

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

SBI-IFUSP



**Difração Bragg-Superfície no estudo de sistemas epitaxiais
baseados em pontos quânticos de InAs/GaAs**

Raul de Oliveira Freitas

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luiz Morelhão

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de
Física para a obtenção do título de Doutor em
Ciências

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sérgio Luiz Morelhão (IFUSP)
Prof. Dr. Irineu Mazzaro (UFPR)
Prof. Dr. Eduardo Abramof (INPE)
Prof. Dr. Giancarlo Espósito de Souza Brito (IFUSP)
Prof. Dr. Manfredo Harri Tabacniks (IFUSP)

Prof.^a Carmen Pimentel Cintra do Prado
Presidente da Comissão de Pós-Graduação
do Instituto de Física - USP

São Paulo
2011

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

Freitas, Raul de Oliveira

Difração Bragg-Superfície no estudo de sistemas epitaxiais baseados em pontos quânticos de InAs/GaAs. São Paulo 2011.

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

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luiz Morelhão

Área de concentração: Física

Unitermos: 1. Pontos quânticos; 2. Nanomateriais; 3. Dispositivos optoeletrônicos; 4. Difração múltipla de raios X; 5. Difração Bragg-Superfície.

USP/IF/SBI-020/2011

A todos que me apoiaram na busca de meus sonhos, dentre eles e especialmente, aos meus avós, aos meus pais e à minha esposa. Também dedico este trabalho ao meu sobrinho Arthur, cuja existência mudou meu modo de ver as coisas.

Agradecimentos

Agradeço à minha esposa Sandra pelo apoio incondicional e por sempre acreditar em meus ideais, mesmo quando só eu parecia acreditar neles. Agradecimento similar é direcionado aos meus pais, à minha irmã e ao meu cunhado, os quais nunca deixaram de me apoiar nesta jornada tortuosa da Física.

Agradeço especialmente ao professor Sérgio Morelhão pela referência na minha formação, pelas frutíferas discussões científicas, pela grande disponibilidade, pelo profissionalismo e pela seriedade durante este trabalho. Além disso, sou grato à grande amizade construída em nosso convívio. Sugestões de tema de pesquisa, retificações e ratificações durante o trabalho são meros detalhes perto do total envolvimento dispensado ao longo destes 5 anos.

I would like to thank professor Stefan Kycia for the amazing reception in Canada during the one-year scholarship, for the support and discussion during the experiments, for the wise advices on my future research, for the reference as a researcher as well as a human being.

Ao professor Alain Quivy pelas ricas discussões, pelo fornecimento de 100% das amostras utilizadas nesta pesquisa e pela grande receptibilidade de idéias durante esta colaboração. Agradeço igualmente aos pesquisadores Tomás Lamas e Álvaro Diego pelo crescimento das amostras e pela descrição dos experimentos de crescimento via MBE e de fotoluminescência em dispositivos com pontos quânticos.

Ao amigo Ariel Gomez pela recepção maravilhosa durante o estágio no Canadá. Sou muito grato pelo seu suporte no laboratório, pelas discussões, idéias e amizade. Conhecer você nos fez sentir em casa mesmo em situações de nevasca e -20°C na rua.

Aos amigos Fernando, Tiago, Jean, Carioca, Cabelo, Cris, Fefê, Nenê, Soneca, Emerson, Sandro, Edson, Rose, Thais Karina, Rafaela Fonseca, Carlos Amado, Fernando Massa, Juliano Neves. Cada um de vocês contribuiu essencialmente neste trabalho. A special thank to the great friend Kenneth Doren. Bill Callahan, Great Lake Swimmers, Kings of Convenience, Bombay Bicycle Club, Shout out Louds, The Arcade Fire, Broken Social Scene and so on, for making such great music and for keeping me alive during the writing work.

Ao LNLS por possibilitar a realização da maioria dos experimentos de difração de raios X, ao laboratório de Cristalografia-IFUSP e ao LNMS-IFUSP pelo fornecimento das amostras.

The Physics Department of the University of Guelph for the great reception during the scholarship and for making available all the needs and facilities for the research. I would like to thank Bill Morton, Dave Wright and the whole team from the machine shop for making such amazing parts for the experiments. I also thank David Atkinson for the great support in the Chemistry Lab.

Às agências de fomento CNPq e FAPESP pelo financiamento pleno desta pesquisa.

Epígrafe

Uma coisa que se esclarece deixa de nos interessar. — Que queria dizer o deus que aconselhou: “Conhece a ti mesmo”? Isto significava talvez: “Deixa de interessar-te por ti! torna-te objetivo!” —E Sócrates? —E o “homem científico”? —

Friedrich Nietzsche

Resumo

Nanodispositivos são objetos fabricados pelo homem com estruturas internas as quais têm ao menos uma dimensão física em escala nanométrica. A baixa dimensionalidade implica em níveis de energia quantizados, conferindo notáveis diferenças às propriedades optoeletrônicas desses dispositivos, o que os torna bastante atrativos para a indústria de micro e optoeletrônica. Para tais dispositivos, por exemplo os baseados em poços quânticos, técnicas de difração de raios X de alta resolução são largamente empregadas e tipicamente alcançam acurácia de 10^{-4} na análise de variações no parâmetro de rede $\Delta a/a$. Por outro lado, a caracterização de nanoestruturas com mais de uma nanodimensão, em particular pontos quânticos (QDs), se apresenta mais complexa devido à pequena porção de material responsável pelo espalhamento de raios X. Técnicas de incidência rasante de raios X são viáveis para se obter informação de grandes conjuntos de QDs expostos devido a pouca penetração da onda incidente, porém, pouca informação pode ser acessada quando os QDs estão cobertos. Varreduras Renninger de raios X e mapeamentos angulares θ - φ em torno da condição de difração múltipla Bragg-Superfície em amostras dos sistemas de QDs de InAs/GaAs(001) indicaram importantes alterações estruturais introduzidas pelo processo de cobrimento das ilhas (deposição da sobre-camada de 30nm de GaAs). O método de varredura Renninger demonstrou uma acurácia da ordem de 10^{-5} no estudo do parâmetro de rede do material do entorno das ilhas e os mapas θ - φ sugerem um mecanismo de acomodação de tensão baseado em inclinação da rede da sobre-camada nas proximidades das ilhas.

Abstract

Low-dimensional devices are objects with quantized energy levels due to at least one of their internal structures dimension in a nanometer scale. It confers notable differences onto the optoelectrical properties of such devices, which met important applications in micro- and opto-electronics. For devices with at least one dimension in the nanoscale range, such as quantum wells, high-resolution x-ray diffraction techniques are widely used, and routinely attains an accuracy of 10^{-4} measuring variation of lattice parameters, *i.e.* in $\Delta a/a$. On the other hand, characterization of nanostructures with more than one nano-dimension, in particular quantum dots (QDs), is more complicated due to the very small amount of material responsible for the x-ray scattering. Grazing incidence techniques are useful to access information on statistically large ensembles of exposed QDs due to the very shallow penetration of the incident wave field. But, these techniques have little access to the QDs when they are covered. X-ray Renninger Scanning and θ - φ angular mapping of Bragg-Surface diffraction cases were used for analyzing samples of the InAs/GaAs(001) QD system. They have demonstrated that major structural changes were introduced by the covering process (deposition of a 30nm GaAs capping layer). The Renninger scanning method has shown an accuracy of $\simeq 10^{-5}$ on the lattice parameter study of the surrounding material of the InAs islands and the θ - φ meshes suggested a strain minimization mechanism via tilt of the capping layer lattice near to the InAs islands.

Conteúdo

1	Introdução geral	1
2	Difração de raios X em cristais	6
2.1	Princípios básicos	9
2.2	Absorção de raios X	18
2.2.1	Ressonância atômica	20
2.3	Geometria 3D da difração de raios X	22
3	Experimental	26
3.1	QDs de InAs crescidos sobre GaAs	27
3.2	Arranjo experimental de difração de raios X	37
3.2.1	Linha de difração XRD1-LNLS	38
3.2.2	Difratômetro de 4 círculos do X-ray Lab/UoGuelph - Canadá	38
3.2.3	Linha de difração XRD2-LNLS	40
3.3	Preparação de amostras	41

4	Varreduras Renninger e medidas ultra-precisas de parâmetro de rede	46
4.1	Geometria de Difração Múltipla e Varreduras Renninger	47
4.2	Medidas de Parâmetro em sistemas nanoestruturados baseados em QDs . . .	50
5	A difração Bragg-superfície no estudo de pontos quânticos cobertos	66
6	Conclusões da pesquisa	88
A	Alinhamento de goniômetro de 4 círculos via efeito Borrmann	92
B	Algoritmo Genético	98
B.1	Procedimento de ajuste dos dados	99
B.2	Aplicação em sistemas de camadas epitaxiais	101
B.3	Código fonte de programa Matlab para ajuste de curvas de varredura θ em sistemas de camadas epitaxiais	105
C	Arquivo fonte de programa para ajuste de picos de DM - FITTER	110

Capítulo 1

Introdução geral

Desde meados da década de 70, a pesquisa em dispositivos semicondutores tem direcionado grandes esforços no estudo de estruturas com dimensões reduzidas – as denominadas *estruturas nanométricas* ou simplesmente *nanoestruturas* – em função das novas oportunidades tecnológicas oferecidas por dispositivos com níveis discretos de energia. A discretização ocorre devido às drásticas modificações nas estruturas de bandas dos materiais quando reduzidos à dimensões de poucas dezenas de angstroms. O recurso da quantização permite a restrição do movimento dos portadores em direções específicas do material, resultando em dispositivos com características singulares. Embora tenham recebido amplo reconhecimento em seu surgimento, o novo horizonte de aplicações das nanoestruturas ainda era restrito a previsões teóricas e estudos experimentais eram limitados pela tecnologia insuficiente de fabricação dos dispositivos [1].

Com a chegada de novas técnicas de deposição epitaxial, como epitaxia de feixe molecular e deposição química a vapor, foi possível a realização dos primeiros dispositivos semicondutores baseados em camadas coerentes com espessuras nanométricas. O termo “ca-

camadas coerentes” se refere a camadas crescidas com reduzida densidade de defeitos. Tais nanocamadas marcam a chegada dos primeiros dispositivos baseados em poços quânticos já produzidos, os quais forneceram demonstrações diretas dos efeitos de quantização dimensional e atestaram a aplicação da mecânica quântica na explicação de fenômenos de transporte em nanofilmes [2].

Na área de optoeletrônica, o surgimento dos poços quânticos trouxe uma nova linhagem de dispositivos, possibilitando a criação de lasers de longo comprimento de onda cujo processo de irradiação era baseado em transições entre bandas quantizadas. Tais lasers, atualmente conhecidos como “lasers de cascata”, só foram realizados alguns anos mais tarde [3, 4] e assim passaram a ser fabricados em larga escala até os dias atuais. Estudos ópticos sobre os poços quânticos e Super-redes (SLs - do inglês *Super Lattices*) revelaram importantes resultados na engenharia desses dispositivos e ao final da década de 80 as suas propriedades mais importantes já eram razoavelmente bem compreendidas. Assim, grande parte das pesquisas desta natureza mudou o foco para estruturas ainda mais reduzidas, ou seja, dispositivos com quantização em mais de uma de suas dimensões como fios quânticos e pontos quânticos (QDs - do inglês *Quantum Dots*). A redução das dimensões “infinitas” remanescentes nos fios quânticos para dimensões nanométricas ocasiona na localização tri-dimensional dos portadores. Desta forma os QDs possuem níveis de energia discretos e as propriedades físicas são, em sua maioria, bastante similares aos casos de átomos confinados em caixas. Ainda no contexto de fabricação de lasers, dispositivos baseados em poços quânticos apresentam uma forte susceptibilidade da eficiência de emissão com o aumento da temperatura, o que pode ser um fator limitante em algumas aplicações. Tal dependência térmica é drasticamente minimizada em dispositivos baseados em QDs pois a distância entre os níveis (discretos) de energia nessas estruturas é grande o suficiente de forma a minimizar efetivamente a ocorrência de estados excitados por flutuações térmicas (ruídos na emissão)

em situações normais de operação.

Dentre vários sistemas possíveis, os QDs de InAs crescidos sobre substratos de GaAs têm revelado um novo horizonte de aplicações na manufatura de fontes de luz (laseres) para redes de comunicação por fibra óptica. Isso se deve aos excelentes resultados iniciais de emissão em longos comprimentos de onda (até $1.1 \mu\text{m}$), o que representou um expressivo avanço na área de telecomunicações de médio e longo alcance. Pouco tempo após os primeiros resultados de emissão, dispositivos similares emitindo em $1.3 \mu\text{m}$ [5] constataram um relevante acréscimo na eficiência da emissão como resultado do desenvolvimento de tais estruturas. Recentemente dispositivos baseados em QDs de InAs emitindo em até $1.48 \mu\text{m}$ [6, 7] tornam cada vez mais real a possibilidade de construção de laseres comerciais de QDs emitindo em $1.55 \mu\text{m}$. Tal interesse em obter laseres emitindo nessa faixa pode ser justificado pelo fato dos mínimos de absorção das fibras ópticas construídas em sílica – tipo mais comercial de fibras ópticas – estarem nessa faixa de comprimento de onda [8], o que possibilita transmitir informações com reduzida perda de sinal, disponibilizando a tecnologia para redes mais extensas, ou seja, redes metropolitanas de fibra óptica. Além da típica aplicação dos dispositivos baseados em QDs de InAs como fontes luz para transmissão de informação em fibras ópticas, está em pauta a hipótese promissora que considera tais nanoestruturas, na configuração específica de QDs isolados, fortes candidatas para realização de portas quânticas em dispositivos de comunicação ou computação quântica [9].

Na manufatura de dispositivos optoeletrônicos tais como LEDs, laseres e fotodetectores, onde os QDs são as estruturas emissoras ou receptoras de luz, na grande maioria dos casos é necessário encapsular os QDs. Após o crescimento dos QDs sobre a superfície do substrato, o encapsulamento consiste em cobrir os QDs por uma fina camada, denominada camada de cobrimento ou sobre-camada (em inglês “*capping-layer*”), em geral do mesmo

material do substrato. Usualmente, esse recurso de encapsulamento e crescimento de novos QDs pode ser repetido várias vezes dando origem a uma super-rede de QDs e aumentando o número de estruturas opticamente ativas. Um importante requisito na construção dos dispositivos recai sobre as interfaces dos QDs, as quais devem estar livre de defeitos estruturais para não comprometer a integridade dos QDs, de forma a garantir tanto as propriedades optoeletrônicas específicas como também a durabilidade e eficiência do dispositivo [10, 11]. Desenvolver meios de fabricação de forma a evitar tais defeitos ainda é um dos grandes desafios do segmento. Um dos obstáculos para o aprimoramento dos métodos de fabricação inside no fato das técnicas usuais de caracterização de superfície, como microscopia de força atômica (AFM), microscopia de tunelamento (STM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), não conseguirem analisar o estado de tensão ou deformação dos QDs na configuração final dos dispositivos, estágio no qual os QDs encontram-se encapsulados. Técnicas alternativas empregadas na região de clivagem (como “*cross-sectional*” TEM ou X-TEM) podem fornecer informações sobre os QDs cobertos[12], porém, além de exigir muito tempo na preparação das amostras, a técnica analisa QDs isolados ou apenas um pequeno número deles, o que representa uma amostragem estatística insatisfatória diante das distribuições de QDs que determinam as propriedades de emissão do dispositivo. Outra característica importante desta técnica é o fato de que a realização da clivagem na região dos QDs pode alterar o possível campo de tensão presente na amostra, alterando assim as características originais do processo de crescimento. Por esse motivo, técnicas não destrutivas de análise estrutural as quais também possibilitem penetração, tal como a difração de raios X, são essenciais para caracterização de tais dispositivos.

Devido à reduzida dimensão dos QDs, o uso de fontes intensas de radiação, como radiação síncrotron, tem se mostrado essencial para a investigação dessas nanoestruturas. Adicionalmente, a necessidade de instrumentação de alta resolução, como óptica de raios

X para feixe monocromático de baixa divergência e goniômetros robustos com grande estabilidade e precisão mecânica, restringe ainda mais esse tipo de pesquisa aos laboratórios síncrotron. Esses grandes laboratórios já possibilitaram a realização de importantes investigações nesse tema, em sua maioria focadas no estudo de dispositivos com QDs expostos [13, 14, 15, 16]. Em alguns casos, estações inteiras são dedicadas a esses estudos, como o caso do experimento de análise *in situ* do processo de deposição via MBE com feixes ultra intensos, o qual investigou as várias etapas do processo de deposição, formação e auto-organização dos QDs sobre a superfície do substrato [17].

Em suma, o cenário atual, tanto tecnológico como de fundamentos básicos em ciência dos materiais, justifica a importância de se estudar os mecanismos que regem a fabricação e a atuação de sistemas nanoestruturados semicondutores. O cenário também ilustra a necessidade de avanço dos meios de investigação de tais mecanismos, o que implica em uma grande demanda de novas alternativas em termos de métodos de análise estrutural desses nanosistemas. Nesse contexto, esta pesquisa se concentrou no desenvolvimento de novos métodos de investigação estrutural, explorando conceitos sedimentados na difração de raios X em monocristais e em filmes epitaxiais. Mais especificamente, a pesquisa explorou geometrias de difração particulares nas quais mais de uma reflexão Bragg são simultaneamente excitadas por um feixe monocromático de baixa divergência, as quais oferecem condições extremamente favoráveis para investigar interfaces e camadas superficiais nanométricas [18, 19, 20]. Apesar da restrição desse trabalho ao sistema composto por QDs de InAs/GaAs(001) cobertos por sobre-camadas de GaAs, a pesquisa sugere fortemente a extensão da aplicação da metodologia desenvolvida a outros sistemas nanoestruturados similares.

Capítulo 2

Difração de raios X em cristais

No ano de 1912, após analisar o trabalho publicado naquele mesmo ano por Friedrich, Knipping e Laue, Sir William Lawrence Bragg em seu trabalho intitulado “*The diffraction of short electromagnetic waves by crystal*”, publicado na *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **18** (I), 43 (1912), concluiu que os diagramas de Laue poderiam ser explicados como gerados pela difração da radiação X nos planos atômicos dos cristais [21]. Tal conclusão teve forte impacto científico por implicar no surgimento de uma poderosa ferramenta para determinar estruturas cristalinas e por sua especial simplicidade. Bragg, ainda naquele ano de 1912, utilizou a difração de raios X na resolução das estruturas do NaCl, KCl, KBr e KI, além de outros compostos com estruturas semelhantes. Essas foram, portanto, as primeiras determinações completas de estruturas cristalinas já realizadas. Estruturas metálicas simples como as do Fe e Cu também não haviam sido resolvidas antes do trabalho de Bragg [22].

A derivação direta da Lei de Bragg pode ser obtida primeiro pela análise do espalhamento da radiação eletromagnética por um único plano atômico e posteriormente por um conjunto desses planos periodicamente espaçados. Ondas eletromagnéticas com

frequência na faixa espectral dos raios X (em torno de 10^{18} Hz) são espalhadas pelos átomos aproximadamente como se esses fossem constituídos de elétrons livres. Assim, para que uma reduzida fração da onda plana incidente, com vetor de onda \mathbf{k}_0 , possa ser refletida por um plano material com espessura atômica, todos os elétrons, ou átomos, do plano devem espalhar em fase numa certa direção dada por \mathbf{k} , como ilustrado na Figura 2.1. Isso ocorre quando a variação de fase com relação à origem

$$\delta = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r} \quad (2.1)$$

é nula ($\delta = 0$) para qualquer vetor posição \mathbf{r} contido no plano.

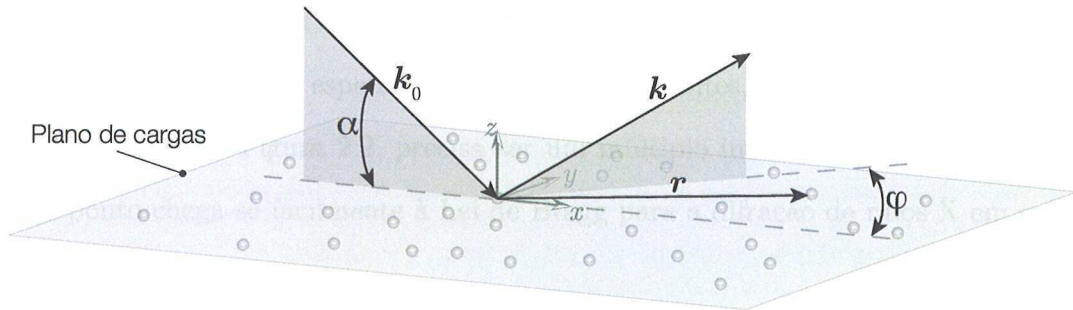


Figura 2.1: Espalhamento de uma frente de onda por um plano atômico qualquer onde \mathbf{k}_0 e \mathbf{k} são os vetores de onda incidente e espalhado, respectivamente. \mathbf{r} é o vetor posição no plano xy .

A partir da Eq.(2.1), a qual será demonstrada mais adiante, e escrevendo

$$\mathbf{r} = (x, y, 0), \quad (2.2)$$

$$\mathbf{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda}(\cos \alpha_0, 0, -\sin \alpha_0) \quad \text{e} \quad (2.3)$$

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}(\cos \alpha \cos \varphi, \cos \alpha \sin \varphi, \sin \alpha) \quad (2.4)$$

obtém-se que

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}[(\cos \alpha \cos \varphi - \cos \alpha_0)x + (\cos \alpha \sin \varphi)y]. \quad (2.5)$$

Claramente, a diferença de fase δ será nula para quaisquer valores de x e y se, e somente se, $\varphi = 0$ e $\alpha = \alpha_0$, resultado esse que permite a seguinte conclusão: uma frente de onda plana sofre reflexão especular ($\alpha = \alpha_0$ e $\varphi = 0$) quando espalhada por um plano atômico de extensão infinita.

No caso de um conjunto de planos idênticos igualmente espaçados com período d_{hkl} , Figura 2.2, o espalhamento somente ocorrerá em determinados ângulos de incidência θ , para os quais os campos de onda espalhados por todos os planos estejam em fase, ou seja, na condição de interferência construtiva conhecida como Lei de Bragg. A diferença de caminho percorrido pelas ondas espalhadas em planos adjacentes, representada pelo seguimento $\overline{MOP} = 2d_{hkl} \sin \theta$ na Figura 2.2, precisa ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ . Deste ponto chega-se facilmente à Lei de Bragg para a difração de raios X em cristais

$$m\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.6)$$

onde m é a ordem de difração e d_{hkl} é a distância interplanar de uma dada família de planos atômicos da rede cristalina. O conjunto de valores de d_{hkl} é característico a cada cristal, fato que é, por exemplo, utilizado para identificar materiais por meio da difração de raios X em amostras policristalinas [22].

Embora a Lei de Bragg seja suficiente para a aplicação de algumas técnicas de análise de materiais por difração de raios X, uma abordagem mais abrangente é necessária para estudos onde a intensidade das reflexões Bragg e os efeitos de forma do cristal precisam ser levados em conta. No caso de filmes epitaxiais assim como em sistemas epitaxiais

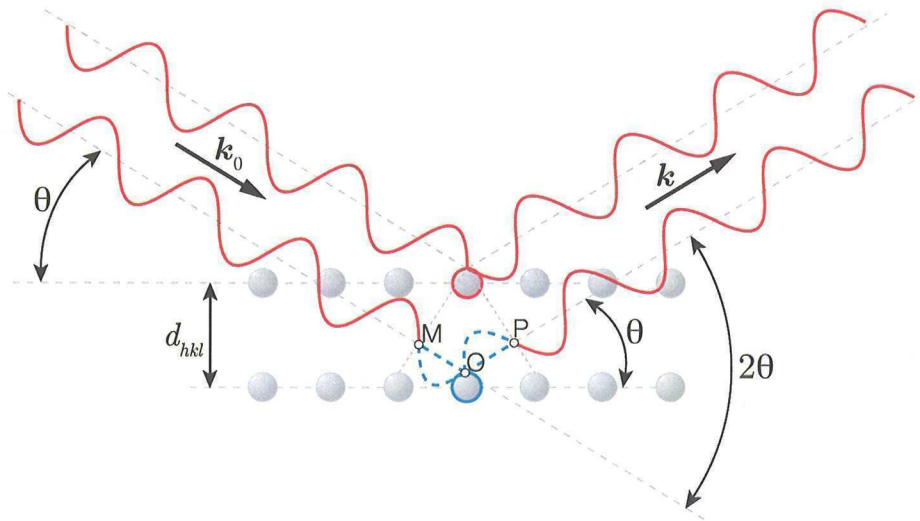


Figura 2.2: Difração de raios X por um conjunto de planos atômicos com distância interplanar d_{hkl} . Para um dado ângulo de incidência θ , a diferença de caminho $\overline{MOP} = 2d_{hkl} \sin \theta$, percorrida pela onda entre planos adjacentes, será um múltiplo inteiro do comprimento de onda na condição de difração dada pela Lei de Bragg, Eq. (2.6). \mathbf{k}_0 e \mathbf{k} representam os vetores de onda da radiação incidente e difratada, respectivamente.

nanoestruturados, como os investigados nesta pesquisa, a abordagem conhecida como *Teoria Cinemática*, a qual será apresentada a seguir, fornece grande parte das ferramentas necessárias na interpretação dos dados.

2.1 Princípios básicos

O fenômeno da difração de raios X é o resultado da combinação dos processos de espalhamento da radiação por elétrons atômicos, e a pela interferência dos campos espalhados por arranjos periódicos de átomos. Como ponto de partida, será tomado o estudo da interferência de ondas espalhadas por um volume elementar contendo dq elétrons na posição P em relação à origem O, como esquematizado na Figura 2.3. Sendo $\hat{\mathbf{S}}_0$ e $\hat{\mathbf{S}}$ versores que denotam a direção da onda plana incidente e da onda espalhada, respectivamente, a diferença

de fase δ em relação à origem será determinada pelo comprimento do caminho \overline{MON} , onde $\overline{MO} = -\hat{S}_0 \cdot \mathbf{r}$ e $\overline{ON} = \hat{S} \cdot \mathbf{r}$, resultando em $\overline{MON} = (\hat{S} - \hat{S}_0) \cdot \mathbf{r}$. Levando em conta apenas o processo de espalhamento elástico, $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, obtém-se

$$\delta = 2\pi \frac{\overline{MON}}{\lambda} = (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r} = 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} \quad (2.7)$$

onde

$$\mathbf{s} = \frac{(\hat{S} - \hat{S}_0)}{\lambda}. \quad (2.8)$$

\mathbf{s} é denominado *vetor de espalhamento* nas teorias de espalhamento [23] por ser proporcional ao vetor de transferência de momento entre os fótons incidentes e espalhados (Fig.2.3(b)).

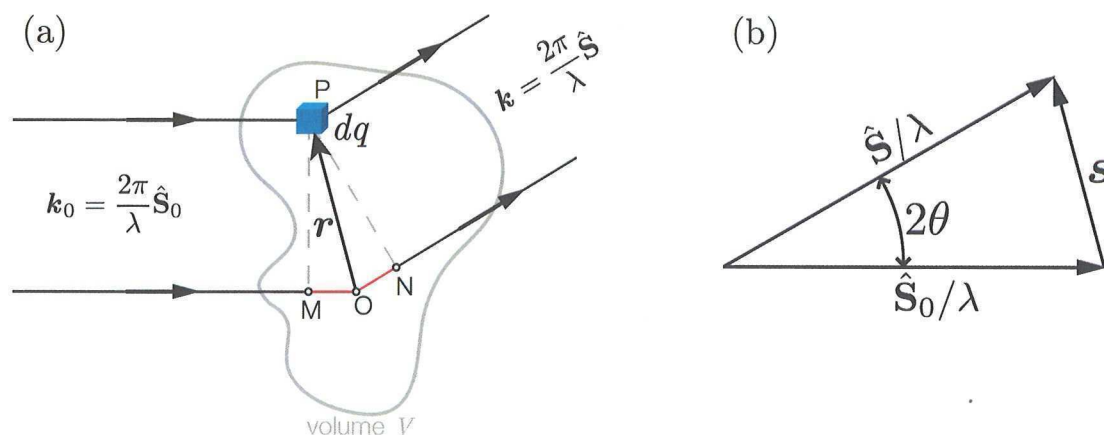


Figura 2.3: (a) Diferença de caminho \overline{MON} em relação à origem associada ao espalhamento de um feixe de raios X por um elemento de carga dq localizado em P dentro do volume V . $\overline{MO} = -\hat{S}_0 \cdot \mathbf{r}$, $\overline{ON} = \hat{S} \cdot \mathbf{r}$, tal que $\overline{MON} = (\hat{S} - \hat{S}_0) \cdot \mathbf{r}$, onde \hat{S}_0 e \hat{S} são versores nas direções incidente e espalhada, e \mathbf{r} é o vetor posição dentro do volume. (b) Definição do vetor de espalhamento.

A amplitude total espalhada pelo volume V depende portanto do número de elétrons dq em cada elemento de volume dV , ou seja, da densidade volumétrica de elétrons $\rho_e(\mathbf{r})$ tal que $dq = \rho_e(\mathbf{r})dV$. Assim, considerando também a diferença de fase da onda espalhada por cada ponto do volume, a amplitude total para um dado vetor de espalhamento

\mathbf{s} será

$$A(\mathbf{s}) = E_e \int_V \rho_e(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}} dV, \quad (2.9)$$

onde E_e corresponde ao campo espalhado por um elétron livre (espalhamento Thomson). Quando necessário, efeitos da polarização da radiação serão descritos tomando-se E_e como um vetor, mas por enquanto ele será tratado como um escalar.

Arranjos periódicos de átomos, ou seja, cristais, são efetivamente descritos pela densidade eletrônica

$$\rho_{crist}(\mathbf{r}) = \left[\sum_{m,n,p}^{\infty} \rho_{cel}(\mathbf{r}) \otimes \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{mnp}) \right] \Omega(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

onde \otimes simboliza a operação matemática de convolução e $\delta(\mathbf{r})$ é a função delta de Dirac. A distribuição dos elétrons atômicos dentro do elemento de periodicidade, *i.e.*, da célula unitária, fica a cargo da função densidade de elétrons $\rho_{cel}(\mathbf{r})$.

$$\Omega(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{se } \mathbf{r} \in V_{crist} \\ 0 & \text{se } \mathbf{r} \notin V_{crist} \end{cases} \quad (2.11)$$

delimita as dimensões físicas do volume V_{crist} do cristal considerado e

$$\mathbf{R}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (2.12)$$

contém as informações sobre a periodicidade da rede cristalina uma vez que \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} são os vetores de rede e m , n e p números inteiros, conforme ilustrado na Figura 2.4.

Ao substituir $\rho_{crist}(\mathbf{r})$, Eq. (2.10), na expressão da amplitude espalhada por um volume qualquer, Eq. (2.9), e usando as propriedades matemáticas da Transformada de

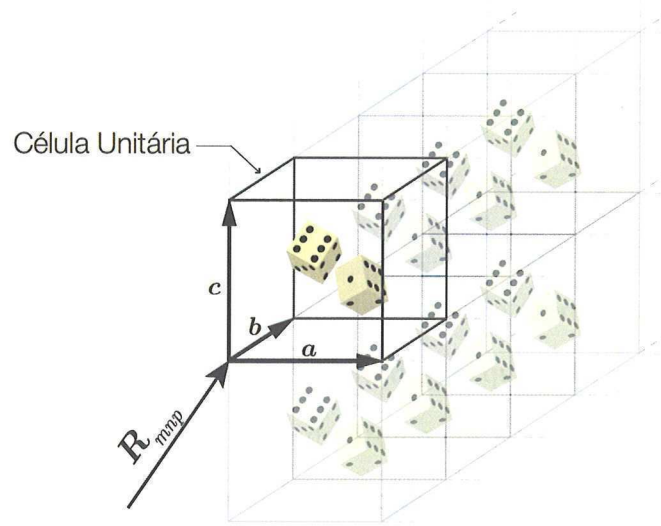


Figura 2.4: Rede cristalina formada por células unitárias cujas arestas determinam os vetores de translação, ou vetores de rede \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} . O vetor \mathbf{R}_{mnp} , Eq. (2.12), fornece a localização das células unitárias no cristal.

Fourier (TF) para a convolução de duas funções, obtém-se que

$$A(\mathbf{s})_{\text{crist}} = E_e \left[F(\mathbf{s}) \sum_{m,n,p}^{\infty} e^{2\pi i \mathbf{R}_{mnp} \cdot \mathbf{s}} \right] \otimes \Omega^{TF}(\mathbf{s}). \quad (2.13)$$

O primeiro termo dessa nova expressão da amplitude de espalhamento é conhecido como *Fator de Estrutura* e corresponde à TF da densidade de elétrons dentro do volume V_{cel} da célula unitária, ou seja,

$$F(\mathbf{s}) = \int_{V_{\text{cel}}} \rho_{\text{cel}}(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}} dV. \quad (2.14)$$

Porém, como a densidade de elétrons na célula unitária advém dos elétrons atômicos, pode-se representar essa densidade diretamente em termos dos átomos constituintes, resultando em

$$\rho_{\text{cel}}(\mathbf{r}) = \sum_a \rho_a(\mathbf{r}) \otimes \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \quad (2.15)$$

onde $\rho_a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a)$ é a densidade de elétrons ao redor do a -ésimo átomo da célula unitária situado na posição \mathbf{r}_a . Isso permite reescrever a expressão para o fator de estrutura,

$$F(\mathbf{s}) = \sum_a f_a e^{2\pi i \mathbf{r}_a \cdot \mathbf{s}}, \quad (2.16)$$

como sendo a soma das amplitudes f_a , espalhadas por cada átomo da célula unitária levando também em conta as fases relativas dessas amplitudes, as quais são dadas pelo termo $2\pi i \mathbf{r}_a \cdot \mathbf{s}$. A amplitude f_a descreve a eficiência de cada átomo em espalhar a radiação e, em geral, é chamada de *fator de espalhamento atômico*. Muitas literaturas se referem à amplitude f_a como *fator de forma atômico* devido ao fato de depender da forma da nuvem eletrônica dos átomos através da expressão

$$f_a(\mathbf{s}) = \int \rho_a(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}} dV, \quad (2.17)$$

onde ρ_a corresponde então à soma dos módulos quadrados das funções de onda dos elétrons ligados ao a -ésimo átomo. Soluções numéricas das funções de onda, como as desenvolvidas por Douglas Hartree e Vladimir Fock [24, 25], permitem calcular teoricamente os fatores de espalhamento atômico, cujos valores são tabelados [26]. Alternativamente, Don Cromer e David Liberman [27] propuseram uma expressão paramétrica para reproduzir a dependência de f_a com o vetor de espalhamento a partir da direção do feixe incidente. Os parâmetros dessa expressão empírica para cada átomo também são tabelados [26] e são largamente utilizados nas teorias de espalhamento e difração de raios X. Além disso, existem outras correções que incidem sobre f_a as quais levam em conta os fenômenos de absorção fotoelétrica e ressonância atômica. Essas correções serão explicadas e implementadas oportunamente quando necessárias.

Voltando à Eq. (2.13), a somatória em mnp implica que todas as células unitárias

espalham em fase quando

$$\mathbf{R}_{mnp} \cdot \mathbf{s} \in \mathbb{Z}. \quad (2.18)$$

Quais vetores de espalhamento \mathbf{s} satisfazem a condição de difração? A resposta a esta pergunta é conhecida como *rede recíproca* do cristal. Seja

$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + \ell\mathbf{c}^* \quad (2.19)$$

um vetor qualquer da rede recíproca onde h , k e ℓ são números inteiros,

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a})} \quad \text{e} \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})}. \quad (2.20)$$

Assim é possível verificar que

$$\mathbf{a} \cdot [\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*] = [1, 0, 0], \quad \mathbf{b} \cdot [\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*] = [0, 1, 0], \quad \mathbf{c} \cdot [\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*] = [0, 0, 1] \quad (2.21)$$

e, portanto, para qualquer $\mathbf{s} = \mathbf{G}$ a condição de difração será satisfeita pois

$$\mathbf{R}_{mnp} \cdot \mathbf{G} = mh + nk + p\ell \in \mathbb{Z}. \quad (2.22)$$

Os números hkl são conhecidos como índices de Miller [22] e referem-se a cada uma das reflexões Bragg possíveis num dado cristal. A Lei de Bragg pode ser verificada diretamente a partir da Eq. (2.8) e da igualdade $|\mathbf{G}| = 1/d_{hkl}$ onde d_{hkl} é a distância entre os planos atômicos responsáveis pela reflexão hkl em questão. Além disso, vale a pena mencionar que pelo fato da amplitude $A(\mathbf{s})_{crist}$ da onda difratada pelo cristal ser significativa apenas em torno das condições de difração, *i.e.*, quando $\mathbf{s} \approx \mathbf{G}$, os fatores de estrutura das reflexões

podem ser calculados pela expressão

$$F(\mathbf{s}) = F(\mathbf{G}) = \sum_a f_a e^{2\pi i(hx_a + ky_a + lz_a)} \quad (2.23)$$

uma vez que as posições dos átomos dentro da célula unitária são dadas pelas coordenadas fracionárias (x_a, y_a, z_a) , ou seja

$$\mathbf{r}_a = x_a \mathbf{a} + y_a \mathbf{b} + z_a \mathbf{c}. \quad (2.24)$$

O fator somatório da expressão 2.13 também pode ser escrito como

$$\sum_{m,n,p}^{\infty} e^{2\pi i R_{mnp} \cdot \mathbf{s}} = \left(\frac{1}{V_{cel}} \right) \sum_{hkl} \delta(\mathbf{s} - \mathbf{G}_{hkl}), \quad (2.25)$$

e a TF das dimensões físicas do cristal é dada pela expressão

$$\Omega^{TF}(\mathbf{s}) = \int \Omega(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}} dV. \quad (2.26)$$

Portanto, a expressão 2.13 é re-escrita na forma

$$A(\mathbf{s})_{crist} = E_e \left(\frac{F(\mathbf{s})}{V_{cel}} \right) \sum_{hkl} \delta(\mathbf{s} - \mathbf{G}_{hkl}) \otimes \Omega^{TF}(\mathbf{s}) = E_e \sum_{hkl} \left(\frac{F(\mathbf{s})}{V_{cel}} \right) \Omega^{TF}(\mathbf{s} - \mathbf{G}_{hkl}), \quad (2.27)$$

e portanto, a intensidade espalhada é dada por

$$I_{hkl}(\mathbf{G}) = \frac{|E_e|^2}{V_{cel}^2} |F_{hkl}|^2 |\Omega^{TF}(\mathbf{G} - \mathbf{G}_{hkl})|^2. \quad (2.28)$$

Usando como exemplo os compostos abordados nesta tese, Arseneto de Gálio (GaAs) e Arseneto de Índio (InAs), a tabela 2.1 apresenta as coordenadas fracionárias para os átomos os quais compõem esses compostos. A estrutura “blenda de zinco” formada pelos átomos quando posicionados na célula unitária e a disposição das monocamadas (MC) são ilustradas na Fig.2.1.

Elemento	Posições			Elemento	Posições		
	x	y	z		x	y	z
Ga	0	0	0	In	0	0	0
	1/2	1/2	0		1/2	1/2	0
	1/2	0	1/2		1/2	0	1/2
	0	1/2	1/2		0	1/2	1/2
As	1/4	1/4	1/4	As	1/4	1/4	1/4
	3/4	3/4	1/4		3/4	3/4	1/4
	3/4	1/4	3/4		3/4	1/4	3/4
	1/4	3/4	3/4		1/4	3/4	3/4

(a)
(b)

Tabela 2.1: Posições fracionárias dos átomos de Ga, In e As nas células unitárias (a) do GaAs e (b) do InAs. Ambas as estruturas, chamadas blenda de zinco, são resultantes da soma de duas redes FCC com origens deslocadas de $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$.

A partir das coordenadas fracionárias dos átomos e utilizando a Eq.2.23 é possível calcular o campo espalhado pela célula unitária (F_{hkl}) e conseqüentemente a intensidade espalhada ($\propto |F_{hkl}|^2$) para um dado vetor de recíproco \mathbf{Q} , ou seja, para uma dada reflexão com índices hkl . Um exemplo de cálculo de intensidades é apresentado na Tabela 2.2.

Em resumo, a difração de raios X em cristais depende dos seguinte fatores: *i*) da periodicidade da rede cristalina, a qual implica nas condições de difração dadas pela Lei de Bragg ou, de modo equivalente, pela rede recíproca do cristal; *ii*) das dimensões físicas do cristal, as quais determinam a extensão, ou volume, dos pontos da rede recíproca (extremidade dos vetores \mathbf{G}); e *iii*) dos arranjos atômicos dentro da célula unitária, responsáveis

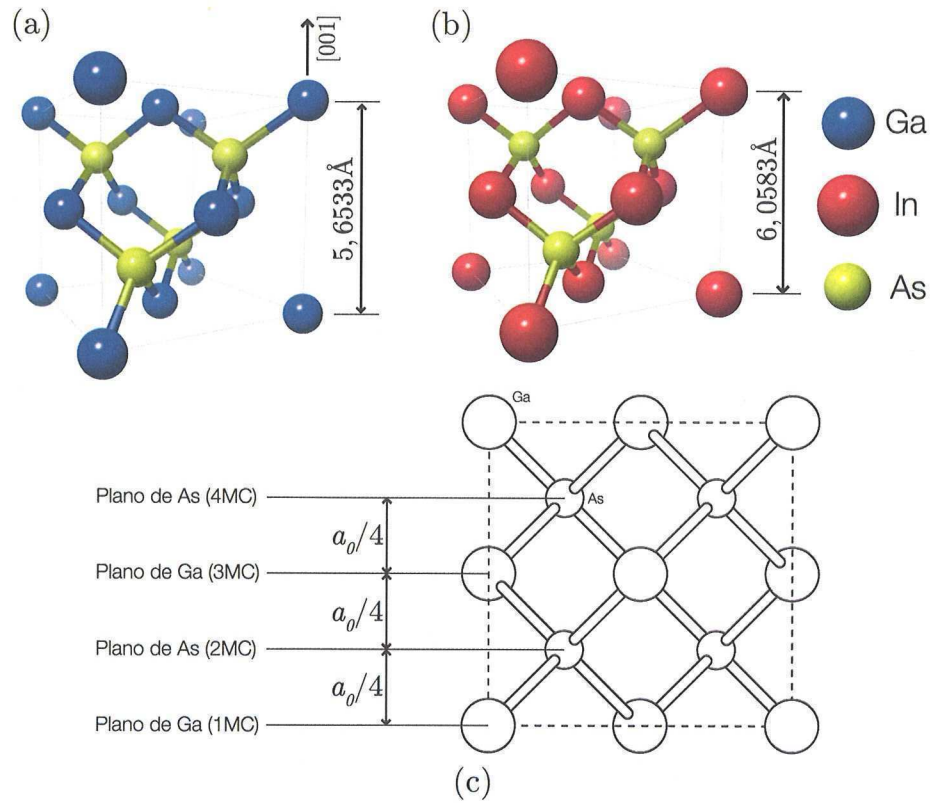


Figura 2.5: Estrutura blenda de zinco do (a) GaAs e (b) InAs. (c) Monocamadas (MC) ao longo da direção [001] na célula unitária cúbica de aresta a_0 .

