

Neusa Lopes Sanjurjo

OBSERVAÇÃO DIRETA E ESTUDO DA DIFRAÇÃO BRAGG
PARALELA À SUPERFÍCIE DE MONOCRISTAIS.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Campos

Tese apresentada para a obtenção do
título de Doutor, no Instituto de Física
"Gleb Wataghin", da Universidade
Estadual de Campinas.

*Este exemplar corresponde a
redação final da Tese defen-
dida pela aluna: Neusa Lopes
Sanjurjo e aprovada pela comissão
julgadora:*

Campinas
1991

Campinas 7 novembro 1991

Cícero Campos

119412

Às minhas filhas Alicia e Lilliana,
ao meu esposo José Antonio.

Este trabalho teve como fontes financiadoras, o Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq), e Telecomunicações do Brasil (TELEBRÁS), sendo realizado no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física "Gleb Wataghin", da Universidade Estadual de Campinas. Agradeço a estas instituições, pelo suporte prestado, sem os quais este projeto não poderia ter sido desenvolvido.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cícero Campos, pelo tema proposto, pelas incontáveis, incansáveis e inestimáveis discussões e sugestões.

Ao Prof. Dr. Lisandro P. Cardoso, que durante a ausência do Prof. Cícero Campos, auxiliou na orientação deste trabalho, a quem devo agradecer pelo seu total apoio.

Agradeço ao Professor Doutor Stephenson Caticha-Ellis, responsável pelo Laboratório de Cristalografia do IFGW, pela sua atuação decisiva na minha formação acadêmica, pela sua dedicação constante ao longo dos anos de carreira científica proporcionando condições para a realização de pesquisas e, particularmente, pela suas opiniões valiosas durante a execução deste trabalho.

Ao técnico Silvano Lopes Gomes, pela atuação constante desde o início deste trabalho, participando desde a manutenção do equipamento utilizado, até a confecção dos desenhos aqui incluídos, de modo despretencioso e simples, sempre alegrando o cotidiano de todos nós.

A Ana Carolina S. Ramalho, pela sua colaboração na orientação das amostras pelo método de Laue.

Ao J. B. Rangel Sobrinho, pela ajuda prestada durante o corte e polimento mecânico dos cristais.

Ao Luís A. dos Santos, pela colaboração prestada quando foi necessário a utilização da oficina mecânica.

A José Alfredo Fraymann pela confecção das fotografias contidas neste trabalho.

A Ana Matos e Antonela, do Centro de Computação, pelas suas prontas atuações sempre que solicitadas.

A todos os colegas e amigos que sempre me incentivaram e me apoiaram direta ou indiretamente ao longo deste período.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 0 - INTRODUÇÃO

00A) OBJETIVO E CONTEÚDO.....	5
00B) RESUMO HISTÓRICO.....	7

CAPÍTULO 00 - TEORIA DINÂMICA DA DIFRAÇÃO DOS RAIOS-X

00A) EQUAÇÃO FUNDAMENTAL DA TEORIA DINÂMICA.....	12
00A-1) AS EQUAÇÕES DE MAXWELL PARA OS RAIOS-X E A EQUAÇÃO DIFERENCIAL DO CAMPO DE ONDA.....	12
00A-2) EQUAÇÃO FUNDAMENTAL DA TEORIA DINÂMICA.....	13
00A-3) ANÁLISE DA EQUAÇÃO FUNDAMENTAL E A DIFRAÇÃO MULTIPLA.....	13
00A-4) A EQUAÇÃO FUNDAMENTAL NA FORMA MATRICIAL.....	14
00A-5) SIGNIFICADO FÍSICO DOS AUTOVALORES.....	15
00B) CÁLCULO DOS ELEMENTOS DA MATRIZ DE SUSCEPTIBILIDADE.....	18
00B-1) RELAÇÃO ENTRE A SUSCEPTIBILIDADE E O FATOR DE ESTRUTURA.....	18
00B-2) SISTEMA DE COORDENADAS E OS ERROS DE RESSONANCIA.....	21
00B-2a) AMOSTRA COM SUPERFÍCIE INCLINADA.....	24
00B-3) VETORES DE POLARIZAÇÃO.....	24
00C) CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA OS CAMPOS NA SUPERFÍCIE DE ENTRADA DA AMOSTRA NO CASO DE TRANSMISSÃO (CASO LAUE).....	25
00D) CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA A SUPERFÍCIE DE SAÍDA, QUANDO OS FEIXES QUE SE PROPAGAM NO INTERIOR DA AMOSTRA SÃO TRANSMITIDOS (CASO LAUE-LAUE).....	27
00E-1) VETOR DE POYNTING NO INTERIOR DO CRISTAL.....	29
00E-2) VETOR DE POYNTING NA SUPERFÍCIE DE SAÍDA DO CRISTAL.....	30
00F) INTENSIDADE TRANSMITIDA NA DIREÇÃO DE OBSERVAÇÃO.....	30
00G) RELAÇÃO ENTRE OS AUTOVALORES NO CASO LAUE SIMÉTRICO E LAUE ASSIMÉTRICO.....	32
00H) CÁLCULO DE $\hat{n}_e \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)$	33
00I) SUPERFÍCIE DE DISPERSÃO PARA A DIFRAÇÃO PARALELA A SUPERFÍCIE NO CASO DE DOIS FEIXES.....	35

CAPÍTULO III - PROGRAMAS UTILIZADOS NOS CÁLCULOS

000A) INTRODUÇÃO	38
000B) DESCRIÇÃO DAS SUBROTINAS DOS PROGRAMAS.....	38
000C) DESCRIÇÃO DOS CÁLCULOS EFETUADOS PELOS PROGRAMAS.....	40

CAPÍTULO IV - GEOMETRIA NO ESPAÇO RECÍPROCO PARA A DIFRAÇÃO MÚLTIPLA E DIFRAÇÃO PARALELA À SUPERFÍCIE.

0VA) DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DOS RAIOS-X.....	42
0VB) DIFRAÇÃO PARALELA À SUPERFÍCIE.....	46
0VB-1) SELEÇÃO DOS PLANOS ENVOLVIDOS NA DIFRAÇÃO PARALELA À SUPERFÍCIE.....	46
0VB-2) CONDIÇÕES GEOMÉTRICAS PARA A DIFRAÇÃO PARALELA À SUPERFÍCIE.....	49
0VB-3) CONDIÇÕES GEOMÉTRICAS PARA A OBSERVAÇÃO DO FEIXE SECUNDÁRIO NÃO PARALELO À SUPERFÍCIE.....	50

CAPÍTULO V - PARTE EXPERIMENTAL

VA) AMOSTRAS.....	52
VB) MONTAGEM EXPERIMENTAL.....	54
VC) ALINHAMENTO DA AMOSTRA.....	56
VC-1) GEOMETRIA DE RENNINGER.....	56
VC-2) GEOMETRIA PARA A OBSERVAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE SUPERFÍCIE.....	58
VD) OUTRAS APLICAÇÕES UTILIZANDO A NOVA GEOMETRIA.....	61

CAPÍTULO VI - RESULTADOS

RESULTADOS OBTIDOS DA TEORIA

INTRODUÇÃO.....	63
0VA) DIFRAÇÃO SIMPLES ENVOLVENDO DOIS FEIXES NO CASO SIMÉTRICO.....	63
0VB) DIFRAÇÃO SIMPLES ENVOLVENDO DOIS FEIXES NO CASO ASSIMÉTRICO.....	74
0VB-1) RESULTADOS UTILIZANDO A MATRIZ DE ROTAÇÃO.....	74
0VB-2) RESULTADOS PARA AS INTENSIDADES E PERFIS DE SEÇÃO.....	77

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

VII C-1) SEÇÕES TOPOGRÁFICAS DAS AMOSTRAS DE SILÍCIO.....	87
VII C-2) SEÇÕES TOPOGRÁFICAS DAS AMOSTRAS DE FOSFETO DE ÍNDIO.....	97

CAPÍTULO VII - CONCLUSÃO

VII A) DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO.....	19
VII B) SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	113
APÊNDICE A1 - A) DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DA INTENSIDADE [II.68c].....	114
B) CÁLCULO DO PRODUTO ESCALAR $\hat{n}_e \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)$	115
APÊNDICE A2 - DIFRAÇÃO MÚLTIPLA.....	119
APÊNDICE A3 - DADOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO.....	121
APÊNDICE A4 - EQUAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DA DISCORDÂNCIA DO PARÂMETRO DE REDE.....	122
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124

ABSTRACT

In this work a new scattering geometry is developed to allow for direct observation of the X-ray beam, diffracted parallel to the crystal surface. It is a modification of the usual Renninger geometry, for systematic multiple diffraction occurrence. While in Renninger geometry the primary incidence plane lies on the diffractometer plane in the proposed geometry, the secondary incidence one is made parallel to the diffractometer plane, instead.

The geometric study in reciprocal space for occurrence of surface parallel diffraction, provides the Miller indices selection, for [100], [110] and [111] surface orientation, in cubic crystals.

For intensity distribution purposes, it was selected two dislocation free Silicon crystals, Si [111] and Si [100], with about 1 cm of surface diameter. Topographic section experiments were obtained, for the parallel surface diffracted beam using values of $\mu t \approx 7$, with $\text{MoK}\alpha$ radiation.

Three surface parallel diffraction cases were examined in this study, Si [111] simple diffraction 000 113, Si [111] three beam multiple diffraction 000 222 $\bar{1}\bar{1}\bar{3}$ and Si [100] four beam multiple diffraction 000 400 220 $\bar{2}\bar{2}\bar{0}$. An intensity enhancement for the beam, coming from the sample surface region, was found in all cases. On these topographies one can clearly observe the intensity distribution of the underneath portion of the beam.

A brief discussion is made on the new multiple Borrmann effect, parallel to the crystal surface. This effect can be compared with the one occurring perpendicularly to the surface for the same crystal and same multiple diffraction case [0-40].

In order to explain the intensity enhancement at the crystal surface, calculations of absorption coefficient, wave field and intensity profile, using Laue formulation of Ewald dynamical theory [00-1] were made. This development was applied to simple diffraction case, in Laue symmetric and surface parallel diffraction, using Silicon and $\text{MoK}\alpha$ radiation. The results are able to account for the existence of the surface enhancement, and bears the same explanation as the one presented by thin crystals Laue symmetric diffraction [0-27], at the extremes of Borrmann fan.

Strong beam intensity was found for 462 reflection in InP [001] samples, using $\text{MoK}\alpha$ radiation. The same was obtained for 062 reflection in

InP [001] samples using $\text{CuK}\alpha$ radiation, for values of $\mu t > 200$. The 4-fold equivalent crystal settings, in case of the three beam multiple diffraction 000 004 062, provided the expected equal intensities. The existence of intensities for such very high crystal thicknesses has not been reported in the literature yet. Topographic sections were obtained with same conditions for several InP [001] samples and for InP layered material. Striking results were found for crystal under stress and also thin layers.

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova geometria de espalhamento que permite a observação direta do feixe de raios-X, difratado paralelamente a superfície do cristal. Esta geometria é uma modificação da geometria usual de Renninger para a produção sistemática da difração múltipla. Enquanto que na geometria de Renninger o plano de incidência primário coincide com o plano do difratômetro, na geometria proposta, é o plano de incidência secundário que fica no plano do difratômetro.

O estudo geométrico feito no espaço recíproco, para a ocorrência da difração paralela à superfície, fornece a regra de seleção para os índices de Miller, em cristais cúbicos, nas seguintes orientações da superfície de corte: [100], [110], e [111].

Para o estudo da distribuição de intensidade foram selecionados dois cristais de silício livre de dislocações, Si [100] e Si [111], com cerca de 1 cm de diâmetro na superfície. Foram realizadas experiências de secção topográfica para o feixe difratado paralelamente a superfície, em amostras com valores de $\mu t \approx 7$, usando a radiação de $\text{MoK}\alpha$.

Três casos de difração paralela à superfície foram examinados neste estudo. A amostra de Si [111] foi utilizada para o estudo das difrações: simples 000 113, e múltipla de três feixes 000 222 $\bar{1}\bar{1}\bar{3}$. A de Si [100], foi utilizada para o estudo da difração múltipla de quatro feixes 000 400 220 $\bar{2}\bar{2}\bar{0}$. Em todos os casos examinados, foi observado um reforço da intensidade, na região superficial do feixe difratado. Nessas topografias pode-se observar claramente distribuição de intensidade, proveniente da região abaixo da superfície.

É apresentado uma breve discussão sobre o novo efeito Borrmann múltiplo, paralelo à superfície do cristal. Este efeito pode ser comparado com o seu similar, que ocorre na direção perpendicular a superfície de entrada [0-40].

Para explicar o reforço na intensidade que ocorre proveniente da região superficial da amostra, foram feitos cálculos para: coeficiente de absorção, campo de onda e perfil de intensidade. Estes cálculos utilizaram a formulação de Laue para a teoria dinâmica da difração dos raios-X, desenvolvida por Ewald [00-1], e aplicada para a difração simples no caso Laue simétrico e na difração simples paralela à superfície. Foi estudado o cristal de silício com radiação $\text{MoK}\alpha$. Estes resultados concordam com a

existência do reforço na intensidade, advindas da região superficial. Este último efeito tem a mesma explicação que o reforço apresentado na região dos extremos do leque de Borrmann, para cristais finos, no caso da transmissão Laue simétrica [0-27].

Foi obtido um alto valor da intensidade em amostras de InP [001], para a reflexão 062 utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, e para a reflexão 462 com radiação $\text{MoK}\alpha$. Como é esperado, foi medido o mesmo valor da intensidade nas quatro posições equivalentes, para este eixo de simetria quaternário, e difração múltipla de três feixes 000 004 062. Não é do nosso conhecimento o registro na literatura, da existência de intensidade transmitida para grandes valores da espessura, $\mu t > 200$, como foi conseguido neste trabalho. Foram feitas seções topográficas nas mesmas condições anteriores, para várias amostras de InP e para InP com camadas epitaxiais. Foram encontrados resultados interessantes para amostra tensionada e também para amostra com camada fina.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

IA) OBJETIVO E CONTEÚDO

Este trabalho tem como objetivo o estudo da difração dos raios-X, quando o feixe difratado propaga-se na direção paralela à superfície da amostra. A situação mais simples deste tipo de experiência, é quando a normal à superfície coincide com o plano de incidência, sendo este último, determinado pelos feixes incidente e difratado. Neste caso, quando o feixe incidente forma o dobro do ângulo de Bragg com a superfície, o feixe difratado propaga-se na direção paralela a esta.

A base teórica deste trabalho, está no capítulo II. Para o cálculo da intensidade, coeficiente de absorção, campo de onda, etc, foi utilizada a formulação de Laue da teoria dinâmica para a difração dos raios-X, desenvolvida por Ewald.

No capítulo III está feita a descrição dos programas utilizados para os diferentes cálculos.

O capítulo IV apresenta inicialmente a geometria da difração múltipla, e as relações angulares entre os diferentes planos cristalográficos envolvidos. No caso dos cristais cúbicos, é apresentada a regra de seleção para a determinação dos índices de Miller do plano que difrata paralelamente à superfície. Assim, uma vez conhecida a orientação da superfície, os casos de difração paralela a esta ficam completamente determinados. Para a observação da difração paralela à superfície, foi necessário desenvolver uma nova geometria de espalhamento, que é uma modificação da geometria de Renninger para a difração múltipla. Estão calculados neste capítulo os valores dos ângulos para o posicionamento da amostra e detetor, para a observação da difração. Este tipo de experiência pode ser utilizada também para a observação do feixe secundário, mesmo quando este não é paralelo à superfície da amostra.

A preparação das amostras utilizadas, a montagem experimental e a descrição do procedimento para o alinhamento da amostra, estão no capítulo V.

O capítulo VI contém o estudo teórico completo para as difrações simples 000 113 e 000 220. Encontra-se também neste capítulo, os resultados experimentais de seções topográficas para o cristal de silício e radiação $\text{MoK}\alpha$. Elas foram obtidas para a reflexão de superfície 113 no caso de

difração simples 000 113 para o Si [111], para a reflexão $1\bar{1}3$ em condição de difração múltipla de três feixes 000 222 $1\bar{1}3$ para o Si [111], e para a reflexão $2\bar{2}0$ em condição de difração múltipla de quatro feixes 000 400 220 $2\bar{2}0$ para o Si [100]. Secções topográficas para o cristal de InP [001] foram obtidas, utilizando radiações $\text{MoK}\alpha$ e $\text{CuK}\alpha$. Neste caso apresenta-se também secções topográficas de amostras com camadas epitaxiais e amostra tensionada.

O capítulo VII contém uma discussão dos resultados e a conclusão deste trabalho. Inicialmente foi feita uma comparação do resultado teórico com o experimental no caso de difração simples 000 113 para o cristal de Si [111] e radiação $\text{MoK}\alpha$. É feita uma discussão da absorção anômala no caso de difração simples e compara-se com o trabalho de Bedyn'ska [0-43]. No caso de difração múltipla de três e quatro feixes, faz-se uma previsão da localização do ponto onde ocorreria a absorção anômala, o que implica num reforço extra para a intensidade na superfície do cristal. Encontra-se ainda neste capítulo as sugestões para futuros trabalhos.

DE) RESUMO HISTÓRICO

Da descoberta dos raios-X por Roentgen em 1895, sómente em 1912 Laue, Friedrich e Knipping [0-1] anunciaram a descoberta da difração em cristais, confirmando deste modo a hipótese do caráter eletromagnético dos raios-X. Laue na tentativa de explicar o fenômeno, desenvolveu a teoria geométrica que também é conhecida por cinemática.

Darwin no período de 1913-1914, estudou a intensidade dos raios-X espalhados por cristais, e encontrou uma discrepância entre os valores da intensidade encontrados teórica e experimentalmente [0-2]. Sugeriu [0-3] que as discrepâncias entre as intensidades estavam relacionadas com a imperfeição cristalina. Supôs que os cristais eram formados por várias unidades (ou blocos) de estrutura interna perfeita, porém ligeiramente desorientadas com relação as suas vizinhas.

Com estes acontecimentos, ocorreu o rápido avanço no estudo de estruturas cristalinas, favorecendo o desenvolvimento das ciências de maneira geral, como a química orgânica e inorgânica, mineralogia, etc, e em particular, permitiu o desenvolvimento da Física de Estado Sólido, peça fundamental do avanço tecnológico ocorrido.

Ainda em 1911, mesmo antes da descoberta de Laue, Ewald [0-4] já havia desenvolvido a teoria de propagação da luz em um cristal infinito para comprimentos de onda dos raios-X. Ele supôs que o cristal era um arranjo de dipolos idênticos situados regularmente em um espaço tridimensional perfeito, e mostrou que a amplitude de uma onda é pequena, a menos que sua velocidade fosse praticamente a velocidade da luz no vácuo. Neste caso, para determinados valores de frequência ocorre a ressonância, e a amplitude das ondas se tornavam grandes.

Os resultados obtidos por Ewald e a análise da difração de raios-X pela distribuição eletrônica de cargas (método de Fourier), concordavam com o novo conceito físico das ondas dado por De Broglie em 1924. Em 1927-1928, Hartree e Fock apresentaram a formulação teórica para o cálculo das amplitudes do espalhamento de raios-X utilizando o modelo de distribuição contínua da densidade de eletrons no átomo.

Bethe em 1928 [0-6], publicou seu trabalho de teoria dinâmica para espalhamento de eletrons em analogia ao trabalho de Ewald.

A teoria dinâmica apresentada por Laue em 1931 [0-6], utilizou os

conceitos existentes para resolver o problema da propagação de ondas eletromagnéticas em um meio periódico, cuja densidade de elétrons está distribuída continuamente com as cargas positivas localizadas nos centros dos átomos.

Zachariasen [0-7] contribuiu para a demonstração de que as equações cinemáticas podem ser obtidas das equações de cristais perfeitos, no caso limite de cristais pequenos. Seu livro, colaborou de forma decisiva, para reunir de forma clara e precisa a teoria dinâmica, definindo parâmetros de espalhamento que são utilizados por pesquisadores até hoje.

Uma importante etapa no desenvolvimento da teoria dinâmica, foi o estudo do espalhamento em cristais espessos, e a dedução das equações para o coeficiente de transmissão e reflexão, no caso Laue. O efeito observado experimentalmente da transmissão anômala, chamado de efeito Borrmann [0-8], não tinha sido até então previsto teoricamente. Apenas em 1949, Laue [0-9] mostrou que o efeito de transmissão anômala podia ser previsto através da teoria dinâmica.

Com o avanço tecnológico na produção de cristais perfeitos, os estudos de espalhamento com teoria dinâmica levaram ao desenvolvimento do importante método experimental de topografia, que permite a observação direta das figuras de difração obtidas de defeitos de uma amostra.

Pesquisadores como Lang [0-10], Kato [0-10], Authier [0-11], Bonse [0-12], Hildebrandt [0-13], Battermann [0-14], e Hart [0-15], deram importantes contribuições na elaboração de métodos topográficos amplamente utilizados até hoje, e no desenvolvimento teórico para estudo de defeitos em cristais. Apenas para citar um exemplo, a obtenção da imagem de interferência (Pendellösung) em 1959 por Kato e Lang [0-10], teve como resultado a formulação da teoria dinâmica para ondas esféricas feita por Kato [0-16].

O espalhamento múltiplo foi observado pela primeira vez por Wagner em 1923 [0-17] e, posteriormente obtido de forma sistemática por Renninger [0-18]. O trabalho de Borrmann e Hartwig [0-19] em 1965, estimulou pesquisadores a estudar o efeito na transmissão anômala, quando várias ondas estão presentes no interior do cristal. Com o propósito de compreender o fenômeno de transmissão anômala, vários pesquisadores contribuíram na formulação da teoria dinâmica de espalhamento múltiplo. Dentre eles, Sacoccio e Zajac [0-20], Joko e Fukuhara [0-21], Ewald e Héno [0-22], Penning e Polder [0-23], Post [0-24], e Kato [0-11]. O formalismo

utilizado permitiu o cálculo das variáveis físicas através de cálculos computacionais.

A observação da secção topográfica das ondas transmitidas por um cristal, é um dos experimentos importantes para o estudo da perfeição cristalina através da teoria dinâmica. Eles foram obtidos por Schwarz e Rogosa [0-25] em 1954 e Kikuta e Kohra [0-26] em 1968. O cálculo da distribuição espacial de intensidade foi feito por Kato [0-27] utilizando a teoria dinâmica de ondas planas no caso de dois feixes.

Um dos problemas que tem aplicação direta da teoria dinâmica, é o da determinação da fase na resolução de estruturas. Lipscomb [0-28] em 1949 propôs que a interação dinâmica entre os diferentes planos envolvidos na difração múltipla permite extrair informação sobre a fase.

Em 1961, Hart e Lang [0-29] apresentaram a determinação experimental da fase, através de topografias das franjas de Pendellösung, para três feixes utilizando o formalismo de Kambe e Miyake [0-30].

Em 1981, Høier e Aanestad [0-31] calcularam o deslocamento das franjas de Pendellösung para o caso de três feixes, mostrando a influência do sinal da fase nas figuras de interferência calculadas.

Entre 1974 a 1978, Colella [0-32] e Post [0-33] publicaram trabalhos experimentais sobre a determinação da fase em cristais com centro de simetria, utilizando a difração múltipla. Posteriormente em 1981, Colella [0-34] retoma o tema, e, Chang em 1982 [0-35], apresenta um método prático na determinação das fases, através da variação das intensidades na difração múltipla para cristais centro-simétricos [0-36], e, não centro-simétricos [0-37].

As montagens experimentais utilizando comprimentos de onda na faixa dos raios-X, envolvem o domínio da óptica nesta região do espectro eletromagnético. Ao contrário da óptica da luz visível, a impossibilidade de se modificar o caminho óptico através de lentes e espelhos, levou a utilização de cristais perfeitos como monocromadores e interferômetros.

Chang e Campos [0-38] desenvolveram o primeiro interferômetro por divisão da frente de onda utilizando um cristal em forma de V. Campos em sua tese de doutoramento [0-39], estuda a transmissão para o leque de Borrmann no caso de quatro feixes. Neste trabalho, ele desenvolveu o cálculo do vetor de Poynting no caso de difração múltipla. Entre os resultados teóricos, obteve o perfil de intensidade no caso da transmissão simétrica, e o caminho feito pelo feixe no interior do cristal para a

transmissão simultânea de três e quatro feixes no caso Laue-Laue [0-40].

O estudo de reflexões assimétricas tanto Laue quanto Bragg utilizando a teoria dinâmica, foi feito por primeira vez por Wagner [0-41] em 1956.

Entre 1971 - 72 Kishino e outros [0-42] publicam uma série de três trabalhos, apresentando o estudo teórico tanto no caso de reflexão especular como o de transmissão anômala. Em 1973 Bedyńska [0-43] estudou o caso de difração por dois feixes no caso extremamente assimétrico.

A utilização de incidência rasante para estudo de superfície foi apresentada por primeira vez por Marra, Eisenberger e Cho em 1979 [0-44].

Afanas'ev e Melkonyan em 1983 [0-45] formularam a teoria dinâmica de Raios-X sob condições de incidência rasante.

Em 1984 Aleksandrov e outros [0-46] utilizaram uma nova geometria de observação da reflexão especular para a determinação de espessura de filmes amorfos depositados sobre cristal de Si.

Recentemente Durbin e Gog, [0-47] verificaram a existência de feixe de transmissão Laue na incidência rasante, utilizaram as condições de contorno dados por Colella [0-32], e um programa de computação de difração múltipla desenvolvido pelo mesmo autor, para os cálculos de "rocking curves". Hung e Chang [0-48] desenvolveram cálculos análogos para o caso de três e quatro feixes, utilizando as condições de continuidade dos campos dados por Afanas'ev e Melkonyan [0-45].

Pacherová e Bubaková [0-49] estudaram através do formalismo de Penning e Polder da teoria dinâmica a "rocking curve" obtida para um cristal de silício em condição de difração múltipla no caso de três feixes, utilizando radiação $\text{NiK}\alpha_2$. No caso em questão, os planos de incidência primário e secundário coincidem. Pelas suas limitações nas montagens experimentais, eles não obtiveram sucesso na observação do feixe secundário, que se propaga paralelamente à superfície.

A utilização da incidência muito rasante (ângulo de incidência abaixo do crítico) para estudo de propriedades da superfície do sólido foi feito por Brunel e Bergevin [0-50], e a observação da fluorescência em condições de incidência rasante foi utilizada por Brunel [0-51], para a determinação de perfis de concentração de íons na superfície do Si com íons de Fe implantados. Recentemente Fuoss, Norton e Brennann [0-52] utilizando a radiação síncrotron e incidência rasante, fizeram um estudo das camadas superficiais do Chumbo em função da temperatura, para determinar o ponto de fusão das mesmas.

A formulação quântica da teoria dinâmica foi apresentado inicialmente por Kohler [0-53] em 1933. Um desenvolvimento mais completo e detalhado foi feito por Molière [0-54] em 1939. Em 1966 retoma-se o problema com Ashkin e Kuriyama [0-55], Kuriyama [0-56] e Ohtsuki e Yanagawa [0-57]. Em 1988, Luh e Chang [0-58] utilizando o formalismo de Ohtsuki e Yanagawa estudam o espalhamento múltiplo de três e quatro feixes, assumindo que há apenas espalhamento elástico. Trabalhos com difração assimétrica de reflexão especular também foram feitos por Miyake, Kohra, e Takagi [0-59], Miyake, Hayakawa, e Miida [0-60], Stern, Perry, e Boudeaux [0-61], e recentemente por Andreeva, Borisova [0-62].

Na formulação quântica, o cristal e a radiação são considerados como um sistema único, e o processo de espalhamento pode envolver, por exemplo, transições fotoelétricas, interações com fonons, ampliando o espectro de estados energéticos possíveis dos elétrons no cristal.

IIA) EQUAÇÃO FUNDAMENTAL DA TEORIA DINÂMICA

IIA-1) AS EQUAÇÕES DE MAXWELL PARA OS RAIOS-X E
A EQUAÇÃO DIFERENCIAL DO CAMPO DE ONDA.

A formulação de Laue [00-1] da Teoria Dinâmica aqui apresentada, baseia-se no eletromagnetismo clássico.

