

## DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X NA OBSERVAÇÃO DO ORDENAMENTO NA ESTRUTURA InGaP/GaAs(001)

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

Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970, Campinas, SP, Brasil  
hayashi@ifi.unicamp.br

Palavras-chave: difração múltipla de raios-X, semicondutores, ordenamento

### RESUMO

Casos de 3-feixes Bragg-superfície do fenômeno de difração múltipla de raios-X, são utilizados neste trabalho como método de observação direta do ordenamento em camadas de InGaP, crescidas por Epitaxia por Feixe Químico (CBE), sobre substratos de GaAs(001). A quebra de simetria nas intensidades das reflexões da família {111} em torno dos espelhos de simetria na varredura Renninger para a camada, reflete o ordenamento.

### ABSTRACT

A method based on Bragg-surface 3-beam case of the X-ray multiple diffraction, which provides direct observation of ordering in InGaP layers grown by Chemical Beam Epitaxy (CBE) on GaAs (001) substrates, is described. The ordering appears as an intensity asymmetry for {111} secondary reflections around the symmetry mirrors in the layer Renninger scan.

### 1. INTRODUÇÃO

O fenômeno de ordenamento atômico em ligas semicondutoras do tipo III-V<sup>1,2,3,4</sup> tem atraído especial interesse, pois ele afeta as propriedades fundamentais destes materiais, tais como a energia do gap e a mobilidade dos portadores. O ordenamento ocorre espontaneamente, formando uma estrutura onde a composição da liga é modulada ao longo de uma determinada direção cristalográfica da rede, com período  $2d_{hkl}$ . Nas ligas III-V crescidas sobre substratos orientados na direção (001), o ordenamento no plano {111} com estrutura do tipo Cu-Pt, que aparece detalhado na fig. 1, é o mais observado. A formação dessas regiões ordenadas depende fortemente das condições de crescimento, como a temperatura, fluxo dos gases e a razão III/V, que possibilitam o seu controle.

A difração de elétrons foi utilizada<sup>5</sup> para caracterizar amostras de In<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>P/GaAs(001), mostrando que em camadas crescidas por Epitaxia de Organo-Metálicos em Fase Vapor (OMVPE), à baixa temperatura (570°C), o grau de ordenamento aumenta com o aumento da inclinação do substrato (entre 0° e 9°). Os padrões de difração mostraram reflexões de super-rede  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  e  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ , indicando que o ordenamento ocorre nas direções  $[\bar{1}11]$  e  $[1\bar{1}1]$ . Medidas utilizando a difração de raios-X determinaram o tamanho médio das regiões ordenadas

através de varreduras  $\omega$  (rocking-curves) das reflexões da superestrutura<sup>6</sup>.

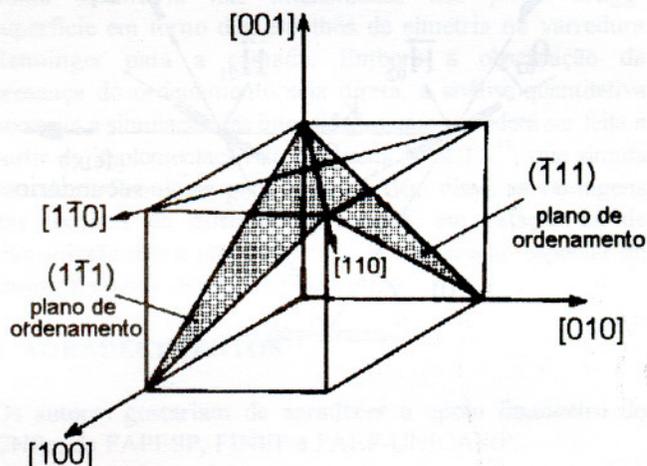


Figura 1 - Direções de ordenamento em InGaP/GaAs (001) de acordo com Kanata e outros<sup>9</sup>.

