtém-se as seguintes equações para o caso particular de duas ondas :

$$\begin{aligned} \frac{i\lambda}{\pi} \vec{K}_0 \cdot \nabla \vec{D}_0(\vec{r}) &= \chi_0 \vec{D}_0(\vec{r}) + \chi_{\bar{H}} \vec{D}_{\bar{H}}(\vec{r}) \\ \frac{i\lambda}{\pi} \vec{K}_H \cdot \nabla \vec{D}_H(\vec{r}) &= \chi_0 \vec{D}_H(\vec{r}) + \chi_H \vec{D}_0(\vec{r}) - \alpha \vec{D}_H(\vec{r}) \end{aligned} \quad (I.62)$$

Estas equações são conhecidas como equações de Takagi-Taupin para cristais distorcidos [99]. Para o caso particular de duas ondas, usando as expressões :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} D_0(\vec{r}) &= \frac{\partial \vec{D}_0}{\partial x} , \quad \vec{\nabla} D_H(\vec{r}) = \frac{\partial \vec{D}_H}{\partial x} , \quad D_0 = |\vec{D}_0| \\ \vec{K}_0 \cdot \vec{\nabla} D_0 &= \gamma_0 , \quad \vec{K}_H \cdot \vec{\nabla} D_H = \gamma_H , \quad D_H = |\vec{D}_H| \end{aligned} \quad (I.63)$$

as equações de Takagi-Taupin podem ser escritas como [84] :

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_0}{\partial x} &= \frac{\pi}{i\lambda\gamma_0} [\chi_0 D_0 + \chi_{\bar{H}} D_{\bar{H}}] \\ \frac{\partial D_H}{\partial x} &= \frac{\pi}{i\lambda\gamma_H} [(\chi_0 - \alpha) D_H + \chi_H D_0] \end{aligned} \quad (I.64)$$

Definindo,  $X = \frac{D_H}{D_0}$ , o qual varia na direção x, temos que:

$$\frac{dX}{dx} = \frac{1}{D_0} \frac{\partial D_H}{\partial x} - \frac{D_H}{D_0^2} \frac{\partial D_0}{\partial x} = \frac{1}{D_0} \frac{\partial D_H}{\partial x} - X \frac{1}{D_0} \frac{\partial D_0}{\partial x} \quad (I.65)$$

Substituindo em (I.65) as equações (I.64) de Takagi-Taupin , encontra-se [113]:

$$\frac{dX}{dx} = \frac{i\pi}{\lambda\gamma_0} \left\{ \chi_{\bar{H}} X^2 + [(1-b)\chi_0 + b\alpha]X - b\chi_H \right\} \quad (I.66)$$

$$\text{ou: } \left\{ \chi_{\bar{H}} X^2 + [(1-b)\chi_0 + b\alpha]X - b\chi_H \right\} = \frac{\lambda\gamma_0}{i\pi} \frac{dX}{dx} \quad (I.67)$$

a qual pode ser integrada analiticamente, obtendo-se [100]:

$$\frac{X - X_2}{X - X_1} = C \exp \left[ \frac{i\pi\chi_{\bar{H}}x}{\lambda\gamma_0} (X_2 - X_1) \right] \quad (I.68)$$

onde C é uma constante determinada pelas condições iniciais de difração do feixe na amostra, e  $(X_1, X_2)$  são as raízes (I.52) da equação (I.67) para  $dX/dx = 0$  .

Como consequência da aproximação de duas ondas formulada nas relações de Takagi-Taupin, estas têm sua validade restrita às vizinhanças de uma reflexão de Bragg, [90]. Várias aproximações têm sido desenvolvidas ultimamente com o objetivo de contornar estas limitações impostas à Teoria Dinâmica de difração de raios X [102].

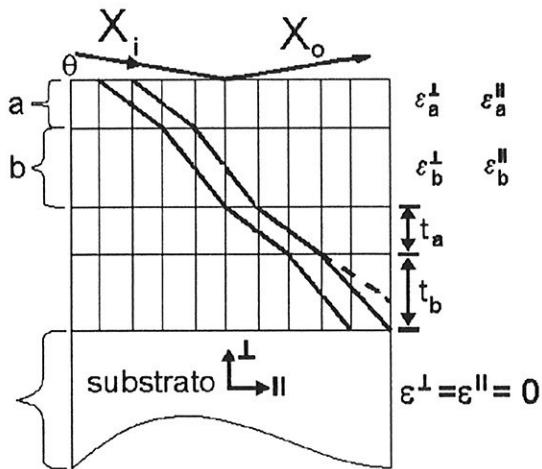
## **C A P Í T U L O II**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

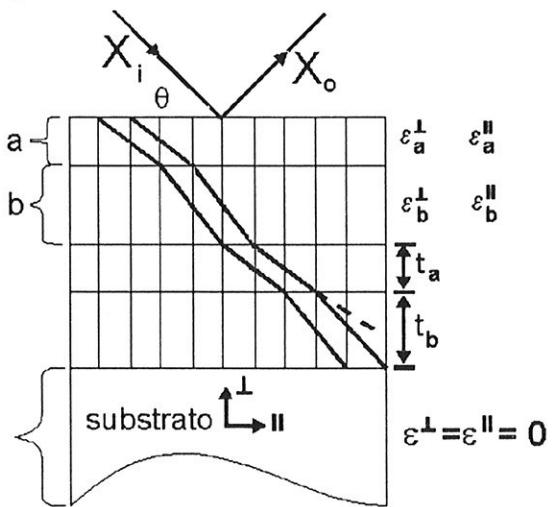
## II.1.- INTRODUÇÃO

A técnica experimental utilizada neste trabalho para a caracterização de heteroestruturas é a difração de raios X. Dois arranjos experimentais foram utilizados: difratômetro de pó e difratômetro de duplo cristal. A informação obtida das medidas experimentais acerca das amostras estudadas depende do ângulo de incidência ( $\theta$ ), ou seja, das condições em que as medidas são realizadas: com incidência a baixo ângulo ou alto ângulo, como é ilustrado na Figura II.1a e II.1b, respectivamente.

**Fig II.1a**



**Fig II.1b**



**Figura II.1.- Interação dos raios X com a heteroestrutura em a) Baixo ângulo: informação sobre o período  $D=t_a+t_b$  e interfaces. b) Alto ângulo: informação sobre o período D, as tensões internas, defeitos e interfaces, [ref. 51].**

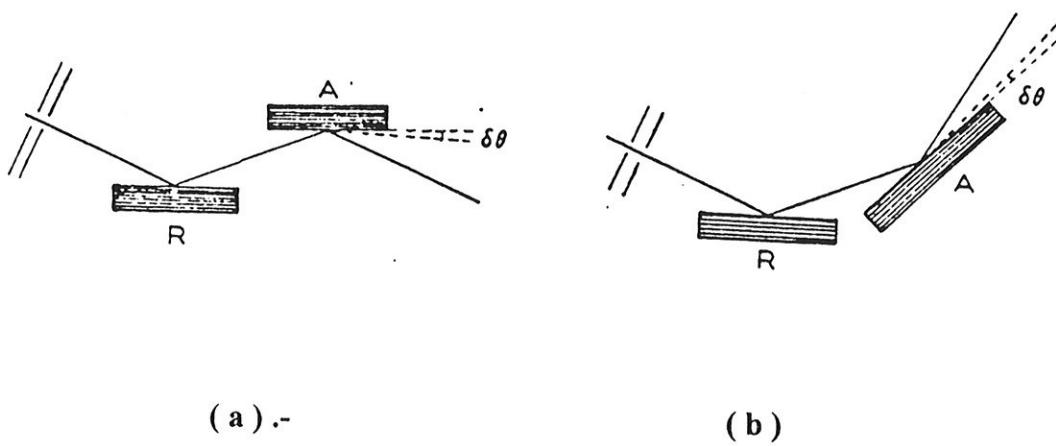
Os resultados das medidas a baixo ângulo ( $\theta \leq 5^\circ$ ), são sensíveis às variações de densidade eletrônica de cada camada, sem entretanto, de acordo com a lei de Bragg para  $\lambda \approx 1,5\text{\AA}$  ( $m\lambda = 2d \sin\theta$ ), distinguir os planos atômicos que compõem cada camada individual [105]. Por outro lado, a alto ângulo ( $\theta \geq 5^\circ$ ), os resultados obtidos são sensíveis às distâncias interatômicas dentro de cada camada. Neste caso, para uma resolução angular de  $2,5''$  de arco e  $\theta \approx 30^\circ$ , é possível obter  $\Delta d/d = -\cot\theta \Delta\theta \approx 10^{-5}$ , dependendo do arranjo experimental. Neste trabalho utilizamos um difratômetro de pó da Rigaku e um difratômetro de duplo cristal construído pelo Grupo de Óptica de Raios X e Instrumentação (GORXI) da Universidade Federal do Paraná. Neste difratômetro são obtidas as chamadas “*rocking-curves*” ao redor de uma difração de Bragg. A utilização de um difratômetro de pó em algumas das análises se deveu apenas à necessidade de se obter maiores intensidades. Além disso, a obtenção de parâmetros que caracterizam as heteroestruturas provenientes de arranjos experimentais diferentes, os quais são comparadas, dão informação acerca do grau de confiabilidade dos resultados obtidos. Das medidas a baixo ângulo obtemos o período de super-rede D e a parte real dos índices de refração. As medidas a alto ângulo permitem determinar, além de D, os parâmetros de rede médios e tensões internas. Neste caso, a super-estrutura produz picos satélites vizinhos à reflexão de Bragg do substrato. O pico de ordem zero localizado a uma distância  $\Delta\theta_0$  do pico do substrato corresponde pela lei de Bragg ao parâmetro de rede médio perpendicular e paralelo, (sessão I.2.3). O espaçamento  $\Delta\theta$  entre os satélites permite calcular o parâmetro D. A presença de uma camada “*buffer*” crescida entre a heteroestrutura e o substrato poderá contribuir com um pico adicional à *rocking-curve*.

## II.2.- DIFRATOMETRIA DE DUPLO CRISTAL

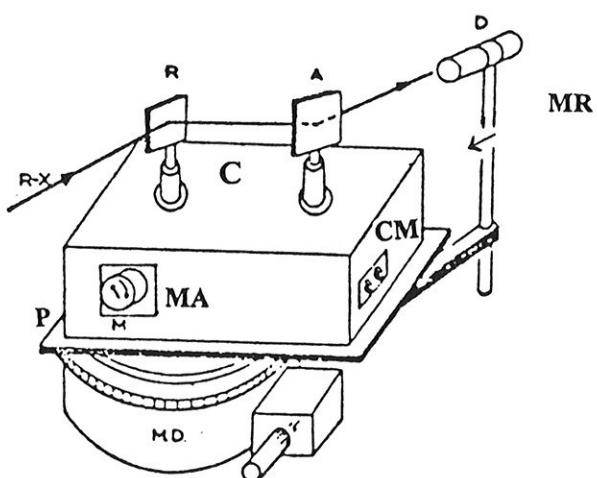
### II.2.1.- DESCRIÇÃO TÉCNICA

O difratômetro de duplo cristal (DDC) é muito usado na caracterização de estruturas monocristalinas por difração de raios X, através da obtenção da curva de intensidades refletidas em função do ângulo  $\theta$ , formado pela direção do feixe incidente com a superfície da amostra. A medida da chamada *rocking-curve* consiste em manter o monocromador do feixe incidente fixo e girar a amostra medindo ponto a ponto a intensidade dos raios X difratados próximos a uma reflexão de Bragg.

O difratômetro consiste basicamente de dois cristais: cristal R, monocromador e cristal A, amostra estudada, colocados nos possíveis arranjos: a) paralelo (+ -) não dispersivo e b) antiparalelo (+ +) dispersivo, Fig.(II.2a , II.2b ), respectivamente [106]. O esquema dos principais componentes do difratômetro de duplo cristal é mostrado na Fig.(II.3). A diferença entre os dois arranjos está na dispersão óptica ( $\delta\theta / \delta\lambda$ ) que é praticamente nula para o arranjo paralelo [107].



**Figura II.2.- Arranjos do Difratômetro de Duplo Cristal.- a) Arranjo paralelo (+ -). b) Arranjo antiparalelo (++) .**

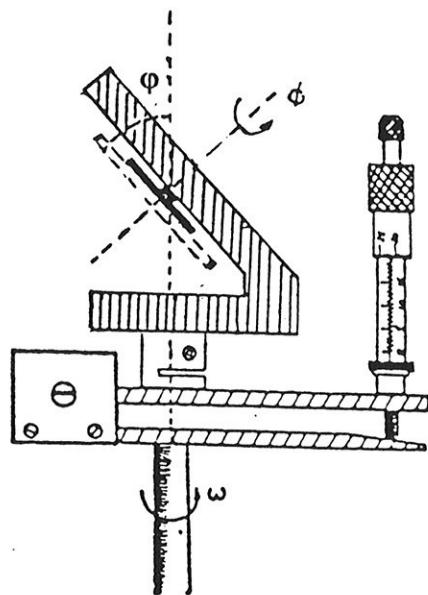


**Figura II.3.- Esquema do difratômetro de duplo cristal, mostrando os principais componentes: Amostra (A), Monocromador (R), Detetor (D), Motor de passo (MR para o monocromador, MA para a amostra), Caixa de ferro (C), Placa de aço (P), Mesa Giratória (MD), Controlador dos motores de passo (CM).**

O monocromador **R** e a amostra **A** ficam sobre dois eixos de rotação que se movimentam através de um motor de passo **M** (MA para amostra, MR para o monocromador). Este motor está ligado a uma caixa de redução e a um micrômetro em contato com uma alavanca, fixada aos eixos do monocromador e da amostra, respectivamente. Os dispositivos internos usados na movimentação dos eixos estão colocados dentro de uma caixa suporte de ferro fundido Fig.(III.3), muito rígida, para dar estabilidade mecânica ao sistema. O motor é colocado externamente à caixa suporte para facilitar a troca de calor com o ambiente. A temperatura do motor de passo correspondente à amostra é mantida constante durante as experiências através de um sistema de refrigeração a água. A caixa está montada sobre uma placa de aço e esta sobre uma mesa divisória giratória **MD**, a qual gira em torno do eixo vertical do monocromador, facilitando o alinhamento do difratômetro.

O feixe policromático proveniente de um tubo de raios X passa previamente por um sistema de colimação e fendas do difratômetro e apenas uma pequena área dos cristais monocromador e amostra ( $\approx 1\text{mm}^2$ ) é irradiada. Em seguida, o feixe incide sobre o cristal monocromador **R** e, através do motor de passo procura-se o ângulo de Bragg correspondente à radiação característica  $\lambda$ . Esta radiação  $\lambda$  incide sobre a amostra que, por sua vez, poderá girar também em torno da reflexão de Bragg desejada. A movimentação das rotações pode ser feita manualmente ou através do computador acoplado ao sistema. Os eixos de rotação, por sua vez, contêm suportes, nos quais são colocados os porta-amostras, vertical ou inclinado de um ângulo  $\varphi$ . Tais suportes estão fixos a um micrômetro que controla a posição (ou paralelismo) entre planos do

monocromador e planos da amostra, de tal forma que o feixe difratado pela amostra seja sempre paralelo ao plano horizontal do difratômetro, Fig(II.4).



**Figura II.4.- Esquema do micrômetro e porta-amostra do difratômetro de duplo cristal, presos aos eixos de rotação ( $\omega$ ) da amostra .**

## II.2.2.- AQUISIÇÃO DE DADOS

As medidas das *rocking-curves* foram realizadas usando um difratômetro de duplo cristal no arranjo paralelo (+ -) com o feixe de raios X proveniente de um tubo de Cu, em geometria de feixe linha, instalado num gerador Geigerflex da Rigaku, operando a 40 kV de tensão e 30 mA de corrente. O sistema de deteção da radiação difratada constituiu-se de um detector de cintilação de NaI(Tl) acoplado a um sistema analisador e discriminador de pulsos.

Um monocrystal perfeito de Si orientado na direção (400) foi usado como monocromador. Na Fig( II.5 ) é mostrado o perfil das linhas características CuK<sub>α1</sub> e CuK<sub>α2</sub> do alvo. O monocromador foi posicionado no ângulo  $\theta_{\text{Bragg}} = 34,5645^\circ$  para a obtenção da radiação Cuλ<sub>Kα1</sub>= 1,54056 Å utilizada nas experiências.

Previamente às medidas das *rocking-curves* das amostras, o difratômetro é alinhado e realiza-se um teste de estabilidade do equipamento. O alinhamento se faz através da medida da largura do pico de difração de um monocrystal perfeito de Si (amostra) igual ao usado como monocromador, ajustando com o micrômetro o melhor paralelismo amostra-monocromador, tal que a intensidade difratada seja máxima. O perfil é levantado em passos elementares do motor igual a 0,25''. A medida experimental da largura à meia altura ( $\Gamma$ ) do pico de difração indica o alinhamento do difratômetro. Quando  $\Gamma \leq 5''$ , este valor é compatível com a largura teórica  $\Gamma = 5''$  [108] . Na Fig(II.6) é mostrado um resultado experimental típico.

O sistema óptico de medidas envolve um feixe linha proveniente de um tubo de Cu, um colimador de 65cm de comprimento com uma fenda de 200 $\mu\text{m}$  na extremidade. A área iluminada na amostra é de 1mm<sup>2</sup> [109].

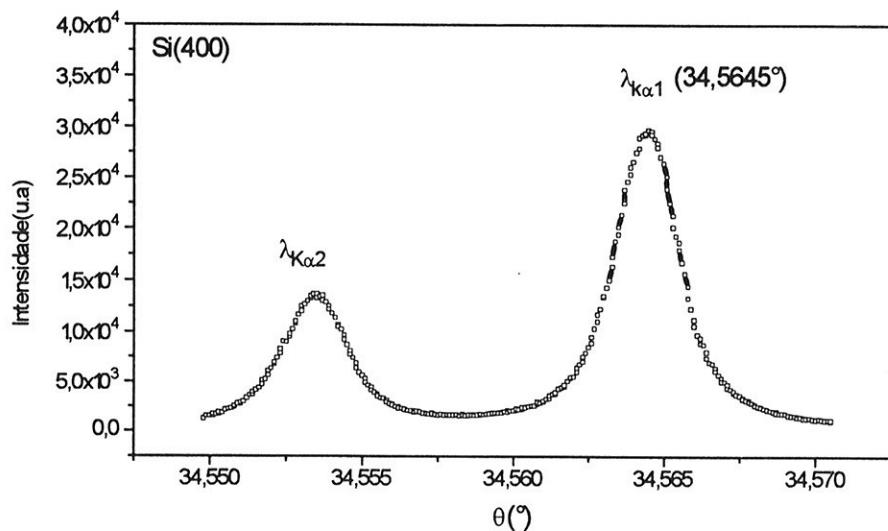


Fig II.5.- Linhas características CuK<sub>α1</sub>, K<sub>α2</sub> do monocromador de Si(400).

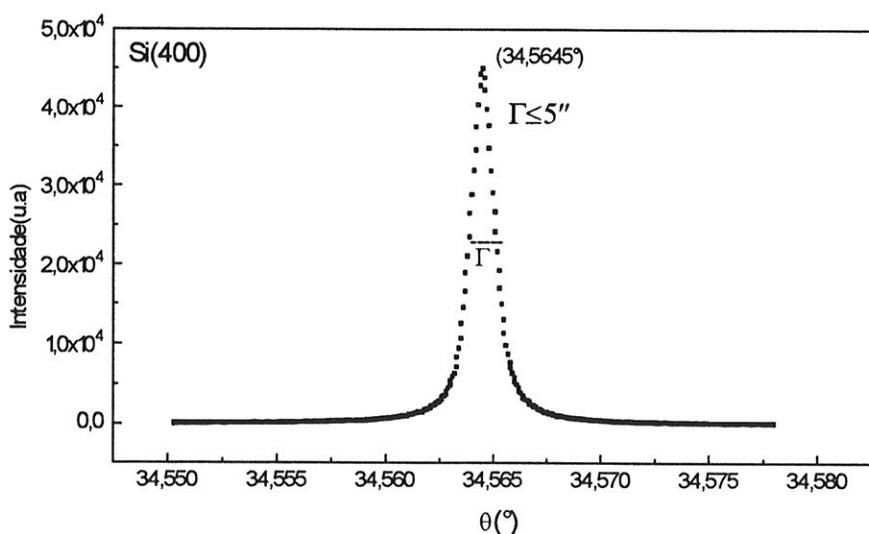


Fig II.6 .- Largura na meia altura ( $\Gamma=5''$ ) do pico de difração Si(400)/Si(400), obtido como difratômetro de duplo cristal.

A estabilidade é testada nas mesmas condições do alinhamento, posicionando-se a amostra tal que o feixe difratado tenha uma intensidade igual àquela obtida a meia altura do pico de refletividade máxima. O equipamento é considerado em boas condições de estabilidade quando a intensidade difratada não muda durante um intervalo de tempo entre 2 e 3 horas.

Nestas condições procede-se às medidas das *rocking-curves* das amostras em estudo. O ruído do sistema ou “background” (eletrônico e radiação de fundo) é sempre menor que 1 c.p.s. Placas de chumbo são colocadas na frente do detetor para evitar espalhamentos provenientes de outras partes do sistema. Todos os dados são medidos a temperatura ambiente, a qual é controlada entre 22° e 23°.

O controle do difratômetro na fase de aquisição dos dados é realizado pela rotina SCOPE [109], à qual são fornecidos dados correspondentes ao levantamento do perfil como: passo angular, número de pontos a serem medidos, tempo de medida, velocidade do motor de passo, nome do arquivo de medidas e sentido de rotação (horário ou anti-horário). A amostra inicialmente colocada numa reflexão de Bragg é, em seguida, girada em sentido horário por um determinado número de passos. A partir desta nova posição inicia-se a aquisição dos dados, os quais são obtidos com a rotação da amostra em sentido anti-horário ( $\theta$  crescente), passando pelo  $\theta_{\text{Bragg}}$  do substrato e cobrindo uma faixa angular de 4° a 5°. O perfil de cada medida é visualizado, ponto a ponto, no monitor do computador.

## II.3.- AMOSTRAS ESTUDADAS

Neste trabalho foram estudadas dois tipos de heteroestruturas de materiais cristalinos a base de silício e germânio.

### II.3.1.- Super-redes de $\text{Si}_{0,3} \text{Ge}_{0,7}/\text{Ge}$

As amostras de  $\text{Si}_{0,3} \text{Ge}_{0,7}/\text{Ge}$  foram crescidas por MBE sobre substrato de Ge (400) na A.T.&T. Bell Laboratories, NJ, USA. Sobre o substrato de Ge, recoberto por uma camada “buffer” de Ge, as camadas de  $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}$  e Ge foram crescidas repetidamente, na forma de super-rede  $n \times m \text{ Si}_{0,3} \text{Ge}_{0,7}/\text{Ge}$ , onde n e m representam o número de planos atômicos em cada camada cristalina, respectivamente, (Fig.II.7). As três amostras estudadas neste trabalho estão especificadas na tabela II.3.1.

**TABELA II.3.1.- Características nominais do crescimento por MBE das amostras  $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}/\text{Ge}$ .**

	[A] Ge	[B] $\text{Si}_{0,3} \text{Ge}_{0,7}$		
Amostra	$t_A(\text{\AA})$	$t_B(\text{\AA})$	$D(\text{\AA})$	# Períodos
119	120	60	180	20
120	120	120	240	20
122	180	60	240	15

$[t_A, t_B]$  : Espessura das camadas ,  $D = t_A + t_B$  : Período da super-rede.

Supondo as condições de crescimento coerente [50a,113] para estas amostras, com ( $A=Ge$ ,  $B=\text{Si}_{0,3} \text{Ge}_{0,7}$ ) temos:

$$a_A^{\parallel} = a_B^{\parallel} = a_S \quad , \quad \varepsilon_A^{\parallel} = (a_A^{\parallel} - a_A)/a_A = 0 \quad , \quad \varepsilon_B^{\parallel} = (a_B^{\parallel} - a_B)/a_B \neq 0 \quad (\text{II.1a})$$

Na direção perpendicular :  $a_A^{\perp} = a_A(1+\varepsilon_A^{\perp}) = a_A(1-\alpha_A\varepsilon_A^{\parallel})$

$$a_B^{\perp} = a_B(1+\varepsilon_B^{\perp}) = a_B(1-\alpha_B\varepsilon_B^{\parallel}) \quad (\text{II.1b})$$

Cada constante  $\alpha = \varepsilon^{\perp}/\varepsilon^{\parallel} = -2(C_{12}/C_{11})$ , vide Capítulo I, é calculada para o Ge, para a liga  $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}$  e para o Si.

Na tabela (II.3.2) são mostrados os valores das constantes elásticas  $C_{11}$  e  $C_{12}$  e  $\alpha$  para o Si e o Ge, [103,104].

#### T A B E L A II.3.2.- Constantes elásticas do Si, Ge e $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}$

	$C_{11}$ (dyn/cm <sup>2</sup> )	$C_{12}$ (dyn/cm <sup>2</sup> )	$\alpha = -2C_{12} / C_{11}$
<b>Si</b>	0,768	-0,214	-0,77
<b>Ge</b>	0,981	-0,269	-0,75
<b>(*) <math>\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}</math></b>	0,917	-0,253	-0,76

(\*) Calculado como :  $C_{11,\text{liga}} = 0,7C_{11,\text{Ge}} + 0,3C_{11,\text{Si}} = 0,917$  ,  
 $C_{12,\text{liga}} = 0,7C_{12,\text{Ge}} + 0,3C_{12,\text{Si}} = -0,253$

Logo para o Ge e a liga  $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}$  resulta:

$a_B = 5,5896 \text{ \AA}$ , calculado da Lei de Vegard [21], que no caso de  $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}$  resulta :

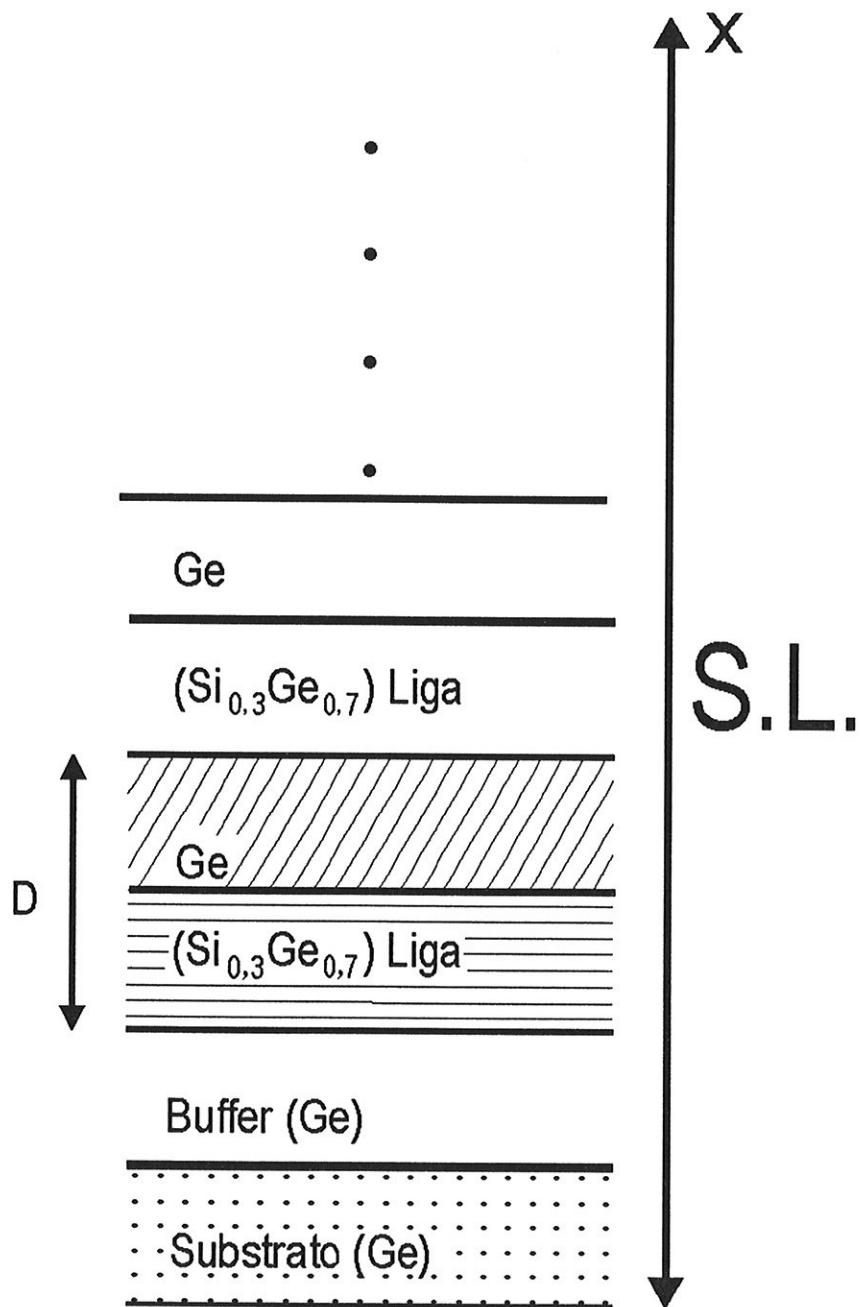
$a_{\text{liga}} = 5,43088 + 0,22672x$ , onde  $x=0,7$  é a concentração de Ge.

$$\varepsilon_A^{\parallel} = (a_A^{\parallel} - a_A)/a_A = 0 \quad , \quad \varepsilon_B^{\parallel} = (a_B^{\parallel} - a_B)/a_B = 0,0122$$

$$a_A^{\perp} = a_A(1+\varepsilon_A^{\perp}) = a_A(1-\alpha_A\varepsilon_A^{\parallel}) = a_A = 5,6576 \text{ \AA}$$

$$a_B^{\perp} = a_B(1+\varepsilon_B^{\perp}) = a_B(1-\alpha_B\varepsilon_B^{\parallel}) = 5,5378 \text{ \AA} \quad (\text{II.2})$$

## AMOSTRA $\text{Si}_{1-X} \text{Ge}_X$



**Fig II.7.-** Amostra  $\text{Si}_{0.3} \text{Ge}_{0.7}/\text{Ge}$  .- Formada pela superposição de camadas de Ge e ligas de  $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ , crescidas sobre um substrato de Ge (400). O período da rede é dado por:  $D = t_{\text{Ge}} + t_{\text{liga}}$ .

### II.3.2.- Super-redes de Si/Ge

As amostras de Si/Ge, crescidas por MBE e estudadas neste trabalho, são estruturas formadas pela superposição de sub-estruturas a base de Si e Ge, crescidas sobre substrato de Si(400). As duas periodicidades características são: uma menor ' $R$ ' correspondente à repetição de uma bicamada (poço de Ge e barreira de Si), e a outra maior ' $D$ ' correspondente à repetição  $p$  das bicamadas mais uma camada grossa de Si, Fig(II.8), cuja função é reduzir as tensões no sistema. A amostra é formada pela superposição de dez períodos  $D$ , correspondendo, no total, a 130 camadas de Si/Ge intercaladas mais o substrato de Si. As amostras possuem, ainda, uma camada '*buffer*' de Si entre o substrato e a super-rede.

Na tabela II.3.3 são mostradas as características nominais das amostras, obtidas do processo de crescimento.

**TABELA II.3.3 .- Características nominais de crescimento das amostras Si/Ge**

	$n_{Ge}$	$n_{Si}$	$n_{buf}$	$R(\text{\AA})$	$P$	$G(\text{\AA})$	$D(\text{\AA})$	$M$
<b>JF3</b>	<b>5,1</b>	<b>5,8</b>	<b>221</b>	<b>15,09</b>	<b>6</b>	<b>300,05</b>	<b>390,58</b>	<b>10</b>
<b>JF5</b>	<b>5,1</b>	<b>7,1</b>	<b>361</b>	<b>16,85</b>	<b>6</b>	<b>490,13</b>	<b>589,63</b>	<b>10</b>

$n_{Si}$ ,  $n_{Ge}$ ,  $n_{buff.(Si)}$  : número de monocamadas atômicas (ml) de Si, Ge, buffer.

$R = n_{Si}d_{Si} + n_{Ge}d_{Ge}$  : período da rede interna

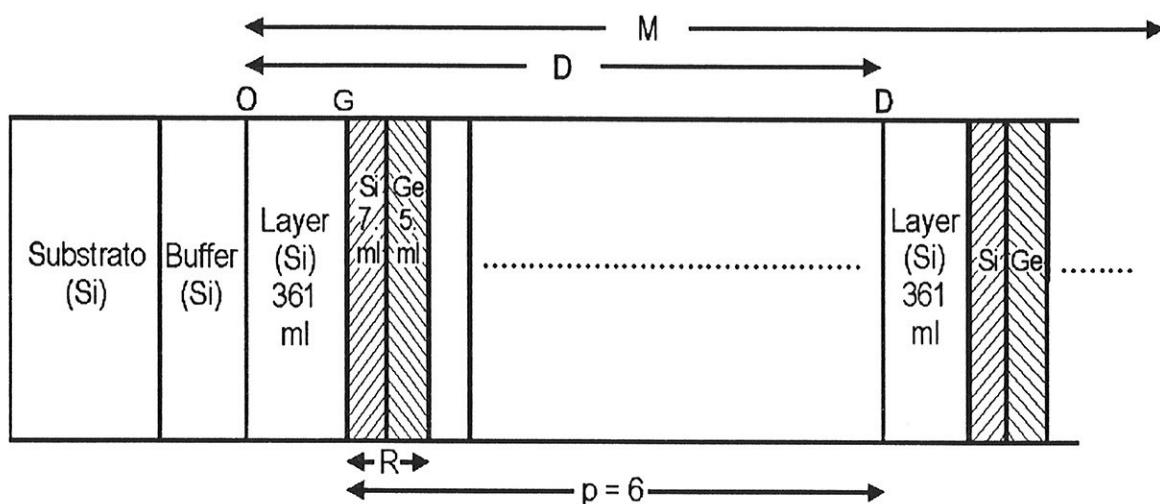
$P$  : número de períodos  $R$  dentro da rede maior de período  $D$ .