A Teoria Dinâmica dos raios-X, trata da interação da radiação com a matéria, supondo que a propagação da radiação eletromagnética se faz no interior de cristais perfeitos. Considera-se ainda que o cristal é um meio de susceptibilidade elétrica χ , periódica e complexa. Na região de frequências dos raios-X (10^{18} Hz) o cristal se comporta como um dielétrico perfeito ($\sigma = 0$) e não magnetizável ($\mu = \mu_0 \cong 1$, em unidades gaussianas). Com estas características as equações de Maxwell assumem a forma [00-2,3,4]:

$$\text{rot } \vec{H}(\vec{r}, t) = 1/c \partial \vec{D}(\vec{r}, t) / \partial t, \quad \text{div } \vec{B}(\vec{r}, t) = 0, \quad [\text{II.1}]$$

$$\text{rot } \vec{E}(\vec{r}, t) = -1/c \partial \vec{B}(\vec{r}, t) / \partial t, \quad \text{div } \vec{D}(\vec{r}, t) = 0,$$

onde:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E} + 4\pi \vec{P} = [1 + \chi(\vec{r})] \vec{E}(\vec{r}, t), \quad [\text{II.2}]$$

$$\text{e: } \vec{B} = \mu_0 \vec{H}.$$

Aplicando o rotacional pode-se escrever:

$$\text{rot rot } \vec{E} = -1/c \partial(\text{rot } \vec{H}) / \partial t = \text{rot rot } [\vec{D} / \epsilon(\vec{r})]. \quad [\text{II.3}]$$

Expandindo $1/\epsilon(\vec{r})$ em série:

$$\frac{1}{1 + \chi(\vec{r})} \cong 1 - \chi(\vec{r}) \quad [\text{II.4}]$$

porque $\chi(r)$ é um número pequeno ($\approx 10^{-5}$, ver página 19). Portanto:

$$\text{rot rot } [\vec{D} - \chi(\vec{r}) \vec{D}] = -1/c^2 \partial^2 \vec{D} / \partial t^2. \quad [\text{II.5}]$$

Usando a expressão $\text{rot rot } \vec{A} = \text{grad div } \vec{A} - \nabla^2 \vec{A}$ e lembrando que $\text{div } \vec{D} = 0$, tem-se:

$$\text{rot rot } \vec{D} = -\nabla^2 \vec{D}, \quad [\text{II.6}]$$

e portanto a equação [II.5] pode ser escrita como:

$$\nabla^2 \vec{D}(\vec{r}, t) + \text{rot rot } [\chi(\vec{r}) \vec{D}(\vec{r}, t)] - 1/c^2 \partial^2 \vec{D} / \partial t^2 = 0. \quad [\text{II.7}]$$

Esta equação é conhecida como *equação fundamental do campo de onda na*

forma diferencial.

00A-2) EQUAÇÃO FUNDAMENTAL DA TEORIA DINÂMICA

Supondo que a propagação se dá por ondas planas [00-1] da forma:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \sum_H \vec{D}_H \exp j[\nu t - \vec{k}_H \cdot \vec{r}], \quad [\text{II.8}]$$

onde $j = 2\pi i$, ν a frequência da radiação incidente. \vec{k}_H obedece a relação de Bragg: $\vec{k}_H = \vec{k}_0 + \vec{H}$, que representa o espalhamento elástico pelo plano cristalográfico \vec{H} , produzido pelos raios-X incidentes no interior do cristal cujo vetor de onda é \vec{k}_0 .

A parte dependente da posição é um conjunto de ondas da forma:

$$\vec{D}(\vec{r}) = \sum_H \vec{D}_H \exp [-j\vec{k}_H \cdot \vec{r}], \quad [\text{II.9}]$$

Substituindo [II.8] na equação do campo [II.7] obtém-se:

$$[K^2 - k_H^2] \vec{D}_H + \sum_G \chi_{H-G} \vec{k}_H \times (\vec{k}_H \times \vec{D}_G) = 0, \quad [\text{II.10}]$$

onde $K = \nu/c$, é o módulo do vetor de onda incidente no vácuo.

Ainda lembrando que: $\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b})$ a equação [II.10] fica na forma:

$$[K^2 - k_H^2] \vec{D}_H - \sum_G \chi_{H-G} k_H^2 \cdot \vec{D}_{G[\vec{H}]} = 0, \quad [\text{II.11}]$$

com: $k_H^2 \cdot \vec{D}_{G[\vec{H}]} = k_H^2 \vec{D}_G - (\vec{D}_G \cdot \vec{k}_H) \vec{k}_H$.

O vetor $\vec{D}_{G[\vec{H}]}$ é a componente de \vec{D}_G perpendicular a \vec{k}_H .

A equação [II.11] é a equação fundamental da Teoria Dinâmica.

Tomando as equações de onda plana análogas a $\vec{D}(\vec{r}, t)$ para $\vec{H}(\vec{r}, t)$ e $\vec{E}(\vec{r}, t)$ e substituindo nas equações de Maxwell, chega-se a:

$$\vec{D}_H = \frac{-\vec{k}_H \times \vec{H}_H}{K} \quad \text{e} \quad \vec{H}_H = \frac{-\vec{k}_H \times \vec{E}_H}{K}. \quad [\text{II.12}]$$

Observa-se que \vec{k}_H , \vec{H}_H e \vec{D}_H formam um sistema triortogonal.

00A-3) ANÁLISE DA EQUAÇÃO FUNDAMENTAL E A DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

A equação [II.11] pode ser escrita convenientemente como:

$$\vec{D}_H = \frac{k_H^2}{K^2 - k_H^2} \sum_G \chi_{H-G} \vec{D}_{G[\vec{H}]} \quad [\text{II.13}]$$

Analisando a equação acima observa-se que para valores de k_H da ordem de K , a amplitude da onda é considerável, e portanto estas ondas são as que se propagam no interior do cristal.

Há N equações vetoriais iguais a [II.11] para um caso de N -feixes. Caso existam mais de dois feixes, diz-se que ocorre difração múltipla.

O termo: $\frac{k_H^2}{K^2 - k_H^2}$ é conhecido como *fator de ressonância*.

IIA-4) A EQUAÇÃO FUNDAMENTAL NA FORMA MATRICIAL

Decompondo o campo \vec{D}_H em duas componentes mutuamente perpendiculares [II-3]:

$$\vec{D}_H = D_{H\sigma} \hat{\sigma}_H + D_{H\pi} \hat{\pi}_H \quad [\text{II.14}]$$

Como \vec{D}_H é perpendicular a \vec{k}_H tem-se que:

$$\hat{\sigma}_H = \hat{\pi}_H \times \hat{k}_H \quad [\text{II.15}]$$

Portanto \vec{k}_H , $\hat{\sigma}_H$ e $\hat{\pi}_H$ formam também um sistema triortogonal.

Chamando de $2\varepsilon_H$ a:

$$2\varepsilon_H = \frac{\vec{k}_H \cdot \vec{k}_H}{K^2} - 1 = \frac{k_H^2 - K^2}{K^2} \quad [\text{II.16}]$$

a equação fundamental pode ser escrita como:

$$-2\varepsilon_H [D_{H\sigma} \hat{\sigma}_H + D_{H\pi} \hat{\pi}_H] + \sum_G \chi_{H-G} [D_{G\sigma} \hat{\sigma}_G + D_{G\pi} \hat{\pi}_G] = 0 \quad [\text{II.17}]$$

Para cada polarização associado ao plano cristalográfico \vec{H} a equação [II.17] pode ser escrita na forma:

$$-2\varepsilon_H D_{H\xi} + \sum_{\xi G} \chi_{H-G} [D_{G\sigma} \hat{\sigma}_G \cdot \hat{\xi}_H + D_{G\pi} \hat{\pi}_G \cdot \hat{\xi}_H] = 0 \quad [\text{II.18}]$$

onde $\hat{\xi} = \hat{\pi}$ ou $\hat{\sigma}$.

Na equação [II.18] o termo representado pelo produto escalar das polarizações $\hat{\xi}_G \cdot \hat{\xi}_H$ ($\zeta, \xi = \pi$ ou σ) não é necessariamente nulo, para $G \neq H$. Não há portanto planos comuns de polarização σ (ou π) envolvendo todas as reflexões simultaneamente.

Esta equação ainda pode ser representada na forma matricial:

$$[\chi][D] = 0, \quad [\text{II.19}]$$

ou por [II.20]:

$$\begin{bmatrix} \chi_0 - 2\epsilon_0 & 0 & \chi_{0-H}(\hat{\sigma}_H \cdot \hat{\sigma}_0) & \chi_{0-H}(\hat{\pi}_H \cdot \hat{\sigma}_0) & \dots \\ 0 & \chi_0 - 2\epsilon_0 & \chi_{0-H}(\hat{\sigma}_H \cdot \hat{\pi}_0) & \chi_{0-H}(\hat{\pi}_H \cdot \hat{\pi}_0) & \dots \\ \chi_{H-0}(\hat{\sigma}_0 \cdot \hat{\sigma}_H) & \chi_{H-0}(\hat{\pi}_0 \cdot \hat{\sigma}_H) & \chi_0 - 2\epsilon_H & 0 & \dots \\ \chi_{H-0}(\hat{\sigma}_0 \cdot \hat{\pi}_H) & \chi_{H-0}(\hat{\pi}_0 \cdot \hat{\pi}_H) & 0 & \chi_0 - 2\epsilon_H & \dots \\ \chi_{G_1-0}(\hat{\sigma}_0 \cdot \hat{\sigma}_{G_1}) & \chi_{G_1-0}(\hat{\pi}_0 \cdot \hat{\sigma}_{G_1}) & \chi_{G_1-H}(\hat{\sigma}_H \cdot \hat{\sigma}_{G_1}) & \chi_{G_1-H}(\hat{\pi}_H \cdot \hat{\sigma}_{G_1}) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \chi_{G_n-0}(\hat{\sigma}_0 \cdot \hat{\pi}_{G_n}) & \chi_{G_n-0}(\hat{\pi}_0 \cdot \hat{\pi}_{G_n}) & \chi_{G_n-H}(\hat{\sigma}_H \cdot \hat{\pi}_{G_n}) & \chi_{G_n-H}(\hat{\pi}_H \cdot \hat{\pi}_{G_n}) & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D_0^\sigma \\ D_0^\pi \\ D_H^\sigma \\ D_H^\pi \\ D_{G_1}^\sigma \\ \vdots \\ D_{G_n}^\pi \end{bmatrix} = 0$$

A dimensão da matriz de susceptibilidade é $2N$ por $2N$ onde N é o número de feixes envolvidos na difração, incluindo o incidente, e o fator 2 é devido as polarizações.

Será considerado somente o caso de difração múltipla coplanar, onde todos os vetores recíprocos envolvidos estão sobre um único plano, que possibilita uma definição comum para as componentes dos campos.

00A-5) SIGNIFICADO FÍSICO DOS AUTOVALORES

Para saber qual o significado físico dos autovalores [00-2], tomamos o caso da difração de um feixe de raios-X incidente polarizado, isto é, quando existe somente o feixe transmitido. Neste caso, a equação [II.20], se reduz a:

$$[-2\epsilon_0 + \chi_0]D_{0\xi} = 0, \quad \text{com } \xi = \sigma \text{ ou } \pi.$$

Para a solução não trivial do campo tem-se:

$$-2\epsilon_0 + \chi_0 = 0,$$

isto é:

$$k_0^2 - K^2 = \chi_0 K^2,$$

ou:

$$k_0^2 = K^2(1 + \chi_0),$$

então:

$$k_0 \cong K(1 + 1/2 \chi_0),$$

onde tanto k_0 como χ_0 possuem parte real e imaginária:

$$\text{Re}(k_0) = K [1 + 1/2 \text{Re}(\chi_0)] \quad \text{e} \quad \text{Im}(k_0) = 1/2 K \text{Im}(\chi_0).$$

Supondo os vetores de onda reais, o vetor \vec{k}_0 pode ser representado no espaço \vec{k} com a origem em um ponto T e seu término no ponto O (figura II.1a). A superfície onde T está localizado é a *superfície de dispersão*. Fora do cristal, $\chi_0 = 0$, e portanto a equação [II.20] se reduz a $2\varepsilon_0 = 0$, ou, $k_0^2 - K^2 = 0$. Esta equação representa uma circunferência de raio K. E é denominado de *ponto de entrada*. No interior do cristal: $k_0^2 = K^2(1+\chi_0)$. é uma *circunferência* de raio $K(1 + 1/2 \chi_0)$, menor que no vácuo, pois χ_0 é negativo (equação [II.29]).

No caso de dois feixes ter-se-ia duas esferas, uma para cada polarização, centradas em O e em H (figura II.1b). O ponto de intersecção das frentes de onda no vácuo é denominado *ponto Laue*, e no interior do cristal *ponto de Lorentz*. T é chamado de *ponto de enlace*, ou "tie point" como foi denominado por Ewald.

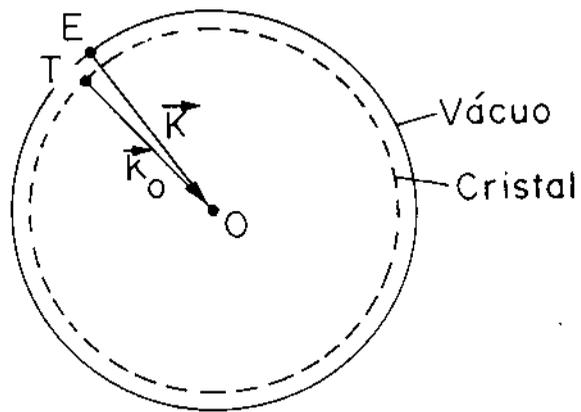
Deve-se levar em conta o fato que o feixe de raios-X incidente tem divergência finita, e que cada ponto, chamado de ponto de entrada, gera 2N pontos de enlace, onde N é o número de feixes envolvidos e 2 devido à polarização.

Já foi mencionado que na equação fundamental \vec{D}_H só é apreciável onde as esferas se interceptam, isto é, $k_H \approx K$. Como \vec{k}_H obedece a lei de Bragg, os pontos de enlace, que devem ser considerados, são aqueles próximos a intersecção das frentes de onda.

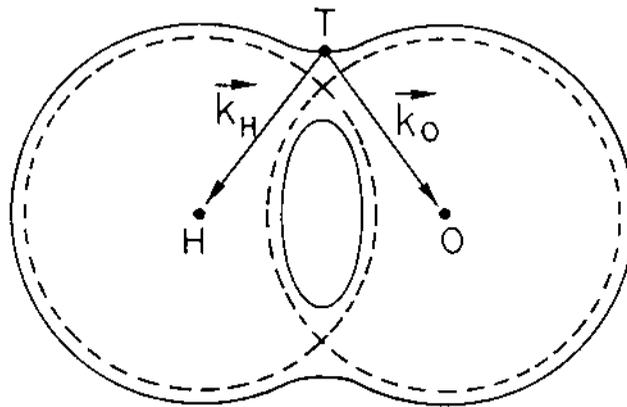
Para se saber o significado físico da parte imaginária, deve-se levar em conta o deslocamento elétrico dado pela equação [II.9]. O módulo ao quadrado de \vec{D} é dado por:

$$\vec{D} \vec{D}^* = \sum \vec{D}_H \vec{D}_H^* \exp [2\pi \text{Im} (\vec{k}_H) \cdot \vec{r}],$$

onde o termo exponencial representa a atenuação espacial da onda, e portanto a parte imaginária do autovalor representa o coeficiente de absorção. Note-se que cada ponto de entrada trará como resultado 2N coeficientes de absorção diferentes, e portanto, próximo ao ponto de Lorentz, o módulo ao quadrado do vetor \vec{D}_H terá seu comportamento modificado.



(a)



Superfícies
Assintóticas

(b)

Figura II.1 - Superfície de dispersão no caso de: (a) um feixe, (b) dois feixes.

00B) CÁLCULO DOS ELEMENTOS DA MATRIZ DE SUSCEPTIBILIDADE

Para a determinação dos autovalores da equação fundamental é necessário conhecer: a) a relação entre a susceptibilidade elétrica e o fator de estrutura, b) um sistema de coordenadas para definir os pontos de entrada na frente de onda, e os vetores de onda, e c) os versores de polarização.

00B-1) RELAÇÃO ENTRE A SUSCEPTIBILIDADE E O FATOR DE ESTRUTURA

As velocidades de propagação das ondas eletromagnéticas em um meio material são modificadas pelo índice de refração. Sabe-se que o índice de refração é a relação entre a velocidade da onda no vácuo e no meio sendo dado por:

$$n = c/v, \quad \text{onde} \quad v = (\epsilon\mu)^{-1/2} \quad \text{e} \quad c = (\epsilon_0\mu_0)^{-1/2}.$$

ϵ e μ são as permeabilidades elétrica e magnética do meio material, e ϵ_0 e μ_0 são as do vácuo [00-2,3,4].

Como para comprimentos de onda dos raios-X o meio cristalino se comporta como um dielétrico perfeito e não magnetizável, $\mu = \mu_0$, o índice de refração se reduz a:

$$n = (\epsilon/\epsilon_0)^{1/2} = \sqrt{\eta},$$

η é a constante dielétrica. Em unidades gaussianas: $\epsilon_0, \mu_0 = 1$, e $\eta = \epsilon$.

Em um meio dielétrico o vetor deslocamento elétrico é dado pela equação [II.2]. Deste modo, pode-se relacionar o índice de refração com a susceptibilidade elétrica do meio.

Ao se considerar o cristal como um meio periódico, a susceptibilidade pode ser escrita em série de Fourier:

$$\chi(\vec{r}) = \sum_H \chi_H \exp[-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}], \quad [\text{II.21}]$$

em que \vec{H} é um vetor da rede recíproca.

Para determinar os valores de χ_H é necessário efetuar o cálculo da susceptibilidade, considera-se inicialmente o movimento de um único elétron sujeito a uma perturbação de um campo elétrico externo, cujo deslocamento é dada pela equação:

$$d^2\vec{x}/dt^2 + \gamma_s d\vec{x}/dt + \omega_s^2 \vec{x} = e/m \vec{E}(t), \quad [\text{II.22}]$$

onde γ_s é o coeficiente de amortecimento e ω_s a frequência do elétron ligado, cuja solução é dado por:

$$\vec{x} = e/m \vec{E} \frac{1}{\omega_s^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_s} = e/m\omega^2 \vartheta_s \vec{E}, \quad [\text{II.23}]$$

onde ϑ_s é o fator de ressonância dado por: $\vartheta_s = \frac{\omega^2}{\omega_s^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_s}$.

A polarização em um meio é dada por: $\vec{P} = -eN_s \vec{x}$. Se N_s é a densidade de elétrons perturbados pelo campo E, a soma:

$$N_\omega = \sum_s \vartheta_s N_s(\vec{r})$$

representa a densidade eletrônica. A polarização do meio é dada por:

$$4\pi\vec{P} = -4\pi(e^2/m\omega^2)\vec{E} N_\omega(\vec{r}). \quad [\text{II.24}]$$

Portanto a susceptibilidade elétrica está relacionada com a densidade eletrônica por:

$$\chi(\vec{r}) = -4\pi(e^2/m\omega^2) N_\omega(\vec{r}). \quad [\text{II.25}]$$

Sabe-se ainda que a relação entre a densidade eletrônica e o fator de estrutura F_H por:

$$N_\omega(\vec{r}) = 1/V \sum_H F_H \exp[-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}], \quad [\text{II.26}]$$

onde V é o volume da cela unitária. Substituindo N_ω na equação anterior, a susceptibilidade fica dada por:

$$\chi(\vec{r}) = -4\pi(e^2/m\omega^2 V) \sum_H F_H \exp[-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}]. \quad [\text{II.27}]$$

Comparando com a expressão [II.21] com [II.27] obtém-se:

$$\chi_H = -4\pi(e^2/m\omega^2 V) F_H. \quad [\text{II.28}]$$

Como o raio clássico do elétron é dado por:

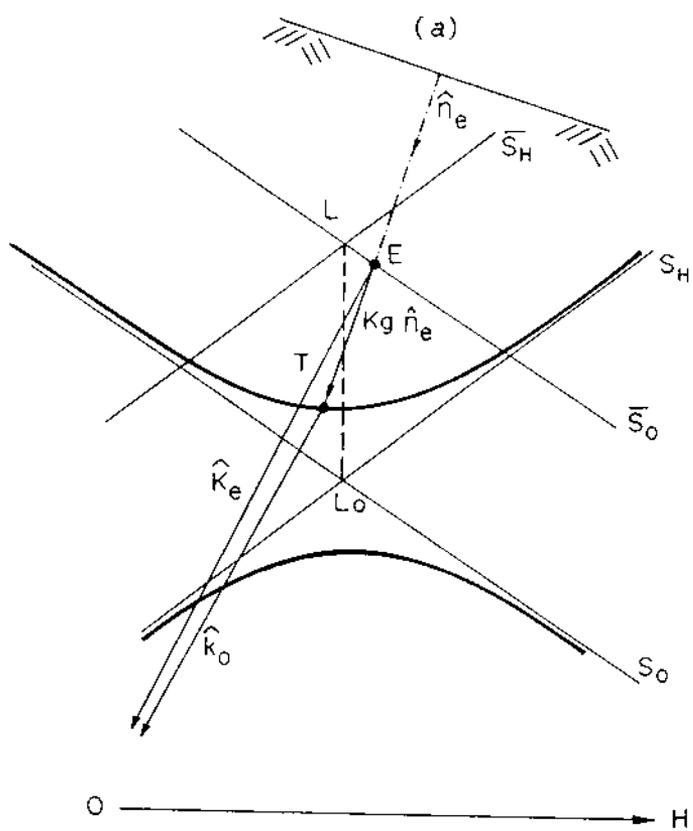
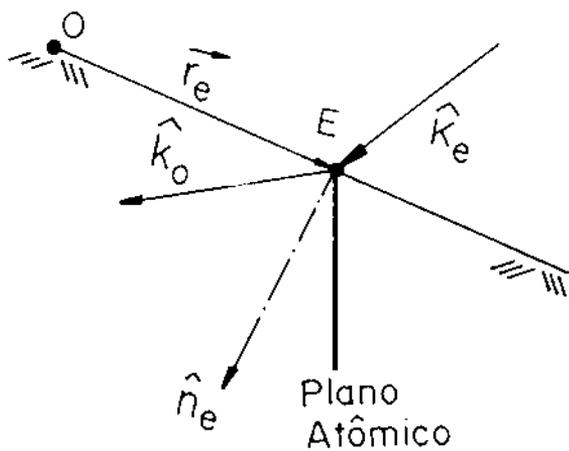
$$r_e = e^2/mc^2$$

e a frequência angular dos raios-X é $\omega = 2\pi c/\lambda$, a susceptibilidade fica dada por:

$$\chi_H = -\lambda^2 r_e / \pi V F_H = -\Gamma F_H. \quad [\text{II.29}]$$

Considerando que λ é da ordem de 10^{-8} cm, r_e vale $2,8 \cdot 10^{-13}$ cm, e V da ordem de 10^{-24} cm³, a susceptibilidade é da ordem de 10^{-5} .

Como a constante dielétrica do meio vale $\eta = 1 + \chi_0$, ela fica dada



(b)

Figuras II.2 - Condição de continuidade do vetor de onda na superfície de entrada, para o caso Laue: (a) no espaço real, (b) no espaço recíproco.

por: $\eta = 1 - \Gamma F_0$.

00B-2) SISTEMA DE COORDENADAS E OS ERROS DE RESSONANCIA

A concordância da fase do vetor deslocamento elétrico na superfície de entrada do cristal exige que:

$$\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_e = \vec{k}_e \cdot \vec{r}_e, \quad [II.30]$$

onde \vec{k}_e é o vetor de onda no vácuo, \vec{k}_0 o vetor de onda no meio material e localiza o ponto de entrada do feixe de raios-X na superfície da amostra, a partir da origem O. Isto requer a continuidade da componente tangencial do vetor de onda nessa superfície que é dada por:

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_e - K g \hat{n}_e. \quad [II.31]$$

onde \hat{n}_e é a normal à superfície, $K = |\vec{k}_e|$ e g é chamado de fator de acomodação.

Na figura II.2a está representada, no espaço real, a continuidade do vetor de onda na superfície de entrada do cristal, e na figura II.2b o seu correspondente no espaço recíproco. Esta figura é o detalhamento da região próxima ao ponto T da figura II.1b. S_O e S_H são as porções das esferas centradas em O e H. Elas representam as frentes de onda de \vec{k}_O e \vec{k}_H . E é chamado ponto de entrada e é determinado pela divergência do feixe incidente.

A figura II.3 corresponde a geometria utilizada por Chang [00-5] e Campos [00-6] para o cálculo dos vetores de onda, cuja origem está localizada sobre o ponto de Laue L, que dista $1/\lambda$ dos extremos dos vetores da rede recíproca O, H, G, etc.

O ponto O é a origem da rede recíproca. Os eixos cartesianos \hat{e}_x , \hat{e}_y e \hat{e}_z têm origem no ponto Laue L. O eixo \hat{e}_x tem a direção \vec{CL} , onde C é o centro do círculo que contém todos os vetores recíprocos envolvidos na difração, no caso particular da difração múltipla coplanar. \hat{e}_z tem a direção paralela a \vec{CO} e \hat{e}_y é determinado pelo produto vetorial entre \hat{e}_z e \hat{e}_x , portanto perpendicular ao plano de incidência primário, xOz .

O vetor de onda associado a onda incidente no cristal, é dado por:

$$\vec{k}_e = (-LC - x) \hat{e}_x - y \hat{e}_y + (CO - z) \hat{e}_z. \quad [II.32]$$

O ponto de entrada E com coordenadas (x,y,z) , está localizado pela divergência $\Delta\theta$ e o ângulo azimutal ψ que AL forma com a direção \hat{e}_y . Suas

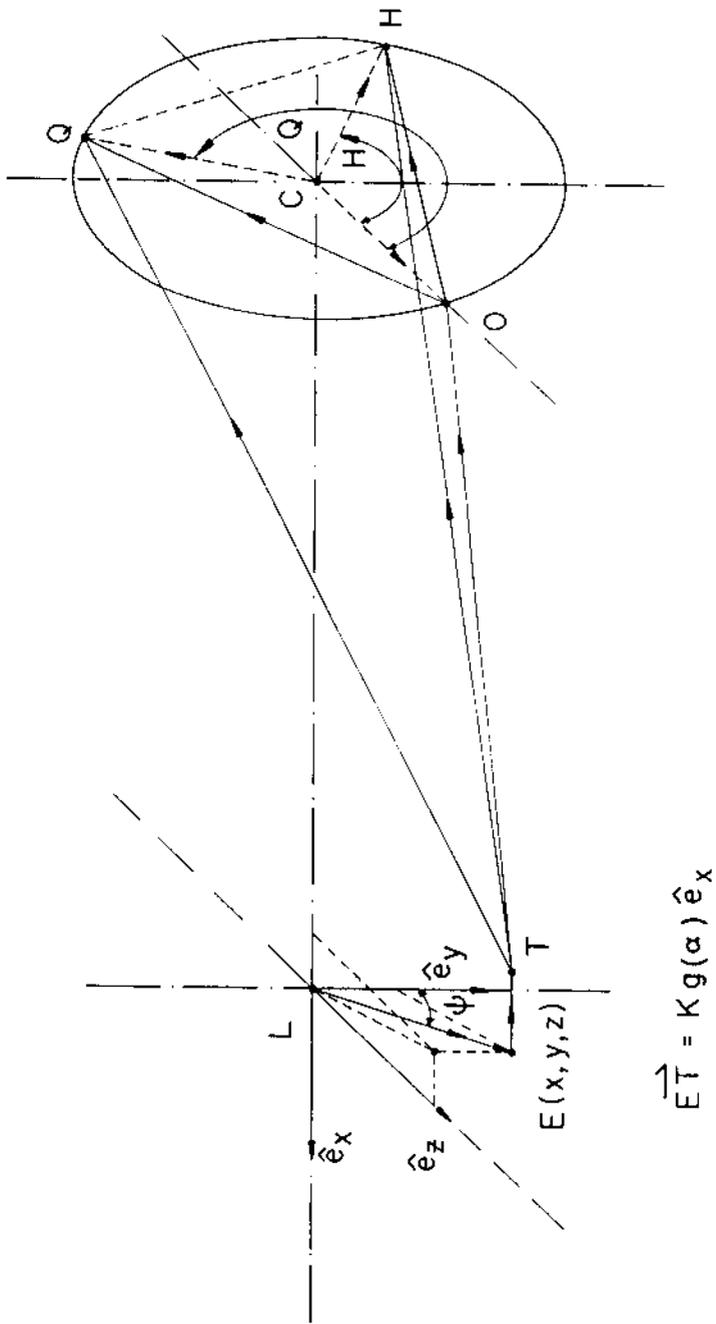


Figura II.3 - Geometria utilizada para os cálculos dos autovalores.

coordenadas são dadas por [00-6]:

$$\begin{aligned}x &= K \Delta\theta \sin\psi \sin\theta_B \\y &= K \Delta\theta \cos\psi \\z &= K \Delta\theta \sin\psi \cos\theta_B.\end{aligned}\quad [\text{II.33}]$$

O vetor posição do ponto de entrada é dado por:

$$\vec{LE} = x\hat{e}_x + y\hat{e}_y + z\hat{e}_z. \quad [\text{II.34}]$$

Quando a normal à superfície de entrada é perpendicular ao plano recíproco OHQ, o vetor normal à superfície $-Kg\hat{n}_e$ que parte do ponto E e chega ao ponto de enlace T, fornece a posição do ponto de enlace:

$$\vec{LT} = \vec{LE} + \vec{ET} = (x + Kg)\hat{e}_x + y\hat{e}_y + z\hat{e}_z, \quad [\text{II.35}]$$

com $\vec{ET} = -Kg\hat{n}_e$, onde g é o fator de acomodação. Os vetores de onda no interior do cristal que partem do ponto de enlace são:

$$\vec{k}_O = \vec{TO} = (-LC - x + Kg)\hat{e}_x - y\hat{e}_y + (CO - z)\hat{e}_z, \quad [\text{II.36}]$$

$$\begin{aligned}\vec{k}_H = \vec{TH} = \vec{TO} + \vec{OH} &= (-LC - x + Kg)\hat{e}_x + (CO \sin \angle H - y)\hat{e}_y + \\ &+ (CO \cos \angle H - z)\hat{e}_z,\end{aligned}\quad [\text{II.37}]$$

$$\begin{aligned}\vec{k}_Q = \vec{TQ} = \vec{TO} + \vec{OQ} &= (-LC - x + Kg)\hat{e}_x + (CO \sin \angle Q - y)\hat{e}_y + \\ &+ (CO \cos \angle Q - z)\hat{e}_z,\end{aligned}\quad [\text{II.38}]$$

onde $\angle Q$ é o ângulo entre CO e CQ.