Índices hkl	$h + k + \ell$	F_{hkl}	$ F_{hkl} ^2$
Pares	$(2n + 1)2$	$4(f_{Ga} - f_{As})$	$16(f_{Ga} - f_{As})^2$
	$4n$	$4(f_{Ga} + f_{As})$	$16(f_{Ga} + f_{As})^2$
Ímpares	$(4n + 3)$	$4(f_{Ga} - if_{As})$	$16(f_{Ga}^2 + f_{As}^2)$
	$(4n + 1)$	$4(f_{Ga} + if_{As})$	$16(f_{Ga}^2 + f_{As}^2)$
Mistos	n	0	0

Tabela 2.2: Fator de estrutura do GaAs para diferentes combinações de reflexões hkl . $n \in \mathbb{Z}$ e *mistos* indica ímpares e pares.

pela amplitude de espalhamento (fator de estrutura), ou intensidade, de cada reflexão hkl do cristal.

2.2 Absorção de raios X

A seção-de-choque de absorção é uma grandeza de suma relevância no estudo dos fenômenos de interação de ondas eletromagnéticas com a matéria por ser um elo entre a teoria e o experimento. É por meio dela que se obtém o coeficiente de atenuação dos materiais e assim quantifica-se a eficiência de absorção dos mesmos para fótons de uma dada energia. O clássico experimento para medição do coeficiente de atenuação μ é ilustrado na Fig.2.6. Um feixe de raios X de seção transversal S com intensidade incidente I_0 interage com N átomos de uma fatia de material de espessura x . O fluxo incidente de raios X é dado por $\Phi_0 = I_0/S$. O número de eventos de absorção por unidade de tempo é dado por $W = \Phi_0 N \sigma_a$ onde N é o número de centros absorvedores imersos no fluxo e σ_a a seção-de-choque de absorção.

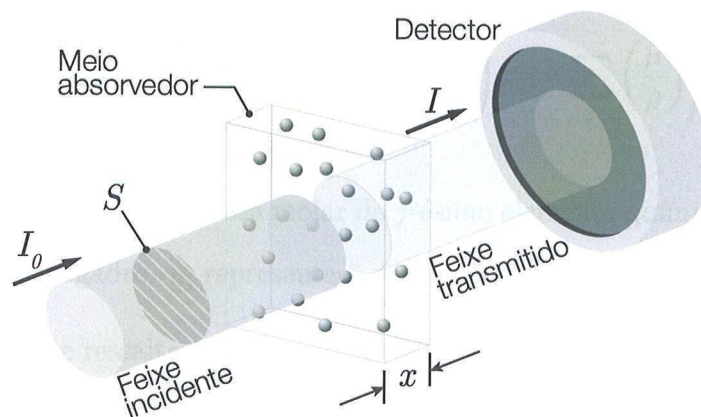


Figura 2.6: Modelo de atenuação de um feixe paralelo de raios X por uma fatia material de espessura x . O feixe incidente I_0 interage com os centros absorvedores do material e é transmitido com intensidade I . A atenuação de I_0 depende da densidade de centros absorvedores e da eficiência de absorção dos mesmos.

Em um material composto por um único elemento químico, contendo η átomos por unidade de volume, a atenuação da intensidade devido a uma camada de espessura dx é dada por

$$dI = I(x + dx) - I(x) = - \underbrace{(\eta S dx)}_N \Phi_0 \sigma_a = - \underbrace{I(x)}_{S \Phi_0} \underbrace{\mu}_{\eta \sigma_a} dx. \quad (2.29)$$

Conseqüentemente, a intensidade do feixe transmitido por uma fatia de material de espessura x será

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}. \quad (2.30)$$

O coeficiente μ ou a razão (μ/ρ) são facilmente encontrados em livros-texto [22, 26], onde ρ é a densidade de massa do material. Para materiais constituídos por mais de um elemento químico (por exemplo “ j ” elementos químicos), o coeficiente de atenuação é dado por

$$\mu = \sum_j \underbrace{\left(\frac{\rho_j N_A}{A_j} \right)}_{\eta_j} \sigma_{a_j} = \sum_j \left(\frac{N_A \sigma_{a_j}}{A_j} \right) \rho_j = \sum_j \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_j \rho_j \quad (2.31)$$

onde ρ_j e A_j são a densidade e a massa molar do j -ésimo elemento químico, respectivamente, e N_A é o número de Avogadro. η_j representa a densidade atômica do elemento j no material.

É importante ressaltar que o coeficiente de atenuação apresentado na Eq.2.31 não possui nenhuma dependência com o arranjo dos átomos e apenas depende da concentração dos mesmos em um dado volume do material. Esta expressão somente é válida em situações onde a seção-de-choque σ_a de cada átomo possui fraca dependência com o meio em que o mesmo está inserido. No entanto, os estados quânticos disponíveis nos arredores de um átomo sofrem perturbações devido a presença de átomos vizinhos. Experimentos para medição do coeficiente de atenuação em função da energia $\mu(\mathcal{E})$ fornecem informações das alterações de σ_a e, conseqüentemente, das ligações químicas do arranjo atômico nas vizinhanças de um determinado átomo do material. Tais experimentos contituem a base de técnicas de

espectroscopia de absorção de raios X.

2.2.1 Ressonância atômica

O fenômeno de ressonância atômica está intrinsecamente relacionado ao processo de absorção da radiação. A existência de níveis quânticos disponíveis no entorno de um átomo torna possível que um elétron de camadas mais internas (elétron de caroço) salte para um nível disponível, porém, ao invés do elétron permanecer nesse nível (processo típico de absorção), o elétron retorna ao seu nível inicial reemitindo um fóton com defasagem de $\pi/2$ com relação à onda incidente de raios X, como esquematizado na Fig.2.7(a). Devido a essa correlação de fase do fóton emitido com a onda primária, a amplitude ressonante cria um termo imaginário na amplitude espalhada pelo átomo, ou seja, o fator de espalhamento atômico deixa de ser um número puramente real uma vez que $e^{i\pi/2} = i$. Além disso, ele também passa a ser uma função da energia em consequência da dependência da ressonância com a energia. Em termos práticos, a ressonância implica em $f(Q) \rightarrow f(Q, \mathcal{E})$ e $Im\{f(Q, \mathcal{E})\} \neq 0$.

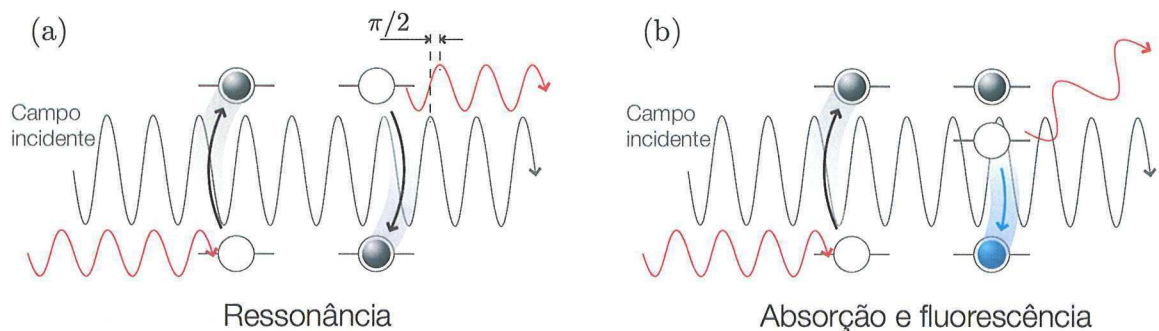


Figura 2.7: (a) Ressonância atômica: fótons de raios X ejetam elétrons de camadas profundas (K ou L) para níveis quânticos intermediários vazios nos arredores do átomo que, ao retornarem ao estado inicial, reemitem fótons de mesma energia mas com defasagem de $\pi/2$. (b) Absorção de raios X: a lacuna deixada pelo elétron ejetado é preenchida por um elétron de outro nível atômico, efetivando o processo de absorção e gerando fótons de menor energia que os fótons primários.

Como a transição eletrônica responsável pela absorção é também a transição primária na ressonância (Fig.2.7(a)), é intuitivo se esperar que quanto maior for a taxa de absorção, *i.e.* a seção-de-choque σ_a , maior também será a contribuição da componente imaginária de $f(Q, \mathcal{E})$. Embora a demonstração explícita da relação entre absorção e componente imaginária seja possível através da abordagem clássica do oscilador forçado, somente a abordagem da mecânica quântica[28] fornece a noção exata dos processos de absorção e ressonância, *i.e.* em termos de aniquilação e criação de fótons, permitindo tratar vários outros fenômenos em física da matéria condensada relacionados com a densidade de estados quânticos no entorno dos átomos[29].

Com respeito aos conceitos de absorção e ressonância, é importante ressaltar os seguintes fatos:

1. O efeito total da ressonância no fator de espalhamento atômico é dado por

$$f(Q, \mathcal{E}) = f(Q) + f'(\mathcal{E}) + if''(\mathcal{E}). \quad (2.32)$$

2. A componente imaginária é proporcional à seção-de-choque de absorção de acordo com a relação

$$f''(\mathcal{E}) = \mathcal{E}\sigma_a(\mathcal{E})/4\pi r_e \hbar c = \sigma_a(\mathcal{E})/2r_e \lambda. \quad (2.33)$$

3. Existem relações matemáticas entre f' e f'' chamadas relações Kramers-Kronig que permitem determinar f' em função de f'' e vice-versa. Portanto, medidas do coeficiente de atenuação levam aos valores experimentais dos termos de correção do fator de espalhamento atômico, conforme ilustra o diagrama da Fig.2.8.

Os termos f' e f'' , frequentemente chamados termos de correção da dispersão,

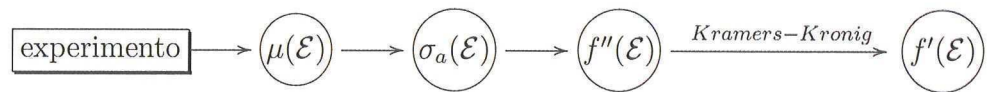


Figura 2.8: Diagrama de obtenção de correção da dispersão $f'(\mathcal{E})$ e $f''(\mathcal{E})$.

estão disponíveis nas tabelas da *International Union of Crystallography*. Os valores tabelados em geral advém de modelos teóricos para átomos isolados e são bastante acurados longe das energias de transição, ou bordas de absorção, dos átomos na amostra. Ao contrário do que acontece com os valores de $f(Q)$, cujos valores teóricos são mais acurados que os experimentais, os valores experimentais de f' e f'' são bem mais confiáveis porque os modelos teóricos não levam em conta a presença de átomos vizinhos, cujos efeitos podem ser bastante significativos nas proximidades das bordas de absorção.

2.3 Geometria 3D da difração de raios X

Se fosse necessário definir a difração de raios X em poucas palavras, certamente estas palavras seriam Lei de Bragg. Embora esta seja uma definição demasiadamente simplória e certamente subestima o potencial da grande área de cristalografia, a beleza da Lei de Bragg vem justamente da sua simplicidade em explicar algo tão útil e fundamental. Não é por menos que a ilustração da Fig.2.2 funcione como um logotipo da área de raios X pois, imediatamente ao ser vista, oferece informações diretas sobre o conceito de difração. No entanto, a informação fornecida pela Lei de Bragg, como é ilustrada na Fig.2.2, não é totalmente suficiente para a visualização de aspectos tridimensionais inerentes à geometria de difração em cristais e uma pequena extensão deste conceito se faz necessária aqui. A visualização plena de uma condição de difração no espaço direto ou angular é realizada por meio de cones de difração aqui denominados *Cones de Bragg*.

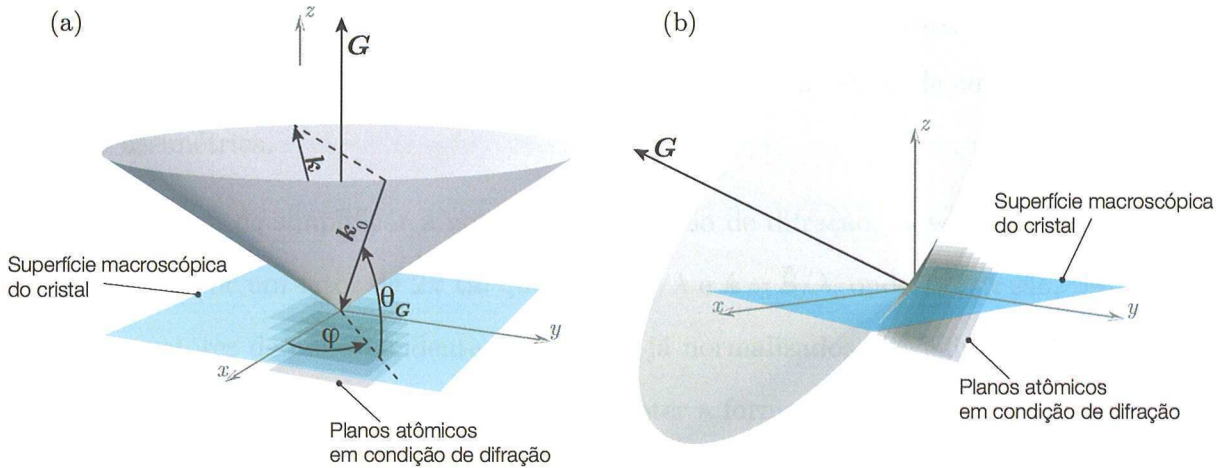


Figura 2.9: Representação tridimensional da condição de difração para (a) uma reflexão simétrica e (b) para o caso assimétrico. O feixe incidente \mathbf{k}_0 , o qual incide num ângulo θ_G com os planos atômicos, satisfaz a condição de Bragg para o vetor de difração \mathbf{G} . O vetor de onda \mathbf{k} representa o feixe difratado e o ângulo φ denota rotações azimutais no cristal.

A Figura 2.9 ilustra as condições tridimensionais de difração para uma reflexão simétrica e para uma reflexão assimétrica¹. A imagem do cone provém da idealização de uma revolução de 360° do vetor incidente \mathbf{k}_0 em torno de \mathbf{G} . Uma vez que esta revolução é realizada na condição de difração, ou seja, mantendo o ângulo de Bragg θ_G , o cone de Bragg contempla o conjunto das condições de difração para um dado vetor recíproco \mathbf{G} . Em uma visão experimental, o cone de Bragg é facilmente observado alinhando-se o vetor de difração com o eixo de rotação azimutal (estágio de rotação φ) do goniômetro, *e.g.* Fig.2.9(a), neste texto representado pela direção z . Após o alinhamento, é possível monitorar a intensidade da reflexão durante rotações φ , o que significa uma visualização direta do cone de Bragg da reflexão. Esta é a base geométrica da técnica de varredura Renninger de raios X a qual será abordada nos próximos capítulos. Para reflexões assimétricas também é possível observar experimentalmente o cone de Bragg por meio de movimentos compostos de φ e θ . Estes tipos

¹A extensão dos planos atômicos para fora da superfície do cristal (Fig.2.9(b)) visa um melhor entendimento da geometria de difração embora estes planos se limitem à superfície macroscópica do cristal.

de varreduras θ - φ serão exploradas posteriormente na seção sobre difração Bragg-superfície e o traço diagonal lá observado refere-se a uma região do cone acima da superfície para uma reflexão assimétrica.

A fim de simplificar a notação da condição de difração, os vetores de onda serão normalizados por um fator de 2π tal que $\mathbf{k}_0 = \hat{\mathbf{S}}_0/\lambda$ e $\mathbf{k} = \hat{\mathbf{S}}/\lambda$, onde \mathbf{k}_0 e \mathbf{k} são, respectivamente, os vetores de onda incidente e difratado já normalizados. Redefinidos os vetores de onda, obtém-se $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}$ e assim é possível obter a forma vetorial da Lei de Bragg,

$$\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{G} = -\underbrace{\frac{\mathbf{G} \cdot \mathbf{G}}{2}}_{-1/2d_{hkl}^2} = -\underbrace{|\mathbf{k}_0|}_{1/\lambda} \underbrace{|\mathbf{G}|}_{1/d_{hkl}} \sin \theta_G \Rightarrow \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_G, \quad (2.34)$$

a qual pode ser vista como a equação de um cone com geratrizes de revolução em torno de \mathbf{G} determinam as direções dos vetores \mathbf{k}_0 e \mathbf{k} . Esse conceito será bastante utilizado nas próximas seções quando serão exploradas situações onde duas ou mais reflexões são excitadas simultaneamente para um mesmo vetor de onda incidente \mathbf{k}_0 . Em tais casos, a intersecção entre dois ou mais cones será a representação geométrica de condições de difração múltipla no cristal.

De acordo com a abordagem da Seção 2.1, a condição de difração ocorre quando o vetor de espalhamento \mathbf{s} é igual ao vetor recíproco \mathbf{G} . Esta afirmação é a base da construção geométrica de Ewald a qual é de suma importância na visualização tridimensional de eventos de difração no espaço recíproco; $\mathbf{s} = \mathbf{G}$ significa que um ponto do espaço recíproco está tocando a casca esférica de Ewald conforme ilustra a Fig.2.10. Assim como a representação dos cones de Bragg no espaço direto, a construção de Ewald também fornece uma visão tridimensional da condição de difração. O análogo no espaço recíproco da visualização dos cones de Bragg seria a realização de rotações φ no cristal mantendo um ponto recíproco

(neste caso o ponto vermelho da Fig.2.10) em contato constante com a casca esférica. Com base na Fig.2.10, onde é ilustrado um caso de difração de uma reflexão simétrica, uma vez alinhado o vetor de difração \mathbf{G} com o eixo z do goniômetro, varreduras em φ fornecerão um sinal constante da reflexão \mathbf{G} . Quanto melhor for o alinhamento da amostra com o eixo de rotação, menor será a precessão do vetor recíproco nas varreduras φ e mais constante será o nível de intensidade lido pelo detector².

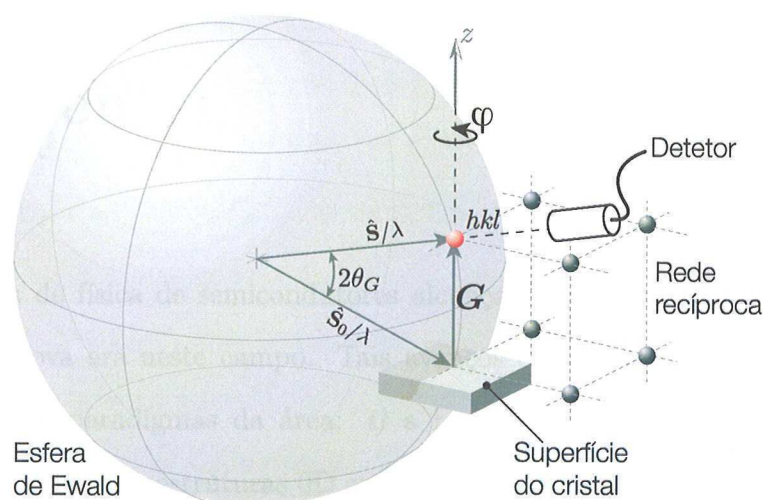


Figura 2.10: Representação no espaço recíproco da condição de difração de uma reflexão simétrica por meio da construção de Ewald. Um ponto recíproco (neste caso o ponto vermelho em destaque) é colocado em condição de difração ao tocar a casca esférica de raio $1/\lambda$. O feixe difratado sempre sairá na direção formada pela linha que liga o centro da esfera ao ponto recíproco em condição de difração, direção esta que sempre estará a $2\theta_G$ do feixe incidente, sendo θ_G o ângulo entre o feixe incidente e os planos difratantes (ângulo de Bragg).

²A observação de um nível constante de intensidade durante as varreduras φ também está relacionada à qualidade do cristal e nesta seção apenas o aspecto geométrico é abordado. Além disso, esta seção ainda não leva em conta os possíveis casos de difração múltipla que podem ser observados em tais varreduras φ .

Capítulo 3

Experimental

Os progressos em de física de semicondutores alcançados no início dos anos 90 marcaram o início de uma nova era neste campo. Tais avanços estão fundamentalmente vinculados à quebra de alguns paradigmas da área: *i)* a realização experimental de estruturas 1D (fios quânticos) e ainda das estruturas 0D ou pontuais (QDs também denominados “átomos artificiais” pela natureza discreta da densidade de estados disponíveis), em contra-posição aos já conhecidos poços quânticos; *ii)* uso de métodos de epitaxia de nanoestruturas auto-organizadas ao invés da tradicional litografia; e *iii)* crescimento de heteroestruturas com descasamento de parâmetro de rede em substituição aos sistemas com parâmetros de rede casados [30]. Quase três décadas mais tarde, os dispositivos atuais ainda são frutos de tais avanços e continuam sendo um tema largamente explorado pela comunidade. O sistema nanoestruturado abordado nessa tese (QDs de InAs crescidos em GaAs) faz parte dessa “safra de 90” pelo seu conceito de fabricação.

Não menos importante do que a tecnologia de fabricação dos sistemas nanoestruturados, os meios de caracterização desses sistemas são essenciais e devem, além de outras

características, ser capazes de analisar dimensões, forma e composição dessas nanoestruturas. Estes parâmetros são críticos na definição dos níveis discretos de energia dos portadores de carga dentro dos QDs [31]. Para o caso de sistemas com QDs expostos, técnicas tradicionais de caracterização de superfície, *e.g.* AFM, STM e TEM, são largamente empregadas na análise da morfologia dos QDs, porém, raramente fornecem informações sobre o campo de tensão na rede e composição das ilhas expostas. Para isso, técnicas de difração de raios X à incidência rasante (GIXRD do inglês *Grazing Incidence X-ray Diffraction*) têm se mostrado o método mais eficaz na obtenção de informação do gradiente de tensão dentro das ilhas assim como, quando na configuração de GIXRD anômala, têm fornecido informações importantes sobre a composição da nanoestruturas [13, 14, 32, 33, 34]. No entanto, dispositivos opto-eletrônicos acabados necessariamente precisam ter os QDs encapsulados dentro da matriz semicondutora, ou seja, os QDs são cobertos por uma sobre-camada que tem a função de proteção e passivação dos QDs. O crescimento da sobre-camada dificulta a análise dos QDs via técnicas de pouca penetração, como GIXRD. Alternativas para análise de sistemas acabados são portanto requeridas. Esta pesquisa se focou na exploração de técnicas de difração de raios X que pudessem fornecer informações para análise de sistemas cobertos de QDs de InAs/GaAs(001) utilizando fontes síncrotron e fontes convencionais de raios X.

3.1 QDs de InAs crescidos sobre GaAs

O conjunto de amostras estudado nesse trabalho constituiu-se essencialmente de dispositivos opto-eletrônicos baseados em QDs auto-organizados de InAs crescidos em substratos de GaAs(001) por meio de epitaxia de feixe molecular (MBE do inglês *Molecular Beam Epitaxy*). Amostras representando as principais etapas do processo de crescimento dos dispositivos foram analisadas individualmente indo desde o substrato comercial de GaAs até o

dispositivo final com QDs de InAs embebidos na matriz de GaAs. A Fig.3.1 ilustra as várias configurações de amostras analisadas. Todas as amostras foram crescidas sobre substrato comercial de GaAs(001) semi-isolante de espessura $600\mu\text{m}$ com superfície polida (Fig.3.1(a)). Sobre o substrato comercial foi crescida uma camada de GaAs de espessura típica de 2000Å denominada *camada tampão* (Fig.3.1(b)) cuja função é eliminar ou minimizar a presença de impurezas e defeitos superficiais na superfície de crescimento, os quais são introduzidos no procedimento de corte e polimento do *wafer* (em português *bolacha*). O crescimento das ilhas inicia-se com a deposição de poucas monocamadas de InAs (camada *wet* Fig.3.1(c)) quando é iniciado o processo de nucleação dos QDs (Fig.3.1(d)). O dispositivo é finalizado (Fig.3.1(e)) pela cobertura das ilhas via deposição de uma sobre-camada de GaAs.

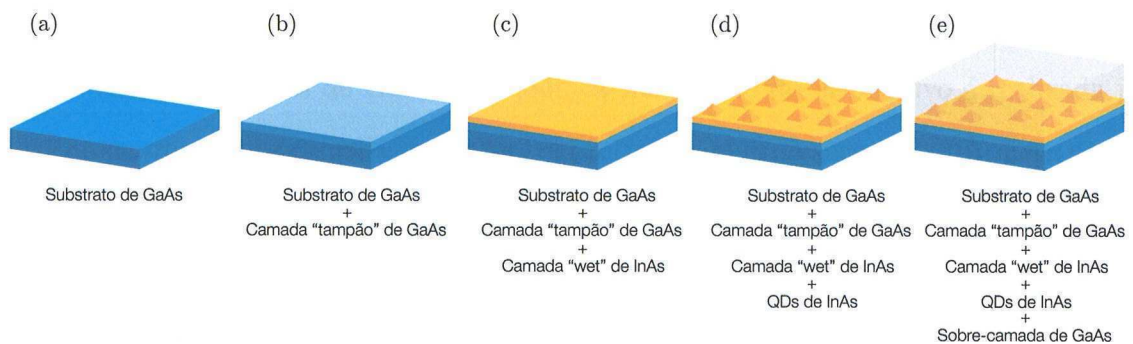


Figura 3.1: Sequência com as amostras analisadas as quais representam os principais estágios da construção do dispositivo optoeletrônico via MBE. (a) Substrato comercial de GaAs(001), (b) crescimento da camada "tampão" de GaAs, (c) deposição da camada "wet" de InAs, (d) nucleação das ilhas de InAs e (e) adição da sobre-camada de GaAs.

O processo de formação das ilhas está intrinsecamente relacionado ao mecanismo de acomodação de tensão proveniente do descasamento das redes na interface da camada tampão com a camada wet. Os parâmetros de rede do GaAs e InAs à 300K são $5,6533\text{Å}$ e $6,0583\text{Å}$, respectivamente, e proporcionam um descasamento de redes de $\sim 7\%$. A tensão na interface é proporcional à espessura da camada wet e, portanto, o balanço da energia livre entre interface e superfície da wet é alterado à medida que sua espessura aumenta. Um valor

crítico de tensão na camada wet é atingido para uma dada espessura ($\sim 2,4$ monocamadas de InAs), e a deposição de mais material ocasiona na formação das ilhas 3D nas quais a tensão é relaxada. Este procedimento de crescimento é conhecido como modo Stranski-Krastanov (SK) e é um procedimento largamente empregado no crescimento de QDs devido à versatilidade no crescimento de grandes densidades superficiais de ilhas auto-organizadas. Em algumas situações, tal processo de relaxação das redes ocorre de forma não-coerente, introduzindo defeitos nos QDs e na camada wet e comprometendo de forma importante o desempenho óptico dos dispositivos. Especificamente no caso de QDs de InAs crescidos sobre GaAs, a direção cristalográfica da superfície do substrato exerce um papel crucial na integridade final dos QDs. O crescimento de ilhas de InAs sem defeitos de discordância de redes (chamadas *ilhas coerentes*) é realizado quase que exclusivamente quando os QDs são crescidos sobre substratos de GaAs(001) [35]. A finalização do dispositivo é realizada pela deposição de uma sobre-camada de GaAs (Fig.3.1(e)) com espessura de 300Å. Esta camada final é um requisito padrão em dispositivos opto-eletrônicos pois tem um papel de passivação e proteção das nanoestruturas emissoras ou detectoras de radiação, além de fornecer uma nova superfície de crescimento para um novo conjunto de QDs.

O método de MBE é uma das ferramentas mais avançadas de crescimento epitaxial e se destaca por permitir o crescimento de camadas atômicas em taxas muito baixas de deposição, possibilitando um controle ultra preciso da composição, espessura das camadas e uniformidade do cobrimento da superfície. O aparato de MBE utilizado no crescimento das amostras (modelo GEN II da Veeco) constitui-se de uma câmara operando em ultra alto vácuo ($\sim 10^{-11}$ Torr obtido por meio de bomba iônica) onde estão instaladas células de efusão de diversos materiais (Arsênio, Gálio e Índio, dentre outros), cadinhos para evaporação ou calefação das células de efusão, porta-amostras no qual o substrato é montado e aquecido e obturadores mecânicos individuais para interrupção do feixe na célula de efusão quando

Amostra (#)	Tampão (espessura)	Camada Wet (espessura)	QDs (densidade superficial)	QDs (taxa de deposição)	Sobre-camada (espessura)
1	-	-	-	-	-
2	200nm	-	-	-	-
3	200nm	2,4MC	360QDs/ μm^2	0,09MC/s	-
4	200nm	2,4MC	200QDs/ μm^2	0,007MC/s	-
5	200nm	2,4MC	360QDs/ μm^2	0,09MC/s	30nm
6	200nm	2,4MC	200QDs/ μm^2	0,007MC/s	30nm
7	400nm	2,4MC	300QDs/ μm^2	0,05MC/s	30nm
8	200nm	1,0MC	-	-	30nm

Tabela 3.1: Especificações do conjunto de amostras. A amostra #1 refere-se ao wafer comercial de GaAs o qual foi utilizado como substrato em todas as demais amostras. A amostra #8 não contém ilhas e trata-se de uma monocamada simples de InAs coberta por uma sobre-camada de 30nm de GaAs.

necessário. Com este aparato, um conjunto amplo de amostras foi crescido pelo Laboratório de Novos Materiais Semicondutores do IFUSP (LNMS) e fornecido a esta pesquisa. A lista completa das amostras e suas principais características é fornecida na Tabela 3.1.

O monitoramento da epitaxia das camadas é realizado *in situ* por meio de difração de elétrons (RHEED, *Reflection high-energy electron diffraction*). O canhão de elétrons também é um elemento padrão em equipamentos de MBE e o experimento de RHEED se dá por meio da incidência rasante na superfície da amostra de um feixe colimado de elétrons com energia entre 10 e 20keV. Os elétrons penetram algumas camadas atômicas e são espalhados/difratados para uma tela fosforescente. Um esquema simplificado do experimento de RHEED dentro da câmara de crescimento do MBE é ilustrado na Fig.3.2.

A sequência típica das etapas do crescimento de QDs no modo SK é ilustrada na Fig.3.3(a-d). Durante a deposição das primeiras moléculas de As_4 e átomos de In, formam-se aglomerados de InAs que cobrem gradativamente a superfície exposta (Fig.3.3(a)) até a formação da camada wet Fig.3.3(b). Devido ao estado crítico de tensão na wet após a deposição de poucas monocamadas, ilhas tridimensionais começam a eclodir, consumindo

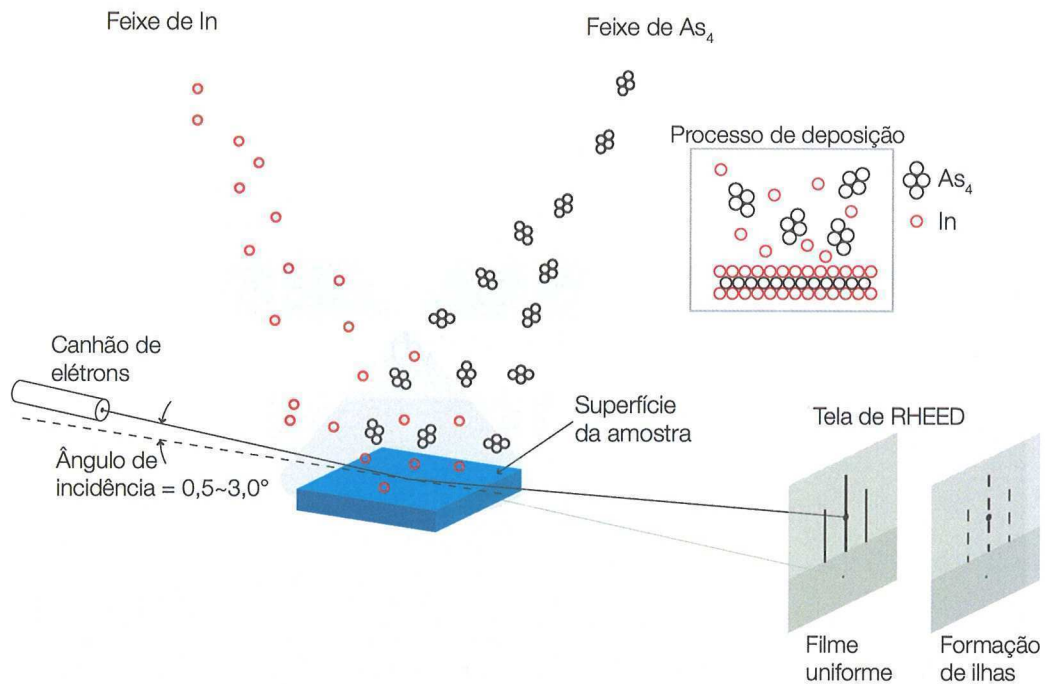


Figura 3.2: Esquema do experimento *in situ* de RHEED dentro do equipamento de MBE. Células de efusão de Índio e Arsênio são aquecidas a temperaturas da ordem de 1500°C de forma a evaporar In e As₄ gerando o feixe molecular de deposição de InAs (detalhe). O feixe de elétrons do experimento RHEED é difratado pelas novas camadas de InAs e o padrão de difração é monitorado em uma tela de fósforo.

parte do material da camada wet (Fig.3.3(c)) que termina com ~ 1 MC. Esse mecanismo de formação dos QDs explica qualitativamente o teor não nulo de Ga dentro das ilhas e sugere um fenômeno de migração de Ga do substrato para o interior dos QDs [1]. A continuação da deposição de InAs resulta no aumento direto do volume das ilhas recém-crescidas além de alterar a forma das mesmas (Fig.3.3(d)). Um padrão RHEED, obtido durante a formação das ilhas de InAs de uma das amostras dessa pesquisa, é ilustrado na Fig.3.3(e-f). Linhas contínuas de intensidade e um intenso ponto especular, observados na Fig.3.3(e), sugerem a difração do feixe de elétrons por uma estrutura perfeitamente plana (2D). Já o surgimento do padrão de linhas fragmentadas (Fig.3.3(f)) indica o início da formação de saliências 3D na superfície, ou seja, representa o início da nucleação dos QDs.

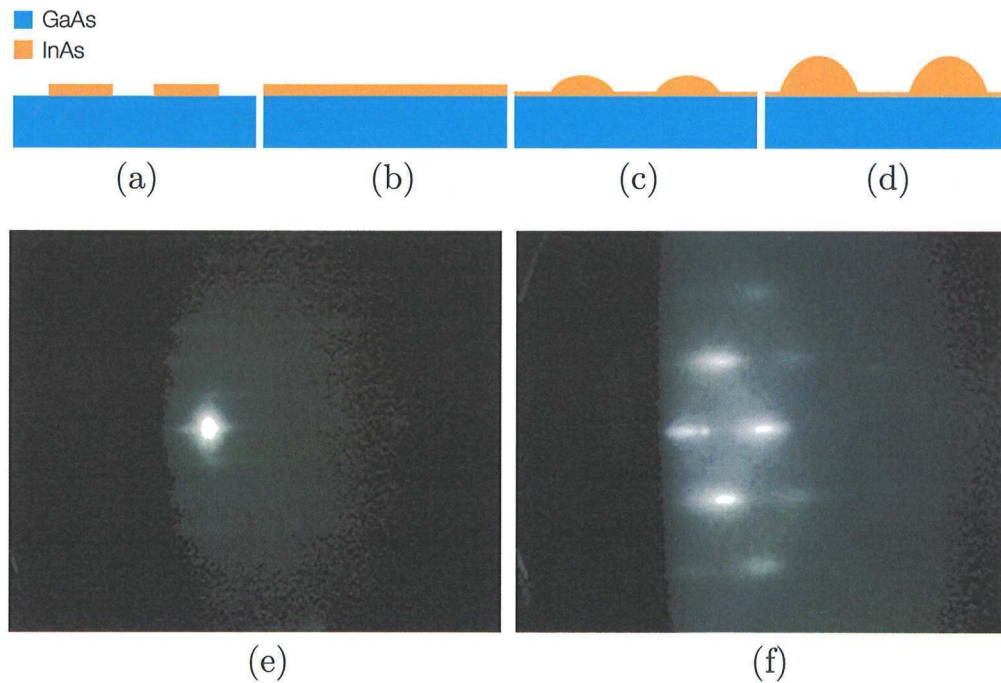


Figura 3.3: Esquema de formação das ilhas de InAs no modo de crescimento Stranski-Krastanov: (a) cobertura parcial do substrato, (b) formação da camada wet, (c) nucleação das ilhas de InAs com parte do material da camada wet e (d) aumento do volume das ilhas. Imagens *in situ* de RHEED durante processamento do dispositivo opto-eletrônico: (e) antes e (f) depois da nucleação dos QDs de InAs.

Para uma investigação preliminar do processo de crescimento das amostras, foram tomadas curvas de varredura θ de alta resolução da reflexão 004 do GaAs em uma amostra típica com QDs cobertos (amostra #5) e também em uma amostra com camada wet coberta (amostra #8), conforme apresentadas na Fig.3.4. As curvas foram obtidas no arranjo experimental do X-ray Lab/UoGuelph (Sub-seção 3.2.2) com energia 8047,78eV ($\text{CuK}\alpha_1$) e a resolução necessária para visualização das franjas da sobre-camada foi obtida pelo ajuste da fenda de resolução (Fig.3.9) instalada em frente ao detector. Para análise das curvas de var-

reduras θ , foi desenvolvido um programa no qual utiliza-se um modelo cinemático de difração por 2 camadas (camada wet/QDs de InAs + sobre-camada de GaAs) para simulação das curvas de varreduras teóricas ilustradas na Fig.3.4. Neste programa, parâmetros de ajuste tais como espessura das camadas, deformação e relaxação são escolhidos via algoritmo genético, conforme é apresentado no apêndice B.

Para a amostra com a camada wet coberta, Fig.3.4(a), o modelo do algoritmo genético fornece as espessuras de 3,86Å e 288Å para a camada wet e sobre-camada, respectivamente, os quais são compatíveis com os valores nominais de 1,0MC de InAs (3,2Å quando 100% tensionada) e 300Å da sobre-camada de GaAs conforme a Tabela 3.1. Na amostra com QDs cobertos, Fig.3.4(b), o programa fornece a espessura de 8,2Å para a camada wet+QDs e 281Å para a sobre-camada. As espessuras obtidas no modelo da Fig.3.4(b) fornecem indícios de que a presença dos QDs altera substancialmente a interface com a sobre-camada na comparação com a amostra sem QDs da Fig.3.4(a). O desvio logaritmico médio calculado pela Eq.B.6 é apresentado nos ajustes como E_{ajuste} e confirma uma menor qualidade de ajuste para a Fig.3.4(b). Isto é devido à discordância de intensidades das franjas, porém, a reprodução da posição e período das franjas foi eficiente na estimativa das espessuras. Estes resultados serão discutidos com mais detalhes quando necessário e, portanto, esta seção se restringirá à esta descrição preliminar das espessuras.

A caracterização superficial dos QDs foi feita via AFM em amostras com QDs expostos. O experimento foi realizado no Laboratório de Microscopia de Força Atômica e Tunelamento (MTA) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) utilizando um microscópio de força atômica modelo Nanoscope IIIa da Veeco em modo intermitente ou semi-contato (modo *tapping* em inglês). Os resultados das caracterizações das amostras #3 e #4 são apresentados na Fig.3.5.

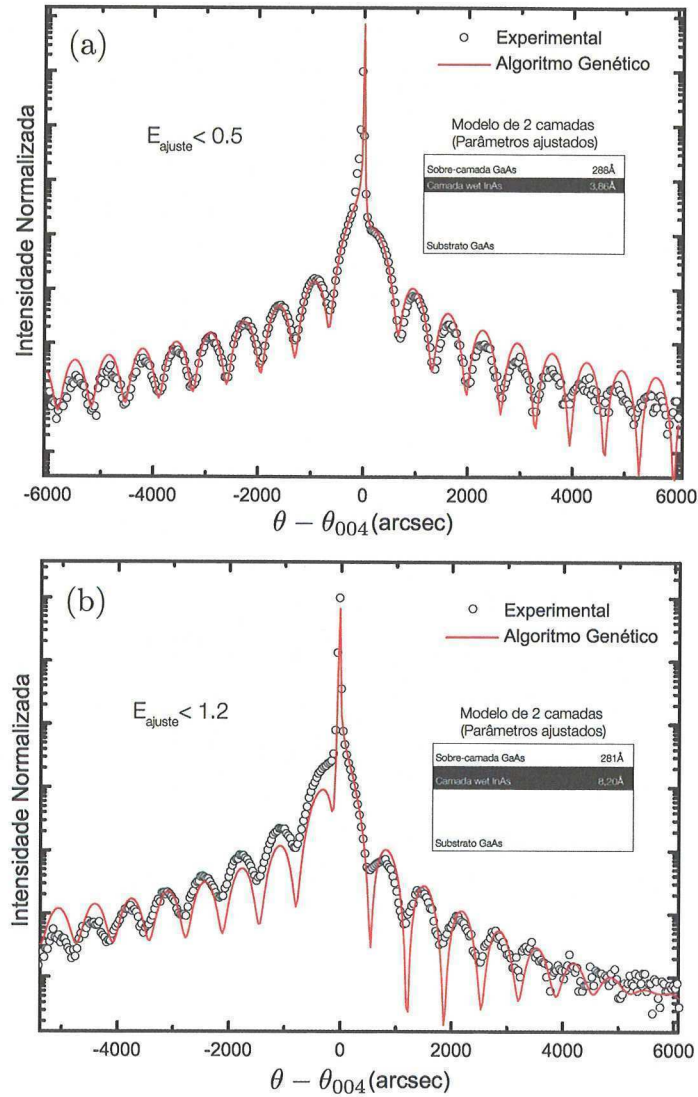


Figura 3.4: Curvas de varredura θ de alta resolução da reflexão 004 do GaAs com respectivas simulações de sistema de duas camadas para (a) amostra #8 (camada wet com sobre-camada) e (b) amostra #5 (QDs com sobre-camada). Os valores E_{ajuste} correspondem ao desvio logarítmico médio (Eq.B.6) para os respectivos ajustes em (a) e (b).