$G = |OG| = n_{buf}.d_{Si}$  : espessura da camada separadora “grossa” de silício.

$D = G + PR$  : período total da super-rede

$d_{Si}, d_{Ge}$  : valores ‘bulk’ das distâncias interplanares de Si (1,3577 Å) e Ge (1,4144 Å) na direção (400).

## AMOSTRA Si/Ge



$G = |OG|$  = espessura grossa de Si .

$p$  = número de bicamadas na rede menor.

$R$  = período da rede menor.

$M$  = número de períodos total na amostra.

$ml$  = monocamadas atômicas

**Fig II.8 .- Amostra Si/Ge :** Formada pela superposição de dez períodos D , mais uma camada de Si que inclui substrato e “buffer”. O período D caracteriza a rede maior da estrutura, enquanto que R caracteriza a rede menor (Amostra JF5).

## **CAPÍTULO III**

### **RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

### **III.1.- AMOSTRAS $\text{Si}_{0,3} \text{Ge}_{0,7}$ / Ge**

Para estas amostras foram medidos o período, o índice de refração e os parâmetros de rede perpendicular ( $a^\perp$ ) e paralelo ( $a^{\parallel\parallel}$ ) à superfície da amostra. A parte real do índice de refração e os períodos foram obtidos das medidas a baixo ângulo. Os resultados a alto ângulo permitiram determinar  $a^\perp$  e  $a^{\parallel\parallel}$ , para os quais reflexões simétricas e assimétricas são requeridas. No caso das reflexões simétricas, os ângulos de incidência e reflexão do feixe incidente com a superfície da amostra são iguais, enquanto que para as reflexões assimétricas estes ângulos são diferentes. Através das posições angulares dos picos de difração das *rocking-curves* medidas é possível calcular também os períodos associados às heteroestruturas.

#### **III.1.1.- MEDIDAS A BAIXO ÂNGULO**

As medidas a baixo ângulo foram realizadas usando um difratômetro de pó convencional na geometria  $\theta$ - $2\theta$ , adaptado para fazer medidas a baixo ou alto ângulo, através da escolha adequada de fendas. Nas medidas a baixo ângulo foram usadas fendas de  $1/6^\circ$ ; 0,05mm e 0,2mm. Foi utilizado um monocromador de grafite, tensão e corrente de operação iguais a 25kV e 15mA, respectivamente. As medidas foram realizadas no intervalo  $0,5^\circ < 2\theta < 5,5^\circ$ , com passos de  $0,01^\circ$  e tempos de contagem de 100" para cada ponto.

Os difratogramas obtidos para as três amostras (119, 120 e 122) são mostrados nas Figuras III.1a, III.1b e III.1c. Das diferentes ordens de difração ( $m$ ) observadas é possível

determinar o período D e a parte real do índice de refração  $\delta$ , ( $\eta=1-\delta-i\beta$  ), através da Equação de Bragg modificada.

A relação de Bragg  $m\lambda = 2D \sin\theta$  ignora os efeitos de refração na posição angular das reflexões. O efeito de índice de refração provoca um desvio entre o ângulo  $\theta_m$  calculado desta relação e aquele medido ( $\theta_{obs}$ ), sendo este último ligeiramente maior que o primeiro, segundo  $\theta_{obs} - \theta_m = 2\delta / (\sin\theta_m)^2$ . Este efeito é aparente quando as reflexões de Bragg ocorrem em ângulos pequenos, como para o caso de estrutura de multicamadas ou super-redes. Portanto, nesses casos a relação de Bragg deve ser corrigida por refração para  $\beta < \delta \ll 1$ , na forma [ 105,122]

$$m\lambda = 2D[1-\delta/\sin^2\theta_{obs}] (\sin\theta_{obs}) \quad (\text{III.1})$$

ou,  $m\lambda / 2\sin\theta_m = D - D\delta(1/\sin^2\theta_m) \quad (\text{III.1.a})$

Outra relação para determinar  $\delta$  é dada em função dos índices de refração ( $\delta_A, \delta_B$ ) e das espessuras ( $d_A, d_B$ ), das camadas individuais [123]:

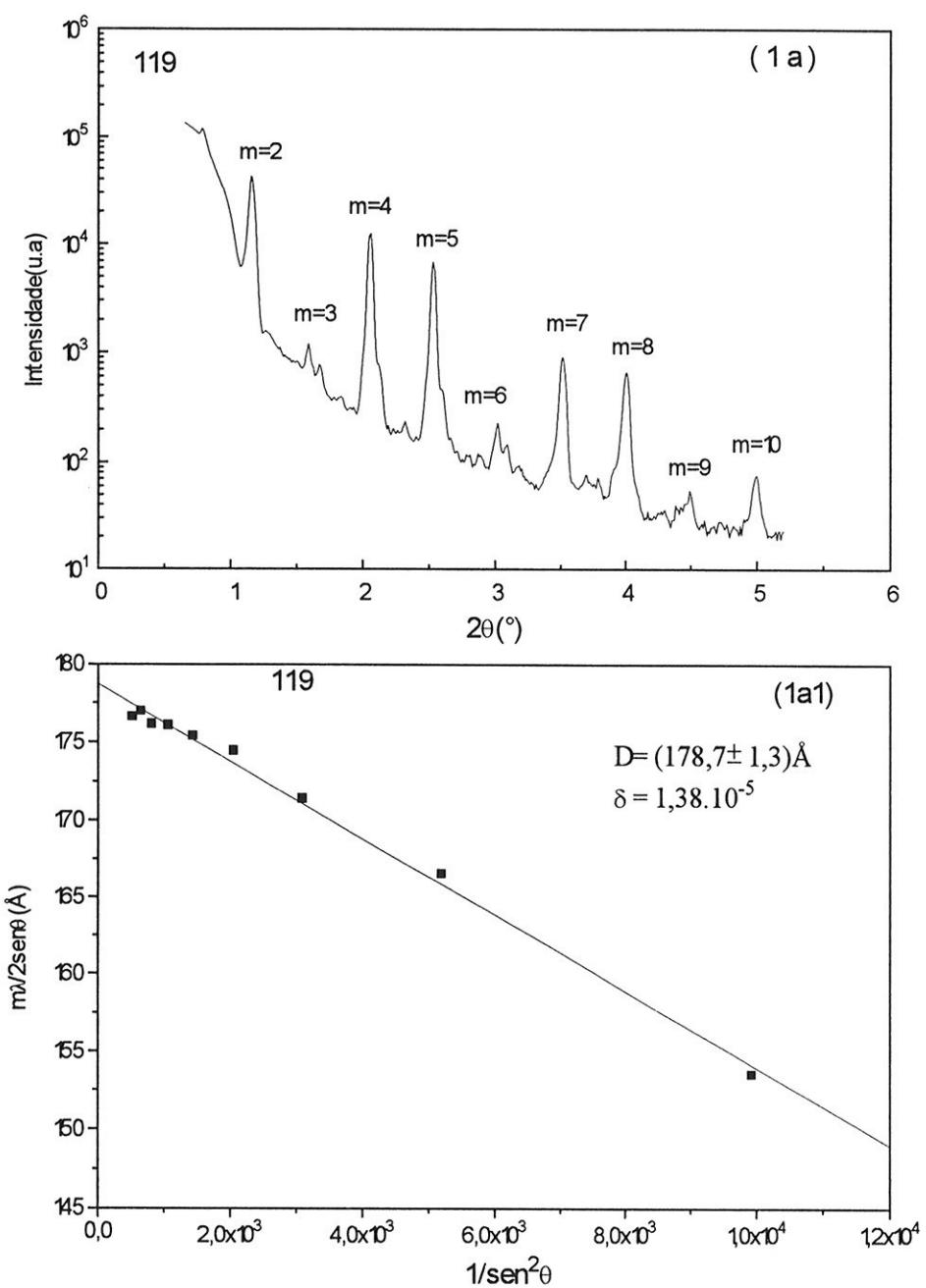
$$\delta = [\delta_A d_A + \delta_B d_B] / (d_A + d_B) \quad (\text{III.1.b})$$

O gráfico  $m\lambda/2\sin\theta_m$  vs.  $(1/\sin^2\theta_m)$  permite calcular o valor médio do período D da heteroestrutura e o valor médio de  $\delta$ . Para as amostras 119 e 122 foram considerados todas as ordens de difração que aparecem nos difratogramas, enquanto que para a amostra 120, na qual a espessura das camadas individuais são iguais, só foram considerados as ordens ímpares, pois somente essas ordens desenvolvem uma intensidade razoável [110].

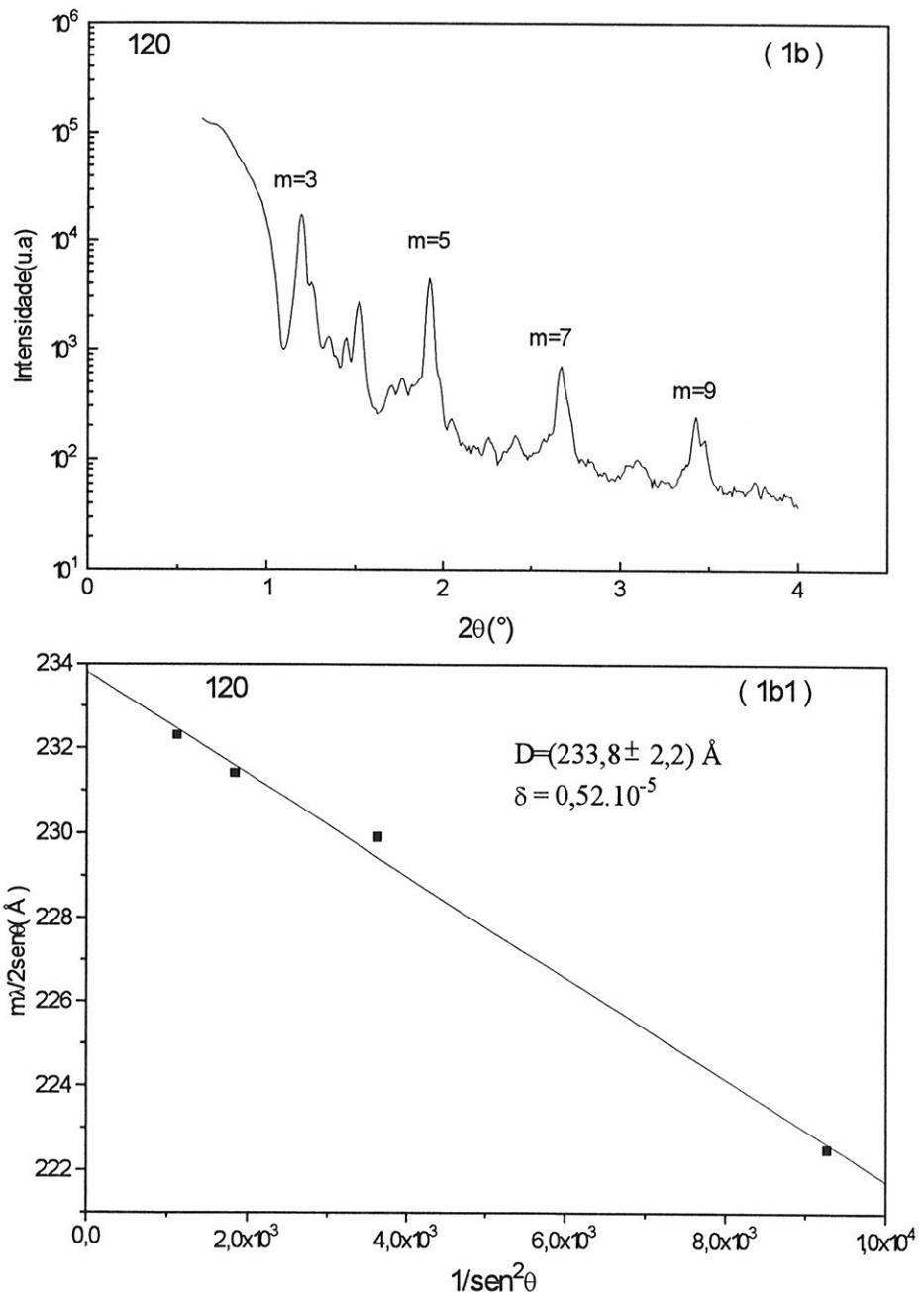
As retas  $m\lambda/2\sin\theta_m$  vs.  $1/\sin^2\theta_m$  são mostradas nas Figuras ( III.1a1, III.1b1 e III.1c1 ), e os resultados obtidos são apresentados na tabela III.1.

**TABELA III.1.- Resultados experimentais para D e δ obtidos das medidas a baixo ângulo para as três amostras  $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}/\text{Ge}$  .**

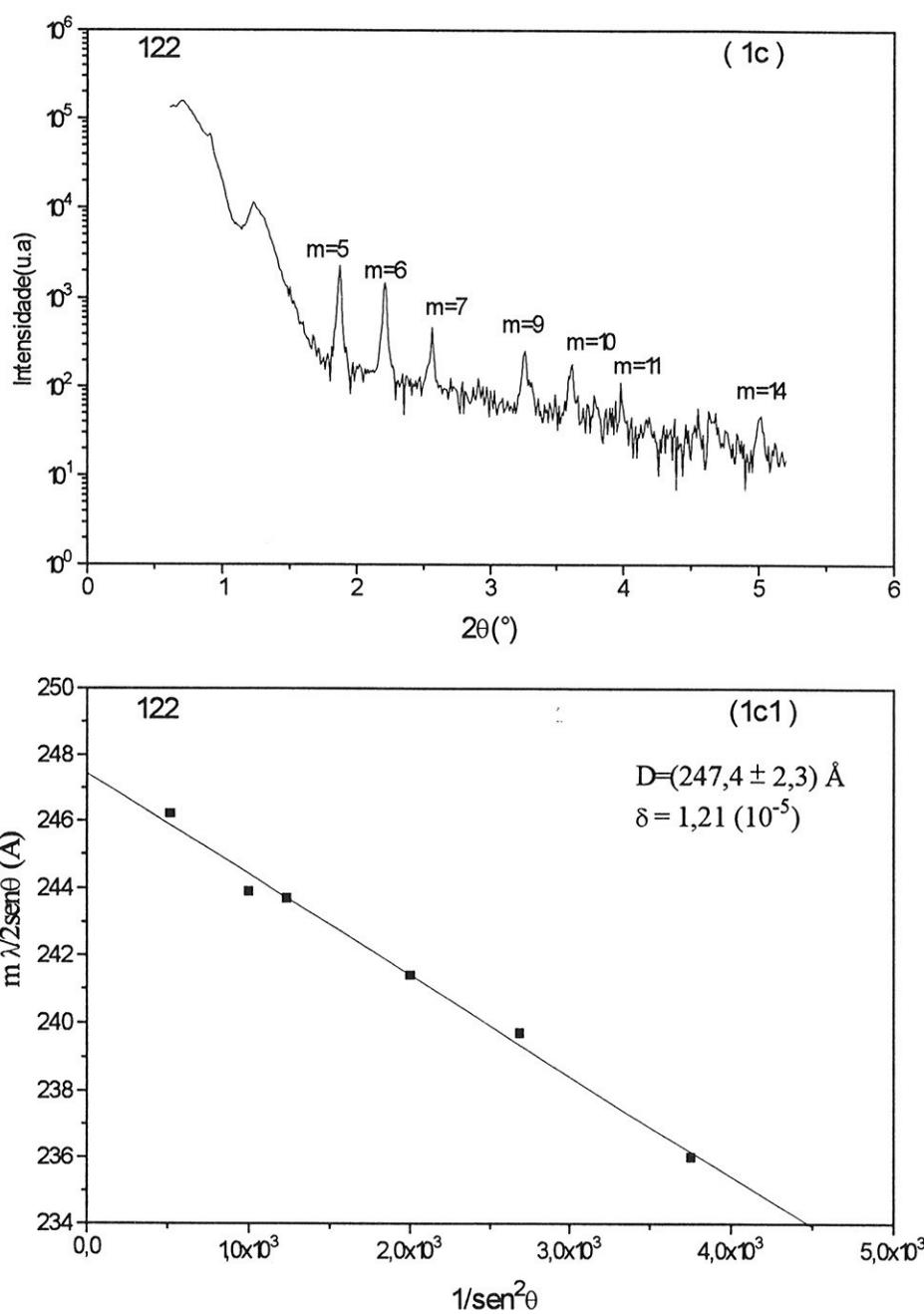
Amostra	D(Å)	$\delta(10^{-5})$
119	$178,7 \pm 1,3$	1,39
120	$233,8 \pm 2,2$	0,51
122	$247,4 \pm 2,3$	1,22



**Fig III.1a.-** Difratograma correspondente às medidas a baixo ângulo para a amostra 119. **(III.1a1).-** Relação linear obtida dos máximos de difração para a amostra 119.



**Fig III.1b.-** Difratograma correspondente às medidas a baixo ângulo para a amostra 120. **(III.1b1)-** Relação linear obtida dos máximos de difração para a amostra 120, onde somente as ordens ímpares foram consideradas.



**Fig III.1c.-** Difratograma correspondente às medidas a baixo ângulo para a amostra 122. **(III.1c1).-** Relação linear obtida dos máximos de difração para a amostra 122.

### **III.1.2.- MEDIDAS A ALTO ÂNGULO**

As medidas a alto ângulo para a amostras 119, 120 e 122 foram realizadas usando o difratômetro de duplo cristal descrito no Capítulo II.

#### **III.1.2.1.- Reflexões Simétricas**

O parâmetro  $\langle a^\perp \rangle_{SL}$  foi obtido usando a reflexão (400). Cada *rocking-curve* foi medida em três regiões angulares consecutivas, com passos de  $1/4''$  para a região do substrato **Ge** e passos de  $10/4''$  em outras regiões do espectro. As intensidades foram normalizadas e somadas através de um programa de computador. As medidas obtidas para as três amostras 119, 120 e 122 são mostradas nas Figuras III.2 III.3 e III.4 .

As *rocking-curves*, correspondentes às reflexões simétricas (400) para as três amostras, foram usadas para calcular os períodos D correspondentes, utilizando os intervalos entre picos satélites consecutivos m, m+1, a partir da relação [111]:

$$m\lambda = 2D \sin\theta_m \quad (\text{III.2.a})$$

$$(m+1)\lambda = 2D \sin\theta_{m+1} \quad (\text{III.2.b})$$

Subtraindo (III.2.a) de (III.2.b) temos :

$$\lambda = 2D (\sin\theta_{m+1} - \sin\theta_m) \quad (\text{III.2.c})$$

$$\text{Portanto, } D = \lambda / 2[\sin\theta_{m+1} - \sin\theta_m] \quad (\text{III.2.d})$$

D representa o período da super-rede e m,m+1 as ordens de difração .

Utilizando as diferentes reflexões consecutivas foram calculados vários valores de D. Em seguida, calculou-se o valor estimado de  $\langle D \rangle$ , o que permitiu obter

aproximadamente os valores prováveis dos pares ( $m$ ,  $\sin\theta_m$ ) . A determinação prévia da ordem  $m$  de difração para cada pico particular foi feita utilizando o método dos mínimos quadrados na expressão linear entre  $\sin\theta$  e  $m$  :

$$\sin\theta = (\lambda/2D)m + \Delta \quad (\text{III.2.e})$$

O valor de  $\Delta$  foi minimizado, ou seja, impôs-se a condição de que esta reta deve passar pelo ponto  $(m, \sin\theta_m) = (0,0)$ . Uma vez definida a ordem correta de difração o valor de  $D$  foi recalculado com melhor precisão.

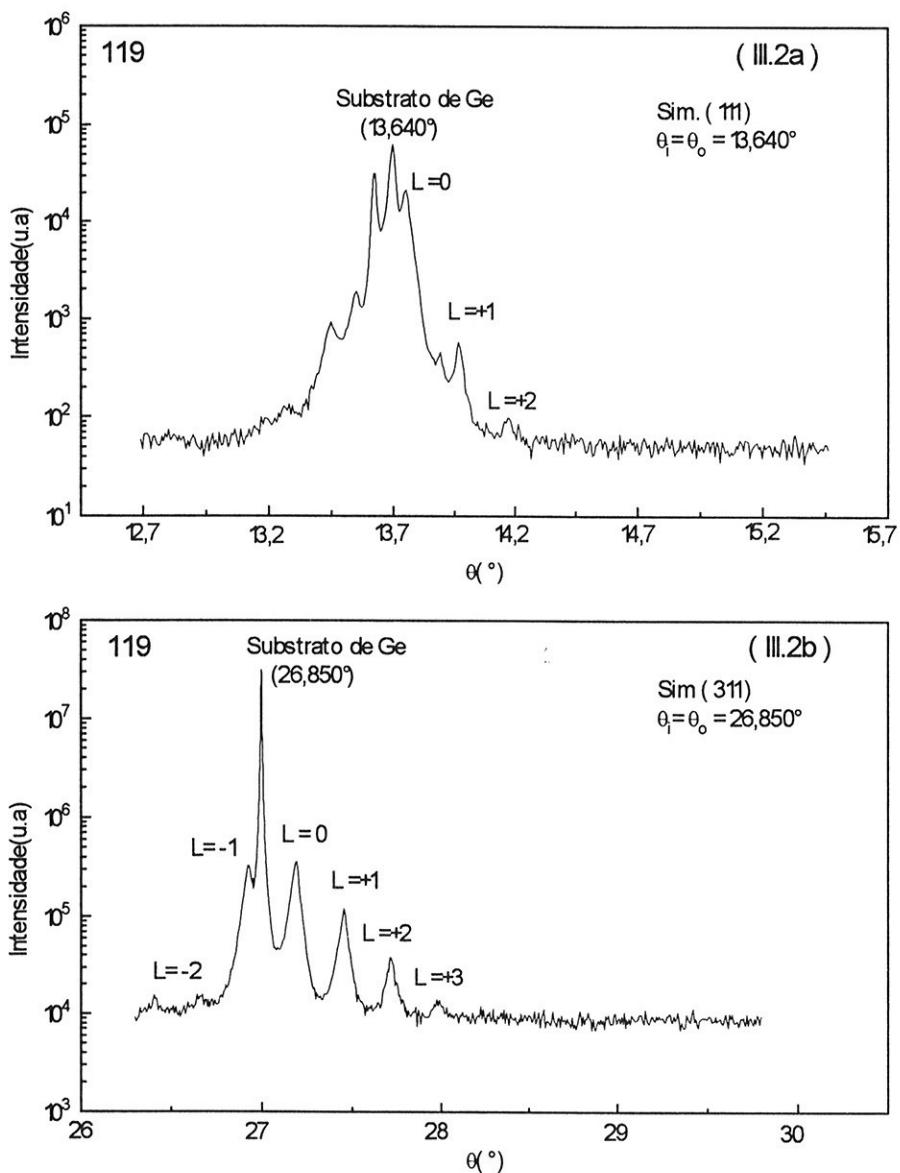
As retas  $\sin\theta$  vs.  $m$  são mostradas na Figura III.2f para a amostra 119 e Figuras III.3a e III.4a para as amostras 120 e 122, respectivamente.

Foram também medidas as reflexões (111), (311) e (511) da amostra 119 a fim de determinar na *rocking-curve* o ângulo  $\theta_0$  correspondente à ordem  $L=0$  (seção I.3, Fig I.6a), cujo pico nem sempre é o mais intenso, comparado aos das outras ordens [101,112]. Estas medidas foram realizadas na geometria de reflexão simétrica, para a qual se gira a amostra de forma que o plano  $(hkl)$  seja sempre um plano vertical, paralelo ao monocromador de Si orientado na direção (400). Neste caso, é necessário fixar a amostra no porta-amostra descrito no capítulo anterior e achar as correspondentes reflexões  $(hkl)$  a partir dos ângulos de Bragg  $\theta_B$  do substrato de Ge.

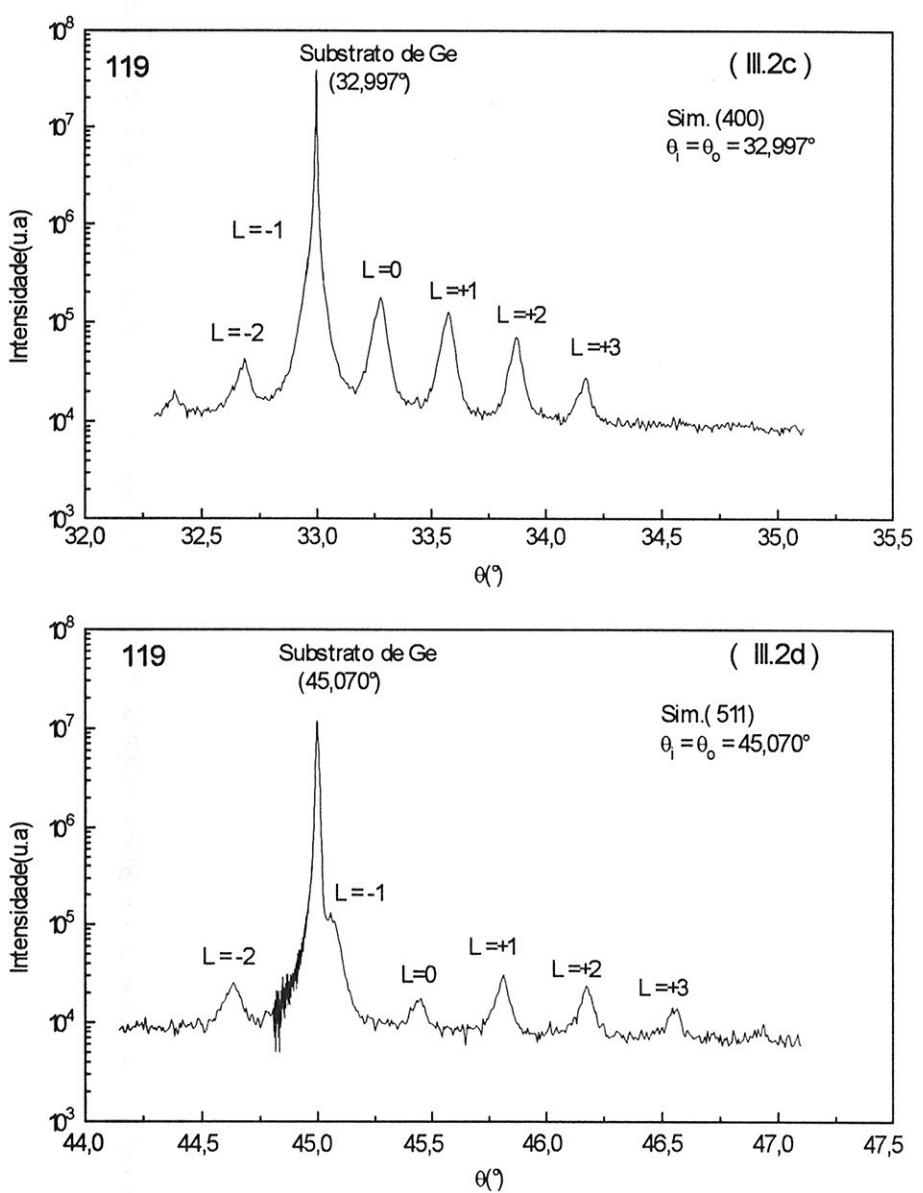
Na tabela III.2 são mostrados os ângulos de Bragg destas reflexões. Nas Figuras III.2a, III.2b, III.2c e III.2d são apresentadas as correspondentes *rocking-curves*. O perfil de cada medida é ajustado também com funções Lorentzianas para se obter valores mais exatos das posições angulares dos picos.

**T A B E L A III.2.-** Valores do ângulo de Bragg correspondentes ao substrato Ge para as reflexões simétricas (hkl) da amostra 119. Os valores  $d_{hkl}$  foram obtidos da ficha 4-545, JCPDS - 1992. Os valores  $\theta_{Bragg(hkl)}$  foram calculados utilizando  $\lambda=1,54056\text{\AA}$

( hkl )	$d_{hkl}$ (Ge)	$\theta_{Bragg(hkl)}$ (Ge)
1 1 1	3,2644 Å	13,640°
3 1 1	1,7058 Å	26,850 °
4 0 0	1,4144 Å	32,997 °
5 1 1	1,0880 Å	45,070 °

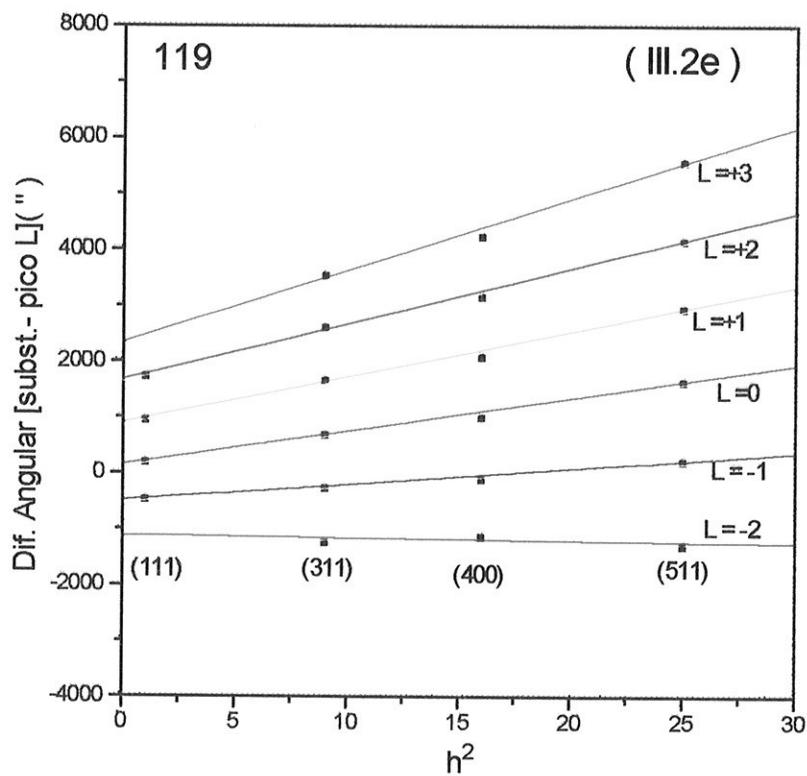


**FigIII.2.-** *Rocking-curves da amostra 119 correspondentes às medidas de reflexões simétricas: (2a).- ( $hkl$ ) = (111), mostrando as ordens de difração  $L= 0, +1, +2$  . (2b).- ( $hkl$ ) = (311), mostrando as ordens de difração  $L = -2, -1, 0, +1, +2, +3$  .*



**FigIII.2.-** *Rocking-curves* da amostra 119 correspondente às reflexões simétricas: (2c).-  $(hkl) = (400)$  e (2d) .-  $(hkl) = (511)$ . São mostradas as ordens de difração  $L = -2, -1, 0, +1, +2$ .

A determinação do pico de ordem  $L=0$  é obtida graficando a diferença angular  $\Delta\theta_{SL}$  entre cada pico de ordem  $L$  e a do substrato para as diferentes reflexões simétricas (111), (311), (400), (511). A linha reta  $\Delta\theta_{SL}$  vs.  $h^2$  que cruza o ponto origem (0,0) é mostrada na Fig.(III.2e). Esta reta determina a reflexão  $L=0$  [112], a qual está relacionada com o parâmetro de rede médio perpendicular da super-rede.



FigIII.2e.- Discriminação do pico de ordem  $L=0$  na *rocking-curve* da Fig(III.2c) correspondente à amostra 119.

O processo de determinação da ordem L=0 foi feito apenas para a amostra 119.

Para as outras duas 120 e 122 assumimos L=0 como sendo o primeiro pico à direita da reflexão do substrato, pois não foi possível, devido à pouca intensidade das reflexões, calcular o parâmetro de rede perpendicular médio destas amostras de forma mais precisa, como no caso da amostra 119.