Dos triângulos OHQ e OCH obtém-se a relação:

$$\angle H = 2 \angle OQH, \quad [\text{II.39a}]$$

e entre os ângulos $\angle H$ e $\angle Q$:

$$\angle Q = \angle H + 2 \angle HOQ. \quad [\text{II.39b}]$$

Este procedimento permite encontrar o ângulo que localiza qualquer outro nó recíproco com relação a \hat{e}_z , que é dado pela equação anterior, bastando para isso modificar a reflexão.

Os valores para $2\epsilon_H$ são obtidos após manipulação matemática, desprezando os termos que contêm g^2 e levando em conta o fato de que $x \ll LC$ [00-2]:

$$2\epsilon_0 \simeq -2 \frac{LC}{K} g, \quad [\text{II.40}]$$

$$2\varepsilon_H \approx 2\varepsilon_0 - 2 \frac{CO}{K} \left\{ (\cos \angle H - 1) \frac{z}{K} + \sin \angle H \cdot \frac{y}{K} \right\}, \quad [\text{II.41}]$$

$$2\varepsilon_G \approx 2\varepsilon_0 - 2 \frac{CO}{K} \left\{ (\cos \angle Q - 1) \frac{z}{K} + \sin \angle Q \cdot \frac{y}{K} \right\}, \quad [\text{II.42}]$$

00B-2a) AMOSTRA COM SUPERFÍCIE INCLINADA

Utilizando um sistema de coordenadas vinculado à superfície do cristal, quando a amostra tem um gradiente de espessura no plano de incidência xz, a normal à superfície de entrada dos raios-X no cristal forma um ângulo ρ com a direção \hat{e}_x .

Neste caso o vetor de acomodação \vec{E}^{\dagger} está na direção dessa normal sendo conveniente utilizar um novo sistema de coordenadas $(\hat{e}_{x''}, \hat{e}_{y''}, \hat{e}_{z''})$. Este é obtido do sistema anterior $(\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z)$, através de uma rotação ρ em torno de \hat{e}_y , no sentido de \hat{e}_z para \hat{e}_x . A antiga base é dada em função da nova por:

$$\begin{bmatrix} \hat{e}_x \\ \hat{e}_y \\ \hat{e}_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\rho & 0 & \sin\rho \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\rho & 0 & \cos\rho \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \hat{e}_{x''} \\ \hat{e}_{y''} \\ \hat{e}_{z''} \end{bmatrix},$$

e as coordenadas antigas representadas na nova base são dadas por:

$$(x, y, z) = (x''\cos\rho + z''\sin\rho, y'', -x''\sin\rho + z''\cos\rho).$$

Substituindo estes valores em \vec{k}_e , \vec{k}_0 e \vec{k}_H nas equações [II.32], [II.36] e [II.37], obtém-se para as equações [II.40] e [II.41] na nova base dadas por:

$$2\varepsilon_0 = 2 \left(-\frac{CO}{K} \sin\rho - \frac{LC}{K} \cos\rho \right) g, \quad [\text{II.40a}]$$

$$2\varepsilon_H = 2 \left(-\frac{CO}{K} \sin\rho \cdot \cos \angle H - \frac{LC}{K} \cos\rho \right) g + \\ - 2 \frac{CO}{K} \left\{ (\cos \angle H - 1) \left(-\frac{x''}{K} \sin\rho + \frac{z''}{K} \cos\rho \right) + \sin \angle H \cdot \frac{y''}{K} \right\}, \quad [\text{II.41a}]$$

00B-3) VERSORES DE POLARIZAÇÃO

Para o caso da difração coplanar, os vetores de polarização $\hat{\sigma}$ e $\hat{\pi}$ ficam dados por [00-6,7]:

$$\hat{\pi}_H = (k_{HZ} \hat{e}_y - k_{HY} \hat{e}_z) / |\hat{\pi}_H|, \quad [II.43a]$$

e:

$$\hat{\sigma}_H = [(k_{HY}^2 + k_{HZ}^2) \hat{e}_x - k_{HX} k_{HY} \hat{e}_y - k_{HX} k_{HZ} \hat{e}_z] / |\hat{\sigma}_H|. \quad [II.43b]$$

Para manter a definição usual no caso de dois feixes, as componentes do deslocamento elétrico σ e π devem ser definidas por:

$$\hat{\sigma}_O = \hat{e}_y, \quad \hat{\sigma}_H = \hat{e}_y. \quad [II.44a]$$

$$\hat{\pi}_O = (\vec{k}_O \times \hat{\sigma}_O) / |\vec{k}_O|,$$

e:

$$\hat{\pi}_H = (\vec{k}_H \times \hat{\sigma}_H) / |\vec{k}_H|, \quad [II.44b]$$

$$\text{com:} \quad \hat{\pi}_O \cdot \hat{\pi}_H = \cos 2\theta_B, \quad [II.45]$$

onde π é a componente contida no plano de incidência.

III) CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA OS CAMPOS NA SUPERFÍCIE DE ENTRADA DA AMOSTRA NO CASO DE TRANSMISSÃO (CASO LAUE)

As equações de Maxwell requerem a condição de continuidade da componente normal do deslocamento elétrico e tangencial do campo elétrico, quando o campo atravessa a superfície de entrada do cristal. Como no caso dos raios-X a susceptibilidade é da ordem de 10^{-5} , não existe diferença considerável entre os mesmos [00-2]. Deste modo pode-se escrever a condição de continuidade na forma:

$$\vec{E} \text{ (vácuo)} = \vec{D} \text{ (cristal)}. \quad [II.46]$$

Como no caso de transmissão não existem ondas emergentes do cristal nesta superfície, a condição de contorno para o feixe transmitido O pode ser escrita na forma:

$$\vec{E}_e \exp -j[\vec{k}_e \cdot \vec{r}_e] = \sum_{\alpha} \vec{D}_O(\alpha) \exp -j[\vec{k}_O(\alpha) \cdot \vec{r}_e],$$

e para o feixe refletido H tem-se:

$$0 = \sum_{\alpha} \vec{D}_H(\alpha) \exp -j[\vec{k}_H(\alpha) \cdot \vec{r}_e], \quad [II.47a]$$

onde \vec{r}_e é a posição de entrada na superfície da amostra, α é um dos modos de propagação no seu interior. \vec{k}_e é o vetor de onda incidente no vácuo, $\vec{k}_H(\alpha)$ é o vetor de onda difratado e $\vec{k}_O(\alpha)$ é o vetor de onda incidente no

interior do cristal. $\vec{k}_O(\alpha)$ e $\vec{k}_H(\alpha)$ obedecem a lei de Bragg:

$$\vec{k}_H(\alpha) = \vec{k}_O(\alpha) + \vec{H}. \quad [\text{II.47b}]$$

Pela condição de continuidade do vetor de onda tem-se:

$$\vec{k}_O(\alpha) = \vec{k}_e - K_g(\alpha) \hat{n}_e. \quad [\text{II.47c}]$$

As equações que relacionam as componentes do deslocamento elétrico, podem ser escritas na forma:

$$\sum_{\alpha} \vec{D}_H(\alpha) = \vec{E}_e \cdot \delta_{HO}, \quad \text{onde } \delta_{HO} = \begin{cases} 0 & \text{se } H \neq 0 \\ 1 & \text{se } H = 0. \end{cases} \quad [\text{II.48}]$$

Fazendo a decomposição de \vec{E}_e em duas direções de polarização mutuamente perpendiculares, a condição de contorno para o deslocamento elétrico fica na forma:

$$\sum_{\alpha} D_{H\xi}(\alpha) = \left[\vec{E}_e \cdot \hat{\xi}_O \right] \delta_{HO}, \quad [\text{II.49}]$$

em que ξ pode assumir uma das polarizações σ ou π . Considerando $\{D_{H\xi}(\alpha)\}$ o conjunto de autovetores que são as soluções da matriz de susceptibilidade, a equação anterior pode ser escrita na forma [00-5, 7]:

$$\sum_{\alpha} a(\alpha) D_{H\xi}(\alpha) = E_e^{\xi} \delta_{HO}. \quad [\text{II.50}]$$

Levando em conta o fato de que cada modo pode ser excitado independentemente pelas componentes σ ou π do campo incidente, então:

$$\sum_{\alpha} \chi^{\eta}(\alpha) D_{H\xi}(\alpha) = E_e^{\eta} \delta_{H\xi, O\eta}, \quad [\text{II.51}]$$

onde $\chi^{\eta}(\alpha)$ é a excitação do modo α associado a polarização η do feixe incidente [00-9].

Se o feixe de entrada for não-polarizado, faz-se:

$$E_e^{\sigma} = E_e^{\pi} = 1. \quad [\text{II.52}]$$

Como o conjunto $\{D_{H\xi}(\alpha)\}$ pode ser conhecido através da solução do problema dos autovetores da matriz de susceptibilidade, equaciona-se a condição de contorno através de [II.51]. Deste modo, uma dada componente do deslocamento elétrico pode ser obtida de:

$$d_{H\xi}(\alpha) = \left[\chi^{\pi}(\alpha) + \chi^{\sigma}(\alpha) \right] D_{H\xi}, \quad [\text{II.53}]$$

onde $\xi = \sigma$ ou π .

III) CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA A SUPERFÍCIE DE SAÍDA, QUANDO OS FEIXES QUE SE PROPAGAM NO INTERIOR DA AMOSTRA SÃO TRANSMITIDOS, CASO LAUE-LAUE.

Da mesma forma que na superfície de entrada a condição de continuidade dos campos na superfície de saída, pode ser aproximada por:

$$\vec{d}_H^{(\alpha)}(\text{ext}) = \vec{d}_H(\text{int}),$$

Numa posição \vec{r} no interior do cristal o deslocamento elétrico devido a reflexão H e para o modo α , é dado por [II-2]:

$$\vec{d}_{H\xi}^{(\alpha)}(\vec{r}) = \vec{d}_{H\xi}(\alpha) \exp -j[\vec{k}_e \cdot \vec{r}_e + \vec{k}_H^{(\alpha)} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_e)]. \quad [\text{II.54}]$$

Considerando que todos os feixes são transmitidos através da superfície de saída, os campos de onda no vácuo são dados por:

$$\begin{aligned} \vec{E}_0^{(\alpha)}(\vec{r}) &= \vec{d}_0(\alpha) \exp -j[\vec{k}_0^{(\alpha)} \cdot \vec{r}_s + \vec{k}_0(\alpha) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_s)], \\ \vec{E}_H^\alpha(\vec{r}) &= \vec{d}_H(\alpha) \exp -j[\vec{k}_H^{(\alpha)} \cdot \vec{r}_s + \vec{k}_H(\alpha) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_s)]. \end{aligned} \quad [\text{II.55}]$$

Utilizando a condição de continuidade dos campos na superfície de saída e as equações [II.54] e [II.55], obtém-se para o campo elétrico transmitido no vácuo na forma:

$$\vec{E}_{H\xi}^\alpha(\vec{r}) = \vec{d}_{H\xi}(\alpha) \exp -j[\vec{k}_e \cdot \vec{r}_e + \vec{k}_H(\alpha) \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e) + \vec{k}_H(\alpha) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_s)], \quad [\text{II.56}]$$

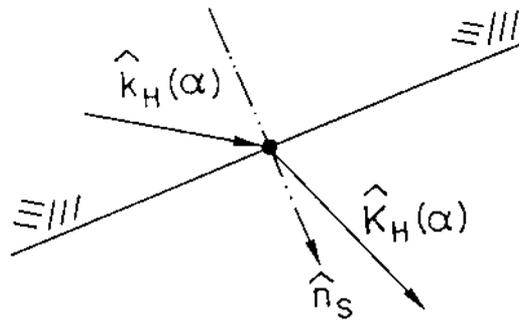
A continuidade dos vetores de onda na superfície de saída exige que:

$$\vec{k}_H(\alpha) = \vec{k}_H(\alpha) + K_{\mathcal{E}H}(\alpha) \hat{n}_s. \quad [\text{II.57}]$$

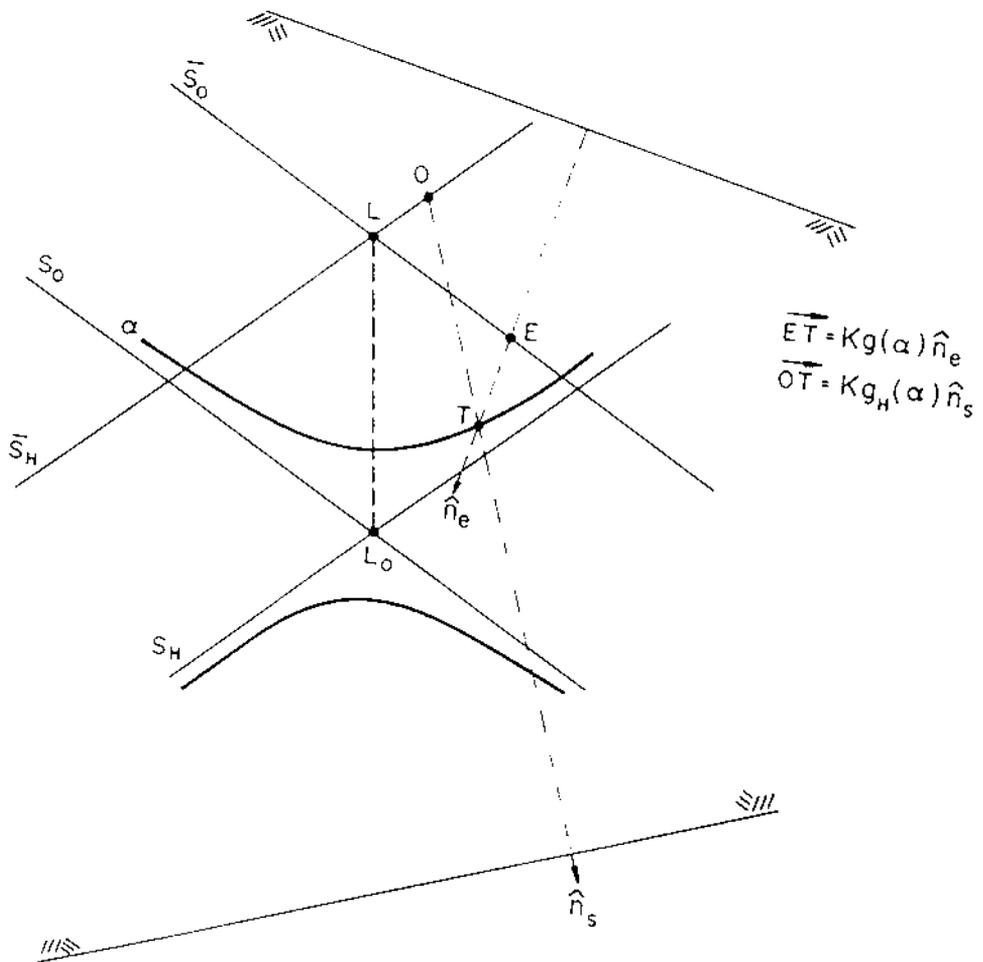
Usando a continuidade do vetor de onda dada na equação [II.47c], a equação [II.57] fica:

$$\vec{k}_H(\alpha) = \vec{k}_e + \vec{H} - K_{\mathcal{E}}(\alpha) \hat{n}_e + K_{\mathcal{E}H}(\alpha) \hat{n}_s, \quad [\text{II.58}]$$

onde a normal à superfície de saída \hat{n}_s está dirigida para fora do cristal e $K_{\mathcal{E}H}(\alpha)$ é o fator de acomodação para a superfície de saída, como está indicado na figura II.4. Como fora do cristal não há absorção, então o último fator só tem componente real.



(a)



(b)

Figuras II.4 - Condição de continuidade para os vetores de onda \vec{k}_H na superfície de saída, para o caso Laue: (a) no espaço real, (b) no espaço recíproco.

00E-1) VETOR DE POYNTING NO INTERIOR DO CRISTAL

Através do vetor de Poynting pode-se determinar a direção de propagação da energia, os coeficientes de transmissão nas superfícies de entrada e de saída do cristal, bem como a intensidade transmitida na superfície de saída.

Tomando os campos magnético e elétrico no interior do cristal na forma de ondas planas como [00-2]:

$$\begin{aligned} \vec{E}^{(\alpha)}(\vec{r}, t) &= e^{j\omega t} \sum_P \vec{e}_P(\alpha) \exp -j[\vec{k}_e \cdot \vec{r}_e + \vec{k}_P^{(\alpha)} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_e)], \\ \vec{H}^{(\alpha)}(\vec{r}, t) &= e^{j\omega t} \sum_Q \vec{h}_Q(\alpha) \exp -j[\vec{k}_e \cdot \vec{r}_e + \vec{k}_Q^{(\alpha)} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_e)]. \end{aligned} \quad [II.59]$$

O vetor de Poynting é dado por:

$$\vec{S}^{(\alpha)}(\vec{r}) = c/8\pi \exp [4\pi \vec{k}_0''(\alpha) \cdot \vec{r}] \times \text{Re} \left\{ \sum_{P,Q} \vec{e}_P(\alpha) \times \vec{h}_Q^*(\alpha) \exp -j(\vec{P}-\vec{Q}) \cdot (\vec{r}-\vec{r}_e) \right\}. \quad [II.60]$$

Fazendo a separação da somatória na expressão do vetor de Poynting em dois termos, um incluindo somente P e Q iguais, e outro para todos os P≠Q, vem:

$$\begin{aligned} \vec{S}^{(\alpha)}(\vec{r}) &= c/8\pi \exp [4\pi \vec{k}_0''(\alpha) \cdot (\vec{r}-\vec{r}_e)] \times \left\{ \text{Re} \left[\sum_P \vec{e}_P(\alpha) \times \vec{h}_P^*(\alpha) \right] \right. \\ &\quad \left. + \text{Re} \left[\sum_{Q \neq P} \vec{e}_P(\alpha) \times \vec{h}_Q^*(\alpha) \exp -j(\vec{P}-\vec{Q}) \cdot (\vec{r}-\vec{r}_e) \right] \right\}, \end{aligned} \quad [II.61]$$

onde: $\vec{k}_0''(\alpha)$ é a parte imaginária do vetor de onda incidente no interior do cristal. O segundo termo oscila com a periodicidade da rede. Considerando que é feita a média do vetor de Poynting na cela unitária, o termo oscilatório se anula [00-2, 8]. Deste modo o vetor de Poynting associado ao ramo α da superfície de dispersão se reduz a:

$$\vec{S}^{(\alpha)}(\vec{r}) = c/8\pi \exp [4\pi \vec{k}_0''(\alpha) \cdot (\vec{r}-\vec{r}_e)] \sum_P \hat{k}_P [\vec{d}_P(\alpha) \cdot \vec{d}_P^*(\alpha)], \quad [II.62]$$

onde foram feitas as seguintes aproximações:

$$\vec{k}_P^* \cong \vec{k}_P \quad \text{e} \quad \vec{k}_P^* \cdot \vec{d}_P = 0.$$

00E-2) VETOR DE POYNTING NA SUPERFÍCIE DE SAÍDA DO CRISTAL

Tomando a equação [II.56] para o campo elétrico, o vetor de Poynting que chega na superfície de saída do cristal, após fazer a média na cela unitária, fica similar a equação [II.62]:

$$\vec{S}^{(\alpha)}(\vec{r}_s) = c/8\pi \exp [4\pi \vec{k}_0''(\alpha) \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)] \sum_H \hat{k}_H \left[\vec{d}_H(\alpha) \cdot \vec{d}_H^*(\alpha) \right]. \quad [II.63a]$$

Na direção de observação, que está relacionada a uma reflexão H qualquer, o vetor de Poynting é dado por:

$$\vec{S}_H^{(\alpha)}(\vec{r}_s) = c/8\pi \exp [4\pi \vec{k}_0''(\alpha) \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)] \hat{k}_H \left[\vec{d}_H(\alpha) \cdot \vec{d}_H^*(\alpha) \right]. \quad [II.63b]$$

00F) INTENSIDADE TRANSMITIDA NA DIREÇÃO DE OBSERVAÇÃO

Se o campo eletromagnético que incide sobre o cristal é uma onda plana da forma:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_e e^{j\omega t} \exp -j(\vec{k}_e \cdot \vec{r}_e), \quad [II.64]$$

o vetor de Poynting é dado por:

$$\vec{S}_e = \hat{k}_e \cdot |\vec{D}_e|^2. \quad [II.65]$$

O coeficiente de transmissão na superfície de entrada do cristal é dado por [00-2]:

$$T_e^{(\alpha)}(\vec{r}_e) = \frac{\vec{S}^{(\alpha)}(\vec{r}_e) \cdot \hat{n}_e}{\vec{S}_e \cdot \hat{n}_e}, \quad [00.66]$$

onde $\vec{S}^{(\alpha)}(\vec{r}_e)$ e \vec{S}_e são dados pelas equações [II.62] e [II.65] respectivamente, em $\vec{r} = \vec{r}_e$.

O coeficiente de transmissão para uma reflexão H qualquer na superfície de saída é dado por:

$$T_H^{(\alpha)}(\vec{r}_s) = \frac{\vec{S}_H^{(\alpha)}(\vec{r}_s) \cdot \hat{n}_s}{\vec{S}^{(\alpha)}(\vec{r}_s) \cdot \hat{n}_s} \quad [00.67]$$

onde $\vec{S}_H^{(\alpha)}$ e $\vec{S}^{(\alpha)}$ são dados pelas equações [II.63b] e [II.62] respectivamente, em $\vec{r} = \vec{r}_s$.

Assim, a intensidade transmitida na superfície de saída do cristal para o modo de propagação α na direção da reflexão H é dada por [00-2]:

$$I_H^{(\alpha)}(\vec{r}_s) = T_e^\alpha(\vec{r}_e) \cdot T_H^\alpha(\vec{r}_s) \cdot \exp(-\mu l), \quad [\text{II.68a}]$$

ou mais explicitamente:

$$I_H^{(\alpha)}(\vec{r}_s) = \frac{\hat{k}_H \cdot \hat{n}_s}{\hat{k}_e \cdot \hat{n}_e} \frac{\hat{S} \cdot \hat{n}_e}{\hat{S} \cdot \hat{n}_s} |\vec{d}_H^{(\alpha)}|^2 \exp [4\pi \vec{k}_0''(\alpha) \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)]. \quad [\text{II.68b}]$$

Como \hat{k}_H , \hat{k}_e e \hat{S} estão contidos no plano de incidência, a intensidade dada pela equação [II.68b] fica:

$$I_H^{(\alpha)}(\vec{r}_s) = \frac{\cos[\beta - \theta_B]}{\cos[\rho - \theta_B]} \frac{\cos[\rho - \theta(\alpha)]}{\cos[\beta + \theta(\alpha)]} |\vec{d}_H^{(\alpha)}|^2 \exp [4\pi \vec{k}_0''(\alpha) \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)]. \quad [\text{II.68c}]$$

onde: ρ é o ângulo entre o plano atômico e a normal à superfície de entrada, β é o ângulo entre o plano atômico e a normal à superfície de saída e θ_B é o ângulo de Bragg para reflexão H. $\theta(\alpha)$ é o ângulo entre o vetor de Poynting e o plano atômico para o modo de propagação α . A equação [II.68c] é geral, sendo válida mesmo no caso em que a normal à superfície de entrada, e a normal à superfície de saída não estão contidas no plano de incidência. Este cálculo pode ser encontrado no Apêndice A1.

No caso de difração paralela à superfície de entrada tem-se:

$$\rho = 90 - \theta_B, \quad \beta = \theta_B.$$

Então $I_H^{(\alpha)}(\vec{r}_s)$ fica dado por:

$$I_H^{(\alpha)} = \frac{1}{\sin 2\theta_B} \tan [\theta_B + \theta(\alpha)] |\vec{d}_H^{(\alpha)}|^2 \exp [4\pi \vec{k}_0''(\alpha) \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)]. \quad [\text{II.68d}]$$

O termo de absorção na equação de intensidade depende da direção normal à superfície de entrada e da distância percorrida no interior do cristal. Como a parte imaginária de $\vec{k}_0(\alpha)$ na equação de continuidade do vetor de onda, [II.47c], é:

$$\vec{k}_0''(\alpha) = -K_g''(\alpha) \hat{n}_e, \quad [\text{II.69}]$$

a absorção da energia em [II.68b] fica dada por:

$$4\pi \vec{k}_0''(\alpha) \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e) = -4\pi K_g''(\alpha) \hat{n}_e \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e). \quad [\text{II.70}]$$

III) RELAÇÃO ENTRE OS AUTOVALORES NO CASO LAUE SIMÉTRICO
E LAUE ASSIMÉTRICO

Para o caso Laue simétrico (superfície de entrada e superfície de saída do cristal perpendiculares ao plano atômico, como ilustra a figura II.5a), a condição de continuidade do vetor de onda na superfície de entrada é dada por:

$$\vec{k}_O(\alpha) = \vec{k}_e - K_g(\alpha) \hat{n}_e. \quad [II.70]$$

Em relação ao mesmo "tie point" no caso assimétrico, pode-se escrever:

$$\vec{k}_O(\alpha) = \vec{k}_{eA} - K_{gA}(\alpha) \hat{n}_{eA}, \quad [II.71]$$

onde: o subíndice A, indica o caso assimétrico. Como se trata do mesmo "tie point", $\vec{k}_O(\alpha)$ é o mesmo nas duas equações [II.70] e [II.71]. Igualando [II.70] e [II.71], obtém-se:

$$(\vec{k}_e - K_g(\alpha) \hat{n}_e)^2 = (\vec{k}_{eA} - K_{gA}(\alpha) \hat{n}_{eA})^2, \quad [II.72]$$

desprezando os termos quadráticos em g , e como $K_{eA}^2 = K_e^2$, tem-se:

$$K_g(\alpha) \vec{k}_e \cdot \hat{n}_e = K_{gA}(\alpha) \vec{k}_{eA} \cdot \hat{n}_{eA}, \quad [II.73]$$

ou:

$$g_A = g \frac{\vec{k}_e \cdot \hat{n}_e}{\vec{k}_{eA} \cdot \hat{n}_{eA}}. \quad [II.74]$$

Como o ângulo que os vetores de onda incidente \vec{k}_e e \vec{k}_{eA} formam com o plano atômico é aproximadamente θ_B , diferindo deste apenas alguns segundos de arco, a relação entre o autovalor no caso assimétrico e o autovalor no caso simétrico, é dado por:

$$g_A = g \frac{\cos \theta_B}{\cos (\rho - \theta_B)} \quad [II.75]$$

Esta relação vale tanto para a parte real do autovalor quanto para a parte imaginária (coeficiente de absorção).

Sabe-se que o vetor de Poynting dentro do cristal assume a direção perpendicular à superfície de dispersão [00-9], qualquer que seja o número de feixes transmitidos. Portanto, cada modo α define uma direção própria de propagação da energia, levando a um ponto específico da superfície de saída.