Um exemplo de análise morfológica dos padrões de AFM é mostrado na Fig.3.6. O perfil lateral dos QDs ao longo da linha diagonal indicada na Fig.3.5(b), e a distribuição de alturas dos QDs dentro do retângulo demarcado na Fig.3.5(b) são apresentados na Fig.3.6. A análise dos resultados de AFM indicam que a amostra #3, cujos QDs foram crescidos a uma

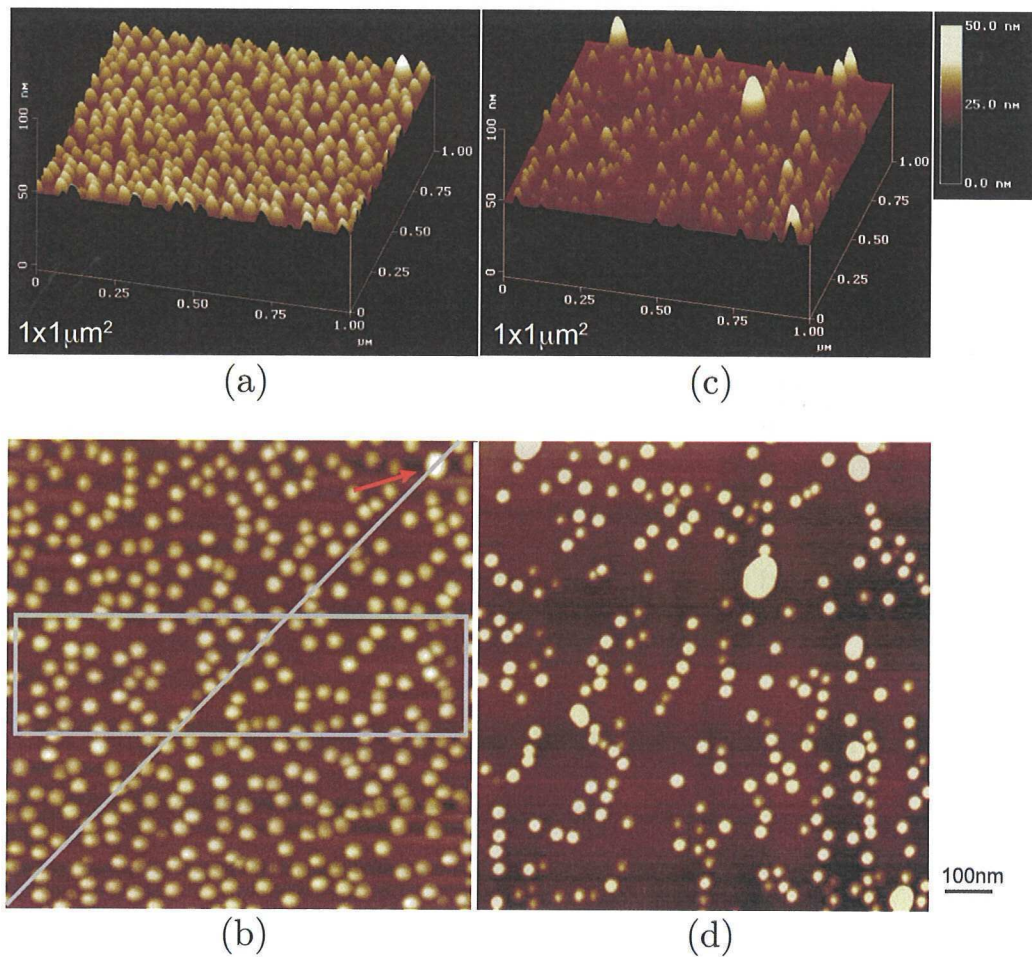


Figura 3.5: Caracterização superficial de amostras com QDs expostos via AFM. (a) e (b) imagens AFM, amostra #3 com densidade superficial $360\text{QDs}/\mu\text{m}^2$, em perspectiva e de topo, respectivamente. (c) e (d) imagens AFM, amostra #4 com densidade superficial $200\text{QDs}/\mu\text{m}^2$, em perspectiva e de topo, respectivamente.

taxa de $0,09\text{MC/s}$, contém uma densidade superficial de $\sim 360\text{QDs}/\mu\text{m}^2$ com raio médio de 26nm e altura média de 11nm . Já a amostra #4, com ilhas crescidas a $0,007\text{MC/s}$, apresenta densidade superficial de $\sim 200\text{QDs}/\mu\text{m}^2$ de ilhas similares às da amostras #3 porém houve formação de algumas ilhas ($\sim 10\text{QDs}/\mu\text{m}^2$) com raio médio de 170nm e altura média de 31nm .

Para as amostras com QDs cobertos, foi realizada uma avaliação da eficiência de

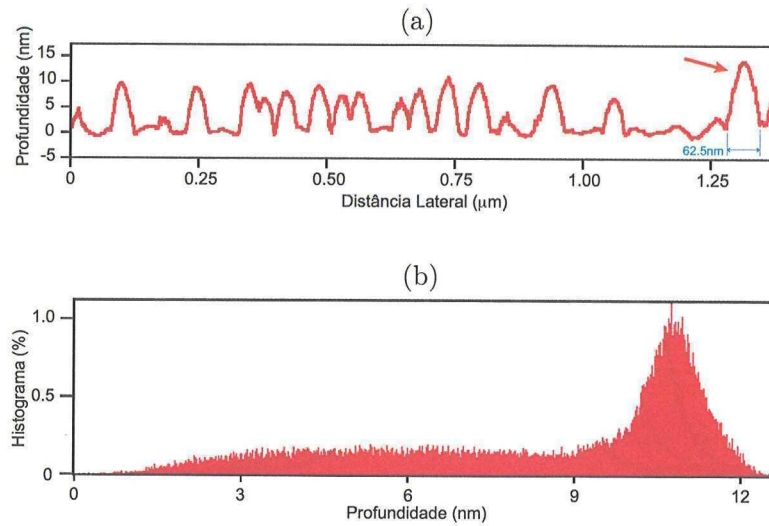


Figura 3.6: Análise das dimensões e formas dos QDs. (a) Seção transversal de QDs ao longo da linha diagonal ilustrada em Fig.3.5(b). Setas apontam para QD indicado na Fig.3.5(b). (b) histograma da altura dos QDs compreendidos no retângulo demarcado na Fig.3.5(b).

emissão das ilhas de InAs por meio de medidas de fotoluminescência (PL do inglês *photoluminescence*) realizadas no LNMS. A Fig.3.7 apresenta as curvas de PL para amostras com QDs crescidos com variadas taxas de crescimento dos QDs, provenientes de amostras similares, mas não exatamente aquelas listadas na Tabela 3.1.

Das curvas de PL é possível ressaltar alguns pontos importantes: *i*) o pico mais intenso das curvas refere-se ao sinal do estado fundamental e o menos intenso ao 1º estado excitado do QD de InAs; *ii*) o deslocamento em energia dos perfis de emissão pode estar relacionado à variação do volume dos QDs para as diversas taxas de deposição de InAs e *iii*) há um expressivo alargamento das curvas à medida que se aumenta a taxa de deposição, o que indica um aumento na dispersão dimensional das ilhas (maior variedade de tamanhos de QDs). Embora exista uma correlação do desempenho de emissão das ilhas com a taxa de crescimento das mesmas, mudanças relevantes podem acontecer na operação de cobrimento dos QDs (deposição da sobre-camada de GaAs) e técnicas de análise estrutural, como a

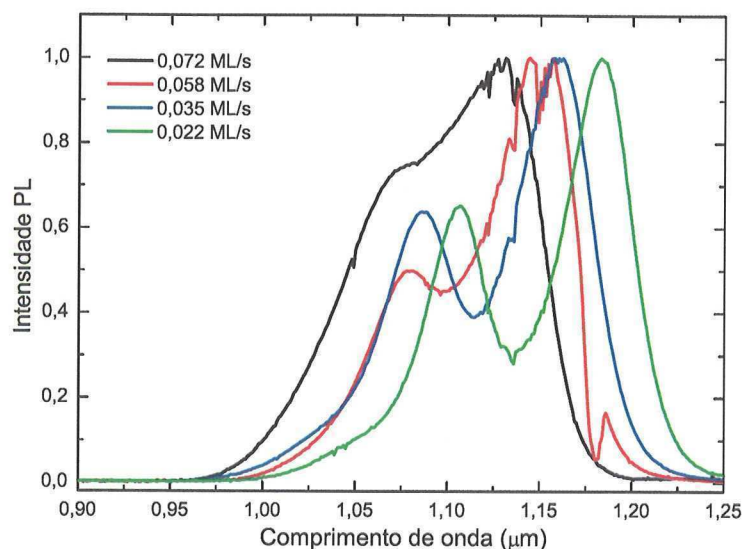


Figura 3.7: Curvas de PL para amostras com QDs de InAs cobertos crescidos com diferentes taxas de deposição de InAs.

difração de raios X, são necessárias para um melhor entendimento do mecanismo de crescimento do dispositivo acabado. A seção à seguir apresenta os aparatos utilizados na aquisição dos dados de difração de raios X.

3.2 Arranjo experimental de difração de raios X

A aquisição dos dados de difração de raios X foi realizada em três frentes distintas. Os experimentos de determinação de parâmetro de rede via varreduras Renninger de raios X foram realizadas majoritariamente na linha de luz XRD1 do LNLS. Mapas de difração Bragg-Superfície foram obtidos na linha XRD1 e no laboratório de espalhamento e difração de raios X da Universidade de Guelph-Canada (X-ray Lab/UoGuelph). Experimentos de difração de raios X à incidência rasante foram realizados no X-ray Lab/UoGuelph e na linha XRD2 do LNLS. À medida que os resultados forem apresentados, o respectivo aparato experimental será citado.

3.2.1 Linha de difração XRD1-LNLS

A linha XRD1 do LNLS é servida por um feixe policromático (feixe branco) proveniente de um imã defletor (*bending-magnet*). A monocromatização é feita por meio de um monocromador tipo cristal duplo de Si(111) o qual disponibiliza uma faixa operacional de energia de 4 a 12keV. A focalização e colimação vertical é realizada por espelhos de luz branca e a focalização sagital por meio da curvatura elástica do segundo cristal monocromador. A linha oferece um fluxo médio de $\sim 5 \times 10^{10}$ fótons/s·mrad para a energia de 8keV. Detectores tipo “cintiladores” modelo Cyberstar da FMB Oxford foram utilizados no monitoramento do sinal de raio X. O feixe é direcionado ao centro de um goniômetro de 3 eixos (ou 3-círculos) da marca Huber o qual é montado sobre uma estrutura metálica denominada “berço χ ” de acordo com a ilustração da Fig.3.8. Os estágios de rotação θ e φ operam com passos mínimos de $0,0002^\circ$ enquanto que o berço χ é somente destinado à seleção da polarização pois realiza rotações em torno da direção do feixe incidente. Todos os experimentos dessa tese realizados na linha XRD1 utilizaram óptica de feixe paralelo (espelho e cristal sagital focalizados no infinito) com divergência efetiva de $18''$ e $24''$ nas direções vertical e horizontal, respectivamente. A energia foi ajustada para $E=9320\text{eV}$ ($\lambda = 1,3303\text{\AA}$) com $\Delta E/E \simeq 1 \times 10^{-4}$.

3.2.2 Difratômetro de 4 círculos do X-ray Lab/UoGuelph - Canadá

Os experimentos realizados no X-ray Lab/UoGuelph utilizaram radiação característica $\text{CuK}\alpha_1$ ($E=8047,78\text{eV}$ ou $\lambda=1,540611\text{\AA}$) proveniente de um gerador anôdo rotatório operando em modo de foco “ponto” de $0,2 \times 0,2\text{mm}^2$. Um espelho comercial (sistema de multi-camadas da marca Osmic) foi responsável pela focalização e colimação do feixe além de maximizar

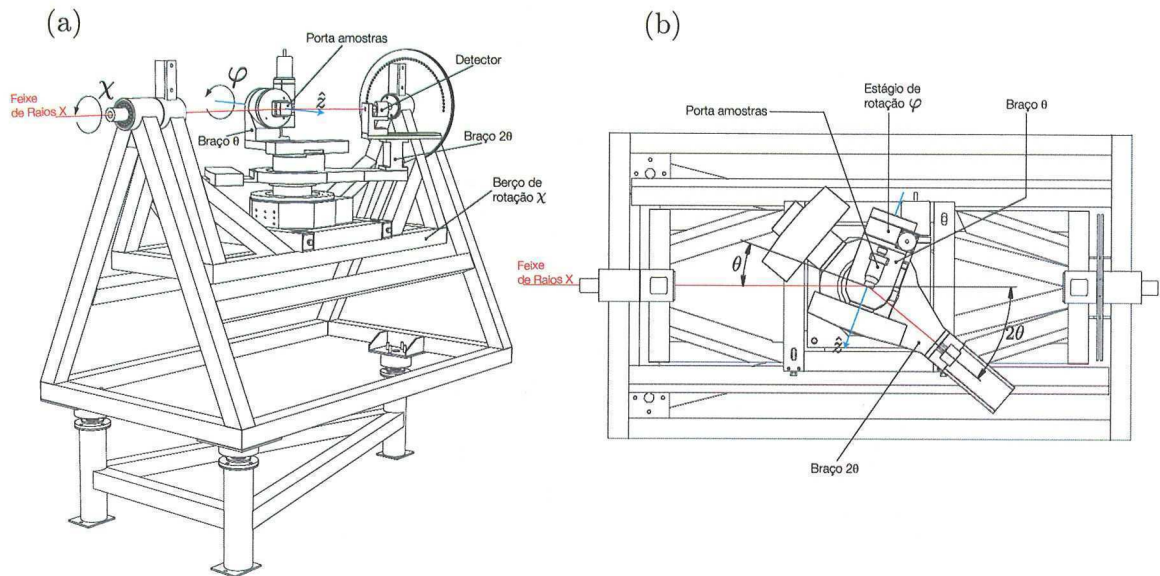


Figura 3.8: Goniômetro de 3 eixos instalado da linha de difração XRD1 do LNLS. Quarto estágio de rotação (berço χ) permite escolha da polarização via rotação do plano de incidência em torno do feixe de raios X.

a intensidade incidente na amostra ($\sim 2,5 \times 10^7$ fótons/s para uma potência do gerador de $45\text{kV} \times 15\text{mA}$). O espelho foi ajustado de forma a focalizar o feixe no infinito (óptica de feixe paralelo) e a monocromatização foi feita por meio de um cristal duplo (*channel-cut*) de Ge(220). Monocromático e colimado, o feixe tinha a forma de um quadrado de $1,5 \times 1,5\text{mm}$. O feixe de raios X era apontado para um goniômetro 4-círculos da marca Huber (Fig.3.9) com resolução nos estágios θ , φ e 2θ de $0,0002^\circ$ e $0,001^\circ$ no círculo χ . O goniômetro foi instalado sobre uma mesa automatizada com recurso de ajuste do ângulo de incidência do feixe em relação ao goniômetro (ângulo de incidência α). Tal recurso permite o alinhar o círculo χ no plano perpendicular ao feixe incidente, técnica que é descrita em detalhes no Apêndice A.

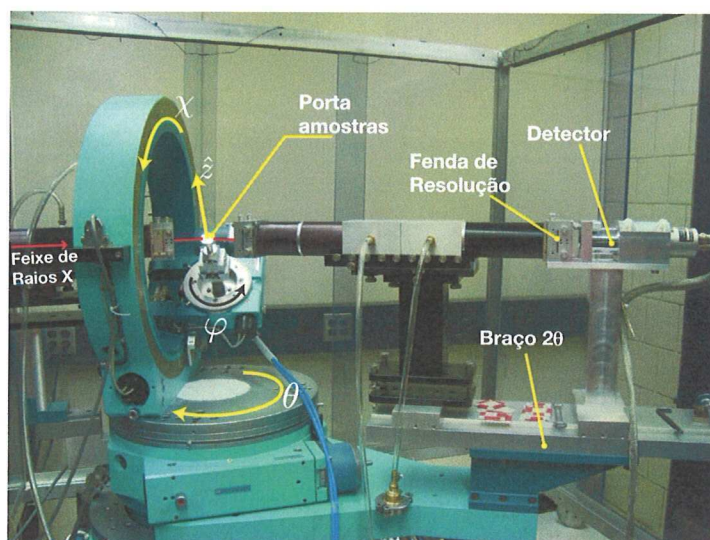


Figura 3.9: Goniômetro de 4 círculos instalado no laboratório de espalhamento e difração de raios X da Universidade de Guelph-Canadá.

3.2.3 Linha de difração XRD2-LNLS

Nos experimentos de difração de raios X à incidência rasante GIXRD, utilizou-se a linha de luz XRD2 do LNLS a qual utiliza radiação proveniente de imã deflector. A energia é selecionada via monocromador de duplo cristal de Si(111) o qual disponibiliza uma faixa de energia de 4 a 15keV. Focalização sagital é realizada por curvatura elástica do segundo cristal do monocromador. O fluxo de fótons na amostra é $\sim 2 \times 10^{10}$ fótons/s.mrad para a energia de 8keV. Utilizou-se o mesmo tipo de detector descrito na linha XRD1. A linha é equipada com um goniômetro Huber 4-círculos (Fig.3.10) o qual possui resolução nos estágios angulares similar ao 4-círculos descrito anteriormente no arranjo experimental do Xray Lab/UoGuelph. Os experimentos realizados nessa linha de luz utilizaram óptica de feixe paralelo e a energia foi ajustada para $E=9320\text{eV}$ ($\lambda = 1,3303\text{\AA}$).

Experimentos realizados com diferentes configurações das apresentadas nesta seção serão devidamente descritos caso as modificações experimentais sejam relevantes aos resul-

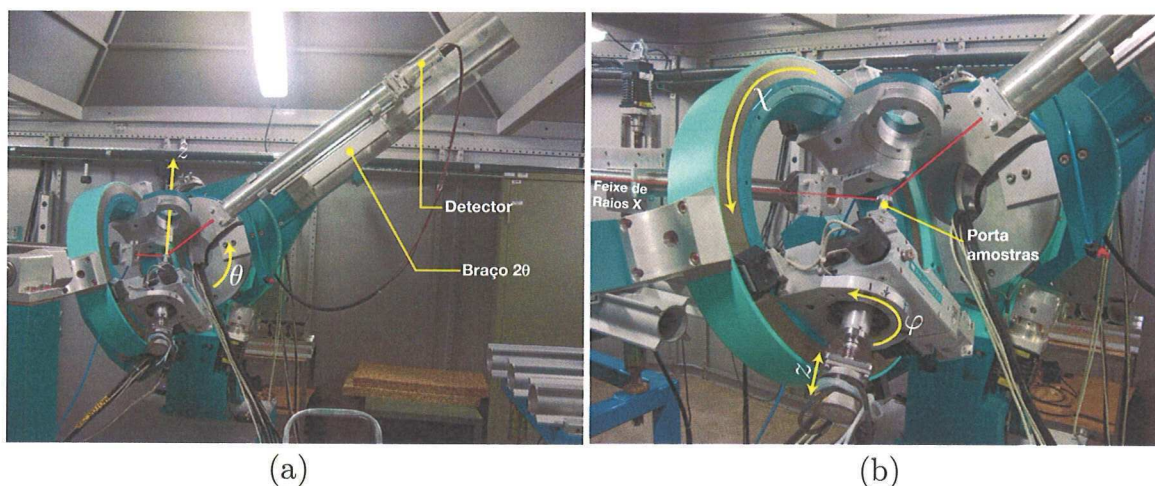


Figura 3.10: Goniômetro 4-círculos da linha de difração XRD2 do LNLS.

tados.

3.3 Preparação de amostras

Todas as amostras estudadas nesse trabalho foram crescidas por MBE e utilizaram wafers comerciais de GaAs como substrato. Na etapa de crescimento no sistema de MBE, a superfície do substrato que recebeu a deposição (superfície polida do wafer) foi cuidadosamente limpa de forma a evitar contaminação do sistema assim como para assegurar a perfeita epitaxia do material a se depositar. A amostra é fixada no porta-amostras por meio de uma solda de Índio a qual é aplicada na superfície traseira do substrato. Para amostras com nanoestruturas auto-organizadas, o estado de tensão superficial do substrato é de extrema relevância no crescimento das nanoestruturas. Tensões introduzidas pelo método de fixação das amostras podem influenciar nas características finais dos dispositivos epitaxiais, fato já evidenciado no crescimento de filmes finos [36]. A Fig.3.11 ilustra os resíduos da solda de In após o crescimento da amostra em MBE.

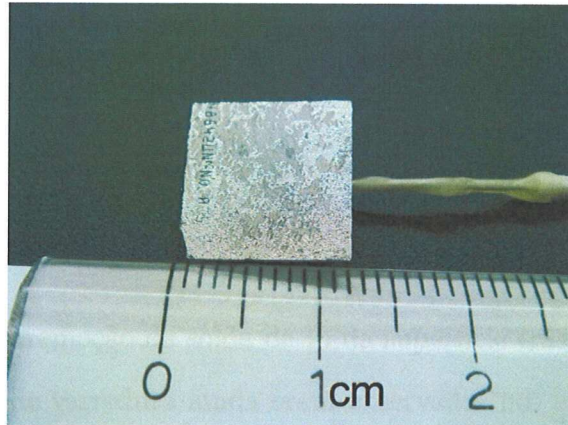


Figura 3.11: Resíduos de Índio provenientes da solda utilizada para fixação dos substratos na câmara de MBE. Os locais mais escuros correspondem ao substrato de GaAs e as manchas de cor prata correspondem aos resíduos da solda de Índio.

A solda de In apresenta-se sólida à temperatura ambiente e possui grande aderência ao substrato de GaAs, o que faz com que ela esteja presente na grande maioria das amostras preparadas por MBE. Durante os procedimentos de alinhamento de amostras para os experimentos de difração de raios X notou-se um alargamento inesperado das curvas de varredura (*rocking curves*) em várias amostras. A frequente observação deste efeito estimulou uma investigação mais detalhada. Constatou-se que a maior parte do efeito de alargamento das curvas de varredura era devido à presença dos resíduos da solda de In. A confirmação veio depois da total remoção do In realizado pelo seguinte procedimento:

1. Proteção da superfície de crescimento com cêra ou parafina;
2. Imersão da amostra em ácido clorídrico (HCl) concentrado com agitação contínua por ~30 minutos;
3. Remoção da amostra da solução e lavagem em água corrente;
4. Remoção mecânica de forma cuidadosa dos resíduos do ataque químico com lixa ultra fina (lixa para lapidação com granulação 2500);

5. Imersão em solução de ácido sulfúrico nas proporções $\text{H}_2\text{SO}_4(1x):\text{H}_2\text{O}_2(1x):\text{H}_2\text{O}(5x)$ por ~ 3 minutos;
6. Remoção da amostra da solução e lavagem em água corrente;
7. Remoção da cêra com acetona.

Mesmo após a remoção da solda de In da superfície traseira do substrato, efeitos de distorção das curvas de varredura ainda eram observados nos experimentos de difração. Como o principal objetivo da pesquisa era estudar a influência dos QDs de InAs na matriz de GaAs, restava saber se as distorções observadas eram geradas pelas nanoestruturas. Assim constatou-se uma forte influência do método de montagem no estado final de curvatura das amostras. Esta susceptibilidade à curvaturas está relacionada à pouca espessura do substrato ($\sim 600\mu\text{m}$) o qual é facilmente curvado quando montado com procedimentos tradicionais de fixação (tais como gota de cêra e fita dupla-face). Como fruto desta investigação, foi desenvolvido um novo método de montagem para wafers finos o qual é baseado em reduzidas superfícies de contato por meio de esferas metálicas (Fig.3.12). Neste método, apenas um filme fino de cêra em torno das esferas é responsável pela aderência da amostra. A geometria de triângulo da posição das esferas otimiza o equilíbrio das forças entre os contatos.

Para a investigação do estado de curvatura das amostras, realizou-se uma série de curvas de varredura da reflexão simétrica 002 de um substrato de GaAs em diferentes azimutes. Esta técnica foi denominada aqui como *Diagramas Polar*, o qual se tornou uma ferramenta versátil na verificação da qualidade do procedimento de montagem. A Fig.3.13(a) mostra um diagrama polar para amostra fixada por uma pequena gota central de cêra. O alargamento em uma direção específica (neste caso a direção BB) sugere que o cristal sofreu uma curvatura do tipo cilíndrica. A Fig.3.13(b) apresenta o diagrama polar do mesmo substrato de GaAs montado via método de 3 contatos.

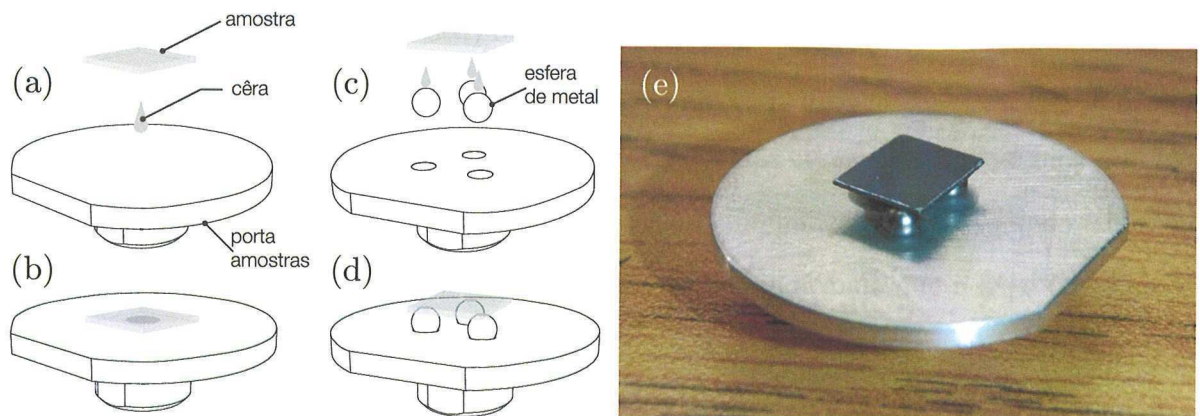


Figura 3.12: (a,b) Esquema de montagem com gota de cêra no centro da face da amostra, (c,d) Esquema de montagem com esferas metálicas embebidas na cêra. (e) Foto de amostra montada com o método das esferas ou método dos 3 contatos.

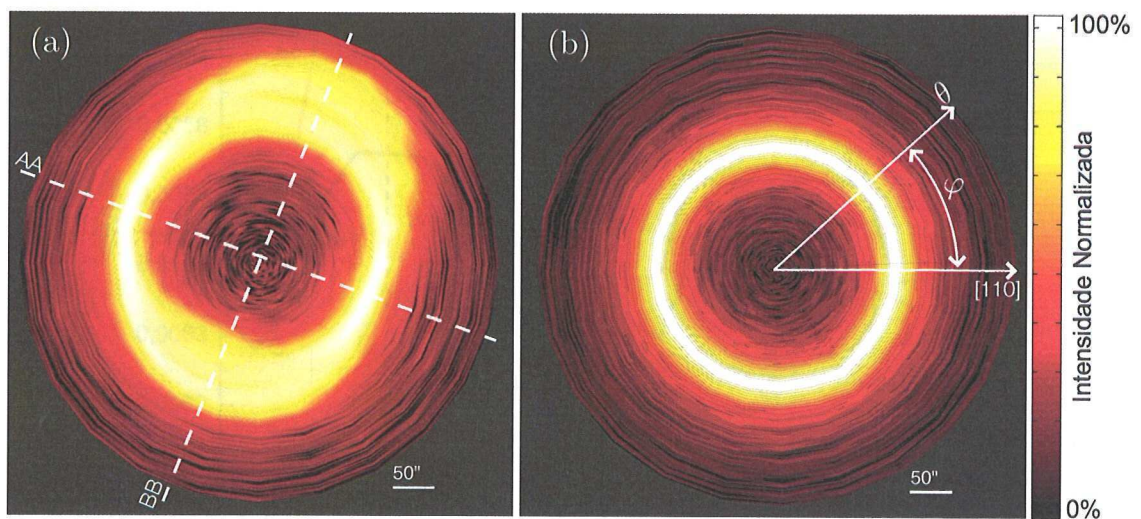


Figura 3.13: Diagramas polar da reflexão 002 de um substrato de GaAs: (a) montado de forma convencional, *e.g.* Fig.3.12(b). AA e BB indicam as direções plana e curvada, respectivamente; e (b) montado com o método das esferas, *e.g.* Fig.3.12(d) e (e).

Em algumas situações é necessária uma análise das amostras no estado em que elas foram crescidas na câmara de MBE, ou seja, sem a limpeza dos resíduos de Índio da sua superfície traseira. Uma forma de reduzir o efeito da curvatura nos dados de raios X é diminuir a área iluminada pelo feixe por meio de fendas¹. A Fig.3.14 apresenta uma análise

¹Procedimento indicado em situações nas quais a perda de intensidade devido ao corte do feixe pelas

das larguras à meia altura (FWHM) da reflexão 004 do GaAs montado com gota central de cêra para diferentes aberturas de fendas (tamanhos do feixe incidente). A posição $\varphi = 0$ foi definida pela direção [110] da Fig.3.13(b). Os máximos das curvas estão separados por 180° em φ reforçando a hipótese de curvatura cilíndrica. A diminuição do tamanho do feixe de 2 para 1mm causou uma perceptível redução dos máximos indicando que o feixe passou a ser menos sensível à curvatura da amostra.

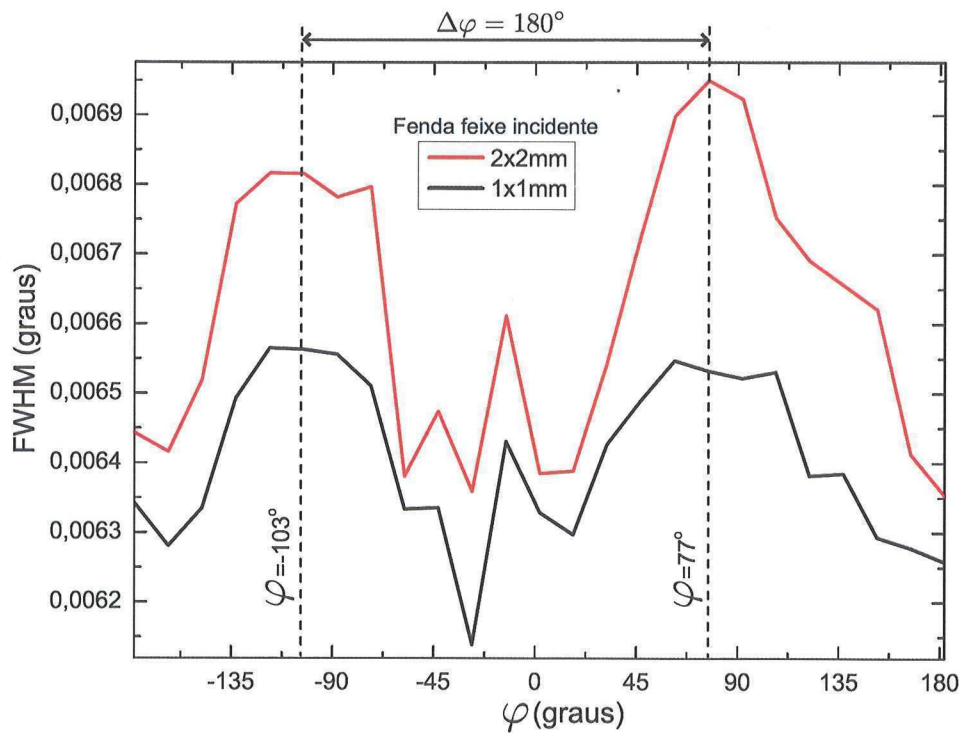


Figura 3.14: Larguras à meia altura (FWHM) da reflexão 004 do GaAs em função do azimute da amostra para dois tamanhos de feixe incidente.

fendas não compromete o experimento.

Capítulo 4

Varreduras Renninger e medidas ultra-precisas de parâmetro de rede

Varredura Renninger de Raios X (XRS, *X-ray Renninger Scanning*) é uma das técnicas mais precisas para determinação absoluta de parâmetro de rede em monocristais [37, 38, 39, 40]. No entanto, ainda existiam limitações importantes no uso generalizado da XRS no estudo de materiais com potencial tecnológico, como *i)* a dificuldade de usuários de técnicas típicas de difração de raios X na utilização da geometria de difração múltipla assim como na escolha das *Umweganregung* (Umwegs: picos de difração múltipla) apropriadas para cada tipo de estudo, *ii)* falta de métodos para tratamento de erros instrumentais sistemáticos os quais comprometem a acurácia das medidas, *iii)* inexistência de uma função de perfil de linha para ajustar a Umweg capaz de determinar a posição sem ter a precisão comprometida devido aos perfis tipicamente assimétricos das Umwegs; e *iv)* ausência de pacotes de aquisição e análise dos dados de XRS em laboratórios de grande escala como nas linhas de luz de laboratórios síncrotron. Este capítulo apresenta um procedimento sistemático para a investigação em

alta resolução de variações no parâmetro de rede usando XRS. O procedimento foi aplicado no estudo do campo de deformação no-plano (tradução direta do termo em inglês *in-plane*) de um conjunto de amostras as quais representam os principais estágios do crescimento de dispositivos nanoestruturados baseados em QDs de InAs. Para isso, este capítulo contém uma breve introdução à geometria de difração múltipla e sua extensão ao conceito de XRS, um método para indexar e escolher casos de difração múltipla e um método de análise de dados aplicado ao estudo do parâmetro de rede do sistema nanoestruturado investigado nesta tese.

4.1 Geometria de Difração Múltipla e Varreduras Renninger

A difração múltipla (DM)[41] ocorre quando um feixe incidente de raios X monocromático satisfaz simultaneamente a condição de Bragg para dois ou mais conjuntos de planos atômicos do cristal (amostra). No ponto de vista do espaço recíproco, isso equivale à situação onde dois ou mais pontos da rede recíproca tocam a esfera de Ewald em um mesmo instante. Como consequência, três ou mais feixes difratados são gerados dentro do cristal, conforme ilustra a Fig.4.1.

Embora tais efeitos sejam presentes em muitos experimentos de difração de raios X e nêutrons, a observação sistemática da DM somente ocorre em casos específicos onde os eventos de DM dentro do cristal resultam em feixes difratados na direção do detector. Para um caso de 3 feixes, como o ilustrado na Fig.4.1, o feixe incidente \mathbf{k}_0 é difratado por uma reflexão simétrica com índices HKL , denominada “primária” e representada pelo vetor recíproco \mathbf{P} , e por uma reflexão assimétrica de índices hkl , reflexão “secundária” com vetor

recíproco \mathbf{S} . O detector é posicionado de forma a monitorar o feixe difratado pela reflexão primária, ou seja $\mathbf{k}_{\mathbf{P}} = \mathbf{P} + \mathbf{k}_0$. O feixe secundário $\mathbf{k}_{\mathbf{S}} = \mathbf{S} + \mathbf{k}_0$ é re-espalhado para o detector por meio de uma reflexão assimétrica denominada “acoplamento” (representada pelo vetor recíproco \mathbf{C}) a qual gera o feixe difratado $\mathbf{k}_{\mathbf{P}'} = \mathbf{S} + \mathbf{C} + \mathbf{k}_0 = \mathbf{P}' + \mathbf{k}_0$ (Fig.4.1(a)). Em um monocristal e para um caso de 3 feixes, a ocorrência da DM implica que

$$\mathbf{P}' = \mathbf{S} + \mathbf{C} = \mathbf{P}. \quad (4.1)$$

O monitoramento dos feixes simultâneos $\mathbf{k}_{\mathbf{P}}$ e $\mathbf{k}_{\mathbf{P}'}$ é a base fundamental de métodos investigatórios do *problema da fase* em cristalografia assim como de técnicas de determinação de estruturas por análise do tripleto de fases [41]. De forma a simplificar a simbologia, eventualmente este texto se referirá aos casos de MD apenas pelos índices hkl de suas reflexões secundárias.

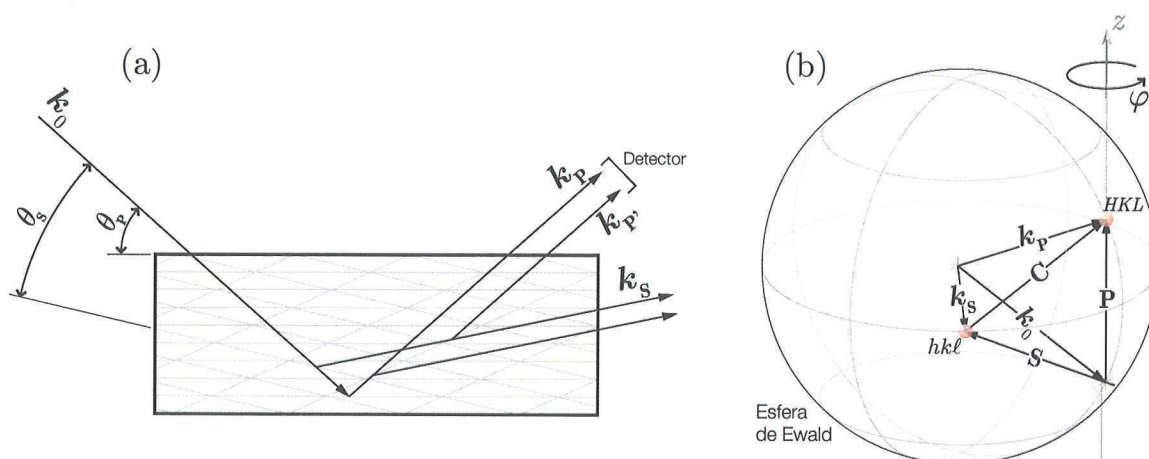


Figura 4.1: Representação geométrica da difração múltipla de 3 feixes (a) esquema planar no espaço direto (planos atômicos do cristal) e (b) no espaço recíproco (esfera de Ewald). Os ângulos $\theta_{\mathbf{P}}$ e $\theta_{\mathbf{S}}$ correspondem aos ângulos de Bragg das reflexões primária e secundária, respectivamente.

Uma maneira simples e largamente empregada para observação de picos de DM

é realizada por meio da rotação φ , mantendo a reflexão primária em condição de difração, ou seja, o ponto recíproco HKL é mantido sobre a esfera de Ewald durante a rotação. Para que isso seja possível, é necessário alinhar o vetor de difração \mathbf{P} com o eixo de rotação φ , indicado pela direção \mathbf{z} na Fig.4.1(b), configurando assim a base geométrica dos experimentos de XRS. Com $\mathbf{P} \parallel \mathbf{z}$, as varreduras φ apresentam nível constante de intensidade referente a reflexão primária, sofrendo modulações à medida que condições de DM são satisfeitas, *e.g.* Fig.4.2. Nas condições de DM, cada reflexão possui uma fase específica em seu fator de estrutura. Efeitos de interferência entre as ondas difratadas estão constantemente presentes nos experimentos de XRS, e são responsáveis pelos perfis assimétricos dos Umwegs. Diminuição da intensidade da reflexão primária, denominadas por Wagner em 1920 como *Aufhellung*, foram as primeiras evidências do fenômeno de DM [42]. Por outro lado, acréscimos na intensidade da reflexão primária são denominados *Umweganregung* ou simplesmente *Umweg*, e foram observados inicialmente por Renninger em 1937 durante varreduras φ da reflexão proibida (222) do diamante [37]. Esses fenômenos de diminuição (*Aufhellung*) e acréscimo (*Umweganregung*) na intensidade primária estão relacionados ao balanço de energia entre as reflexões que compõem o evento de DM.

A Figura 4.2 apresenta uma XRS da reflexão 002 do GaAs (reflexão primária), realizada na linha XRD1 do LNSL com fótons de raios X de energia 9316eV. A reflexão primária foi mantida excitada durante os 15° de varredura φ (fundo constante) e 6 picos de DM foram observados. As posições angulares e intensidades relativas dos picos de DM estabelecem $\varphi=180^\circ$ como um espelho de simetria o qual é útil na indexação desses picos de DM. Um caso de DM de 3 feixes pode ser excitado em duas posições φ distintas: *i*) com o ponto recíproco secundário *entrando* na esfera de Ewald (casos denominados *out-in*) e *ii*) com o ponto recíproco secundário *saindo* da esfera (casos *in-out*). Isto explica a presença dos índices *out-in* e *in-out* nos picos de DM da Fig.4.2. O procedimento de indexação desses

picos de DM é detalhado mais adiante.

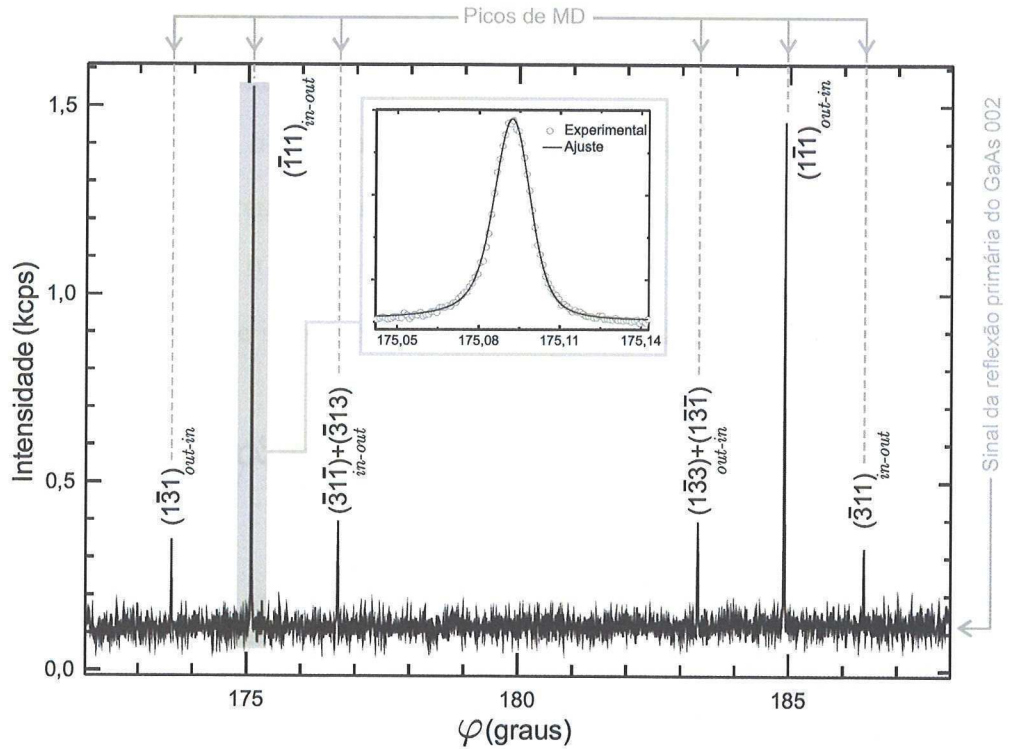


Figura 4.2: Padrão de XRS da reflexão 002 do GaAs (reflexão primária) para $E=9316\text{eV}$ e polarização σ . Índices duplos indicam casos de 4 feixes (2 reflexões secundárias). No Detalhe, ajuste do pico de DM $\bar{1}11_{in-out}$.

4.2 Medidas de Parâmetro em sistemas nanoestruturados baseados em QDs

As medidas de parâmetro foram realizadas de forma a investigar a rede do GaAs, ou seja, o material que envolve os QDs de InAs. O principal objetivo da experiência foi estudar o estado de tensão residual causado pelas ilhas de InAs na matriz de GaAs por meio de técnicas avançadas de difração de raios X como XRS. No experimento de XRS, foi utilizada

a reflexão 002 como primária ($\mathbf{P} = 002$) e como secundária reflexões da família $\{11\}1$, onde $\{11\} = 11, 1\bar{1}, \bar{1}1$, e $\bar{1}\bar{1}$ ($\mathbf{S} = hk1$, sendo $h = \pm 1$ e $k = \pm 1$). Cada reflexão secundária fornece duas condições de DM totalizando oito condições para cada medida completa de parâmetro de rede, conforme ilustra o diagrama da Fig.4.3(a). No ponto de vista dos cones de Bragg, as condições de DM ocorrem nas intersecções dos cones conforme ilustrado na Fig.4.3(b)¹. A definição do azimute $\varphi = 0$ foi realizada quando a direção de referência do cristal $\mathbf{M} = [110]$ encontrava-se no plano de incidência do difratômetro e apontando para a fonte de raios X.