O parâmetro  $\langle a^\perp \rangle_{SL}$  de cada amostra foi obtido a partir da relação [55]:

$$\langle a^\perp \rangle_{SL} = a_s [1 - \cotg \theta_s (\Delta \theta_{0s})] \quad (III.3)$$

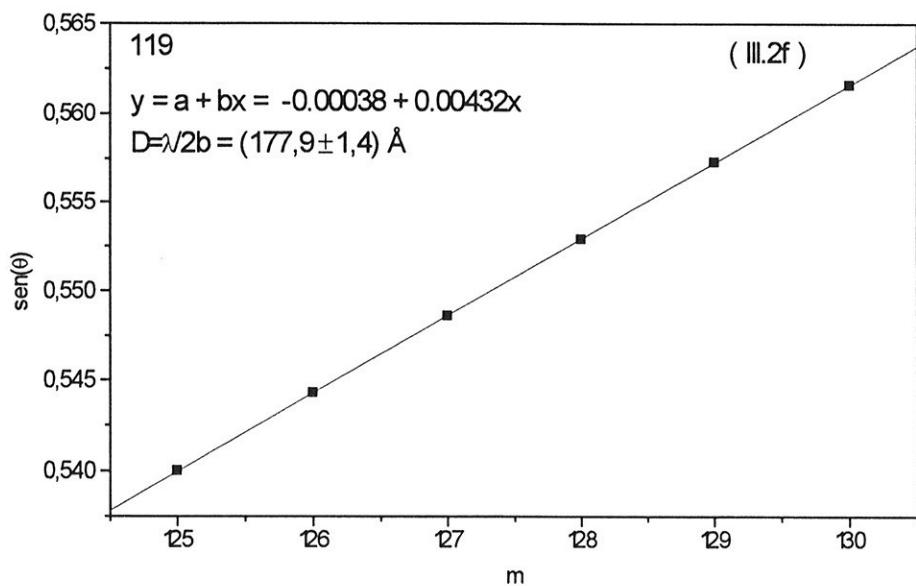
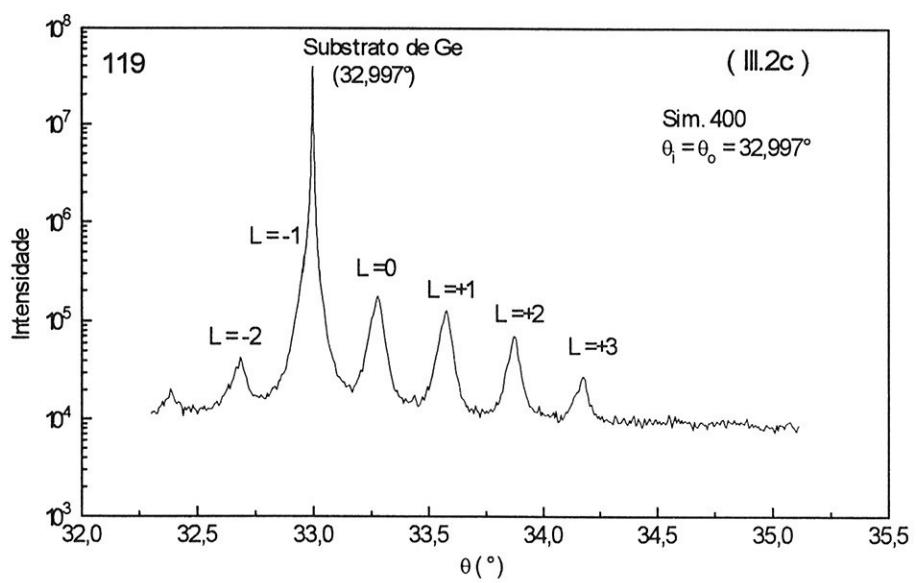
onde :  $a_s = a_{Ge} = 5,6576 \text{ \AA}$  ,  $\theta_s$  = ângulo de Bragg do substrato Ge ( $32,997^\circ$ )

$\Delta \theta_{0s}$  = diferença angular entre o pico do substrato e o pico correspondente a L=0 da super-rede.

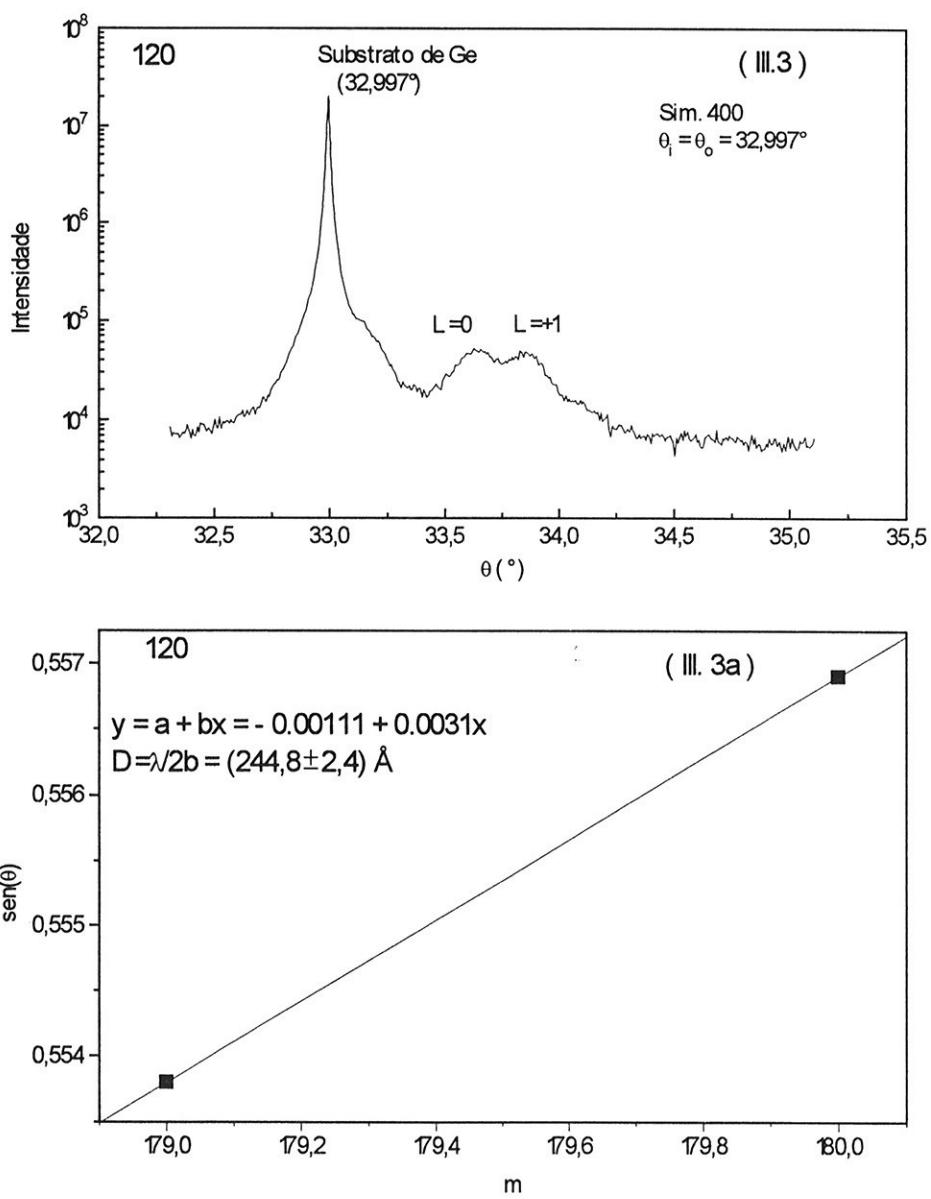
Os períodos obtidos, assim como o  $\langle a^\perp \rangle_{SL}$ , são mostrados na tabela III.3 para as três amostras 119, 120 e 122 .

**TABELA III.3.- Resultados experimentais do período D e  $\langle a^\perp \rangle_{SL}$ , obtidos da medidas com reflexões simétricas para as amostras Si<sub>0,3</sub>Ge<sub>0,7</sub>/Ge.**

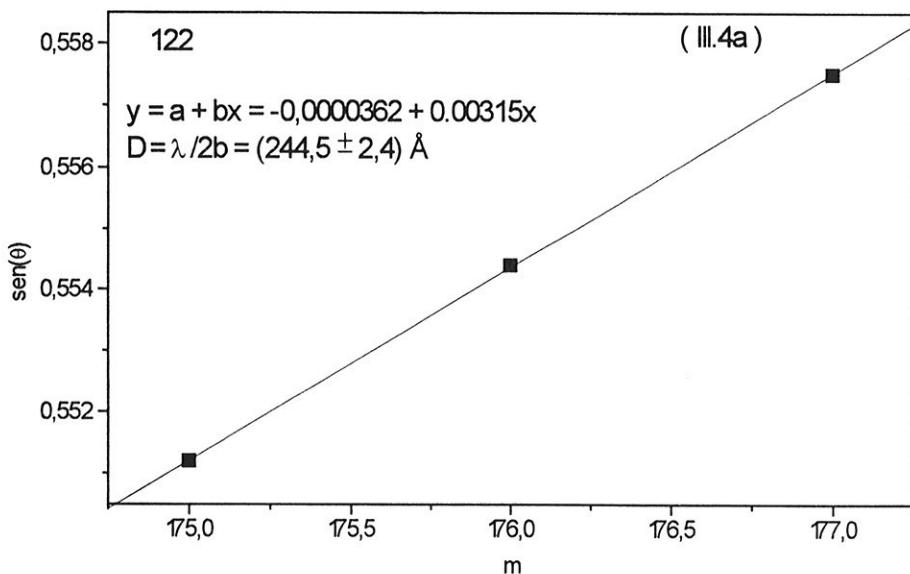
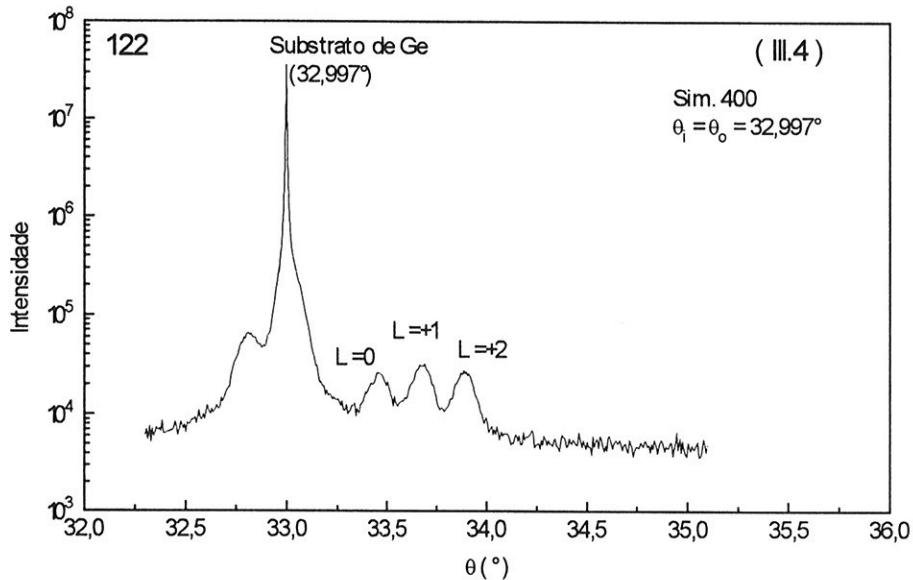
Amostra	$\theta_0(^{\circ})$	$\langle a^\perp \rangle \text{ \AA}$	D(Å)	(L=0)
119	32,272	$5,6154 \pm 0,0021$	$177,9 \pm 1,4$	127
120	33,629	$5,5613 \pm 0,0065$	$244,8 \pm 2,4$	176
122	33,451	$5,5882 \pm 0,0043$	$244,5 \pm 2,4$	174



**Fig III.2.-** Rocking-curve correspondente à reflexão simétrica (400) da amostra 119.  
**(2f).-** Reta usada para a obtenção do período D, a qual passa pelo ponto (0,0).



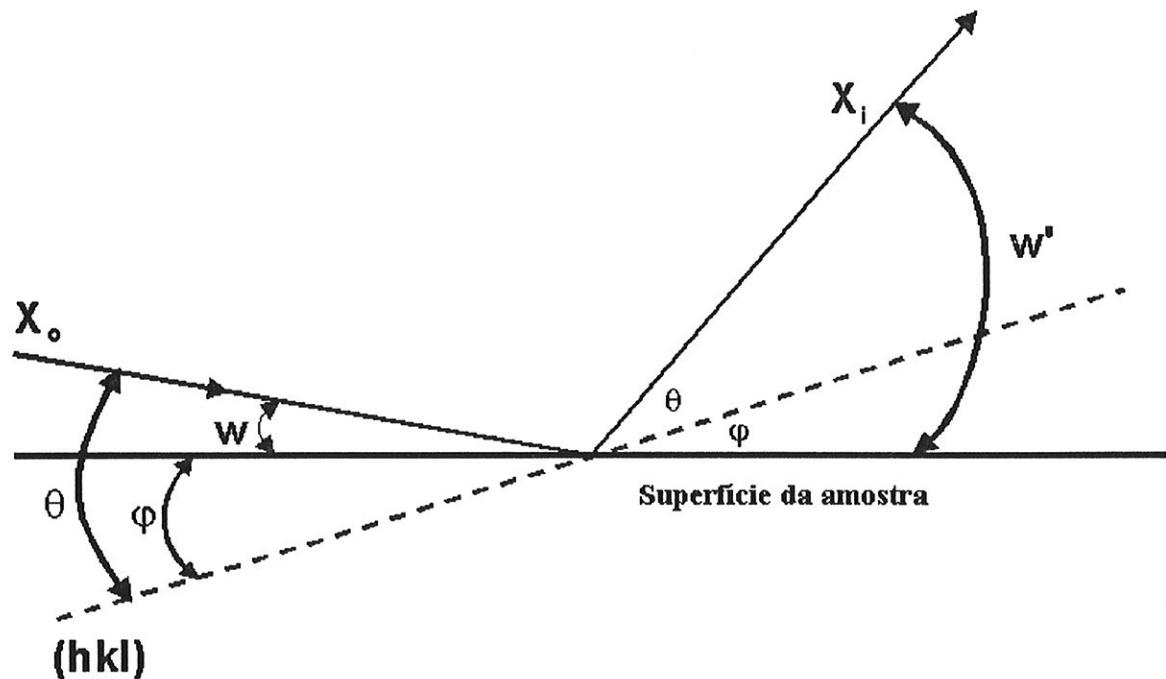
**Fig III.3.-** *Rocking-curve* correspondente à reflexão simétrica (400) da amostra 120, mostrando os picos de difração  $L= 0, +1$ . (3a).- Reta usada para a obtenção do período  $D$ , a qual passa pelo ponto  $(0,0)$ .



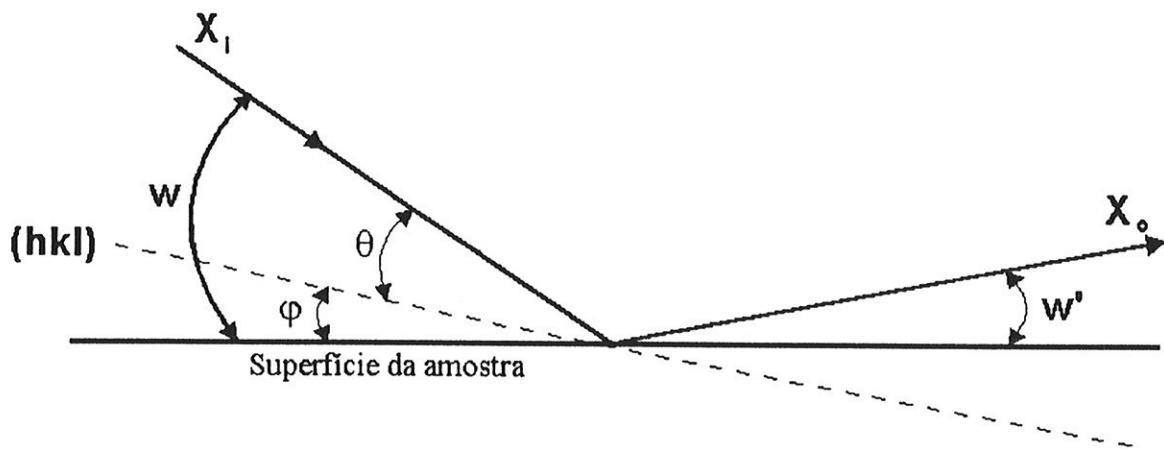
**Fig III.4.-** *Rocking-curve* correspondente à reflexão simétrica (400) da amostra 122, mostrando os picos de difração  $L = 0, +1, +2$ . (4a).- Reta usada para a obtenção do período  $D$ , a qual passa pelo ponto  $(0,0)$ .

### III.1.2.2.- Reflexões Assimétricas

Reflexões assimétricas ocorrem quando a reflexão dos raios X incidentes se dá em planos ( $hkl$ ) que fazem um ângulo  $\phi$  com a superfície da amostra. Neste caso há duas geometrias (a, b) possíveis, em que a difração poderá ocorrer, Figuras III.5 e III.6. A amostra é girada de  $90^\circ$  em torno da normal à superfície para se obter as duas diferentes geometrias de reflexão.



**Figura III.5.-** Esquema mostrando a geometria (a) correspondente a uma reflexão assimétrica de um plano ( $hkl$ ), na qual os ângulos de incidência e reflexão dos raios X com a superfície da amostra são  $w = (\theta - \phi)$  e  $w' = (\theta + \phi)$ , respectivamente.



**Figura III.6.-** Esquema mostrando a geometria (b) correspondente a uma reflexão assimétrica de um plano  $(hkl)$ , na qual os ângulos de incidência e reflexão dos raios X com a superfície da amostra são  $w = (\theta + \varphi)$  e  $w' = (\theta - \varphi)$  respectivamente.

$X_i$  : feixe incidente na amostra .

$X_o$  : feixe difratado da amostra.

$w$  : ângulo do feixe incidente com a superfície da amostra.

$w'$  : ângulo do feixe difratado com a superfície da amostra.

$\varphi$  : ângulo da superfície com o plano  $(hkl)$  .

$\theta$  : ângulo de Bragg do plano  $(hkl)$  .

Os valores  $\theta = \theta_{hkl}$ ,  $\varphi = \varphi_{hkl}$  são calculados a partir das relações :

$$\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen} \theta_{hkl}, \quad d_{hkl} = a_{Ge} / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III.4})$$

e do produto escalar entre os planos (400) e (hkl), respectivamente.

As medidas experimentais foram realizadas nas duas geometrias **a** e **b** para as quais :

$$\text{geometria a .-} \quad w = (\theta - \varphi), \quad w' = (\theta + \varphi)$$

$$\text{geometria b .-} \quad w = (\theta + \varphi), \quad w' = (\theta - \varphi)$$

A medida do parâmetro de rede paralelo médio  $\langle a \rangle_{SL}^{\parallel}$  foi feita através da reflexão (511) da amostra, usando a reflexão (400) do monocromador de Si. Para a reflexão (511), o ângulo de Bragg é  $\theta_{511} = 45,070^\circ$  e  $\varphi_{511} = 15,9^\circ$ . Neste caso os ângulos de incidência e difração para cada geometria **a** e **b** são:

$$\text{a :} \quad w = (\theta - \varphi) = 29,2^\circ, \quad w' = (\theta + \varphi) = 60,97^\circ \approx 61^\circ$$

$$\text{b :} \quad w = (\theta + \varphi) \approx 61^\circ, \quad w' = (\theta - \varphi) = 29,2^\circ$$

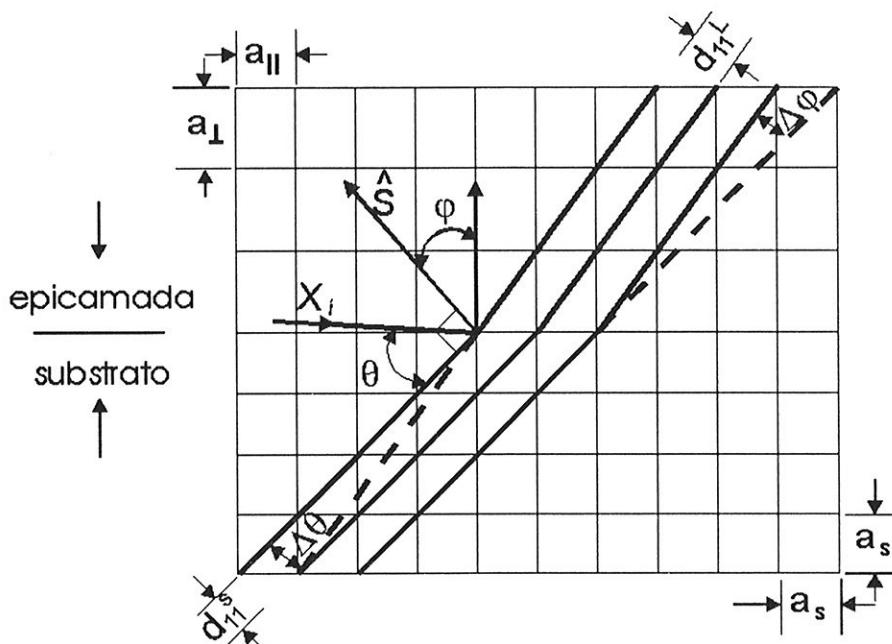
O ângulo  $\varphi$  corresponde aos planos (511) do substrato de Ge. Porém, estes planos estão inclinados de um valor ( $\Delta\varphi$ ) na super-rede, fazendo agora um ângulo ( $\varphi + \Delta\varphi$ ) com a superfície da amostra. Analogamente, ocorre que o ângulo de Bragg  $\theta_{511}$  do substrato, tem um valor ( $\theta + \Delta\theta$ ) para as camadas da super-rede [114,119], como é mostrado na Figura III.7.

As *rocking-curves* correspondentes às reflexões assimétricas (511) para as três amostras são mostradas nas Figuras III.8, III.9 e III.10. Nestas *rocking-curves* são medidos os valores  $\Delta\theta$  e  $\Delta\varphi$  através dos deslocamentos  $\Delta\theta_a = (\Delta\theta + \Delta\varphi)$  e  $\Delta\theta_b = (\Delta\theta - \Delta\varphi)$

dos picos  $X_a$  e  $X_b$ , respectivamente, em relação ao pico do substrato. A partir dos deslocamentos angulares são calculados  $\langle a^\perp \rangle_{SL}$  e  $\langle a^{\parallel} \rangle_{SL}$  da super-rede, usando as relações [115,116 ]:

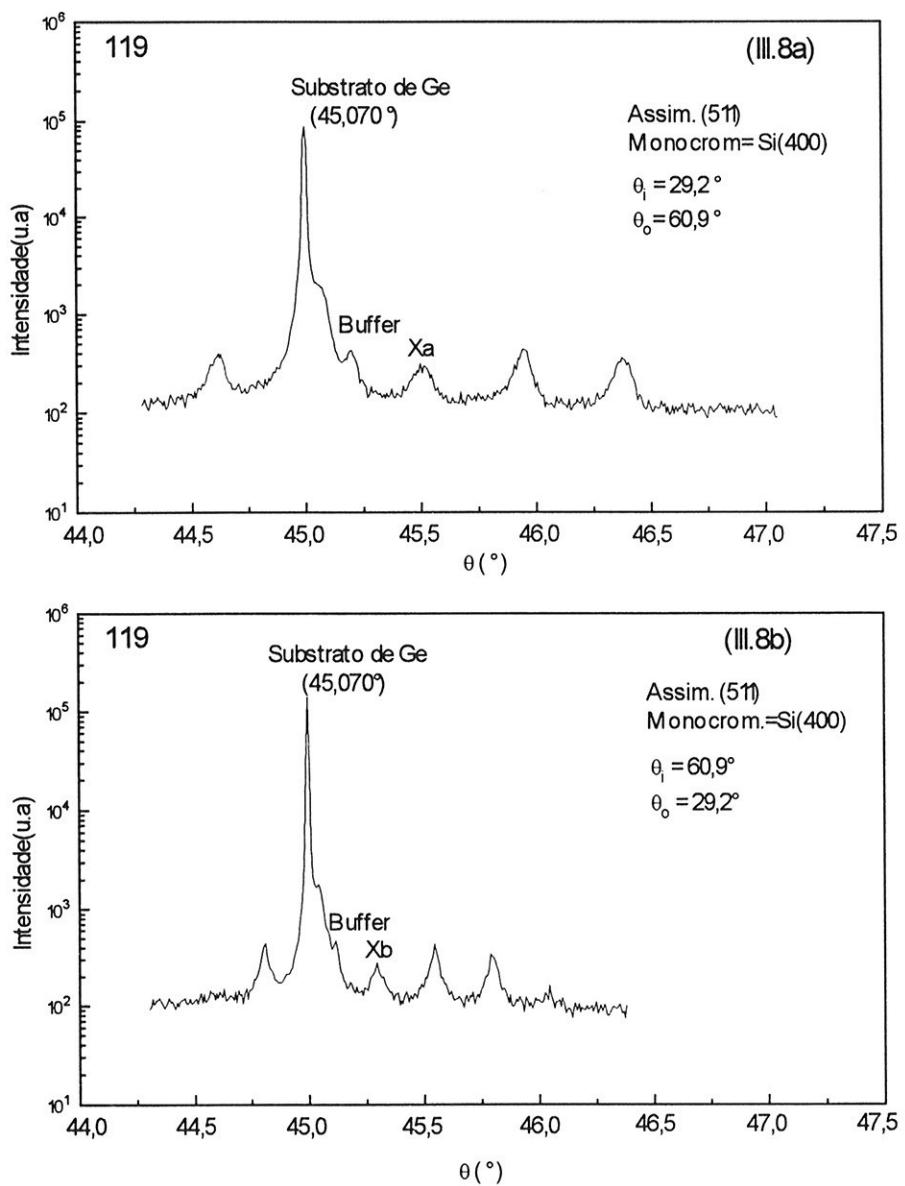
$$\langle \Delta a/a_s \rangle_{SL}^\perp = \langle a^\perp_{SL} - a_s \rangle/a_s = -(\Delta\phi \operatorname{tg}\phi + \Delta\theta \operatorname{cotg}\theta) \quad (\text{III.5a})$$

$$\langle \Delta a/a_s \rangle_{SL}^{\parallel} = \langle a^{\parallel}_{SL} - a_s \rangle/a_s = (\Delta\phi \operatorname{ctg}\phi - \Delta\theta \operatorname{cotg}\theta) \quad (\text{III.5b})$$

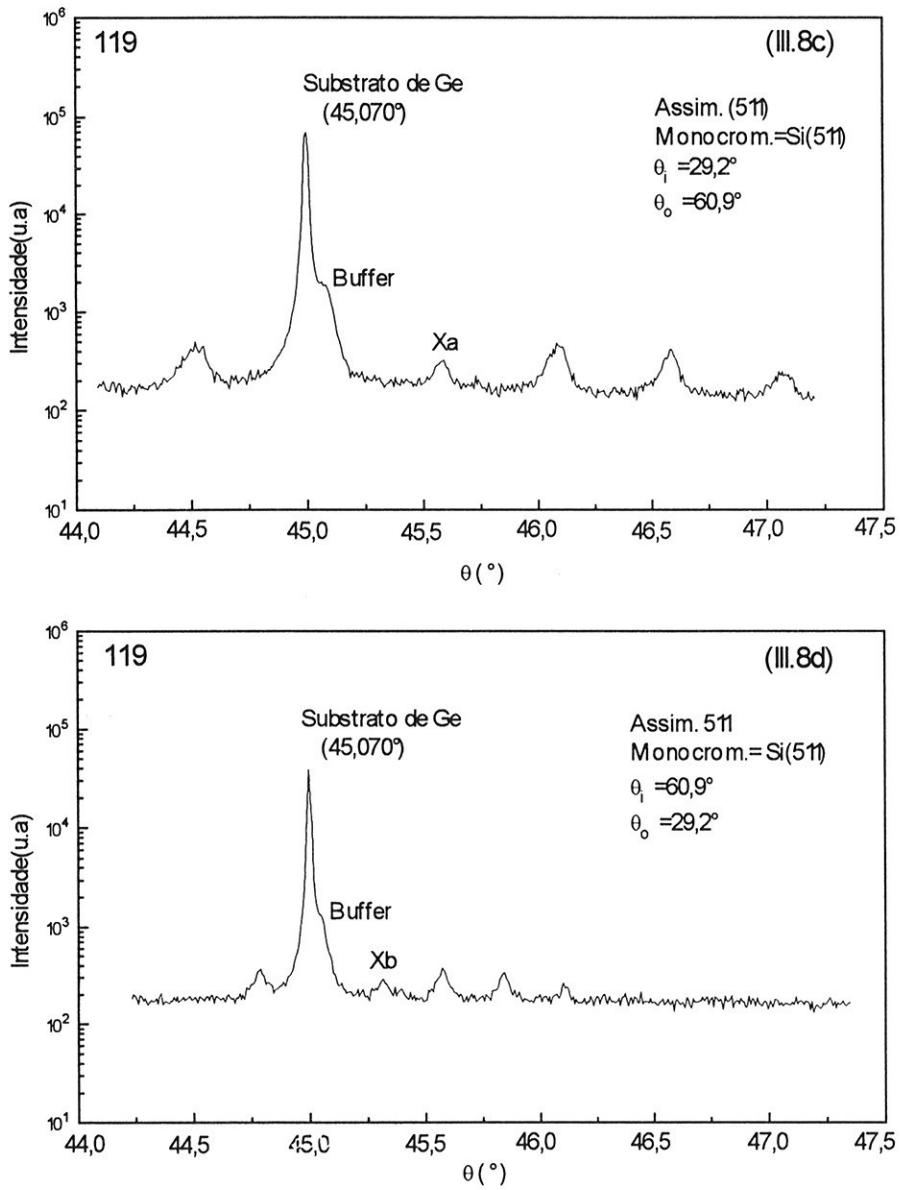


**Figura III.7.- Variações  $\Delta\theta$  e  $\Delta\phi$  dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$  dos planos nas camadas epitaxiais com respeito ao substrato, medidas a partir de reflexões assimétricas.**

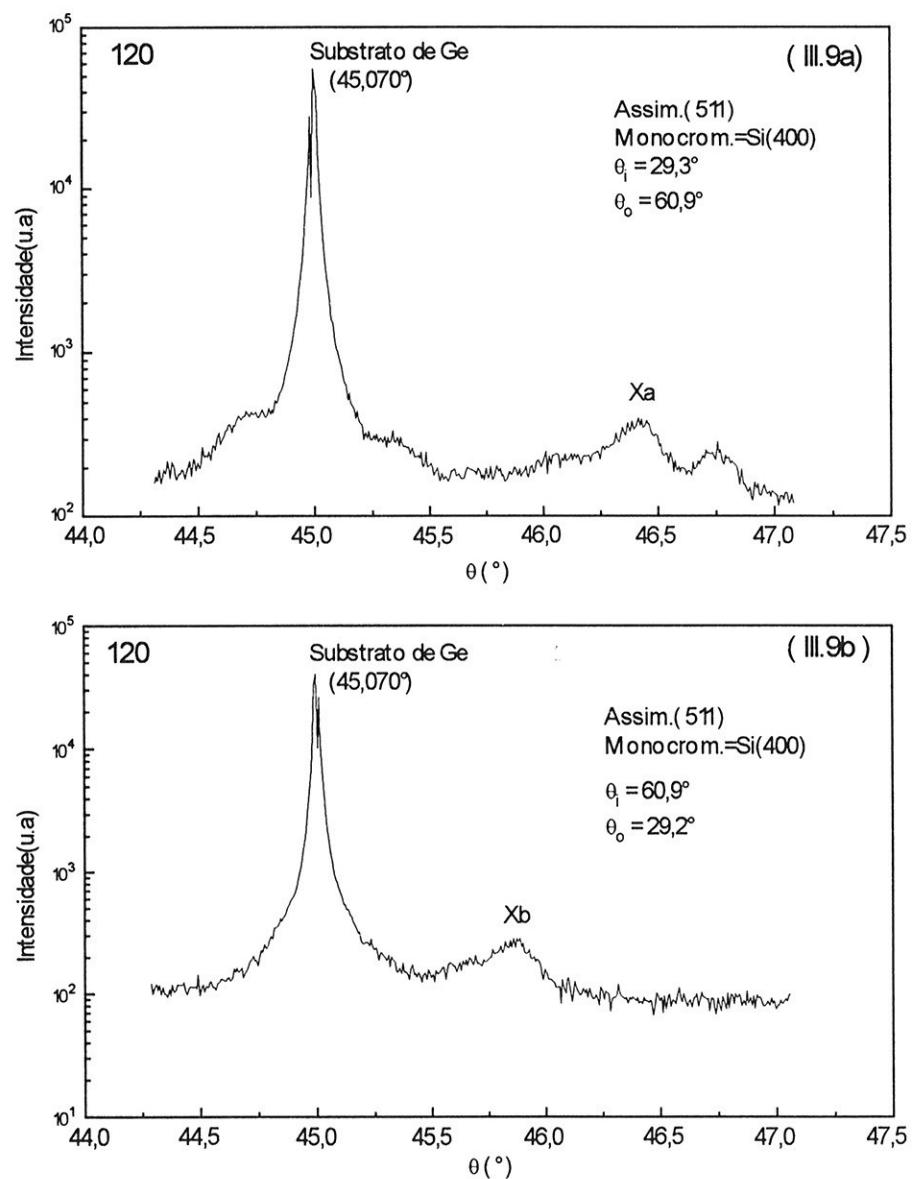
Para a amostra 119 foram também medidas *rocking-curves* da reflexão (511) usando a reflexão (511) do monocromador de Si, Figuras III.8c e III.8d. Em ambos os casos a reflexão da camada *buffer* é observada. Os resultados obtidos para  $\langle a^\perp \rangle_{SL}$  e  $\langle a^{\parallel} \rangle_{SL}$  para as três amostras 119, 120 e 122 são mostrados nas tabelas III.4a, III.4b e III.4c.