Para o cálculo do perfil de intensidade, no caso de dois feixes, o produto escalar $\hat{n}_e \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)$ foi obtido no caso geral em que a normal à superfície de entrada e a normal à superfície de saída não estão contidas no plano de incidência. Este cálculo está apresentado no Apêndice A1, resultando em:

$$\hat{n}_e \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e) = t_h \cdot \cos \chi \cdot \cos \beta \cdot \frac{\cos[\rho - \theta(\alpha)]}{\cos[\beta + \theta(\alpha)]} \quad \text{[II.76]}$$

onde: t_h é a espessura da amostra no plano de incidência, χ é o ângulo que a normal à superfície de entrada (\hat{n}_e) forma com o plano de incidência, ρ é o ângulo entre a normal à superfície de entrada no plano de incidência, e o plano de atômico, e β é o ângulo entre a normal à superfície de saída no plano de incidência, e o plano de atômico. A espessura t_h , e os ângulos χ , ρ e β podem ser visualizados nas figuras A1-1 e A1-2.

O caso Laue simétrico de dois feixes, está apresentado na figura II.5a. Os ângulos χ , ρ e β neste caso são nulos e portanto o produto escalar $\hat{n}_e \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)$ tem como resultado o valor constante t_h , que é a própria espessura do cristal.

No caso Laue assimétrico o produto escalar na equação [II.76], é a espessura da amostra no plano de incidência, sendo a distância responsável pela absorção da energia. A difração paralela à superfície de entrada está apresentada na figura II.5b. Neste caso o produto na equação [II.76] pode chegar a ser nulo, quando se considera os pontos de saída próximos a superfície de entrada. Isto significa que não haverá absorção para o feixe que se propaga próximo a superfície de entrada, pois a frente de absorção é sempre paralela à superfície de entrada [00-10].

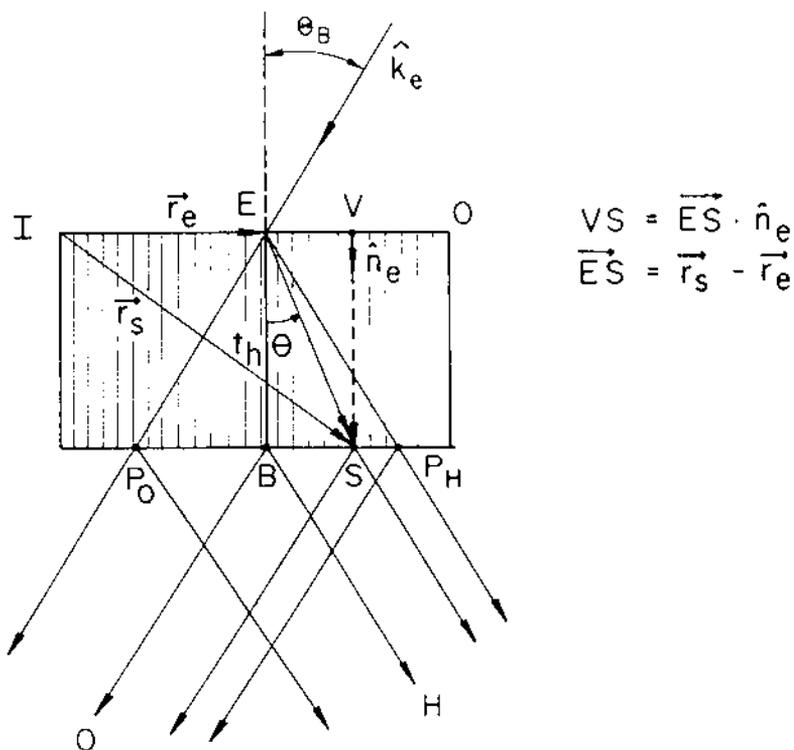


Figura II.5a - Esquema do espalhamento dos raios-X para difração simples envolvendo dois feixes transmitidos, no caso simétrico.

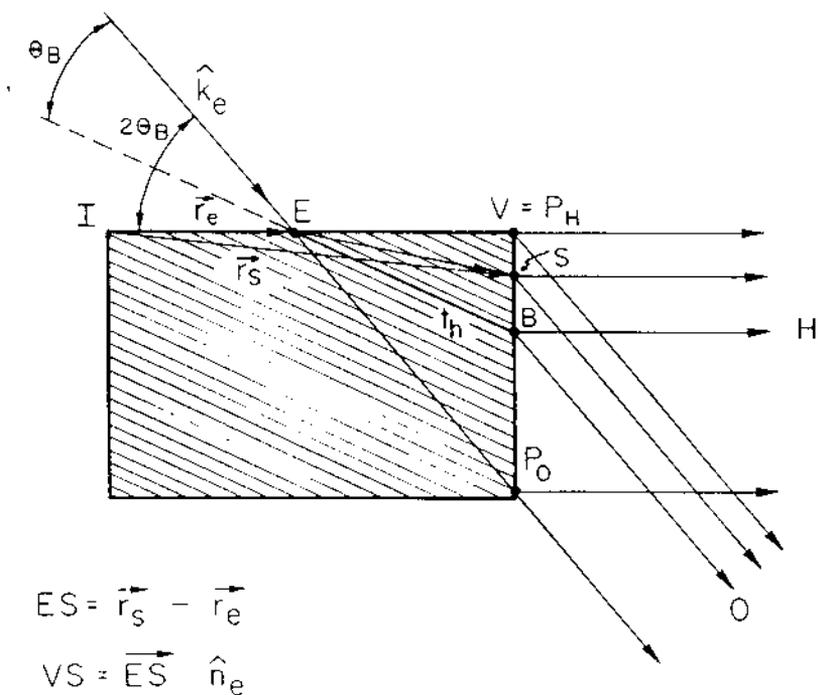


Figura II.5b - Esquema do espalhamento dos raios-X para a difração simples paralela à superfície, no caso da normal à superfície estar contida no plano de incidência.

000) SUPERFÍCIE DE DISPERSÃO PARA A DIFRAÇÃO PARALELA
 À SUPERFÍCIE NO CASO DE DOIS FEIXES

A figura II.6 é o esquema da superfície de dispersão para a difração simples. As figuras II.7, 8 e 9 correspondem ao espalhamento, no espaço real, para três cortes diferentes na superfície e mesmo valor da espessura μt . No caso da figura IV.7, o feixe incidente forma o ângulo $2\theta_B - \delta$ com a superfície de entrada, portanto o feixe refletido emerge do cristal através desta superfície, sendo portanto um caso Bragg. Este tipo de fenômeno já foi exaustivamente discutido na literatura [00-11]. Mesmo nestas condições pode ser observado um feixe transmitido no ponto em B, devido a transmissão anômala. Na figura II.8, o ângulo entre o feixe incidente e a superfície da amostra é $2\theta_B + \delta$. O feixe refletido neste caso, é transmitido totalmente, constituindo um caso Laue. Na figura II.9 a normal à superfície de entrada \hat{n}_e é perpendicular a \hat{K}_H , e portanto paralela à frente de onda S_H . Nesse caso, como mostra a figura II.6, o ponto de entrada E na frente de onda S_0 , é o ponto médio entre E_1 e E_2 responsáveis pela excitação dos pontos diametrais T_1 e T_2 dos ramos α e β . Desta maneira uma pequena divergência do feixe incidente em torno de E, é suficiente para excitar todos os pontos da superfície de dispersão, com o vetor de Poynting dirigido para a região superior do leque de Borrmann, triângulo ES_1B , da figura II.9.

O valor da divergência LE pode ser obtido do triângulo LLE , da figura II.6, cujos ângulos são:

$$\angle LLE = \rho, \quad \angle LLE = 90^\circ - \theta_B, \quad [II.77]$$

e as arestas LLe LE valem:

$$LLe = \frac{K \chi_0}{2 \cos \theta_B} \quad e \quad LE = K \Delta\theta. \quad [II.78]$$

Utilizando a lei dos senos tem-se:

$$LE = LLe \frac{\sin \rho}{\cos (\rho - \theta_B)}. \quad [II.79]$$

Para a difração simples 000 113 no cristal de silício com radiação $MoK\alpha_1$, e $\rho = 77,5^\circ$ (ângulo em que a difração é paralela à superfície), a divergência $\Delta\theta$ vale 0,77 segundos de arco.

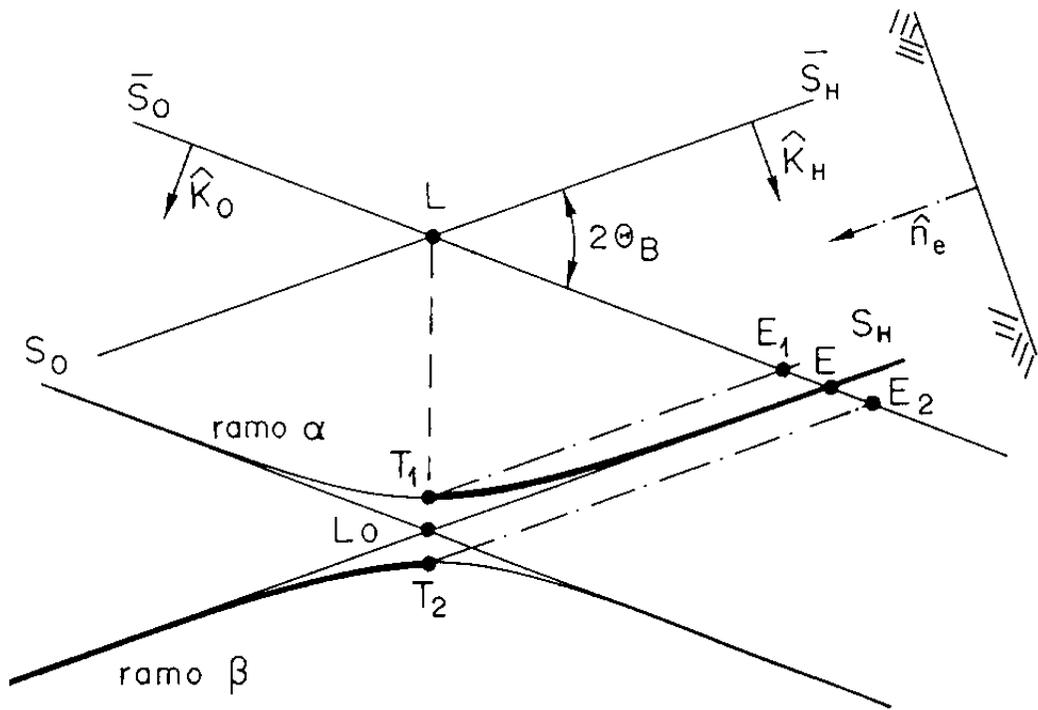


Figura II.6 - Esquema, no espaço recíproco, da superfície de dispersão para a difração simples.

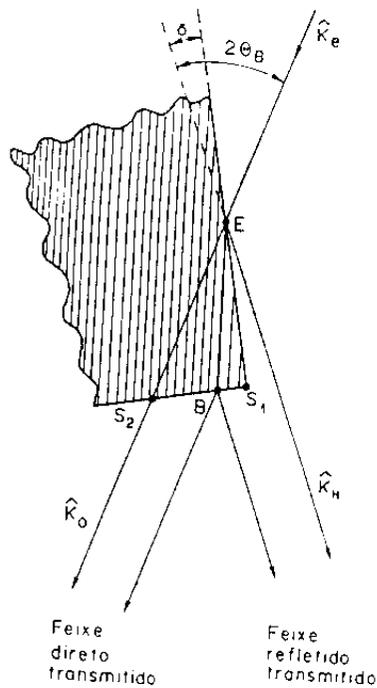


Figura II.7 - Esquema, no espaço real, do espalhamento produzido por um feixe de raios-X para a difração simples no caso Bragg.

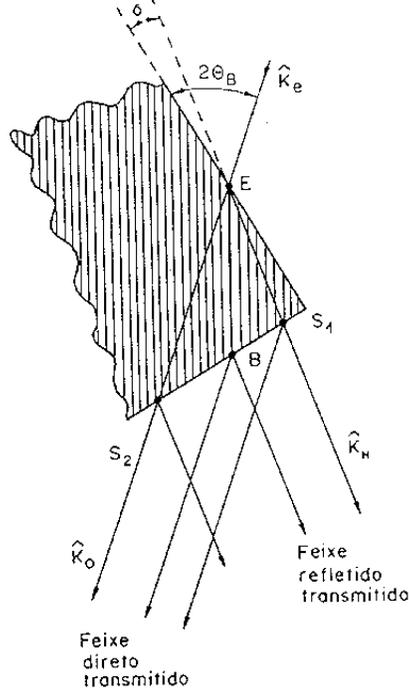


Figura II.8 - Esquema, no espaço real, do espalhamento produzido por um feixe de raios-X para a difração simples, no caso Laue (transmissão).

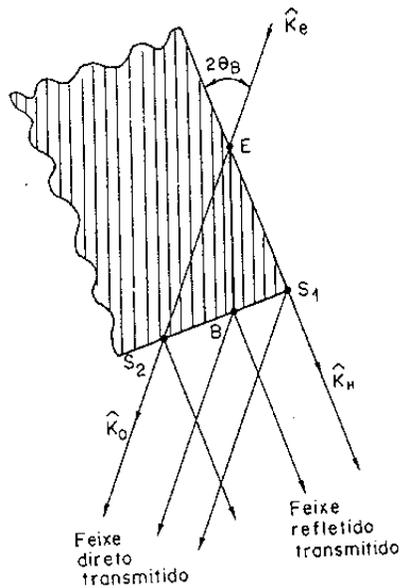


Figura II.9- Esquema, no espaço real, do espalhamento produzido por um feixe de raios-X para a difração simples paralela à superfície.

CAPÍTULO III - PROGRAMAS UTILIZADOS NOS CÁLCULOS

III A) INTRODUÇÃO

Três programas principais foram utilizados para os cálculos apresentados neste trabalho. Eles estão baseados nos programas desenvolvidos por Huang [III-1], Chang [III-2], e Campos [III-3] para um cristal cúbico, e apresentam como resultado: a superfície de dispersão, coeficiente de absorção, densidade de raios, campo de onda, para o caso de 2, 3, 4 ou 6 feixes e intensidade dos raios-X transmitidos no caso de 2 feixes para reflexão simétrica ou não.

Os programas contêm dados de entrada comuns, que são:

- a) o comprimento de onda da radiação incidente,
- b) o parâmetro de rede,
- c) o número de reflexões envolvidas,
- d) os índices de Miller das reflexões,
- e) os fatores de estrutura,
- f) a divergência $\Delta\theta$ e o ângulo azimutal ψ , que determinam os pontos de excitação na frente de onda incidente. Estes valores podem ser lidos através da subrotina NEXT ou podem ser gerados, introduzindo nos dados de entrada os valores extremos dos mesmos e o número de pontos desejado dentro dos seus respectivos intervalos.

- g) o ângulo de polarização do feixe incidente.

Estes programas contêm as variáveis lógicas OPTION E PLOT, que auxiliam na execução dos diferentes cálculos e gráficos.

III B) DESCRIÇÃO DAS SUBROTINAS DOS PROGRAMAS

Antes de mostrar quais são as subrotinas utilizadas em cada programa apresenta-se a seguir a descrição das mesmas.

STRUC

Esta subrotina tem como objetivo a leitura dos fatores de estrutura e seu posicionamento como parte integrante que são, dos elementos da matriz de susceptibilidade.

SUSCEP

Sua função é calcular os elementos da matriz de susceptibilidade. Esta subrotina faz o cálculo das componentes dos vetores de onda dados pelas

equações [II.36] a [II.38]. Os produtos escalares dos vetores de polarização $\hat{\xi}_H \cdot \hat{\eta}_G$ ($\xi, \eta = \sigma$ ou π) são obtidos efetuando-se os cálculos das equações [II.43] a [II.45], e são determinados pela subrotina VECT a partir dos valores encontrados no cálculo anterior.

COMHES

Esta subrotina reduz a matriz complexa de susceptibilidade em uma matriz triangular superior de Hessenberg, através de transformações estabilizadas elementares de similaridade [000-4].

COMLR2

Aqui se calcula os autovalores e autovetores da matriz superior de Hessenberg, encontrada na subrotina anterior, pelo método de regressão linear modificado [000-4].

CNORM

Procede a normalização dos autovetores, ordenando e fazendo o maior deles igual a 1.

ESORT

Este programa ordena de modo crescente os autovalores e seus respectivos autovetores de acordo com a parte real do autovalor.

DECMPX

Esta subrotina está baseada na subrotina COMHES, ela reduz uma matriz complexa de autovetores em uma matriz triangular e superior de Hessenberg [000-4].

SOLCP

É um programa para resolver uma equação linear complexa de autovetores, tendo como saída, os valores de excitação $\chi^\eta(\alpha)$ do modo de propagação α associado as polarizações do feixe incidente da equação [II.53].

ORDIEM

As subrotinas ORDIEM que surgem ao longo dos cálculos tem como objetivo a ordenação crescente de um determinado conjunto de valores.

DIRECT

Esta subrotina calcula a direção da propagação da energia no interior do cristal através da determinação dos ângulos θ e φ que as componentes dos vetores de Poynting formam com os eixos \hat{e}_x e \hat{e}_z . O cálculo destes está baseado na equação [II.62].

CAMINHO

A determinação do percurso do campo no interior do cristal é feito nesta subrotina baseado na equação [II.76].

POTEN

Aqui efetua-se o cálculo da intensidade transmitida para cada modo de propagação através da equação [II.68c].

INTERP

Esta subrotina faz a interpolação das intensidades calculadas na subrotina POTEN para pontos da superfície de saída do cristal [000-5].

III) DESCRIÇÃO DOS CÁLCULOS EFETUADOS PELOS PROGRAMAS

Os cálculos iniciais dos 3 programas são iguais. Neles são determinados os valores dos elementos da matriz de susceptibilidade, através das subrotinas STRUTC e SUSCEP. Por intermédio das subrotinas COMES, CNORM, ESORT obtém-se o conjunto de autovalores e autovetores que são soluções da equação fundamental da Teoria Dinâmica [II.20], na forma matricial.

A condição de continuidade para os campos na superfície de entrada dada pela equação [II.51], é solucionada com as subrotinas DECMPLX e SOLCP. Estas dão como resultado os valores de excitação do modo α associado as polarizações σ e π do feixe incidente, ($\chi^n(\alpha)$ da equação [II.53]).

A direção de propagação da energia é determinada pelos ângulos $\theta(\alpha)$ e $\varphi(\alpha)$, para cada ponto do ramo α da superfície de dispersão, através da subrotina DIRECT. $\theta(\alpha)$ é o ângulo entre as componentes do vetor de Poynting S_{yz} e S_x , e $\varphi(\alpha)$ é o ângulo entre S_z e S_y . Eles são determinados a partir da equação [II.62].

O cálculo da densidade de raios consiste na contagem do número de raios que atingem o interior de um reticulado construído na superfície de saída do cristal. Com este objetivo, introduz-se um número suficientemente grande de pontos na frente de onda incidente (da ordem de 8000) de modo a excitar toda a superfície de dispersão. Para se determinar a direção de propagação da energia para cada um desses pontos, utiliza-se a subrotina DIRECT.

O caminho percorrido pelo feixe no interior do cristal (equação [II.76]), é calculado na subrotina CAMINHO, sabendo que para cada ponto de entrada E, existem quatro direções de propagação de energia no interior do cristal, determinados por $\theta(\alpha)$ e $\varphi(\alpha)$.

Utilizando-se as subrotinas DIRECT, CAMINHO e POTEN, efetiva-se o cálculo das intensidades na superfície de saída (equação [II.68c]). A

subrotina INTERP permite calcular por interpolação a intensidade transmitida na superfície de saída em pontos intermediários aos calculados.

A intensidade resultante na superfície de saída é obtida efetuando-se o produto entre a média das intensidades sobre todos os modos de propagação, e a densidade de raios que atinge a superfície de saída nos pontos interpolados.

A tabela que segue, tem como propósito mostrar o roteiro de entradas nas diferentes subrotinas utilizadas em cada programa. Além disso, apresenta um esquema das diferentes saídas que cada um deles fornece.

LAWA	LADEN	LAINT
SUBROTINAS		
SCTRIC SUSCEP COMHES COMLR2 CNORM ESORT	SCTRIC SUSCEP COMHES COMLR2 CNORM ESORT DIRECT	SCTRIC SUSCEP COMHES COMLR2 CNORM ESORT DECOMPX SOLCP DIRECT CAMINHO POTEN INTERP
SAIDAS: SUPERFÍCIE DE DISPERSÃO E COEFICIENTE DE ABSORÇÃO	SAIDA: DENSIDADE DE RAIOS	SAIDA: INTENSIDADE TRANSMITIDA
DECOMPX SOLCP		LEITURA: DENSIDADE DE RAIOS
SAIDAS: DESLOCAMENTO ELÉTRICO E CAMPO DE ONDA		SAIDA: PERFIL DE INTENSIDADE

CAPÍTULO IV - GEOMETRIA NO ESPAÇO RECÍPROCO PARA A DIFRAÇÃO MÚLTIPLA E DIFRAÇÃO PARALELA À SUPERFÍCIE

IVA) DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DOS RAIOS-X

Diz-se que ocorre a difração múltipla quando para um único feixe incidente em um cristal, existem dois ou mais feixes difratando simultaneamente. A figura IV.1 permite visualizar o fenômeno da difração múltipla no espaço real.

Nesta figura, o feixe incidente está representado pelo seu vetor de onda \vec{k}_0 , e forma o ângulo de Bragg com o plano atômico paralelo à superfície da amostra. Estão também representados três feixes refletidos, cujos vetores de onda são \vec{k}_1 e \vec{k}_2 , ambos dirigidos para fora da superfície do cristal (caso Bragg), e \vec{k}_3 dirigido para o interior do cristal (caso Laue).

A multiplicidade da difração é determinada pelo número de feixes envolvidos no processo. Na figura apresentada, a difração é chamada de múltipla de quatro feixes.

A produção sistemática da difração múltipla, segundo a geometria de Renninger [IV-1], é feita posicionando-se a normal à uma família de planos atômicos, planos primários, paralela a um eixo de rotação disponível. Quando o plano primário forma o ângulo de Bragg com o feixe incidente, este plano estará em condição permanente de difração. Nestas condições a lei de Bragg é satisfeita e:

$$\vec{k}_0 + \vec{H}_0 = \vec{k}_{H_0}, \quad \text{[IV.1]}$$

onde \vec{H}_0 é o vetor no espaço recíproco associado ao plano primário. O giro do cristal em torno da normal à família de planos primários permitirá outros planos atômicos, chamados de secundários, apresentarem-se em condição de difração simultaneamente com o primário.

Quando o vetor \vec{H}_0 é perpendicular à superfície do cristal esta reflexão é chamada de Bragg simétrica, pois os dois vetores \vec{k}_0 e \vec{k}_{H_0} formam o mesmo ângulo de Bragg com a superfície do cristal. Se \vec{H}_0 é paralelo à superfície, a reflexão é chamada de Laue simétrica.

Na figura IV.2 está apresentada a geometria de Renninger no caso de difração múltipla de três feixes, quando o vetor recíproco primário está associado aos planos atômicos paralelos à superfície do cristal. Neste

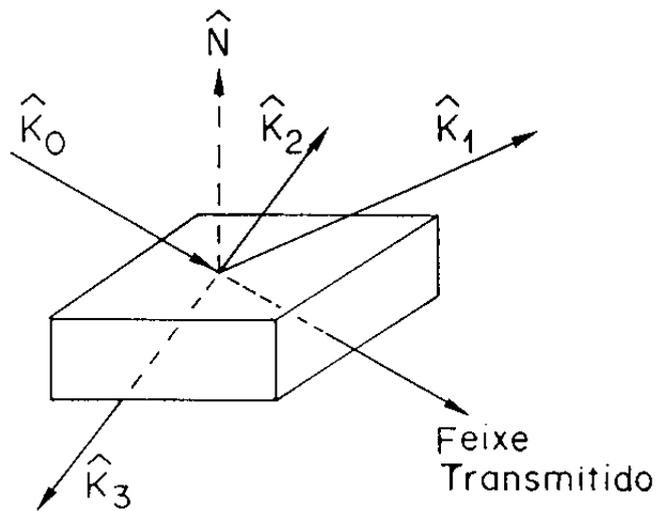


Figura IV.1 - Esquema da difração múltipla, no espaço real, no caso de quatro feixes.

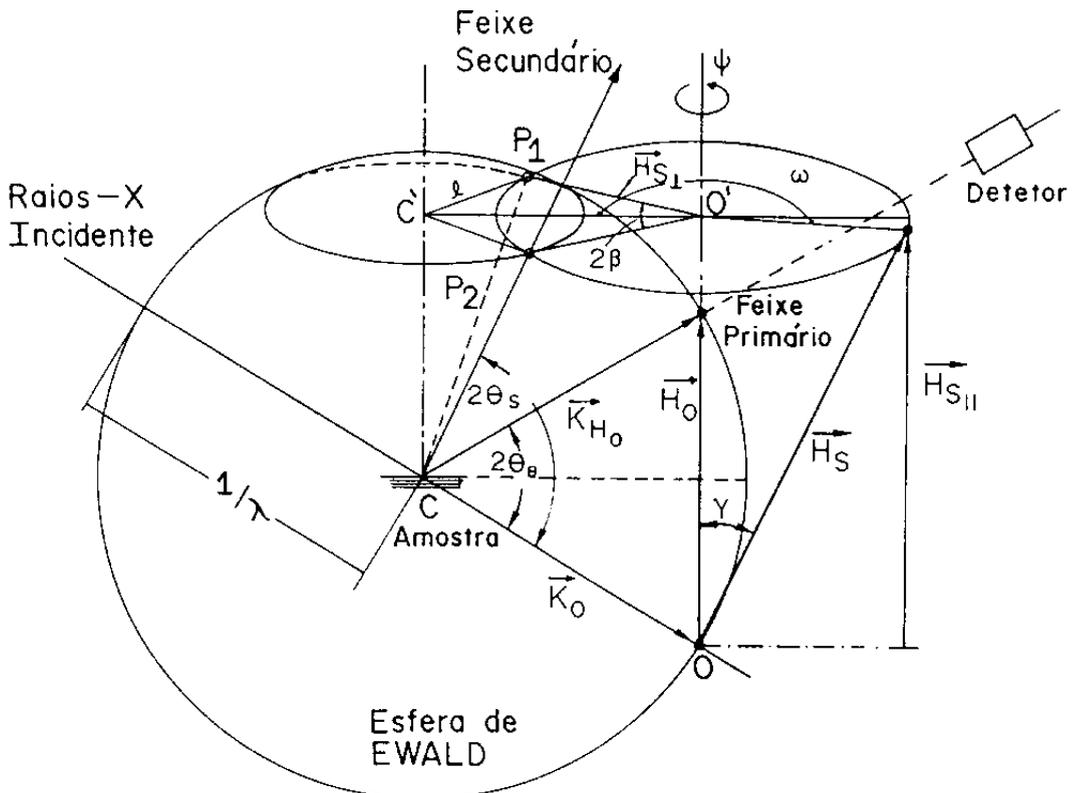


Figura IV.2 - Representação da geometria de Renninger, no espaço recíproco, para a difração múltipla no caso de três feixes.

caso, o plano de incidência primário, formado pelo feixe incidente e pelo feixe primário, coincide com o plano do difratômetro, onde o detector se movimenta. A esfera com raio $1/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, é chamada de esfera de Ewald. A origem da rede recíproca é determinada pelo ponto onde o feixe incidente intercepta esta esfera. A condição de difração, dada pela equação [IV.1], está representada na figura pela extremidade do vetor recíproco \vec{H}_0 localizada sobre a esfera de Ewald.

Para que ocorra a modificação na intensidade do feixe primário o vetor de acoplamento, entre os vetores primário e secundário, deve ser um vetor da rede recíproca. Este vetor, dado por: $\vec{H}_S - \vec{H}_0 = \vec{H}_S \vec{H}_0$, é o responsável pela troca de energia entre os planos secundário e primário.

O registro da variação da intensidade do feixe primário durante a rotação em torno de \vec{H}_0 é chamado de diagrama de Renninger. Dependendo da relação entre as refletividades dos planos primário, secundário e acoplamento, será produzido um acréscimo ou decréscimo na intensidade da difração por dois feixes. O acréscimo, *Umweganregung* [IV-2] e o decréscimo *Aufhellung* [IV-1], estão exemplificados na figura IV.3. O diagrama de Renninger para a reflexão primária 200, com radiação $\text{CuK}\alpha$, é o de uma placa de GaAs, cuja superfície tem a direção cristalográfica [100].