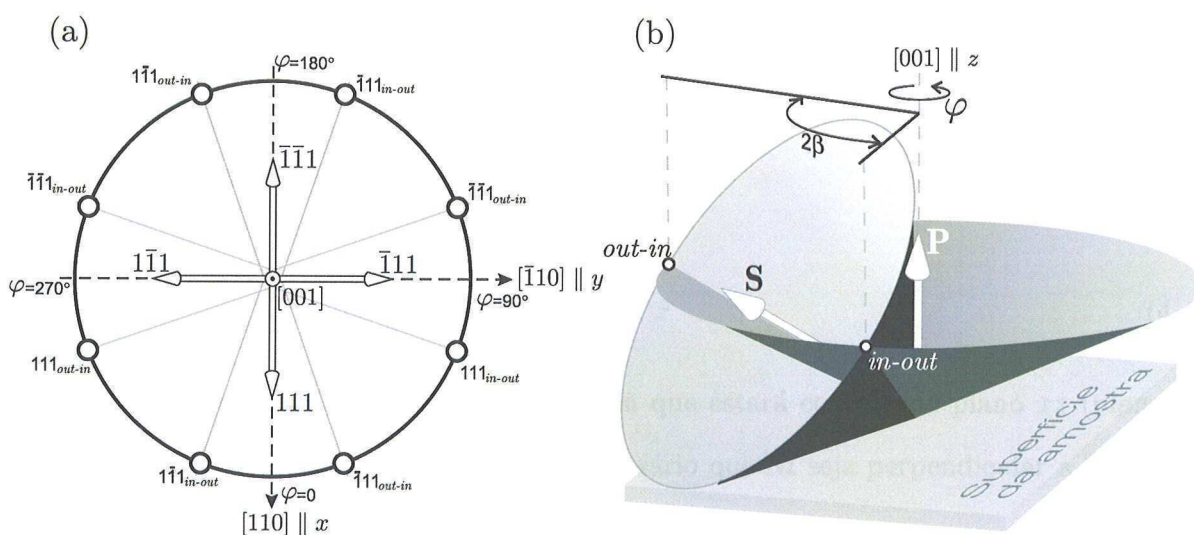


Figura 4.3: (a) Representação esquemática (vista de topo) das 8 posições de DM escolhidas para a determinação do parâmetro de rede. Cada reflexão secundária possui um par (*in-out/out-in*) de posições φ onde ocorre a DM. (b) Esquema de cones de Bragg das reflexões primária e secundária: a intersecção dos cones denota condição de DM.

Uma abordagem geométrica foi utilizada na indexação dos picos de DM, ou seja, na previsão das posições φ onde ocorrem os casos de DM. Para isso foi necessário definir um sistema de coordenadas xyz onde o feixe incidente \mathbf{k}_0 pudesse ser expresso em termos dos ângulos instrumentais θ e φ , conforme ilustra a Fig.4.4. φ é definida como a distância angular entre a projeção de \mathbf{k}_0 no plano xy e a direção x . ψ é a distância angular entre a

¹Para maior clareza, tomou-se apenas uma das reflexões secundárias como exemplo, ou seja, apenas um cone assimétrico foi desenhado para a ilustração da intersecção.

projeção de \mathbf{S} no plano xy e a direção de referência x . A direção z é tomada paralela ao vetor \mathbf{P} , de modo que quando a reflexão primária está em condição de difração, o ângulo de incidência θ é igual ao ângulo de Bragg θ_P da reflexão primária. ψ e γ são os ângulos de azimute e polar do vetor \mathbf{S} , respectivamente. Esse sistema instrumental de coordenadas é criado da seguinte forma:

$$\hat{z} = \frac{\mathbf{P}}{|\mathbf{P}|}, \quad (4.2)$$

$$\hat{y} = \frac{\mathbf{P} \times \mathbf{M}}{|\mathbf{P} \times \mathbf{M}|}, \quad (4.3)$$

e

$$\hat{x} = \hat{y} \times \hat{z} \quad (4.4)$$

onde \mathbf{M} é uma escolhida direção cristalográfica que estará contida no plano xz (plano de incidência primário) quando $\varphi = 0$. Não é necessário que \mathbf{M} seja perpendicular a \mathbf{P} .

Nesse novo sistema de coordenadas, o vetor de onda incidente \mathbf{k}_0 é dado como

$$\mathbf{k}_0 = -|\mathbf{k}_0| (\cos \theta \cos \varphi, \cos \theta \sin \varphi, \sin \theta) \quad (4.5)$$

e o vetor secundário \mathbf{S} como

$$\mathbf{S} = |\mathbf{S}| (\sin \gamma \cos \psi, \sin \gamma \sin \psi, \cos \gamma). \quad (4.6)$$

Com base na Eq.2.34, a qual foi deduzida para um vetor recíproco genérico \mathbf{G} , é possível representar as condições de difração primária e secundária na forma vetorial,

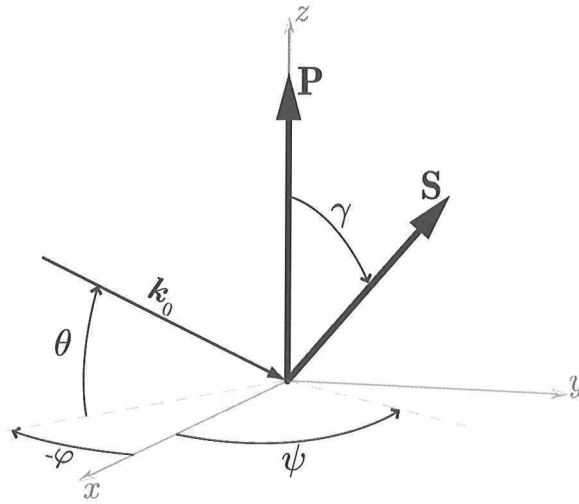


Figura 4.4: Sistema xyz de coordenadas usado para descrever o feixe incidente \mathbf{k}_0 em função dos ângulos instrumentais θ e φ , assim como os vetores recíprocos \mathbf{P} e \mathbf{S} .

respectivamente, como

$$\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{P} = -\frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}}{2} = -\frac{|\mathbf{P}|^2}{2}, \quad (4.7)$$

e

$$\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{S} = -\frac{|\mathbf{S}|^2}{2}. \quad (4.8)$$

Aplicando as Equações 4.5 e 4.6 na 4.8 e mantendo-se os vetores de ondas normalizados por 2π ($|\mathbf{k}_0| = 1/\lambda$), obtém-se a expressão

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{S} &= -|\mathbf{k}_0||\mathbf{S}| (\cos \theta \cos \varphi \sin \gamma \cos \psi + \cos \theta \sin \varphi \sin \gamma \sin \psi + \sin \theta \cos \gamma) \\ &= -\frac{|\mathbf{S}|}{\lambda} (\cos \theta \sin \gamma \cos(\varphi - \psi) + \sin \theta \cos \gamma) = -\frac{|\mathbf{S}|^2}{2}, \end{aligned} \quad (4.9)$$

a qual fornece

$$\cos(\varphi - \psi) = \cos(\beta) = \frac{\frac{\lambda|\mathbf{S}|}{2} - \sin \theta \cos \gamma}{\cos \theta \sin \gamma}. \quad (4.10)$$

2β corresponde à diferença entre os dois ângulos de azimute

$$\varphi_{out-in} = \psi - \beta \quad e \quad \varphi_{in-out} = \psi + \beta, \quad (4.11)$$

onde o ponto recíproco secundário (apontado pelo vetor \mathbf{S}) toca a esfera de Ewald. Note que essas posições somente representam as condições de DM ilustradas na Fig.4.3(b) quando $\theta = \theta_P$ (θ_P corresponde ao ângulo de Bragg para a reflexão \mathbf{P}) na Eq.4.10. Os padrões de XRS são indexados através das Eqs.4.10 e 4.11. Para cada reflexão \mathbf{S} , além do módulo do vetor \mathbf{S} , calculam-se os ângulos ψ e β e assim as posições *out-in* e *in-out*, onde as condições de DM associadas à esta reflexão secundária ocorrem. A tabela 4.1 apresenta os ângulos calculados para várias reflexões secundárias presentes na XRS da reflexão primária 002, mostrada na Fig.4.2. O conjunto de reflexões secundárias da família $\{11\}1$ foram utilizadas nas medidas de parâmetro de rede, e as reflexões com ângulos idênticos correspondem a casos de DM de 4 feixes. As XRS apresentam em geral uma simetria nas posições dos picos de DM, como pode ser visto na Fig.4.2. Elas são determinadas basicamente pelo eixo cristalográfico do vetor \mathbf{P} , e são úteis na identificação da real posição azimutal da amostra.

A primeira etapa do experimento de medidas de parâmetro é o alinhamento do vetor recíproco \mathbf{P} com o estágio de rotação azimutal φ . Esse procedimento baseia-se no uso da posição do centróide de curvas de varredura θ da reflexão 002 para diferentes azimutes os quais permitam corrigir os arcos da cabeça goniométrica. Para uma amostra idealmente alinhada espera-se um mesmo valor de θ para os centróide das curvas de varredura em qualquer azimute. Como exemplo do procedimento de alinhamento, as curvas de varredura

Reflexão \mathbf{S}	ψ	β	φ_{out-in}	φ_{in-out}
$\bar{1}11$	0	85,08736	274,91264	85,08736
$\bar{1}\bar{1}1$	90	85,08736	4,91264	175,08736
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	180	85,08736	94,91264	265,08736
$\bar{1}\bar{1}1$	270	85,08736	184,91264	355,08736
$\bar{1}\bar{3}\bar{1}$	243,43495	69,83764	173,59730	313,27259
$\bar{3}\bar{1}\bar{1}$	116,56505	60,14060	56,42445	176,70565
$\bar{3}1\bar{1}$	116,56505	60,14060	56,42445	176,70565
$\bar{1}\bar{3}3$	243,43495	60,14060	183,29435	303,57555
$\bar{1}\bar{3}\bar{1}$	243,43495	60,14060	183,29435	303,57555
$\bar{3}11$	116,56505	69,83764	46,72741	186,40270

Tabela 4.1: Indexação parcial da XRS da reflexão 002 GaAs. Valores angulares (em graus) calculados para $E=9316\text{eV}$ e $\mathbf{M} = [110]$.

nos azimutes 0° , 90° , 180° e 270° estão mostradas na Fig.4.5. Os respectivos valores dos centróides são: $\theta_{\varphi=0} = 15,5132^\circ$, $\theta_{\varphi=90} = 16,0993^\circ$, $\theta_{\varphi=180} = 16,1335^\circ$ e $\theta_{\varphi=270} = 15,5454^\circ$. As posições $\varphi = 0^\circ$ e $\varphi = 180^\circ$ fornecem o valor médio na direção $[110]$, $\bar{\theta}_{[110]} = 15.8233^\circ$, e as posições $\varphi = 90^\circ$ e $\varphi = 270^\circ$ fornecem o valor médio $\bar{\theta}_{[\bar{1}10]} = 15.8223^\circ$. Desta forma, o alinhamento foi efetivado ajustando-se os arcos da cabeça goniométrica de forma a deslocar o centróide das curvas de varredura para os valores médios nas direções $[110]$ e $[\bar{1}10]$, os quais em geral apontam para um mesmo valor. Este procedimento de alinhamento é essencial para a obtenção de XRS longas como a demonstrada na Fig.4.2, as quais são comumente utilizadas na indexação dos picos de DM para uma dada reflexão primária.

Após alinhar a amostra e identificar sua posição de azimute, ou seja, indexar os picos de DM, as medidas de parâmetro são obtidas a partir da repetição de várias XRS. Em cada XRS, os dados são coletados com alta resolução somente em torno dos umwegs escolhidos, *e.g.* detalhe da Fig.4.2. Neste trabalho, oito umwegs foram medidos em cada XRS, correspondendo às posições de entrada e saída das reflexões secundárias da família $\{11\}1$. Desalinhamentos do vetor recíproco primário com o estágio de rotação azimutal proporcionam deslocamentos nas posições azimutais dos picos de DM, as quais são diretamente relacionadas às medidas de parâmetro via XRS. Devido a este fato, optou-se pela exploração

da geometria de eixo 4 dos picos de DM (Fig.4.3(a)) de forma a eliminar a dependência das medidas de parâmetro com o procedimento de alinhamento do cristal, o que justifica a utilização dos oito picos de DM nas medidas. Afim de demonstrar o efeito do desalinhamento da amostra nas posições dos picos de DM, a determinação do ângulo β experimental, resumida na Tabela 4.3, foi realizada com a amostra #1 ligeiramente desalinhada (desalinhamento residual de $\sim 0,01^\circ$). Como é possível observar na Tab.4.3, os valores de β apresentam efeitos de desalinhamentos os quais são eliminados no cálculos dos valores médios ($\bar{\beta}$) nas direções $[110]$ e $[\bar{1}10]$.

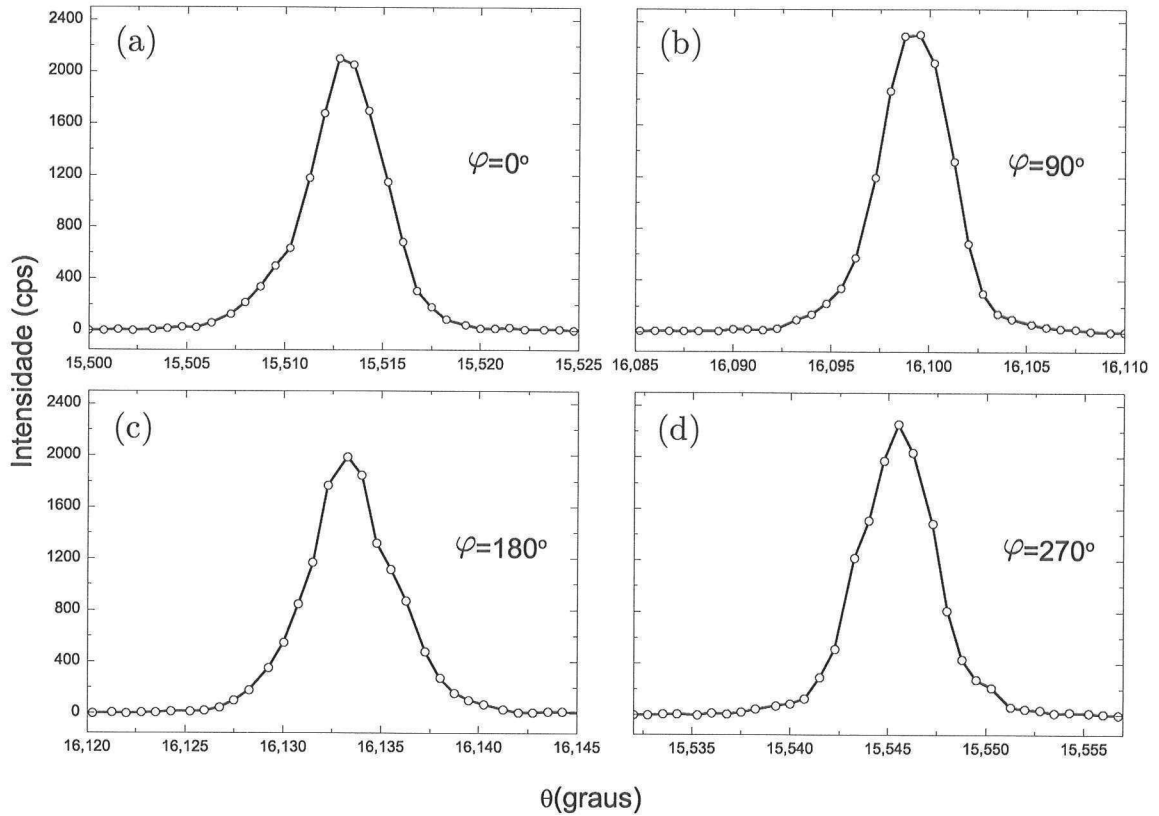


Figura 4.5: Procedimento de alinhamento da amostra #1 via curvas de varredura θ da reflexão 002 do GaAs obtidas nos azimutes 0° , 90° , 180° e 270° .

As posições φ dos umwegs (picos de DM) são a chave para a análise do parâmetro de rede via XRS. Picos de DM possuem efeitos intrínsecos oriundos da interferência en-

tre ondas difratadas simultaneamente, os quais são responsáveis por umwegs com perfis assimétricos. A assimetria dos perfis umwegs depende, dentre outros parâmetros, da fase relativa entre as ondas, também conhecida como "fase tripleto", Ψ_T , nos casos de DM de 3-feixes. Valores de $\Psi_T = \pm 90^\circ$ produzem picos simétricos enquanto que valores em torno de 0° ou 180° apresentam expressivos efeitos de assimetria. Levando em conta possíveis perfis umwegs assimétricos, a determinação da posição azimutal dos picos de DM exigiu o desenvolvimento de um procedimento específico para o ajuste das curvas de forma a fornecer uma análise sistemática do conjunto específico de umwegs. O processo de interferência entre ondas simultaneamente difratadas em monocristais perfeitos é descrito com grande precisão e riqueza de detalhes pela teoria dinâmica da difração de N-feixes [41, 43, 44]. E nesta tese utilizou-se uma função parametrizada para o ajuste de curvas, a qual foi baseada na aproximação de segunda ordem da teoria dinâmica para DM de 3-feixes do tipo

$$I(\varphi) = |D_1|^2 + |D_2(\varphi)|^2 + \rho [D_1 D_2^*(\varphi) + D_1^* D_2(\varphi)], \quad (4.12)$$

onde D_1 representa o campo de onda da reflexão primária e ρ é um fator de peso para os termos de interferência entre os campos de onda D_1 e D_2 , sendo que

$$D_2(\varphi) = R \frac{\omega_S}{2(\varphi - \varphi_0) + i\omega_S} e^{i\Psi_T}, \quad (4.13)$$

é gerado pela excitação da reflexão secundária, mas seu valor efetivo também depende da reflexão de acoplamento. R é um parâmetro relacionado à razão das amplitudes entre os campos, φ_0 é a posição azimutal e ω_S a largura intrínseca do perfil dos picos de DM. Ψ_T é a diferença de fase entre as ondas, ou seja, a fase tripleto. Na comparação com a curva experimental, o perfil intrínseco, Eq.4.13, precisa ser convoluido com uma função instrumental.

Usou-se uma função gaussiana de largura ω_G .

Os ajustes das curvas são obtidos via algoritmo genético [45], Apêndice B, o qual otimiza os valores dos parâmetros ω_S , R , ϱ , φ_0 e ω_G . O Apêndice C apresenta o código fonte do programa de ajuste de curvas baseado na teoria dinâmica, denominado FITTER, já implementado com o algoritmo genético, e com a versão completa da função paramétrica, a qual inclui os vetores de polarização dos campos D_1 e D_2 . Este programa foi desenvolvido nessa pesquisa especialmente para o ajuste dos perfis de difração múltipla. Um exemplo de arquivo de entrada do FITTER é apresentado na Fig.4.6.

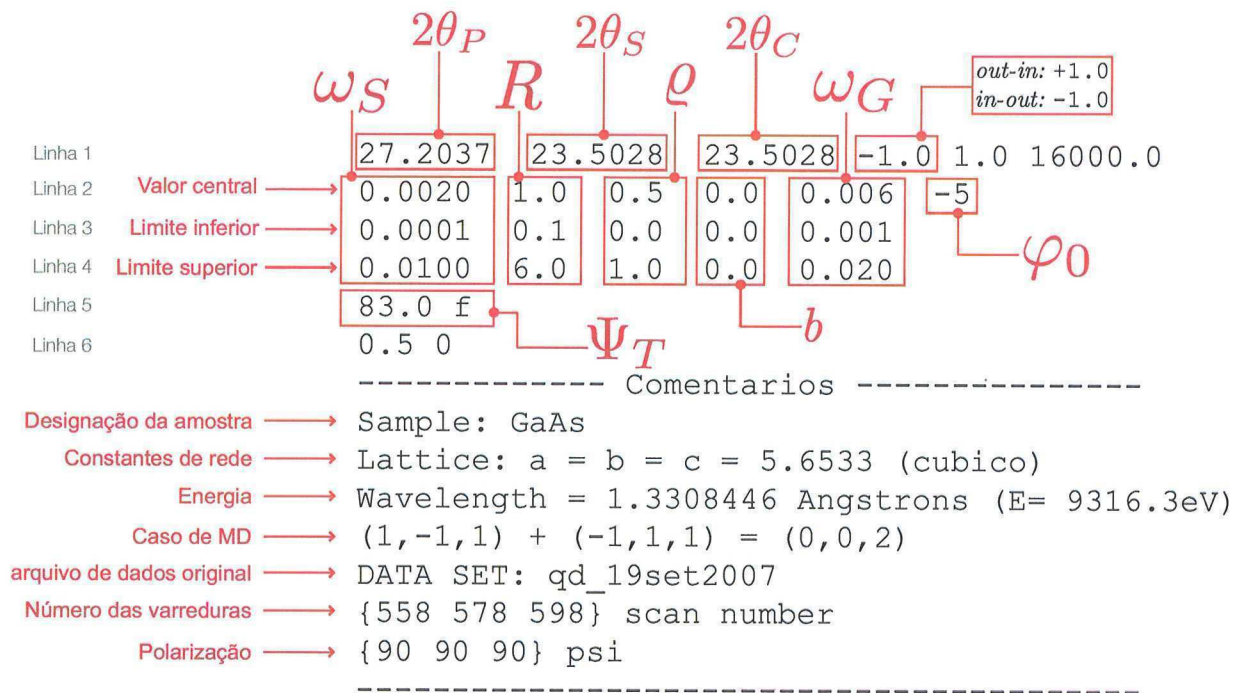


Figura 4.6: Arquivo de entrada para o programa FITTER (Apêndice C). Os parâmetros ω_S , R , ϱ , b , ω_G e φ_0 são ajustados pelo algoritmo genético (Apêndice B).

Na linha 1 tem-se os valores de 2θ (2 vezes o ângulo de Bragg) para as reflexões primária, secundária e acoplamento. Esses valores são utilizados no cálculo do vetores de polarização, implícitos nos campos D_1 e D_2 . Na linha 2 estão as estimativas iniciais (chutes) para os

parâmetros ajustáveis pelo algoritmo. As linhas 3 e 4 estabelecem os limites inferior e superior dos parâmetros ajustáveis, respectivamente. No caso do parâmetro φ_0 , que é a posição do umweg, os limites são dados pelos próprios limites da varredura experimental. Na determinação da posição do umweg, o valor da fase tripleto foi sempre $\Psi_T = 0^\circ$ ou 180° . Esses valores ajustam perfeitamente tanto os umwegs assimétricos como os simétricos. Note que através do parâmetro g , a assimetria introduzida pelo valor da fase é eliminado permitindo assim o ajuste de umwegs com qualquer assimetria. Um exemplo da atuação do FITTER é demonstrado na Fig.4.7 para perfis de XRS do umweg $1\bar{1}1+\bar{1}11=002$ do GaAs nas energias $E=9316, 10200$ e 10500eV coletados na linha de difração XRD1 do LNLS.

Para energias abaixo da borda de absorção do Ga ($\sim 10367\text{eV}$) os perfis apresentam leves traços de assimetria do tipo *construtiva-destrutiva* (C/D), Figs. 4.7(a) e 4.7(b), o que é esperado para valores da fase tripleto em torno de 83° previsto para estas energias. Para a energia de 10500eV , Fig.4.7(c), o perfil apresenta um grau acentuado de assimetria tipo *destrutiva-construtiva* (D/C), a qual encontra-se invertida quando comparada com as outras energias. Para a energia de 10500eV , é prevista uma fase de 136° a qual explica a tanto a acentuação da assimetria como a inversão do tipo de assimetria: de C/D para D/C [46]. Os perfis foram ajustados de forma a fornecer a posição do pico de DM para análise do parâmetro de rede. A Tabela 4.2 apresenta o resultado dos ajustes dos parâmetros das curvas simuladas da Fig.4.7. Mesmo para os casos com grande assimetria é possível realizar uma análise sistemática da posição relativa dos umwegs para uma mesma energia. Este procedimento foi adotado em todos os experimentos de medida de parâmetro apresentados a seguir neste capítulo. A alta simetria dos picos para energia de 9316eV possibilitou a utilização de um mesmo arquivo de entrada no programa, o que forneceu ajustes sistemáticos para os 8 picos de DM utilizados na determinação do parâmetro de rede.

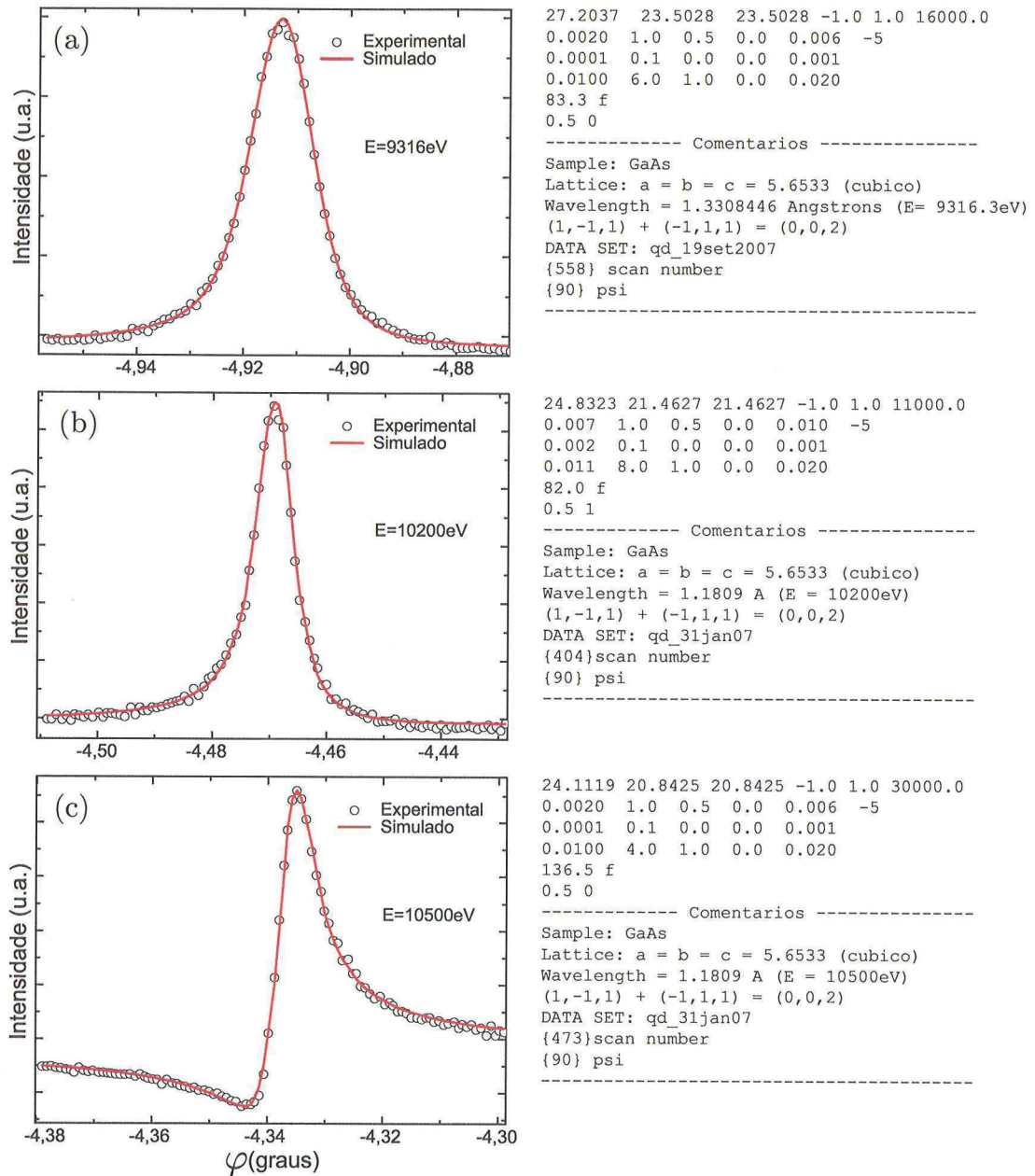


Figura 4.7: Perfis umwegs experimentais (círculos) e ajustados (linhas) pelo FITTER. Energias: (a) 9316eV, (b) 10200eV e (c) 10500eV. Ao lado das figuras encontram-se os respectivos arquivos de entrada do programa FITTER.

Voltando ao contexto das condições de DM fornecidas pelas reflexões secundárias 111 com a reflexão primária 002, os 8 perfis de DM foram ajustados de forma a fornecer

Energia	ω_S	R	ϱ	ω_G	φ_0	δ
9316eV	0,0083	3,0872	0,1023	0,0092	-4,9125687	83,3
10200eV	0,0065	3,7471	0,2036	0,0032	-4,4689639	82,0
10500eV	0,0053	2,7759	0,9331	0,0039	-4,3367580	136,50

Tabela 4.2: Resultado do ajuste dos parâmetros para as energias 9316eV, 10200eV e 10500eV.

	111		$\bar{1}\bar{1}1$		$\bar{1}11$		$1\bar{1}1$	
	φ_{out-in}	φ_{in-out}	φ_{out-in}	φ_{in-out}	φ_{out-in}	φ_{in-out}	φ_{out-in}	φ_{in-out}
1	-85,08590	85,07820	94,90333	265,08948	4,90279	175,08878	184,91399	355,07947
2	-85,08616	85,07842	94,90324	265,08946	4,90252	175,08876	184,91403	355,07924
3	-85,08659	85,07855	94,90345	265,08974	4,90246	175,08870	184,91384	355,07940
β	85,08231±0,00026		85,09311±0,00003		85,09308±0,00006		85,08271±0,00008	
$\bar{\beta}$	85,08771±0,00015				85,08789±0,00007			

Tabela 4.3: Posições φ dos umwegs com reflexões secundárias 111, $\bar{1}\bar{1}1$, $\bar{1}11$, e $1\bar{1}1$ obtidas em XRS na amostra #1. Cada posição φ foi medida 3 vezes (linhas 1, 2 and 3) como detalhado no texto. $\beta = (\varphi_{in-out} - \varphi_{out-in})/2$, $\bar{\beta}$ são valores médios sem efeitos de desalinhamentos residuais. Todos os valores angulares são dados em graus.

a posição das intersecções dos cones primário e secundário para análise do parâmetro de rede. As linhas 1,2 e 3 da Tabela 4.3 apresentam as posições centrais dos perfis de XRS obtidos da amostra #1, as quais foram extraídas do ajuste realizado pelo programa descrito anteriormente. A diferença entre as posições dos picos φ_{in-out} e φ_{out-in} fornece a projeção no-plano da abertura do cone 2β . O valor de $\bar{\beta}$ é obtido da média nas direções [110] e $[\bar{1}\bar{1}0]$ e são intrinsicamente livres de efeitos de desalinhamentos residuais.

A distribuição dos QDs de InAs acontece de forma aleatória e isotrópica na superfície do GaAs durante o crescimento. Espera-se, portanto, que as deformações na rede do GaAs resultem em células unitárias tetragonais. Em uma abordagem tridimensional e considerando um material isotrópico, deformações em uma determinada direção produzem deformações ao longo das outras duas direções. A Fig.4.8 ilustra um esquema de forças σ_i e respectivas deformações ϵ_i na célula unitária.

A generalização tridimensional da lei de Hooke é dada pelas 3 equações a seguir:

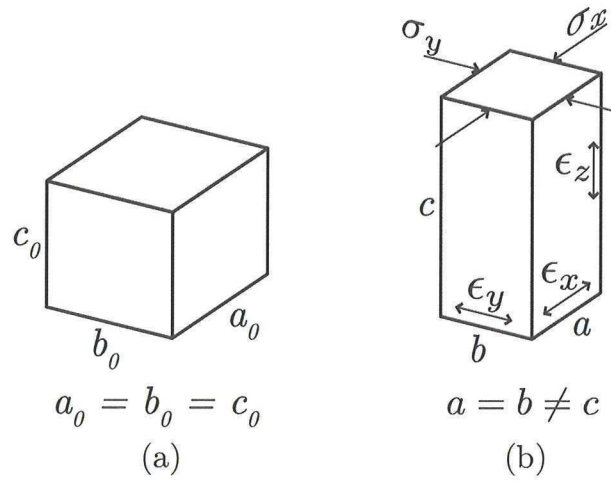


Figura 4.8: Célula unitária do GaAs: (a) cúbica relaxada e (b) tetragonal tensionada.

$$\epsilon_x = \frac{1}{E_Y} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] \quad (4.14)$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E_Y} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)] \quad (4.15)$$

$$\epsilon_z = \frac{1}{E_Y} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] \quad (4.16)$$

sendo ϵ_i a deformação e σ_i a tensão aplicada nas respectivas direções $i = x, y$ ou z . E_Y e ν correspondem ao módulo de Young e razão de Poisson do material, respectivamente. No caso da deformação tetragonal,

$$\sigma_x = \sigma_y \equiv \sigma_{\parallel} \quad e \quad \sigma_z = 0.$$

Substituindo esses valores nas Eqs.4.14, 4.15 e 4.16, obtem-se

$$\epsilon_x = \epsilon_y \equiv \epsilon_{\parallel} = \frac{\sigma_{\parallel}}{E_Y}(1 - \nu),$$

$$\epsilon_z \equiv \epsilon_{\perp} = -\frac{2\nu}{E_Y}\sigma_{\parallel},$$

e portanto

$$\epsilon_{\perp} = -\frac{2\nu}{(1 - \nu)}\epsilon_{\parallel}. \quad (4.17)$$

A Eq.4.17 permite escrever os parâmetros da rede tensionada em função apenas da deformação no plano, ou seja

$$a = b = a_0(1 + \epsilon_{\parallel}) \quad (4.18a)$$

$$c = a_0(1 + \epsilon_{\perp}) = a_0\left(1 - \frac{2\nu}{(1 - \nu)}\epsilon_{\parallel}\right). \quad (4.18b)$$

Com os parâmetros da rede tetragonal dados em função da deformação no plano, pode-se agora calcular o valor de β em função dessa deformação, o que leva a

$$\beta(\epsilon_{\parallel}) = \beta_0 + \epsilon_{\parallel} \left(\frac{\partial\beta}{\partial\epsilon_{\parallel}} \right)_{\epsilon_{\parallel}=0}, \quad (4.19)$$

onde β_0 pode ser um valor nominal ou um valor experimental, o qual será usado como valor de referência na determinação das deformações no-plano em um conjunto de amostras. O valor $(\partial\beta/\partial\epsilon_{\parallel})_{\epsilon_{\parallel}=0} = 23,406^\circ$ é obtido para a razão $a_0/\lambda = 4,2479$ e $\nu_{GaAs} = 0,311$ (razão de Poisson do GaAs em 300K). Desta forma foram obtidos os valores de deformação apresentados na Tabela 4.4.

A Fig.4.9 apresenta uma síntese das medidas de parâmetro de rede no-plano das

Amostra	$\bar{\beta}_{[110]}$	$\bar{\beta}_{[\bar{1}10]}$	$\epsilon_{\parallel[110]} \times 10^{-5}$	$\epsilon_{\parallel[\bar{1}10]} \times 10^{-5}$
#1	85,08771±0,00015	85,08789±0,00007	1,52±0,64	2,28±0,30
#2	85,08725±0,00033	85,08746±0,00037	-0,45±1,41	0,45±1,58
#3	85,08753±0,00012	85,08784±0,00022	0,75±0,51	2,07±0,94
#4	85,08751±0,00013	85,08750±0,00016	0,66±0,56	0,62±0,68
#5	85,15225±0,00028	85,15198±0,00030	277,26±1,20	276,10±1,28
#6	85,08833±0,00011	85,08824±0,00010	4,16±0,47	3,78±0,43

Tabela 4.4: Valores experimentais de $\bar{\beta}$ e da deformação no-plano, ϵ_{\parallel} , para as amostras de #1 a #6 especificadas na Tabela 3.1.

Amostra	$a_{[110]}$	$a_{[\bar{1}10]}$
#1	5,653386±0,000036	5,653429±0,000017
#2	5,653275±0,000080	5,653325±0,000089
#3	5,653342±0,000029	5,653417±0,000053
#4	5,653337±0,000031	5,653335±0,000039
#5	5,668974±0,000068	5,668909±0,000072
#6	5,653536±0,000026	5,653514±0,000024

Tabela 4.5: Parâmetros de rede no-plano do GaAs medidos nas direções [110] e $[\bar{1}10]$.

amostras de #1 a #6 especificadas na Tabela 3.1. Nessa análise, a medida de parâmetro da amostra #2 (camada tampão) foi tomada como referência, a qual é demarcada pela linha horizontal vermelha referente à média das medidas das direções [110] e $[\bar{1}10]$. A amostra #2 apresenta uma leve compressão no parâmetro comparada ao substrato comercial de GaAs (amostra #1). Tal diferença pode estar relacionada a possíveis defeitos introduzidos no processo de polimento do substrato, os quais são minimizados com o crescimento dos 2000Å de camada tampão. Uma tendência de expansão no parâmetro de rede é observada nas amostras com QDs. Para amostras com QDs expostos (amostras #3 e #4), um leve acréscimo é observado e basicamente se deve ao descasamento de 7% entre os parâmetros de rede do InAs e GaAs. A amostra com maior densidade de QDs (#3) apresentou maior expansão média quando comparada à amostra #4. Valores mais acentuados de expansão do parâmetro de rede são observados nas amostras com QDs cobertos (amostras #5 e #6) e isto pode ser devido à propagação da tensão de deformação ao longo da sobre-camada. O valor fora de escala observado na amostra #5 fornece indícios de que outros fatores podem afetar o perfil de DM e, como será evidenciado no próximo capítulo, para tais casos o modelo de

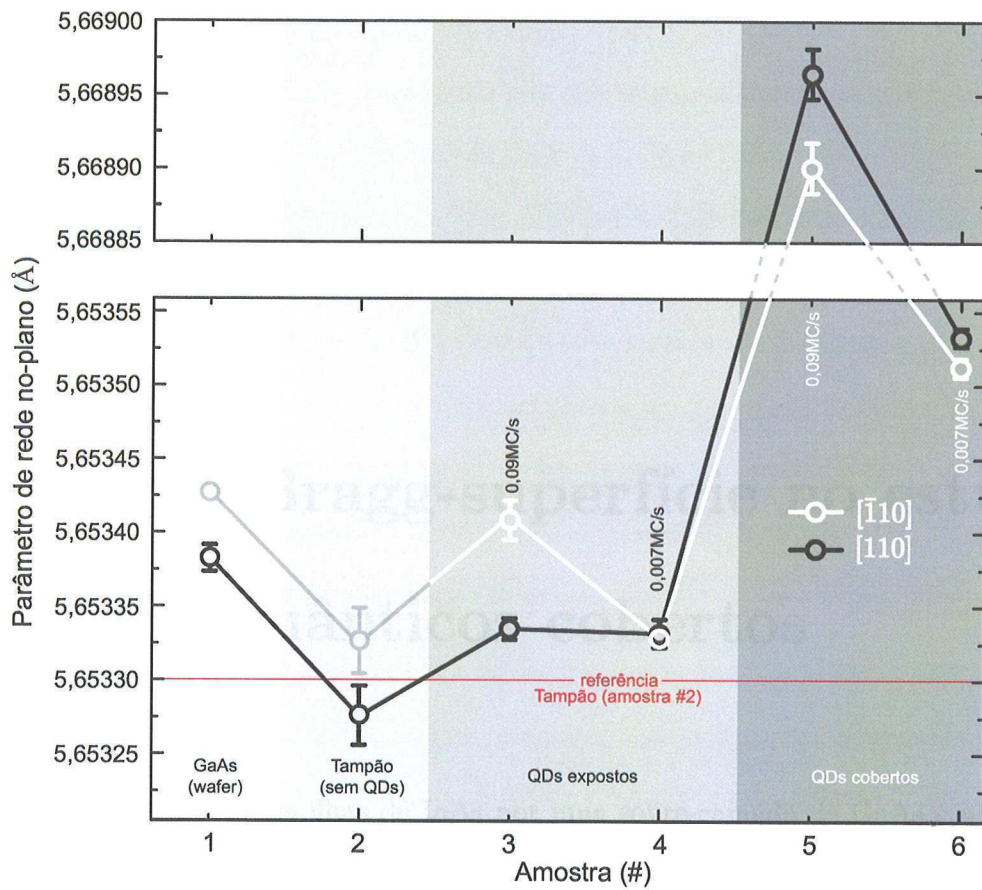


Figura 4.9: Resumo das medidas de parâmetro de rede nas amostras de #1 a #6 da Tabela 3.1.

deformação tetragonal não é adequado. Neste contexto, o próximo capítulo apresenta um estudo mais amplo das proximidades da região do umweg (mapas θ - φ) aplicado ao mesmo conjunto de amostras da Tabela 3.1.

Capítulo 5

A difração Bragg-superfície no estudo de pontos quânticos cobertos

O processo de cobrimento das ilhas de InAs por uma sobre-camada de GaAs é uma etapa crítica na construção de dispositivos optoeletrônicos. Além de determinar a atividade óptica final dos QDs, a sobre-camada disponibiliza uma nova superfície para o crescimento de mais ilhas, como é feito no caso de dispositivos baseados em super-rede de QDs. Outra função importante da sobre-camada é proteger a superfície das nanoestruturas, as quais são passivadas com o processo de cobrimento. No entanto, o processo de cobrimento possui uma cinética complexa de crescimento a qual exerce forte influência na composição e na forma final das ilhas [47]. Além disso, o campo de tensão dentro dos QDs – uma propriedade natural de nanoestruturas formadas no modo SK – tem forte impacto no transporte de massa durante a deposição da sobre-camada. Análises realizadas por X-TEM utilizando marcadores de alumínio [48] revelaram uma expressiva redistribuição de material de forma a causar depressões na sobre-camada na região exatamente acima dos QDs. O mesmo efeito foi obser-

vado em micrografias de AFM realizadas na superfície da sobre-camada [49] em um sistema também baseado em QDs de InAs. Esse efeito tem sido explorado no crescimento de sistemas baseados em QDs empilhados, ou seja, super-redes de QDs de InAs/GaAs [50]. Mecanismos de acomodação das discordâncias de rede, interdifusão e redistribuição de material durante o processo de cobrimento são efeitos previstos no entorno das ilhas e a ocorrência de defeitos do tipo *micro-twin* ou defeitos planares na rede da sobre-camada é um fenômeno já observado [48, 51, 52]. Dada a importância do processo de cobrimento no estado final dos dispositivos, técnicas de análise não-destrutíveis as quais sejam capazes de obter informação estrutural da interface de conjuntos representativos de ilhas são essenciais para o melhor entendimento e aprimoramento dos métodos de fabricação desses dispositivos.

Difração Bragg-Superfície (BSD do inglês *Bragg-Surface Diffraction*) é o termo utilizado para os casos particulares de DM de três feixes nos quais uma reflexão extremamente assimétrica, difratando paralelamente à superfície macroscópica do cristal, é excitada junto com uma reflexão Bragg simétrica. Como ilustrado na Fig.5.1, o feixe incidente **1** é difratado simultaneamente pelas reflexões **P** e **S** sendo a última responsável pelo feixe de superfície **2**. Devido ao caráter ultra rasante do feixe de superfície, qualquer defeito presente na superfície da amostra pode favorecer o re-espalhamento do feixe de superfície, fato que tem sido usada na investigação de acabamentos superficiais, alterações estruturais causadas por implantação de íons em materiais semicondutores [53, 54] e, mais recentemente, no estudo de deformações estruturais em interfaces de filmes finos epitaxiais com resolução atômica em profundidade [18]. Mapas θ - φ em torno da BSD fornecem um padrão de distribuição de intensidade característico onde é possível identificar traços dos cones primário e secundário, como mostrado no detalhe da Fig.5.1. O traço horizontal de intensidade é gerado pela reflexão primária enquanto o traço diagonal provem da reflexão secundária. Assim, duas características básicas podem ser consideradas nos mapas: *i*) a orientação relativa do traço

diagonal e *ii*) a distribuição de intensidade ao longo do mesmo. A primeira é essencialmente regida pela orientação dos planos difratantes 111 na superfície da amostra enquanto que a segunda depende do regime, cinemático ou dinâmico, de acoplamento feixe de superfície. No regime cinemático ocorre um acoplamento de intensidade, *i.e.* sem coerência de fase entre ondas difratadas. Qualquer defeito na superfície da amostra, tais como mosaicidade e/ou espalhamento difuso, podem modificar a distribuição de intensidade nos mapas $\theta - \varphi$ com relação àquela esperada no caso de um acoplamento dinâmico (cristal perfeito). Devido a sensibilidade da geometria BSD na análise de superfícies e interfaces [18, 19, 20], este capítulo apresenta uma investigação do processo de crescimento de dispositivos baseados em QDs de InAs/GaAs via mapas θ - φ ou mapas BSD. Dentro de outras propriedades analisadas, o estudo da orientação do traço secundário em mapas BSD de amostras dos vários estágios do crescimento dos dispositivos traz novas pistas sobre os mecanismos de acomodação de tensão nas imediações das ilhas.