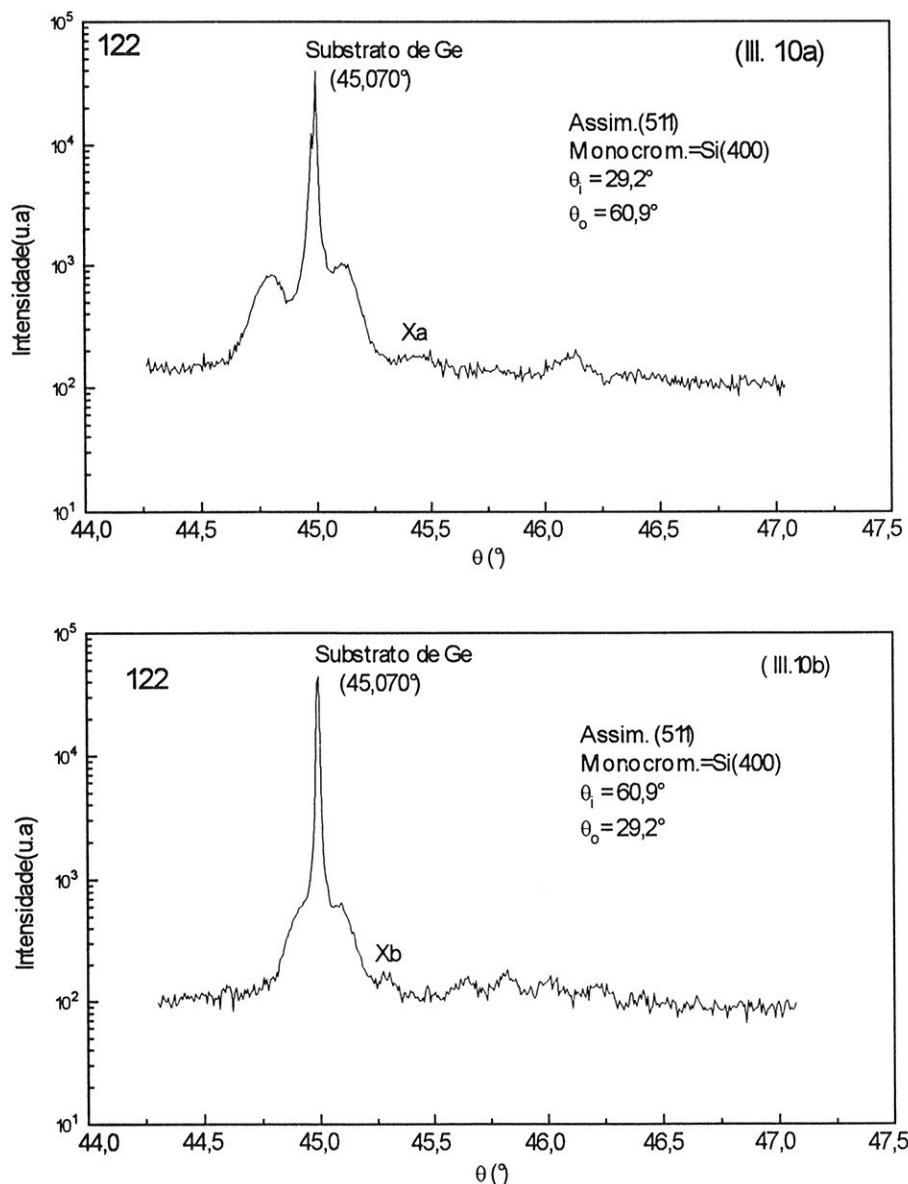
**Figura III.8(a,b).**- *Rocking-curves* da amostra 119 correspondentes às reflexões assimétricas (511) nas duas geometrias a e b, usando monocromador de Si orientado na direção (400), onde são observados os deslocamentos ( $\Delta\theta + \Delta\phi$ ) e ( $\Delta\theta - \Delta\phi$ ) dos picos  $X_a$  e  $X_b$  com relação ao pico do substrato



**Figura III.8(c,d).- *Rocking-curves* da amostra 119 correspondentes às reflexões assimétricas (511) nas duas geometrias a e b, usando o monocromador de Si orientado na direção (511), onde são observados os deslocamentos ( $\Delta\theta + \Delta\phi$ ) e ( $\Delta\theta - \Delta\phi$ ) dos picos  $X_a$  e  $X_b$  com relação ao pico do substrato. ( $\theta_{\text{monocr.}} = 45,070^\circ$ )**



**Figura III.9(a,b).- *Rocking-curves* da amostra 120 correspondentes às reflexões assimétricas (511) nas duas geometrias a e b, usando monocromador de Si orientado na direção (400) onde são observados os deslocamentos ( $\Delta\theta + \Delta\varphi$ ) e ( $\Delta\theta - \Delta\varphi$ ) dos picos  $X_a$  e  $X_b$  com relação ao pico do substrato.**



**Figura III.10(a,b).- *Rocking-curves* da amostra 122 correspondentes às reflexões assimétricas (511) nas duas geometrias a e b, usando monocromador de Si orientado na direção (400) onde são observados os deslocamentos ( $\Delta\theta + \Delta\varphi$ ) e ( $\Delta\theta - \Delta\varphi$ ) dos picos  $X_a$  e  $X_b$  com relação ao pico do substrato.**

**Tabela II4a.- Resultados experimentais dos parâmetros de rede médios  $\langle a^\perp \rangle_{SL}$  e  $\langle a^{\parallel} \rangle_{SL}$  das amostras  $Si_{0,3}Ge_{0,7}$ .**

**T A B E L A III.4a - Amostra 119**

Layer	Monocromador	$\Delta\theta_a$ (")	$\Delta\theta_b$ (")	$\langle a^\perp \rangle_{SL}$ (Å)	$\langle a^{\parallel} \rangle_{SL}$ (Å)	$\langle \Delta a/a \rangle^\perp$ (%)	$\langle \Delta a/a \rangle^{\parallel}$ (%)
Super-rede.	Si(400)	1825	1070	$5,6150 \pm 0,0022$	$5,6545 \pm 0,0018$	-0,75	-0,05
	Si(511)	2150	1180	$5,6082 \pm 0,0024$	$5,6574 \pm 0,0018$	-0,86	-0,003
<i>Buffer</i>	Si(400)	745	422,5	$5,6403 \pm 0,0021$	$5,6572 \pm 0,0017$	-0,30	-0,007
	Si(511)	525	512,5	$5,6433 \pm 0,0022$	$5,6540 \pm 0,0018$	-0,25	-0,060

**T A B E L A III.2b - Amostra 120**

Super-rede.	Si(400)	5125	3125	$5,5368 \pm 0,0036$	$5,6415 \pm 0,0029$	-2,13	-0,28
-------------	---------	------	------	---------------------	---------------------	-------	-------

**T A B E L A III.2c - Amostra 122**

Super-rede.	Si(400)	1750	1025	$5,6167 \pm 0,0028$	$5,6547 \pm 0,0026$	-0,72	-0,05
-------------	---------	------	------	---------------------	---------------------	-------	-------

## **III.2.- AMOSTRAS DE Si/Ge**

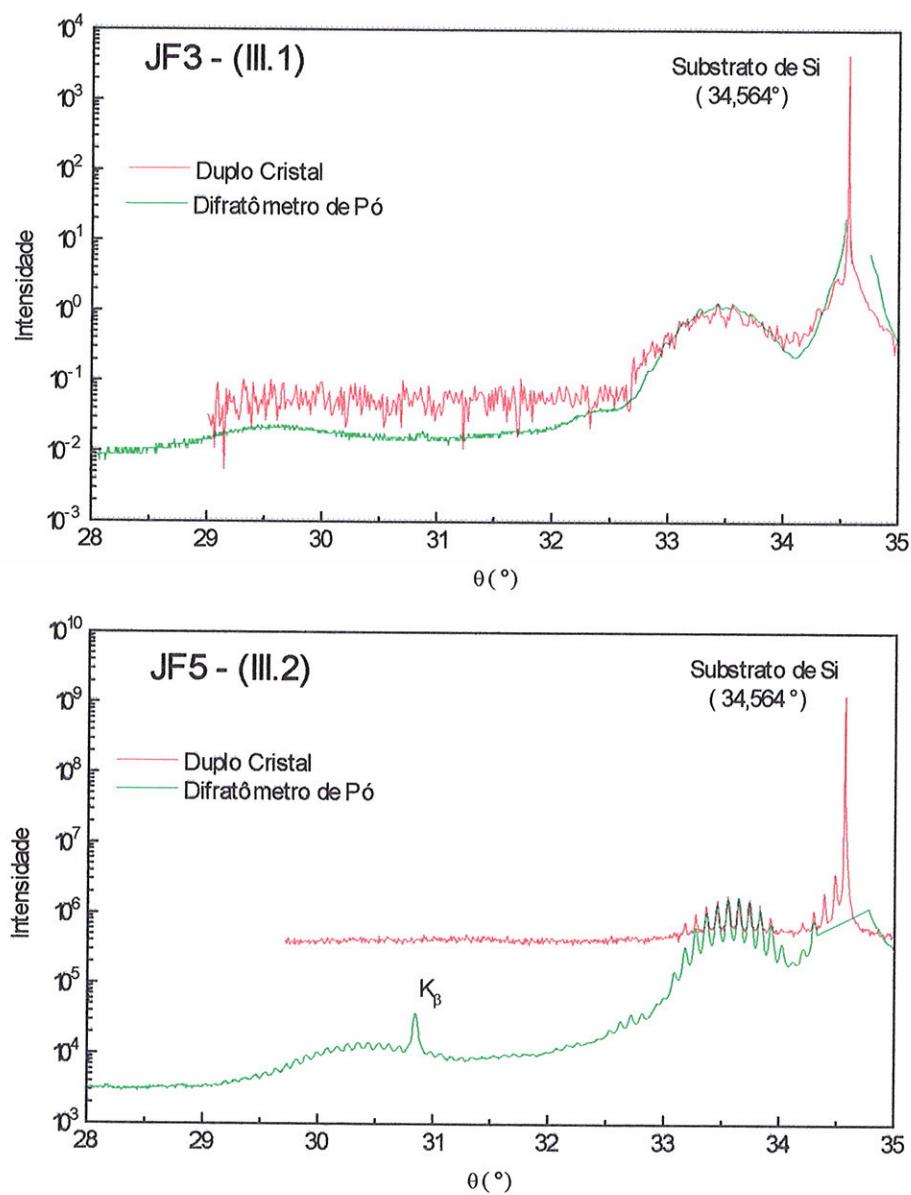
Duas amostras de super-redes de Si/Ge, denominadas JF3 e JF5, cujas características foram apresentadas no capítulo II, foram analisadas neste trabalho.

Os resultados foram obtidos com as técnicas de difratometria de duplo cristal e com difratômetro de pó com varredura ( $\theta$ - $2\theta$ ), nas mesmas condições experimentais utilizadas para caracterizar as amostras de  $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}/\text{Ge}$  tratadas anteriormente. As medidas a alto ângulo foram feitas com o difratômetro de duplo cristal e também com o difratômetro de pó. As medidas a baixo ângulo foram realizadas no difratômetro de pó.

### **III.2.1.- MEDIDAS COM DIFRATÔMETRO DE DUPLO CRISTAL**

As *rocking-curves* medidas com este difratômetro correspondem às reflexões simétricas (400), obtidas com um monocromador de Si orientado na direção (400). As medidas foram realizadas no intervalo angular  $30^\circ < \theta < 36^\circ$ , divididas em três sub-intervalos. O intervalo correspondente à super-rede foi medido em passos de  $10/4''$ , com tempos de medida de  $100''$  em cada ponto, enquanto que o intervalo angular correspondente ao substrato foi medido em passos de  $1/4''$  e tempos de  $10''$ . Esta estratégia de medida foi utilizada para se ter um pico bem definido do substrato de Si, cujo ângulo de Bragg da reflexão (400) é  $\theta_B = 34,5645^\circ$  para  $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ . As *rocking-curves* para ambas as amostras (JF3 e JF5) são mostradas nas Figura III.1 e Figura (III.2), respectivamente, superpostas àquelas obtidas com o difratômetro de pó. Observa-se que as medidas com DDC permitem registrar, não só o pico do substrato mas também os

picos de difração nas vizinhanças dele, com melhor resolução em comparação ao difratômetro de pó.



**Figura.(III.1, III.2).- Resultados correspondentes às amostras JF3 e JF5, obtidos com DDC e difratômetro de pó ( $\theta$  -  $2\theta$ ).**

Os resultados experimentais obtidos com o difratômetro de duplo cristal mostram uma banda de difração composta por oscilações decorrentes da periodicidade D da superrede. Não foi possível detetar nestas medidas, outra banda de difração como previsto pelas Teorias Cinemática e Dinâmica da difração de raios X, cuja separação é usada para determinar o valor do período interno R da heteroestrutura.

A partir das oscilações na banda observada é calculado o período **D**, através do procedimento descrito na seção III.1.2.1. Os resultados destes cálculos são mostrados nas Figuras III.1a , III.2a , para as amostras JF3 e JF5, respectivamente.

Os picos destas oscilações foram ajustados por uma função Lorentziana. Este ajuste permite calcular o erro  $\Delta D$  do período medido, através da expressão :

$$\Delta D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\Delta D_i)^2}{N - 1}} \quad , \quad \text{onde ,} \quad (\text{III.6})$$

$$D_i = \frac{\lambda}{2[\operatorname{sen}\theta_{i+1} - \operatorname{sen}\theta_i]} \quad (\text{III.6a})$$

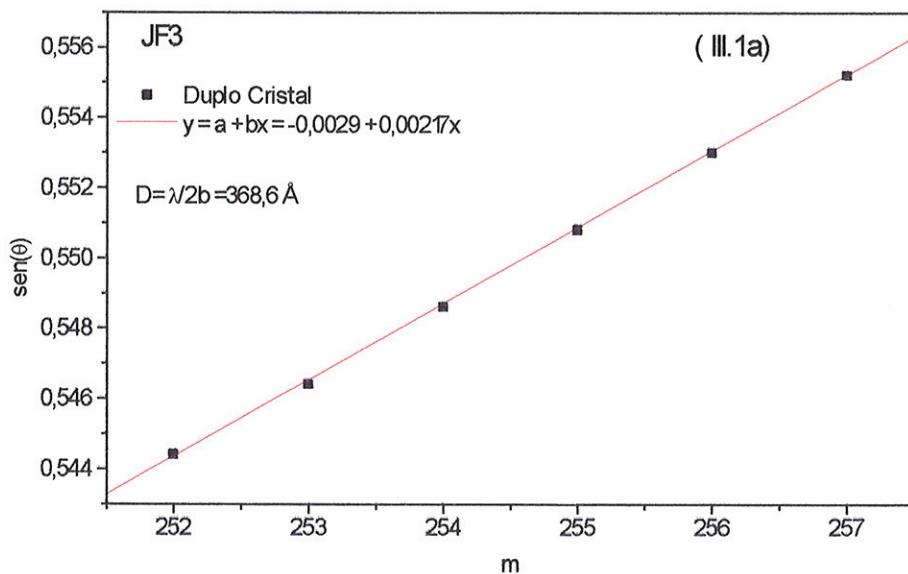
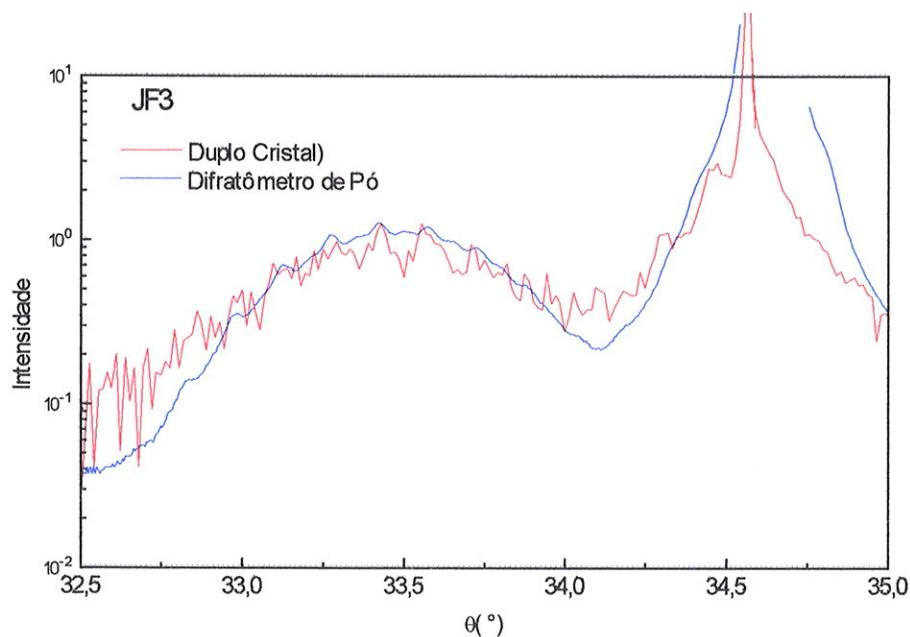
$$\Delta D_i = \frac{\lambda}{2[\operatorname{sen}\theta_{i+1} - \operatorname{sen}\theta_i]^2} \sqrt{\cos^2 \theta_i^2 (\Delta\theta_i^2) + \cos^2 \theta_{i+1}^2 (\Delta\theta_{i+1}^2)}$$

N : número de oscilações consideradas na banda.

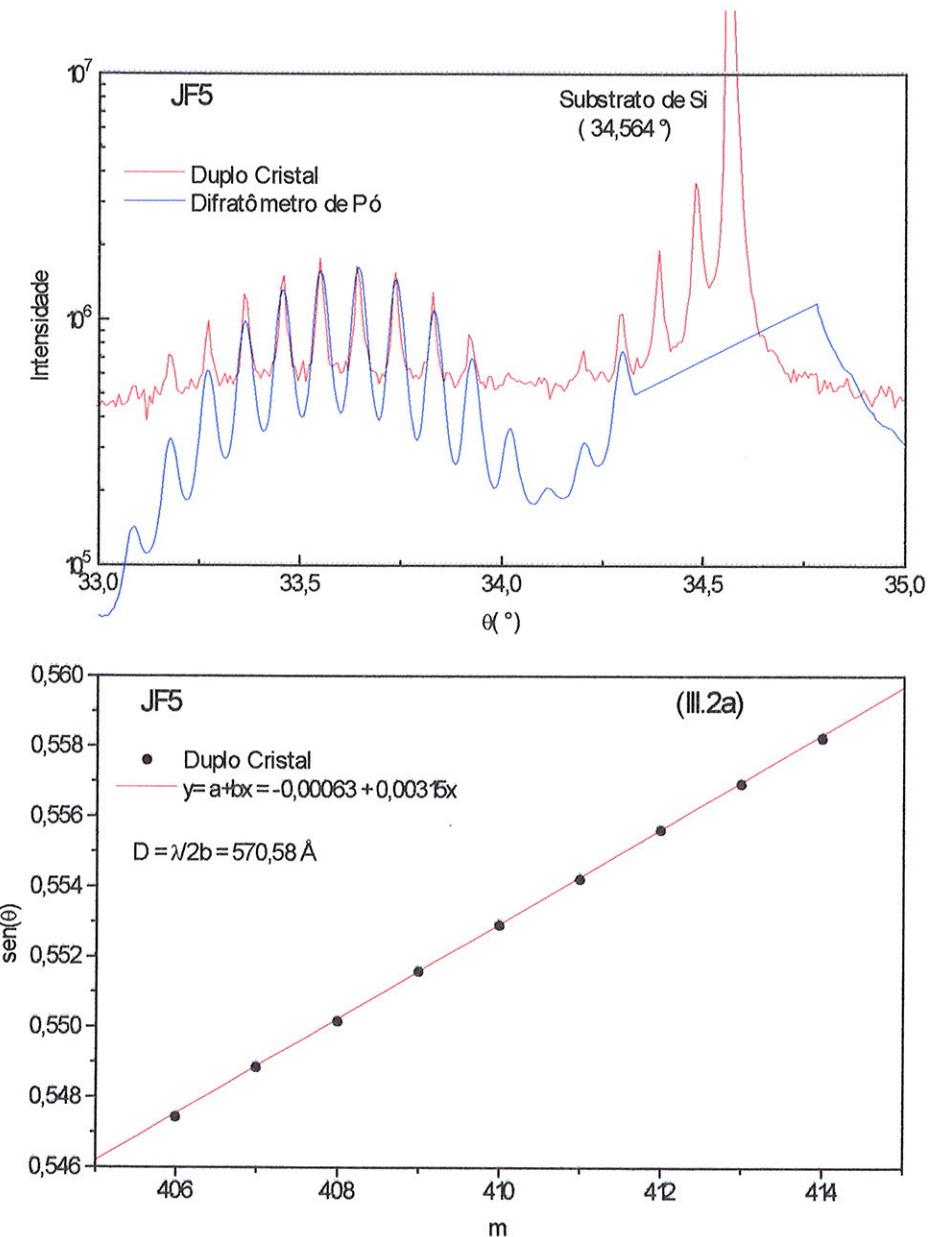
$\theta_i$  : ângulo correspondente ao pico de difração i .

$\Delta\theta_i$  : calculado do ajuste.





**Figura III.1a.- Cálculo do período D das medidas a alto ângulo para a amostra JF3, utilizando os resultados das medidas com DDC.**



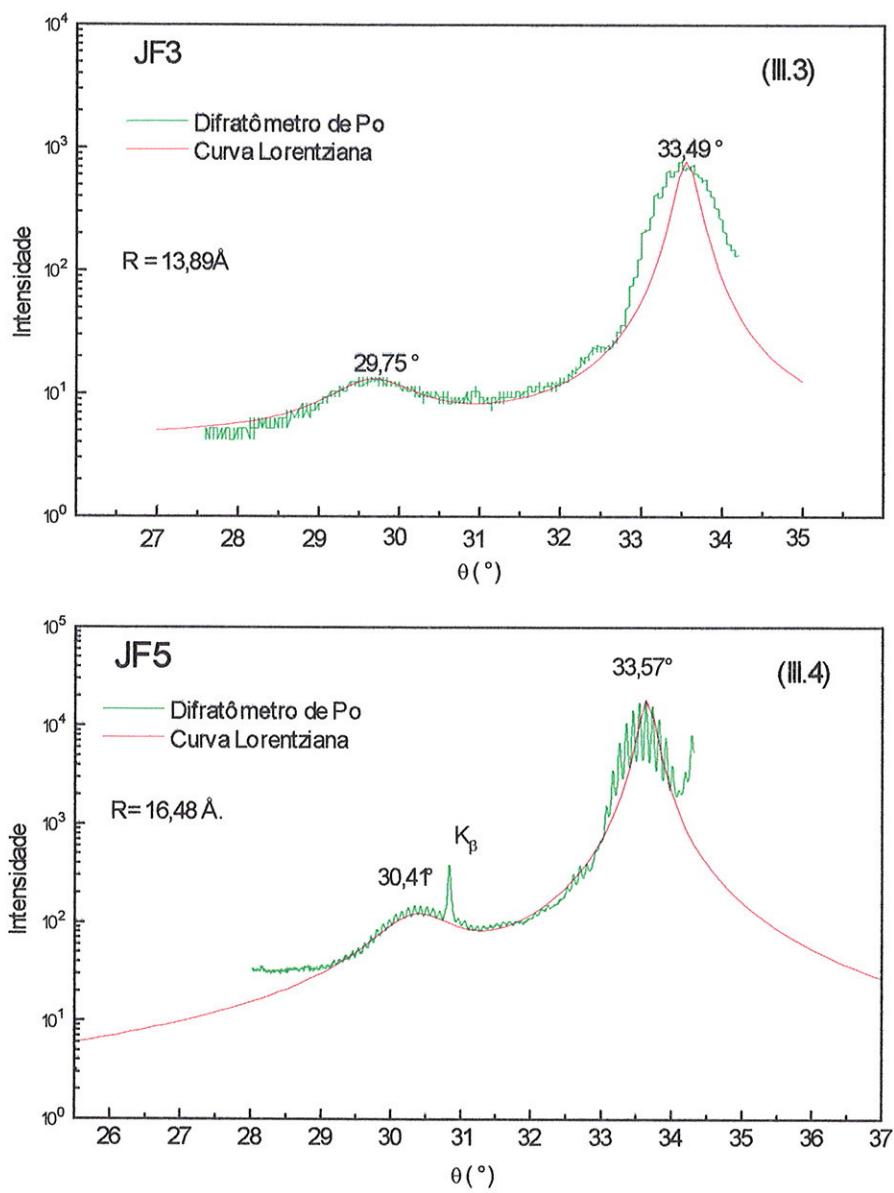
**Figura. III.2a.- Cálculo do período D das medidas a alto ângulo para a amostra JF5, utilizando os resultados das medidas com DDC.**

### III.2.2.- MEDIDAS COM DIFRATÔMETRO DE PÓ

Os perfis de difração das reflexões (400), obtidos com o difratômetro de pó, cobriram a região de altos e baixos ângulos, numa faixa angular de  $0,5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Foi utilizado um feixe linear de raios X, radiação CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , correspondente ao doubleto (K $\alpha_1$ , K $\alpha_2$ ), monocromatizada com um cristal de grafite. Fendas de ( $1/6^\circ$ ; 0,05mm e 0,2 mm), foram usadas nas medidas a baixo ângulo ( $2\theta \leq 5^\circ$ ). A alto ângulo,  $2\theta \geq 5^\circ$ , foram usadas fendas de ( $1/2^\circ$ ; 0,15mm e 0,15mm) mais um filtro de Al, para evitar que altas intensidades do feixe de raios X nas vizinhanças do substrato danificassem o detetor usado. As curvas obtidas são mostradas nas Figuras III.3 e III.4, ajustadas por funções Lorentzianas, para ambas as amostras JF3 e JF5, respectivamente. Devido ao fato de se dispor de maior intensidade do feixe incidente sobre a amostra, em comparação com as intensidades obtidos com o DDC, foram observadas duas ordens de difração, correspondentes ao período interno **R** da super-rede, calculado da relação :

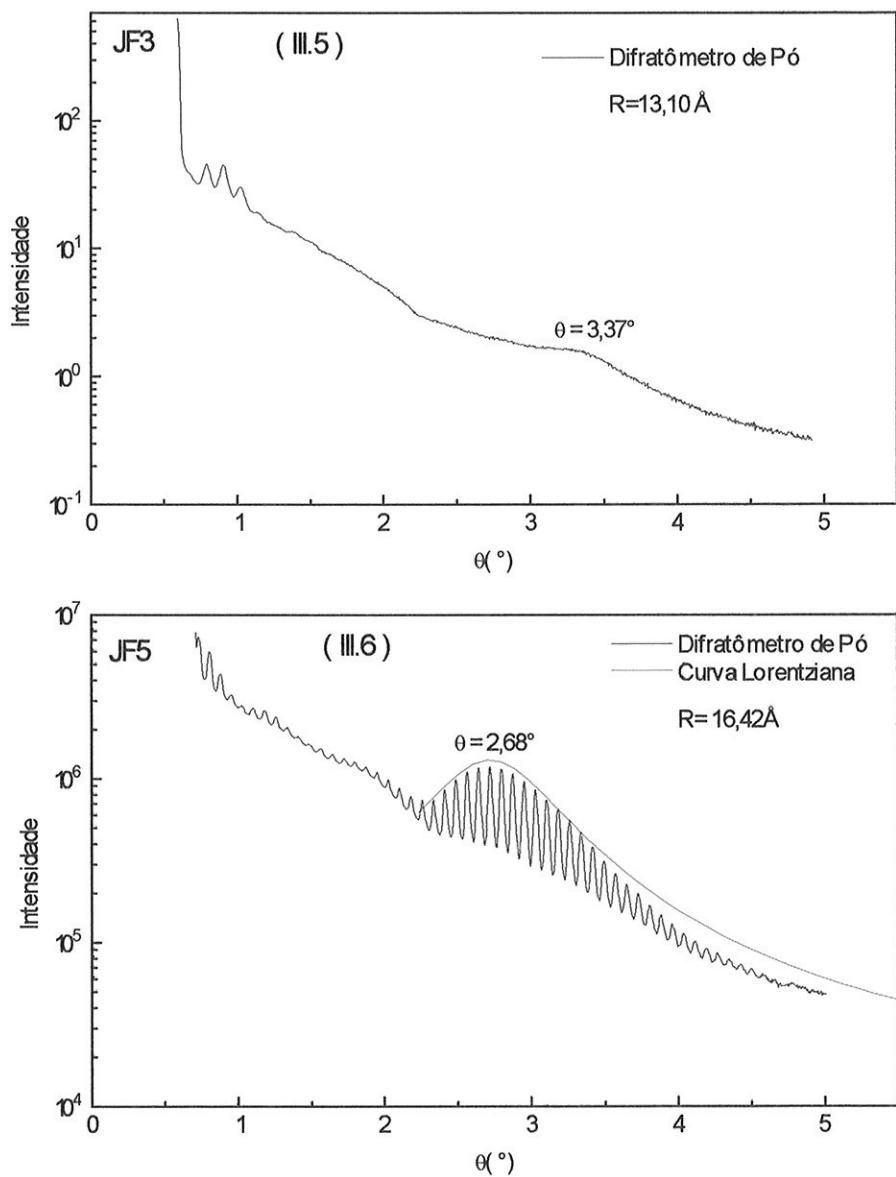
$$R = \frac{\lambda}{2[\sin \theta_{i+1} - \sin \theta_i]} \quad (\text{III.7})$$

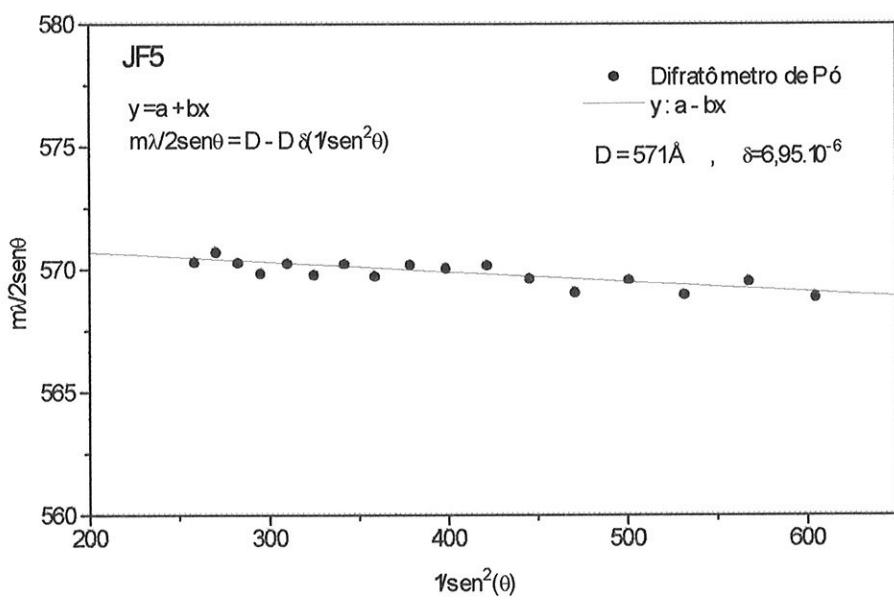
Neste caso os ângulos  $\theta_i$  representam as posições destes máximos, que por sua vez apresentam oscilações internas. As diferenças angulares entre as oscilações internas permitem calcular o período **D** da super-rede, como mencionado na seção III.1.2.1 .



**Figura. ( III.3 , III.4 ).-** Difratogramas correspondentes às amostras JF3 e JF5 medidos com difratômetro de pó e ajustados por funções Lorentzianas. Das posições angulares dos máximos é calculado o período interno R da super-rede.

Na região de baixo ângulo,  $2\theta \leq 5^\circ$ , foram observadas as primeiras ordens correspondentes à rede menor **R**. Para a amostra JF5 estes máximos de difração mostram por sua vez, oscilações que representam o período D da heteroestrutura; entretanto, para a amostra JF3 estas oscilações não aparecem, o que é mostrado nas Figuras III.5 e III.6. Das medidas a baixo ângulo são calculados o período **D** da super-rede e o índice de refração **δ** do material , a partir da relação modificada  $m\lambda = 2D(1 - \delta/\text{sen}^2\theta)\text{sen}\theta$ , onde a ordem **m** dos picos foi previamente fixada da relação aproximada:  $m\lambda = 2D\text{sen}\theta$ . O cálculo do período D é realizado como em casos anteriores, através da construção das retas  $m\lambda/2\text{sen}\theta$  vs.  $1/\text{sen}^2\theta$ . A reta que permite o cálculo de D e δ , para amostra JF5, é mostrada na Figura III.7.





**Figura III.7.- Cálculo de D e δ do material, a partir das medidas a baixo ângulo para a amostra JF5.**

Na tabela III.2 são mostrados os valores calculados dos períodos R e D para as amostras JF3 e JF5 das diferentes medidas realizadas.

**TABELA III.2.- Valores dos períodos R e D obtidos a partir de resultados experimentais com difratômetro de pó e duplo cristal (DD) para as amostras JF3 e JF5.**

	R(Å) Alto Ângulo-Pó	R(Å) Baixo Ângulo-Pó	D(Å) Alto Ângulo-DD	D(Å) Alto ângulo-Pó	D(Å) Baixo Ângulo-Pó
JF3	$13,9 \pm 0,6$	$13,1 \pm 0,7$	$368,6 \pm 3,2$	$355,3 \pm 2,8$	-----
JF5	$16,5 \pm 0,7$	$16,4 \pm 0,8$	$570,6 \pm 2,7$	$570,6 \pm 2,6$	$571,0 \pm 2,5$

## **CAPÍTULO IV**

### **SIMULAÇÃO TEÓRICA DAS HETEROESTRUTURAS**

## IV.1.-CÁLCULO DAS INTENSIDADES DIFRATADAS PELAS AMOSTRAS

### IV.1.1.- MODELO CINEMÁTICO

As amostras estudadas correspondem a super-redes a base de Si e Ge, cujas heteroestruturas são mostradas nas figuras II.7 e II.8 do Capítulo II. O cálculo da amplitude é realizado para a super-rede mais complexa, que apresenta uma estrutura interna periódica dentro da super-rede maior, denominadas JF3 e JF5. As amostras 119, 120 e 122 são um caso particular das anteriores.