As relações angulares entre os diferentes planos envolvidos, na difração múltipla, estão apresentadas no Apêndice A2. Elas são importantes para o entendimento da nova geometria desenvolvida para a observação do feixe secundário de superfície, e necessárias para a identificação do diagrama de Renninger (indexação). Na figura IV.2 o valor do ângulo 2β , entre o ponto de entrada e de saída na esfera de Ewald, do vetor recíproco secundário (\vec{H}_S), pode ser obtido de:

$$\cos \beta = \frac{\sin \theta_S - \sin \theta_0 \cdot \cos \gamma}{\cos \theta_0 \cdot \sin \gamma}, \quad [\text{IV.2a}]$$

onde: θ_0 e θ_S são os ângulos de Bragg para os planos primário e secundário respectivamente, e, γ o ângulo entre as direções que representam os planos atômicos primário e secundário. O ângulo ϕ para posicionar o vetor secundário \vec{H}_S em P_2 ou em P_1 é dado por:

$$\phi = \omega \pm \beta, \quad [\text{IV.2b}]$$

onde ω é escolhido em relação a uma direção de referência \vec{R} .

Deste modo, dados: o comprimento de onda λ , os índices de Miller do vetor primário \vec{H}_0 , e o vetor de referência \vec{R} , é possível gerar os vetores

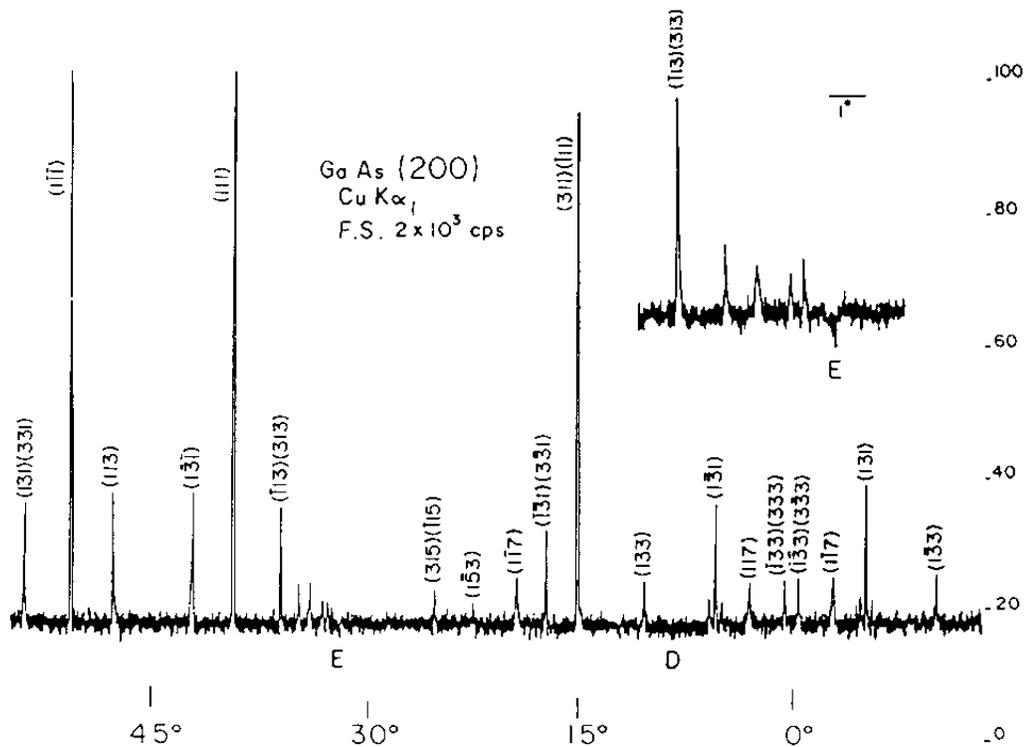


Figura IV.3 - Representação da intensidade medida na difração múltipla em função do ângulo de rotação: picos de acréscimo ("Umweg"), e picos de decréscimo de intensidade ("Aufhellung")¹.

¹ Este diagrama foi gentilmente cedido por Sasaki [UV-3].

secundários que sejam compatíveis com a equação [IV.2a], e assim obter os valores para β . A multiplicidade da difração será determinada pelo número de vetores recíprocos secundários com igual valor de ϕ , somando-se a este o feixe incidente e primário.

A indexação dos picos no diagrama experimental de difração múltipla, é feita utilizando o método de Cole, Chambers e Dunn [IV-4]. Para isso toma-se uma direção de referência \vec{R} [IV-5], perpendicular ao vetor recíproco primário \vec{H}_0 . A origem de ϕ é definida para \vec{R} , contida no plano de incidência primário.

Este cálculo está sistematizado num programa de computação que tem como entrada os dados anteriores, e que gera índices hkl entre valores pré-fixados. Uma vez conhecidos β e ω , ordena-se ϕ de modo a permitir a comparação com os valores do diagrama experimental.

IVB) DIFRAÇÃO PARALELA À SUPERFÍCIE

A seguir serão apresentadas a condição de difração para que o plano secundário seja de superfície, e as condições geométricas para a sua observação.

IVB-1) SELEÇÃO DOS PLANOS ENVOLVIDOS NA DIFRAÇÃO PARALELA A SUPERFÍCIE

O ângulo formado entre as direções, \vec{N} que representa a família dos planos atômicos primários, e \vec{H}_g dos planos atômicos secundários, é dado por:

$$\cos \gamma = \vec{N} \cdot \vec{H}_g / |\vec{N}| \cdot |\vec{H}_g| \quad [IV.3]$$

Como pode ser visto pela figura IV.4, para que o plano secundário difrate paralelamente à superfície da amostra, é necessário que o extremo do vetor recíproco \vec{H}_g esteja contido no plano equatorial da esfera de Ewald:

$$|\vec{H}_g| \cos \gamma = 1/2 |\vec{N}| \quad [IV.4]$$

Substituindo $\cos \gamma$ da equação anterior, tem-se:

$$\vec{N} \cdot \vec{H}_g = 1/2 |\vec{N}|^2 \quad [IV.5]$$

Esta última relação dá a condição para que haja difração paralela à superfície.

Dependendo da escolha do vetor recíproco primário \vec{N} , haverá difração múltipla ou simples.

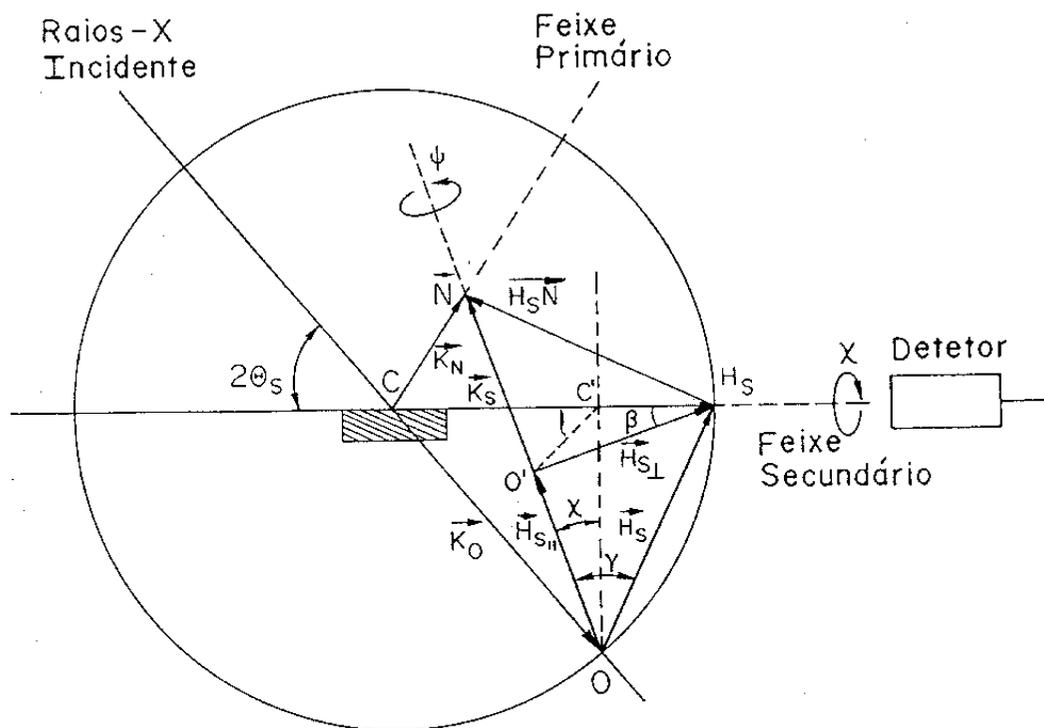


Figura IV.4 - Representação, no espaço recíproco, da difração paralela à superfície no caso de três feixes.

Sejam os vetores recíprocos primário e secundário dados por:

$$\vec{N} = x(h_0 k_0 \ell_0) \quad \text{e} \quad \vec{H}_s = hk\ell.$$

A equação [IV.5] fica na forma:

$$h_0^2 h + k k_0 + \ell \ell_0 = 1/2 x (h_0^2 + k_0^2 + \ell_0^2). \quad \text{[IV.6]}$$

Note que esta equação é válida para qualquer cristal cúbico independente da radiação incidente.

A seguir, mostra-se na tabela a seleção para a ocorrência da difração múltipla de superfície para cristais cúbicos.

$\vec{N} = h_0 k_0 \ell_0$	REGRA	Difração Múltipla
x(111)	$h + k + l = 3/2 x$	x par
x(110)	$h + k = x$	x inteiro
x(100)	$h = 1/2 x$	x par

Para que exista o feixe secundário é necessário que os índices de Miller $hk\ell$ sejam inteiros. Das três equações apresentadas na tabela, somente a primeira permite solução com valores de x não-inteiros. Nos outros dois casos, somente ocorre difração múltipla. Ainda na primeira equação, os valores de x não-inteiros que satisfazem a regra estabelecida, são da forma:

$$x = 2/3 (2m + 1)$$

onde m é um inteiro.

Como exemplos, que serão utilizados posteriormente nos experimentos, foi escolhido $x = 2$ ($\vec{N} = 222$), resultando na soma dos índices do vetor secundário igual a 3 ($\vec{H}_s = 1\bar{1}3$). No caminho inverso, ao se impor $\vec{H}_s = 113$, tem-se $x = 10/3$ e $\vec{N} = 10/3 \ 10/3 \ 10/3$, caracterizando um caso de 2 feixes. Para $\vec{N} = 400$, tem-se $\vec{H}_s = 2k\ell$, com k e l quaisquer.

No caso do cristal de silício com radiação de $\text{MoK}\alpha$, o programa de indexação permite estabelecer que a difração múltipla 000, 222, e $1\bar{1}3$, constitui um caso de 3 feixes, enquanto que escolhendo $\vec{N} = 400$ e $\vec{H}_s = 220$, se caracteriza num caso de 4 feixes: 000, 400, 220, e $2\bar{2}0$.

No caso do monocristal de InP, a seleção do plano cristalográfico envolvido na difração que se propaga paralelamente à superfície, é feita considerando os critérios:

a) a relação entre os vetores recíprocos primário e secundário dada pela equação IV.6,

b) a necessidade de um feixe difratado paralelo à superfície com

intensidade preferencialmente alta,

c) alta resolução angular, ou valores para ângulos de Bragg grandes.

IVB-2) CONDIÇÕES GEOMÉTRICAS PARA A DIFRAÇÃO PARALELA A SUPERFÍCIE

Para se observar através de um detetor o feixe secundário que se propaga paralelamente à superfície, foi necessário desenvolver uma nova geometria de espalhamento [IV-6].

A principal diferença entre esta nova geometria e a de Renninger, está no fato do plano de incidência secundário, pertencer ao plano do difratômetro, ao invés do plano primário.

A geometria da difração paralela à superfície, no espaço recíproco, está representada na figura IV.4. Neste caso, como o feixe difratado é paralelo à superfície, o ângulo formado entre o feixe incidente e a superfície deve ser $2\theta_s$.

Como se trata das mesmas relações angulares obtidas para a difração múltipla, a equação [IV.2a] para o ângulo β segue válida.

De acordo com esta figura, χ é o ângulo necessário para posicionar o vetor recíproco primário em condição permanente de difração. Este ângulo pode ser obtido da relação:

$$\tan \chi = l / H_{s\parallel}, \quad [IV.7]$$

onde $H_{s\parallel}$ é a projeção do vetor recíproco secundário na direção paralela ao vetor primário. Na figura IV.4, do triângulo retângulo $O'H_sC'$ obtém-se:

$$l = H_{s\perp} \sin \beta, \quad [IV.8]$$

então:

$$\tan \chi = H_{s\perp} / H_{s\parallel} \sin \beta, \quad [IV.9]$$

e como:

$$\tan \gamma = H_{s\perp} / H_{s\parallel}, \quad [IV.10]$$

então:

$$\tan \chi = \tan \gamma \cdot \sin \beta. \quad [IV.11]$$

onde γ é o ângulo entre os vetores recíprocos primário e secundário.

Para posicionar o vetor secundário de superfície em condição de difração, basta girar o cristal em torno do eixo \hat{e}_ϕ . Isto significa que será observada intensidade difratada somente enquanto o extremo do vetor recíproco secundário (\vec{H}_s) estiver tocando a esfera de Ewald, o que resulta num diagrama bastante diferente do diagrama de Renninger. Quando \vec{N} for um vetor da rede recíproca tem-se a difração múltipla de superfície.

O giro de 360° em ϕ faz com que o detetor registre intensidade difratada (devido ao plano secundário), tantas vezes quanto for a simetria da direção cristalográfica perpendicular à superfície.

UVB-3) CONDIÇÕES GEOMÉTRICAS PARA A OBSERVAÇÃO DO FEIXE SECUNDÁRIO NÃO-PARALELO A SUPERFÍCIE

A figura IV.5 mostra a geometria de espalhamento, no espaço recíproco, quando o feixe difratado secundário não é paralelo à superfície do cristal.

Como θ_s é o ângulo de Bragg da reflexão secundária, o ângulo que a normal à superfície da amostra deve formar com o feixe transmitido direto é $90^\circ + \theta_s$. Com o detetor posicionado no valor $2\theta_s$, a partir do feixe transmitido direto, deve-se fazer o giro em torno do eixo \hat{e}_χ do ângulo χ , previamente calculado pela equação [IV.11], para posicionar a reflexão primária em condição permanente de difração.

Finalmente para posicionar o plano secundário em condição de difração, é necessário girar o cristal em torno do eixo \hat{e}_ϕ .

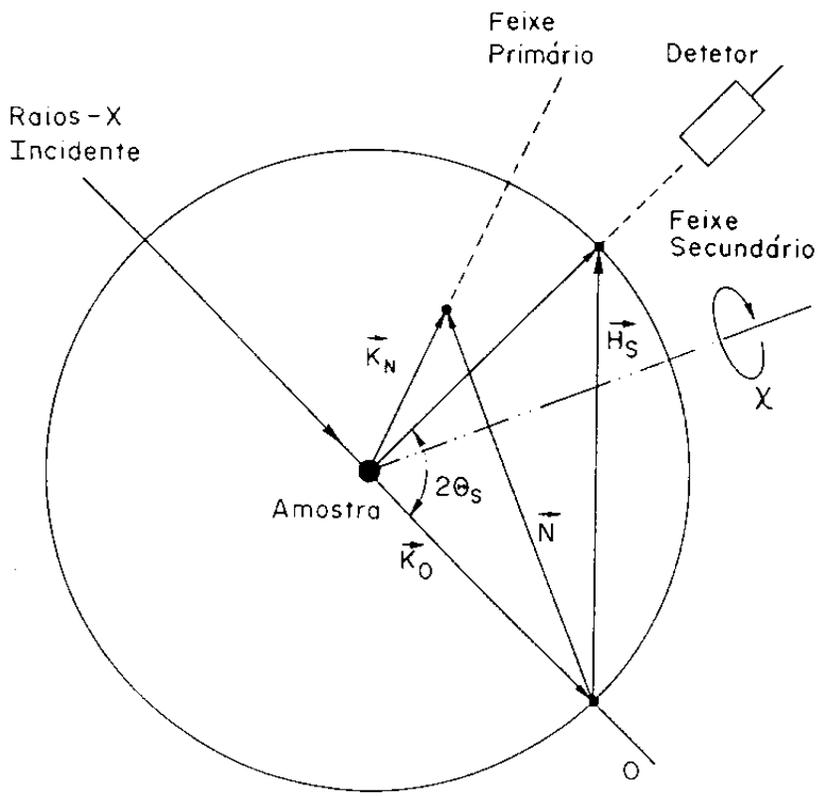


Figura IV.5 - Geometria de espalhamento, no espaço recíproco, no caso em que o feixe difratado observado é um feixe secundário não paralelo à superfície.

VA) AMOSTRAS

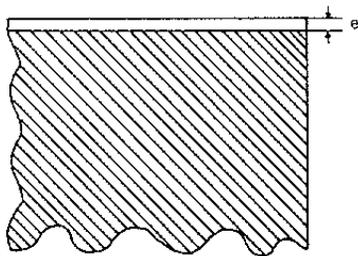
Duas classes de amostras foram utilizadas para as experiências: uma consiste em sistemas heteroepitaxiais com substrato de InP, e a outra em monocristal de silício.

No caso de amostras monocristalinas de InP, foram selecionadas 3 amostras. A primeira consiste apenas de um substrato de InP, sobre o qual se faz normalmente o crescimento de camadas epitaxiais, uma segunda que apresenta uma camada de InGaAs crescida por LPE (Liquid Phase Epitaxy), com espessura de $0,8 \mu\text{m}$, e uma terceira amostra, que possui diversas camadas depositadas na seguinte ordem a partir do substrato: primeira camada binária (InP) de espessura $4 \mu\text{m}$, segunda camada quaternária (InGaAsP) de $0,19 \mu\text{m}$, terceira camada binária (InP) $2,3 \mu\text{m}$ e quarta camada ternária (InGaAs) de $1,8 \mu\text{m}$, como mostra a figura V.1.

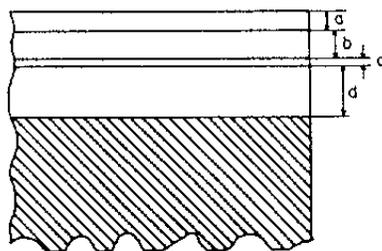
A matriz de onde foram preparadas as amostras de silício é um monocristal de forma cilíndrica e crescido na direção cristalográfica 111, livre de dislocações. O processo de preparação das duas amostras Si [111] e Si [100] para as experiências, consistiu em: identificação das direções cristalográficas desejadas, corte, polimento mecânico e polimento químico.

A identificação das direções cristalográficas dos monocristais de silício foi feita pelo método de Laue. A amostra foi fixada em um suporte na cabeça goniométrica, e em seguida transferida para o difratômetro de monocristais, para a sua orientação relativa ao feixe incidente de raios-X. Esta orientação é feita pelo método de Bond [V-1]. A seguir posiciona-se o detetor em $2\theta = 90 - \theta_B$, que é a direção normal ao plano atômico. Neste ponto, troca-se o detetor por um sistema de translação que permite colar uma lâmina de vidro ao cristal, de modo que sua superfície fique paralela ao plano cristalográfico desejado, fixando-se portanto a orientação. Este método foi desenvolvido no Laboratório de Cristalografia [V-2], e permite transferir a precisão do alinhamento do cristal no difratômetro, para a serra de diamante.

Após este procedimento, a amostra é encapsulada com resina acrílica à temperatura ambiente e transferida para a serra de disco de diamante, que permite apenas o corte paralelo a lâmina de vidro, possuindo uma translação micrométrica para a determinação da espessura.



$$e = 0,8 \mu\text{m}$$



$$a = 1,8 \mu\text{m}$$

$$b = 2,3 \mu\text{m}$$

$$c = 0,19 \mu\text{m}$$

$$d = 4,0 \mu\text{m}$$

Figura V.1 - Esquema dos sistemas heteroepitaxiais com substratos de InP [001].

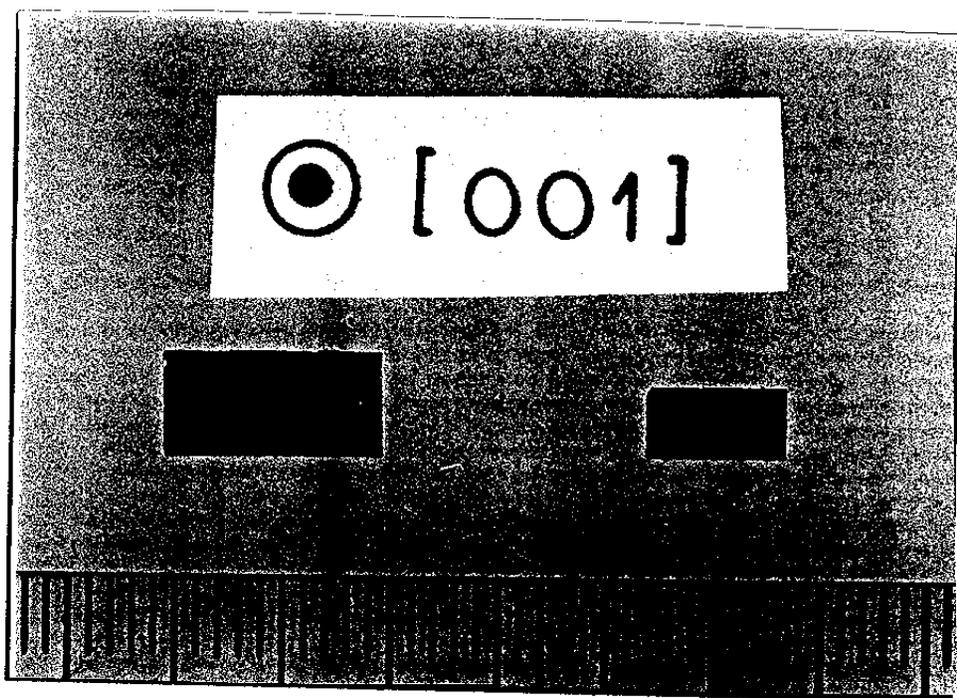


Figura V.2 - Fotografia das amostras de InP utilizadas nas experiências, orientação da superfície: [001].

Nestes processos de transferência da amostra ocorre uma perda de orientação [V-2], estimada em cerca de 1 grau.

O polimento mecânico foi feito por polidores de SiC com granulação sequencial e finalmente com pasta de diamante com tamanho de grão de $1\mu\text{m}$.

Após a remoção de gordura com acetona e álcool etílico, no polimento químico utilizou-se a solução (CP4-A) constituída de HF, HNO_3 , e ácido acético na razão 3:5:3 durante 5 minutos para a remoção de camada danificada pelo polimento mecânico da superfície.

Tanto as amostras de silício, como os cristais de InP com camadas epitaxiais crescidas, foram submetidas a limpeza com água destilada, tricloroetileno e acetona antes de serem fixadas no suporte da cabeça goniométrica.

As amostras de InP são apresentadas na figura V.2. As amostras de Si [111] e Si [100] podem ser vistas nas figuras V.3 a e b respectivamente.

Foram utilizados alvo de molibdênio nas experiências com silício, e os alvos de molibdênio e de cobre com amostras de InP.

As amostras de Si possuem uma dimensão superficial média de $1,0 \times 1,0$ cm, tem um percurso aproximado a partir do centro de 0,5 cm. Para experiências com alvo de Mo, o coeficiente médio é $\mu = 15 \text{ cm}^{-1}$. Deste modo, o fator μt é igual a 7,5.

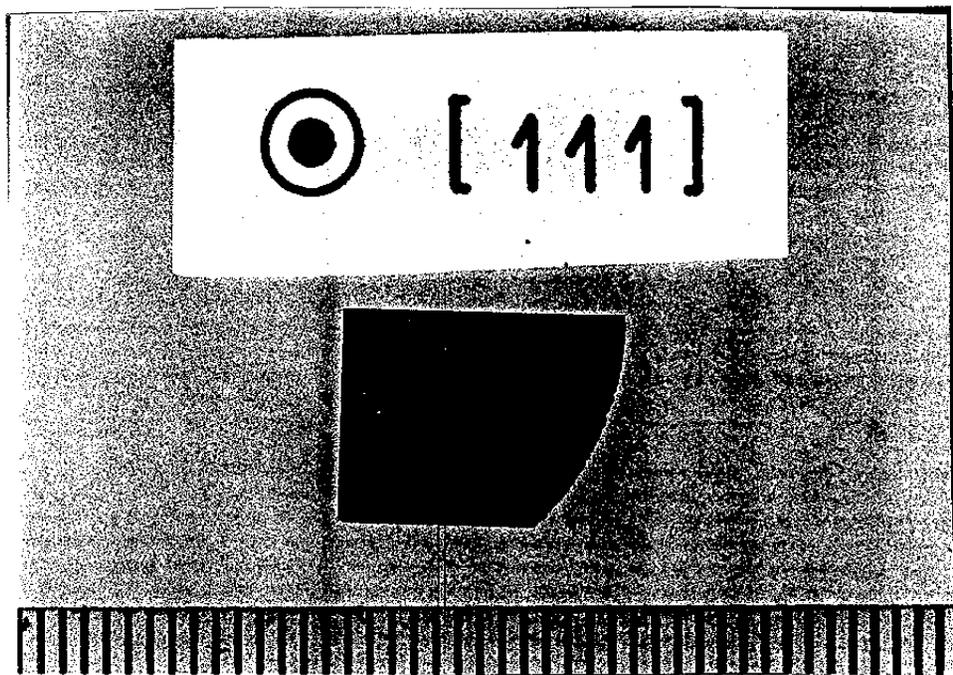
Como será justificado posteriormente, o intervalo de μt entre 2 e 6, permite uma boa visualização do espalhamento, através de topografias [V-3].

Para as amostras de InP com superfícies médias de $0,3 \times 0,5$ cm e $\mu = 993 \text{ cm}^{-1}$, o percurso médio do feixe difratado entre 0,15 e 0,25 cm, corresponde a valores μt entre 150 e 250.

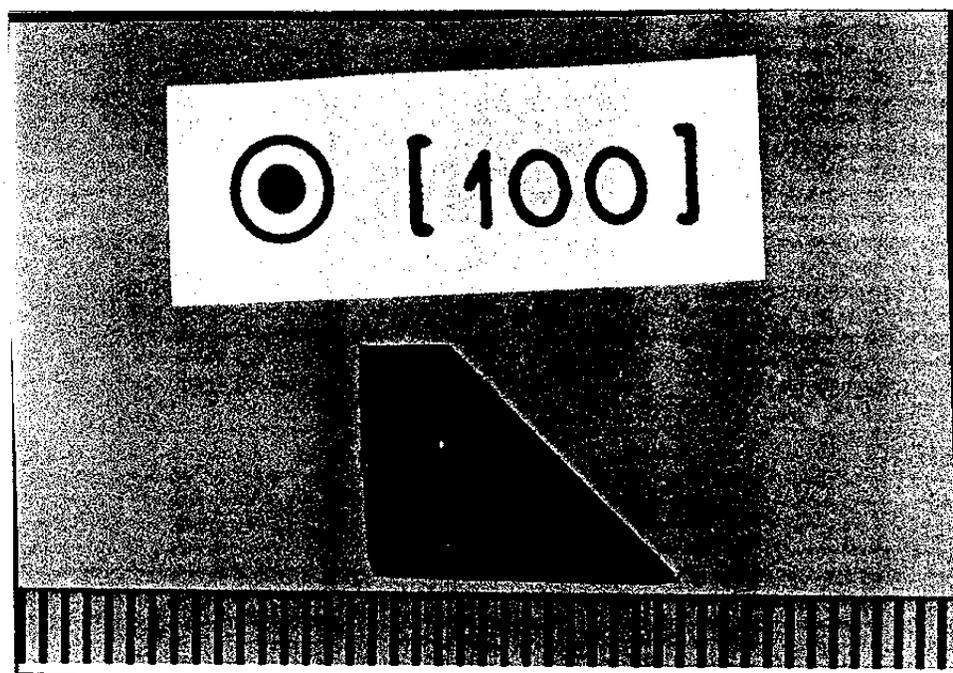
VB) MONTAGEM EXPERIMENTAL

A experiência planejada para a observação dos perfis de intensidade que estão calculados na seção VBB, é conhecida como experiência de seção topográfica. Sua realização experimental pode ser encontrada numa vasta literatura, como por exemplo, Kato [V-4], Tanner [V-5].