A orientação do traço secundário com relação ao primário (variável ζ) está relacionada com o ângulo de inclinação entre as bordas dos cones de Bragg \mathbf{P} e \mathbf{S} nas proximidades da intersecção. Assim, o ângulo ζ pode ser teoricamente derivando-se a 4.10 em relação aos ângulos θ e β , tal que

$$\frac{\partial \cos \beta}{\partial \beta} \Delta \beta = \frac{\partial \cos \beta}{\partial \theta} \Delta \theta. \quad (5.1)$$

Desde que $\varphi = \psi \pm \beta$ e, portanto, $\Delta \varphi = \pm \Delta \beta$, o coeficiente angular do traço diagonal é obtido a partir da expressão

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta \varphi} = \pm \frac{\sin(\theta + \beta) \tan \gamma}{\cos \theta}, \quad (5.2)$$

onde se definiu $\zeta = \arctan\left(\frac{\Delta \theta}{\Delta \varphi}\right)$ para os casos *in-out* e $\zeta = \pi - \arctan\left(\frac{\Delta \theta}{\Delta \varphi}\right)$ para os casos

out-in. Para $a_{\text{GaAs}}=5.6533\text{\AA}$, $\lambda=1.33084\text{\AA}$, $\mathbf{P}=002$ e $\mathbf{S}=111$, obtém-se os valores $\zeta_{in-out} = 55,44^\circ$ e $\zeta_{out-in} = 124,56^\circ$, como pode ser visto no detalhe da Fig.5.1. Tal abordagem geométrica pode ser aplicada a outros casos de DM de 3 feixes e pode auxiliar na indexação de picos de DM em situações onde a posição azimutal dos mesmos não seja suficiente para sua identificação. A Eq.5.2 fornece apenas uma estimativa teórica da orientação do traço diagonal baseada na simples geometria dos cones de Bragg, sem correções de efeitos dinâmicos. O valor referência de inclinação adotado na análise foi aquele dado pelo mapa BSD do substrato de GaAs, como detalhado mais adiante.

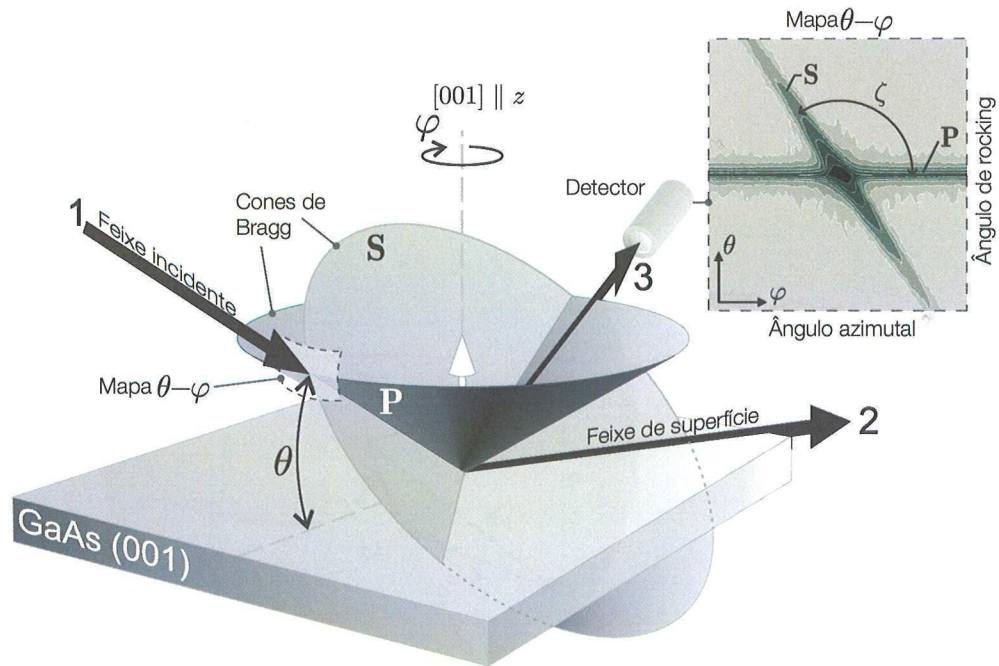


Figura 5.1: Geometria da BSD num substrato de GaAs (001). O feixe incidente **1** satisfaz a condição de Bragg para as reflexões **S** e **P**, gerando simultaneamente os feixes **2** e **3**, respectivamente. No detalhe, típico mapa θ - φ com indicação do ângulo ζ entre os traços das reflexões primária e secundária.

No espaço recíproco, a condição de DM ocorre quando dois ou mais pontos da rede recíproca tocam a esfera de Ewald simultaneamente. A BSD é um caso particular de DM de 3-feixes onde o ponto da rede recíproca secundário (extremidade do vetor **S**) toca

a esfera em seu equador, conforme ilustra a Fig.5.2. Quando satisfazendo uma condição de difração simétrica, como a reflexão \mathbf{P} , o plano do equador da esfera é paralelo à superfície do cristal, o que torna \mathbf{k}_S um feixe difratado de superfície. O detector é posicionado de forma a monitorar o feixe difratado \mathbf{k}_P , ou seja a reflexão primária, e o feixe de superfície é observado indiretamente pelo detector via reflexão acoplamento \mathbf{C} . De maneira generalizada, os casos de DM são aqueles que satisfazem a Eq.4.1 para qualquer vetor da rede recíproca. Tomando os índices de Miller HKL , hkl e $h'k'l'$ como representando as reflexões \mathbf{P} , \mathbf{S} e \mathbf{C} , respectivamente, os casos de BSD podem ser visualizados no espaço recíproco de acordo com a Fig.5.2.

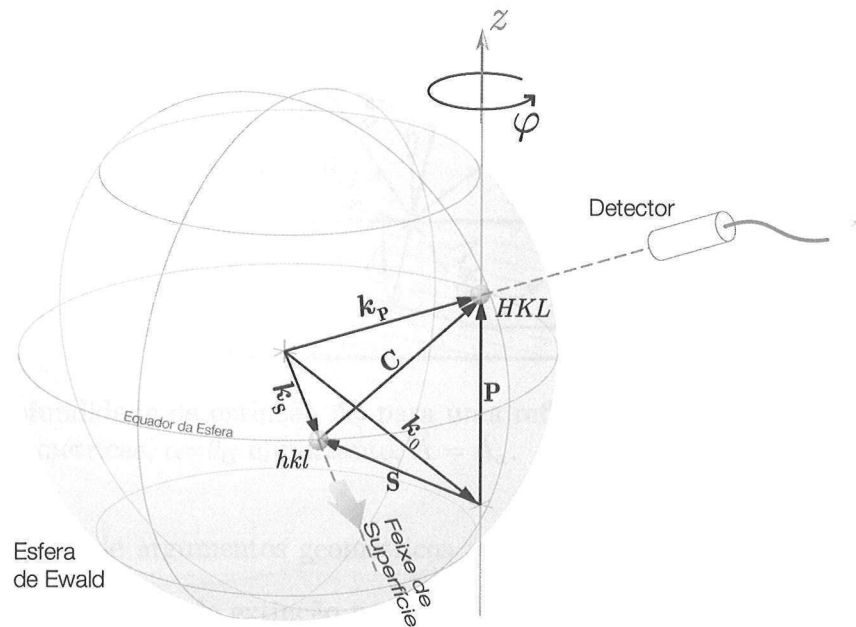


Figura 5.2: Geometria da BSD no espaço recíproco. Sendo \mathbf{P} uma reflexão simétrica e $\mathbf{S} \cdot \mathbf{P} = |\mathbf{P}|^2/2$, o feixe difratado \mathbf{k}_S é paralelo à superfície macroscópica da amostra.

O caso de BSD investigado neste trabalho tem a reflexão Bragg simétrica 002 do GaAs ($\mathbf{P}=002$) como primária e como secundária as reflexões assimétricas da família $\{11\}1$ ($\mathbf{S}=hk1$ sendo $h = \pm 1$ e $k = \pm 1$), as quais são responsáveis pela geração da onda ou feixe

de superfície. A principal razão dessa BSD ser sensível ao estado da superfície advém do fato das reflexões 111 serem das mais intensas, implicando numa reduzida profundidade de extinção Λ do feixe secundário. De acordo com a teoria dinâmica da difração de raios X [55, 56], a profundidade de extinção¹ para uma reflexão simétrica é definida por

$$\Lambda = \frac{V_c}{4dr_e|F(\mathbf{G})|}, \quad (5.3)$$

sendo V_c o volume da célula unitária, $r_e=2,818 \times 10^{-6} \text{nm}$ o raio clássico do elétron, d a distância interplanar e F o fator de estrutura da reflexão \mathbf{G} .

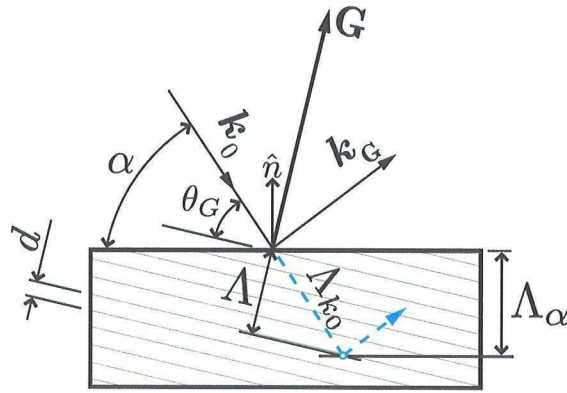


Figura 5.3: Profundidade de extinção Λ_α para uma reflexão Bragg assimétrica genérica \mathbf{G} . Para reflexões simétricas, $\alpha=\theta_G$ e, portanto, $\Lambda = \Lambda_\alpha$.

Por meio de argumentos geométricos relativamente simples, é possível estender o conceito de profundidade de extinção para reflexões assimétricas como esquematizado na Fig.5.3, de onde conclui-se que $\Lambda_{k0} = \Lambda / \sin \theta_G$ e $\Lambda_\alpha = \Lambda_{k0} \sin \alpha$ e, portanto,

$$\Lambda_\alpha = \Lambda \frac{\sin \alpha}{\sin \theta_G}. \quad (5.4)$$

¹A profundidade de extinção Λ é definida para uma atenuação de $1/e$ na intensidade do feixe incidente [55].

θ_G é o ângulo de Bragg da reflexão \mathbf{G} e α o ângulo entre a direção de k_0 e a superfície do cristal. Para $a_{GaAs}=0,56533\text{nm}$, $\mathbf{G}=111$ e $E = 9316\text{eV}$, tem-se $V_c=0,1807\text{nm}^3$, $\theta_{111}=11,7634^\circ$, $d_{111}=0,32639\text{nm}$ e $|F(\mathbf{G})|=146,3$. Na condição da BSD, α corresponde ao ângulo de Bragg da reflexão 002, *i.e.* $\alpha = \theta_{002} = 13,6158^\circ$, e daí segue que $\Lambda_\alpha=387,60\text{nm}$. Além disso, uma pequena correção neste valor é necessária devido ao fato da reflexão 002 também estar difratando junto com a 111. A reflexão 002 do GaAs possui módulo do fator de estrutura $|F(002)|=8,3$ para a energia utilizada e, portanto, com um cálculo similar ao realizado para a reflexão 111, de modo que $\Lambda_{k_0}^{002}=29022,16\text{nm}$. A partir de Λ_{k_0} é possível definir um coeficiente de atenuação efetivo, tal que $\exp(-\mu_{ef}\Lambda_{k_0}) = 1/e$. Sendo a distância linear percorrida pelo feixe $x = t/\sin\alpha$, define-se um coeficiente de atenuação $\mu^* = \mu_{ef}/\sin\alpha = 1/\Lambda_\alpha$, para a penetração. Assim $\mu_{002}^* = 1/\Lambda^{002} = 203\text{nm}^{-1}$ e $\mu_{111}^* = 1/\Lambda^{111} = 3577\text{nm}^{-1}$. A profundidade de extinção do feixe de superfície, corrigida pelo fato da reflexão 002 também estar excitada na condição da BSD, fica sendo $\Lambda^{BSD} = (1/\Lambda^{002} + 1/\Lambda^{111})^{-1} = 366,8\text{nm}$. A Fig.5.4 apresenta a profundidade de extinção Λ_α^{111} em função do ângulo de incidência² α . Na condição exata da BSD, a profundidade de extinção decresce devido à refletividade dos planos (002) difratando simultaneamente aos planos (111).

No contexto de aplicações da BSD no estudo de dispositivos com QDs, a Fig.5.5 compara a profundidade de extinção (penetração) da radiação na condição da BSD com as dimensões das nanoestruturas. Nos casos de dispositivos com sobre-camada de 30nm, a penetração de 366,8nm implica que 11% da intensidade do feixe de superfície advém da região nanoestruturada, permitindo assim a análise da sobre-camada, interface com os QDs e camada tampão. Comparada à penetração da reflexão primária 002, em torno de $7\mu\text{m}$, o sinal da BSD contém muito mais informação sobre as camadas epitaxiais vizinhas às

²Para todos os mapas θ - φ desta tese, o ângulo θ é definido para uma geometria Bragg simétrica, ou seja, é definido em função da superfície do cristal. Assim, o ângulo de incidência α equivale aos valores θ dos mapas nesta argumentação da profundidade de extinção.

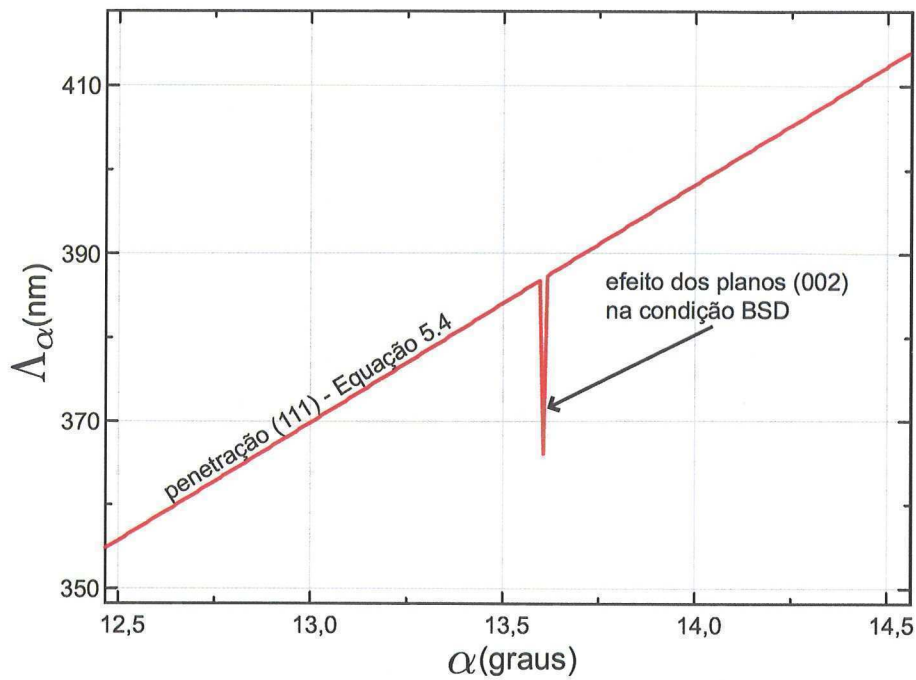


Figura 5.4: Profundidade de extinção em função do ângulo de incidência. A redução da penetração em $\alpha = 13,61^\circ$ (θ_{002}) ocorre devido à contribuição da (002) no processo de reflexão da onda incidente.

nanoestruturas do que o sinal da 002, que possui essencialmente informações sobre o *bulk*. Uma vez apresentados o modelo geométrico de previsão da orientação do traço diagonal (Eq.5.2) e a estimativa de penetração dos raios X nas proximidades da condição de BSD (Fig.5.5), um método de análise do traço secundário nos mapas θ - φ foi desenvolvido.

Mapas θ - φ das várias amostras da Tabela 3.1 foram obtidos de forma a investigar mudanças na orientação do traço secundário nos diversos estágios da construção dos dispositivos. Os mapas foram obtidos no arranjo experimental da linha de difração XRD1 do LNLS (Sub-seção 3.2.1) para $E = 9316\text{eV}$ os quais são apresentados na Fig.5.6. Cada mapa é constituído de 40 varreduras φ para diferentes θ em torno da condição de BSD, resultando em uma malha de $0,2^\circ \times 0,24^\circ$ ($\theta \times \varphi$). Mapas θ - φ do substrato de GaAs foram medidos de forma a servir como referência às demais amostras, conforme ilustram as Figuras 5.6(a),

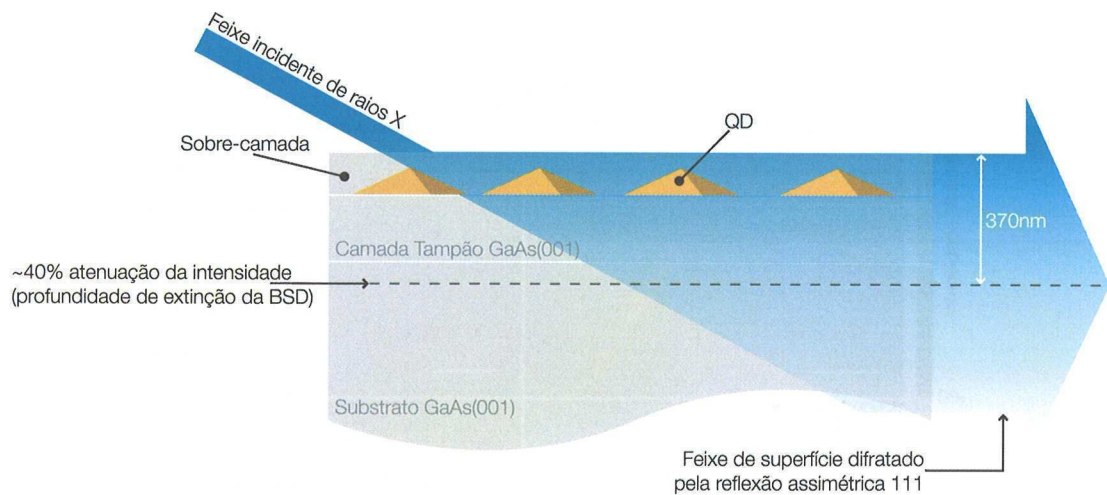


Figura 5.5: Esquema da profundidade de extinção na condição da BSD ($E=9316\text{eV}$) na escala dos dispositivos analisados.

para o substrato com polimento comercial, e 5.6(b), para o mesmo substrato após ataque químico. A presença de defeitos superficiais no substrato de GaAs (antes do ataque químico) é revelada pela alongada distribuição de intensidade do traço diagonal para a região abaixo do traço horizontal (reflexão primária). A presença dos efeitos é minimizada pelo ataque químico, conforme sugere a comparação nas Figs.5.6(a) e 5.6(b). Nota-se que neste último mapa, Fig.5.6(b), a intensidade ao longo do traço diagonal aparece mais simetricamente distribuída abaixo e acima do traço horizontal e, apesar da evidente mudança na distribuição de intensidade, nenhuma diferença na orientação do traço foi observada. Isto sugere que os defeitos superficiais causados pelo polimento mecânico apenas acentuam o re-espalhamento do feixe de superfície para o caso em que ele emerge do cristal, ou seja, quando $\Delta\theta = \theta - \theta_P < 0$, sendo θ_P o ângulo de Bragg para a reflexão primária. As Figuras 5.6(c)–5.6(f) apresentam os mapas BSD para as amostras com QDs expostos e cobertos. Para amostras com QDs expostos, figuras 5.6(c) e 5.6(e), foi observada uma sutil variação da inclinação do traço diagonal (ζ), comparada à referência do substrato, e também um pequeno aumento do espalhamento difuso na região (indicada por setas) de menor intensidade entre os traços.

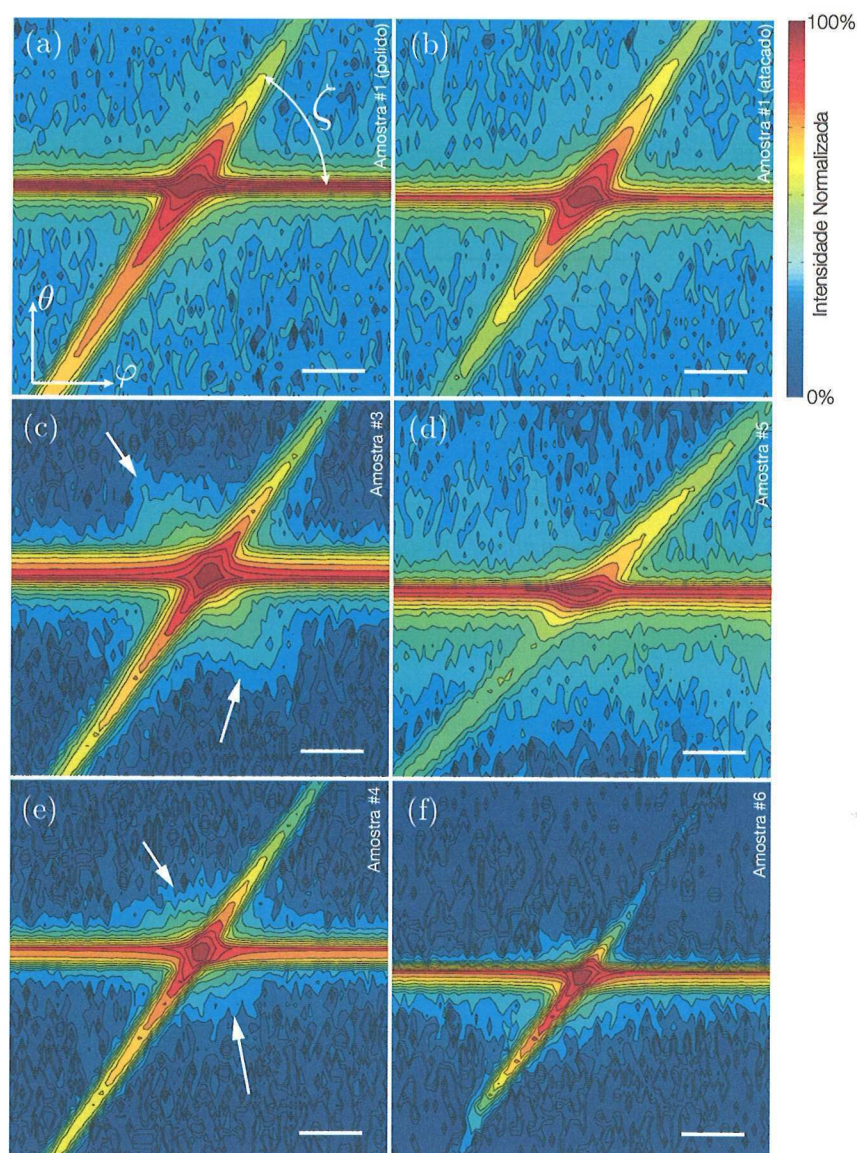


Figura 5.6: Mapas θ - φ na série de amostras da Tabela 3.1. (a) Substrato comercial de GaAs (amostra #1) com indicação do ângulo ζ entre os traços das reflexões primária (horizontal) e secundária (diagonal). (b) Substrato comercial submetido a ataque químico em sua superfície. QDs crescidos à taxa de deposição 0,09MC/s (c) antes e (d) depois da deposição de 30nm de Sobre-camada de GaAs. QDs crescidos à taxa de deposição 0,007MC/s (e) antes e (f) depois da deposição da Sobre-camada. Barra de escala 100”.

Para uma abordagem prática, o ângulo de inclinação do traço do substrato é tomado como referência para comparação com as demais amostras. De acordo com os mapas,

a variação da inclinação do traço e a quantidade de espalhamento difuso nas vizinhanças da condição de BSD são mais expressivas nas amostras com maior densidade superficial de QDs (Fig.5.6(d)). Os valores experimentais de ζ dos mapas da Fig.5.6 são apresentados na Tabela 5.1.

Figura 5.6	Amostra	ζ	$\Delta\zeta$
(a)	#1	56,2°	0°
(b)	#1*	56,2°	0°
(c)	#3	54,4°	1,8°
(d)	#5	45,3°	10,9°
(e)	#4	55,1°	1,1°
(f)	#6	52,1°	4,1°

Tabela 5.1: Valores experimentais do ângulo de inclinação ζ extraídos dos mapas θ - φ apresentados na Fig.5.6. $\Delta\zeta$ corresponde à inclinação relativa à amostra referência #1. *Ataque químico.

A variação da inclinação do traço está nitidamente relacionada à densidade de QDs de acordo com os mapas BSD apresentados. Após a deposição da sobre-camada de 30nm de GaAs, figuras 5.6(d) e 5.6(f), os mapas BSD apresentam uma expressiva mudança na orientação do traço comparada ao substrato. Para a amostra com menor densidade superficial de QDs (Fig.5.6(f)) houve uma mudança de 4,1° no traço enquanto que a amostra com maior densidade superficial (Fig.5.6(d)) apresentou uma variação de 10,9° com relação à referência, portanto, os planos difratantes (111) responsáveis pela massiva alteração no traço secundário estão essencialmente na sobre-camada.

Assumindo uma deformação tetragonal nos QDs sem relaxação ($a_{\parallel} = a_{GaAs}$) e aplicando a razão de Poisson do InAs ($\nu_{InAs} = 0,350$), obtem-se um parâmetro perpendicular (fora-do-plano) de 0,6494nm. A inclinação do traço diagonal dos mapas θ - φ está diretamente relacionada à inclinação dos planos 111 e, portanto, tal deformação tetragonal fornece a condição máxima de inclinação do traço secundário. Nessa situação, a inclinação do traço encontra-se a 3,74° do traço previsto pelo substrato de GaAs e não é capaz de explicar as

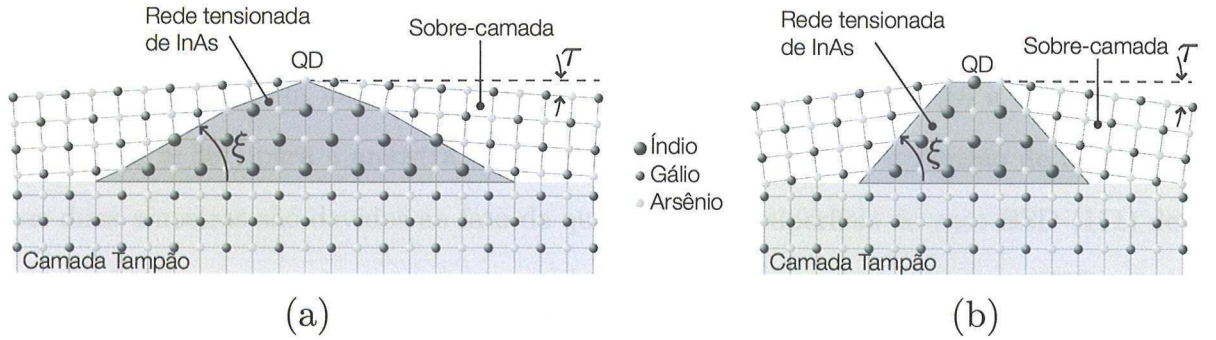


Figura 5.7: (a) Modelo de discordância de redes na interface QD/Sobre-camada para QD com formato (a) “lente” e (b) “pirâmide”. A discordância perpendicular é elasticamente acomodada via inclinação da rede da Sobre-camada pelo ângulo τ , o qual depende da inclinação ξ das faces dos QDs.

variações $\Delta\zeta$ observadas nas amostras com QDs cobertos. A acomodação elástica de redes heteroepitaxiais descasadas sobre interfaces inclinadas (QDs) resulta, de maneira geral, em camadas epitaxiais com redes enclinadas. Um modelo de acomodação é ilustrado na Fig.5.7. Assumindo uma rede totalmente deformada para os QDs e definindo ξ como o ângulo de inclinação das faces, é possível obter a relação

$$\sin(\xi - \tau) = (a_{GaAs}/a_{\perp}) \sin \xi, \quad (5.5)$$

onde a_{GaAs} é o parâmetro original do GaAs e τ é o ângulo de inclinação da rede da sobre-camada com relação à superfície da amostra (plano horizontal do cristal). Da relação é possível estimar τ conforme o esquema da Fig.5.7. Para QDs com faces inclinadas a $\xi = 30^\circ$ e $\xi = 60^\circ$ estimam-se os respectivos valores $\tau = 4,199^\circ$ e $\tau = 11,074^\circ$ e estes resultados de inclinação da superfície são compatíveis com os resultados experimentais das variações observadas na inclinação do traço secundário nas amostras #6 e #5, conforme apresentados na Tabela 5.1. Nestas duas amostras também é possível notar que o padrão de distribuição de intensidade ao longo do traço secundário nos mapas θ - φ são claramente distintos. No

contexto do modelo de defeitos planares via inclinação da rede da sobre-camada, o qual indica a presença de QDs em forma de pirâmide ($\xi \simeq 60^\circ$) para a amostra #6 e QDs em forma de lente ($\xi \simeq 30^\circ$) para a amostra #5, os diferentes padrões de distribuição de intensidade nas duas amostras são devidos ao fato de que a onda de superfície do caso BSD (111) deve ser acoplada, em um regime cinemático, pela haste de truncamento cristalino (CTR, *Crystal Truncation Rod*), da reflexão ($\bar{1}\bar{1}1$) e, portanto, apenas uma parcela dos planos desorientados (111) da sobre-camada são capazes de contribuir no sinal difratado, uma vez que a magnitude do ângulo de inclinação da rede (τ) assim como a direção das faces inclinadas dos QDs podem alterar o padrão de intensidade ao longo do traço secundário. A energia de deformação acumulada no entorno das ilhas, região onde a rede inclinada da sobre-camada encontra uma superfície plana, é maior nos casos onde as faces dos QDs possuem maiores ângulos de inclinação (Fig.5.7(b)). Alguns mecanismos podem atuar durante ou depois do processo de cobrimento das ilhas de forma a minimizar tal energia de deformação, *e.g.* difusão térmica de In resultando em intermistura dos compostos, os quais podem atuar de forma a suavizar o descasamento de redes nas interfaces [15, 57] e planificação dos QDs via segregação de In. Análises de BSD da amostra #5 12 meses após os resultados apresentados nesta tese indicam um processo de minimização de tensão na rede à temperatura ambiente [58] e os fenômenos de intermistura e segregação podem servir como base na interpretação dessas mudanças ao longo do tempo.

Durante a tomada de dados dos mapas θ - φ , observou-se que a distribuição de intensidade do traço diagonal se estendia muito além da região apresentada na Fig.5.6, região esta que foi suficiente para o estudo da orientação do traço diagonal, porém, incompleta para uma análise mais detalhada da distribuição de intensidade. Nas Figs. 5.8 e 5.9 estão mostrados mapas longos da BSD, obtidos de uma amostra com QDs cobertos (amostra #7, Tabela 3.1). Um detalhe imediato que se pode observar da Fig.5.8 é a presença de franjas ao

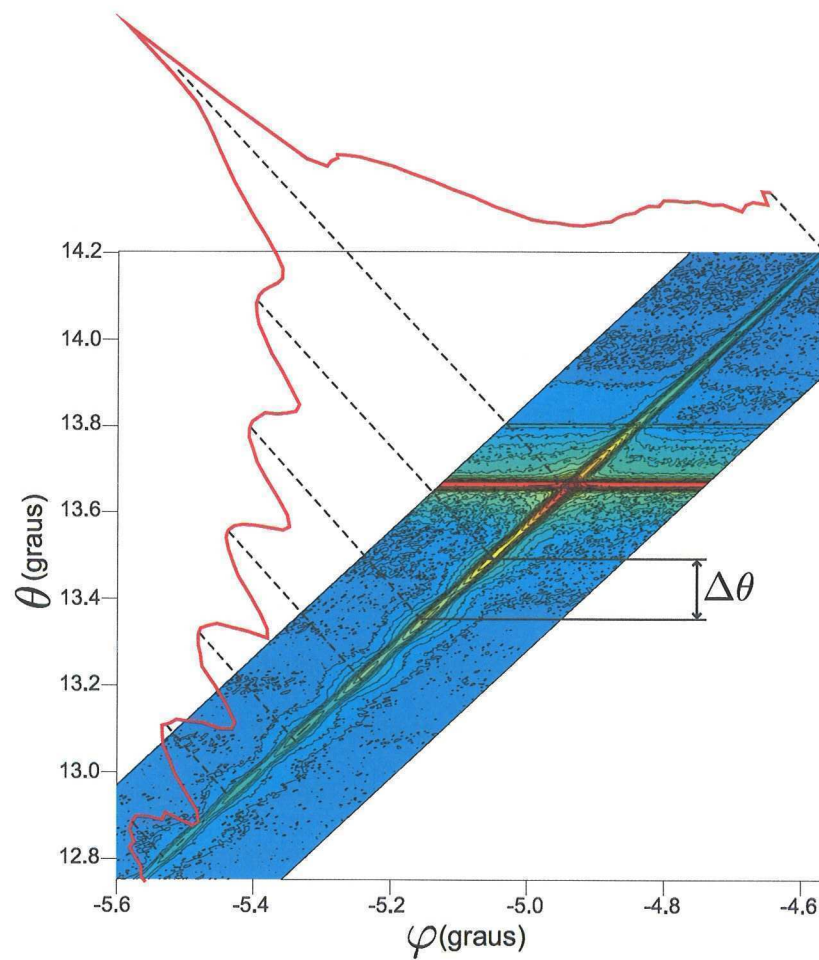


Figura 5.8: Mapa θ - φ de amostra com QDs cobertos. O período $\Delta\theta$ das franjas é determinado pela espessura de 30nm da sobre-camada.

longo do traço diagonal de intensidade. Analisando a distância entre as franjas na direção θ é possível obter um valor médio $\Delta\theta \simeq 0,135^\circ$. Sendo $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta \Rightarrow \Delta q = (4\pi/\lambda) \cos \theta \Delta\theta$, o valor médio $\Delta q \simeq 0,0216 \text{ \AA}^{-1}$ para θ_{002} . A espessura t da camada que gera as franjas pode ser estimada pela relação $t \simeq 2\pi/\Delta q \simeq 290 \text{ \AA}$, cujo valor está de acordo com os dados do crescimento ($t=30\text{nm}$) e confirma que a profundidade analisada ao longo do traço vai além da interface com os QDs. O rápido decréscimo da intensidade para $\theta > \theta_{002}$ (região acima do traço horizontal) se deve ao fato do feixe de superfície ser difratado para dentro do cristal

nesta região e assim efeitos de re-espalhamento dentro do cristal atenuam fortemente a saída do feixe de acoplamento para o detector. Tais franjas não são visíveis na reflexão 002 e foram observadas somente em geometria de incidência rasante com a normal fora do plano de incidência, como é apresentado mais adiante nas varreduras L da 111 da Fig.5.13. Ainda na etapa de análise da orientação do traço das várias amostras, foi observado um caso com indícios de duplicação do traço secundário (Fig.5.6(f)), fato que motivou uma investigação mais ampla com a aquisição de mapas mais longos e com maior resolução. Além disso, nos mapas das amostras #5 e #6, esperava-se observar os traços do substrato e da camada. A Fig.5.9 exibe um mapa BSD de alta resolução da amostra #7 no qual é possível notar a presença de dois traços distintos separados angularmente por $\sim 1,7^\circ$ (região ampliada no detalhe inferior da figura). A relação das intensidades dos dois traços (detalhe superior) indica uma expressiva diferença na quantidade de material que gera os dois traços, ou seja, dois domínios de inclinação do GaAs, um deles bem menor que o outro: razão de área dos picos de 9,2%. Um outro aspecto interessante é o padrão de espalhamento difuso nas proximidades das franjas do traço o que pode ser devido a presença de mosaicidade na rede analisada.

De acordo com o regime cinemático, a BSD pode ser dividida em duas condições de difração distintas: *i*) difração à incidência de alto ângulo para a reflexão secundária **S** e *ii*) difração à incidência rasante para a reflexão acoplamento **C**. A Fig.5.10(a) ilustra a condição no ponto de vista dos planos atômicos onde o feixe incidente \mathbf{k}_0 é difratado simultaneamente pelas reflexões **P** e **S**. O Sinal da reflexão **P** vai diretamente ao detector enquanto que o feixe difratado \mathbf{k}_S , gerado pela reflexão **S**, viaja paralelamente á superfície do cristal. O feixe de superfície \mathbf{k}_S é difratado em condição de incidência rasante pela reflexão **C** cujo feixe difratado \mathbf{k}_C segue para o detector, junto com o sinal primário \mathbf{k}_P . No espaço recíproco os dois eventos de difração podem ser representados por duas esferas de Ewald: uma

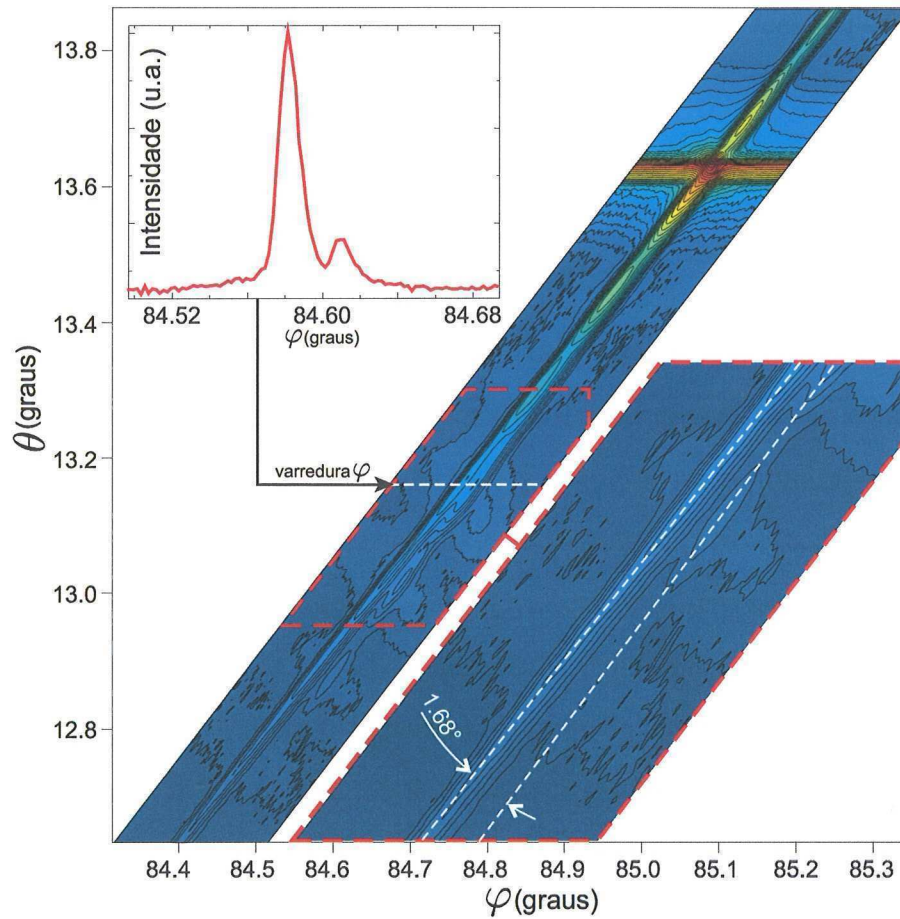


Figura 5.9: Observação de traço secundário extra em mapa BSD de amostra com QDs cobertos. Detalhe superior: varredura φ para $\theta \simeq 13,16^\circ$. Detalhe inferior: ampliação parcial do mapa com indicação do ângulo entre os traços.

associada ao feixe incidente \mathbf{k}_0 (esfera \mathbf{k}_0), e a outra ao feixe de superfície \mathbf{k}_S (esfera \mathbf{k}_S), como mostrado na Fig.5.10(b). Da esfera \mathbf{k}_0 saem dois feixes difratados (duas reflexões simultâneas **P** e **S**). \mathbf{k}_P segue diretamente para o detetor, enquanto \mathbf{k}_S percorre a superfície do cristal. A contribuição deste último somente é detectada (pelo mesmo detetor posicionado para a reflexão simétrica **P**) quando difratado pela reflexão de acoplamento **C**, ou seja, quando o vetor recíproco **C** toca a esfera \mathbf{k}_S . Esta descrição da BSD pelo modelo de acoplamento cinemático permite tratar fenômenos de re-espalhamento do feixe de superfície por redes

distintas, tal como acontece nos casos de reflexões híbridas [59], ou mais especificamente no caso deste trabalho, quando o feixe de superfície gerado no substrato sobre acoplamento pelas redes da sobre-camada e dos QDs. Defeitos na superfície do cristal, por exemplo, como os induzidos pelo acabamento da superfície [53] e por implantação iônica [20], também favorecem o acoplamento cinemático do feixe de superfície \mathbf{k}_S .

O acoplamento dinâmico da BSD, como de qualquer DM, ocorre em redes cristalinas coerentes: substratos monocristalinos perfeitos e estruturas epitaxiais com quantidades ínfimas de defeitos. Na condição de DM (3-feixes), o campo de onda primário se modifica devido à excitação de uma onda secundária dentro do cristal [44]. No caso particular da BSD com reflexão primária fraca, essa modificação se traduz numa ampliação do campo de onda primário, o qual está sujeito às mesmas condições de contorno da reflexão primária. Isso significa, por exemplo, que franjas de espessura obedecem o padrão imposto pela geometria da reflexão primária, mas a intensidade das franjas pode ser bastante aumentada na condição da BSD.