A Difração Múltipla (DM) de raios-X ocorre quando um único feixe incidente difratando em um monocristal, gera dois ou mais feixes difratados simultaneamente. Para isso, uma família de planos chamados primários ( $h_p, k_p, l_p$ ), normalmente paralelos à superfície da amostra é escolhida e alinhada de forma a difratar o feixe incidente. Girando-se a amostra em torno da normal a esses planos, outros planos chamados secundários ( $h_s, k_s, l_s$ ), inclinados em relação à superfície, entram em condição de difração simultaneamente com o primário. O registro da  $I_{\text{primária}}$  em função do ângulo de rotação  $\phi$  é chamado de Varredura Renninger<sup>7</sup>, e mostra picos positivos e negativos dependendo da interação entre os planos primário e os secundários, governada pelos planos de acoplamento ( $h_p - h_s, k_p - k_s, l_p - l_s$ ), que estão distribuídos com a simetria do eixo escolhido para o primário. Observa-se então nas varreduras Renninger, espelhos de simetria e a observação de quebras na simetria em torno desses espelhos, podem ser associadas à distorções na rede do monocristal. Casos de extrema assimetria na DM, chamados Bragg-superfície (BSD) são de particular interesse, pois envolvem feixes secundários que são difratados paralelamente à superfície (ou interface quando existe uma) da amostra, e transportam informação sobre essa superfície (interface). A fig. 2 mostra o esquema planar da geometria envolvida em um caso de três feixes

BSD. Observa-se o feixe incidente (0), o primário (1) cujos planos são representados pelo seu vetor recíproco  $\vec{H}_{01}$ , e o secundário (2), difratado paralelo aos planos primários. Também estão representados os planos secundários ( $\vec{H}_{02}$ ) e os planos de acoplamento ( $\vec{H}_{21}$ ), que são responsáveis pela interação (troca de energia) entre os feixes primário e secundário, no fenômeno de difração múltipla.

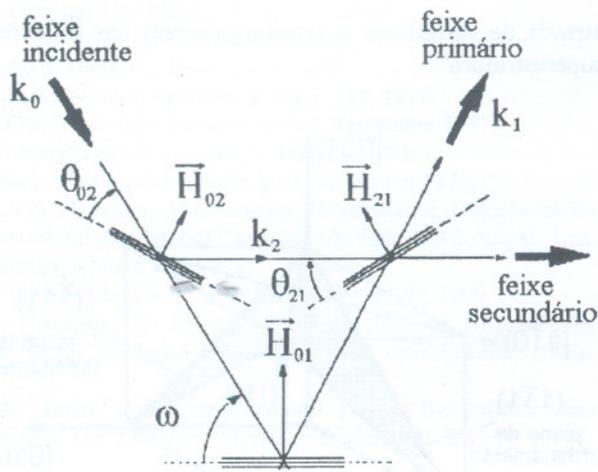


Figura 2- Representação planar do caso de 3-feixes Bragg-superfície da difração múltipla de raios-X.

Picos BSD da família {111} aparecem em torno dos espelhos de simetria e sua utilização na observação de ordenamento em camadas de  $In_{1-x}Ga_xP$  crescidas por epitaxia de feixe químico (CBE) sobre substratos GaAs(001) constitui-se no objetivo deste trabalho.

**2. PARTE EXPERIMENTAL**

As varreduras Renninger para este trabalho foram obtidas na geometria<sup>8</sup> desenvolvida no Laboratório de Difração de raios-X, IFGW, UNICAMP, que utiliza o difratômetro para monocristais da Siemens, modelo P4. O feixe, originado num tubo de Cu, incide na amostra com divergências efetivas de 149'' na horizontal e 107'' na vertical. A reflexão 002 para o GaAs e para a camada InGaP foram escolhidas como primária nas varreduras Renninger, que foram medidas com passos de 0,01°.

As camadas de InGaP sobre GaAs foram crescidas em um sistema MOMBE/CBE da Riber usando como fontes TMI<sub>n</sub>, TEGa e PH<sub>3</sub>. A PH<sub>3</sub> foi decomposta em uma célula de craqueamento a 1050°C para obtenção de P e P<sub>2</sub>. Os substratos utilizados foram GaAs (100) 0°off. A temperatura de crescimento utilizada foi de 535°C, o fluxo de TEGa foi fixado em 1,1 sccm, o fluxo de PH<sub>3</sub> foi fixado em 10 sccm e o fluxo de TMI<sub>n</sub> foi variado de 0,18 sccm a 0,61 sccm.