O esquema da montagem experimental convencional está apresentado na figura V.4. Na figura, um feixe de raios-X divergente com origem no foco F, é colimado pela fenda F_1 . O feixe emergente de F_1 tem divergência variável que depende da dimensão do foco F, da fenda F_1 e da distância entre F e F_1 . O feixe incide na amostra posicionada para refletir os planos atômicos, que



(a)



(b)

Figuras V.3 - Fotografias das amostras de silício utilizadas nas experiências, orientação da superfície: (a) [111] e (b) [100].

no caso Laue (ou de transmissão) simétrico, são perpendiculares a superfície de entrada do feixe de raios-X na amostra. Na figura, está representada a transmissão, no caso de difração simples ou de dois feixes. Neste caso, o plano de incidência e o plano do difratômetro são paralelos, e estão representados pelo plano do papel. O registro da imagem transmitida, conhecido como seção topográfica, é feito, posicionando-se um filme fotográfico perpendicularmente ao feixe transmitido. Dependendo da distância amostra-filme poderá haver o registro de seção de mais de um feixe.

O equipamento utilizado nas experiências de difração múltipla de superfície consiste basicamente de: um gerador de raios-X, um colimador, um goniômetro horizontal com um orientador de monocristal ("Eulerian cradle") onde o eixo \hat{e}_χ é motorizado, um detetor de cintilação, e equipamentos auxiliares tais como: registrador de pulsos, controladores dos eixos \hat{e}_ω , $\hat{e}_{2\theta}$, \hat{e}_χ .

O gerador de raios-X é do tipo microfoco (Microflex da Rigaku) que permite trabalhar com um foco de $50\mu\text{m}$ de diâmetro. Possui a peculiaridade de poder focalizar o feixe eletrônico no alvo através de uma lente magnética.

Para a observação da intensidade do feixe secundário difratado, foi necessário desenvolver uma nova geometria de observação [V-3, 6 e 7], em que o plano de incidência secundário está no plano do difratômetro.

VC) ALINHAMENTO DA AMOSTRA

VC-1) GEOMETRIA DE RENNINGER

Neste caso a amostra é fixada na cabeça goniométrica com a normal à sua superfície o mais paralelo possível ao eixo de rotação \hat{e}_χ .

O esquema da montagem experimental da amostra com relação aos eixos \hat{e}_ω , $\hat{e}_{2\theta}$, \hat{e}_χ e \hat{e}_ϕ no goniostato é mostrado na figura V.5.

A amostra é ajustada em posição de difração através da rotação em \hat{e}_ω para que o plano atômico primário forme o ângulo θ_B com o feixe incidente. O detetor é fixado no valor $2\theta_B$, a partir da direção do feixe incidente.

O cristal é então alinhado pelos arcos da cabeça goniométrica através do método de Bond [V-1]. Finalmente, é feito o giro em torno da normal ao plano atômico primário através do eixo \hat{e}_χ , registrando-se o valor da intensidade primária durante a rotação, donde se obtém o diagrama de

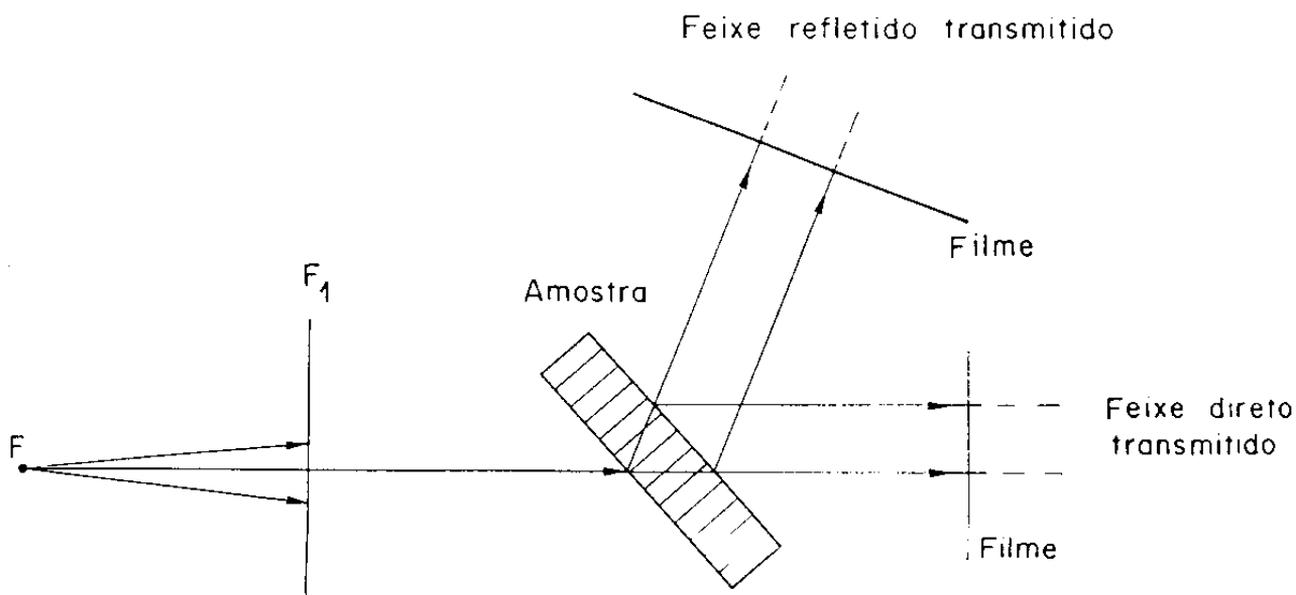


Figura V.4 - Esquema da montagem experimental utilizada na experiência de secção topográfica por transmissão.

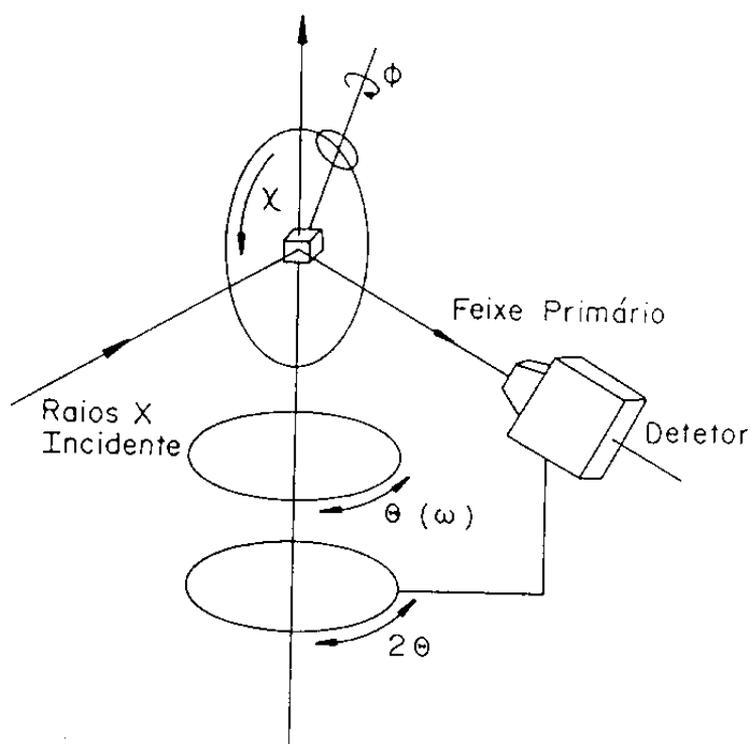


Figura V.5 - Esquema da montagem experimental utilizada nas experiências de difração múltipla na geometria de Renninger.

Renninger.

A identificação dos picos no diagrama é feita com o auxílio do programa de indexação descrito no capítulo anterior.

Outra maneira de produzir a difração múltipla é posicionar a amostra com a normal à superfície o mais paralelo possível ao eixo de rotação \hat{e}_ϕ . Neste caso ajusta-se o eixo \hat{e}_ϕ paralelo ao plano do difratômetro ($\chi = 90^\circ$).

O procedimento para o alinhamento deve ser o mesmo descrito anteriormente.

Embora esta não seja a maneira usual de se obter diagrama de difração múltipla com nosso equipamento, uma vez que o \hat{e}_ϕ não está motorizado, esta montagem é necessária para a observação do feixe secundário, pois permite quatro ajustes angulares do cristal: ω , 2θ , ϕ , e χ .

VC-2) GEOMETRIA PARA OBSERVAÇÃO DA DIFRAÇÃO PARALELA À SUPERFÍCIE

Para se alinhar a amostra de forma a se obter o feixe secundário de superfície, deve-se proceder a uma série de etapas, descritas a seguir.

Fixa-se a amostra na cabeça goniométrica, de tal forma que a normal à superfície do cristal seja o mais próximo possível à direção paralela ao eixo \hat{e}_ϕ , com o eixo \hat{e}_χ no ângulo $\chi = 90^\circ$. Posiciona-se um dos arcos da cabeça goniométrica paralela ao eixo \hat{e}_ω , definindo-se assim o valor $\phi = 0^\circ$.

A figura V.6 mostra o esquema da montagem experimental para a difração de superfície.

AJUSTE PRÉVIO DA ALTURA DA AMOSTRA

Com o feixe direto que emerge da fenda circular, ajusta-se a altura da amostra, permitindo a passagem de 50% do mesmo. Posiciona-se em $\chi = 0^\circ$, e ajusta-se novamente a altura caso seja necessário. Nestas condições o intervalo de 90° em χ terá um feixe incidente alinhado para difratar a partir do centro de cristal.

MÉTODO DE BOND

A seguir será descrito o método de Bond [V-1], com o objetivo de ajustar os arcos da cabeça goniométrica, para que o eixo \hat{e}_ϕ fique paralelo a direção cristalográfica primária.

Através do movimento em \hat{e}_ω , posiciona-se a amostra para difratar uma família de planos paralela à sua superfície, previamente selecionada.

detetor é fixado na posição $2\theta_B$. Com $\phi = 0^\circ$ ajusta-se ω para se obter o máximo de intensidade. Esse valor, ω_0 , é anotado. O próximo passo é novamente ajustar ω , para se ter o máximo de intensidade, mas com $\phi = 180^\circ$, de onde se obtém o valor ω_{180} .

Com ϕ mantido nessa última posição, o ângulo ω é então levado ao valor médio:

$$\omega_{m1} = (\omega_0 + \omega_{180})/2.$$

O cristal é então ajustado no arco da cabeça goniométrica, para reproduzir o máximo da intensidade.

Gira-se o cristal em $\phi = 0^\circ$ e busca-se o máximo de intensidade através do ajuste de ω , obtendo-se um novo valor ω_2 . Novamente faz-se a média:

$$\omega_{m2} = (\omega_{m1} + \omega_2)/2$$

e posiciona-se ω para este valor.

Este procedimento é repetido até que para o mesmo valor de ω , sejam observados máximos da intensidade em $\phi = 0^\circ$ e 180° .

O ajuste do outro arco da cabeça goniométrica é conseguido para $\phi = 90^\circ$ ou $\phi = 270^\circ$. Este ajuste é feito de maneira análoga a anterior, com ω fixo no último valor. O máximo de intensidade quando o eixo ϕ é girado, serve como referência para o teste de alinhamento.

O ajuste final da altura da amostra é feita com o auxílio de uma fenda fina no detetor, posicionado em $2\theta_B$ com relação ao feixe incidente. Este ajuste é feito para se obter o máximo de intensidade, finalizando o alinhamento do cristal.

POSICIONAMENTO DO CRISTAL E DO DETETOR PARA QUE O PLANO DE INCIDENCIA SECUNDARIO ESTEJA NO PLANO DO DIFRATOMETRO.

Após o procedimento anterior, a amostra e o detetor são posicionados nos valores: $\omega = 2\theta_s$ e $2\theta = 2\theta_s$, sendo θ_s o ângulo de Bragg para a reflexão secundária de superfície.

Posiciona-se a amostra no ângulo χ , previamente calculado pela equação [IV.11], tomando como ponto inicial o valor χ anterior ($\chi = 90^\circ$). No caso de difração múltipla, a rotação em χ permitirá que o feixe primário fique permanentemente em condição de difração.

O plano secundário de superfície é posicionado em condição de difração, girando-se a amostra em torno do eixo ϕ , até que haja registro de intensidade no detetor.

O número de observações do feixe secundário difratado durante a

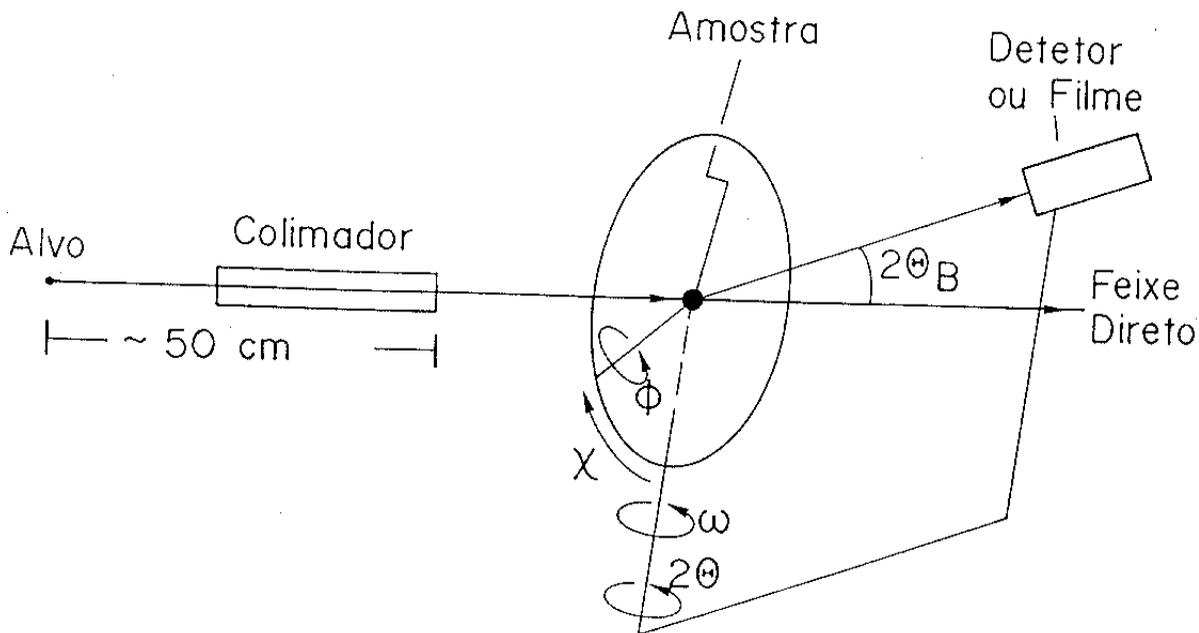


Figura V.6 - Esquema da montagem experimental utilizada nas experiências de difração múltipla de superfície.

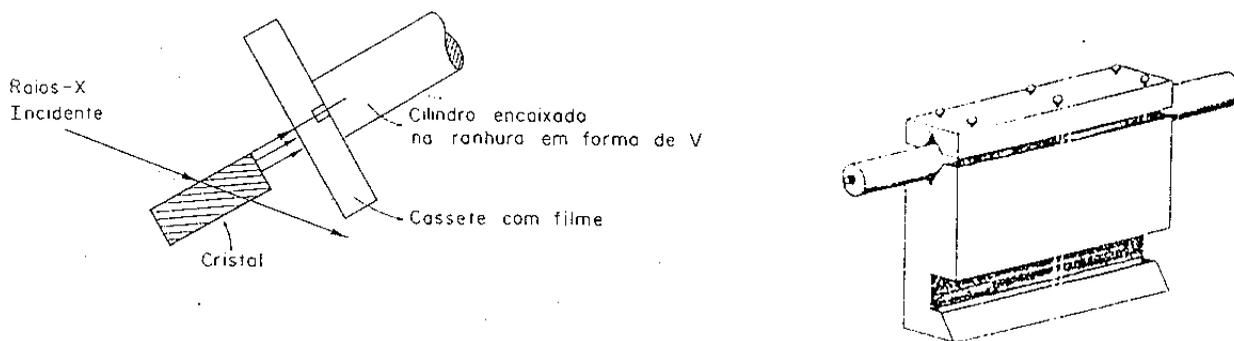


Figura V.7 - Sistema de translação utilizado para o registro em filmes fotográficos, da seção topográfica da difração paralela à superfície.

rotação de ϕ em 360° corresponde a simetria do plano primário.

Uma vez encontradas as posições de ϕ para as quais o feixe de superfície entra em condição de difração, substitui-se o detetor por um sistema de translação, mostrado na figura V.7, que acopla em seu extremo um cassete com filme fotográfico para o registro da imagem. O filme utilizado, em todos os casos a serem apresentados, foi AX-5 da Kodak. As secções topográficas obtidas para os diversos casos estão apresentadas a seguir no capítulo de resultados.

VD) OUTRAS APLICAÇÕES UTILIZANDO A NOVA GEOMETRIA

Em uma análise mais minuciosa da nova geometria, observa-se que as condições para colocar o plano de incidência secundário no plano do difratômetro, são válidas não somente no caso de difração de superfície, ampliando consideravelmente o espectro de possibilidades de utilização da mesma.

A observação direta da difração dos planos secundários, permite complementar as informações obtidas do diagrama de difração múltipla usual.

Pode-se também, utilizá-la para resolver a indeterminação dos índices de Miller [V-8], que ocorre frequentemente para cristais com alta simetria.

Verifica-se ainda que sob determinadas condições ela recai na geometria de Berg-Barrett [V-5], de reflexão especular [V-9], ou de incidência rasante.

A geometria de reflexão (Berg-Barrett) é caracterizada por um feixe incidente rasante e um feixe difratado formando um ângulo razoavelmente grande com a superfície do cristal. Isto corresponde o caminho inverso ao da difração pela superfície.

Neste caso, como o plano de incidência primário e secundário estão no plano do difratômetro, χ deve ser nulo e a equação [IV.11] impõe que $\beta = 0^\circ$. Substituindo na equação [IV.2] o valor de β leva a condição:

$$\theta_s = \theta_p + \gamma$$

Conhecendo-se a orientação da superfície do cristal, e a radiação incidente, pode-se selecionar os planos primário e secundário, para que o ângulo de incidência θ_N seja rasante, e o valor do ângulo $2\theta_s$ seja alto (idealmente 90°).

Para a condição de reflexão especular [V-9], os planos de incidência primário e secundário são perpendiculares. Neste caso, $\chi = \gamma = 90^\circ$ e $\beta \neq$

0° , então:

$$\vec{N} \cdot \vec{H}_s = 0, \text{ ou } hh_0 + kk_0 + ll_0 = 0.$$

Para $\vec{N} = 00l_0$, o plano secundário deve ser $\vec{H}_s = hk0$, para cristais cúbicos, independente da radiação.

Na incidência rasante as condições a serem observadas são: a escolha de um plano primário cujo ângulo de incidência seja pequeno e um plano secundário em que a equação [IV.5] indique que é Bragg.

Embora originalmente a geometria tenha sido desenvolvida para estudo da difração múltipla de superfície, ela mostra ser muito mais abrangente. Com as diferentes possibilidades apresentadas, abre-se um leque de aplicações práticas que merecem sem dúvida, uma maior dedicação ao assunto.

CAPÍTULO VI - RESULTADOS

RESULTADOS OBTIDOS DA TEORIA

INTRODUÇÃO

Os cálculos efetuados estão baseados na teoria dinâmica dos raios-X, que está apresentada no capítulo II, no caso de dupla transmissão, onde no lado externo da superfície de entrada do cristal somente existe o feixe incidente, e no lado externo da superfície de saída, emerge todo o feixe presente no seu interior. A figura A1-1 mostra o esquema da difração de dois feixes para a transmissão tipo Laue-Laue em um caso geral.

Apresenta-se aqui os cálculos obtidos para os dois casos de difração simples 000 220 e 000 113, no monocristal de silício e radiação de $\text{MoK}\alpha$. Serão estudados os casos de reflexão simétrica, onde a superfície de entrada do cristal é perpendicular ao plano atômico, mostrado pela figura II.4, e assimétricas, quando ocorre caso contrário.

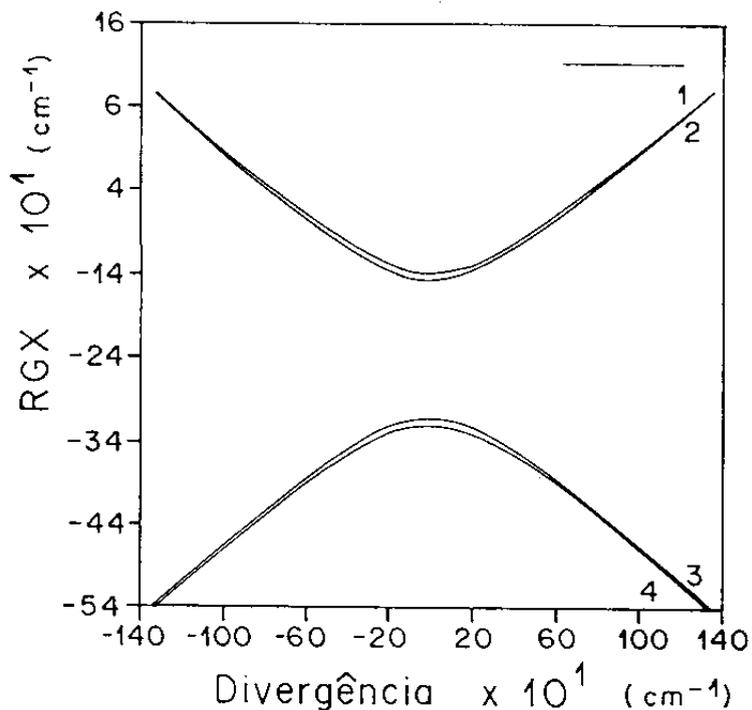
VIA) DIFRAÇÃO SIMPLES ENVOLVENDO DOIS FEIXES, NO CASO SIMÉTRICO

O sistema de coordenadas apresentado na figura II.3 do capítulo II, utilizado para definir os diferentes parâmetros descritos foi escolhido da seguinte maneira: \hat{e}_x paralelo ao plano atômico, \hat{e}_z paralelo ao plano cristalográfico \vec{H} com o sentido positivo \vec{CO} e, \hat{e}_y perpendicular a ambos. No caso Laue simétrico \hat{e}_x é paralelo a normal a superfície de entrada, \hat{n}_e , e também ao plano atômico primário. \hat{e}_z e \hat{e}_y definem a superfície do cristal.

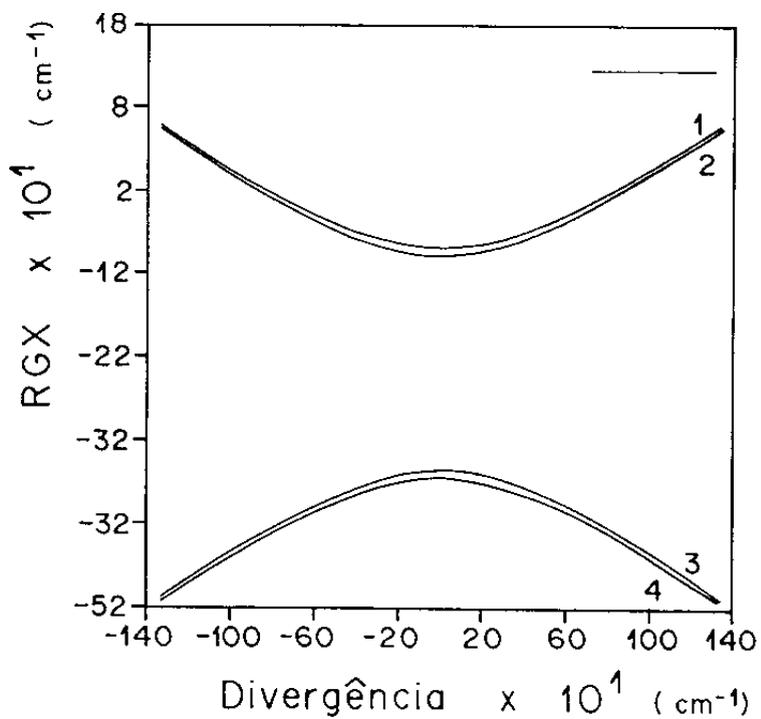
As figuras VI.1 a e b apresentam um corte no plano de incidência (plano xz), da superfície de dispersão que é a parte real do fator de acomodação, (eq. [II.18]). A superfície de dispersão de V.1a corresponde a difração simples 000 220 e V.1b a difração simples 000 113. A abscissa corresponde a coordenada z do ponto de entrada, com valores positivos na direção \vec{CO} e divergência de 2" de arco. A ordenada $Kg'(\alpha)$ é dada em unidades de cm^{-1} . Ambas as figuras estão na mesma escala apenas com o eixo das ordenadas transladado de 20 cm^{-1} .

O segmento de reta localizado no canto superior direito, desta e de outras figuras que seguem, corresponde a escala de 1" de arco de divergência.

O coeficiente de absorção (em unidades de cm^{-1}), parte imaginária do fator de acomodação, em função da coordenada z do ponto de entrada



(a)



(b)

Figuras VI.1 - Corte da superfície de dispersão do Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, no plano de incidência, no caso de difração simples: (a) 000 220, (b) 000 113. Escala: 1" de arco.

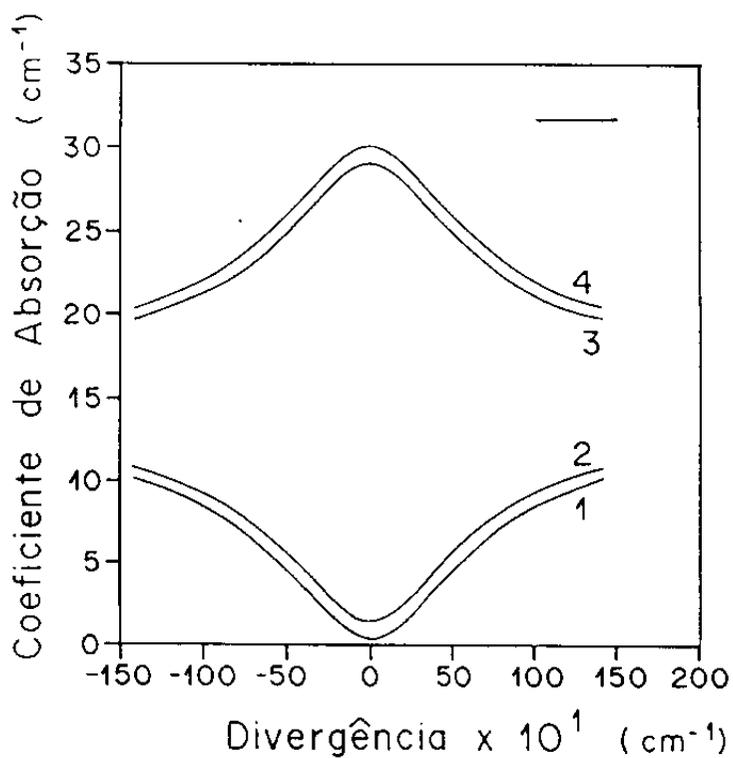
encontra-se nas figuras VI.2a para a difração simples 000 220 e VI.2b para a difração simples 000 113. Como se pode observar nas duas figuras, os modos de propagação 1 e 2 correspondentes aos ramos da superfície de dispersão mais próximos ao ponto Laue possuem baixa absorção. Em ambas as figuras, observa-se também que os valores do coeficiente de absorção apresentam uma distribuição simétrica em torno do valor médio $\mu = 15 \text{ cm}^{-1}$, que é o coeficiente de absorção médio para o cristal de Si e radiação de $\text{MoK}\alpha$.

Através da listagem resultante dos cálculos, pode-se fazer a comparação entre os valores do coeficiente de absorção no ponto de divergência nula, e verifica-se que para a difração 220 os modos de propagação 1 e 2 assumem valores menores ($0,46$ e $1,47 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente) que os apresentados para o caso 113 ($4,9$ e $5,9 \text{ cm}^{-1}$). O contrário ocorre com os modos 3 e 4. Isto indica que a absorção anômala (efeito Borrmann), para a difração 220 é mais pronunciada que para a difração 113.