Neste caso, o número total N de períodos D da super-rede produz o termo de modulação final, tal que, usando a relação (I.17) assumindo a direção x perpendicular ao substrato, ou seja a direção (100), a amplitude vem dada por :

$$A(q) = \left[ e^{i\pi(N-1)Dq_x} \frac{\sin(N\pi Dq_x)}{\sin(\pi Dq_x)} \right] B(q) \quad (\text{IV.1})$$

onde é observado que cada período **D** é composto de uma camada grossa de Si mais outra super-rede de período **R**, formada por bicamadas de Si e Ge. Desta forma, o termo B(q) é dado por:

$$B(q) = \sum_{h00} F_{h00}^{Si} e^{i\pi(q_x - h/a)n \frac{d}{Si} \frac{d}{Si}} \frac{\sin[\pi(q_x - h/a)n \frac{d}{Si} \frac{d}{Si}]}{[\pi(q_x - h/a)n \frac{d}{Si} \frac{d}{Si}]} + e^{i2\pi q_x G} \{R(q)\} \quad (\text{IV.2})$$

onde o parâmetro G representa a espessura da camada grossa de silício, e R(q) é o termo correspondente à super-rede de período menor. Este termo consta de um número p de bicamadas cuja espessura é R, tal que usando a relação (I.17), obtém-se:

$$R(q) = e^{i\pi(p-1)Rq_x} \frac{\sin(\pi p R q_x)}{\sin(\pi R q_x)} \left[ \sum_h F_{h00}^{Si} n_{Si} e^{i\pi(q_x - h/a)n_{Si}d_{Si}} \frac{\sin \pi(q_x - h/a)n_{Si}d_{Si}}{\pi(q_x - h/a)n_{Si}d_{Si}} \right. \\ \left. + \sum_h F_{h00}^{Ge} n_{Ge} e^{i\pi(q_x - h/a)n_{Ge}d_{Ge}} \frac{\sin \pi(q_x - h/a)n_{Ge}d_{Ge}}{\pi(q_x - h/a)n_{Ge}d_{Ge}} \right]$$

(IV.3)

O cálculo das amplitudes para as amostras Si<sub>0,3</sub> Ge<sub>0,7</sub>/Ge (119, 120 e 122) são simples, pois as amostras são formadas pela superposição de duas camadas, A=liga e B=Ge.

Para o cálculo da equação (IV.3) é necessário determinar os fatores de estrutura  $F_{h00}$ . No caso do Si e Ge a estrutura é cúbica de face centrada (FCC), e os átomos estão dispostos em cada ponto da rede, dislocados ¼ ao longo da diagonal do cubo. O grupo espacial que representa a estrutura do Si e Ge é o grupo  $O_h^7(Fd3m)$  [50].

Tomando a origem no vértice de cada cela unitária, as posições (x<sub>n</sub>,y<sub>n</sub>,z<sub>n</sub>) dos 8 átomos em posições equivalentes da estrutura são: (0,0,0), ½(1,1,0), ½(1,0,1), ½(0,1,1), ¼(1,1,1), ¼(3,3,1), ¼(1,3,3), ¼(3,1,3).

Assim, os fatores de estrutura,  $F_{hkl}$ , são :

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (IV.4)$$

onde:  $h = aq_x$ ,  $k = bq_y$ ,  $\ell = cq_z$ ,  $a = b = c$  e  $f_n$ : fator de espalhamento atômico.

Logo:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^{N=8} f_n e^{2\pi i a (q_x x_n + q_y y_n + q_z z_n)} \quad (\text{IV.5})$$

Seja  $f_1$  o fator de espalhamento atômico dos átomos nos pontos da rede FCC e  $f_2$  o fator de espalhamento dos átomos deslocados ao longo da diagonal. Logo, em (IV.5) para as posições  $(x_n, y_n, z_n)$  anteriormente dadas, resulta:

$$F_{hkl} = [f_1(q) + f_2(q) e^{i\pi a(q_x+q_y+q_z)/2}] (1 + e^{i\pi a(q_x+q_y)} + e^{i\pi a(q_z+q_y)} + e^{i\pi a(q_x+q_z)}) \quad (\text{IV.6})$$

onde,  $a=4d$  é o parâmetro de rede e  $d$  é a distância interplanar. No nosso caso, para reflexões  $(h00)$ , temos:  $q_x = h/4d$  e  $q_y = q_z = 0$ .

Como os átomos são da mesma espécie, temos  $f_1 = f_2$ , portanto:

$$\begin{aligned} F_{h00}^{Ge} &= 2f_{Ge}(1 + e^{2\pi i d_a q})(1 + e^{4\pi i d_a q}) \\ F_{h00}^{Si} &= 2f_{Si}(1 + e^{2\pi i d_s q})(1 + e^{4\pi i d_s q}) \end{aligned} \quad (\text{IV.7})$$

Nos cálculos é usado o parâmetro  $\text{ref}=h/4$ ,  $(0,1,2,\dots)$  para especificar as reflexões  $(0,0,0)$ ,  $(4,0,0)$ ,  $(8,0,0)$  como sendo agora  $(0,0,0)$ ,  $(1,0,0)$ ,  $(2,0,0)$  ... respectivamente.

Os fatores de espalhamento atômico  $f(q)$ , são calculados através da relação [117]:

$$f(s) = \sum_{i=1}^5 a_i e^{-b_i(s^2) + c} \quad , \quad \text{onde } s^2 = q^2/4 \quad (\text{IV.8})$$

As constantes  $a_i$ ,  $b_i$  e  $c$  são dadas na tabela IV.1 para os materiais Si, Ge e a liga  $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}$  [117]. Para a liga usou-se a aproximação que:  $a_{i,L} = (0,3a_{i,si} + 0,7a_{i,ge})$  (idem. para  $b_{i,L}$ ,  $c_L$ )

A reflexão correspondente a  $h=0$ , neste caso de difração de Bragg, corresponde à denominada “reflexão zero” ou reflexão especular [118]. A condição de difração na esfera de Ewald,  $\vec{K}_H = \vec{K}_o + \vec{G}$ , permite que para  $H=0$ ,  $\vec{K}_o = \vec{K}_o + \vec{0}$ . Esta possibilidade indica uma difração no ponto “0” da rede reciproca, ou uma reflexão “especular” denominada reflexão “zero”.

As simulações com a Teoria Cinemática, correspondentes aos cálculos das relações IV.1 até IV.8, são realizadas através de um programa de computador, no qual são colocados como valores iniciais todos os parâmetros nominais disponíveis de cada super-rede em estudo, obtidos do processo de crescimento e da análise preliminar dos dados experimentais. Através de um processo sucessivo de comparação com os resultados experimentais foram obtidos valores estruturais mais prováveis para as super-redes analisadas. No Apêndice 1 é fornecida a listagem dos cálculos computacionais utilizados para as simulações com a Teoria Cinemática simples.

**TABELA IV.1.- Parâmetros usados no cálculo dos fatores de espalhamento [117]**

	<b>Si</b>	<b>Ge</b>	<b>Si<sub>0,3</sub> Ge<sub>0,7</sub> (*)</b>
<b>a1</b>	5,2753	16,5406	13,1610
<b>a2</b>	3,1910	1,5679	2,0548
<b>a3</b>	1,5115	3,7278	3,0629
<b>a4</b>	1,3568	3,3450	2,7486
<b>a5</b>	2,5191	6,7850	5,5052
<b>b1</b>	2,6313	2,8666	2,7960
<b>b2</b>	33,7307	0,0121	10,1277
<b>b3</b>	0,0811	13,4321	9,4268
<b>b4</b>	86,2886	58,8660	67,0928
<b>b5</b>	1,1700	0,2109	0,8497
<b>c</b>	0,1450	0,0187	0,0566

## IV.1.2.- MODELO DINÂMICO

No modelo descrito pela Teoria Dinâmica, a intensidade difratada por uma superrede deformada é obtida das relações de Takagi-Taupin, equação (I.64), Capítulo I, da qual é deduzido o parâmetro  $X = D_H/D_0$ .

Para o caso de uma camada de espessura  $x_0$ , a condição inicial do processo de difração nesta camada, é dada pela relação  $X(x=x_0)=X_0$ . Substituindo esta condição, e os valores das raízes  $X_1, X_2$  (Eq. I.52), na equação principal (I.68), resulta a expressão para  $X(x)$ , [100,113]:

$$X(x) = \frac{b\chi_H - X_0 [u + \sqrt{u^2 + b\chi_H \chi_{\bar{H}} ((1+e^B)/(1-e^B))}] }{\chi_{\bar{H}} X_0 + u - \sqrt{u^2 + b\chi_H \chi_{\bar{H}} ((1+e^B)/(1-e^B))}} \quad (\text{IV.9})$$

onde:  $B = \frac{-2\pi i(x-x_0)}{\lambda\gamma_0} \sqrt{u^2 + b\chi_H \chi_{\bar{H}}}$  (IV.10)

Usamos agora a relação :

$$\frac{1+e^B}{1-e^B} = -i \cotg \left[ \frac{\pi(x-x_0)}{\lambda\gamma_0} \sqrt{u^2 + b\chi_H \chi_{\bar{H}}} \right] \quad (\text{IV.11})$$

e fazemos a mudança de variável  $x \rightarrow x' = x_0 - x$ , a qual descreve o eixo x orientado para fora do cristal, e com origem na face de baixo. Desta forma, utilizando a variável x ao invés de  $x'$ , a expressão final para  $X(x)$  é dada por :

$$X(x) = \frac{b\chi_H - X_0 [u + iR \cotg AR]}{\chi_{\bar{H}} X_0 + u - iR \cotg AR} \quad (\text{IV.12})$$

onde :

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{\pi x}{\lambda \gamma_0} \\
 R &= \sqrt{u^2 + b \chi_H \chi_{\bar{H}}} \\
 u &= \frac{1-b}{2} \chi_0 + \frac{b}{2} \alpha \\
 \alpha &= \lambda^2 H^2 + 2\lambda H \hat{u}_0 \cdot \hat{g}_H = -4 \sin \theta_B (\sin \theta - \sin \theta_B)
 \end{aligned} \tag{IV.13}$$

Nas expressões acima temos que x descreve a espessura da amostra tal que x = 0 na superfície.

A notação H se refere à reflexão (400) e 0 à reflexão (000).

$\theta$  é ângulo de incidência dos raios X e  $\theta_B$  é o ângulo de Bragg.

$\theta_{0,B}$  e  $\theta_{H,B}$  são os ângulos de Bragg correspondentes às reflexões 0 e H, respectivamente.

$b = \gamma_0/\gamma_H$ , que no caso de difração de Bragg é igual a -1.

$\chi_{0,H} = (e^2/mc^2)(\lambda^2/\pi)(F_{0,H}/V)$  e  $F_{0,H}$  são os fatores de estrutura.

$\gamma_0, \gamma_H$  são, respectivamente, os cossenos diretores das ondas incidentes  $\vec{K}_0$  e difratada  $\vec{K}_H$ , com respeito à normal à superfície da amostra tal que,  $\vec{K}_H = \vec{K}_0 + \vec{g}_H$ , ou seja a Equação de Laue. Da Fig. (I.10), e da relação (I.47a) do Capítulo I, resulta

$$\gamma_0 = \cos(\vec{K}_0 \cdot \hat{n}) = \sin \theta_{0,B}$$

A correção por polarização introduzida através do parâmetro P, na sessão I.3.2, relação (I.48b) é calculada no intervalo de interesse, entre  $28^\circ < \theta < 38^\circ$  sendo praticamente um ( $P \approx 1$ ).

A equação (I.68) para  $X(x)$ , aplicada para uma camada de espessura  $x_0$ , permite calcular a amplitude na superfície superior da camada, se a amplitude  $X_0 = X(x = x_0)$  na superfície inferior for conhecida. Para uma amostra composta de N camadas, a amplitude de espalhamento na superfície da amostra é calculada pela aplicação repetitiva da equação (I.68) desde a camada 1 até a camada N. O mesmo procedimento é usado para o caso destas N camadas estarem sobre um determinado substrato, lembrando que  $X_0 = 0$  na face de baixo do substrato. Portanto a intensidade na superfície da amostra é dada por :

$$I = |X(x = 0)|^2 \quad (\text{IV.14})$$

Os cálculos das intensidades difratadas neste modelo dinâmico foram realizados através de um programa de computador, que calcula camada por camada, e para o qual são fornecidos os parâmetros iniciais característicos da estrutura, como distâncias interplanares, períodos, espessuras das camadas, fatores de estrutura, etc. Alguns destes parâmetros foram obtidos do processo de crescimento e das medidas experimentais, sem considerar as possíveis variações que podem ocorrer em cada camada.

No Apêndice 2 é fornecida a listagem dos cálculos computacionais utilizados para as simulações com a Teoria Dinâmica, baseada nas relações de Takagi - Taupin.

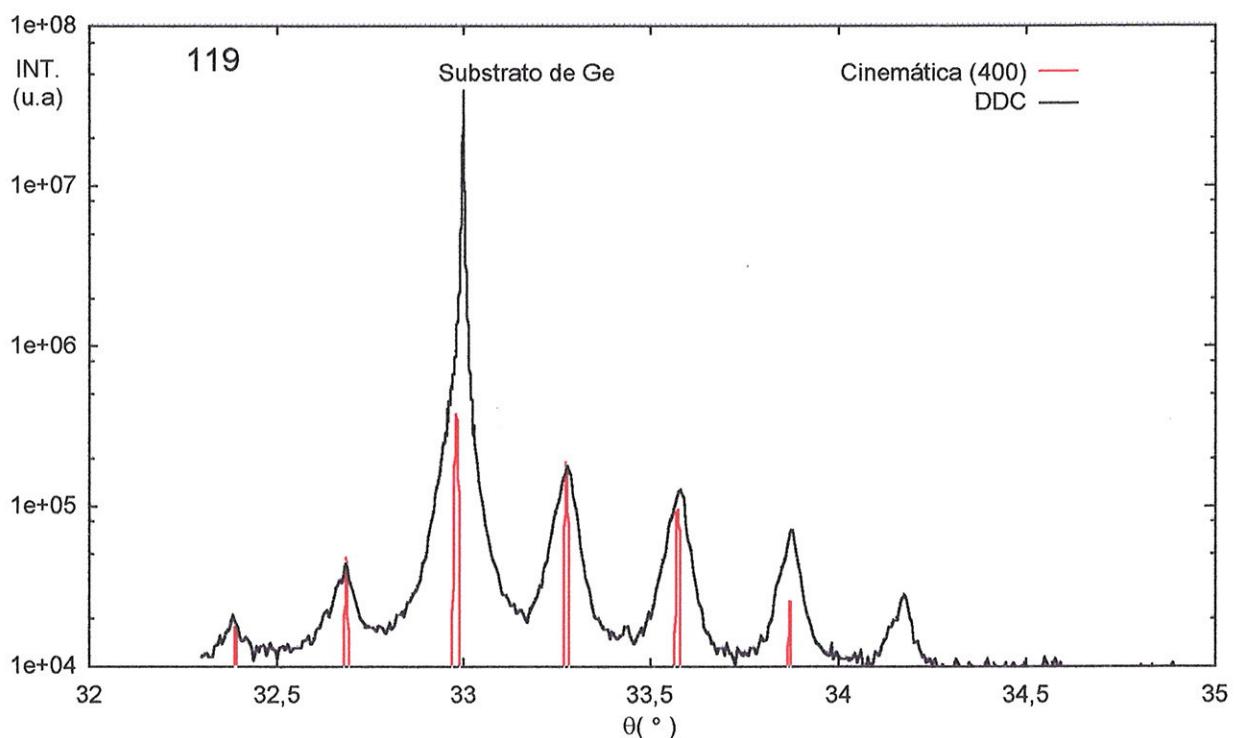
## **IV.2.- RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES**

### **IV.2.1.- AMOSTRAS $\text{Si}_{0,3} \text{Ge}_{0,7}/\text{Ge}$**

Para estas amostras foram realizadas simulações usando o modelo cinemático simples e com refinamento.

#### **IV.2.1.1.- Modelo Cinemático Simples**

Na Fig.(IV.1) é mostrada a *rocking-curve* experimental da amostra 119 e o resultado da simulação com a Teoria Cinemática já descrita, correspondente à reflexão (400). Foram usados neste processo os valores *bulk* para  $d_{\text{Ge}}$ ,  $d_{\text{Si}}$  e  $d_{\text{liga}}$ , assim como os valores do período  $D=178,28 \text{ \AA}$ , e as espessuras oferecidos pelo fabricante ( $D_{\text{Ge}}=120 \text{ \AA}$ ,  $D_{\text{liga}}=58,28 \text{ \AA}$ ). A comparação da simulação com a *rocking-curve* experimental mostra que a posição dos picos de difração, assim como as intensidades, possuem uma razoável concordância, o que não ocorre com as correspondentes larguras dos picos.



**Figura IV.1.- Simulação da *rocking-curve* da amostra 119 com a Teoria Cinemática, sem refinamento**

#### **IV.2.1.2.- Modelo Cinemático com Refinamento**

O processo de simulação e comparação das *rocking-curves* experimental e teórica foi realizado através da rotina “*Superlattice Refinement from X-ray Diffraction*”—*SUPREX* [120], onde o perfil teórico da *rocking-curve* é determinado pelos parâmetros estruturais do modelo.

Nesta rotina o processo de *fitting* das curvas experimentais foi realizado pelo método dos mínimos quadrados tendo como fator de confiabilidade o parâmetro  $\chi$  dado por :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{[I_c(i) - I_m(i)]}{I_m(i)^{\xi}} \right\}^2 , \quad \text{onde :}$$

$I_c(i)$  é a intensidade calculada teoricamente.

$I_m (I)$  é a intensidade medida experimentalmente.

$N$  é o número de pontos na *rocking-curve* teórica.

$\xi$  é um expoente que define o fator de peso de cada ponto, com valor  $\xi=0,5$  na estatística gaussiana.

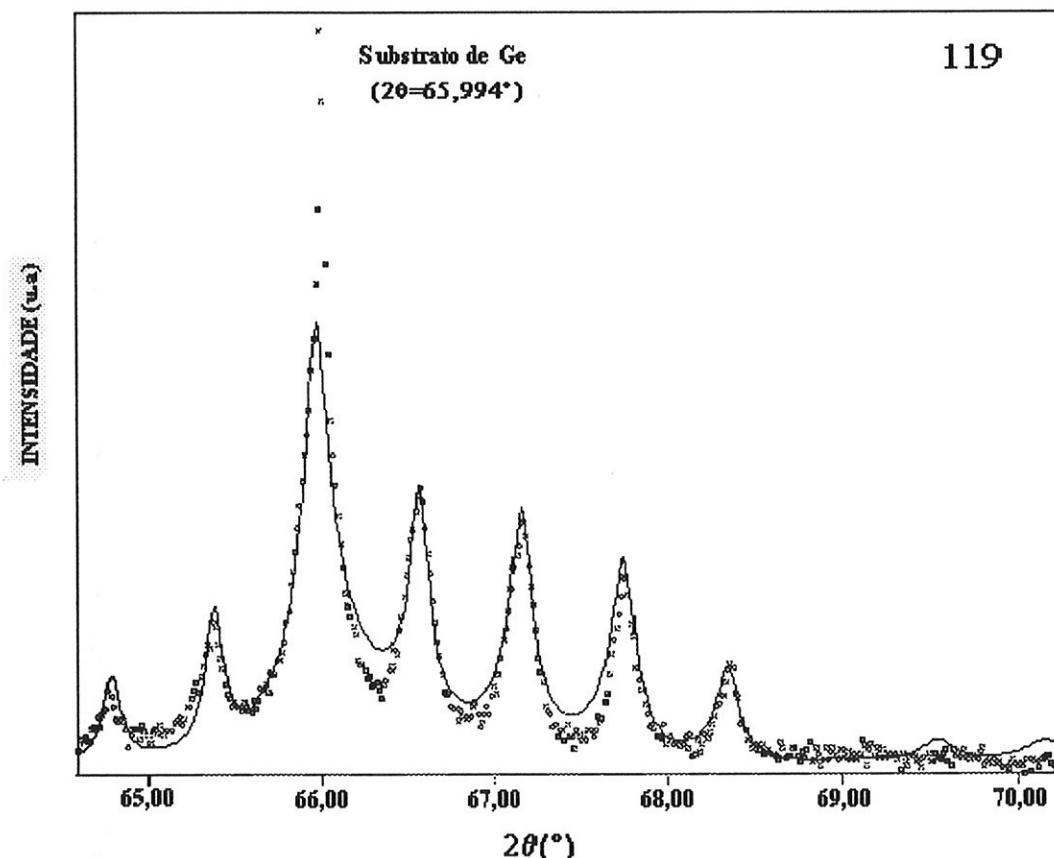
Nosso processo de refinamento começa partindo dos valores iniciais das distâncias interplanares *bulk* das camadas, ou seja,  $d_{Ge}=1,4144 \text{ \AA}$  e  $d_{Liga}=1,3973 \text{ \AA}$ , com espessuras  $D_{Ge}=120 \text{ \AA}$  e  $D_{Liga}=58,7 \text{ \AA}$ , as quais correspondem ao período médio  $D=178,7 \text{ \AA}$ , obtido experimentalmente. Os principais parâmetros no processo de refinamento que influem diretamente no perfil (largura das *rocking-curves*) são os parâmetros de expansão da rede  $\Delta d_1$  e  $\Delta d_2$  e o número de camadas atômicas  $N_A$  e  $N_B$ . Inicialmente os parâmetros a serem ajustados são fixados (F), até que no decorrer do processo são gradativamente liberados (V).

No Apêndice 3 é dado um exemplo típico do processo de ajuste para a mostra 119 com o programa SUPREX, onde os parâmetros utilizados são apresentados. No processo

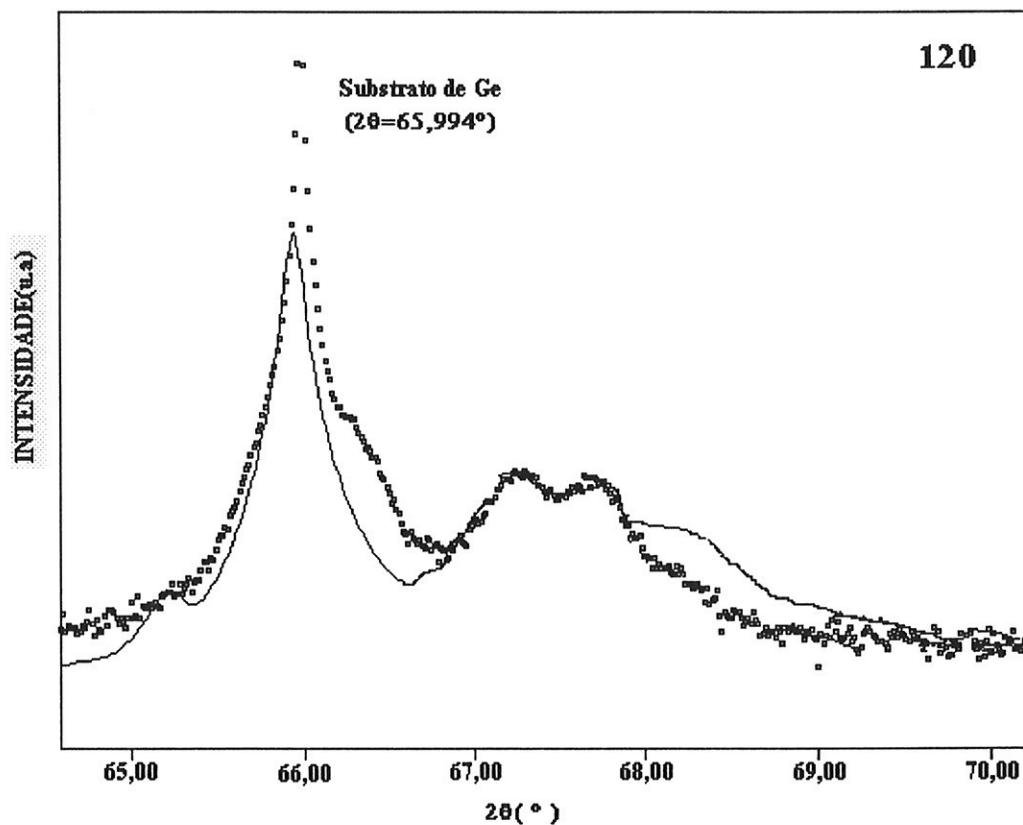
de refinamento são ajustados 12 parâmetros. Também apresentamos um exemplo de refinamento fornecido no manual do usuário do programa SUPREX.

Os fatores de espalhamento atômicos iniciais ( $f_o$ ), foram aqueles correspondentes a  $\theta \approx 33^\circ$ ,  $f_{o,Ge}=20,56$  e  $f_{o,Liga}=16,7$ . Após a primeira etapa do processo de refinamento estes são fixados nos valores  $f_{Ge} = 19$  e  $f_{Liga} = 17$ , o que indica que os fatores de correção  $\Delta f'$ ,  $\Delta f''$ , devem ser levados em consideração.

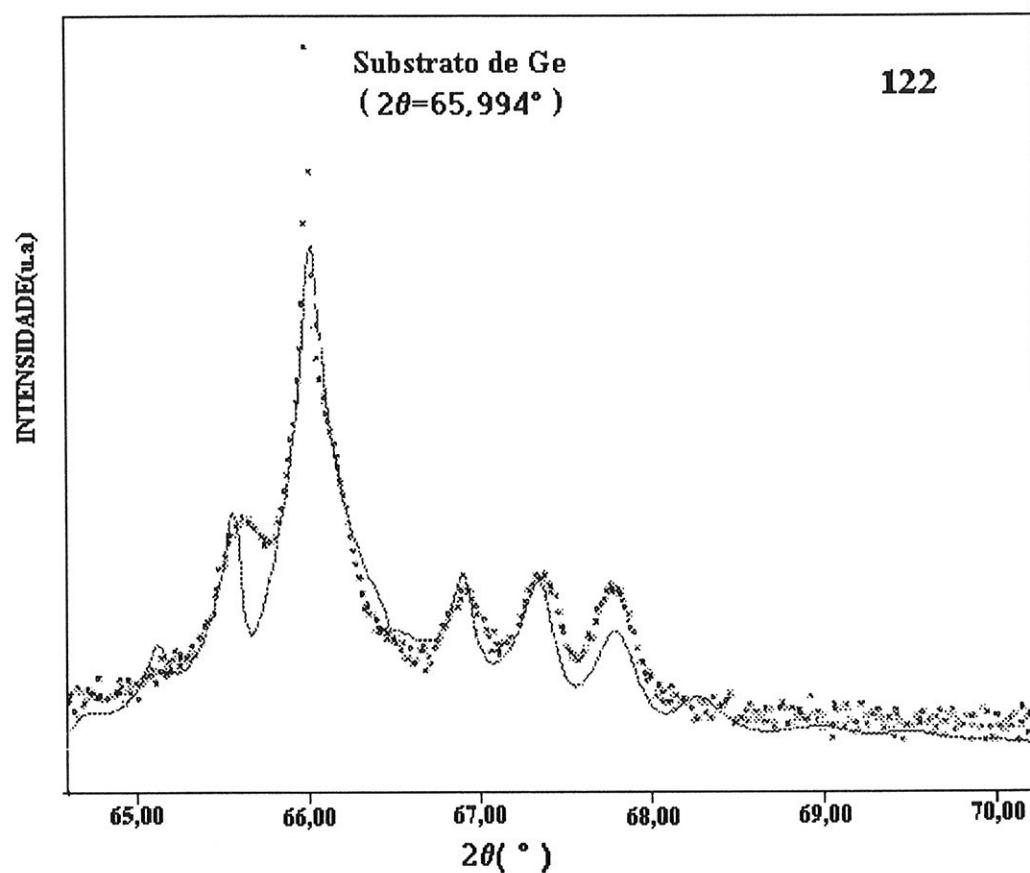
Nas Figuras IV.2, IV.3 e IV.4 são mostradas as *rocking-curves* teórica e experimental para as amostras 119, 120 e 122.



**Figura IV.2.- Rocking-curve da amostra 119.** a) ..... Curva experimental com DDC.  
b). — Curva teórica simulada pela Teoria Cinemática, com refinamento.



**Figura IV.4 .- Rocking-curve da amostra 120. a) ..... Curva experimental com DDC.  
b). — Curva teórica simulada pela Teoria Cinemática, com refinamento.**



**Figura IV.3.-** *Rocking-curve* da amostra 122. a) ..... Curva experimental com DDC.  
b). — Curva teórica simulada pela Teoria Cinemática, com refinamento.

O gráfico correspondente à amostra 119 indica uma boa coincidência das curvas experimental e teórica tanto nas intensidades como nas larguras dos picos de difração. Este resultado é obtido fixando-se os parâmetros de desordem mencionados anteriormente. O pico correspondente ao substrato não é calculado na Teoria Cinemática. Entretanto, a boa concordância obtida para a amostra 119 não ocorre para as outras duas amostras analisadas (120 e 122). Atribuímos esta discrepância à qualidade do crescimento, ou seja à inferior qualidade estrutural das amostras 120 e 122 em comparação com a amostra 119. As simulações obtidas nos casos das amostras 120 e 122 apresentam flutuações muito grandes nas camadas atômicas,  $\sigma_n = 20$  e  $\sigma_n = 8$ , respectivamente.

O resultado final da simulação com refinamento para a amostra 119 mostra que existe uma assimetria significante ( $\Delta_1 \neq \Delta_2$ ) para as camadas de Ge e da liga  $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}$ , onde se define  $\Delta_1 = \Delta d_{A1}$  e  $\Delta_2 = \Delta d_{A2}$ , no Capítulo I. Observa-se também que nesta amostra o parâmetro de espaçamento interplanar  $d_{\text{Ge}}$  é ligeiramente contraído e o  $d_{\text{liga}}$  é expandido, em comparação aos valores *bulk*. Com respeito às flutuações ou desordem no número de planos, encontra-se que este parâmetro está limitado a três monocamadas atômicas tanto para o Ge quanto para a liga. Os resultados finais da simulação para a amostra 119 são mostrados na tabela IV.2

**TABELA IV.2 .- Parâmetros finais da simulação com a Teoria Cinemática, com refinamento, para a amostra 119.**

Camada	d(Å)	D(Å)	N	Δ <sub>1</sub> (Å)	Δ <sub>2</sub> (Å)	σN
Si <sub>0,3</sub> Ge <sub>0,7</sub> (*)	1,4035	58,86	41,3	0,8617	0,2789	3
Ge(**)	1,4119	119,18	84,5	0,5121	0,1273	3

(\*) ... d<sub>bulk</sub> = 1,3973 Å , (\*\*) ..... d<sub>bulk</sub> = 1,4144 Å

A partir destes valores obtidos para a amostra 119 calcula-se o parâmetro de rede médio perpendicular através da relação [55]:

$$\langle a^\perp \rangle_{SL} = \frac{(N_A a^\perp_A + N_B a^\perp_B)}{(N_A + N_B)} = 5,6182 \text{ \AA} \quad (\approx 5,6154 \text{ \AA}, \text{ obtido experimentalmente}),$$

onde: a<sup>⊥</sup><sub>Ge</sub> = 5,6576 Å e a<sup>⊥</sup><sub>Liga</sub> = 5,5378 Å. O valor do período médio para esta super-rede (119), obtido mediante este processo de refinamento, é D = 178,04 Å.

No caso das amostras 120 e 122, que não apresentaram boas simulações, não foi possível calcular o parâmetro de rede médio como no caso anterior. Desta forma, assumimos que os únicos resultados para estas amostras são provenientes das medidas experimentais.

Em conclusão, o procedimento descrito até o momento, o qual compara os resultados experimentais com as simulações teóricas, permite determinar o grau de perfeição ou imperfeição estrutural de super-redes reais.

#### **IV.2.2. - AMOSTRAS Si/Ge**

Foram realizadas simulações usando os modelos teóricos baseados nas Teorias Cinemática e Dinâmica de difração para as duas amostras JF3 e JF5. As curvas de simulação cobrindo a faixa total das medidas experimentais (alto e baixo ângulo) são mostradas nas Figuras IV.5a e IV.5b e Figuras IV.6a e IV.6b para as amostras JF3 e JF5, respectivamente. A comparação foi feita com as medidas do difratômetro de pó. Nas figuras são mostrados os casos das reflexões (000) e (400).

Na região de alto ângulo, as duas teorias apresentam resultados quase coincidentes, à medida que os ângulos se aproximam do valor  $\theta_B$  do substrato, o que é mostrado nas Figuras IV.7 e IV.8 para as amostras JF3 e JF5, respectivamente. O melhor resultado é obtido para a amostra JF5. Nestas figuras pode ser observado que a Teoria Dinâmica descreve o sistema total, ou seja, a super-rede e o substrato, enquanto que a Teoria Cinemática não inclui o substrato.

No processo de simulação, as posições angulares nos máximos de intensidade foram obtidas através do modelo cinemático. Posteriormente, os parâmetros estruturais foram melhor definidos através da simulação com a Teoria Dinâmica em regiões de alto ângulo vizinhas à reflexão do substrato. A comparação com dados experimentais foi feita utilizando os resultados obtidos com o difratômetro de duplo cristal, pois este equipamento fornece uma melhor resolução angular. As Figuras IV.9 e IV.10 mostram as simulações com as Teorias Cinemática e Dinâmica para as amostras JF3 e JF5, respectivamente.