**3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Vamos apresentar e discutir aqui, os resultados obtidos das amostras #443 e #593. A amostra #443 tem estequiometria da camada Ga<sub>0,52</sub>In<sub>0,48</sub>P, que é favorável ao ordenamento de acordo com as citações na literatura<sup>5</sup>. Esta amostra apresentou, em experiências com fotoluminescência a 77K, uma variação abrupta na energia do gap em função do parâmetro de rede *a*, quando este variava do valor nominal do GaP (5,4512 Å) para o valor do InP(5,8696 Å). Este resultado pode ser considerado como uma indicação de que a amostra estaria exibindo algum ordenamento na camada, pois a quebra de simetria em ligas de GaInP, com ordem de longo alcance crescidas em GaAs(001), causa desdobramento na sua banda de valência<sup>9</sup>. Além disso, dois picos correspondendo possivelmente à camada e à região com ordenamento foram observados na fotoluminescência, confirmando a hipótese acima.

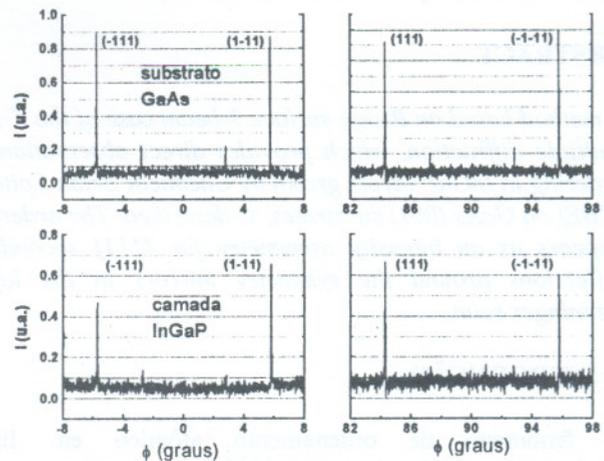


Figura 3 - Reflexões Bragg-superfície {111} em torno dos espelhos de simetria de 0° e 90°, para substrato e camada da amostra #443. Observa-se assimetria pronunciada no espelho de 0° da camada.

Na fig. 3, são exibidas as regiões das varreduras Renninger com primária 002 para o substrato (GaAs) e a camada (InGaP), em torno do espelhos de simetria de  $\phi = 0^\circ$  e  $90^\circ$ . Enquanto os picos Bragg-superfície  $(\bar{1}11)$  e  $(1\bar{1}1)$  aparecem no espelho de  $0^\circ$ , os picos  $(111)$  e  $(\bar{1}\bar{1}1)$  estão em torno do espelho em  $\phi = 90^\circ$ . A observação direta das intensidades de cada par de picos na figura mostra a influência do ordenamento, que se revela mais nitidamente através da assimetria em um dos espelhos ( $0^\circ$ ), aquele em que as direções dos planos de ordenamento  $(\bar{1}11)$  e  $(1\bar{1}1)$  estão presentes. As intensidades deveriam ser as mesmas em torno do espelho, pois são casos de três feixes envolvendo as mesmas reflexões, primária, secundária e de acoplamento. Nota-se que a reflexão secundária de um caso de três feixes é a reflexão de acoplamento do outro, e vice-versa. A assimetria de intensidades é observada na varredura Renninger para a camada, que possivelmente mostra algum ordenamento. Torna-

se importante citar aqui que a observação do ordenamento em ligas crescidas com esta técnica (CBE) não é trivial, pois mesmo quando presente o ordenamento deve aparecer apenas em regiões da amostra.

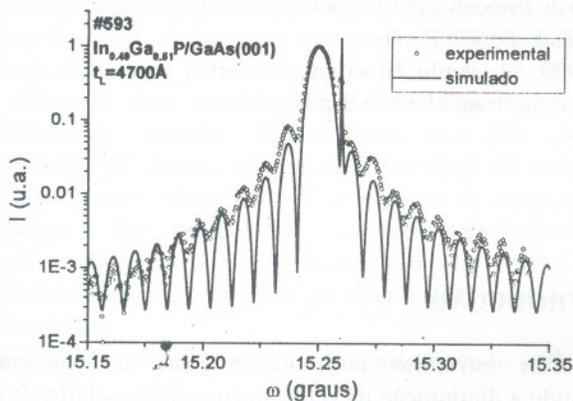


Figura 4 - Varredura  $\omega$  (002) para a amostra #593, usando radiação síncrotron ( $\lambda = 1,4878 \text{ \AA}$ ) e simulação.