Nessa etapa do trabalho, além de investigar a distribuição bidimensional da intensidade em torno da BSD, a intensidade ao longo do traço secundário também foi investigada. As várias BSD's da família 111 diferem pelo fato dos feixes de superfície se propagarem em diferentes direções no plano, conforme esquematizado na Fig.5.11. A direção do feixe de superfície é dada por $\mathbf{k}_S = \mathbf{S} + \mathbf{k}_0$. No sistema de coordenadas instrumentais, Fig.4.4, e de acordo com as Eqs. 4.5 e 4.6, obtém-se que

$$\mathbf{k}_S = (|\mathbf{S}| \sin \gamma \cos \psi - |\mathbf{k}_0| \cos \theta \cos \varphi, |\mathbf{S}| \sin \gamma \sin \psi - |\mathbf{k}_0| \cos \theta \sin \varphi, 0). \quad (5.6)$$

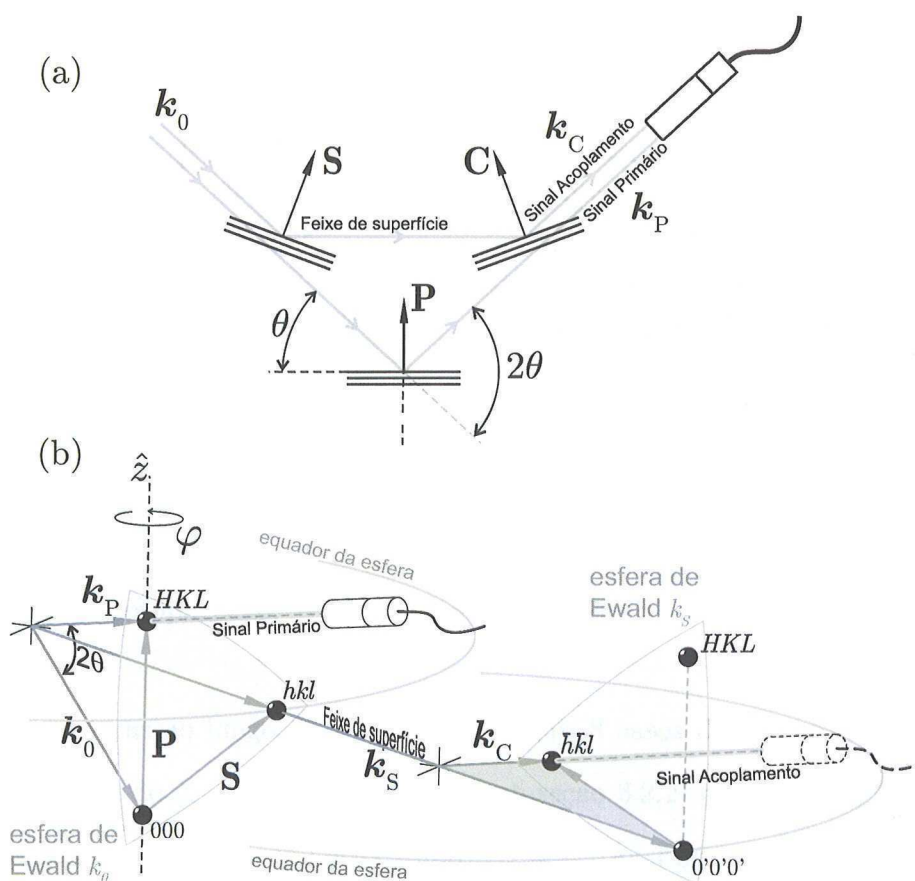


Figura 5.10: Geometrias BSD: (a) vista em corte dos planos atômicos e (b) esquema no espaço recíproco conforme modelo de acoplamento cinemático. Os detectores visto separados em (b) representam um mesmo detector no espaço real, *e.g.* detector em (a).

Para qualquer BSD representada nesse sistema de coordenadas, $|S| \cos \gamma - |k_0| \sin \theta = 0$ de modo que k_S possui somente componentes no-plano como esperado para um feixe de superfície. Tomando como exemplo $\mathbf{P}=002$, $\mathbf{S}=111$ e $\lambda=1.3308\text{\AA}$, é possível obter k_S para a condição de BSD, onde $\theta = \theta_{002}=13,6158^\circ$, $\varphi = \varphi_{in-out}=85,0874^\circ$ (ver Tabela 4.1), $\gamma = \gamma_{111}=54,7356^\circ$ e $\psi = \psi_{111}=0^\circ$. As componentes no-plano de k_S indicam um ângulo de $\sim 75,5^\circ$ com o eixo de referência $\hat{x} = [110]$ ou $\sim 14,5^\circ$ com o eixo $\hat{y} = [\bar{1}10]$. A simetria de eixo-4 da direção cristalográfica $[001]$ permite concluir que os feixes de superfície nos 8 casos de BSD são dispostos conforme a Fig.5.11(b).

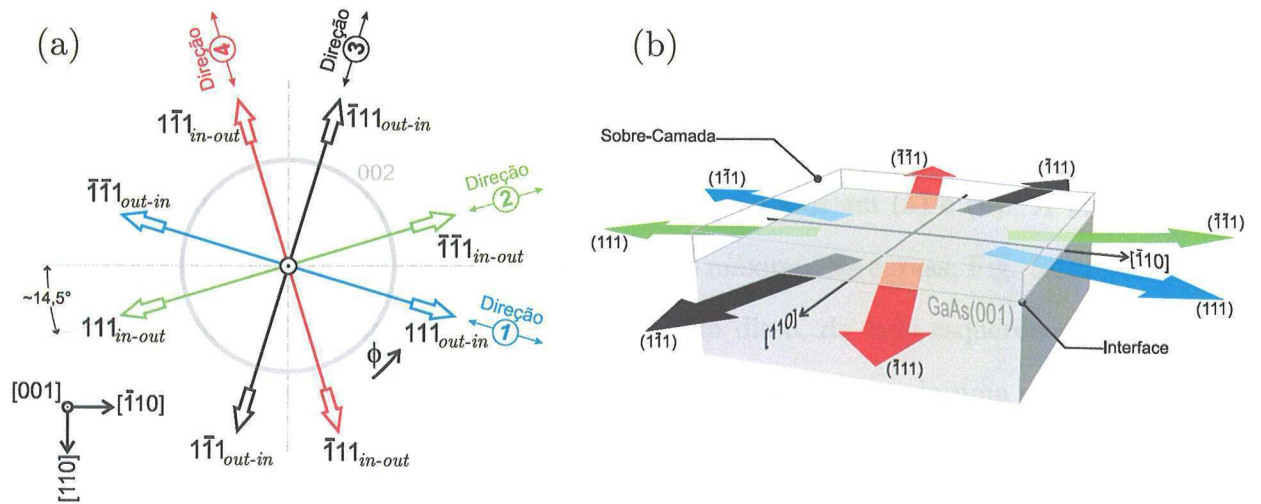


Figura 5.11: (a) Diagrama dos feixes de superfície quando vistos de topo com definição das quatro direções de propagação. (b) Vista em perspectiva dos feixes de superfície para as 8 BSD's.

Varreduras ao longo do traço diagonal dos 8 casos de BSD foram realizadas na estação de difração do X-ray Lab/UoGuelph (sub-seção 3.2.2) com $E=8047,78\text{eV}$ ($\text{CuK}\alpha_1$) para um substrato comercial de GaAs (amostra #1). As Figuras 5.12 (a) e (b) ilustram as varreduras para o substrato com acabamento comercial (polimento mecânico): (a) com curvatura residual do processo de montagem da amostra e (b) no modo plano (montagem pelo método dos 3 contatos apresentado na seção 3.3). A Fig.5.12(c) apresenta as varreduras para o mesmo substrato montado no modo plano, porém após a superfície sofrer um desbaste químico. Os detalhes das figuras apresentam ampliações das curvas com a devida identificação das direções em acordo com o diagrama na Fig.5.11(b).

Na Fig.5.12(a), as 8 varreduras formam 4 pares de curvas sendo que cada par está associado a uma das 4 direções dos feixes de superfície. Com o substrato plano, Fig. 5.12(b), pode-se notar apenas uma maior separação entre as curvas de cada par, ficando um pouco menos evidente a associação do perfil da curva com a direção do feixe de superfície.

Já na Fig.5.12(c) nota-se claramente que o desbaste químico produziu mudanças expressivas comparadas às demais varreduras. Houve uma inversão na posição do ombro de intensidade e uma evidente alteração no padrão de agrupamento das curvas, as quais passaram a apresentar apenas 2 agrupamentos de perfis ao invés dos 4 apresentados em (a) e (b). A inversão do ombro, ou seja, o aumento da intensidade à direita do máximo das curvas, Fig. 5.12(c), indica uma melhor qualidade cristalina da superfície. Além disso, do lado esquerdo do máximo, as curvas mostram uma tendência a formar um único grupo indicando uma superfície mais isotrópica com relação às direções no-plano. Contudo, apesar dessa tendência, as curvas associadas às direções 1 e 2 são mais intensas (no intervalo em destaque) que as 3 e 4. A provável causa é uma superfície ligeiramente mais defeituosa em torno da direção $[\bar{1}10]$. Antes do desbaste químico, Figuras 5.12(a) e 5.12(b), o agrupamento das curvas sugere a direção $[010]$ como a mais defeituosa.

Uma visualização prática das duas condições as quais compõem o sinal de BSD pode ser obtida por meio de varreduras no espaço recíproco da reflexão 111 nas condições de incidência a alto ângulo e incidência rasante. A Fig.5.13 apresenta uma série de varreduras ℓ de uma amostra com QDs cobertos (amostra #7) em vários ângulos de incidência, indo desde uma incidência a alto ângulo próxima do ângulo de Bragg da reflexão 111 (para $E_{\text{foton}}=9320\text{eV}$) até o caso de incidência completamente rasante, simulando o feixe de superfície do caso BSD. As varreduras foram realizadas na linha de difração XRD2 do LNLS em um difratômetro de 4 círculos conforme descrito na sub-seção 3.2.3. As varreduras em alto ângulo apresentam as franjas referente à sobre-camada de 30nm de GaAs sobre os QDs e a ótima definição das franjas (Fig.5.13(b)) indica uma interface bem definida entre a camada wet de InAs e a sobre-camada. À medida que o ângulo de incidência se aproxima da condição rasante as franjas são atenuadas assim como a penetração do feixe diminui, resultando em um sinal proveniente das primeiras camadas epitaxiais da sobre-camada.

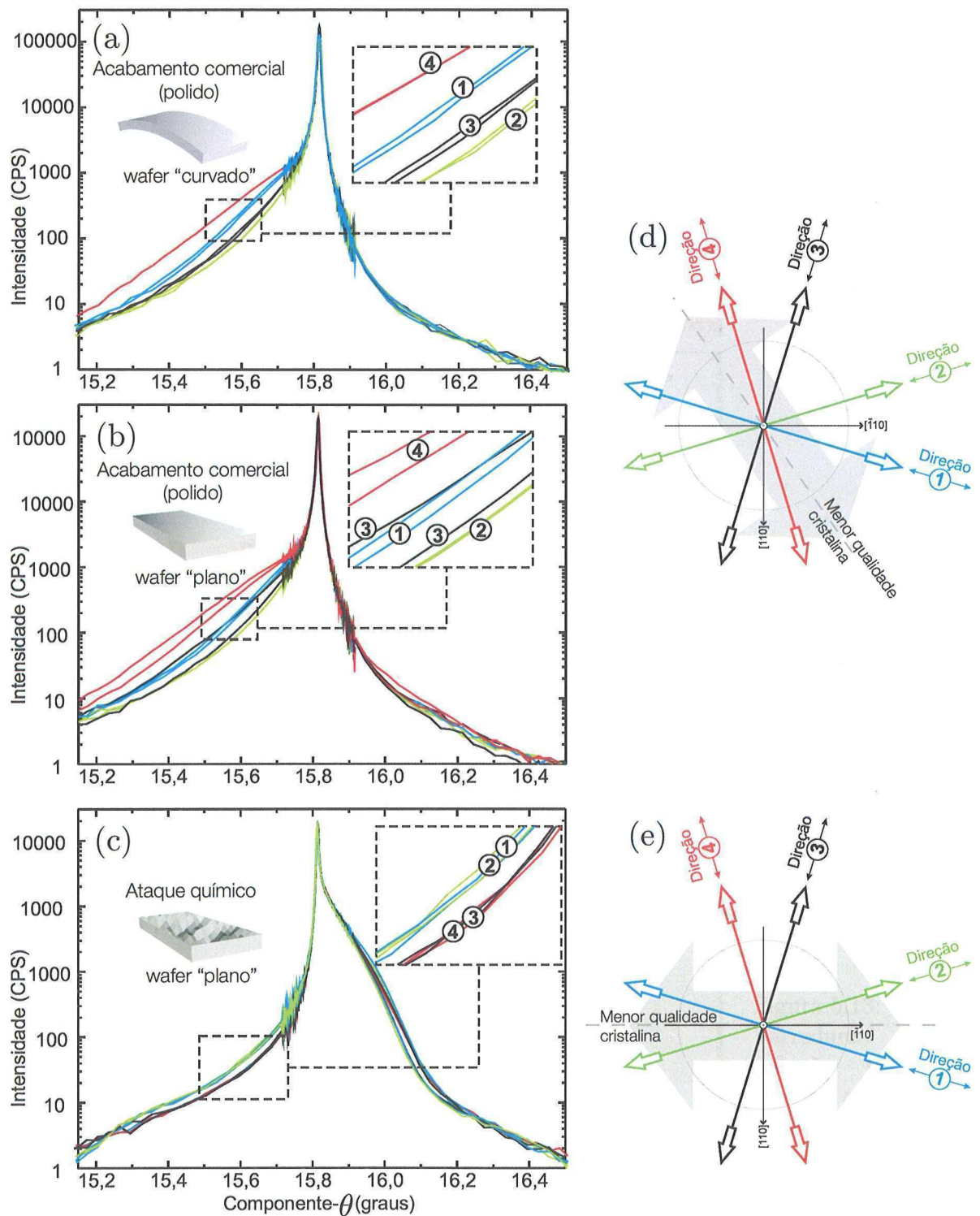


Figura 5.12: Perfis de intensidade ao longo do traço para as 8 BSD's da família 111. (a) um Substrato comercial (polido) com curvatura induzida pelo processo de montagem da amostra. (b) Substrato comercial plano. (c) Substrato comercial após desbaste químico da superfície. Nos detalhes, ampliação das curvas e indicação das direções definidas na Fig.5.11(b). (d) e (e), indicação da direção com menor qualidade cristalina de acordo com os perfis mostrados em (a,b) e (c), respectivamente.

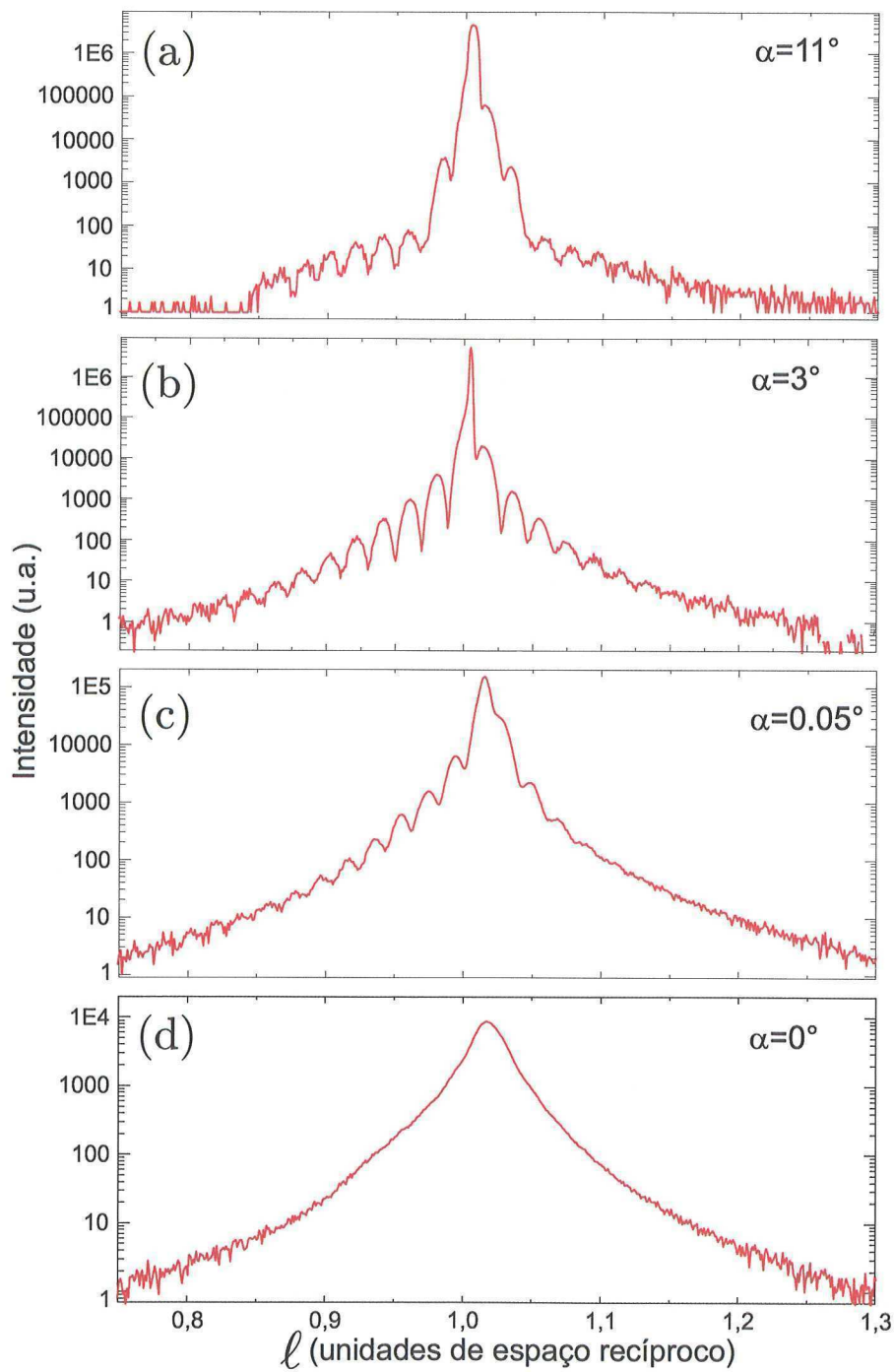


Figura 5.13: Varreduras l da reflexão GaAs(111) de uma amostra com QDs cobertos em vários ângulos de incidência α .

Capítulo 6

Conclusões da pesquisa

Duas frentes principais de estudo predominaram neste trabalho: *i*) a investigação estrutural de dispositivos optoeletrônicos baseados em QDs de InAs crescidos sobre substratos de GaAs(001); e *ii*) o desenvolvimento de novos métodos de análise capazes de acessar informações da região dos QDs quando cobertos, informações estas dificilmente obtidas com técnicas usuais de análise por raios X e microscopia.

O primeiro estágio da pesquisa focou o uso da XRS no estudo do parâmetro de rede da região das ilhas, mais precisamente no material do entorno dos QDs. Embora a XRS já era estabelecida como uma técnica de alta precisão no estudo do parâmetro de rede de monocristais, essa pesquisa explorou um caso específico de DM no qual a penetração do campo de onda é favorável a sondar a região da interface com os QDs. A pesquisa apresenta um método inédito de medida relativa de parâmetro de rede onde desalinhamentos residuais são intrinsecamente cancelados pela simetria das posições azimutais dos umwegs (medição das 8 posições umweg), os quais foram ajustados por uma função paramétrica a qual leva em conta possíveis assimetrias dos picos e a escolha dos parâmetros foi realizada por um algoritmo

genético. As varreduras possibilitaram a observação de variações do parâmetro de rede no-plano do GaAs com acurácia da ordem de 10^{-5} em duas direções distintas no-plano ($[110]$ e $[\bar{1}10]$). As amostras com QDs expostos apresentam parâmetros de rede similares à amostra referência (camada tampão), porém, nota-se uma leve tendência de expansão da rede devido a presença das ilhas, o que pode estar naturalmente associado aos $\sim 7\%$ de descasamento entre as redes. As alterações mais expressivas foram observadas nas amostras com QDs cobertos. A densidade superficial das ilhas também se mostrou importante na propagação da tensão para a sobre-camada e camada tampão, ou seja, maiores densidades de QDs (maiores taxas de deposição) apresentaram maiores deformações expansivas. É importante lembrar que, embora as amostras apresentem diferentes densidades superficiais de QDs, a mesma quantidade de InAs foi depositada em cada amostra. Portanto, os resultados indicam que as variações de parâmetro de rede observadas estão relacionadas às características morfológicas das ilhas (forma e volume). O valor fora de escala para a deformação no-plano observado na amostra com maior densidade de QDs cobertos (amostra #5) sugere a existência de um mecanismo de acomodação da sobre-camada não compatível com o modelo de deformação tetragonal e serviu de motivação para a realização de um estudo mais amplo da região de DM, como a realização dos mapas θ - φ , os quais evidenciaram a existência de defeitos planares na sobre-camada relacionados à forma dos QDs.

No contexto dos cones de Bragg, a DM é observada na intersecção dos cones primário e secundário. Portanto, a XRS é a visualização de uma estreita faixa da condição de DM sobre o cone primário. Nos dados de XRS, observou-se sutis diferenças nos perfis, tais como simetria e largura, as quais não afetaram as medidas de parâmetro, porém, davam indícios de que outras informações estruturais poderiam estar contidas na região do entorno da intersecção dos cones. Esta foi a motivação para realização de mapeamentos amplos da região de DM, os chamados mapas θ - φ . A condição de DM escolhida (BSD) permitiu

alcançar profundidades de análise grandes o bastante para sondar a interface com os QDs, porém, rasas o suficiente de forma a minimizar a contribuição do bulk. Dos mapas θ - φ foi possível evidenciar *a)* o espalhamento difuso no entorno da BSD, *b)* a distribuição da intensidade ao longo do traço da reflexão secundária (traço diagonal) e *c)* a inclinação do traço diagonal com relação ao traço da reflexão primária. O estudo da orientação do traço diagonal nos mapas BSD revelou pequenas variações para amostras com QDs expostos quando comparadas ao substrato de GaAs, no entanto, observa-se um padrão de espalhamento difuso em torno da BSD o qual está relacionado a presença de QDs. Expressivas mudanças na orientação do traço diagonal foram observadas nas amostras com QDs cobertos, onde mediu-se variações de até $10,9^\circ$ com relação ao substrato de GaAs. Ambos espalhamento difuso e inclinação do traço revelaram-se mais acentuados na amostra com maior densidade superficial de QDs, repetindo a tendência observada nas medidas de parâmetro via XRS. A geometria BSD indica que a orientação do traço secundário refere-se à orientação relativa dos planos atômicos da família 111 e então, baseado neste fato, utilizou-se um modelo de desorientação da rede da sobre-camada para a interpretação da inclinação dos traços. Segundo o modelo, os ângulos observados para a inclinação dos traços são compatíveis aos ângulos de inclinação das faces das ilhas e assim presume-se a presença de ilhas em forma de lente e pirâmide, respectivamente, para as amostras com densidades superficiais $200\text{QDs}/\mu\text{m}^2$ e $360\text{QDs}/\mu\text{m}^2$. A distribuição da intensidade ao longo do traço mostrou-se fortemente sensível ao estado cristalino da superfície da amostra conforme revelaram os mapas θ - φ do substrato comercial polido e o mesmo substrato após desbaste químico. Nessas mesmas amostras foi realizada uma análise mais detalhada da distribuição de intensidade ao longo do traço diagonal dos 8 casos de BSD onde foi possível identificar uma direção específica na qual os ombros de intensidade são acentuados e, portanto, trata-se de uma direção com menor qualidade cristalina superficial.

Como motivação para a continuidade dessa pesquisa, a observação da duplicação do traço diagonal nos mapas θ - φ reforça o modelo de inclinação da rede da sobre-camada no entorno das ilhas e aponta para a presença de dois domínios distintos de redes inclinadas. Uma abordagem estritamente cinemática onde se definiu a BSD como uma convolução da haste de truncamento cristalino da reflexão secundária com a acoplamento foi testada e apresentou resultados insatisfatórios na explicação da duplicação do traço. Além disso, as franjas de interferência referentes à sobre-camada de 30nm, as quais não são visualizadas na reflexão primária 002, são reveladas pelo traço diagonal em uma amostra com QDs cobertos. Tal combinação de fatores indica que os modelos devem levar em conta efeitos dinâmicos em suas abordagens. A investigação preliminar das espessuras das sobre-camadas via varreduras θ de alta resolução (capítulo 3) revelou um detalhe importante: a espessura efetiva vista pelo raio X é expressivamente alterada pela presença dos QDs. O modelo de duas camadas mostrou-se insuficiente na explicação plena da curva de varredura, embora reproduziu o período do padrão de franjas da sobre-camada e o deslocamento do mesmo devido a espessura da camada wet. Uma modelagem estrutural, como por elementos finitos, na qual se leve em conta efeitos no-plano assim como a realização de varreduras de reflexões assimétricas podem fornecer informações mais precisas sobre a interface sobre-camada/QDs. Tais estudos podem ser realizados em instalações com raios X convencionais como a do Lab/UoGuelph.

Em síntese, essa pesquisa forneceu detalhes importantes sobre sistemas nanoestruturados baseados em QDs cobertos e avançou na viabilização do uso quantitativo da DM no estudos desses sistemas. Neste contexto, procedimentos completos para aquisição e análise dos dados de XRS e mapas θ - φ são disponibilizados com detalhamento suficiente para a extensão a outros sistemas. A descrição plena dos casos de BSD ainda é um caso aberto no ramo de difração de cristais perfeitos, porém, os dados experimentais inéditos e as discussões apresentadas promovem avanços relevantes neste capítulo da cristalografia.

Apêndice A

Alinhamento de goniômetro de 4 círculos via efeito Borrmann

Goniômetros de 4 círculos são instrumentos típicos em estações de difração ou espalhamento de raios X. Seja em linhas de luz síncrotron ou em instalações com radiação convencional (mais conhecidos como instalações *in-house*), o círculo χ (ou berço de Euler) desses goniômetros é um elemento essencial para a realização de experimentos com monocristais. Experimentos com materiais magnéticos, análise de polarização da radiação espalhada e medidas em geometrias de incidência razante são exemplos de aplicações comuns desse tipo de equipamento. Na maioria desses experimentos, uma grande precisão é exigida na orientação do cristal e, conseqüentemente, no alinhamento do goniômetro com relação ao feixe incidente de raios X. No final da década de 80, durante estudos de polarização em alta resolução, um método de alinhamento baseado no efeito Borrmann [60, 61] foi desenvolvido e aplicado em um goniômetro de 4 círculos iluminado por um feixe de raios X convencional (radiação WL1) [62, 63]. Esta seção demonstra o uso do método de alinhamento de goniômetro de 4

círculos via feixe de transmissão anômala (efeito Borrmann) e apresenta algumas melhorias com relação aos trabalhos da década de 80.

A grande vantagem de utilizar o efeito Borrmann é o fato do feixe difratado ser parcialmente transmitido (feixe anômalo transmitido) quando o cristal satisfaz a condição de Bragg para uma dada reflexão. Desta forma, o detector fica fixo na posição do feixe direto, $2\theta = 0$, podendo indicar a ocorrência da difração não sendo necessário localizar o feixe difratado por reflexão (feixe anômalo difratado). Uma vez escolhida uma reflexão, realiza-se curvas de varredura θ do cristal em geometria Laue (monitoramento do feixe anômalo transmitido) em diferentes posições χ . O difratômetro alinhado por meio do efeito Borrmann é aquele descrito na seção 3.2 instalado no X-ray Lab/UoGuelph. Como cristal de referência utilizou-se um substrato comercial de Si(001) com espessura de 0,3mm e escolheu-se a reflexão 202 (Fig.A.1) por ser muito intensa e pouco susceptível a efeitos de difração múltipla, fatores que facilitam seu monitoramento durante as varreduras χ .

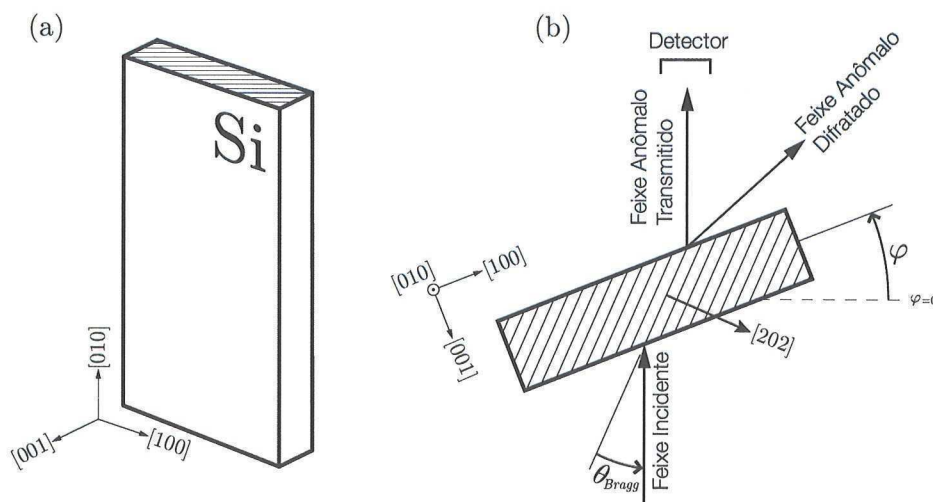


Figura A.1: (a) Substrato de Si(001) e (b) geometria de difração Laue para a reflexão 202 com indicações dos feixes difratados (anômalos), do ângulo de difração (θ) e do ângulo de rotação (φ).

Antes da montagem da amostra é feito um alinhamento visual do sistema, com excessão do detetor que é posicionado na direção exata do feixe incidente quando $2\theta = 0$ (valor instrumental), Fig.A.2(a). Com o plano do círculo de Euler (círculo χ) perpendicular (dentro da acurácia visual) ao feixe incidente e o estágio de rotação φ (aquele dentro do círculo χ) na posição mais baixa do círculo, os ângulos instrumentais θ , α e χ são zerados ($\theta = \alpha = \chi = 0$). O cristal de Si é então fixado na cabeça goniométrica com a face (001) perpendicular ao feixe incidente, e o valor instrumental do ângulo φ redefinido como zero ($\varphi = 0$). Após mover φ para a posição esperada (caso o difratômetro já estivesse alinhado) da reflexão 202, *i.e.*, para $\varphi = 45^\circ - \theta_{202}$, se realiza um mapeamento da condição de difração em função dos ângulos χ e φ como mostrado na Fig.A.3.

O objetivo do procedimento é alinhar o círculo χ de forma a deixá-lo precisamente perpendicular ao feixe incidente. Para tal, é necessário determinar os desalinhamentos horizontal, $\Delta\theta$, e vertical, $\Delta\alpha$, do círculo, o que pode ser feito por meio de um mapa χ - φ como aquele apresentado na Fig.A.3.

O cálculo dos desalinhamentos horizontal e vertical é dado, respectivamente, pelas expressões:

$$\Delta\theta = (\varphi_{\chi=0} - \varphi_{\chi=180})/2 \quad (\text{A.1})$$

e

$$\Delta\alpha = (\varphi_{\chi=90} - \varphi_{\chi=270})/2. \quad (\text{A.2})$$

Uma vez que os desalinhamentos tenham sido determinados, basta mover os ângulos instrumentais θ e α para os valores de $\Delta\theta$ e $\Delta\alpha$ e redefini-los como zero para ter o círculo de Euler alinhado com a direção do feixe incidente. Com base na Fig.A.3, os valores medidos para

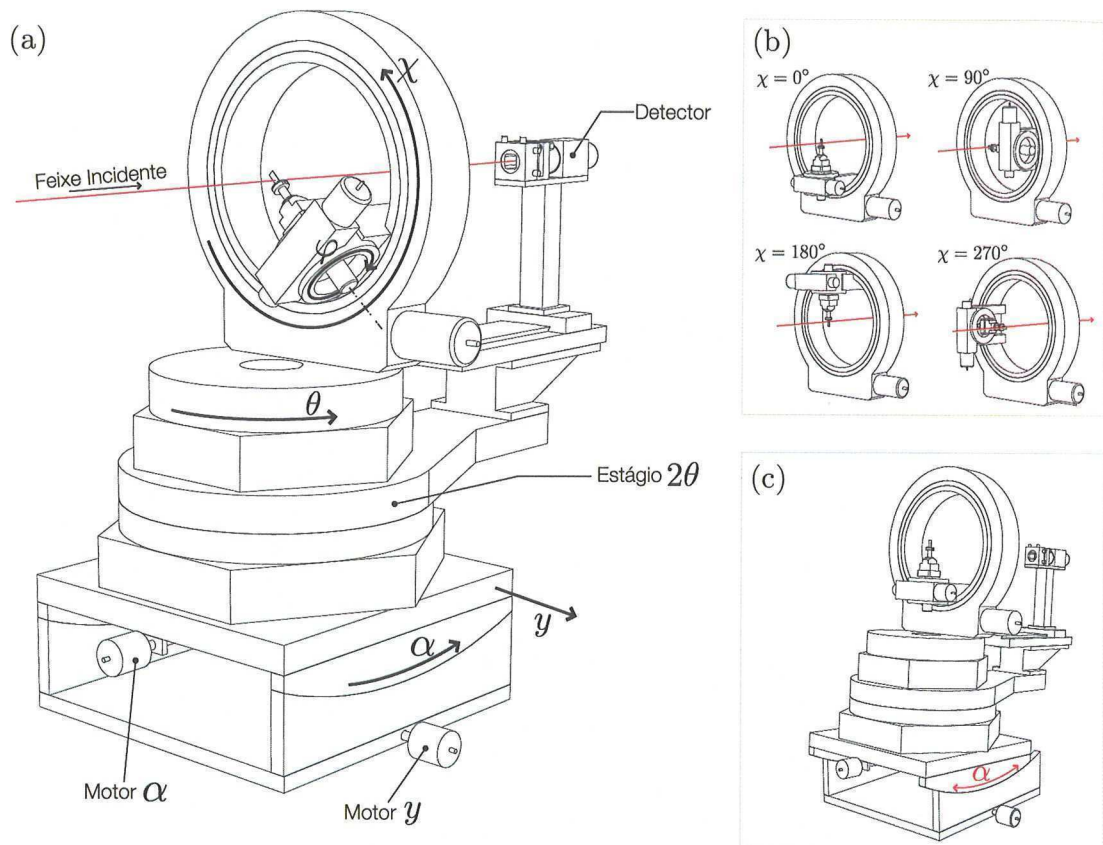


Figura A.2: Esquema do difratômetro de 4 círculos. (a) Estágios de rotação e translação do difratômetro. (b) Referência dos valores instrumentais de χ em relação à posição do estágio de rotação φ . (c) Exemplo de movimento do estágio α .

as correções foram $\Delta\theta = 0,363^\circ$ e $\Delta\alpha = 0,012^\circ$. O mapa χ - φ obtido após a aplicação das correções pode ser visto na Fig.A.4. O alargamento das varreduras φ nas posições $\chi = 90^\circ$ e $\chi = 270^\circ$ (curvas de varredura na direção vertical) são devido a polarização parcial causada pelo monocromador no plano horizontal do goniômetro.

Do mapa na Fig.A.4 é possível constatar um desalinhamento residual de $\Delta\theta = 0,011^\circ$ e $\Delta\alpha = 0,001^\circ$ após um único procedimento de alinhamento. No trabalho apresentado por Murphy *et al.*, o melhor valor obtido para o alinhamento vertical foi $\Delta\alpha = 0,04^\circ$ utilizando no mínimo 3 repetições do procedimento de alinhamento. O uso de mapas χ - φ

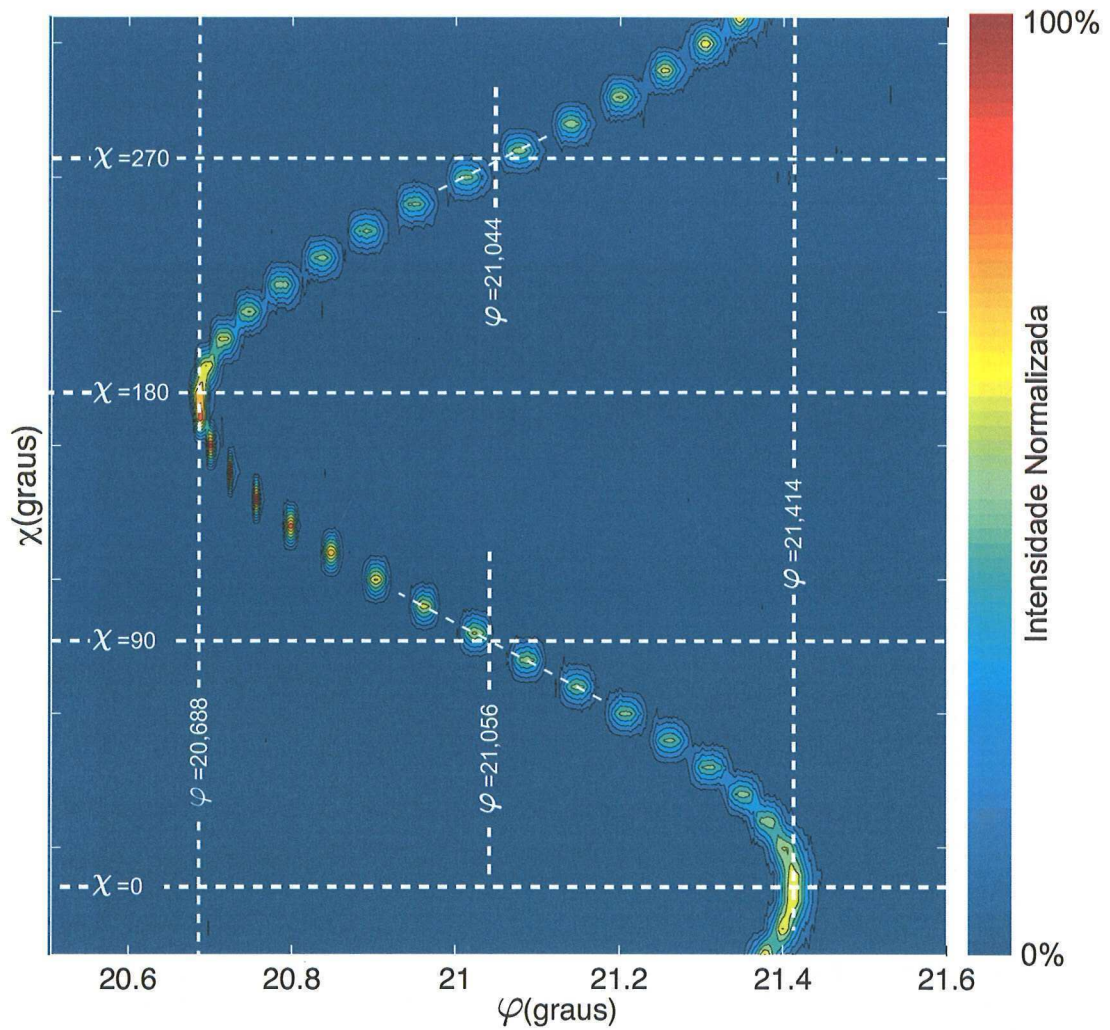


Figura A.3: Mapa χ - φ da reflexão 202 do Si antes do alinhamento do goniômetro.

ao invés das varreduras φ nas posições $\chi=0^\circ$, 90° , 180° e 270° fornece uma visão ampla da forma da curva de precessão e assim permite a calibração do estágio de rotação χ . Outra facilidade introduzida por este estudo é o fato de utilizar uma única reflexão (Si 202) durante todo o alinhamento enquanto que os trabalhos similares sugerem a utilização de pares de reflexões, tais como Ge 220 e $\bar{2}\bar{2}0$ (ref.[62]), o que favorece a perda de acurácia do método. Dada a simplicidade e eficiência, este método é fortemente recomendado para estações de raios X dotadas de goniômetros de 4 círculos.

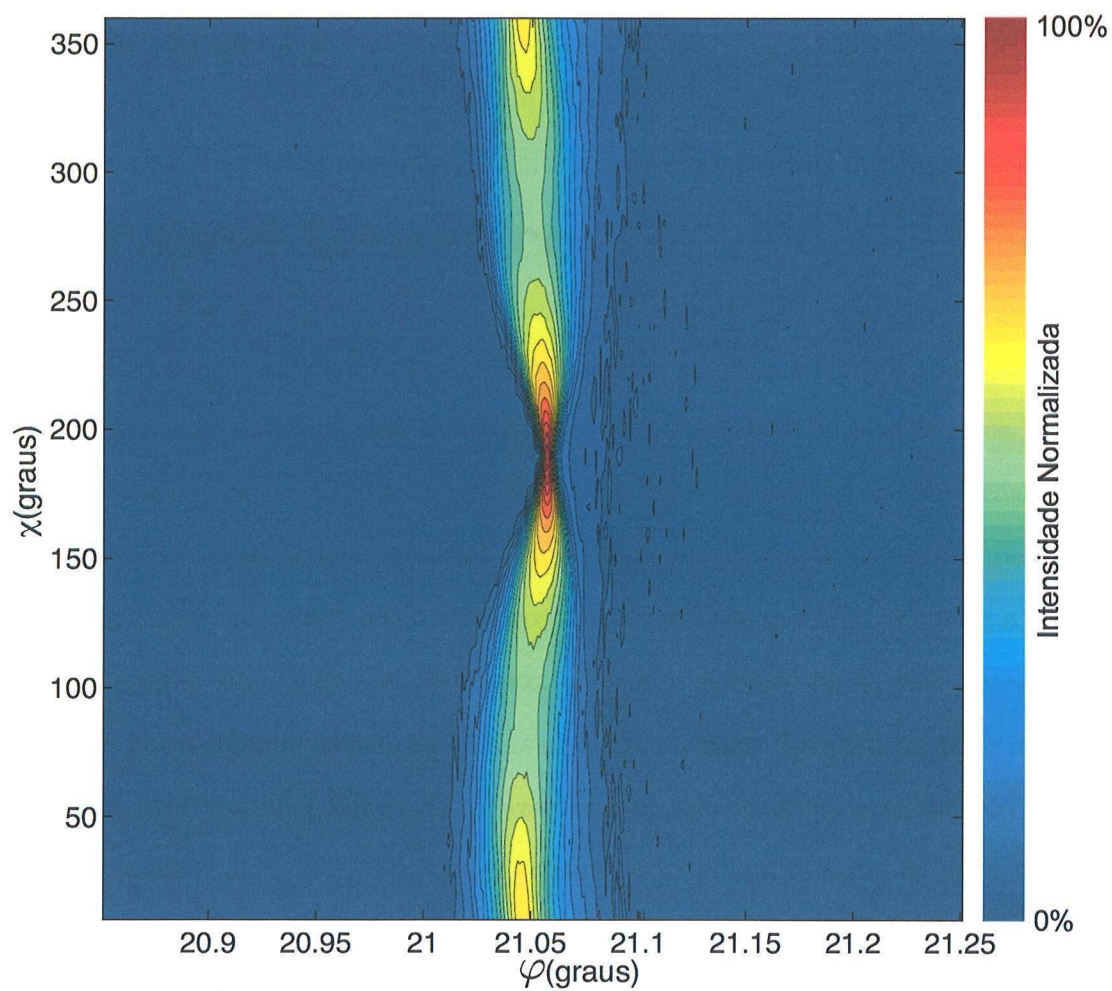


Figura A.4: Mapa χ - φ da reflexão 202 do Si depois do alinhamento do goniômetro.

Apêndice B

Algoritmo Genético

Uma forma típica de determinação de estrutura de materiais por difração de raios X é a construção de modelos estruturais para reproduzir os padrões experimentais de intensidade. Em geral, os dados de espalhamento gerados (simulados) por tais modelos são comparados com os dados experimentais, o que leva a uma reconfiguração dos modelos de forma a minimizar as diferenças entre simulação e experimento. Em uma situação ideal, esse procedimento é repetido até que a diferença entre as curvas alcance um valor desejado (critério de parada). Em modelos com grande quantidade de variáveis correlacionadas, a atribuição de valores para os parâmetros de ajuste pode exigir grande poder computacional e, em determinados casos, é inviável testar todas as combinações possíveis. Dentro desse contexto, métodos de otimização dos valores dos parâmetros são indispensáveis para o ajuste de curvas regidas por grandes conjuntos de variáveis correlacionadas. Este apêndice apresenta a descrição de um algoritmo largamente empregado em programas de ajuste de curvas de espalhamento de raios X [45], chamado algoritmo genético, o qual foi utilizado no programa de ajuste das curvas de varredura θ de alta resolução da seção 3.1 e dos perfis de DM da seção 4.2.