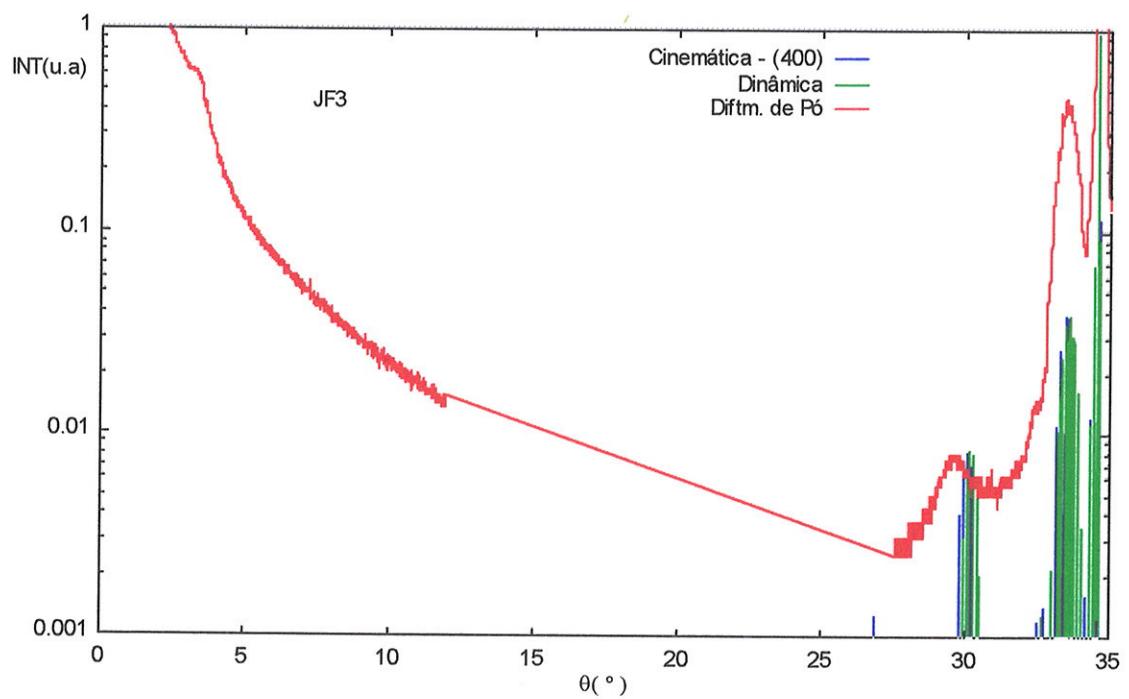
Na mesma região angular, as Figuras IV.11 e IV.12 mostram a comparação dos dados experimentais obtidos com o difratômetro de pó com as simulações obtidas a partir das Teorias Cinemática e Dinâmica. Estas comparações são mostradas nas Figuras, IV.11 e IV.12 para as amostras JF3 e JF5, respectivamente. Devido ao fato que o modelo cinemático não incorpora na sua formulação o substrato, observa-se uma diferença nos gráficos apresentados com os cálculos das duas teorias. O deslocamento gradativo das reflexões calculadas com a Teoria Dinâmica para ângulos mais distantes de  $\theta_B$  é decorrência da aproximação empregada nos cálculos com a Teoria Dinâmica, que despreza o feixe especular e a curvatura da superfície de dispersão.

A fim de fixar os parâmetros estruturais destas simulações, foi necessário fazer uma avaliação das diferenças entre as curvas simuladas com a Teoria Cinemática ( $I_{th}$ ) e as curvas experimentais ( $I_{Exp}$ ) que produziam ajustes visualmente parecidos para valores próximos do parâmetro de rede  $d_{Ge}$ . Para tanto, as diferenças entre  $I_{th}$  e  $I_{Exp}$  foram graficadas e feito um ajuste desta diferença com uma função parabólica para se determinar a menor diferença entre o resultado experimental e o resultado teórico que corresponderia ao valor mais provável da distância interplanar na direção (400) do germânio ( $d_{Ge}$ ). Os gráficos correspondentes são mostrados nas Figuras IV.13a e IV.13b, para as amostras JF3 e JF5, respectivamente. O mínimo desta função indicou os valores dos parâmetros estruturais de distâncias interplanares mais prováveis destas estruturas, que posteriormente foram usados no processo de refinamento obtido a partir dos cálculos efetuados com a Teoria Dinâmica.

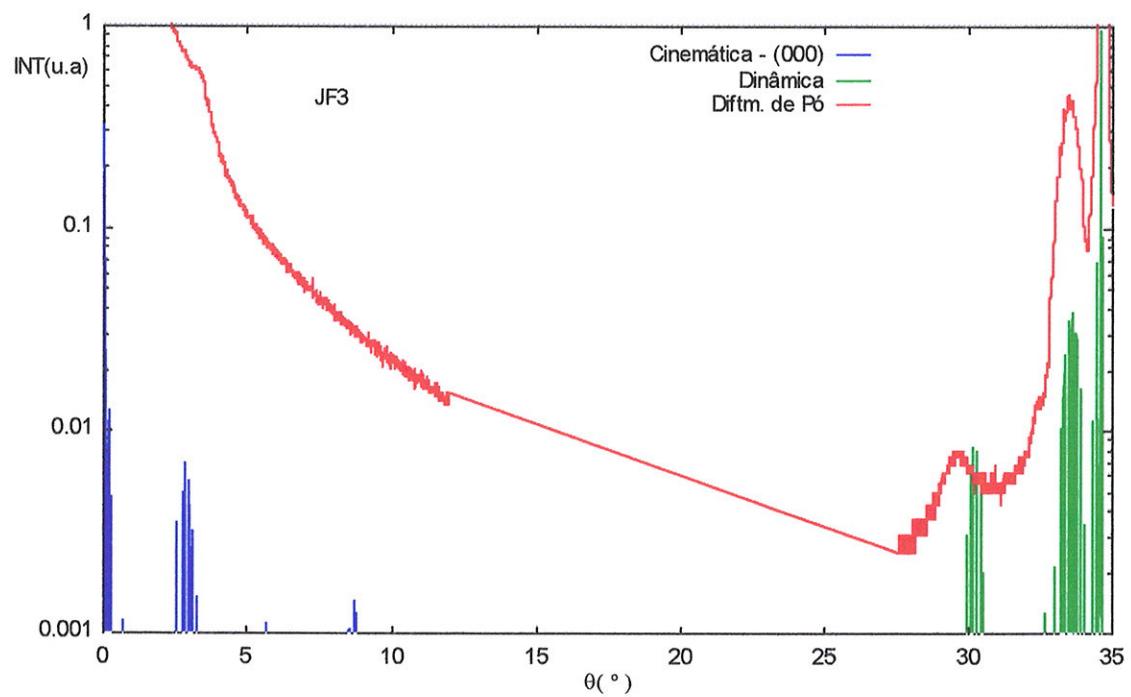
Na região de baixo ângulo, as Figuras IV.5(b) e IV.6(b) correspondentes às amostras JF3 e JF5, respectivamente, mostram a simulação com a Teoria Cinemática e os dados experimentais obtidos com o difratômetro de pó. Observa-se nos dados experimentais uma banda de difração nesta região correspondente à primeira ordem de difração da periodicidade  $R$  da heteroestrutura. As bandas estão centradas nos ângulos  $\theta_B=3,37^\circ$  e  $\theta_B=2,68^\circ$ , respectivamente, para as heteroestruturas JF3 e JF5. As simulações a baixo ângulo e os correspondentes difratogramas obtidos com o difratômetro de pó são mostrados na Fig.IV.14 para a amostra JF5. Para a amostra JF3 esta reflexão é fraca e não permitiu realizar um processo de análise análogo ao efetuado para a amostra JF5.

Os parâmetros estruturais (distâncias interatômicas médias de Si,Ge e número medio de monocamadas de Si e Ge) obtidos do processo de simulação com a Teoria Dinâmica, para ambas as amostras (JF3 e JF5) são mostrados na tabela IV.3 e comparados com os valores nominais. Destes resultados é possível avaliar a qualidade do processo de crescimento, uma vez que diferenças em  $R$  de 5,6 % e 0,9 % e em  $D$  de 8,2 % e 3,2% foram obtidos para as amostras JF3 e JF5, respectivamente.

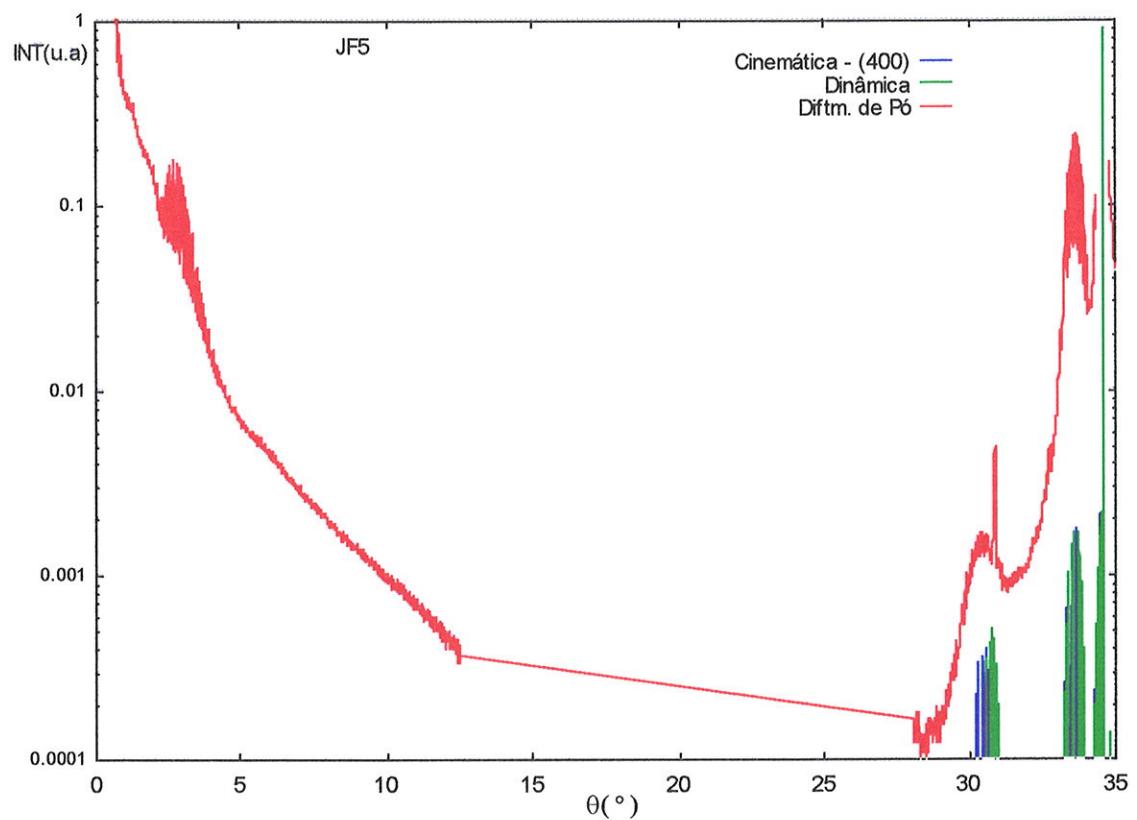
Estes parâmetros, fornecidos na tabela IV.3, não possuem estimativa de erro pois são obtidos do processo de simulação.



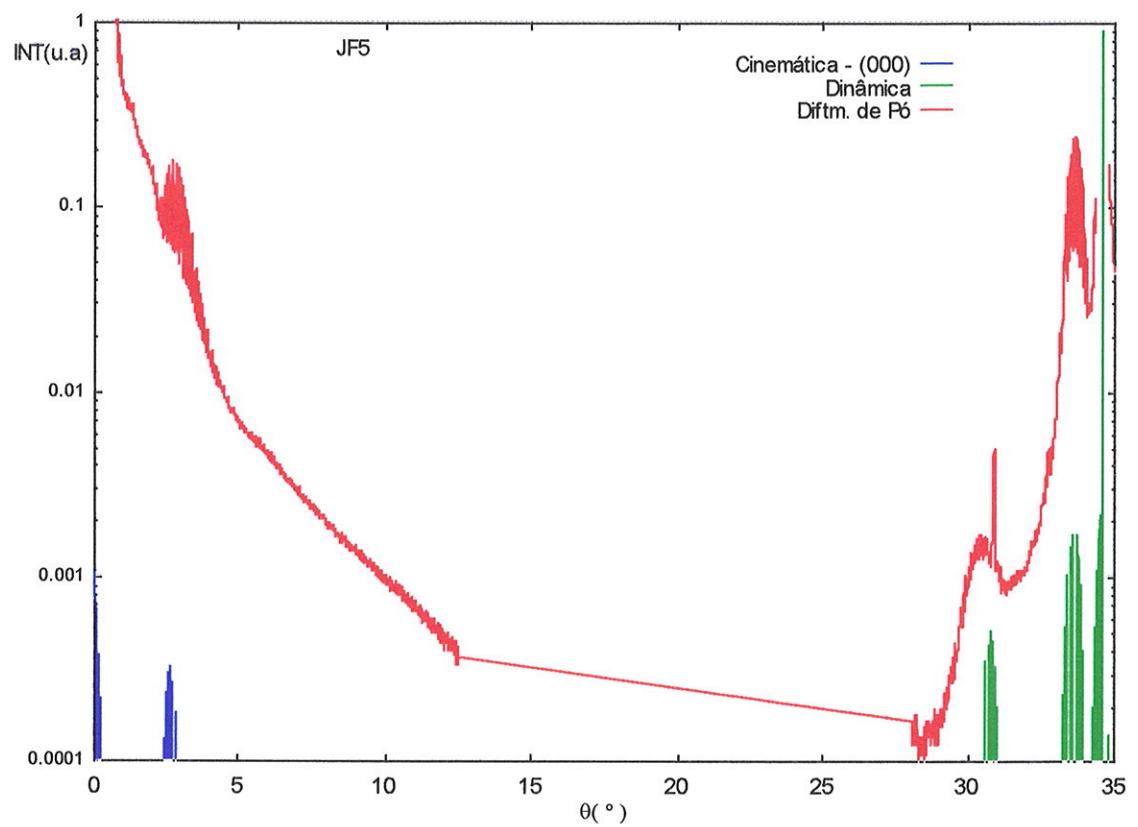
**Figura IV.5a.- Simulações com as Teorias Cinemática e Dinâmica para a amostra JF3, correspondente à reflexão (400) e medidas com o difratômetro de pó .**



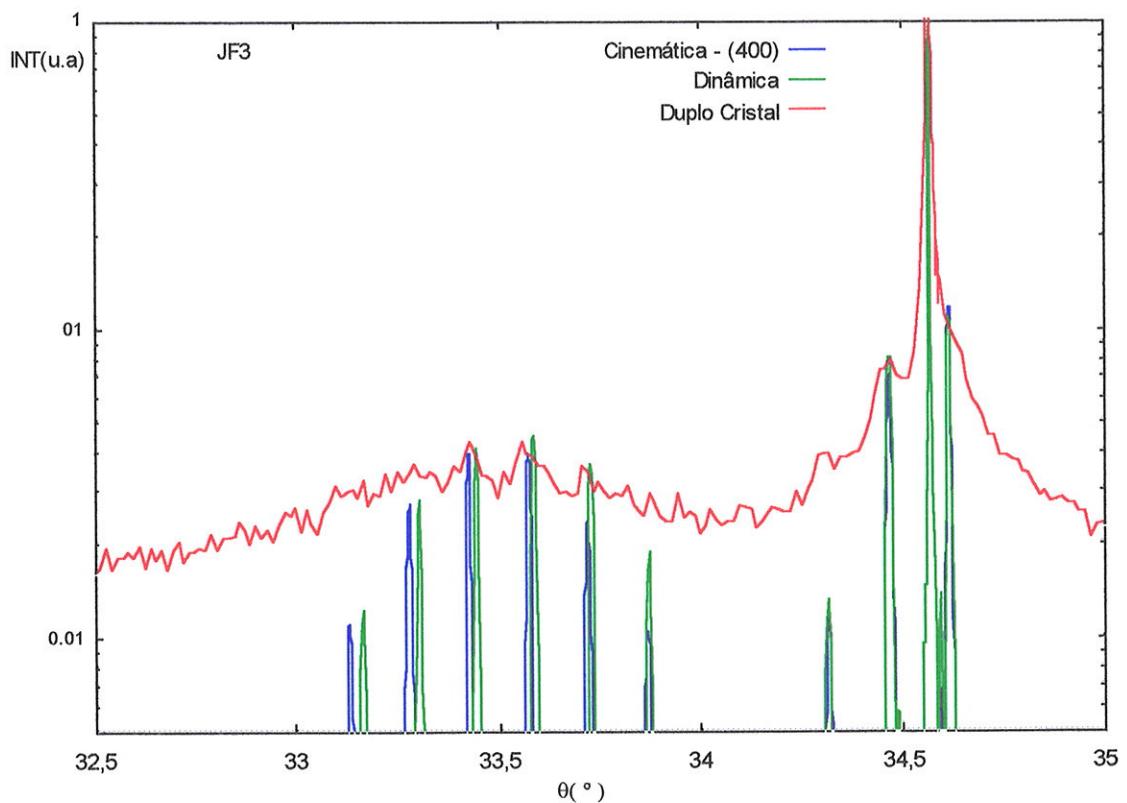
**Figura IV.5b.- Simulações com as Teorias Cinemática e Dinâmica para a amostra JF3, correspondente à reflexão (000) e medidas com difratômetro de pó .**



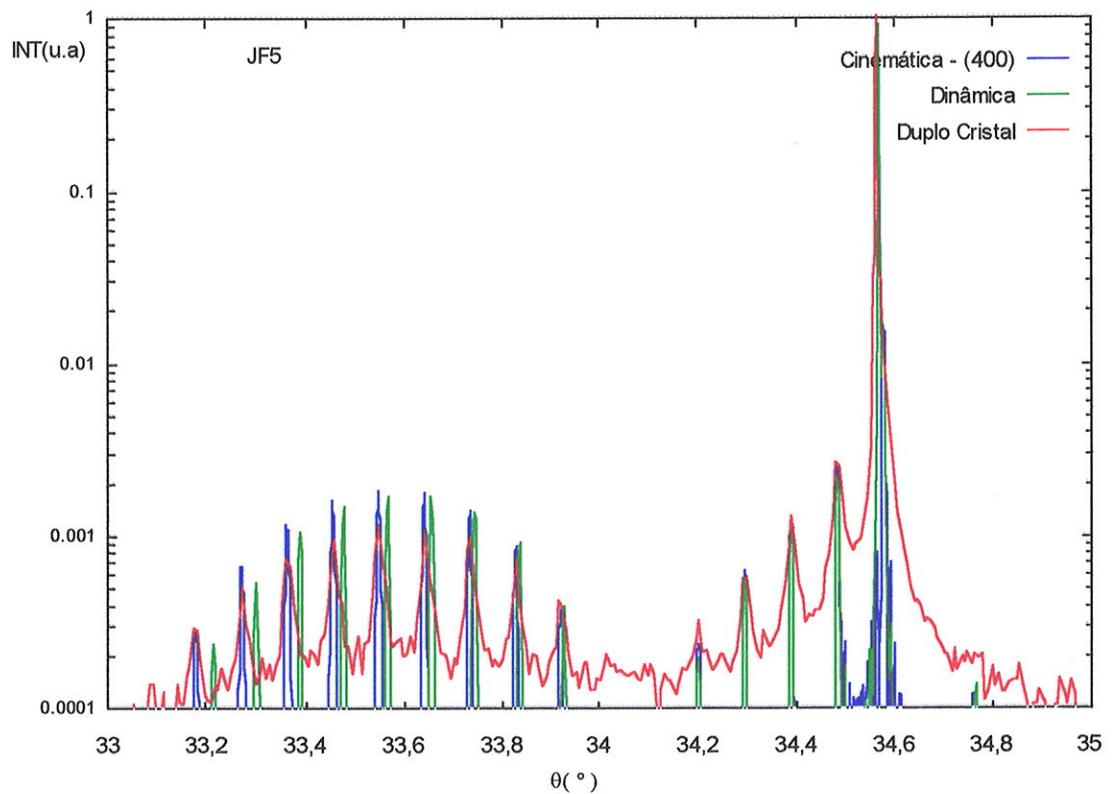
**Figura IV.6a.- Simulação com as Teorias Cinemática e Dinâmica para a amostra JF5, correspondente à reflexão (400) e medidas com difratômetro de pó.**



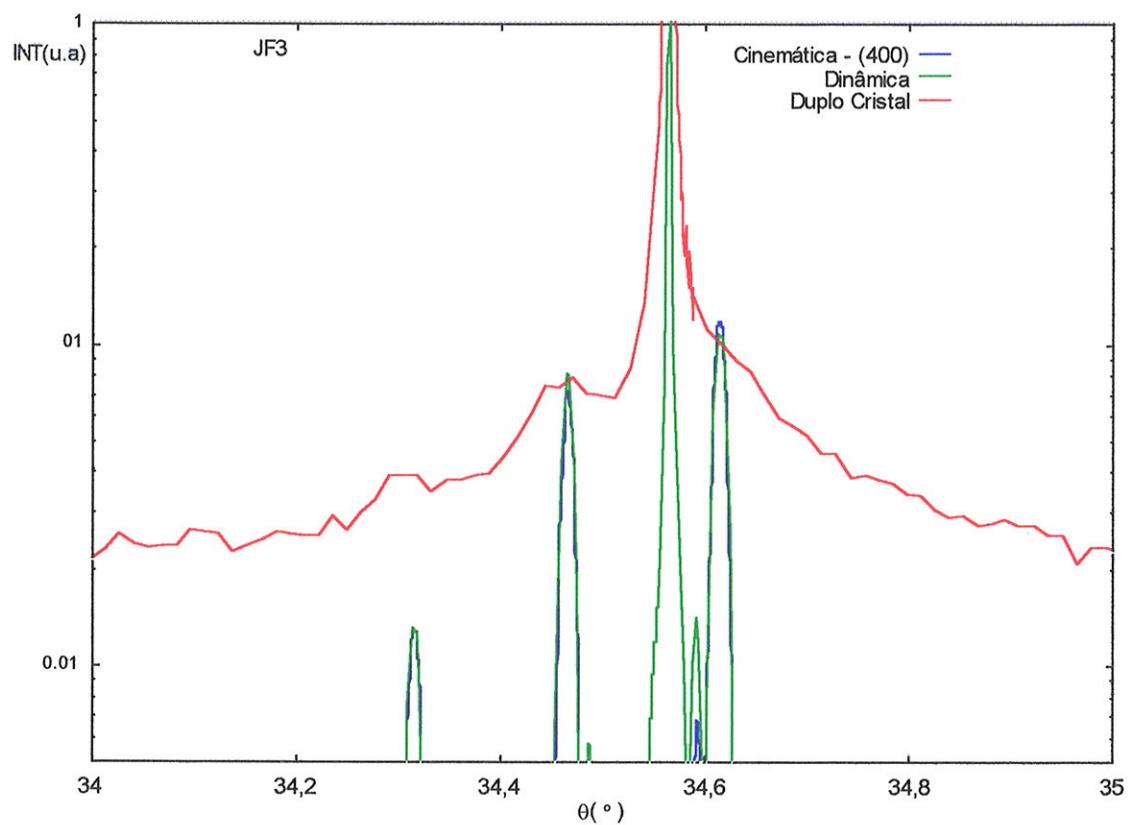
**Figura IV.6b.- Simulação com as Teorias Cinemática e Dinâmica para a amostra JF5, correspondente à reflexão (000) e medidas com o difratômetro de pó.**



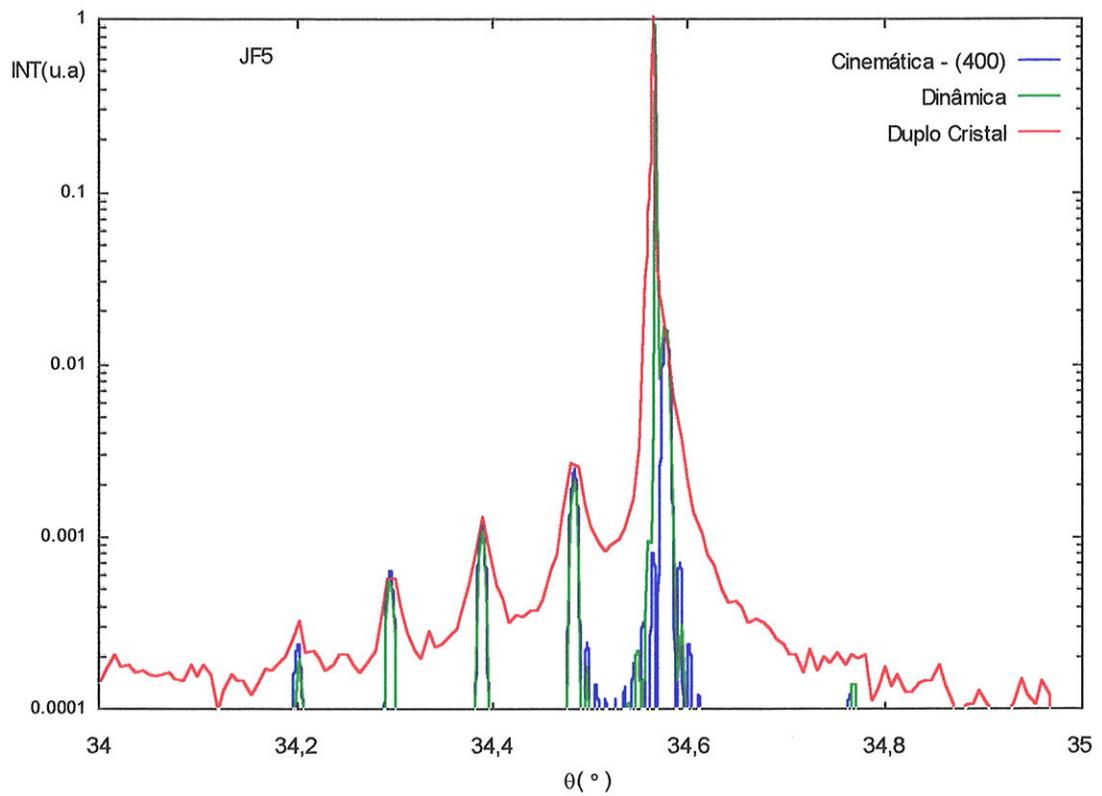
**Figura IV.7.-** Simulações com as Teorias Cinemática e Dinâmica para a amostra JF3, correspondente à reflexão (400) e medidas com o difratômetro de duplo cristal.



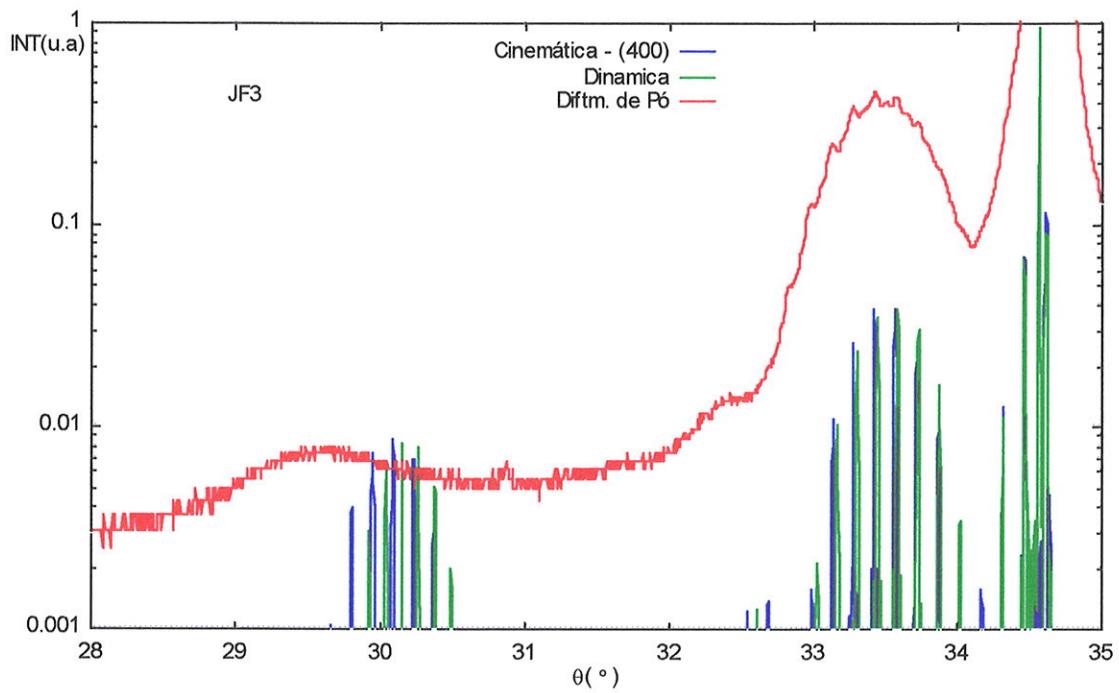
**Figura IV.8.- Simulações com as Teorias Cinemática e Dinâmica para a amostra JF5, correspondente à reflexão (400) e medidas com o difratômetro de duplo cristal.**



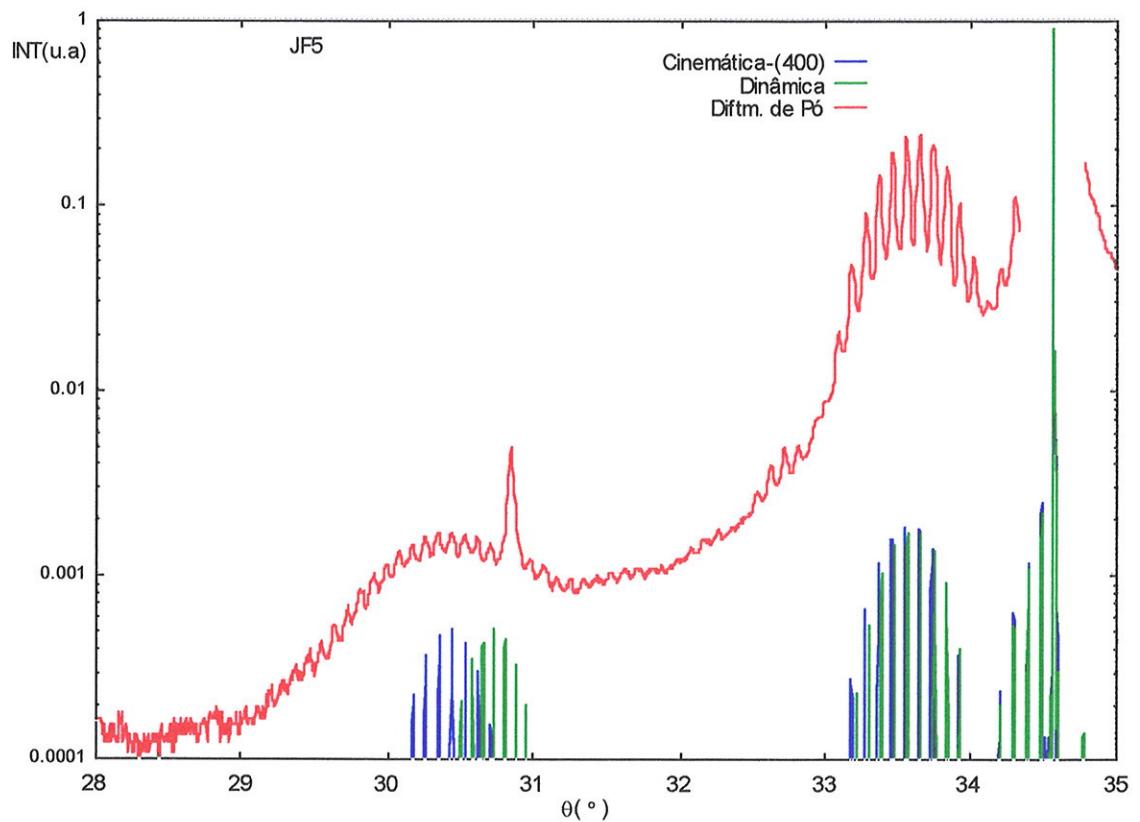
**Figura IV.9.- Simulação com as Teorias Cinemática e Dinâmica para a amostra JF3, correspondente à reflexão (400), mostrando a semelhança dos dois modelos para ângulos próximos à reflexão do substrato e medidas com o difratômetro de duplo cristal.**



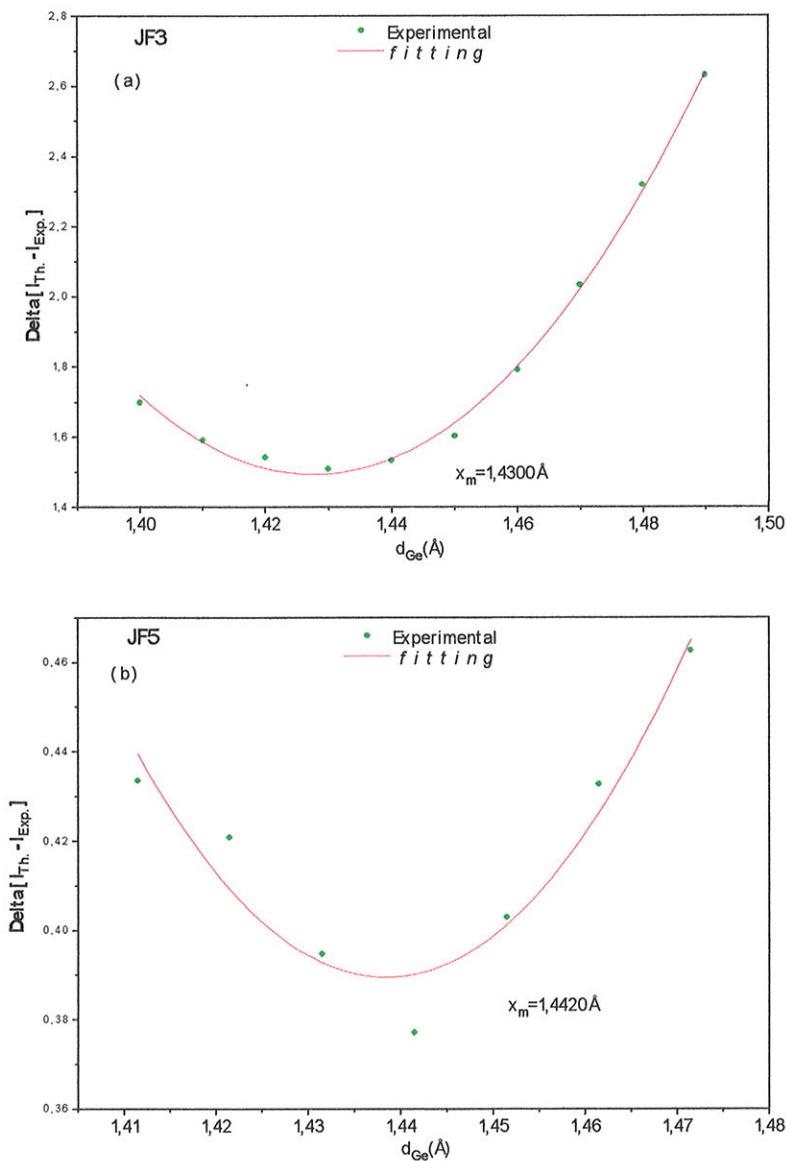
**Figura IV.10.-** Simulação com as Teorias Cinemática e Dinâmica para a amostra JF5, correspondente à reflexão (400) mostrando a semelhança dos dois modelos para ângulos próximos à reflexão do substrato e medidas com o difratômetro de duplo cristal.