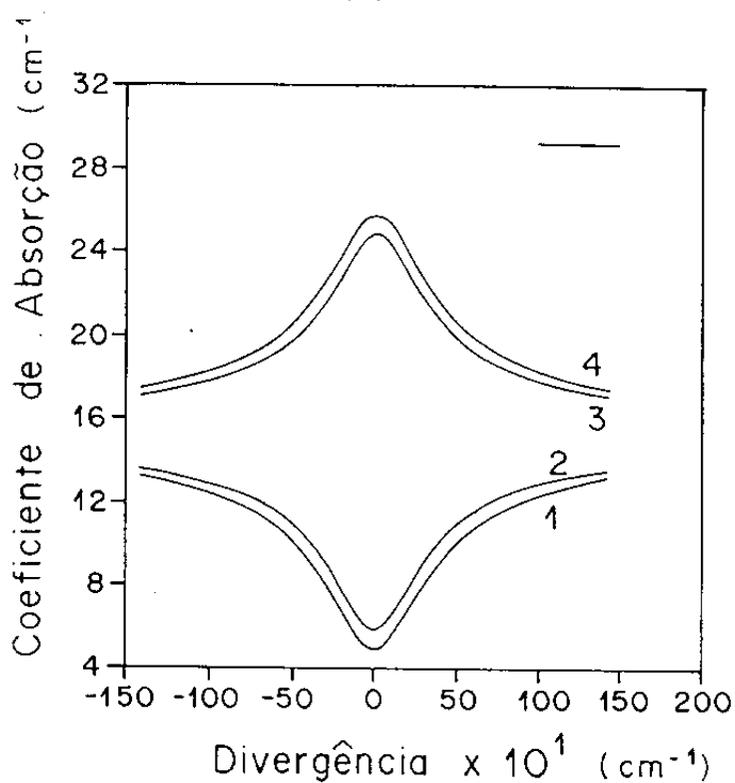
O campo de onda no interior do cristal, módulo ao quadrado do deslocamento elétrico (equação [II.9]), é apresentado nas figuras VI.3a e VI.3b que correspondem aos casos 220 e 113 respectivamente. Estes cálculos foram feitos para o ponto Laue exato ($\Delta\theta = 0$), ao longo da direção perpendicular a propagação da energia [VI-3]. A origem das coordenadas foi tomada no plano atômico para a família de planos hkl em questão. O eixo das abcissas representa a distância no espaço real em unidades do parâmetro de rede a .

Os campos de onda para os 4 modos de propagação, possuem a periodicidade do espaçamento interplanar, $0,35$ para a reflexão 220 e $0,30$ para 113. Os modos de propagação 1 e 2, correspondentes aos pontos da superfície de dispersão mais próximos ao ponto de Laue, têm seus mínimos nas posições dos planos atômicos. Os modos 3 e 4 possuem os máximos nos planos atômicos. Isto explica o comportamento do coeficiente de absorção e mostra que os raios-X formam uma onda estacionária no interior do cristal.

Considerando que o vetor de Poynting é perpendicular a superfície de dispersão [VI-1,2], verifica-se que para cada ponto da frente de onda incidente, existem quatro direções possíveis para a propagação de energia no interior do cristal no caso de difração simples. Isto indica que a energia chega na superfície de saída do cristal em quatro pontos distintos. A distribuição de energia na superfície de saída pode ser visualizada através da função densidade de raios (histograma), apresentado pela figura VI.4 para a difração simples 000 220 (curva superior), e para a difração

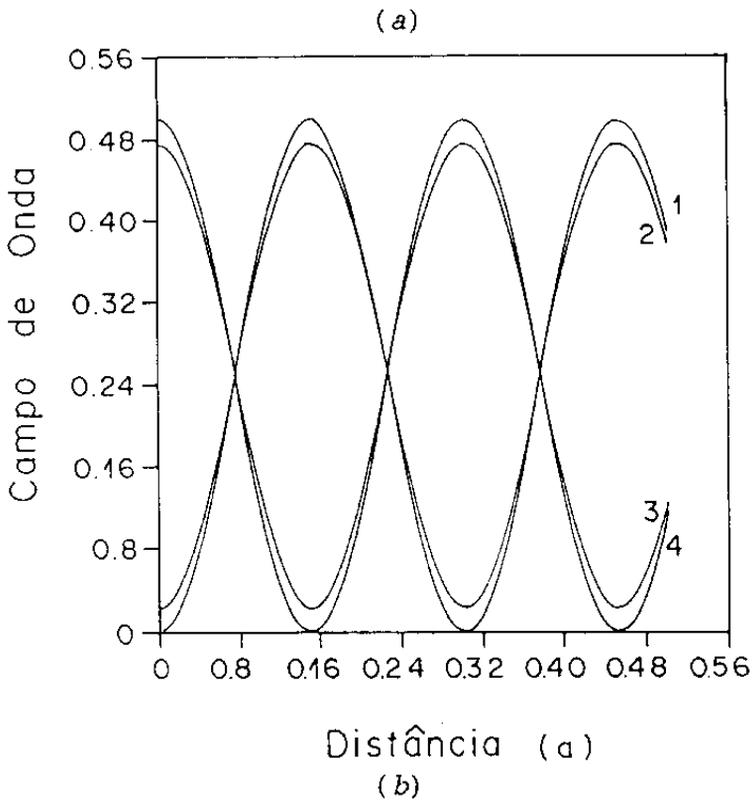
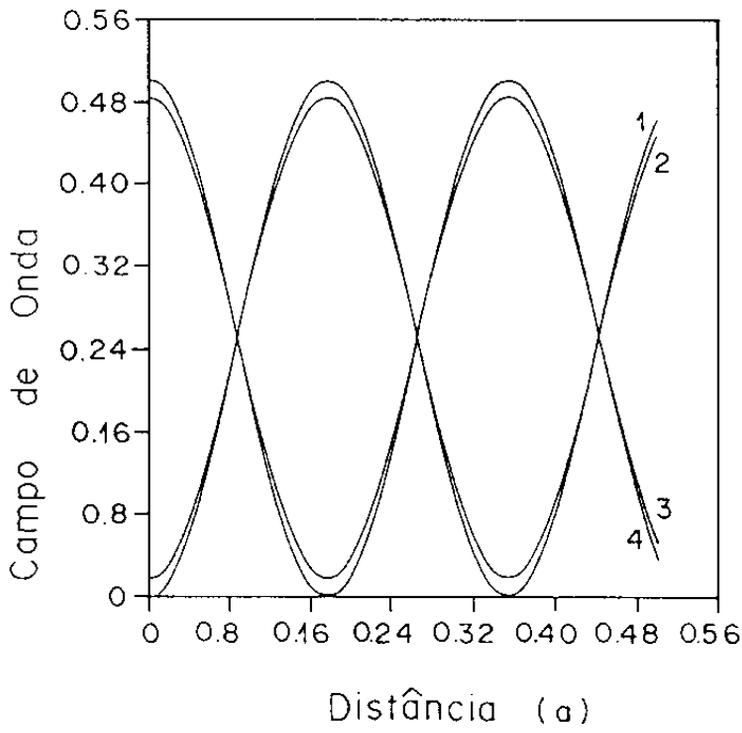


(a)



(b)

Figuras VI.2 - Coeficiente de absorção do Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, em função da coordenada z do ponto de entrada, no caso de difração simples: (a) 000 220, (b) 000 113. Escala: 1" de arco.



Figuras VI.3 - Campo de onda na direção de perpendicular aos planos atômicos para Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, no caso de difração simples: (a) 000 220, (b) 000 113. A distância dada em unidades de parâmetro de rede.

113 (curva inferior). Os valores da densidade de raios foram calculados para o intervalo de divergência de $\pm 20''$ de arco, a partir do ângulo de Bragg exato, e para 8000 pontos neste mesmo intervalo. A coordenada do ponto de saída p , que aparece na abscissa dessas e das demais figuras que seguem, é definida por:

$$p = \frac{\tan \theta}{\tan \theta_B},$$

onde θ_B é o valor do ângulo de Bragg exato e θ o ângulo que o vetor de Poynting forma com o plano atômico. O valor extremo $p = +1$ corresponde ao ponto extremo do leque de Borrmann do lado do feixe direto transmitido (O), e $p = -1$ ao ponto do extremo do leque de Borrmann do lado do feixe refletido transmitido (H).

O cálculo da função densidade de raios foi feito através do programa LADEN.FOR, que adiciona em cada intervalo (Δp) da superfície de saída, todos os vetores de Poynting cuja coordenada (p) esteja localizada nesse intervalo.

As intensidades calculadas para a difração simples 000 220 são apresentadas na figura VI.5a para $\mu t = 2$, no caso do feixe direto transmitido e na figura VI.5b para $\mu t = 10$, no caso do feixe refletido transmitido. Estes cálculos são obtidos em função do parâmetro p , utilizando a equação [II.68c] para os 4 modos de propagação. A divergência máxima dos pontos de entrada é $20''$ de arco. Como se observa através da figura VI.5a para amostras de espessura intermediária, verifica-se o aumento de intensidade na direção do ponto O, porque a parte do feixe incidente que não obedece a lei de Bragg é simplesmente transmitida. Observa-se pela figura VI.5b que o valor da intensidade é nulo para os modos 3 e 4, indicando que há a total absorção destes modos no caso de amostras espessas ($\mu t = 10$).

O perfil de seção, também chamado de perfil de intensidade, foi determinado fazendo-se inicialmente, para cada modo de propagação, a interpolação das intensidades nos mesmos pontos da superfície de saída onde são conhecidos os valores da densidade de raios. A seguir tomou-se para cada ponto da superfície de saída, a média das intensidades calculadas sobre os modos de propagação. Finalmente, o perfil de seção foi obtido do produto da função densidade de raios pela média das intensidades. Estes valores foram calculados para 51 pontos da superfície de saída.

Os cálculos foram efetuados no plano de incidência, resultando nos

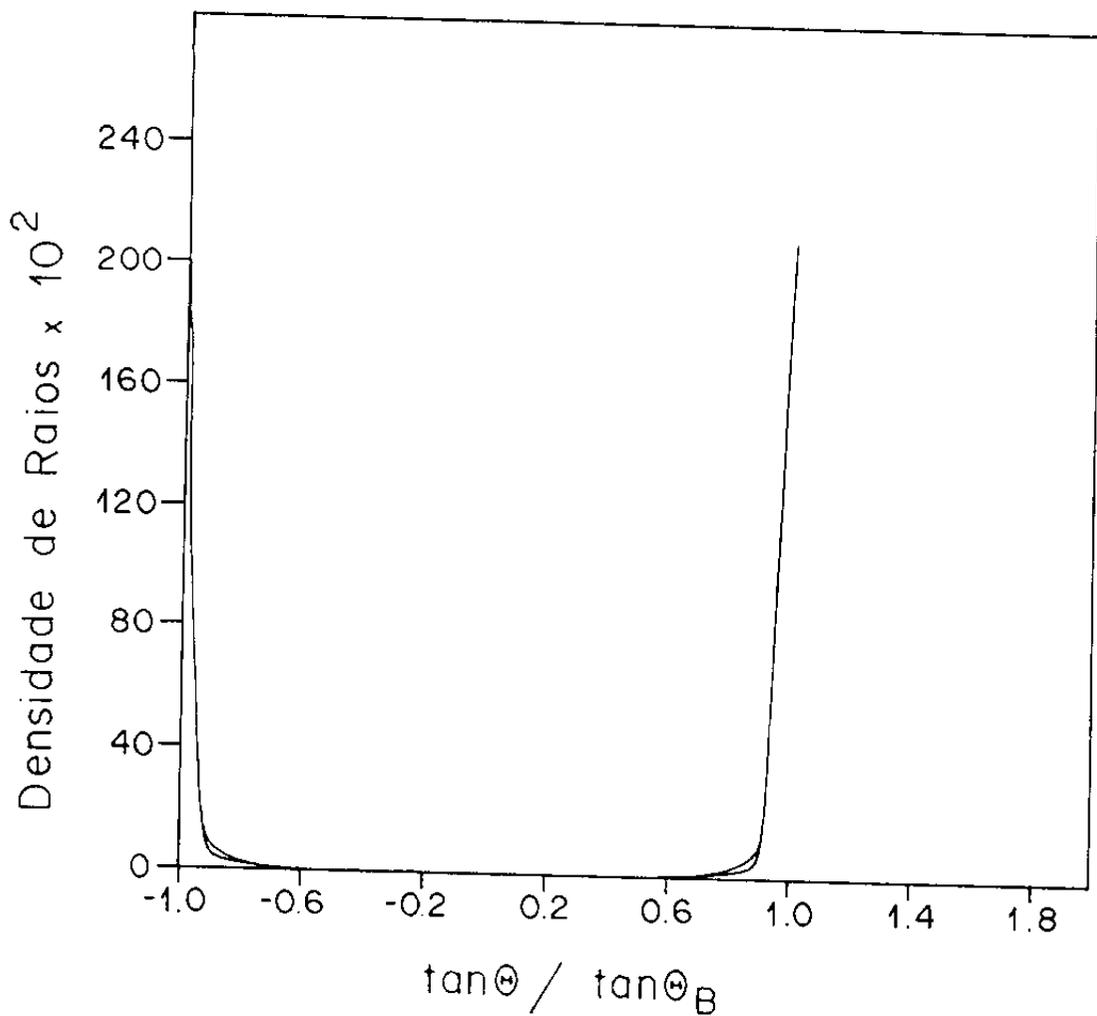
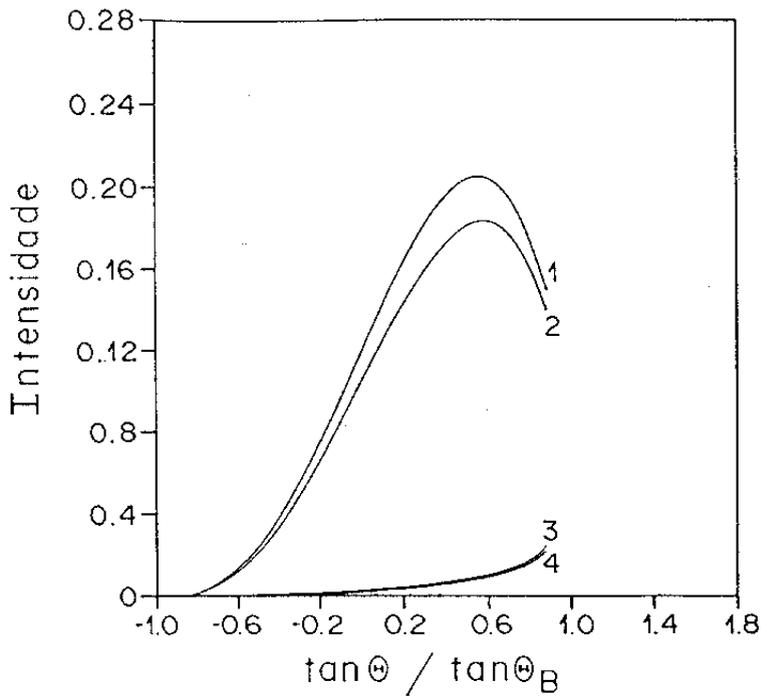
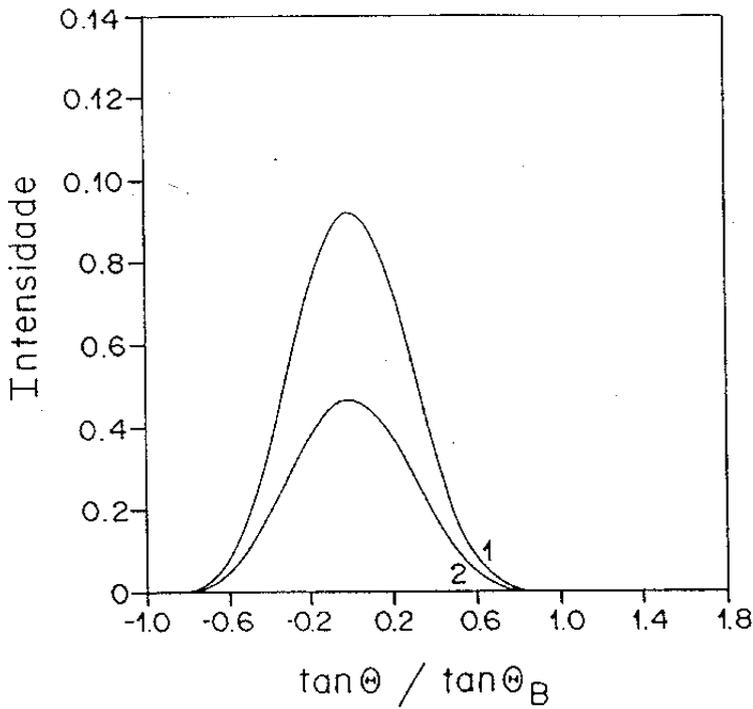


Figura VI.4 - Densidade de raios em função da coordenada p da superfície de saída para Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, no caso de difração simples: a curva superior é devido a 000 220 e a inferior a 000 113.



(a)



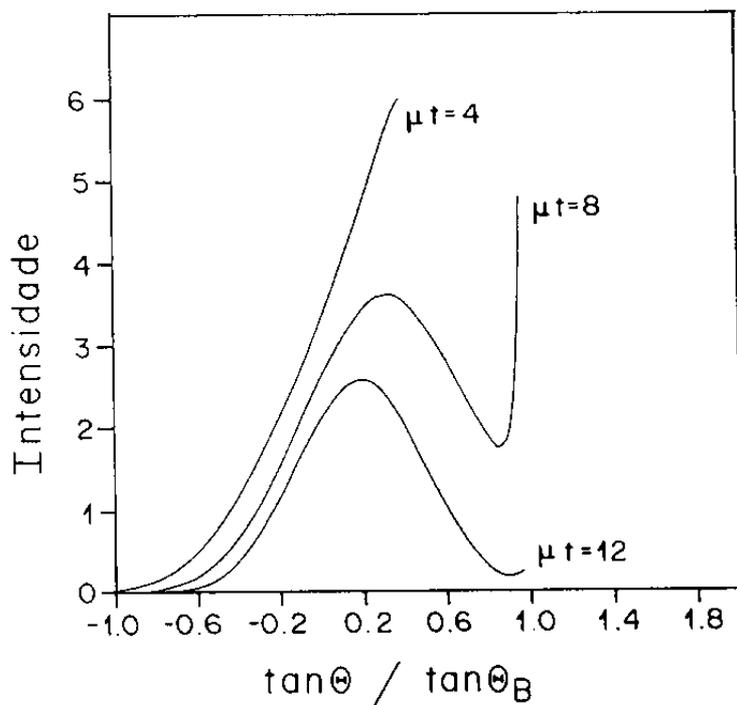
(b)

Figuras VI.5 - Intensidade calculada na superfície de saída para Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, no caso da difração simples simétrica 000 220: (a) feixe direto transmitido para $\mu t = 2$ e, (b) feixe refletido transmitido para $\mu t = 10$.

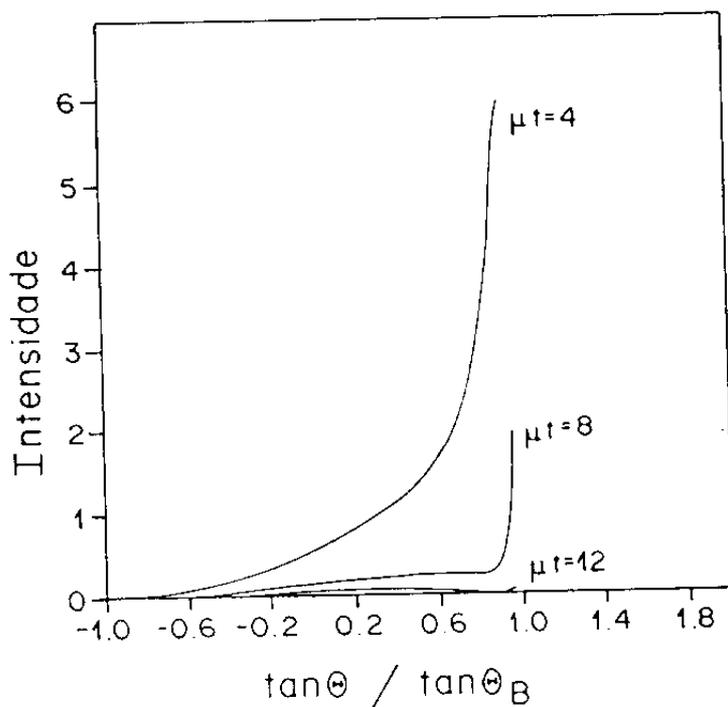
perfis de secção, apresentados nas figuras VI.6a (220) e VI.6b (113), para o feixe direto transmitido e figuras V.7a (220) e VI.7b (113), para o feixe refletido transmitido, para as espessuras: $\mu t = 4, 8, 12$.

Dos resultados apresentados nas figuras, nota-se a forte absorção sofrida no caso da reflexão 113 para $\mu t = 12$, o que não ocorre no caso da reflexão 220. Esta verificação demonstra que a transmissão Borrmann é mais efetiva para a reflexão 220 que para a 113. Isto ocorre porque os átomos no caso da reflexão 220, espalham em fase, portanto o fator de estrutura é igual a 8 vezes o fator de espalhamento atômico do silício [V]-3].

A diminuição do efeito Borrmann no caso de transmissão simétrica 000 113 mostra que nem sempre a absorção anômala pode ser observada.

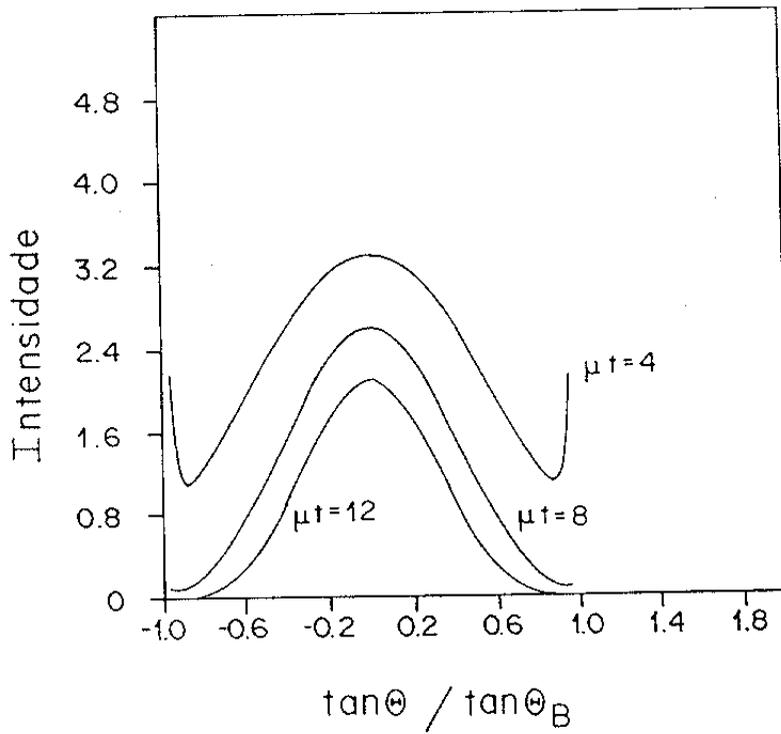


(a)

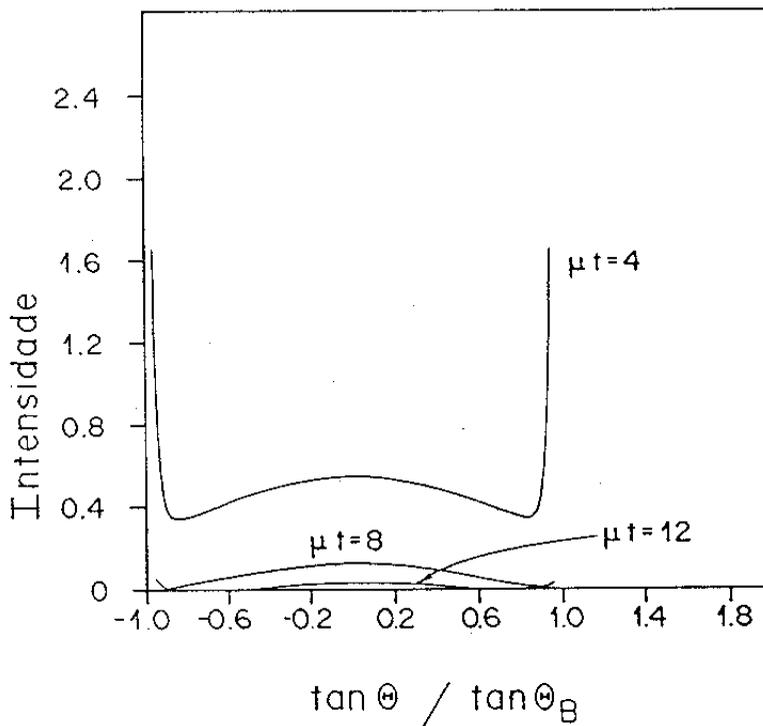


(b)

Figuras VI.6 - Perfis de secção do feixe direto transmitido para $\mu t = 4, 8, 12$, Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, no caso da difração simples simétrica: (a) 000 220 e, (b) 000 113.



(a)



(b)

Figuras VI.7 - Perfis de secção do feixe refletido transmitido para $\mu t = 4, 8, 12$, Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, no caso da difração simples simétrica: (a) 000 220 e, (b) 000 113.

VIB) DIFRAÇÃO SIMPLES ENVOLVENDO DOIS FEIXES, NO CASO ASSIMÉTRICO

VIB-1) RESULTADOS UTILIZANDO A MATRIZ DE ROTAÇÃO

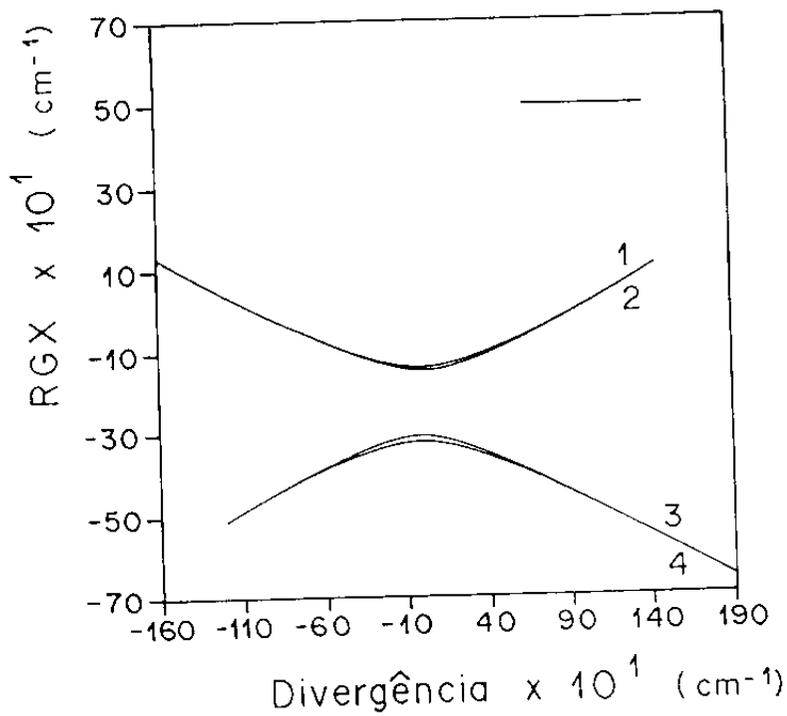
Para efetuar os cálculos utilizando o sistema de coordenadas vinculado à superfície de entrada do cristal, é preciso recorrer a matriz de rotação apresentada no capítulo II, na seção II B-2a.

Um exemplo desse tipo de cálculo está apresentado na figura VI.8a. Este é o resultado obtido no caso do silício e difração simples 000 113, para $\rho = 30^\circ$. A figura VI.8b é o resultado obtido para $\rho = 70^\circ$.

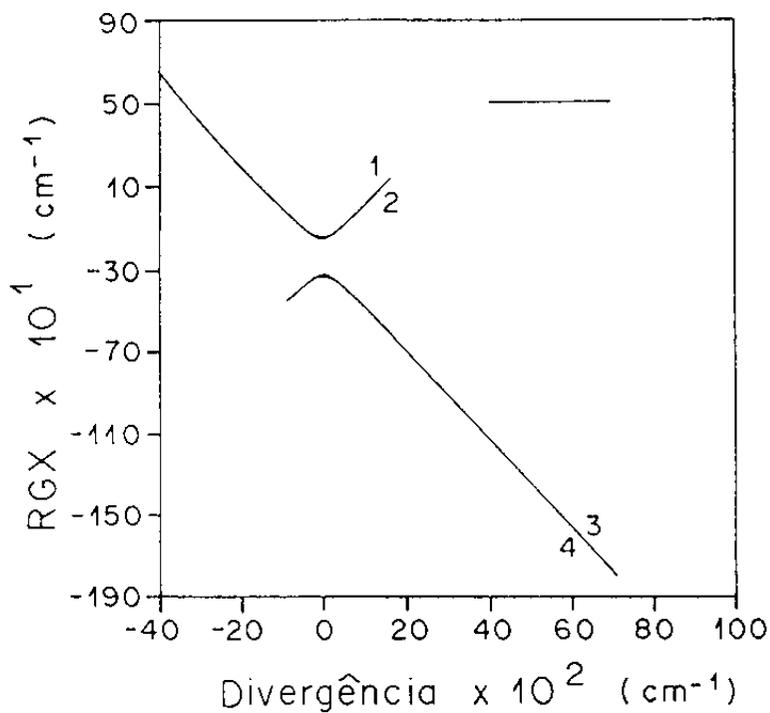
A figura VI.8c, apresenta o coeficiente de absorção $\mu = 4\pi K g'(\alpha)$ em função da divergência, quando o ângulo de inclinação ρ é 70° para a difração simples 000 113. Este resultado para o coeficiente de absorção é análogo ao apresentado por James [V0-4], para o caso do NaCl [111] e difração simples 000 200.