Em relação à amostra #593, a varredura  $\omega$  para a reflexão simétrica 002 do GaAs foi obtida na estação 16.3 do Laboratório de radiação síncrotron de Daresbury, Warrington, Inglaterra e aparece na fig. 4, juntamente com a sua simulação, realizada com um programa baseado nas equações de Takagi-Taupin da teoria dinâmica da difração de raios-X<sup>10</sup>. Com isto, foram obtidas a estequiometria da amostra  $\text{In}_{0,49}\text{Ga}_{0,51}\text{P}/\text{GaAs}$ , e a espessura da camada como 0,47  $\mu\text{m}$ . Na fig. 5, são apresentados os mesmos picos Bragg-superfície das varreduras Renninger para o substrato e camada, que serão utilizados em análise análoga à anterior. Observa-se que, neste caso, a assimetria das intensidades em torno dos espelhos não está claramente visível, o que já era esperado, pois as condições de

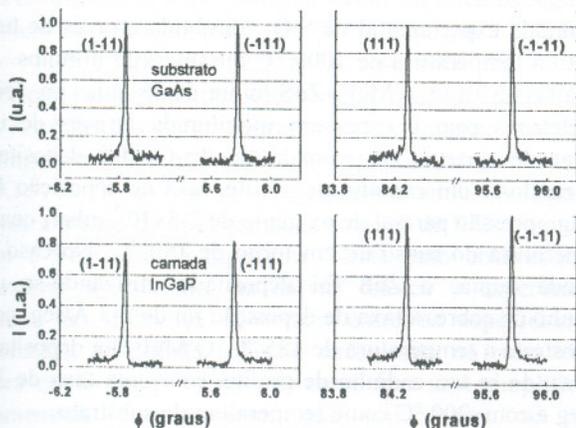


Figura 5 - Reflexões Bragg-superfície {111} em torno dos espelhos de simetria de 0° e 90°, para substrato e camada da amostra #593. Observa-se que existe uma pequena assimetria no espelho de 0° da camada.

crescimento desta amostra não são favoráveis ao ordenamento da camada. Além disso o espectro de fotoluminescência a 77K só apresentou o pico correspondente à camada.

#### 4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentado um método para a observação direta da presença de ordenamento em camadas epitaxiais semicondutoras  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}/\text{GaAs}(001)$ , que utiliza casos de três feixes Bragg-superfície da difração múltipla de raios-X. A presença do ordenamento nas camadas reflete-se numa assimetria nas intensidades dos picos Bragg-superfície em torno dos espelhos de simetria na varredura Renninger para a camada. Embora a observação da presença do ordenamento seja direta, a análise quantitativa necessita a simulação das intensidades, que só poderá ser feita a partir da implementação do programa MULTX<sup>11</sup>, que simula varreduras Renninger para raios-X. Além disso, as vantagens das técnicas de difração de raios-X em relação às de transmissão são a não exigência de preparação especial da amostra e o seu caráter não destrutivo.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer o apoio financeiro do CNPq, da FAPESP, FINEP e FAEP-UNICAMP.

#### 6. REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> T. S. Kuan, T. F. Kuech, W. I. Wang & E. L. Wilkie, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 201 (1985);
- <sup>2</sup> M. A. Sahid, S. Mahajan, D. E. Laughlin & H. M. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2567 (1987);
- <sup>3</sup> G. B. Stringfellow & G. S. Chen, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**(4), 2182 (1991);
- <sup>4</sup> S. Mahajan in *5<sup>th</sup> Brazilian School on Semiconductor Physics*, J. R. Leite, A. Fazzio & A. S. Chaves ed., World Scientific, 1992;
- <sup>5</sup> L. C. Su, I. H. Ho & G. B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.* **76** (6), 3520 (1994);
- <sup>6</sup> Yu. N. Safyanov, *Crystallography Reports* **40** (2), 299 (1995);
- <sup>7</sup> M. Renninger, *Z. Kristallogr.* **106**, 1412 (1937);
- <sup>8</sup> S.L. Morelhão, L.H. Avanci, L.P. Cardoso, Ferenc Riesz, K. Rakennus & T. Hakkarainen, *Vacuum*, **46** (8/10), 1013 (1995);
- <sup>9</sup> T. Kanata, M. Nishimoto, H. Nakayama & T. Nishino, *Phys. Rev. B*, **45**, 6637 (1992);
- <sup>10</sup> A. Pesek, P. Kastler, L. Palmetshofer, F. Hauzenberger, P. Juza, W. Faschinger & K. Lischka, *J. Phys D: Applied Physics* **26**, A177 (1993);
- <sup>11</sup> C.A.B. Salles da Costa, L.P. Cardoso, V.L. Mazzocchi & C.B.R. Parente, *J. Appl. Crystallogr.* **25**, 366 (1992);