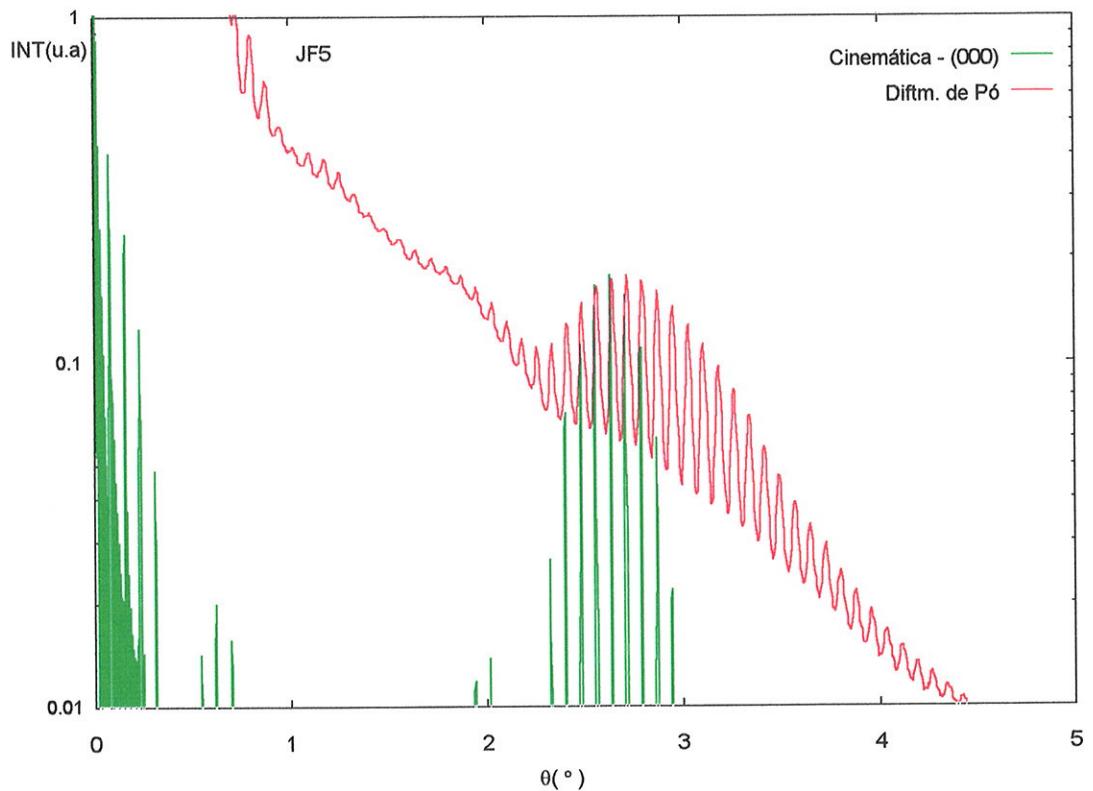
**Figura IV.11.- Simulação com as Teorias Cinemática e Dinâmica para a amostra JF3, correspondente à reflexão (400) e medidas com o difratômetro de pó.**



**Figura IV.12.- Simulação com as Teorias Cinemática e Dinâmica para a amostra JF5, correspondente à reflexão (400) e medidas com o difratômetro de pó.**



**Figura IV.13(a,b) .-** Avaliação da distância interplanar  $d_{400}$  do Ge, ( $d_{Ge}$ ), obtida da minimização das diferenças entre os resultados experimental e teórico para as amostras JF3 e JF5, respectivamente.



**Figura IV.14.- Simulação com a Teoria Cinemática em baixo ângulo para a amostra JF5, correspondente à reflexão (000).**

**TABELA IV.3.** - Parâmetros obtidos da comparação entre a simulação com a Teoria Dinâmica e resultados experimentais para as amostras JF3 e JF5 ---- Reflexão (400).

	$d_{Si}(\text{\AA})^*$	$d_G(\text{\AA})$	$n_{Si}(\text{ml})$	$n_{Ge}(\text{ml})$	$n_{bf}(\text{ml})$	$R_{SM}(\text{\AA})^{**}$	$R_{Fb}(\text{\AA})$	$D_{SM}(\text{\AA})^{**}$	$D_{Fb}(\text{\AA})$
<b>JF3</b>	1,3577	1,4300	4,7	5,5	200	14,24	15,08	358	390
<b>JF5</b>	1,3577	1,4420	7,0	5,2	346	17,00	16,85	570	589

(\*) Valores iguais para o *buffer* e a camada de Si na rede menor de período R ,  $d_{400} = 1,3577 \text{ \AA}$ .

(\*\*) Valores prováveis obtidos do processo de simulação com a Teoria Dinâmica  
 $n_i$  : número de monocamadas (ml) , SM : simulação , Fb : fabricante.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentada uma análise das propriedades estruturais de super-redes a base de Si e Ge, usando técnicas de difração de raios X, que permitiram caracterizar as heteroestruturas, bem como comparar resultados experimentais e modelos teóricos, através de um processo de simulação dos dados obtidos.

Para a heteroestrutura  $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}/\text{Ge}$  os resultados experimentais mostraram a presença de deformação perpendicular à superfície nas três amostras estudadas, enquanto que na direção paralela à superfície o parâmetro de rede corresponde aproximadamente ao parâmetro de rede do substrato. A análise das *rocking-curves* destas super-redes de  $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}/\text{Ge}$  mostrou que o processo de difração pode ser interpretado pela Teoria Cinemática desde que esta inclua um processo de refinamento que considere o comportamento estatístico das imperfeições estruturais. A concordância entre a curva teórica simulada com refinamento e a *rocking-curve* experimental obtida para a amostra 119 indica uma boa qualidade estrutural desta super-rede, e portanto, um processo de deposição bem sucedido. Tal comportamento não foi verificado para as outras amostras (120 e 122), o que é indicativo de problemas no processo de crescimento. Os parâmetros estruturais a elas atribuídos provêm apenas de medidas experimentais.

Os resultados encontrados neste trabalho para o parâmetro de rede médio paralelo  $\langle a \rangle_{SL}^{||}$  das super-redes de  $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}/\text{Ge}$  são concordantes com dados obtidos utilizando espectroscopia Raman [121]. As tensões presentes nas camadas de  $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}$  são responsáveis por modificações na estrutura de bandas destas super-redes, conforme verificado em medidas de fotorefletância [121].

No que diz respeito às amostras de heteroestruturas de Si/Ge, os resultados experimentais mostraram, igualmente, a presença de uma deformação perpendicular da rede a qual é acomodada principalmente nas camadas de Ge. Com relação à deformação paralela, medida por espectroscopia Raman [121], os resultados mostraram que nestas estruturas de poços de Ge e barreiras de Si, o parâmetro de rede no plano xy, é  $a^{\parallel}=5,431\text{\AA}$ , praticamente coincidente com o parâmetro de rede do substrato de Si. O processo de comparação dos dados experimentais com modelos teóricos, permitiu avaliar a aplicabilidade e confiabilidade das Teorias Cinemática e Dinâmica da difração de raios X ao estudo destas estruturas, e forneceram, ao mesmo tempo, os parâmetros estruturais correspondentes. Os parâmetros obtidos com o uso da Teoria Dinâmica referentes ao número de monocamadas e períodos das super-redes, quando comparados com medidas de espectroscopia Raman realizadas nestas amostras [79], mostram uma boa coincidência entre os diferentes resultados. Desta forma, o procedimento experimental e teórico desenvolvido neste trabalho pode ser aplicado a futuras caracterizações estruturais de diferentes heteroestruturas, quando outras técnicas não estiverem disponíveis, com um bom grau de confiabilidade.

No que tange à aplicação das Teorias Cinemática e Dinâmica da difração de raios X na descrição precisa das propriedades estruturais de heteroestruturas, os cálculos mostraram que ambas as teorias apresentam os mesmos resultados nas vizinhanças da reflexão de Bragg do substrato. Entretanto, as aproximações utilizadas nas relações de Takagi-Taupin fazem com que apareçam diferenças nos resultados para ângulos de espalhamento distantes da reflexão principal. Aparentemente tal discrepância não interfere

na obtenção dos parâmetros estruturais. Como consequência deste trabalho conclui-se que a descrição completa de heteroestruturas pela Teoria Dinâmica da difração de raios X deve considerar as contribuições do feixe espelcular e a curvatura da região de dispersão em toda a faixa angular onde se observa espalhamento.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.] G.C. Osburn, P.L. Gourley, " *Semiconductors and Semimetals* " 24 , ed. R. Dingle, (Academic Press, New York) , 459.
- 2.] F.R. Nabarro (1940) *Proc. Roy. Soc.*, A175 , 519 .
- 3.] N.F. Mott, F.R. Nabarro (1940), *Proc. Roy. Soc.*, 52 , 86 .
- 4.] F.C. Frank, J.H. Van der Merwe (1949), *Proc. Roy. Soc.*, A198 , 205 .
- 4a.] F.C. Frank, J.H. Van der Merwe (1949), *Proc. Roy. Soc.*, A198 , 216 .
- 4b.] F.C. Frank, J.H. Van der Merwe (1949), *Proc. Roy. Soc.*, A200 , 125 .
- 4c.] F.C. Frank, J.H. Van der Merwe (1963), *J. Appl. Phys.*, 34(1) , 117 .
- 5.] L. Esaki, R. Tsu (1970), IBM, *J. Res. Develop.*, 14 , 61 .
- 5a.] L. Esaki, L. L. Chang (1974), *Phys. Rev. Lett.*, 33 , 495 .
- 6.] R. Tsu, L. Esaki (1973), *App. Phys. Lett.* 22 , 562 .
- 7.] L.L. Chang, L. Esaki (1973) , *J. Vac. Sci. Technol.*, 10 , 11 .
- 7a.] L.L. Chang, L. Esaki, R. Tsu (1974), *App. Phys. Lett.*, 24 , 593 .
- 8.] F. Capasso, W. Tsang (1983), *I.E.E.E. Trans. Electron Devices*, 30 , 381 .
- 8a.] F. Capasso, W. Tsang (1983), *App. Phys. Lett.*, 42 , 93 .
- 8b.] F. Capasso, H. Cox (1983), *App. Phys. Lett.*, 45 , 1193 .
- 9.] H. Kroemer (1982), *Proc. I.E.E.E.*, 70(1) , 13 .
- 10.] J.W. Matthwess, A.E. Blakeslee (1974), *J. Crystal Growth*, 27 , 118 .
- 10a.] J.W. Matthwess, A.E. Blakeslee (1975), *J. Crystal Growth*, 29 , 273 .
- 10b.] J.W. Matthwess, A.E. Blakeslee (1976), *J. Crystal Growth*, 32 , 265 .
- 11.] P. Möck, B.K. Tanner, C.R. Li (1996), *Semicond. Sci. Technol.*, 11 , 1051 .

- 12.] I. Schuler (1980), *Phys. Rev. Lett.*, 44(24) , 1597 .
- 13.-] G.C Osburn (1982), *J. Vac. Sci. Technology*, 21 , 469 .
- 13a.-] G.C. Osburn (1983), *Phys. Rev.B*, 27 , 5126 .
- 13b.-] G.C. Osburn (1982), *App. Phys. Lett.*, 41(2) , 172 .
- 13c.-] G.C. Osburn (1982), *J. Appl. Phys.*, 53 , 1586 .
- 14.-] J. Rosenberg, M. Bemlamri (1985), *I.E.E.E. Electron Device Lett.*, EDL-6 , 491 .
- 15.-] J.C. Bean (1985), *Science* , 230 , 127 .
- 15a.-] J.C. Bean, (1986), *Physics Today* , October , 36 .
- 15b.-] J.C. Bean, L.C. Feldman (1984), *J. Vac. Sci. Technol.*, A2(2) , 436 .
- 16.-] R. People, J.C. Bean (1985), *App. Phys. Lett.*, 47(3) , 322 .
- 17.-] S.Y. Ren, J.D. Dow (1990), *Phys. Rev.B* , 45(2) , 6628 .
- 18.-] D.C. Houghton (1991), *J. Appl. Phys.*, 70(4) , 2136 .
- 19.-] B. Olejnikova (1996), *Superlattices and Microstructures*, 20(1) , 25 .
- 20.-] G.L. Patton (1990), *I.E.E.E. Electron Devices Lett.*, EDL-11 , 171 .
- 21-] S. Subramanian, G. Patton (1989), *I.E.E.E. Trans. Electron Devices*, 36(10) , 2043.
- 22.-] S.Luryi, T.D. Pearsall (1986), *I.E.E.E. Electron Devices Lett.*, EDL-7 , 104 .
- 23.-] H.C. Liu, D. Landheer (1988), *App. Phys. Lett.*, 52 , 1809 .
- 24.-] B.N. Dodson, J.Y. Tsao (1987), *App. Phys. Lett.*, 51,(17) , 1325 .
- 25.-] A.T. Fiory, J.C. Bean (1985), *Phys. Rev. B*, 31 , 4063 .
- 26.-] H. Qiao, Z. Xu, K. Zhang (1993), *Superlattices and Microestructures*, 14(1), 111 .
- 27.-] H.U. Schreiber, B.G. Bosch. (1989), *Electron Lett.*, 25 , 185 .
- 28.-] M.B. Panish (1974), *Appl. Solid. State. Science*, 4 , 235 .

- 28a.-] M.B.Panish (1980), *Science* , 208, 916 .
- 29.-] A.Y. Cho., J.R. Arthur (1975), *Prog. Solid. State. Chemical.*, 10 , 157 .
- 29a.-] A.Y. Cho (1979), *J. Vac. Sci. Tech.*, 16 , 275 .
- 30.-] K. Ploog. (1981), *Ann. Rev. Matter. Sci.*, 11 , 171.
- 31.-] J.C. Bean, T.T. Sheng (1984), *App. Phys. Lett.*, 44(1) , 102 .
- 31a.-] J.C. Bean, E.A. Sadowski (1982), *J. Vac. Sci. Technol.*, 20(2) , 137 .
- 32.-] R. Gunshor, L. Kolodziejski (1991), “ *Semiconductors and Semimetals* ” , 33 ,  
ed.T.P.Pearsall, (Academic Press, New York 1991), 337.
- 33.-] R. Park, W.Kleiman (1988) , *J. Crystal Growth.*, 86 , 335 .
- 34.-] K. Kolodziejski, R. Gunshor (1988) , *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 102 , 113 .
- 35.-] T. Fukunaga, K.L. Kabayashi (1986) , *Surf. Sci.* , 174 , 71 .
- 36.-] R.C. Miller, A.C. Gossard (1984), *Phys. Rev. B*, 29 , 3740 .
- 36a.-] R.C. Miller, A.C. Gossard (1985), *Phys. Rev. B*, 32 , 5443 .
- 37.-] T.C. Sollner, H.A. Lee (1985), *App. Phys. Lett.*, 47 , 36 .
- 38.-] R. Dingle, A.C. Gossard, W. Wiegmann (1975), *Phys. Rev. Lett.*, 34(21) , 1327 .
- 39.-]C. Weisbuch, B. Vinter (1991), “ *Quantum Semiconductor Structures Fundamentals and Applications* ” , (Academic Press, San Diego 1991).
- 40.-] T. Ando, A.B. Fowler, F. Stern (1982), *Rev. Modern. Phys.*, 54 , 437 .
- 41.-] T. Ando, (1984) , *J. Phys.Soc.Jap.* , 54(4) , 1528 .
- 42.-] B.P. Van der Gaag, A. Scherer (1990) , *App. Phys. Lett.*, 56 , 481 .
- 43.-] M.A. Reed, R.T. Bate (1986), *J. Vac. Sci. Technol.*, B4 , 358 .
- 44.-] K. Kash, A. Scherer (1986), *App. Phys. Lett.*, 49 , 1043 .

- 45.-] K. Vahala, Y. Arakawa (1987), *App. Phys. Lett.*, 51 , 365 .
- 46.-] J.M.Berendeschet, J.M. Reiner (1989), *App. Phys. Lett.*, 54 , 1827 .
- 47.-] V. Ryzhil (1996), *Semicond. Sci. Technol.*, 11 , 759 .
- 48.-] S. Osako, T. Sugihara (1996), *Semicond. Sci. Technol.*, 11 , 571 .
- 49.-] J.H. Van der Merwe (1972), *Surf. Sci.*, 31 , 198 .
- 50.-] E. Kasper, H. Herzog (1977), *Thin Solid Films* , 44 , 357 .
- 50a.-] E. Kasper, F. Schäffler (1991), “*Semiconductors and Semimetals* ”, 33, ed. T.P.Pearsall (Academic Press, New York 1991), 223.
- 51.-] S.T. Picraux, B.L. Doyle (1991), “*Semiconductors and Semimetals* ”, 33, ed. T.P.Pearsall (Academic Press, New York 1991), 146 .
- 52.-] E. Anastassakis (1990) , *J. Appl. Phys.*, 68(9) , 4561 .
- 53.-] A. Segmuller (1977) , *J. Appl. Cryst.*, 10 , 1 .
- 54.-] B. Jusserand, P.Voissin (1985) , *App. Phys. Lett.*, 46 , 678 .
- 55.-] P.V. Santos, A.K. Sood, M. Cardona (1987), *Phys. Rev.B* , 37(11) , 6381 .
- 56.-] P. Van der Sluis (1994), *App. Phys. A.*, 58 , 129 .
- 56a.-] P. Van der Sluis (1993), *J. Phys. D*, (26 , 188)
- 57.-] R. Dingle, A.C. Gossard , Stoner (1983), *Surf. Sci.* , 132 , 519 .
- 58.-] F. Pollak (1991) , “*Semiconductors and Semimetals* ” , 32 , ed. T.P.Pearsall (Academic Press, New York 1991), 17
- 59.-] J.Y. Marzen, J.M. Gerard, P. Voissin (1991), “*Semiconductors and Semimetals* ”, 32 , e.d. T.P.Pearsall (Academic Press, New York 1991), 55 .
- 60.-] J. Lee, M. Vassel, (1988), *Phys. Rev. B* , 37, 8855 .

- 60a.-] J. Lee, M. Vassel, (1988), *Phys. Rev. B*, 37, 8861 .
- 61.-] R. People, S.A. Jackson, "Semiconductors and Semimetals", 32, ed.. T.P.Pearsall (Academic Press, New York 1991), 119 .
- 62.-] F. Pollak, M. Cardona (1968), *Phys. Rev.* 172, 816 .
- 63.-] R. People (1985), *Phys. Rev. B*, 32, 1405 .
- 64.-] R. People, S.A. Jackson (1987), *Phys. Rev. B*, 36, 1310
- 64a.-] R. People, S.A. Jackson (1987), *Phys. Rev. B*, 36, 1942 .
- 65.-] C.G. Van de Walle, M. Martin (1986), *J. Vac. Technol.*, B4, 1055 .
- 65a.-] C.G. Van de Walle, M. Martin (1986), *Phys. Rev.B*, 34, 5621 .
- 66.-] G. Jagnatah (1986), *Phys. Rev. B*, 34, 7027 .
- 67.-] I. Morrison, M. Jaros, K. Wong (1987), *Phys. Rev. B*, 35, 9693 .
- 67a.-] I. Morrison, M. Jaros (1988), *Phys. Rev. B*, 37, 916 .
- 68.-] K.B. Wong., M. Jaros, I. Morrison (1988), *Phys. Rev. Lett.*, 60, 2221 .
- 69.-] R. People, J.C. Bean (1986), *Appl. Phys. Lett.*, 48(8), 538 .
- 70.-] M.S. Hybertsen, M. Schlüter (1987), *Phys. Rev. B*, 36, 9683 .
- 71.-] D.V. Lang, R. People, J.C. Bean (1985), *Appl. Phys. Lett.*, 47(12), 1333 .
- 72.-] S. Sanders. (1985), *Phys. Rev. B*, 32, 4282 .
- 73.-] W.K. Chu (1978), "Backscattering Spectrometry", (Academic. Press, New York) .
- 73a.-] W.K. Chu, C.K. Pam (1983), *Phys. Rev. B*, 28(7), 4033 .
- 74.-] J.W. Mayer, J.F. Ziegler (1973), *J. Appl. Phys.*, 44(5), 2222 .
- 75.-] S.T. Picraux (1974), *Jap. J. Appl. Phys.*, 2(1), 657 .
- 75a.-] S.T. Picraux (1986), *Nucl. Inst. Meth.*, B15, 306 .

- 75b.-] S.T. Picraux, L.R. Dawson (1983), *Appl. Phys. Lett.*, 43(10) , 930 .
- 75c.-] S.T. Picraux, L.R. Dawson (1983), *Appl. Phys. Lett.*, 43(11) , 1020 .
- 75d.-] S.T. Picraux , R.M. Biefeld (1988), *Phys. Rev. B* , 38 (16) , 11086 .
- 76.-] A.C. Chami, E. Ligeon, R. Danielou (1988), *Appl. Phys. Lett.*, 52 , 1874 .
- 77.-] F. Cerdeira, J.C. Buchenaver (1972), *Phys. Rev. B* , 5 , 580 .
- 77a.-] F. Cerdeira, (1985), *J. Vac. Sci. Techn.*, B3 , 600 .
- 78.-] J.C. Bean (1985) , *Mat. Research Soc. Symp. Proc.*, 37 , 245 .
- 79.-] M.A. Araújo (1995) , *Tese de Doutoramento* - UNICAMP .
- 80.-] O. Brafman, M.A. Araújo, F. Cerdeira (1995), *Phys. Rev. B* , 51(24) , 17800 .
- 81.-] J. Frandon, M.A. Rennuci (1993), *Supperlatt. and Microstructure*, 14(1) , 71 .
- 82.-] A. Segmuller (1973), *J. Appl. Cryst.*, 6 , 19 .
- 83.-] V.S. Speriosu, T. Vreeland (1984) , *J.Appl. Phys.* , 56 , 1591
- 84.-] P.F. Fewster (1986), *Phillips J. Research* , 41 , 268
- 85.-] L.V. Azároff (1968), “*Elements of x-ray crystallography*” (McGraw-Hill ) , 136 .
- 86.-] W.H. Zachariassen (1994), “ *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals* ”, (Dover Publications Inc, New York).
- 87.-] R.W. James (1948) , “*The Optical Principles of the Diffraction of X-ray* “, The Crystalline State - Vol. II , (G. Bell and Sons).
- 88.-] W.J.Bartels, J. Hornstra, D.J. Lobeek (1986), *Acta. Cryst.*, A42 , 539 .
- 89.-] A. Guinier (1994), “ *X- ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies* ” (Dover Publications, Inc).
- 90.-] W.J. Bartels (1983 ), *J. Vac. Sci. Tech.* , B1(2) , 338 .

- 91.-] N. Nayakama , K. Takahashi (1986) , *Jap. J. Appl. Phys.*, 25(44) , 552
- 92.-] W. Sevenhans , M. Gigs (1986), *Phys. Rev. B*, 34(18) , 5955 .
- 93.-] D. Chrzan , P. Datta (1986), *J. Appl. Phys.* , 59(5) , 1504 .
- 94.-] J.P. Locquet , D. Neerinck , I. Schuler (1988), *Phys. Rev. B* , 38(5) , 3572 .
- 94a.-] J.P. Locquet , D. Neerinck , I. Schuller (1989), *Phys. Rev. B*, 39(18) , 13338
- 95.-] E.E. Fullerton, I.K. Shuller, H. Vanderstraeten (1992), *Phys. Rev. B*, 45(16) , 9292 .
- 96.-] B.W. Batterman , H. Cole ( 1964), *Rev.of Modern. Phys.* 36(3) , 681 .
- 97.-] A.Authier, S. Lagomarsino (1996), “*23rd Course - X-Ray and Neutron Dinamical Diffraction : Theory and Applications* ” , IUCr ( Erice, Italy , 9/21 April 1996 ).
- 98.-] S. Takagi , H.Wills (1962), *Acta Cryst.* , 15 , 1311 .
- 99.-] S. Takagi (1969), *J. Phys.Soc.Jap.* , 26(5) , 1239.
- 100.-] C.A. Carvalho (1996), *Private Communication*.
- 101.-] P. Van der Sluis (1993), *Appl. Phys.Lett.* , 62(16) , 1898 .
- 102.-] A. Caticha (1994), *Phys. Rev. B* , 47 (1) , 76
- 103.-] Laundolt - Börstein (1982), *Numerical Data in Semiconductors* , ed. O. Madelung (Springer, New York) , V17 .
- 104.-] C.A.Hogart (1965) , “*Materials Used in Semiconductor Devices* “ ed. C.A. Hogart ( J. Wiley , London)
- 105.-] E.Z. Velasquez (1995), *Tese de Doutoramento-IFUSP*.
- 106.-] A.R.Rodrigues, C.Cusatis , I.Mazzaro (1987) , “*Rev. de Fis. Aplicada e Instrumentação*“ ed. Sociedade Brasileira de Física, 2(4) , 395 .
- 107.-] K. Kohra, H. Haskizume, J. Yoshimura (1970), *Jap. J. Appl. Phys.*, 9 , 1029 .

- 108.-] C.A.Carvalho (1985), *Tese de Mestrado*- IFUSP.
- 109.-] W.W. Furtado (1991), *Tese de Doutoramento*- IFUSP.
- 110.-] J.H.Underwood, T.W. Barbee Jr. (1981), *AIP Conference Proceedings*, 75 , 170 .
- 111.-] Y. Kitano, K.Okada (1992), *The Rigaku Journal* , 9(2) , 26 .
- 112.-] K. Nakashima (1992), *J. Appl. Phys.*, 71(3) , 1189 .
- 113.-] M.A.G.Halliwell, M.H.Lyons, M.J.Hill (1984), *J. Crystal Growth* , 68 , 523 .
- 114.-] W.J. Bartels, W. Nijman (1978), *J. Crystal Growth* , 44 , 518 .
- 115.-] J. Matsui, K. Onabe, T. Kamejima (1979), *J. Electrochem.Soc.: Solid State Science and Technology*, 126(4) , 664 .
- 116.-] H.S. Kim , Y. Kim (1988), *J. Crystal Growth* , 92 , 507 .
- 117.-] D. Waasmaier, A.Kirfel (1995), *Acta Cryst.* , A51 , 416 .
- 118.-] O. Pacherová (1990), *Phys. Stat. Sol. (a)* , 120 , 339 .
- 119.-] K. Ishida , J. Matsui , T. Kamejima (1975), *Phys. Stat. Sol. (a)* , 31 , 255 .
- 120.-] E.E. Fullerton (1992) , “SUPREX USER'S MANUAL”
- 120a.] H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede (1991) “ Manual for version 1.0 - SUPREX”
- 121.-] P.A. Matos Rodrigues (1993), *Tese de Doutoramento* - UNICAMP.
- 122.-] H.P.Klug e L.E. Alexander (1974), “X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials” Ed. Wiley 98 Sons, N.Y.
- 123.-] T.W. Barbee Jr. (1981), *A.I.P. Conf. Proc.* #75 , 131

# APÊNDICES

## A1.- LISTAGEM DO CÁLCULO CINEMÁTICO

```
set function style lines
set dummy teta
set samp 5000

A1Li = 13.1610
B1Li = 2.7960
A2Li = 2.0548
B2Li = 10.1277
A3Li = 3.0629
B3Li = 9.4268
A4Li = 2.7486
B4Li = 67.0928
A5Li = 5.5052
B5Li = 0.8497
CLi = 0.0566

A1Ge = 16.540614
B1Ge = 2.866618
A2Ge = 1.567900
B2Ge = 0.012198
A3Ge = 3.727829
B3Ge = 13.432163
A4Ge = 3.345098
B4Ge = 58.866046
A5Ge = 6.785079
B5Ge = 0.210974
CGe = 0.018726

FGe(q) = 2*(1+exp({0,2}*pi*dGe*q))*(1+exp({0,4}*pi*dGe*q))*
          fGe(q*q/4)
fGe(s2) = A1Ge*exp(-B1Ge*s2)+A2Ge*exp(-B2Ge*s2)+A3Ge*exp(-B3Ge*s2)+
           A4Ge*exp(-B4Ge*s2)+A5Ge*exp(-B5Ge*s2)+CGe
FLi(q) = 2*(1+exp({0,2}*pi*dLi*q))*(1+exp({0,4}*pi*dLi*q))*
          fLi(q*q/4)
fLi(s2) = A1Li*exp(-B1Li*s2)+A2Li*exp(-B2Li*s2)+A3Li*exp(-B3Li*s2)+
           A4Li*exp(-B4Li*s2)+A5Li*exp(-B5Li*s2)+CLi

# Amostra 119

dLi = 1.397
dGe = 1.414
#D = 178.25
nLi = 42.0
nGe = 85.0
N = 20
P = 1
lambda = 1.54056
```

```

D = (nLi*dLi + nGe*dGe)
#G(D,R,P) = D - R*P
G = nbuf*dLi
fLi = FLi(1/dLi)
fge = FGe(1/dGe)

intensidade(teta, ref) = abs(amp1(q(teta), ref))**2
env(teta, ref) = abs(amp(q(teta), ref, FLi(ref/dLi),
                           FGe(ref/dGe)))**2
env2(teta) = abs(amp(q(teta), 0, FLi(0), FGe(0)) + amp(q(teta), 1,
                           FLi(1/dLi), FGe(1/dGe)))**2

env3(teta) = abs(amp(q(teta), 0, FLi(0), FGe(0)) + amp(q(teta), 1,
                           FLi(1/dLi), FGe(1/dGe)) + amp(q(teta), 2, FLi(2/dLi),
                           FGe(2/dGe)))**2

amp1(q,ref) = periodo(N, D, q) * amp(q, ref, FLi(ref/dLi),
                                         FGe(ref/dGe))

amp(q, ref, FLi, FGe) = camada(nbuf, dLi, ref, FLi, q) +
                         Per(q, ref, FLi, FGe)

camada(n, d, h, F, q) = F*n* exp({0,1}*pi*n*d*(q-h/d)) *
                         sink(n*d*(q-h/d))

Per(q, ref, FLi, FGe) = exp({0,1}*pi*(2*G+(P-1)*R)*q) *
                         periodo(N, D, q) *Bicamada(q, ref, FLi, FGe)

Bicamada(q, ref, FLi, FGe) = camada(nLi, dLi, ref, FLi, q) +
                               exp({0,2}*pi*nLi*dLi*q)*camada(nGe, dGe, ref, FGe, q)

periodo(N, D, q) = sin(N*pi*D*q) / sin(pi*D*q)
sink(x)= sin(pi*x)/(pi*x)
q(teta)=2*sin(pi*teta/180)/lambda

set xrange [28:38]

camper(n, d, F, q) = F * exp({0,1}*pi*(n-1)*d*q) * periodo(n, d, q)
ampper(q) = envelope(q, FLi(q), FGe(q))

envelope(q, FLi, FGe) = camper(nbuf, dLi, FLi, q) \
                        + exp({0,2}*pi*nbuf*dLi*q) *
                        camper(P, nLi*dLi + nGe*dGe, camper(nLi, dLi, FLi, q) +
                        exp({0,2}*pi*nLi*dLi*q)*camper(nGe, dGe, FGe, q), q)

envper(teta) = abs(ampper(q(teta)))**2

```

```

set function style lines
set dummy teta
set samp 5000

A1Si = 5.275329
B1Si = 2.631338
A2Si = 3.191038
B2Si = 33.730728
A3Si = 1.511514
B3Si = 0.081119
A4Si = 1.356849
B4Si = 86.288640
A5Si = 2.519114
B5Si = 1.170087
CSi = 0.145073

A1Ge = 16.540614
B1Ge = 2.866618
A2Ge = 1.567900
B2Ge = 0.012198
A3Ge = 3.727829
B3Ge = 13.432163
A4Ge = 3.345098
B4Ge = 58.866046
A5Ge = 6.785079
B5Ge = 0.210974
CGe = 0.018726

FGe(q) = 2*(1+exp({0,2}*pi*dGe*q))*(1+exp({0,4}*pi*dGe*q))*fGe(q*q/4)
fGe(s2) = A1Ge*exp(-B1Ge*s2)+A2Ge*exp(-B2Ge*s2)+A3Ge*exp(-B3Ge*s2)+
          A4Ge*exp(-B4Ge*s2)+A5Ge*exp(-B5Ge*s2)+CGe
FSi(q) = 2*(1+exp({0,2}*pi*dSi*q))*(1+exp({0,4}*pi*dSi*q))*fSi(q*q/4)
fSi(s2) = A1Si*exp(-B1Si*s2)+A2Si*exp(-B2Si*s2)+A3Si*exp(-B3Si*s2)+
          A4Si*exp(-B4Si*s2)+A5Si*exp(-B5Si*s2)+CSi

# Amostra jf5

dSi = 1.35772
dSirede = 1.35772
dGe = 1.4420
#D = 570.06
nSi = 7.0
nGe = 5.0
dbuf = 346
N = 10
P = 6
lambda = 1.54056

D = (nSi*dSirede + nGe*dGe)*P +dbuf*dSi
R = nSi*dSirede + nGe*dGe
#G(D,R,P) = D - R*P
G =dbuf*dSi
fsi = FSi(1/dSi)
fge = FGe(1/dGe)