O algoritmo apresentado aqui é uma classe particular de algoritmo genético denominada “evolucionário” pois se baseia em mutações, recombinações e seleção dos parâmetros melhor ajustados, ou seja, os que produzem uma curva simulada mais próxima do dado experimental. A avaliação da qualidade do ajuste é dada por uma função-erro a qual deve ser minimizada com a melhoria do ajuste. Mutação é uma operação reponsável por pequenas mudanças aleatórias a um ou mais indivíduos da população (vetor de parâmetros \mathbf{p}), o que é essencial para a diversidade da população. Recombinação é uma operação complementar destinada a gerar novos vetores de parâmetros (prole) a partir da combinação entre os indivíduos (vetores de parâmetro) da população/geração anterior, uma etapa essencial no acesso à regiões promissoras do espaço de parâmetros. A seleção garante que os melhores parâmetros sejam propagados para as próximas gerações. Em suma, algoritmos evolucionários diferem de outros métodos de otimização de parâmetros por *i*) otimizarem o equilíbrio entre a exploração de novos indivíduos no espaço de parâmetros (mutação) e usarem a informação obtida até então (recombinação) e *ii*) por operarem em várias soluções simultaneamente (paralelismo implícito).

B.1 Procedimento de ajuste dos dados

Seja (θ_j, I_j) o conjunto de dados experimentais onde θ_j é o ângulo de incidência, I_j é a intensidade medida em θ_j e $j = 1, 2, \dots, N$. Os dados simulados $I(\theta_j, \mathbf{p})$ são obtidos assumindo uma estrutura modelo com n parâmetros ajustáveis representados pelo vetor $\mathbf{p} = [p_1, p_2, \dots, p_n]$. Portanto, cada vetor de parâmetros \mathbf{p} gera uma curva simulada a ser comparada com a experimental por meio de uma função-erro $E(\mathbf{p})$. Guiado por $E(\mathbf{p})$, o algoritmo otimiza os vetores de parâmetros \mathbf{p} por um ciclo repetitivo de mutação, recombinação e seleção. Os parâmetros são armazenados em uma matriz de população $\mathbf{P} = [\mathbf{p}_0, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_{m-1}]$ e o

tamanho da população (m) é de livre escolha, sendo nesse trabalho $m = 10 \times n$. O vetor de parâmetros \mathbf{p}_0 contém os valores iniciais dos parâmetros definidos pelo usuário como melhor estimativa para a estrutura, enquanto os demais $m-1$ vetores são gerados aleatoriamente dentro de intervalos pré-estabelecidos de valores. Uma vez que todos os vetores de parâmetros são gerados, é aplicada a função-erro em cada um dos vetores \mathbf{p}_i . O vetor de parâmetros com menor erro é armazenado no vetor de melhor ajuste $\mathbf{b} = [b_1, b_2, \dots, b_n]$. Este vetor é então usado no monitoramento do progresso da otimização e é atualizado sempre que outro vetor apresente um ajuste melhor.

A idéia central do algoritmo é a criação de novos membros na população. Dois vetores \mathbf{p}_u e \mathbf{p}_v são escolhidos aleatoriamente dentro da população atual e a diferença entre eles, $(\mathbf{p}_u - \mathbf{p}_v)$, é usada na mutação do até então vetor de melhor ajuste \mathbf{b} , de acordo com a expressão

$$\mathbf{b}' = \mathbf{b} + k_m(\mathbf{p}_u - \mathbf{p}_v), \quad (\text{B.1})$$

onde k_m ¹ denota a constante de mutação. Obtido o vetor \mathbf{b}' , o mesmo é atribuído a um “vetor-tentativa” $\mathbf{t} = [t_1, t_2, \dots, t_n]$ o qual irá competir com o vetor \mathbf{p}_0 . Começando aleatoriamente pelo j -ésimo parâmetro, os parâmetros-tentativa t_j são consecutivamente carregados de ambos \mathbf{b}' e \mathbf{p}_0 , os quais são selecionados de acordo com uma distribuição binomial. Um número aleatório entre 0 e 1 é comparado com uma constante de recombinação k_r : se o número aleatório é menor ou igual a k_r , t_j é definido como o j -ésimo parâmetro de \mathbf{b}' ; na outra opção, t_j é definido como o j -ésimo parâmetro de \mathbf{p}_0 . Neste trabalho utilizou-se $k_r=0,5$. Depois de $n-1$ recombinações, \mathbf{t} é forçado a coletar seu último parâmetro de \mathbf{b}' , assim pelo menos um parâmetro de \mathbf{t} é diferente de \mathbf{p}_0 . O vetor de parâmetros \mathbf{t} é gerado

¹O valor de k_m é uma escolha empírica a qual fornece maior eficiência de convergência e neste trabalho utilizou-se $k_m=0,7$.

sem restrições e assim pode conter parâmetros fora dos limites pré-definidos pelo usuário. Caso isto aconteça, este parâmetro pode ser substituído pelo seguinte parâmetro aleatório:

$$t_j = p_j^{min} + rand(p_j^{max} - p_j^{min}), \quad (\text{B.2})$$

onde p_j^{min} e p_j^{max} denotam os limites inferior e superior para os valores permitidos para o j -ésimo parâmetro, respectivamente. Se o vetor \mathbf{t} satisfaz a desigualdade $E(\mathbf{t}) \leq E(\mathbf{p}_0)$, então \mathbf{t} é selecionado para substituir \mathbf{p}_0 , caso contrário \mathbf{p}_0 é propagado para a próxima geração. O procedimento é repetido para todos os vetores de parâmetros remanescentes na população \mathbf{P} , isto é, \mathbf{p}_i sendo $i = 1, 2, \dots, m - 1$, com um novo vetor \mathbf{b}' calculado a cada geração. Finalmente o algoritmo é iterado sobre várias gerações até que $E(\mathbf{b})$ pare de decrescer, ou seja, até que o vetor de melhor ajuste \mathbf{b} tenha convergido ao mínimo global da função-erro.

B.2 Aplicação em sistemas de camadas epitaxiais

A Fig.3.4 na seção 3.1 apresenta um exemplo de aplicação do algoritmo genético na análise de curvas de varredura de alta resolução em um sistema epitaxial de 2 camadas. O programa desenvolvido nessa tese atuou no ajuste dos parâmetros: espessura (T), deformação no-plano (ϵ), relaxação (R) e fator de normalização (K) de cada camada, totalizando 8 parâmetros de ajuste, conforme o código fonte para Matlab apresentado na próxima seção. O modelo teórico é baseado na teoria cinemática e levou em conta o campo espalhado pelas camadas com diferentes parâmetros estruturais somado ao campo espalhado pelo substrato [64]. O campo do substrato foi definido pela expressão

$$A_{sub} = (K/2\pi i)(Q - q_0)^{-1}, \quad (\text{B.3})$$

onde K é uma constante de normalização, Q é o vetor recíproco dado por um determinado θ da varredura e q_0 é o vetor recíproco referência, no caso para a reflexão 004 do GaAs para energia de 8047,78eV. O campo da primeira camada é dado por

$$A_1 = K \frac{e^{2\pi i(Q-q_1)T_1} - 1}{2\pi i(Q - q_1)}, \quad (\text{B.4})$$

onde q_1 e T_1 são o vetor recíproco referência e espessura da primeira camada sobre o substrato, respectivamente. O campo para as demais camadas é dado por

$$A_{nc>1} = K \left(\frac{e^{2\pi i(Q-q_{nc})T_{nc}} - 1}{2\pi i(Q - q_{nc})} \right) e^{2\pi i(Q-q_{nc-1})}, \quad (\text{B.5})$$

onde nc refere-se ao número da camada. Os campos do substrato e das camadas são somados para cada conjunto de parâmetros \mathbf{p} , conforme as linhas 98 a 109 do arquivo fonte da seção B.3. A intensidade simulada é obtida pelo módulo ao quadrado do campo resultante da camadas (linha 114 do arquivo fonte). Os dados simulados são comparados com os dados experimentais via função-erro

$$E(\mathbf{p}) = (1/(Np - 1)) \sum_{j=1}^{Np} |\log I_j - \log I(\theta_j; \mathbf{p})|, \quad (\text{B.6})$$

sendo Np o número de pontos da varredura, I_j é o j -ésimo valor de intensidade experimental e $I(\theta_j; \mathbf{p})$ é o j -ésimo valor de intensidade simulada para o conjunto de parâmetros \mathbf{p} . Mais detalhes sobre os critérios de escolha de funções-erro são encontrados em [45]. O arquivo fonte da seção B.3 apresenta os detalhes do ajuste do modelo de camadas dado pelas expressões B.3, B.4 e B.5 aos dados experimentais. Para comprovação da acurácia do modelo de camadas e da eficiência do algoritmo genético na definição dos parâmetros de ajuste, utilizou-se o programa comercial RADS Mercury da empresa Bede Scientific Instruments Ltd na geração

de curvas teóricas as quais foram ajustadas pelo algoritmo apresentado nessa tese. No RADS é possível pré-definir os parâmetros das camadas e gerar uma curva teórica, portanto, várias configurações de camadas foram testadas. A Fig.B.1 ilustra uma das curvas geradas pelo RADS e ajustada pelo algoritmo aqui desenvolvido. O perfil simulado pelo algoritmo genético (linha contínua), obtido depois de ~ 200 gerações do algoritmo (contador “g” na linha 313 do código fonte), é ilustrado sobre-posto aos dados gerados no RADS (círculos abertos). O número de gerações é regulado pelo critério de parada o qual é ativado quando $E(\mathbf{b}) \leq E_{stop}$ (E_{stop} é definido na linha 70).

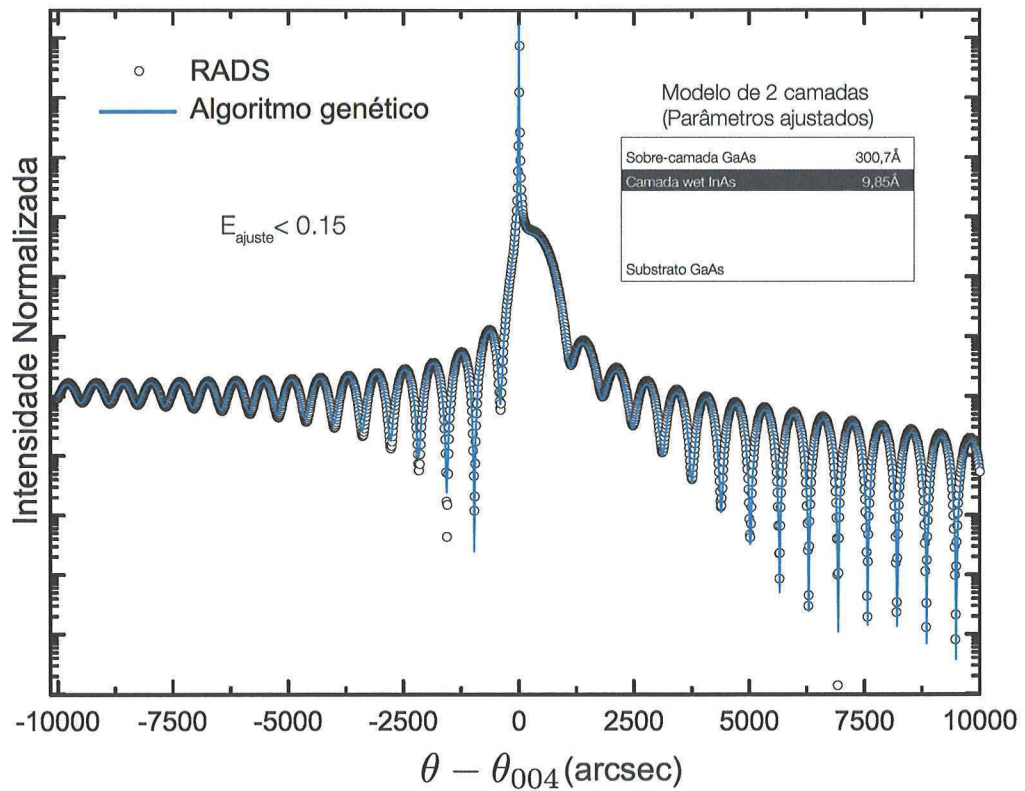


Figura B.1: Ajuste de dados do RADS pelo modelo de camadas com escolha de parâmetros via algoritmo genético. No detalhe, espessuras obtidas no ajuste. O valor E_{ajuste} corresponde ao desvio logaritmico médio (Eq.B.6) para o ajuste.

A estimativa inicial (\mathbf{p}_0) e os limites inferior e superior para o ajuste possuem um

papel importante no número de gerações. O número de gerações do programa apresentado aqui não exige grande poder computacional, porém, ainda assim é possível otimizar os dados de entrada substituindo \mathbf{p}_0 pelo vetor de melhor ajuste \mathbf{b} , resultante de uma primeira tentativa, assim como definindo limites mais próximos da nova estimativa inicial. Este procedimento pode reduzir o número de gerações assim como minimiza a incerteza dos parâmetros ajustados. Substituindo os parâmetros de \mathbf{p}_0 (linha 58) pelos parâmetros da Tabela B.1 ocasionou em uma redução de $\sim 10\times$ no número de gerações e de 50% na incerteza do parâmetro espessura. A Tabela B.1 ilustra os parâmetros resultantes de ajuste ilustrado na Fig.B.1 utilizando os parâmetros de entrada contidos nas linhas 58 a 60 do programa. A Tabela B.1 apresenta os parâmetros obtidos no ajuste com o algoritmo genético comparados com os obtidos no ajuste do programa RADS do capítulo 3. Na Fig.B.1 e nos valores da Tabela B.1 observa-se uma compatibilidade razoável entre as curvas geradas pelo algoritmo genético e os dados do RADS, confirmando que o modelo é apropriado para a análise do sistema gerado no RADS assim como confirma a viabilidade de convergência do algoritmo genético na escolha dos parâmetros de ajuste. A qualidade do ajuste é apresentada na Fig.B.1 como E_{ajuste} e é estimada pela função-erro da Eq.B.6, a qual fornece um desvio logaritmico médio entre os dados experimentais e a curva teórica. Embora o modelo tenha sido aplicado a sistemas de duas camadas nesse trabalho, o mesmo pode ser estendido para sistemas de N-camadas de diferentes materiais, espessuras, deformação e relaxação.

Camada	Parâmetro	RADS	Presente Trabalho
1	Espessura(Å)	10,0	9,85
	Deformação	0,0005	0,0003
	Relaxação	0,05	0,05
	Coef. Normalização	-	$4,80 \times 10^{-7}$
2	Espessura(Å)	300,0	300,7
	Deformação	0,0	0,0
	Relaxação	0,0	0,0
	Coef. Normalização	-	$4,80 \times 10^{-7}$

Tabela B.1: Parâmetros estruturais obtidos no ajuste do modelo de camadas via algoritmo genético comparados aos dados do programa RADS. As camadas são contadas a partir do substrato. O parâmetro “Deformação” corresponde à razão $\Delta a/a_0 = (a_{\parallel} - a_0)/a_0$, onde a_{\parallel} e a_0 correspondem às constantes de rede no-plano e do GaAs, respectivamente. O parâmetro “Relaxação” pode assumir valores entre 0 e 1, sendo 1 referente a uma célula unitária totalmente relaxada.

B.3 Código fonte de programa Matlab para ajuste de curvas de varredura θ em sistemas de camadas epitaxiais

```

1 %-----
2 %rocking_gen_algorithm.m - Ajuste de curvas de rocking via algoritmo genetic
3 %-----
4 %Referencia para o algoritmo genético: M. Wormington et.al. Philos. T. Roy. Soc. A, 357, 2827 (1999).
5 %Perfil cinentico de sistema de camadas epitaxiais
6 %Comparao com software comercial RADS Mercury
7 clear;
8
9 %----- Constantes -----
10 itwopi = i*2*pi;
11 rad = pi / 180;
12 secrad = pi / (180*3600);
13 r0 = 2.82e-5; % Raio clssico do eltron
14 %-----
15
16 %----- Ler dados experimentais -----
17 exp_data = load('QDLscan.dat'); % Carrega dados experimentais
18 jj = find(exp_data(:,2) == max(exp_data(:,2)));
19 Xexp = exp_data(:,1);
20 Iexp = exp_data(:,2)/exp_data(jj,2);
21 Dth = Xexp*secrad;
22 Np = size(Xexp,1); % Nmero de pontos experimentais
23 %-----
24
25 %----- Configurao do experimento -----
26 wl = 1.540611; % Comprimento de onda
27 H = [0 0 4]; % Reflexo estudada
28 a0 = 5.6533; % Parmetro de rede GaAs
29 b0 = 6.0584; % Parmetro de rede InAs
30 V = a0^3; % Volume da clula unitria
31 d = a0 / sqrt(H*H'); % Distncia interplanar
32 m = 1; % Ordem da reflexo
33 %Fa = -8.26 - 0.71i; % Fator de estrutura GaAs(0 0 2) GaAs @ 9320eV
34 Fa = 154.42 + 7.131i; % Fator de estrutura GaAs(0 0 4) GaAs @ CuKa
35 %Fb = +61.85 + 12.661i; % Fator de estrutura GaAs(0 0 2) InAs @ 9320eV
36 Fb = 213.96 + 24.22i; % Fator de estrutura GaAs(0 0 4) InAs @ CuKa
37 x = [1 0]; % Material = GaAs(1-x) + InAs(x)

```

```

38 Nc = size(x,2); % Nmero de camadas epitaxiais sobre o substrato
39
40 for n=1 : Nc
41 a0_(n) = a0*(1-x(n)) + b0*x(n);
42 F(n) = Fa*(1-x(n)) + Fb*x(n);
43 nu(n) = 0.311*(1-x(n)) + 0.352*x(n); % GaAs*(1-x) + InAs*x ; Razo de Poisson
44 end;
45
46 q0 = H(3) / a0; % Vetor reciproco referencia (002)
47 th0 = asin(0.5 * w1 * q0); % ngulo de Bragg para a (002)
48 Th = Dth + th0; % Domnio angular da varredura
49 Q = 2 * sin(Th) / w1; % Vetores reciprocos sondados na varredura
50 %-----
51
52 %----- Criando a populao -----
53 %----- Parametros de entrada -----
54 % t = espessura da camada
55 % R = relaxao
56 % eps = deformao
57 % i e 2 = indices das camadas i e 2 % Knorm=8.8053e-7 (dado normalizado)
58 p0 = [7.0 0.00 0.03 270 0.0 0.0001 9.8053e-7]; % Chute inicial: t1 R1 eps1 t2 R2 eps2 Knorm
59 pmin = [7.0 0.00 0.03 270 0.0 0.0001 9.8053e-7]; % Limites inferiores para os parametros
60 pmax = [7.0 0.00 0.03 270 0.0 0.0001 9.8053e-7]; % Limites superiores para os parametros
61 n = size(p0); n = n(2); % Nmero de parametros
62 m = 10*n; % Tamanho da populao
63
64 P = [p0; pmin(1)+rand(m-1,1)*(pmax(1)-pmin(1)) pmin(2)+rand(m-1,1)*(pmax(2)-pmin(2)) pmin(3)+rand(m-1,1)*(pmax(3)-pmin(3))
65 pmin(4)+rand(m-1,1)*(pmax(4)-pmin(4)) pmin(5)+rand(m-1,1)*(pmax(5)-pmin(5))
66 pmin(6)+rand(m-1,1)*(pmax(6)-pmin(6)) pmin(7)+rand(m-1,1)*(pmax(7)-pmin(7))]; % Populao
67
68 km = 0.7; % Constante de mutao
69 kr = 0.5; % Constante de recombinao
70 Estop = 10; % Critrio de parada
71 %-----
72
73 %----- Melhor ajuste dentro da populao original -----
74 %----- Primeira Geracao -----
75
76 for i=1 : m
77 %----- Aplicao dos parametros nas camadas -----
78 Knorm = P(i,7);
79 aa = a0;
80 for nc=1 : Nc
81 aL(nc) = a0_(nc)*(1+P(i,nc*3));
82 a_xy(nc) = P(i,nc*3-1)*aL(nc) + aa*(1-P(i,nc*3-1));
83 a_z(nc) = ((-2*nu(nc))/(1-nu(nc))) * (a_xy(nc) - aL(nc)) + aL(nc);
84 aa = a_xy(nc);
85 end
86 %-----
87
88 %----- Vetores reciprocos das camadas deformadas -----
89 q = H(3) ./ a_z;
90 %-----
91
92 %----- Campo do substrato -----
93 Ks = Knorm * Fa; % Constante de normalizao do substrato
94 A = Ks ./ ((itwopi)*(Q - q0));
95 %-----
96
97 %----- Campo das camadas -----
98 for nc=1 : Nc
99 K = Knorm * F(nc); % Constante de normalizao da camada nc
100 DQn = (itwopi) * (Q - q(nc));
101 Exp(nc,:) = exp(DQn*P(i,nc*3-2));
102 amp = Exp(nc,:) - 1;
103 if (nc > 1)
104 for ii = 1:(nc-1)
105 amp = amp .* Exp(ii,:);
106 end
107 end
108 A = A + (K * amp) ./ DQn;
109 end
110 clear Exp;
111 %-----
112
113 %----- Intensidade simulada -----
114 Isimu = A .* conj(A);
115 Isimu = Isimu';
116 %-----
117
118 %----- Funo-Erro -----
119
120 E(i) = (1/(Np-1))*sum(abs(log(Iexp)-log(Isimu))); %MSElog
121 %-----
122 end
123

```

```

124 %----- Funo-Erro -----
125 Eb = min(E);
126 jj = find(E == Eb);
127 b = P(jj,:);
128 clear jj;
129 %----- Fim da Primeira Gerao -----
130
131 %----- Prximas Geraes -----
132 Eb = 100;
133 g = 0;
134 while (Eb>Estop)
135
136 for i=1 : m
137     u = round(1+rand*59);           % Escolha aleatria de indivduo "u"
138     v = round(1+rand*59);           % Escolha aleatria de indivduo "v"
139     if (v==u)
140         ii = 1;
141         while (ii==1)               % Re-escolha de v caso v=u
142             v = round(1+rand*59);
143             if (v==u)
144                 ii=1;
145             else
146                 ii=2;
147             end
148         end
149     end
150     clear ii;
151     j = round(1+rand*5);           % Escolha do parmetro inicial
152
153
154     t = P(i,:);
155     for k=j : n
156         krand = rand;
157         if (krand<kr)|| (k==n)
158             t(j) = b(j)+km*(P(u,j)-P(v,j));
159             if (t(j)<pmin(j)) || (t(j)>pmax(j))           % caso especial onde t(j) est fora dos limites
160                 t(j) = pmin(j) + rand*(pmax(j)-pmin(j));
161             end
162             j = j + 1;
163         else
164             t(j) = P(i,j);
165             j = j + 1;
166         end
167     end
168
169 %----- Clculo de I(t)-----
170 %----- Aplicao dos parmetros nas camadas -----
171 aa = a0;
172 for nc=1 : Nc
173     aL(nc) = a0_(nc)*(1+t(nc*3));
174     a_xy(nc) = t(nc*3-1)*aL(nc) + aa*(1-t(nc*3-1));
175     a_z(nc) = ((-2*nu(nc))/(1-mu(nc))) * (a_xy(nc) - aL(nc)) + aL(nc);
176     aa = a_xy(nc);
177 end
178 %-----
179
180 %----- Vetores recprocos das camadas deformadas -----
181 q = H(3) ./ a_z;
182 %-----
183
184 %----- Campo do substrato -----
185 Ks = Knorm * Fa;
186 A = Ks ./ ((itwopi)*(Q - q0));
187 %-----
188
189 %----- Campo das camadas -----
190 for nc=1 : Nc
191     K = Knorm * F(nc);
192     DQn = (itwopi) * (Q - q(nc));
193     Exp(nc,:) = exp(DQn*t(nc*3-2));
194     amp = Exp(nc,:) - 1;
195     if (nc > 1)
196         for ii = 1:(nc-1)
197             amp = amp .* Exp(ii,:);
198         end
199     end
200     A = A + (K * amp) ./ DQn;
201 end
202 clear Exp;
203 %-----
204
205 %----- Intensidade simulada -----
206 It = A .* conj(A);
207 It = It';
208 %-----
209

```

```

210 %----- Funo-Erro -----
211
212 Et = (1/(Np-1))*sum(abs(log(Iexp)-log(It))); %MSELog
213 %-----
214
215
216 %----- Ciculo de I(P(i))-----
217 %----- Aplicao dos parmetros nas camadas -----
218 aa = a0;
219 for nc=1 : Nc
220 aL(nc) = a0_(nc)*(1+P(i,nc*3));
221 a_xy(nc)= P(1,nc*3-1)*aL(nc) + aa*(1-P(i,nc*3-1));
222 a_z(nc) = ((-2*nu(nc))/(1-nu(nc))) * (a_xy(nc) - aL(nc)) + aL(nc);
223 aa = a_xy(nc);
224 end
225 %-----
226
227 %----- Vetores reciprocos das camadas deformadas -----
228 q = H(3) ./ a_z;
229 %-----
230
231
232 %----- Campo do substrato -----
233 Ks = Knorm * Fa;
234 A = Ks ./ ((itwopi)*(Q - q0));
235 %-----
236
237 %----- Campo das camadas -----
238 for nc=1 : Nc
239 K = Knorm * F(nc);
240 DQn = (itwopi) * (Q - q(nc));
241 Exp(nc,:) = exp(DQn*P(i,nc*3-2));
242 amp = Exp(nc,:) - 1;
243 if (nc > 1)
244     for ii = 1:(nc-1)
245         amp = amp .* Exp(ii,:);
246     end
247 end
248 A = A + (K * amp) ./ DQn;
249 end
250 clear Exp;
251 %-----
252
253 %----- Intensidade simulada -----
254 Ip = A .* conj(A);
255 Ip = Ip';
256 %-----
257
258 %----- Funo-Erro -----
259
260 Ep = (1/(Np-1))*sum(abs(log(Iexp)-log(Ip))); %MSELog
261
262
263
264 if (Et<=Ep)
265     P(1,:) = t;
266     if (Et<=Eb)
267         b = t; % vetor com melhores parmetros
268         Eb = Et;
269     end
270 end
271 end
272
273 %----- Ciculo de I(b)-----
274 aa = a0;
275 for nc=1 : Nc
276 aL(nc) = a0_(nc)*(1+b(nc*3));
277 a_xy(nc)= b(nc*3-1)*aL(nc) + aa*(1-b(nc*3-1));
278 a_z(nc) = ((-2*nu(nc))/(1-nu(nc))) * (a_xy(nc) - aL(nc)) + aL(nc);
279 aa = a_xy(nc);
280 end
281 %-----
282
283 %----- Vetores reciprocos das camadas deformadas -----
284 q = H(3) ./ a_z;
285 %-----
286
287 %----- Campo do substrato -----
288 Ks = Knorm * Fa;
289 A = Ks ./ ((itwopi)*(Q - q0));
290 %-----
291
292 %----- Campo das camadas -----
293 for nc=1 : Nc
294     K = Knorm * F(nc);
295     DQn = (itwopi) * (Q - q(nc));

```

```

296     Exp(nc,:) = exp(DQn*b(nc*3-2));
297     amp = Exp(nc,:) - 1;
298     if (nc > 1)
299         for ii = 1:(nc-1)
300             amp = amp .* Exp(ii,:);
301         end
302     end
303     A = A + (K * amp) ./ DQn;
304 end
305 clear Exp;
306 %-----
307 %----- Intensidade simulada -----
308 Ib = A .* conj(A);
309 Ib = Ib';
310 %-----
311 %-----
312
313 g = g+1;
314
315 display = [g Eb]
316 end
317
318 %data = [X' Ib Xexp Iexp];
319
320 %save curvas.dat -ascii 'data';
321 %hf = figure(1);
322 X = Dth/Secrad; name = '\theta - \theta_0 (arcsec)';
323 %X = Q; name = 'Q (r.s.u.)';
324 xmin = min(X);
325 xmax = max(X);
326 semilogy(X,Ib,'r',Xexp,Iexp,'b.','LineWidth',.2)
327 legend('Layers model','RADS')
328 Xlim([xmin xmax]);
329 axis([-5800 5800 1e-7 1e-1]);
330 %grid
331 xlabel(name)
332 ylabel('Normalized Intensity')
333 %title(['Film thickness T = ' num2str(T/10000) ' \mum'])
334 %print('-r256','-djpeg',['kin_prf_1L.jpg'])

```

Apêndice C

Arquivo fonte de programa para ajuste de picos de DM - FITTER

Neste apêndice é apresentado o arquivo fonte do programa baseado na teoria dinâmica da difração de raios X, denominado FITTER, o qual foi utilizado no ajuste dos perfis de DM para os experimentos de determinação do parâmetro de rede via XRS. O programa foi desenvolvido em código C++ e é capaz de realizar o ajuste dos parâmetros *i*) Largura Intrínseca, *ii*) Razão das amplitudes, *iii*) Fator de coerência, *iv*) Largura instrumental, *v*) Aufhellung e *vi*) Posição dos picos de DM. Os 6 parâmetros são ajustados via algoritmo genético a partir de estimativas iniciais. Os detalhes do algoritmo são descritos no apêndice B.

```
335 #include <complex.h>
336 #include <math.h>
337 #include <stdio.h>
338 #include <stdlib.h>
339 #include <time.h>
340 #include <math2.h>
341
342
343 #define MAXLINE 200 /*Line maximum size*/
344 #define MAXNoFP 500 /*Maximum number of points per phi scan*/
345 #define NUM_PAR 6 /* Number of adjustable parameters by the DEA*/
346 #define POP_MAX 10*NUM_PAR /* Number of parameter-vectors in each generation*/
347 #define GEN_MAX 100 /* Maximum number of generations*/
348
349 typedef complex<double> double_complex;
```

```

350
351 int readln(char line[], int maxlen);
352 int ctoi(char s[]);
353 void tag();
354 FILE *fp;
355 double RAD = M_PI/180.0;
356
357 int main(int argc, char *argv[])
358 {
359
360 char line[MAXLINE];
361 char *nome, NUM_COND;
362
363 int dn, i, j, m, n, nn, n_ger, n_pop, AUF_COND;
364 int m_pop, Nmin, Ng, Np, n_phase, b_phase, NUM_PHASES;
365 int ab[2];
366
367 double psi, psi_max, PHASE, tp[37], col1[MAXNOFP], col2[MAXNOFP], maxpop;
368 double x, y, z, aux1, aux2, aux3, aux4, invNp, R2vd2, Rvpvd, weight_max;
369 double k0[3], kA[3], kB[3], kx[3], ky[3], e[3], vp[3], vd[3], vb[3], vc[3], v[3], vdb[3];
370 double Low[NUM_PAR], High[NUM_PAR], B[NUM_PAR], BofB[NUM_PAR], B1[NUM_PAR], T[NUM_PAR];
371 double tthA, tthB, tthC, out_in, bckg_theo, vp2, vd2, vpv, vb2, vc2, vdb2, WEIGHT;
372 double bckg, step, D_bckg, phi0, R, f2, netaG, Ag, Emin, Eb, Ebp, Et, Rb, auf, b;
373 double RO, Ip90, P[NUM_PAR*POP_MAX], range_4, invRAND_MAX, Ep[POP_MAX], Error[37];
374 clock_t time1, time2;
375
376 double_complex zc, fc, ic;
377
378 ic = double_complex (0.,1.);
379
380 if (argc != 3) tag();
381 else {nome=argv[1];
382 if ((psi = (double) ctoi(argv[2])) > 91.0 || psi < -91.0) tag();
383 else if ((fp = fopen(nome,"r")) == NULL) {
384 printf("Could not open/find file! \n");
385 tag(); return 0;}
386 else {scanf("%lf %lf %lf %lf %lf %lf\n",&tthA,&tthB,&tthC,&out_in,&RO,&Ip90); /*reading 1st line of file.in */
387 tthA **= RAD; tthB **= RAD; tthC **= RAD; psi **= RAD;
388
389 /* -----INITIAL PARAMETER_VECTOR & LIMITS-----*/
390 /* -----(2nd, 3rd, 4th lines of file cond)-----*/
391 scanf("%lf %lf %lf %lf %lf\n",&P[0],&P[1],&P[2],&P[3],&P[4],&P[5]);
392 scanf("%lf %lf %lf %lf %lf\n",&Low[0],&Low[1],&Low[2],&Low[3],&Low[4]);
393 scanf("%lf %lf %lf %lf %lf\n",&High[0],&High[1],&High[2],&High[3],&High[4]);
394 /* -----*/
395 scanf("%lf %c\n",&PHASE, &NUM_COND); /* 5th line of file.in */
396 scanf("%lf %d\n",&Rb,&AUF_COND); /* 6th line of file.in */
397
398 for (n = 0; n < 5; n++)
399 if (P[n] < Low[n] || P[n] > High[n] || Low[n] > High[n])
400 {Low[n] = P[n]; High[n] = P[n];
401 printf("# WARNING: Improper limits on parameter %d! Set Low = High = %6.4f\n",n,P[n]);
402 }
403
404 /* -----WAVEVECTORS (k0,kA,kB)-----*/
405 k0[0] = 0.0; k0[1] = 0.0; k0[2] = 1.0; /* Incident beam */
406 kA[0] = sin(tthA); kA[1] = 0.0; kA[2] = cos(tthA); /* Primary beam */
407 x = cos(tthC) - cos(tthA)*cos(tthB);
408 if ((y = sin(tthA)) == 0)
409 {printf("Error: primary and incident beams are parallel\n");
410 fclose(fp); return 0;} else x /= y;
411 y = sin(tthB); y **= y;
412 if ((z = y - x*x) < 0)
413 {printf("Error: improper angles\n");
414 fclose(fp); return 0;} else y = out_in*sqrt(z); /* y = +sqrt() => 'out-in'
415 y = -sqrt() => 'in-out' */
416 kB[0] = x; kB[1] = y; kB[2] = cos(tthB); /* Secondary beam */
417 if (NUM_COND == 'h') {z = atan4(x,y) / RAD;
418 printf("\n# Secondary beam direction: %6.2f deg. (polar)\n",tthB/RAD);
419 printf("# %6.2f deg. (azimuthal)\n",z); }
420
421 /* -----*/
422
423 /* -----WEIGHT FUNCTION-----*/
424 weight_max = 0.0;
425 if (NUM_COND == 'h')
426 printf("# Psi vpv W vp2 vd2 vb2 vc2 vdb2\n");
427 for (x = -90.0; x < 95.0; x += 5.0)
428 {e[0] = -cos((z = x*RAD)); e[1] = sin(z); e[2] = 0.0;
429 cross(e,kA,v); cross(kA,v,vp); /* vp = kA x (e x kA) : path A (Unweg) */
430 cross(e,kB,v); cross(kB,v,vb); /* vb = kB x (e x kB) : path B (Aufhellung) */
431 cross(vb,kA,v); cross(kA,v,vd); /* vd = kA x (vb x kA) : path B+C (Unweg) */
432 cross(vp,kB,v); cross(kB,v,vc); /* vc = kB x (vp x kB) : path A+(-C) (Aufhellung) */
433 cross(vd,kB,v); cross(kB,v,vdb); /* vdb = kB x (vd x kB) : path B+C+(-C) (Aufhellung) */
434 vp2 = dot(vp,vp); vd2 = dot(vd,vd); vpv = dot(vp,vd);
435 vb2 = dot(vb,vb); vc2 = dot(vc,vc); vdb2 = dot(vdb,vdb);

```



```

436 if ((z = vpv) < 0) z *= -1.0;
437 y = sqrt(vp2) - R0 * sqrt(vd2);
438 y = 0.25 * z / (4.0*y*y + 0.25);
439 if (NUM_COND == 'h')
440   printf("%5.1f %7.4f %7.4f %7.4f %7.4f %7.4f %7.4f %7.4f\n",x, vpv,y, vp2,vd2,vb2,vc2,vdb2);
441 if (y > weight_max) {weight_max = y; psi_max = x;}
442 }
443 if (NUM_COND == 'h') {fclose(fp); return 0;}
444 /* -----*/
445
446 /* -----POLARIZATION COEFFICIENTS-----*/
447 e[0] = -cos(psi); /* pi component */
448 e[1] = sin(psi); /* sigma component */
449 e[2] = 0.0;
450 cross(e,kA,v); cross(kA,v,vp); /* vp = kA x (e x kA) : path A (Unweg) */
451 cross(e,kB,v); cross(kB,v,vb); /* vb = kB x (e x kB) : path B (Aufhellung) */
452 cross(vb,kA,v); cross(kA,v,vd); /* vd = kA x (vb x kA) : path B+C (Unweg) */
453 cross(vp,kB,v); cross(kB,v,vc); /* vc = kB x (vp x kB) : path A+(-C) (Aufhellung) */
454 cross(vd,kB,v); cross(kB,v,vdb); /* vdb = kB x (vd x kB) : path B+C+(-C) (Aufhellung) */
455 vp2 = dot(vp,vp); vd2 = dot(vd,vd); vpv = dot(vp,vd);
456 vb2 = dot(vb,vb); vc2 = dot(vc,vc); vdb2 = dot(vdb,vdb);
457 /* -----*/
458 y = sqrt(vp2) - R0 * sqrt(vd2);
459 if ((z = vpv) < 0) z *= -1.0;
460 y = 0.25 * z / (4.0*y*y + 0.25);
461 WEIGHT = y / weight_max;
462
463 /* -----READING EXPERIMENTAL DATA-----*/
464 n = 0;
465 while (readln(line,MAXLINE)>0 && n < MAXNofP)
466   if (line[0] != '#')
467     if (sscanf(line,"%lf %lf",&col1[n],&col2[n]) == 2) n++;
468     else {printf("Invalid data format\n"); fclose(fp); return 0;}
469 }
470 fclose(fp);
471 Np = n; step = (col1[Np - 1]-col1[0]) / (double) (Np - 1);
472 /* -----*/
473 double col3[Np], col4[Np];
474 if (Low[4] < (x = 1.25*step) && P[4] != 0.0)
475   {Low[4] = x;
476   if (High[4] < x)
477     {P[4] = x; High[4] = x;
478     printf("# WARNING: Instrumental width (wG) set to minimum, %6.4f.\n",x);
479     }
480   }
481
482 /* -----AVERAGE BACKGROUND-----*/
483 if (Np > 10)
484   {aux4 = 0;
485   for (n = 0; n < 5; n++) /* average out the first and last 5 points */
486     aux4 += (col2[n]+col2[Np-1-n]);
487   bckg = aux4 / 10.0;
488   } else {printf("Data file too short!\n"); return 0;}
489 if (vp2 > 0.01)
490   {Ip90 = bckg / vp2;
491   bckg_theo = bckg;} else bckg_theo = 0;
492 /* -----*/
493
494 /* -----CENTER OF THE SCAN-----*/
495 phi0 = 0.5*(col1[Np - 1] + col1[0]);
496 /* -----*/
497
498 /* -----SIMULATION CONSTANTS-----*/
499 aux1 = 0.5/sqrt(2.0*log(2.0));
500 aux2 = sqrt(2.0*M_PI);
501 aux3 = 2.5 / step;
502 nn = Np - 1;
503 invNp = 1.0 / (double) nn;
504 range_4 = 0.25 * nn * step;
505 invRAND_MAX = 1.0 / (double) RAND_MAX;
506 bckg_theo = Ip90 * vp2;
507 D_bckg = bckg - bckg_theo;
508 maxpop = (double) POP_MAX;
509 /* -----*/
510
511 if (AUF_COND == 1) auf = vc2; else auf = 1.0;
512
513 if (NUM_COND == 's')
514   {NUM_PHASES = 1;
515   tp[0] = PHASE * RAD;
516   } else {P[5] = phi0;
517   Low[5] = phi0 - range_4;
518   High[5] = phi0 + range_4;
519   if (NUM_COND == 'f')
520     {NUM_PHASES = 1;
521     tp[0] = PHASE * RAD;

```

```

522     } else if (NUM_COND=='c')
523     {NUM_PHASES = 37;
524     if (PHASE != -90.0 && PHASE != 90.0)
525     {printf("If NUM_COND = 'c', PHASE value must be + or - 90.0 degrees!!!\n");
526     tag(); return 0;}
527     for (n = 0; n < 37; n++) tp[n] = (PHASE + n*5.0) * RAD;
528     } else {printf("Please choose 's', 'f', or 'c' at line 5 of file.in!!!\n");
529     tag(); return 0;}
530     }
531 }
532 time1 = clock();
533 Ebp = 100000.0; b_phase = 0; for (j = 0; j < NUM_PAR; ++j) BofB[j] = P[j];
534 if ((NUM_COND=='f') || (NUM_COND=='c'))
535 {
536 /*-----LOOP OF PHASES-----*/
537     for (n_phase = 0; n_phase < NUM_PHASES; ++n_phase)
538     {zc = exp(ic*tp[n_phase]);
539     m = time(NULL);
540     srand(m);
541 }
542 /*-----FIRST GENERATION-----*/
543 for (n_pop = 1; n_pop < POP_MAX; ++n_pop)
544 {m_pop = NUM_PAR*n_pop;
545     for (j = 0; j < NUM_PAR; ++j)
546     P[m_pop+j] = Low[j] + (High[j] - Low[j])*rand()*invRAND_MAX;
547 }
548 /*-----*/
549 /*-----EVOLUTIONARY LOOP-----*/
550     n_ger = 0;
551     while (n_ger < GEN_MAX)
552     {n_ger++;
553 }
554 /*-----FIRST SELECTION-----*/
555     Emin = 100000.0; Nmin = 0;
556     for (n_pop = 0; n_pop < POP_MAX; ++n_pop)
557     {m_pop = NUM_PAR*n_pop;
558     /*-----Intrinsic profile-----*/
559     b = auf * P[m_pop+3];
560     R = P[m_pop+1]*R0; y = out_in * P[m_pop];
561     R2vd2 = R*R*vd2; Rvpvd = R * vpvvd;
562     for (n = 0; n < Np; ++n)
563     {fc = y / (2.0*(col1[n]-P[m_pop+5]) - ic*y); f2 = real(fc*conj(fc)); x = 1.0 - b*f2;
564     col3[n] = Ip90*(vp2*x + R2vd2*f2 + 2*P[m_pop+2]*Rvpvd*real(zc*fc)*sqrt(x))+D_bckg;
565 }
566 /*-----Gaussian convolution-----*/
567     if (P[m_pop+4] == 0) for (n = 0; n < Np; n++) col4[n] = col3[n];
568     else {netaG = aux1 * P[m_pop+4]; x = aux2 * netaG; Ag = step / x;
569     Ng = (int) (aux3 * P[m_pop+4]); netaG = 0.5 / (netaG*netaG);
570     for (n = 0; n < Np; ++n)
571     {aux4 = 0.0;
572     for (m = -Ng; m < Ng+1; ++m)
573     {y = m * step;
574     x = exp(-y*y*netaG);
575     if ((dn = n + m) < 1) aux4 += col3[0] * x;
576     else if (dn > nn) aux4 += col3[nn] * x;
577     else aux4 += col3[dn] * x;
578 }
579     col4[n] = aux4 * Ag;
580 }
581 }
582 /*-----Error function-----*/
583     aux4 = 0.0;
584     for (n = 0; n < Np; ++n)
585     {if ((x = col2[n] - col4[n]) < 0.0) x *= -1.0;
586     aux4 += x;
587     if ((Ep[n_pop] = aux4 * invNp) < Emin) {Emin = Ep[n_pop]; Nmin = n_pop;}
588 }
589 /* FIRST SELECTION */
590 /*-----*/
591     Eb = Emin;
592     m_pop = NUM_PAR*Nmin;
593     for (j = 0; j < NUM_PAR; ++j) B[j] = P[m_pop+j];
594 /*-----NEW GENERATION-----*/
595     for (n_pop = 0; n_pop < POP_MAX; ++n_pop)
596     {m_pop = NUM_PAR*n_pop;
597 /*-----Cross over-----*/
598     ab[0] = 0; ab[1] = 0;
599     while (ab[0] == ab[1])
600     {ab[0] = (int) (maxpop * rand() * invRAND_MAX);
601     ab[1] = (int) (maxpop * rand() * invRAND_MAX);}
602     ab[0] *= NUM_PAR; ab[1] *= NUM_PAR;
603     for (j = 0; j < NUM_PAR; ++j) Bl[j] = B[j] + 0.7 * (P[ab[1]+j] - P[ab[0]+j]);
604 }