```

```

intensidade(teta, ref) = abs(amp1(q(teta), ref))**2
env(teta, ref) = abs(amp(q(teta), ref, FSi(ref/dSi), FGe(ref/dGe)))**2
env2(teta) = abs(amp(q(teta), 0, FSi(0), FGe(0)) + amp(q(teta), 1,
FSi(1/dSi), FGe(1/dGe)))**2

env3(teta) = abs(amp(q(teta), 0, FSi(0), FGe(0)) + amp(q(teta), 1,
FSi(1/dSi), FGe(1/dGe)) + amp(q(teta), 2, FSi(2/dSi),
FGe(2/dGe)))**2

amp1(q, ref) = periodo(N, D, q) * amp(q, ref, FSi(ref/dSi),
FGe(ref/dGe))

amp(q, ref, FSi, FGe) = camada(nbuf, dSi, ref, FSi, q) +
Per(q,ref,FSi, FGe)

camada(n, d, h, F, q) = F*n* exp({0,1}*pi*n*d*(q-h/d)) *
sink(n*d*(q-h/d))

Per(q, ref, FSi, FGe) = exp({0,1}*pi*(2*G+(P-1)*R)*q) *
periodo(P, R, q) *Bicamada(q, ref, FSi, FGe)

Bicamada(q, ref, FSi, FGe) = camada(nSi, dSirede, ref, FSi, q) +
exp({0,2}*pi*nSi*dSirede*q)*camada(nGe, dGe, ref, FGe, q)

periodo(N, D, q) = sin(N*pi*D*q) / sin(pi*D*q)
sink(x)= sin(pi*x)/(pi*x)
q(teta)=2*sin(pi*teta/180)/lambda

set xrange [28:38]

camper(n, d, F, q) = F * exp({0,1}*pi*(n-1)*d*q) * periodo(n, d, q)

ampper(q) = envelope(q, FSi(q), FGe(q))

envelope(q, FSi, FGe) = camper(nbuf, dSi, FSi, q) \
+ exp({0,2}*pi*nbuf*dSi*q) * camper(P, nSi*dSirede + nGe*dGe,
camper(nSi, dSirede, FSi, q) + exp({0,2}*pi*nSi*dSirede*q)*
camper(nGe, dGe, FGe, q), q)

envper(teta) = abs(ampper(q(teta)))**2

```

## A2.- LISTAGEM DO CÁLCULO DINÂMICO

### A21.- FONTE

```
/* Calcula o perfil de difracao de uma multcamada pela teoria dinamica
Uso: din [-p] <arquivo de dados>
A opcao -p calcula a polarizacao paralela.
O formato do arquivo de dados é:
lambda, angulo entre plano de difracao e superfície, teta inicial,
no. de trechos
p/ cada trecho: no. de pontos, passo angular
no. de camadas
p/ cada camada:
    fator de estrutura (partes real e imaginaria, incluindo
        correcoes de dispersao)
        para a reflexao h,
        p/ a reflexao -h,
        p/ a reflexao zero
    distancia interplanar, espessura da camada, volume da cela unitaria
Unidades: todos os comprimentos em Angstrom, e volume da cela
          unitária em Angstrom^3
Angulo entre plano de difracao e superficie e teta inicial em graus,
          passo angular em segundos
O nome do arquivo de saida tem que estar sozinho numa linha
*/
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <stdlib.h>
#include <ctype.h>
#define PI 3.14159265358979323846

struct complex {double real; double imag;};
void uso(char **argv)
{
    fprintf(stderr, "Uso: %s [-p] <arquivo de dados>\n",
            argv[0]);exit(1);
}

main(int argc, char **argv)
{
    FILE *dados;
```

```

double lambda, beta /* Angulo plano-superficie */,
teta_in /* Angulo inicial */,
*delteta /* passo angular */,
*t /* espessura da camada */,
*d /* distancia interplanar */,
*V /* volume da cela unitaria */,
teta, senoteta, cos2teta, q, alfa, T, gamma_0, mod_b, temp,
cosAR, tanhAI, senAR; /* pro calculo da cotangente complexa */

#define re 2.817938e-5 /* raio classico do eletron em Angstrom */
#define DW 0.461      /* Debye-Waller p/ Si */

int Ntrechos, i, j, k, *Npts /* numero de pontos em cada trecho */,
Ncamadas, pol_paralela = 0;

struct complex *chi_h, *chi_hm, *chi_0 /* polarizibilidade */,
u, R, R1, R2, X;

struct complex csqrt(struct complex z);

if (argc == 1)
    uso(argv);

for (i = 1; i < argc - 1 && argv[i][0] == '-'; i++)
    /* parse the options */
    while (++argv[i]) /* o ++ se livra do '-' */
        switch (argv[i][0]) {
            case 'p': pol_paralela = 1; break;
            default: uso(argv);
        }
}

if ( (dados = fopen(argv[argc - 1], "r")) == NULL ) {
    fprintf(stderr,"%s: arquivo %s nDo encontrado\n",
            argv[0], argv[argc - 1]);
    return 1;
}

fscanf(dados, "%lf %lf %d %lf ", &lambda, &beta, &Ntrechos,
&teta_in);
Npts = (int *)malloc(Ntrechos*sizeof(int));
delteta = (double *)malloc(Ntrechos*sizeof(double));
for (i = 0; i < Ntrechos; i++)
    fscanf(dados, "%d %lf", &Npts[i], &delteta[i]);

fscanf(dados, "%d", &Ncamadas);
chi_0 = (struct complex *)malloc(Ncamadas*sizeof(struct complex));
chi_h = (struct complex *)malloc(Ncamadas*sizeof(struct complex));
chi_hm = (struct complex *)malloc(Ncamadas*sizeof(struct complex));
d = (double *)malloc(Ncamadas*sizeof *d);
V = (double *)malloc(Ncamadas*sizeof *V);
t = (double *)malloc(Ncamadas*sizeof *t);

```

```

for (k = 0; k < Ncamadas; k++) {
    fscanf(dados, "%lf %lf %lf %lf %lf %lf %lf %lf",
           &chi_h[k].real, &chi_h[k].imag, &chi_hm[k].real,
           &chi_hm[k].imag, &chi_0[k].real, &chi_0[k].imag, &d[k],
           &t[k], &V[k]);
    chi_h[k].real *= -re*lambda*lambda/(PI*V[k]);
    chi_h[k].imag *= -re*lambda*lambda/(PI*V[k]);
    chi_hm[k].real *= -re*lambda*lambda/(PI*V[k]);
    chi_hm[k].imag *= -re*lambda*lambda/(PI*V[k]);
    chi_0[k].real *= -re*lambda*lambda/(PI*V[k]);
    chi_0[k].imag *= -re*lambda*lambda/(PI*V[k]);
}

fclose(dados);

teta_in = teta_in*3600 - delteta[0];
for (i = 0; i < Ntrechos; i++) {
    for (j = 1; j <= Npts[i]; j++) {

        teta = teta_in + j*delteta[i];
        senoteta = sin(teta/3600*PI/180);
        if (pol_paralela)
            cos2teta = cos(2*teta/3600*PI/180);
        X.real = X.imag = 0;

        for (k = 0; k < Ncamadas; k++) {
            q = senoteta/lambda; q *= q;
            alfa = -2*lambda/d[k] * (senoteta - lambda/(2*d[k]));
            gamma_0 = sin((teta/3600 - beta)*PI/180);
            if (gamma_0 < 0) /* previne Angulos impossiveis */
                continue;
            mod_b = gamma_0/fabs(sin((teta/3600 - beta)*PI/180));
            T = PI*t[k]/(lambda*gamma_0);

            /* calculo de R */
            u.real = ( (1 + mod_b)*chi_0[k].real - mod_b*alfa)/2;
            u.imag = (1 + mod_b)*chi_0[k].imag/2;
            R1.real = chi_h[k].real*chi_hm[k].real
                      - chi_h[k].imag*chi_hm[k].imag;
            R1.imag = chi_h[k].real*chi_hm[k].imag
                      + chi_h[k].imag*chi_hm[k].real;
            temp = sqrt(mod_b);
            if (pol_paralela)
                temp *= cos2teta;
            R1 = csqrt(R1);
            R1.real *= temp;
            R1.imag *= temp; /* R1 = sqrt(b*chi_h*chi_hm) */
            R.real = u.real + R1.real;
            R.imag = u.imag + R1.imag;
            R = csqrt(R);
            R1.real = u.real - R1.real;
            R1.imag = u.imag - R1.imag;
            R1 = csqrt(R1);
            temp = R.real;
            R.real = R1.real*R.real - R1.imag*R.imag;
            R.imag = R1.real*R.imag + R1.imag*temp;
        }
    }
}

```

```

/* calculo da cotangente */
if (R.imag >= 0)
    fprintf(stderr, "ERRO!! Im(R) NAO NEGATIVO!!\n"
            "%d\t%d\t%d\t%e\t%e\t%e\n", i, j, k,
            chi_h[k].real, chi_h[k].imag, u.real, u.imag);
if (R.imag*T <= -30) { /* R.imag e sempre negativo! */
    R1.real = 0, R1.imag = 1;
    /* fprintf(stderr, "grosso:\t%f\t%e\t%e\n",
               teta, R.imag*T, u.imag - R.imag); */
} else {
    /* fprintf(stderr, "fino:\t%f\t%e\t%e\n",
               teta, R.imag*T, u.imag - R.imag); */
    cosAR = cos(T*R.real);
    senAR = sin(T*R.real);
    tanhAI = tanh(T*R.imag);
    R1.real = cosAR; /* R1 e o numerador */
    R1.imag = -senAR*tanhAI; /* da cotangente */
    R2.real = senAR; /* R2 e o */
    R2.imag = cosAR*tanhAI; /* denominador */
    temp = R1.real;
    q = R2.real*R2.real + R2.imag*R2.imag;
    /* R1 e a cotangente */
    R1.real = (R1.real*R2.real + R1.imag*R2.imag)/q;
    R1.imag = (R1.imag*R2.real - temp*R2.imag)/q;
}

/* R = i*R*cot(AR) */
R.real = -(R.real*R1.imag + R.imag*R1.real);
R.imag = temp*R1.real - R.imag*R1.imag;

/* calculo de X */
temp = u.real + R.real;
R1.imag = u.imag + R.imag;
R1.real = X.real*temp - X.imag*R1.imag;
R1.imag = X.real*R1.imag + X.imag*temp;
    /* R1 = X*(u+R) */
if (pol_paralela) {
    /* numerador de X */
    R1.real = mod_b*chi_h[k].real*cos2teta-R1.real;
    R1.imag = mod_b*chi_h[k].imag*cos2teta-R1.imag;
        /* denominador de X */
    R2.real = chi_hm[k].real*cos2teta*X.real-
                chi_hm[k].imag*cos2teta*X.imag;
    R2.imag = chi_hm[k].imag*cos2teta*X.real+
                chi_hm[k].real*cos2teta*X.imag;
    R2.real = R2.real + u.real - R.real;
    R2.imag = R2.imag + u.imag - R.imag;
}

```

```

    } else {
        /* numerador de X */
        R1.real = mod_b*chi_h[k].real-R1.real;
        R1.imag = mod_b*chi_h[k].imag-R1.imag;
        /* denominador de X */
        R2.real = chi_hm[k].real*X.real-chi_hm[k].imag*X.imag;
        R2.imag = chi_hm[k].imag*X.real+chi_hm[k].real*X.imag;
        R2.real = R2.real + u.real - R.real;
        R2.imag = R2.imag + u.imag - R.imag;
    }
    q = R2.real*R2.real + R2.imag*R2.imag;
    X.real = (R1.real*R2.real + R1.imag*R2.imag)/q;
    X.imag = (R1.imag*R2.real - R1.real*R2.imag)/q;
}
printf("%f\t%e\n", teta, (X.real*X.real+X.imag*X.imag)/mod_b);
}
teta_in = teta;
}
}

```

## A2.2.- Arquivo de Dados

1.54 0 3 0.000001  
12438 10 300 .1 1241 10 JF5  
131  
  
-58.24 -2.52 -58.24 -2.52 113.92 2.68 1.35772 3000000 160.19148  
  
-58.24 -2.52 -58.24 -2.52 113.92 2.68 1.35772 468.04536 160.19148  
-58.24 -2.52 -58.24 -2.52 113.92 2.68 1.35772 9.50404 160.19148  
-141.3 -6.8 -141.3 -6.8 266.5 7.35 1.4420 7.4984 181.09094  
-58.24 -2.52 -58.24 -2.52 113.92 2.68 1.35772 9.50404 160.19148  
-141.3 -6.8 -141.3 -6.8 266.5 7.35 1.4420 7.4984 181.09094  
-58.24 -2.52 -58.24 -2.52 113.92 2.68 1.35772 9.50404 160.19148  
-141.3 -6.8 -141.3 -6.8 266.5 7.35 1.4420 7.4984 181.09094  
-58.24 -2.52 -58.24 -2.52 113.92 2.68 1.35772 9.50404 160.19148  
-141.3 -6.8 -141.3 -6.8 266.5 7.35 1.4420 7.4984 181.09094  
-58.24 -2.52 -58.24 -2.52 113.92 2.68 1.35772 9.50404 160.19148  
-141.3 -6.8 -141.3 -6.8 266.5 7.35 1.4420 7.4984 181.09094  
-58.24 -2.52 -58.24 -2.52 113.92 2.68 1.35772 9.50404 160.19148  
-141.3 -6.8 -141.3 -6.8 266.5 7.35 1.4420 7.4984 181.09094

## A3.- EXEMPLO DO SUPREX

### A3.1.- Saída para a amostra 119

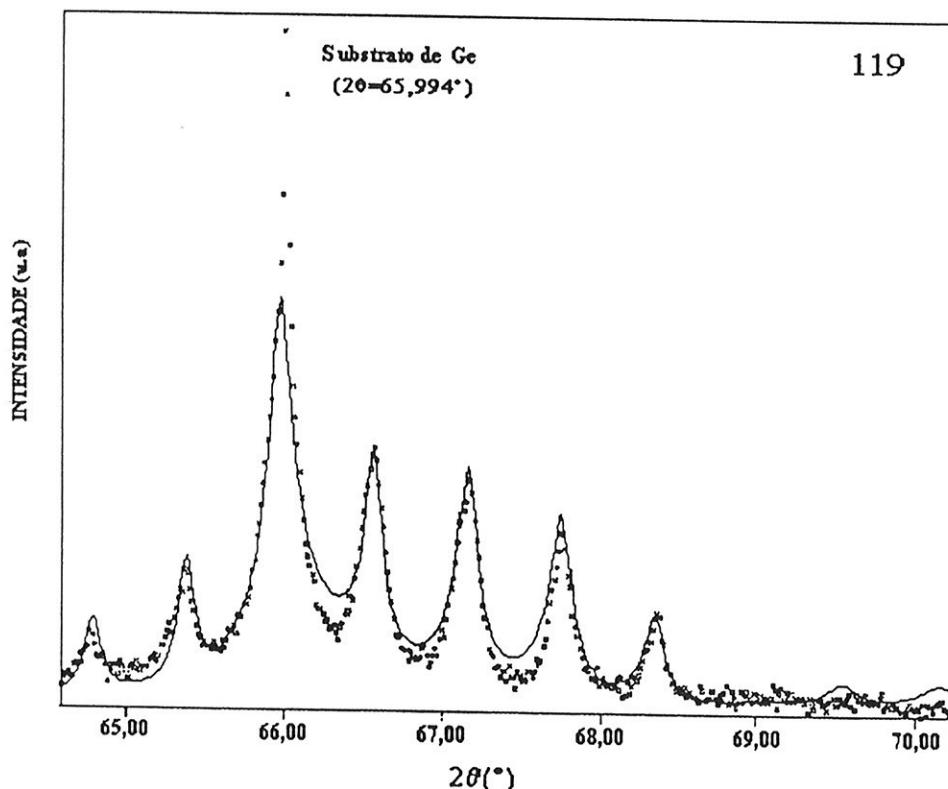


Figura IV.2.- *Rocking-curve* da amostra 119. a) ..... Curva experimental com DDC.  
b). — Curva teórica simulada pela Teoria Cinemática, com refinamento.

```

GENERAL PARAMETERS :
file name : 19A34G4.CHI          x-axis 2theta, (#steps=406)      comments : Ge/SiGe           date (d-m-y): 03-08-1994;13:07
                                         64.590 - 70.230; xint=0.0139    sample : 119                  total number of graphs : 4

GRAPH 1, IMPORTED SPECTRUM :
x-axis original spectrum :          maximum : 70.230                 lines to skip : 0
minimum : 64.590                   steps (incl outer) : 406        columns (1-2) : 2
                                    stepsize : 0.0139            from file : S19ATCHN.PLO

GRAPH 2, KINEMATICAL FIT
Lorentz peaks :          V d (A) : 1.4035/0.000100   V d (A) : 1.4119/0.000100   V sig d int(A): 0.2700/0.0001
F1height : 0.0000          F sig d (A): 0.0000       F sig d (A): 0.0000         F # bilay: 20
F average: 0.0000          V n : 41.3348/0.010000   V n : 84.5165/0.000100   F lambda (A): 1.54056
F width : 0.0000          F sig n : 3.0000       F sig n : 3.0000         V normal : 0.1000/0.001000
F power : 0.0000          V deld1 (A): 0.8617/0.00010  V deld1 (A): 0.5121/0.00010  V backgr : 1.0000/0.001000
F2height : 0.0000          F decay1: 0.5000       F decay1: 0.5000         F modlen(A):178.0413
F average: 0.0000          V deld2 (A): 0.2789/0.00010  V deld2 (A): 0.1273/0.00010 iteration 0 (max = 2);
F width : 0.0000          F decay2: 0.5000       F decay2: 0.5000         chi2=45415688.000 (power 1.00)
F power : 0.0000          F cryst/amor (1-2) : 1     F cryst/amor (1-2) : 1   calc time = 63.16 sec
F A atom f: 17             F thickn(A): 58.8619      F thickn(A): 119.1794
F dens(10'''/cm³): 4.50    F B atom f: 19          Parameters multilayer :
                           F dens(10'''/cm³): 4.45      V d int (A) : 0.0000/0.000100

```

## A3.2.- Exemplo do manual do usuário

### Example Refinement

Shown in Figs. 15 and 16 and Table I are the results of the refinement of a  $[Mo(20\text{\AA})/Ni(22\text{\AA})]_{130}$  superlattice in which different subsets of the parameters were used in the refinement. Fig. 15a-f show a progression of refinements in which a different set of the parameters are used. The parameters determining each spectra are given in Table I. Shown in Fig. 15a is the measured spectrum compared with the calculation of a perfect superlattice with bulk lattice spacings. There are two major discrepancies: (i)the line widths are considerably broader than the instrumental resolution and (ii) the  $\bar{d}$  peak position of the measured sample is at a lower angle than calculated spectra. The first results from the disorder in the superlattice and the second indicates that some lattice spacing within the unit cell is expanded over the expected bulk value.

Fig.15b shows the refinement where only the continuous interface fluctuation width and lattice spacings are allowed to fit the spectra. The interface fluctuations increases to fit the width of the  $\bar{d}$  peak, and the shift of the  $\bar{d}$  peak is compensated by an expansion of the Ni lattice spacing. There is a slight decrease in the Mo lattice spacing. The quality of the fit has improved dramatically over the starting parameters in Fig 15a, although there are still significant discrepancies. In particular, the  $m= -4$  satellite peak at  $34.7^\circ$  is much too intense and the  $m=+2$  peak at  $47^\circ$  is too weak in the refined spectra compared to the measured spectra.

Fig. 15c shows the refinement in which the continuous and discrete disorder parameters are fit, the average layer thickness and the lattice spacing of each layer assuming no strain profile. Many of the discrepancies in Fig. 15b have been significantly reduced. The discrete disorder has broadened and reduced the intensity of some of the higher order peaks, and the continuous roughness has been reduced. The  $m= -2, -1, 0$ , and  $+1$  peaks are very well fit in both relative intensity and line shape. There are still some discrepancies in the higher order peaks.

Fig. 15d and e show the refinements where the lattice spacing were set at bulk values ( $d_{Ni} = 2.0346\text{\AA}$ ,  $d_{Mo} = 2.225\text{\AA}$ ) and the strain profile parameters were allowed to

vary. Fit 15d assumes a symmetric profile  $\Delta d_1 = \Delta d_2$ , and Fit 15e allows the strain at each interface to vary independently.

Both 15d and e refinements find that on average, the Ni is expanded over the bulk value and the Mo is slightly contracted in agreement with the previous fits. The most striking difference between the two refinements is that Fit 15e finds that there is a significant asymmetry in the strain profile of the Ni layer. The  $\Delta d_{Ni1}$  spacing is expanded, which represents the growth of Ni on the Mo layer. The use of an asymmetric strain profile improves the fit of the  $m=+2$  and  $+3$  satellite peaks indicated by the arrows in Fig 15d and e. This region of the spectra is expanded and shown in Fig. 16. When a symmetric strain profile is used for the Ni layer (Figs. 15d and 16a), the intensity of these peaks differ by greater than a factor of two, and the peak shapes differ significantly from the measured spectra. When asymmetric strain is introduced into the Ni layer (Figs 15e and 16b), the intensity of the these two peaks increased, and the line shape changed in much better agreement with the measured spectra. The rest of the spectrum is only weakly affected by the asymmetry in the Ni layer.

The final refinement in 15f allows all of the parameters free. There are no significant changes in the results over 15e. Once again, the average Ni lattice spacing is expanded and the Mo layer slightly contracted relative to the bulk spacings. The lattice spacings of both layers expand slightly and the strain distances contracts slightly. There is a significant uncertainty introduced into the refinement procedure when all three lattice spacing parameters are fit simultaneously. For instance,  $d_{Mo}$  increases while  $\Delta d_{Mo1}$  and  $\Delta d_{Mo2}$  decreases in order to compensate the change without significantly changing the refined spectra. For this reason, the lattice spacing of the layer is often fixed at the values determined for a thick film of each material deposited under the same conditions, and the interface strain parameters are fit. The Mo and Ni lattice spacing determined from a large  $\Lambda$  superlattice deposited in the same run gives  $d_{Mo} = 2.213\text{\AA}$  and  $d_{Ni} = 2.0313\text{\AA}$ . Even at large  $\Lambda$ , the Mo is slightly contracted with respect to the bulk value in agreement with the refinement.

The general conclusions determined from the refinement are: (i) The continuous disorder is  $c = 0.15\text{\AA}$ , close to the difference in lattice spacing  $0.18\text{\AA}$ , and is consistent with fluctuations resulting from an incoherent interface, (ii) the discrete disorder is limited to steps of one monolayer, (iii) the Ni layer is asymmetrically strained, and on average, expanded relative to the bulk value, and (iv) the Mo is, on average, slightly contracted relative to bulk and may be symmetrically strained. The results are consistent with refinements of superlattices made under the same condition with different  $\Lambda$ . The results for the average lattice spacing are shown in

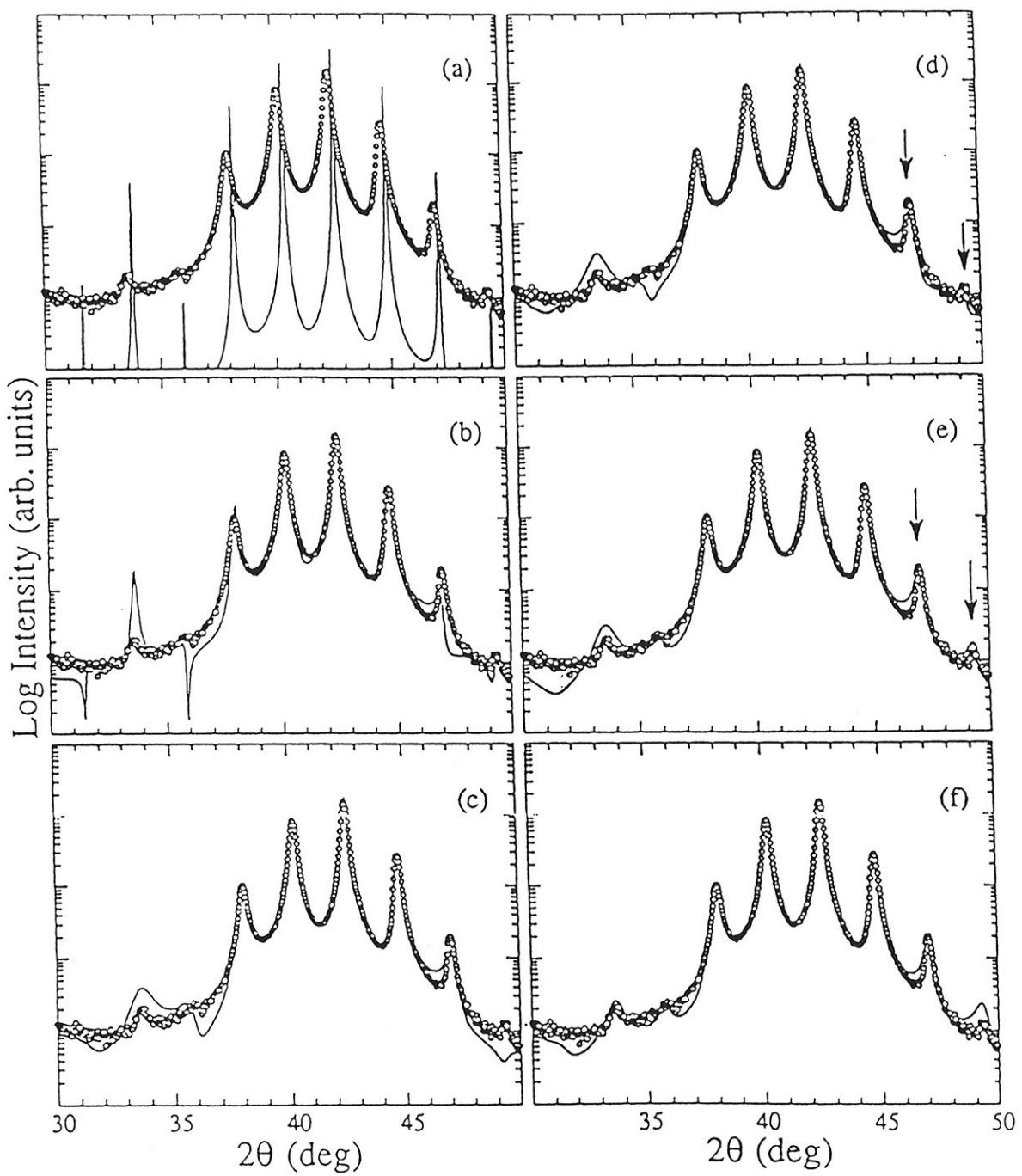


Figure 15: Refinement of a  $[\text{Mo}(22\text{\AA})/\text{Ni}(20\text{\AA})]_{130}$  superlattice using different subsets of the possible refinement parameters. (a) Calculated spectra of a perfect Mo/Ni superlattice. The peaks labeled by arrows in (d) and (e) are expanded in Fig. 16. See Table I for refinement results.

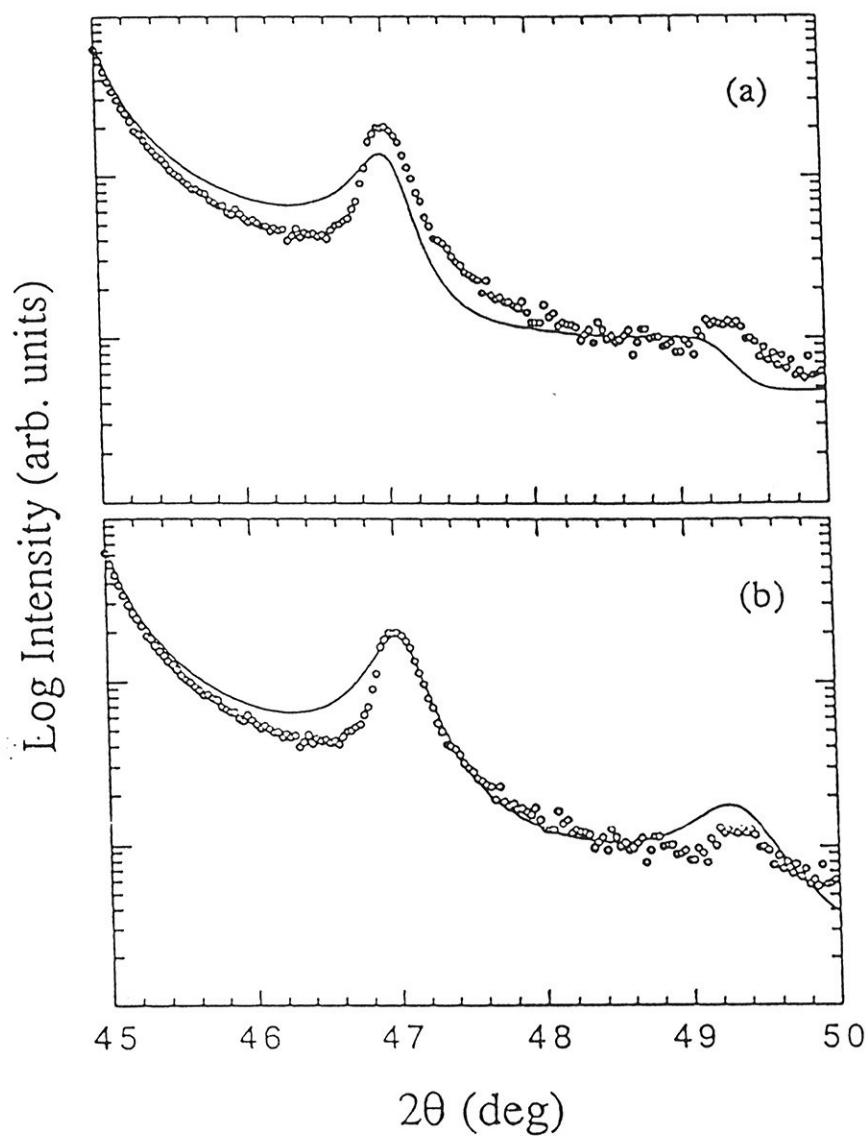


Figure 16: Expanded region of the  $m=+2$  and  $+3$  superlattice peaks from (a) Fig 15d assuming a symmetric Ni strain profile and (b) Fig. 15e assuming an asymmetric strain profile. See Table I for refinement results.

Table I: Refinement results for  $[Mo(20\text{\AA})/Ni(22\text{\AA})]_{130}$  superlattice shown in Fig. 15. Parameters that were fit in the refinement procedure are given in bold. The average lattice spacing given in the bottom two lines are the layer thicknesses divided by the average number of atomic planes.  $\alpha = 0.5$  and  $d_{Ni} = d_{Mo} = 0$ . in all calculations. The average lattice spacing is defined as  $\bar{d}_{Ni} = \bar{t}_{Ni}/(\bar{N}_{Ni}-1)$  where  $\bar{t}_{Ni}$  is the average layer thickness.  $s_{Ni}$  is the discrete fluctuations in layer thicknesses.

Parameter	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
$\bar{N}_{Ni}$	11.	11.	<b>10.2</b>	<b>10.6</b>	10.5	10.6
$s_{Ni} (\text{\AA})$	0.	0.	<b>2.0</b>	<b>1.9</b>	1.9	1.8
$\bar{N}_{Mo}$	9.	9.	<b>9.5</b>	<b>9.0</b>	9.1	9.1
$s_{Mo} (\text{\AA})$	0.	0.	<b>1.7</b>	<b>1.4</b>	1.5	1.4
c	0.03	0.20	<b>0.16</b>	<b>0.17</b>	0.16	0.15
a	ave	ave	ave	ave	ave	2.170
$d_{Ni} (\text{\AA})$	2.0346	<b>2.056</b>	<b>2.044</b>	2.0346	2.0346	<b>2.041</b>
$\Delta d_{Ni1} (\text{\AA})$	0.	0.	0.	<b>0.04</b>	<b>0.10</b>	0.10
$\Delta d_{Ni2} (\text{\AA})$	0.	0.	0.	= $\Delta d_{Ni1}$	-0.03	-0.06
$d_{Mo} (\text{\AA})$	2.225	<b>2.218</b>	<b>2.220</b>	2.225	2.225	<b>2.241</b>
$\Delta d_{Mo1} (\text{\AA})$	0.	0.	0.	-0.01	<b>0.01</b>	-0.04
$\Delta d_{Mo2} (\text{\AA})$	0.	0.	0.	= $\Delta d_{Mo1}$	-0.04	-0.06
$\bar{d}_{Ni} (\text{\AA})$	2.0346	2.056	2.044	2.052	2.051	2.048
$\bar{d}_{Mo} (\text{\AA})$	2.225	2.218	2.220	2.218	2.219	2.215

Table II. As the layer thickness decreases, the Ni spacing increases. For the lower  $\Lambda$ , the spectra are always best fit by an asymmetric strain in the Ni layer.

Table II: Average lattice spacing of Mo and Ni spacing in Mo/Ni superlattices with the same Mo:Ni thickness ratios for different  $\Lambda$  sputtered under identical conditions. The average lattice spacing is defined as  $\bar{d}_{Ni} = \bar{t}_{Ni}/(\bar{N}_{Ni}-1)$  where  $\bar{t}_{Ni}$  is the average layer thickness.

	Bulk	$\Lambda=250\text{\AA}$	$\Lambda=85\text{\AA}$	$\Lambda=42\text{\AA}$	$\Lambda=32\text{\AA}$	$\Lambda=20\text{\AA}$
$\bar{d}_{Ni}$ ( $\text{\AA}$ )	2.0346	2.031	2.035	2.048	2.054	2.088
$\bar{d}_{Mo}$ ( $\text{\AA}$ )	2.225	2.213	2.218	2.215	2.215	2.210