```

```

608 /*-----Mutation-----*/
609     for (j = 0; j < NUM_PAR-1; ++j)
610         {x = (double) rand()*invRAND_MAX;
611         T[j] = ((x > 0.5) ? B1[j] : P[m_pop+j]);}
612     T[5] = B1[5];
613     for (j = 0; j < NUM_PAR; ++j)
614         if (T[j] < Low[j] || T[j] > High[j]) T[j] = Low[j] + (High[j] - Low[j])*rand()*invRAND_MAX;
615
616 /*-----Intrinsic profile-----*/
617     b = auf * T[3]; R = T[1]*RO; y = out_in * T[0];
618     R2vd2 = R*R*vd2; Rvpvd = R * vpvd;
619     for (n = 0; n < Np; ++n)
620         {fc = y / (2.0*(col1[n]-T[5]) - ic*y); f2 = real(fc*conj(fc)); x = 1.0 - b*f2;
621         col3[n] = Ip90*(vp2*x + R2vd2*f2 + 2*T[2]*Rvpvd*real(zc*fc)*sqrt(x))+D_bckg;
622     }
623 /*-----Gaussian convolution-----*/
624     if (T[4] == 0) for (n = 0; n < Np; n++) col4[n] = col3[n];
625     else {netaG = aux1 * T[4]; x = aux2 * netaG; Ag = step / x;
626         Ng = (int) (aux3 * T[4]); netaG = 0.5 / (netaG*netaG);
627         for (n = 0; n < Np; ++n)
628             {aux4 = 0.0;
629             for (m = -Ng; m < Ng+1; ++m)
630                 {y = m * step;
631                 x = exp(-y*y*netaG);
632                 if ((dn = n + m) < 1) aux4 += col3[0] * x;
633                 else if (dn > nn) aux4 += col3[nn] * x;
634                 else aux4 += col3[dn] * x;
635             }
636             col4[n] = aux4 * Ag;
637         }
638     }
639 /*
640     ---Error function-----*/
641     aux4 = 0.0;
642     for (n = 0; n < Np; ++n)
643         {if ((x = col2[n] - col4[n]) < 0.0) x *= -1.0;
644         aux4 += x;}
645 /*
646     ---New selection-----*/
647     if ((Et = aux4 * invNp) <= Ep[n_pop])
648         {m_pop = NUM_PAR*n_pop;
649         for (j = 0; j < NUM_PAR; ++j) P[m_pop+j] = T[j];
650         if (Et < Eb) {Eb = Et; for (j = 0; j < NUM_PAR; ++j) B[j] = T[j];}
651     }
652 /* NEW GENERATION */
653
654 /* while (n_ger < GEN_MAX) */
655
656 if (NUM_COND=='c')
657     {printf("#%12.6f %6.1f ",Eb,tp[n_phase]/RAD);
658     printf("#%10.4f %10.4f %10.4f %10.4f %10.4f %10.4f\n",B[0],B[1],B[2],B[3],B[4],B[5]);}
659
660 Error[n_phase] = Eb;
661     if (Eb < Ebp) {Ebp = Eb; b_phase = n_phase;
662     for (j = 0; j < NUM_PAR; ++j) BofB[j] = B[j];}
663
664     } /* LOOP OF PHASES */
665
666 /*-----*/
667     if (NUM_COND=='c')
668         {printf("# \n");
669         for (n_phase = 0; n_phase < NUM_PHASES; ++n_phase)
670             {x = Error[n_phase] / Ebp;
671             printf("## %6.1f %9.6f %9.6f %9.6f\n", tp[n_phase]/RAD, x, 1000.0 * WEIGHT * x, Error[n_phase]);}
672     }
673     printf("# \n");}
674
675 } /* if ((NUM_COND=='f') || (NUM_COND=='c')) */
676
677     time2 = clock();
678     x = (double) (time2-time1) / (double) CLOCKS_PER_SEC;
679     if (P[4] == 0) printf("# Intrinsic profile only (no convolution)!\n");
680     printf("# CPU time = %6.2f secs\n", x);
681     printf("# Number of Points = %d\n", Np);
682     printf("# Step size = %6.4f\n", step);
683     printf("# Polarization angle = %6.2f degrees\n", psi/RAD);
684     printf("# vd2 = %6.4f\n", vd2);
685     printf("# vp2 = %6.4f\n", vp2);
686     if ((x = sqrt(vd2*vp2)) > 0)
687         printf("# gamma = %4.1f degrees\n", acos(vpvd/x)/RAD);
688     printf("# Aufhellung = %6.4f\n", auf);
689     printf("# Weight = %6.4f (max = %6.4f @ %5.1f)\n", WEIGHT, weight_max, psi_max);
690     printf("# bckg_exp = %8.1f\n", bckg);
691     printf("# bckg_theo = %8.1f\n", bckg_theo);
692     if (psi*psi < 0.001)
693         {x = 0.0;

```

```

694 for (n = 0; n < Np; n++)
695     if (col4[n] > x) x = col4[n];
696 x = (x - bckg) / vd2;
697 printf("# Id0 = (Imax - bckg)/vd2 = %8.1f\n",x);
698 printf("# R0 = %6.4f\n",sqrt(x/Ip90));
699 }
700     printf("# Triplet Phase angle = %6.2f degrees\n",tp[b_phase]/RAD);
701     if (NUM_COND=='c') Eb = Ebp;
702     printf("# Parameter_Vector (Simulation) = ");
703     printf("%6.4f %6.4f %6.4f %6.4f %6.4f %6.7f|Eb = %4.2f\n",BofB[0],BofB[1],BofB[2],BofB[3],BofB[4],BofB[5],Eb);
704
705 /* -----Intrinsic profile-----*/
706 zc = exp(ic*tp[b_phase]); b = auf * BofB[3];
707 R = BofB[1]*R0; y = out_in * BofB[0];
708 R2vd2 = R*R*vd2; Rvpvd = R * vpvd;
709 for (n = 0; n < Np; ++n)
710     {fc = y / (2.0*(col1[n]-BofB[5]) - ic*y); f2 = real(fc*conj(fc)); x = 1.0 - b*f2;
711 col3[n] = Ip90*(vp2*x + R2vd2*f2 + 2*BofB[2]*Rvpvd*real(zc*fc)*sqrt(x))+D_bckg;
712 }
713 /* -----Gaussian convolution-----*/
714 if (BofB[4] == 0) for (n = 0; n < Np; n++) col4[n] = col3[n];
715 else {netaG = aux1 * BofB[4]; x = aux2 * netaG; Ag = step / x;
716 Ng = (int) (aux3 * BofB[4]); netaG = 0.5 / (netaG*netaG);
717 for (n = 0; n < Np; ++n)
718     {aux4 = 0.0;
719     for (m = -Ng; m < Ng+1; ++m)
720         {y = m * step;
721         x = exp(-y*y*netaG);
722         if ((dn = n + m) < 1) aux4 += col3[0] * x;
723         else if (dn > nn) aux4 += col3[nn] * x;
724         else aux4 += col3[dn] * x;
725     }
726     col4[n] = aux4 * Ag;
727 }
728 }
729 /* -----*/
730 for (n=0; n < Np; n++) printf("%10.4f %12.2f %12.2f\n",col1[n],col2[n],col4[n]);
731
732 } /* (fp = fopen(nome,"r") != NULL) */
733 } /* (argc == 3) */
734 return 0;
735 } /* main */
736
737 void tag()
738 {
739 printf("\n USAGE:\n");
740 printf(" fitter <datafile> <psi> <file> \n\n");
741 printf(" - <datafile>: phi-scan (two-column file: phi x intensity) \n\n");
742 printf(" - <psi>: polarization angle (deg) [-90:+90].\n\n");
743 printf(" - <file>: three-beam diffraction constants\n\n");
744 printf(" *1st line: var var var var var var \n");
745 printf(" | | | | | \n");
746 printf(" | | | | | effective primary intensity for vp2 = 1\n");
747 printf(" | | | | | detour/primary amplitude ratio\n");
748 printf(" | | | | | +1.0 for 'out-in' or -1.0 for 'in-out' case\n");
749 printf(" | | | | | 2theta (deg) reflection C (coupling reflection)\n");
750 printf(" | | | | | 2theta (deg) reflection B (secondary reflection)\n");
751 printf(" | | | | | 2theta (deg) reflection A (primary reflection)\n");
752 printf(" *2nd line: w k eta b wG phi0 (user best-guess values) \n");
753 printf(" *3rd line: w k eta b wG | (low limit values) \n");
754 printf(" *4th line: w k eta b wG | (high limit values) \n");
755 printf(" | | | | | \n");
756 printf(" | | | | | scan center for simulation \n");
757 printf(" | | | | | instrumental width \n");
758 printf(" | | | | | aufhellung (see 6th line) \n");
759 printf(" | | | | | attenuation factor [0:1] \n");
760 printf(" | | | | | ratio correction factor \n");
761 printf(" | | | | | intrinsic width \n");
762 printf(" *5th line: var int \n");
763 printf(" | | \n");
764 printf(" | s/f/c/h (simulation/fitting/searching*/vp^vd x psi)\n");
765 printf(" phase value \n");
766 printf(" *searching interval: phase = -90.0 => [-90:+90]\n");
767 printf(" phase = +90.0 => [+90:270]\n");
768 printf(" *6th line: var int \n");
769 printf(" | | \n");
770 printf(" | 0 or 1 (b or b==vc2) for Aufhellung where b in [0,1]\n");
771 printf(" Rb - relative reflectivity of reflections B and C \n");
772 printf(" where Rb + Rc = 1 (no effect in the actual version) \n\n");
773 printf(" Auto background correction: if (vp2 > 0.0) Ip90 = bckg / vp2; \n");
774 printf(" Maximum number of points per phi-scan (MAXNoFP): %d\n",MAXNoFP);
775 printf(" Number of adjustable parameters (NUM_PAR): %d\n",NUM_PAR);
776 printf(" Number of parameter-vectors per generation (POP_MAX): %d\n",POP_MAX);
777 printf(" Number of generation (GEN_MAX): %d\n",GEN_MAX);
778 printf(" Line Profile function: Lorentz\n\n");
779 printf(" Program developed by Andre V.Perrota, R. Freitas & S.L. Morelha*\n");

```

```

780 printf("                               Institute of Physics - University of Sao Paulo, Brazil\n");
781 printf("                               (*) E-mail: morelhao@if.usp.br\n");
782 printf("                               Last change: April 27, 2009\n\n");
783 return;
784 }
785
786 /* Changed lines
787
788 Variable D_bckg removed on Feb. 11, 2009
789
790 Lines 101 and 121: cross(vd,kB,v); cross(kB,v,vdb); %% vdb = kB x (vd x kB) : path B+C+(-C) (Aufhellung) Lines 102 and 123: vdb2 = dot(vdb,vdb);
791
792 Line 174:         auf = 1.0;
793
794 Line 226:  b = auf * P[m_pop+3];
795 R = P[m_pop+1]*R0; y = out_in * P[m_pop];
796 R2vd2 = R*R*vd2; Rvpvd = R * vpv;
797 for (n = 0; n < Np; ++n)
798 {fc = y / (2.0*(col1[n]-P[m_pop+5]) - ic*y); f2 = real(fc*conj(fc)); x = 1.0 - b*f2;
799   col3[n] = Ip90*(vp2*x + R2vd2*f2 + 2*P[m_pop+2]*Rvpvd*real(zc*fc)*sqrt(x)) + D_bckg;
800 }
801
802 Line 283:      b = auf * T[3]; R = T[1]*R0; y = out_in * T[0];
803 R2vd2 = R*R*vd2; Rvpvd = R * vpv;
804 for (n = 0; n < Np; ++n)
805 {fc = y / (2.0*(col1[n]-T[5]) - ic*y); f2 = real(fc*conj(fc)); x = 1.0 - b*f2;
806   col3[n] = Ip90*(vp2*x + R2vd2*f2 + 2*T[2]*Rvpvd*real(zc*fc)*sqrt(x)) + D_bckg;
807 }
808
809
810 Line 373:      zc = exp(ic*tp[b_phase]); b = auf * BofB[3];
811 R = BofB[1]*R0; y = out_in * BofB[0];
812 R2vd2 = R*R*vd2; Rvpvd = R * vpv;
813 for (n = 0; n < Np; ++n)
814 {fc = y / (2.0*(col1[n]-BofB[5]) - ic*y); f2 = real(fc*conj(fc)); x = 1.0 - b*f2;
815   col3[n] = Ip90*(vp2*x + R2vd2*f2 + 2*BofB[2]*Rvpvd*real(zc*fc)*sqrt(x)) + D_bckg;
816 }
817
818 */
819
820 int readln(char s[], int maxlen)
821 {
822 int c,i;
823 for (i=0;i<maxln-1 && (c=getc(fp))!=EOF && c!='\n'; ++i) s[i]=c;
824 if (c=='\n') {s[i]=c; ++i;}
825 s[i]='\0';
826 return i;
827 }
828
829 int ctoi(char s[])
830 {
831 int i,j,n,sg;
832 char c;
833 n = 0; j=0; sg = 1;
834 if (s[0]=='-') {sg = -1; j++;}
835 for (i=j; (c = s[i]) >= '0' && c <= '9'; ++i)
836   n = 10*n + (c - '0');
837 return sg*n;
838 }
839

```

Lista de Publicações

Livros e periódicos

1. Sérgio L. Morelhão, Cláudio M. R. Remédios, **Raul O. Freitas** and A. O. dos Santos, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 93 (2011).
2. A. Malachias, **R. Freitas**, S. Morelhão, R. Magalhães-Paniago, S. Kycia and G. Medeiros-Ribeiro. *Handbook of Instrumentation and Techniques for Semiconductor Nanostructures Characterization - Chapter 10*, **aceito**, World Scientific Publishers, 2010.
3. **Raul O. Freitas**, Alain A. Quivy and Sérgio L. Morelhão, *J. Appl. Phys.* **105**, 036104 (2009).
4. **Raul O. Freitas**, Beatriz Diaz, Eduardo Abramof, Alain A. Quivy and Sérgio L. Morelhão, *Phys. Stat. Sol. A* **206**, 1714 (2009).
5. **Raul O. Freitas**, Tomás E. Lamas, Alain A. Quivy and Sérgio L. Morelhão, *Phys. Stat. Sol. A* **204**, 2548 (2007).
6. S.L. Morelhão, L.H. Avanci, **R. Freitas** and A.A. Quivy, *Microelectr. J.* **36**, 219 (2005).

Proceedings e Activity Reports

- *Influence of Quantum-Dots Density on Average In-Plane Strain of Optoelectronic Devices by X-Ray Renninger Scanning*
Raul O. Freitas, Sérgio L. Morelhão and Alain A. Quivy
AIP Conference Proceedings, p. 351 (2010).
- *Strong CTR-cap-layer coupling for X-ray scattering in InAs/GaAs (001) quantum dots systems*
R. O. Freitas, S. L. Morelhão and A. A. Quivy
LNLS Brazilian Synchrotron Light Laboratory Activity Report, (2008).

-
- *Internal stress mechanism in Mn doped KDP crystals by X-ray phase measurements*
S. L. Morelhão, **R. O. Freitas**, C. M. R. Remedios and A. O. Santos
LNLS Brazilian Synchrotron Light Laboratory Activity Report, (2007).
 - *Synchrotron X-ray Renninger scanning for studying strain in InAs/GaAs quantum dot system*
R. O. Freitas, T. E. Lamas, A. A. Quivy and S. L. Morelhão
LNLS Brazilian Synchrotron Light Laboratory Activity Report, (2006).

Apresentação em conferências

- 1. Escola São Paulo de Ciência Avançada (ESPCA) - FAPESP**
New Developments in the Field of Synchrotron Radiation
Bragg-Surface Diffraction on the study of epitaxial systems based on InAs/GaAs quantum dots.
R. O. Freitas, Stefan Kycia and Sérgio L. Morelhão
Campinas - Brazil Janeiro/2011
- 2. 10th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (XTOP)**
Synchrotron X-ray Renninger scanning for studying nanostructured semiconductor devices.
R. O. Freitas, T. E. Lamas, A. A. Quivy and S. L. Morelhão
Warwick - United Kingdom Setembro/2006
- 3. 10th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (XTOP)**
Interface defects in capped quantum dots probed with Bragg-surface diffraction.
Raul O. Freitas, A. D. Maia, Alain. A. Quivy, Stefan Kycia and Sérgio L. Morelhão
Coventry - United Kingdom Setembro/2010
- 4. 11th International Conference on Advanced Materials**
Bragg Surface Diffraction as probe for studying surface/interface defects in opto-electronic devices grown on GaAs(001) substrates.
R. O. Freitas, S. W. Kycia, A. A. Quivy and S. L. Morelhão
Rio de Janeiro - Brazil Setembro/2009
- 5. American Crystallographic Association – Annual meeting**
Bragg Surface Diffraction as a Probe for Studying InAs/GaAs Free-Standing Quantum Dots Systems.

-
- R. O. Freitas**, S. W. Kycia, A. A. Quivy and S. L. Morelhão
Toronto - Canada Julho/2009
6. **Materials Science and Engineering 2008 - Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes**
Influence of quantum dots density on average in-plane strain of opto-electronic devices by X-ray Renninger scanning.
R. O. Freitas, Alain A. Quivy and S.L. Morelhão
Nürnberg - Germany Setembro/2008
7. **29th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS)**
Bragg-Surface X-ray diffraction for studying self-organized quantum dots.
R. O. Freitas, S. L. Morelhão and Alain A. Quivy
Rio de Janeiro - Brazil Julho/2008
8. **13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics**
Hybrid reciprocal space for X-ray diffraction in epitaxial layers.
R. O. Freitas, S. L. Morelhão and J. Z. Domagala
São Paulo - Brazil Setembro/2007
9. **18^a Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia**
Bragg-surface X-ray diffraction for studying self-organized quantum dots.
R. O. Freitas, A. A. Quivy and S.L. Morelhão
Campinas - Brazil Julho/2007
10. **5^o Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)**
Combining synchrotron X-ray techniques for studying nanostructured semiconductor devices.
R. O. Freitas, S.L. Morelhão, A. V. Perrota, A. A. Quivy and T. E. Lamas
Florianópolis - Brazil Outubro/2006
11. **8th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (XTOP)**
Synchrotron X-ray Renninger scanning for studying nanostructured semiconductor devices.
R. O. Freitas, T. E. Lamas, A. A. Quivy and S. L. Morelhão
Baden-Baden/Karlsruhe - Germany Setembro/2006

12. **XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**

Synchrotron X-ray techniques for studying nanostructured semiconductor devices.

R. O. Freitas, T. E. Lamas, A. V. Perrota, S.L. Morelhão and A. A. Quivy

São Lourenço - Brazil

Maio/2006

Lista de Figuras

2.1	Espalhamento de uma frente de onda por um plano atômico qualquer onde \mathbf{k}_0 e \mathbf{k} são os vetores de onda incidente e espalhado, respectivamente. \mathbf{r} é o vetor posição no plano xy	7
2.2	Difração de raios X por um conjunto de planos atômicos com distância interplanar d_{hkl} . Para um dado ângulo de incidência θ , a diferença de caminho $\overline{MOP} = 2d_{hkl} \sin \theta$, percorrida pela onda entre planos adjacentes, será um múltiplo inteiro do comprimento de onda na condição de difração dada pela Lei de Bragg, Eq. (2.6). \mathbf{k}_0 e \mathbf{k} representam os vetores de onda da radiação incidente e difratada, respectivamente.	9
2.3	(a) Diferença de caminho \overline{MON} em relação à origem associada ao espalhamento de um feixe de raios X por um elemento de carga dq localizado em P dentro do volume V . $\overline{MO} = -\hat{\mathbf{S}}_0 \cdot \mathbf{r}$, $\overline{ON} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{r}$, tal que $\overline{MON} = (\hat{\mathbf{S}} - \hat{\mathbf{S}}_0) \cdot \mathbf{r}$, onde $\hat{\mathbf{S}}_0$ e $\hat{\mathbf{S}}$ são versores nas direções incidente e espalhada, e \mathbf{r} é o vetor posição dentro do volume. (b) Definição do vetor de espalhamento.	10
2.4	Rede cristalina formada por células unitárias cujas arestas determinam os vetores de translação, ou vetores de rede \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} . O vetor \mathbf{R}_{mnp} , Eq. (2.12), fornece a localização das células unitárias no cristal.	12
2.5	Estrutura blenda de zinco do (a) GaAs e (b) InAs. (c) Monocamadas (MC) ao longo da direção [001] na célula unitária cúbica de aresta a_0	17
2.6	Modelo de atenuação de um feixe paralelo de raios X por uma fatia material de espessura x . O feixe incidente I_0 interage com os centros absorvedores do material e é transmitido com intensidade I . A atenuação de I_0 depende da densidade de centros absorvedores e da eficiência de absorção dos mesmos.	18

- 2.7 (a) Ressonância atômica: fótons de raios X ejetam elétrons de camadas profundas (K ou L) para níveis quânticos intermediários vazios nos arredores do átomo que, ao retornarem ao estado inicial, reemitem fótons de mesma energia mas com defasagem de $\pi/2$. (b) Absorção de raios X: a lacuna deixada pelo elétron ejetado é preenchida por um elétron de outro nível atômico, efetivando o processo de absorção e gerando fótons de menor energia que os fótons primários. 20
- 2.8 Diagrama de obtenção de correção da dispersão $f'(\mathcal{E})$ e $f''(\mathcal{E})$ 22
- 2.9 Representação tridimensional da condição de difração para (a) uma reflexão simétrica e (b) para o caso assimétrico. O feixe incidente \mathbf{k}_0 , o qual incide num ângulo θ_G com os planos atômicos, satisfaz a condição de Bragg para o vetor de difração \mathbf{G} . O vetor de onda \mathbf{k} representa o feixe difratado e o ângulo φ denota rotações azimutais no cristal. 23
- 2.10 Representação no espaço recíproco da condição de difração de uma reflexão simétrica por meio da construção de Ewald. Um ponto recíproco (neste caso o ponto vermelho em destaque) é colocado em condição de difração ao tocar a casca esférica de raio $1/\lambda$. O feixe difratado sempre sairá na direção formada pela linha que liga o centro da esfera ao ponto recíproco em condição de difração, direção esta que sempre estará a $2\theta_G$ do feixe incidente, sendo θ_G o ângulo entre o feixe incidente e os planos difratantes (ângulo de Bragg). 25
- 3.1 Sequência com as amostras analisadas as quais representam os principais estágios da construção do dispositivo opto-eletrônico via MBE. (a) Substrato comercial de GaAs(001), (b) crescimento da camada “tampão” de GaAs, (c) deposição da camada “wet” de InAs, (d) nucleação das ilhas de InAs e (e) adição da sobre-camada de GaAs. 28
- 3.2 Esquema do experimento *in situ* de RHEED dentro do equipamento de MBE. Células de efusão de Índio e Arsênio são aquecidas a temperaturas da ordem de 1500°C de forma a evaporar In e As_4 gerando o feixe molecular de deposição de InAs (detalhe). O feixe de elétrons do experimento RHEED é difratado pelas novas camadas de InAs e o padrão de difração é monitorado em uma tela de fósforo. 31
- 3.3 Esquema de formação das ilhas de InAs no modo de crescimento Stranski-Krastanov: (a) cobertura parcial do substrato, (b) formação da camada wet, (c) nucleação das ilhas de InAs com parte do material da camada wet e (d) aumento do volume das ilhas. Imagens *in situ* de RHEED durante processamento do dispositivo opto-eletrônico: (e) antes e (f) depois da nucleação dos QDs de InAs. 32

- 3.4 Curvas de varredura θ de alta resolução da reflexão 004 do GaAs com respectivas simulações de sistema de duas camadas para (a) amostra #8 (camada wet com sobre-camada) e (b) amostra #5 (QDs com sobre-camada). Os valores E_{ajuste} correspondem ao desvio logarítmico médio (Eq.B.6) para os respectivos ajustes em (a) e (b). 34
- 3.5 Caracterização superficial de amostras com QDs expostos via AFM. (a) e (b) imagens AFM, amostra #3 com densidade superficial $360\text{QDs}/\mu\text{m}^2$, em perspectiva e de topo, respectivamente. (c) e (d) imagens AFM, amostra #4 com densidade superficial $200\text{QDs}/\mu\text{m}^2$, em perspectiva e de topo, respectivamente. 35
- 3.6 Análise das dimensões e formas dos QDs. (a) Seção transversal de QDs ao longo da linha diagonal ilustrada em Fig.3.5(b). Seta aponta para QD indicado na Fig.3.5(b). (b) histograma da altura dos QDs compreendidos no retângulo demarcado na Fig.3.5(b). 36
- 3.7 Curvas de PL para amostras com QDs de InAs cobertos crescidos com diferentes taxas de deposição de InAs. 37
- 3.8 Goniômetro de 3 eixos instalado da linha de difração XRD1 do LNLS. Quarto estágio de rotação (berço χ) permite escolha da polarização via rotação do plano de incidência em torno do feixe de raios X. 39
- 3.9 Goniômetro de 4 círculos instalado no laboratório de espalhamento e difração de raios X da Universidade de Guelph-Canadá. 40
- 3.10 Goniômetro 4-círculos da linha de difração XRD2 do LNLS. 41
- 3.11 Resíduos de Índio provenientes da solda utilizada para fixação dos substratos na câmara de MBE. Os locais mais escuros correspondem ao substrato de GaAs e as manchas de cor prata correspondem aos resíduos da solda de Índio. 42
- 3.12 (a,b) Esquema de montagem com gota de cêra no centro da face da amostra, (c,d) Esquema de montagem com esferas metálicas embebidas na cêra. (e) Foto de amostra montada com o método das esferas ou método dos 3 contatos. 44
- 3.13 Diagramas polar da reflexão 002 de um substrato de GaAs: (a) montado de forma convencional, *e.g.* Fig.3.12(b). AA e BB indicam as direções plana e curvada, respectivamente; e (b) montado com o método das esferas, *e.g.* Fig.3.12(d) e (e). 44
- 3.14 Larguras à meia altura (FWHM) da reflexão 004 do GaAs em função do azimute da amostra para dois tamanhos de feixe incidente. 45
- 4.1 Representação geométrica da difração múltipla de 3 feixes (a) esquema planar no espaço direto (planos atômicos do cristal) e (b) no espaço recíproco (esfera de Ewald). Os ângulos θ_{P} e θ_{S} correspondem aos ângulos de Bragg das reflexões primária e secundária, respectivamente. 48

4.2	Padrão de XRS da reflexão 002 do GaAs (reflexão primária) para $E=9316\text{eV}$ e polarização σ . Índices duplos indicam casos de 4 feixes (2 reflexões secundárias). No Detalhe, ajuste do pico de DM $\bar{1}11_{in-out}$	50
4.3	(a) Representação esquemática (vista de topo) das 8 posições de DM escolhidas para a determinação do parâmetro de rede. Cada reflexão secundária possui um par (<i>in-out/out-in</i>) de posições φ onde ocorre a DM. (b) Esquema de cones de Bragg das reflexões primária e secundária: a intersecção dos cones denota condição de DM.	51
4.4	Sistema <i>xyz</i> de coordenadas usado para descrever o feixe incidente \mathbf{k}_0 em função dos ângulos instrumentais θ e φ , assim como os vetores recíprocos \mathbf{P} e \mathbf{S}	53
4.5	Procedimento de alinhamento da amostra #1 via curvas de varredura θ da reflexão 002 do GaAs obtidas nos azimutes 0° , 90° , 180° e 270°	56
4.6	Arquivo de entrada para o programa FITTER (Apêndice C). Os parâmetros ω_S , R , ϱ , b , ω_G e φ_0 são ajustados pelo algoritmo genético (Apêndice B). . .	58
4.7	Perfis <i>umwegs</i> experimentais (círculos) e ajustados (linhas) pelo FITTER. Energias: (a) 9316eV , (b) 10200eV e (c) 10500eV . Ao lado das figuras encontram-se os respectivos arquivos de entrada do programa FITTER.	60
4.8	Célula unitária do GaAs: (a) cúbica relaxada e (b) tetragonal tensionada. . .	62
4.9	Resumo das medidas de parâmetro de rede nas amostras de #1 a #6 da Tabela 3.1.	65
5.1	Geometria da BSD num substrato de GaAs (001). O feixe incidente $\bar{\mathbf{1}}$ satisfaz a condição de Bragg para as reflexões \mathbf{S} e \mathbf{P} , gerando simultaneamente os feixes $\mathbf{2}$ e $\mathbf{3}$, respectivamente. No detalhe, típico mapa θ - φ com indicação do ângulo ζ entre os traços das reflexões primária e secundária.	69
5.2	Geometria da BSD no espaço recíproco. Sendo \mathbf{P} uma reflexão simétrica e $\mathbf{S} \cdot \mathbf{P} = \mathbf{P} ^2/2$, o feixe difratado \mathbf{k}_S é paralelo à superfície macroscópica da amostra.	70
5.3	Profundidade de extinção Λ_α para uma reflexão Bragg assimétrica genérica \mathbf{G} . Para reflexões simétricas, $\alpha=\theta_G$ e, portanto, $\Lambda = \Lambda_\alpha$	71
5.4	Profundidade de extinção em função do ângulo de incidência. A redução da penetração em $\alpha = 13,61^\circ$ (θ_{002}) ocorre devido à contribuição da (002) no processo de reflexão da onda incidente.	73
5.5	Esquema da profundidade de extinção na condição da BSD ($E=9316\text{eV}$) na escala dos dispositivos analisados.	74

5.6	Mapas θ - φ na série de amostras da Tabela 3.1. (a) Substrato comercial de GaAs (amostra #1) com indicação do ângulo ζ entre os traços das reflexões primária (horizontal) e secundária (diagonal). (b) Substrato comercial submetido a ataque químico em sua superfície. QDs crescidos à taxa de deposição 0,09MC/s (c) antes e (d) depois da deposição de 30nm de Sobre-camada de GaAs. QDs crescidos à taxa de deposição 0,007MC/s (e) antes e (f) depois da deposição da Sobre-camada. Barra de escala 100".	75
5.7	(a) Modelo de discordância de redes na interface QD/Sobre-camada para QD com formato (a) "lente" e (b) "pirâmide". A discordância perpendicular é elasticamente acomodada via inclinação da rede da Sobre-camada pelo ângulo τ , o qual depende da inclinação ξ das faces dos QDs.	77
5.8	Mapa θ - φ de amostra com QDs cobertos. O período $\Delta\theta$ das franjas é determinado pela espessura de 30nm da sobre-camada.	79
5.9	Observação de traço secundário extra em mapa BSD de amostra com QDs cobertos. Detalhe superior: varredura φ para $\theta \simeq 13,16^\circ$. Detalhe inferior: ampliação parcial do mapa com indicação do ângulo entre os traços.	81
5.10	Geometrias BSD: (a) vista em corte dos planos atômicos e (b) esquema no espaço recíproco conforme modelo de acoplamento cinemático. Os detetores visto separados em (b) representam um mesmo detetor no espaço real, <i>e.g.</i> detetor em (a).	83
5.11	(a) Diagrama dos feixes de superfície quando vistos de topo com definição das quatro direções de propagação. (b) Vista em perspectiva dos feixes de superfície para as 8 BSD's.	84
5.12	Perfis de intensidade ao longo do traço para as 8 BSD's da família 111. (a) um Substrato comercial (polido) com curvatura induzida pelo processo de montagem da amostra. (b) Substrato comercial plano. (c) Substrato comercial após desbaste químico da superfície. Nos detalhes, ampliação das curvas e indicação das direções definidas na Fig.5.11(b). (d) e (e), indicação da direção com menor qualidade cristalina de acordo com os perfis mostrados em (a,b) e (c), respectivamente.	86
5.13	Varreduras ℓ da reflexão GaAs(111) de uma amostra com QDs cobertos em vários ângulos de incidência α	87
A.1	(a) Substrato de Si(001) e (b) geometria de difração Laue para a reflexão 202 com indicações dos feixes difratados (anômalos), do ângulo de difração (θ) e do ângulo de rotação (φ).	93
A.2	Esquema do difratômetro de 4 círculos. (a) Estágios de rotação e translação do difratômetro. (b) Referência dos valores instrumentais de χ em relação à posição do estágio de rotação φ . (c) Exemplo de movimento do estágio α	95

-
- A.3 Mapa χ - φ da reflexão 202 do Si antes do alinhamento do goniômetro. 96
- A.4 Mapa χ - φ da reflexão 202 do Si depois do alinhamento do goniômetro. 97
- B.1 Ajuste de dados do RADS pelo modelo de camadas com escolha de parâmetros via algoritmo genético. No detalhe, espessuras obtidas no ajuste. O valor E_{ajuste} corresponde ao desvio logaritmico médio (Eq.B.6) para o ajuste. 103

Lista de Tabelas

2.1	Posições fracionárias dos átomos de Ga, In e As nas células unitárias (a) do GaAs e (b) do InAs. Ambas as estruturas, chamadas blenda de zinco, são resultantes da soma de duas redes FCC com origens deslocadas de $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$.	16
2.2	Fator de estrutura do GaAs para diferentes combinações de reflexões hkl . $n \in \mathbb{Z}$ e <i>mistos</i> indica ímpares e pares.	17
3.1	Especificações do conjunto de amostras. A amostra #1 refere-se ao wafer comercial de GaAs o qual foi utilizado como substrato em todas as demais amostras. A amostra #8 não contém ilhas e trata-se de uma monocamada simples de InAs coberta por uma sobre-camada de 30nm de GaAs.	30
4.1	Indexação parcial da XRS da reflexão 002 GaAs. Valores angulares (em graus) calculados para $E=9316\text{eV}$ e $\mathbf{M} = [110]$	55
4.2	Resultado do ajuste dos parâmetros para as energias 9316eV, 10200eV e 10500eV.	61
4.3	Posições φ dos umwegs com reflexões secundárias 111, $\bar{1}\bar{1}1$, $\bar{1}11$, e $1\bar{1}\bar{1}$ obtidas em XRS na amostra #1. Cada posição φ foi medida 3 vezes (linhas 1, 2 and 3) como detalhado no texto. $\beta = (\varphi_{in-out} - \varphi_{out-in})/2$, $\bar{\beta}$ são valores médios sem efeitos de desalinhamentos residuais. Todos os valores angulares são dados em graus.	61
4.4	Valores experimentais de $\bar{\beta}$ e da deformação no-plano, ϵ_{\parallel} , para as amostras de #1 a #6 especificadas na Tabela 3.1.	64
4.5	Parâmetros de rede no-plano do GaAs medidos nas direções [110] e $[\bar{1}10]$	64
5.1	Valores experimentais do ângulo de inclinação ζ extraídos dos mapas θ - φ apresentados na Fig.5.6. $\Delta\zeta$ corresponde à inclinação relativa à amostra referência #1. *Ataque químico.	76

- B.1 Parâmetros estruturais obtidos no ajuste do modelo de camadas via algoritmo genético comparados aos dados do programa RADS. As camadas são contadas a partir do substrato. O parâmetro “Deformação” corresponde à razão $\Delta a/a_0 = (a_{\parallel} - a_0)/a_0$, onde a_{\parallel} e a_0 correspondem às constantes de rede no plano e do GaAs, respectivamente. O parâmetro “Relaxação” pode assumir valores entre 0 e 1, sendo 1 referente a uma célula unitária totalmente relaxada.105

Bibliografia

- [1] D. Bimberg, M. Grundman, and N. N. Ledensov. *Quantum Dot Heterostructures*. Wiley, 1999.
- [2] L. Chang, L. Esaki, and R. Tsu. *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 593 (1974).
- [3] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho. *Science*, **264**, 553 (1994).
- [4] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho. *Electron. Lett.*, **30**, 829 (1994).
- [5] R. P. Mirin, J. P. Ibbetson, K. Nishi, A. C. Gossard, and J. E. Bowers. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3975 (1995).
- [6] E. C. L. Ru, P. Howe, T. S. Jones, and R. Murray. *Phys. Rev. B*, **67**, 165303 (2003).
- [7] J. Tatebayashi, J. M. Nishioka, and Y. Arakawa. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3469 (2001).
- [8] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics - Third Edition*. Willey, 1999.
- [9] A. J. Shields. *Nature Photonics*, **1**, 215 (2007).
- [10] A. Létoublon, Favre-Nicolin, H. Renevier, M. Proietti, C. Monat, M. Gendry, O. Marty, and C. Priester. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 186101 (2004).
- [11] J. Coraux, M. G. Proietti, V. Favre-Nicolin, H. Renevier, and B. Daudin. *Phys. Rev. B*, **73**, 205343 (2006).
- [12] Q. Gong, P. Offermans, R. Nötzel, P. M. Koenraad, and J. H. Wolter. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5697 (2004).
- [13] A. Malachias, S. Kycia, G. Medeiros-Ribeiro, R. Magalhães-Paniago, T. I. Kamins, and R. Stanley Williams. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 176101 (2003).
- [14] A. Malachias, T. U. Schüllli, G. Medeiros-Ribeiro, L. G. Cançado, M. Stoffel, O. G. Schmidt, T. H. Metzger, and R. Magalhães-Paniago. *Phys. Rev. B*, **72**, 165315 (2005).

-
- [15] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, J. M. García, and P. M. Petroff. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1694 (2000).
- [16] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, K. Nordlund, W. V. Schoenfeld, and P. M. Petroff. *Phys. Rev. B*, **63**, 035318 (2001).
- [17] J. Coraux, H. Renevier, V. Favre-Nicolin, G. Renaud, and B. Daudin. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 153125 (2006).
- [18] W. C. Sun, H. C. Chang, B. K. Wu, Y. R. Chen, C. H. Chu, S. L. Chang, M. Hong, M. T. Tang, and Yu. P. Stetsko. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 091915 (2006).
- [19] S. L. Morelhão and E. Abramof. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 871 (1999).
- [20] M. A. Hayashi, S. L. Morelhão, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, L. C. Kretly, and S. L. Chang. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2614 (1997).
- [21] Frederico Sodré Borges. *Elementos de Cristalografia*. Fundação Calouste Gulbenkian, 1982.
- [22] B. D. Cullity and S. R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction - third edition*. Prentice Hall, 2001.
- [23] André Guinier. *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. Dover, 1994.
- [24] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89 (1928).
- [25] V. Fock. *Z. f. Phys.*, **61**, 126 (1930).
- [26] E. Prince. *International Tables for Crystallography. Volume C, Mathematical, physical and chemical tables*. IUCr, 2006.
- [27] D. T. Cromer and D. Liberman. *J. Chem. Phys.*, **53**, 1891 (1970).
- [28] A. S. Davydov. *Quantum Mechanics*. NEO Press, 1963.
- [29] S. W. Lovesey and S. P. Collins. *X-ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*. Oxford University Press, 1996.
- [30] V. A. Shchukin, N. N. Ledentson, and D. Bimberg. *Epitaxy of Nanostructures*. Springer, 2004.
- [31] H. C. Chung, Y. F. Lai, C. P. Liu, Y. L. Lai, Y. C. Fang, and L. Hsu. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 051903 (2008).
- [32] T. U. Schüllli, M. Sztucki, V. Chamard, T. H. Metzger, and D. Schuh. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 448 (2002).

- [33] R. Magalhães-Paniago, G. Medeiros-Ribeiro, A. Malachias, S. Kycia, T. I. Kamins, and R. S. Williams. *Phys. Rev. B*, **66**, 245312 (2002).
- [34] T. U. Schüllli, J. Stangl, Z. Zhong, R. T. Lechner, M. Sztucki, T. H. Metzger, and G. Bauer. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 066105 (2003).
- [35] K. Barnham and D. Vvedensky. *Low-Dimensional Semiconductor structures*. Cambridge University Press, 2001.
- [36] G. M. Williams and I. M. Young. *J. Cryst. Growth*, **62**, 219 (1983).
- [37] M. Renninger. *Z. Kristallogr.*, **97**, 107 (1937).
- [38] S. Caticha-Ellis. *Acta Crystallogr.*, **A25**, 666 (1969).
- [39] S. L. Chang and B. Post. *Acta Crystallogr.*, **A31**, 832 (1975).
- [40] L. Avanci, L. Cardoso, S. Girdwood, D. Pugh, J. Sherwood, and K. Roberts. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 5426 (1998).
- [41] S. L. Chang. *X-Ray Multiple-Wave Diffraction: Theory and Application*. Springer-Verlag, 2004.
- [42] E. Wagner. *Phys. Zs.*, **21**, 632 (1920).
- [43] R. Colella. *Acta Crystallogr. A*, **30**, 413 (1974).
- [44] E. Weckert and K. Hümmel. *Acta Crystallogr. A*, **53**, 108 (1997).
- [45] M. Wormington, C. Panaccione, K. M. Matney, and D. K. Bowen. *Philos. T. Roy. Soc. A*, **357**, 2827 (1999).
- [46] S. L. Morelhão, C. M. R. Remédios, R. O. Freitas, and A. O. dos Santos. *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, – (2011).
- [47] J. M. Garcia, G. Medeiros-Ribeiro, K. Schmidt, T. Ngo, J. L. Feng, A. Lorke, J. Kotthaus, and P. M. Petroff. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2014 (1997).
- [48] Qianghua Xie, P. Chen, and A. Madhukar. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2051 (1994).
- [49] X. W. Lin, J. Washburn, Z. Lilientalweber, E. R. Weber, A. Sasaki, A. Wakahara, and Y. Nabetani. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1677 (1994).
- [50] Q. H. Xie, A. Madhukar, P. Chen, and N. P. Kobayashi. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2542 (1995).
- [51] Q. H. Xie, N. P. Kobayashi, T. R. Ramachandran, A. Kalburge, P. Chen, and A. Madhukar. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 2203 (1995).

-
- [52] E. Petitprez, N. T. Moshegov, E. Marega, A. Mazel, D. Dorignac, and R. Fourmeaux. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 1493 (2000).
- [53] S. L. Morelhão and L. P. Cardoso. *J. Appl. Crystallogr.*, **29**, 446 (1996).
- [54] M. A. Hayashi, S. L. Morelhão, L. H. Avanci, and L. P. Cardoso. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2614 (1997).
- [55] Jens Als-Nielsen and Des McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, 2001.
- [56] André Authier. *Dynamical Theory of X-Ray Diffraction*. Oxford University Press, 2003.
- [57] Mou Yang, S. J. Xu, and Jian Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 083112 (2008).
- [58] Raul O. Freitas, Alain A. Quivy, and Sérgio L. Morelhão. *J. Appl. Phys.*, **105**, 036104 (2009).
- [59] Sérgio L. Morelhão and Jarek Z. Domagala. *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, 556 (2007).
- [60] G. Borrmann. *Phys. Z.*, **42**, 157 (1941).
- [61] G. Borrmann. *Z. Phys.*, **127**, 297 (1950).
- [62] W. J. Murphy, L. D. Chapman, J. L. Staudenmann, and G. L. Liedl. *J. Appl. Cryst.*, **18**, 71 (1985).
- [63] J. L. Staudenmann and L. D. Chapman. *J. Appl. Cryst.*, **22**, 162 (1989).
- [64] Ullrich Pietsch, Václav Holý, and Tilo Baumbach. *High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures*. Springer, 2004.