Para a solução do problema de intensidade, ou seja, o caso de difração paralela à superfície de entrada, o procedimento mostrou-se inadequado. Isto pode ser melhor compreendido, observando-se a superfície de dispersão para dois feixes apresentado na figura II.2b. Quando o feixe difratado é paralelo a superfície de entrada, a normal \hat{n}_e fica contida na frente de onda do feixe difratado S_H , o que impossibilita o estabelecimento de uma relação funcional entre o ponto de entrada E, e, o "tie point".

Para contornar este problema foi utilizada a equação [II.75], que estabelece a relação entre os autovalores Laue simétrico com o assimétrico.



(a)



(b)

Figuras VI.8 - Corte da superfície de dispersão do Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, no plano de incidência, no caso de difração simples 000 113, para o ângulo de inclinação ρ : (a) 30° , (b) 70° . Escala: $1''$ de arco.

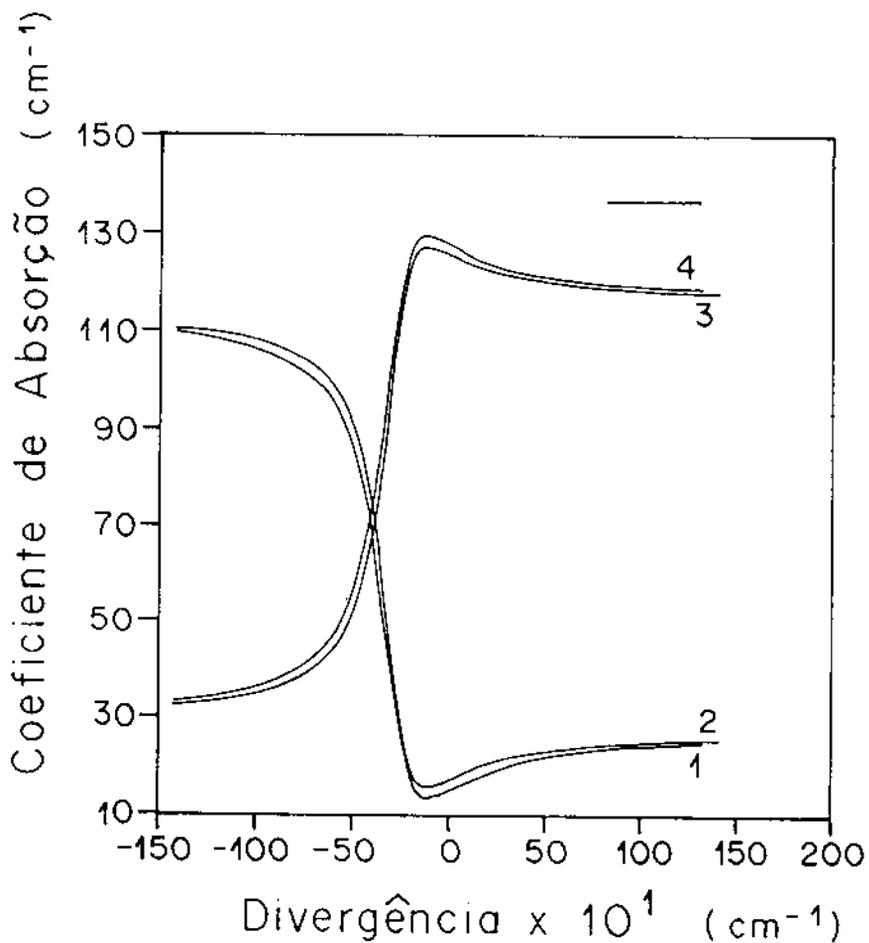


Figura VI.8c - Coeficiente de absorção do Si, radiação MoK α , em função da coordenada z do ponto de entrada, no caso de difração simples 000 113, para o ângulo de inclinação ρ de 70°. Escala: 1" de arco.

VOB-2) RESULTADOS PARA AS INTENSIDADES E PERFIS DE SECÇÃO

Os resultados que serão apresentados a seguir, foram feitos utilizando a equação [II.68b] com o termo exponencial dado pelo produto das equações [II.75] e [II.76].

A figura VI.9 apresenta o cálculo da intensidade para o feixe refletido transmitido, para o caso de difração simples 000 113 e $\mu t = 10$. Este cálculo foi efetuado no caso em que o feixe difratado é paralelo à superfície de entrada ($\rho = 77,5$ e $\beta = 12,5$).

A composição do cálculo da intensidade com a densidade de raios (figura VI.4) resulta no perfil de secção, como descrito na seção VIIA.

Os perfis de secção para o feixe direto transmitido para $\mu t = 4, 8$ e 12 , no caso de difração simples 000 220, estão apresentados na figura VI.10a. Estes perfis foram calculados para $\rho = 30^\circ$ (ângulo entre a normal à superfície de entrada e o plano atômico). O mesmo comportamento é observado no caso em que o feixe difratado se propaga paralelamente à superfície de entrada. Ele está apresentado pela figura VI.10b, onde $\rho = 79,36^\circ$ e a superfície de saída é perpendicular à superfície de entrada ($\beta = 10,64^\circ$). Nota-se ainda que em $p = -1$, correspondente ao extremo superior da superfície de saída, não há feixe direto transmitido. A figura VI.10c, apresenta os perfis de secção para $\mu t = 10, 30$ e 100 , no caso de extrema assimetria ($\rho = 79,36^\circ$ e $\beta = 10,64^\circ$). Observa-se que a transmissão anômala (Borrmann) ainda persiste.

A figura VI.11a apresenta os perfis para $\mu t = 4, 8$ e 12 quando $\rho = 30^\circ$ e $\beta = 0^\circ$, na direção do feixe refletido transmitido. Para $\rho = 79,36^\circ$ e $\beta = 10,64^\circ$ os perfis estão mostrados na figura VI.11b. Nesta figura se observa a persistência de intensidade do feixe refletido transmitido superficial representado pela região em $p = -1$. Como indicam os perfis da figura VI.11c, para $\mu t = 10, 30, 100$ e as mesmas condições de assimetria da figura anterior, este feixe ainda se mantém mesmo para valores de μt grandes.

É extremamente interessante observar o caso da difração simples 000 113, em que a absorção anômala é moderada. A figura VI.12a apresenta o perfil de secção para o feixe direto transmitido em condições de difração paralela à superfície de entrada ($\rho = 77,5^\circ$ e $\beta = 12,5^\circ$), e $\mu t = 4, 8$ e 12 . Para o feixe refletido transmitido para os mesmos valores de μt e condições de assimetria, a figura VI.12b indica a permanência de intensidade na superfície do cristal ($p = -1$). Este comportamento se mantém inalterado mesmo nos casos de valores de μt maiores, como mostra a figura VI.12c, para

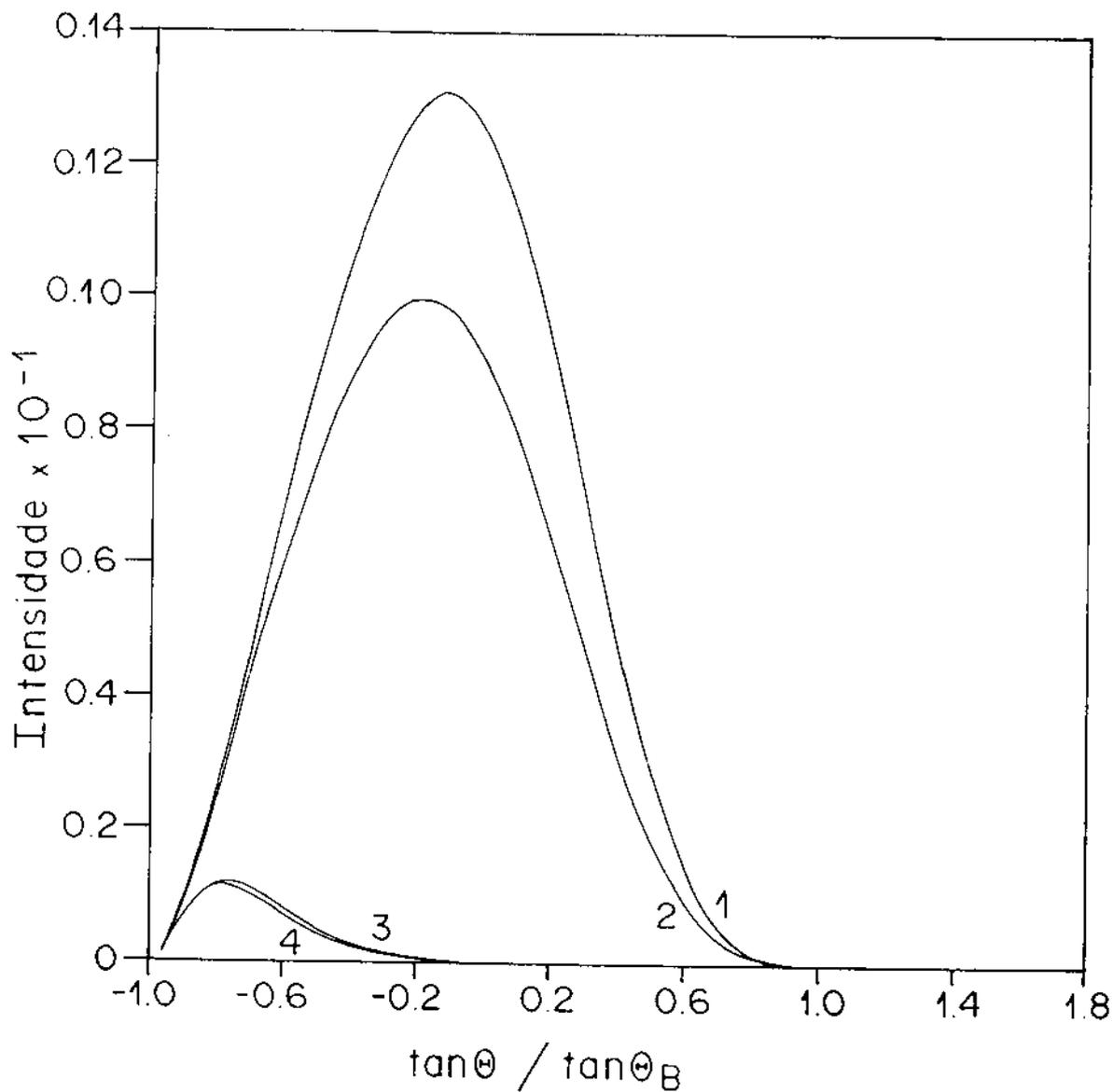
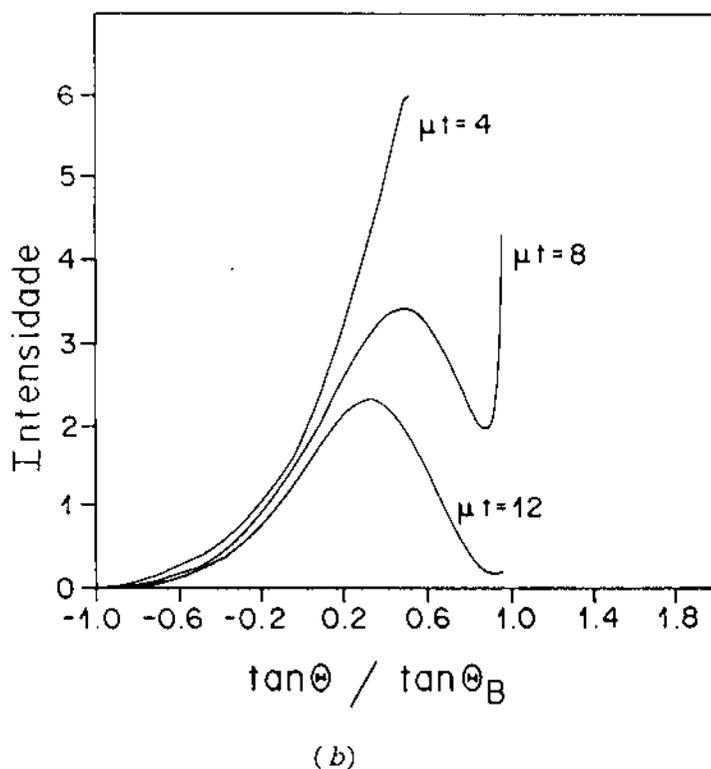
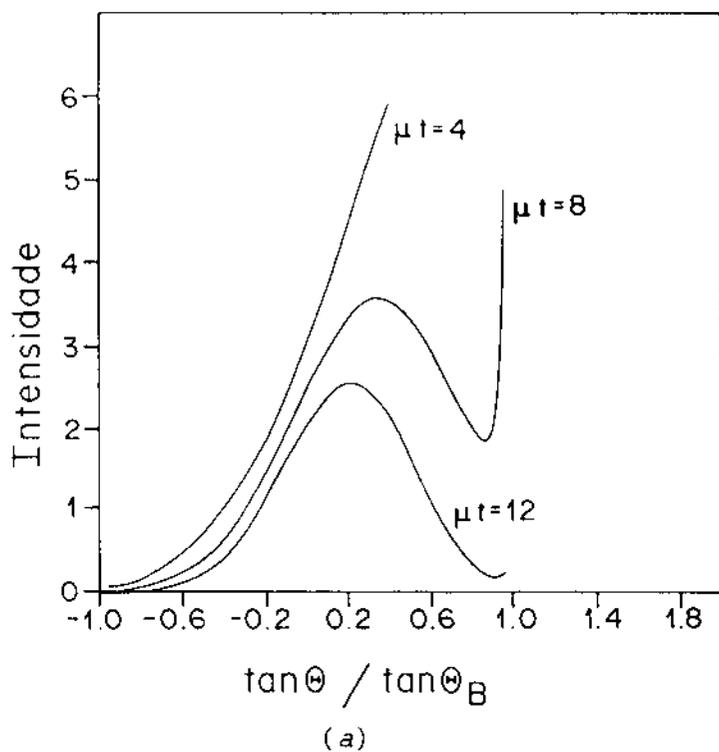
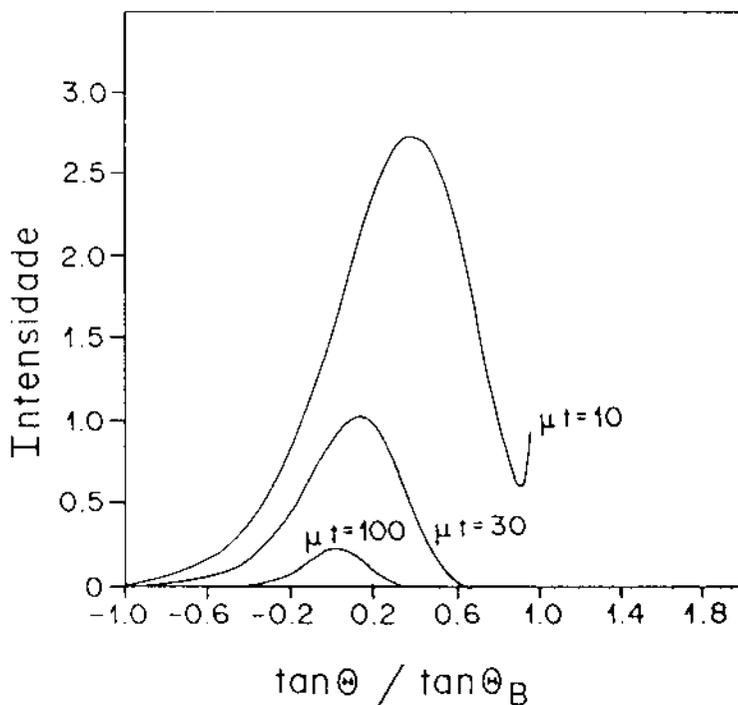


Figura VI.9 - Intensidade calculada do Si, radiação MoK α , na superfície de saída para $\mu t = 10$, no caso da difração simples 000 113 na direção do feixe refletido transmitido, em que $\rho = 77,5^\circ$ e $\beta = 12,5^\circ$.

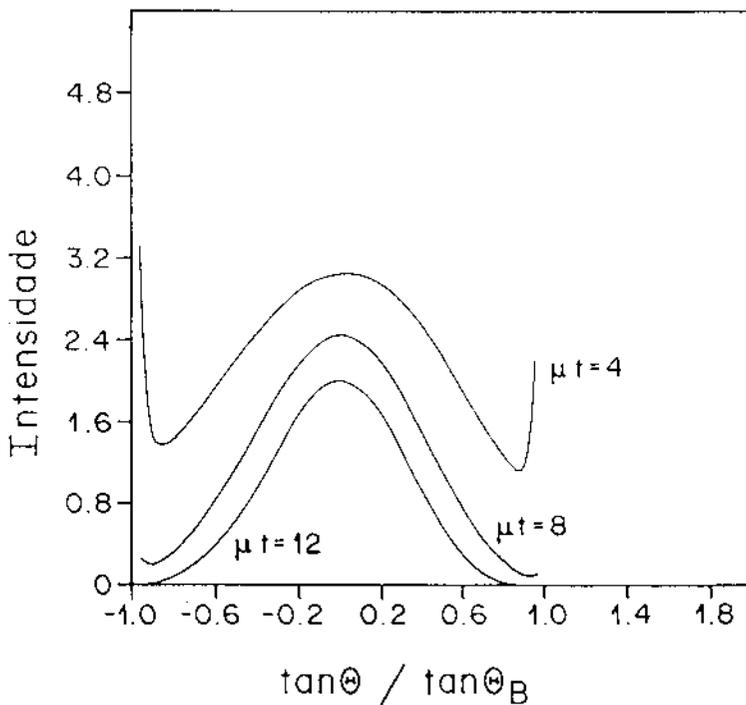


Figuras VI.10 - Perfis de secção do feixe direto transmitido para $\mu t = 4, 8$ e 12 , do Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, no caso da difração simples $000\ 220$:
 (a) $\rho = 30^\circ$, $\beta = 0^\circ$, (b) $\rho = 79.36^\circ$, $\beta = 10.64^\circ$.



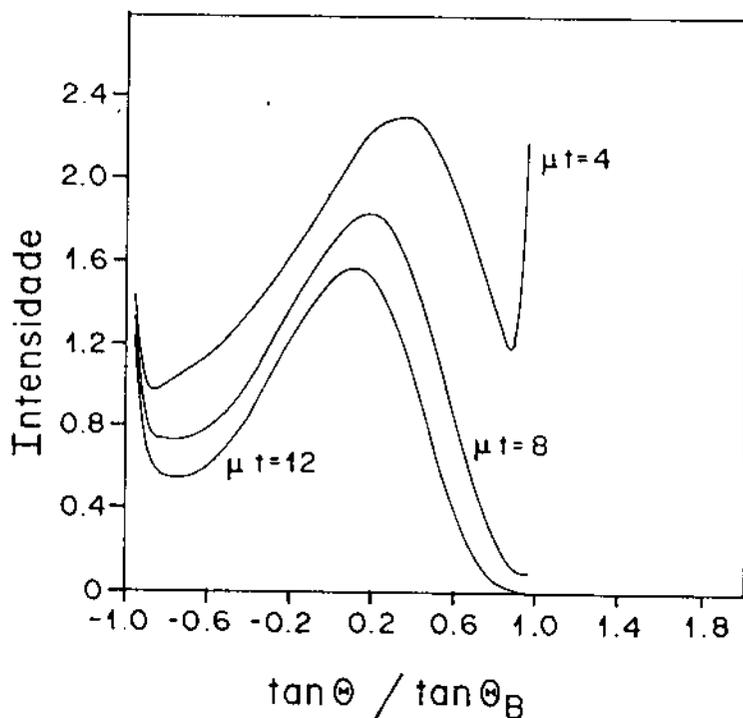
(c)

Figura VI.10c - Perfis de secção do feixe direto transmitido para $\mu t = 10, 30$ e 100 , do Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, no caso da difração simples $000\ 220$ com $\rho = 79,36^\circ$, $\beta = 10,64^\circ$.

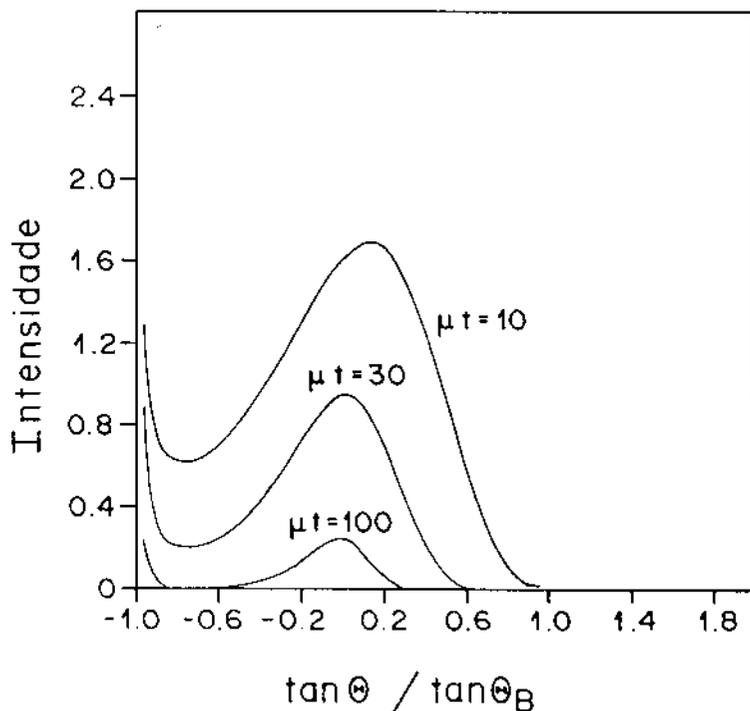


(a)

Figura VI.11a - Perfis de secção do feixe refletido transmitido para $\mu t = 4, 8$ e 12 , do Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, no caso da difração simples $000\ 220$ com $\rho = 30^\circ$, $\beta = 0^\circ$.



(b)

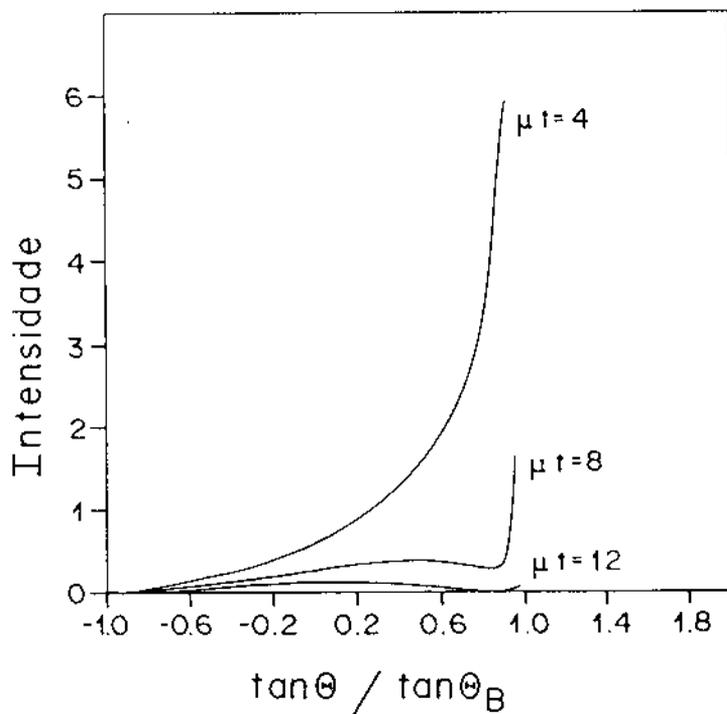


(c)

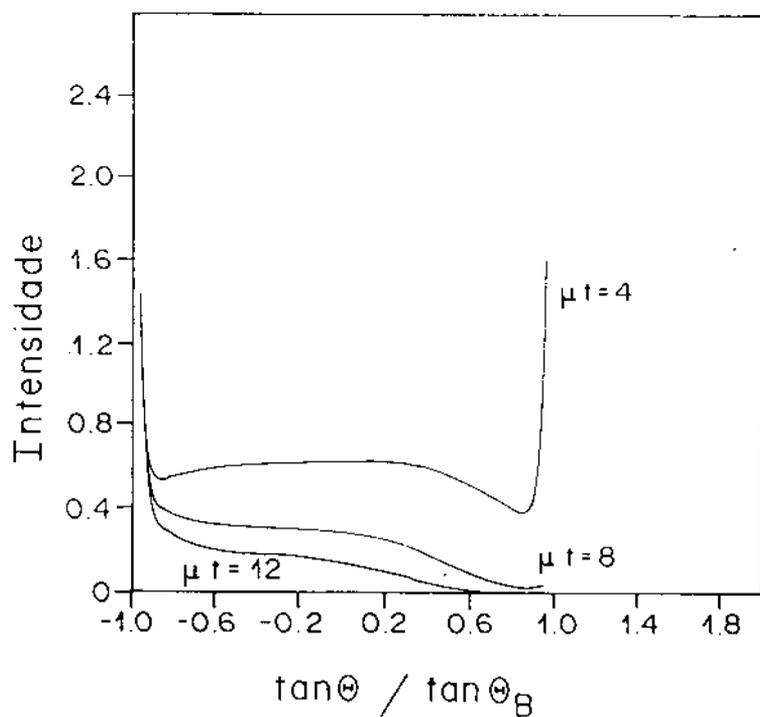
Figuras VI.11 - Perfis de seção do feixe refletido transmitido do Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, para $\rho = 79,36^\circ$ e $\beta = 10,64^\circ$, no caso da difração simples 000 220: (b) $\mu t = 4, 8$ e 12 , (c) $\mu t = 10, 30$ e 100 .

$\mu t = 10, 30$ e 100 .

O caso considerado para estudo foi o da difração simples 000 113, em que a normal à superfície de entrada forma o ângulo $\chi = 28,74$ com o plano de incidência. Para $\mu t = 4, 8$, e 12 e nas condições em que o feixe propaga-se paralelo à superfície de entrada ($\rho = 77,5$ e $\beta = 12,5$), observou-se que tanto os perfis de secção no caso do feixe direto transmitido (figura VI.13a), quanto o feixe refletido transmitido (figura VI.13b), não mostram mudanças significativas de comportamento, quando comparado com os das figuras VI.12a e VI.12b. O mesmo ocorre quando os perfis de secção do feixe refletido transmitido, são calculados para valores de μt maiores, $\mu t = 10, 30$ e 100 , como apresenta a figura VI.13c. Isto acontece porque o ângulo χ é pequeno, e portanto não ocasiona grandes alterações na intensidade.



(a)



(b)

Figuras VI.12 - Perfis de seção do Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, para $\mu t = 4, 8$ e 12 , no caso da difração simples $000\ 113$ em que $\rho = 77,50^\circ$, $\beta = 12,50^\circ$: (a) feixe direto transmitido e (b) feixe refletido transmitido.

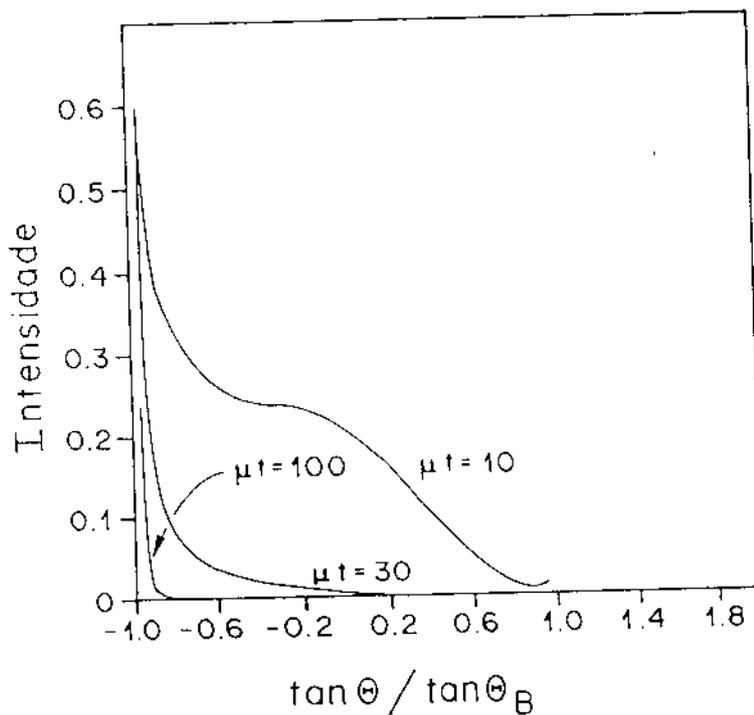
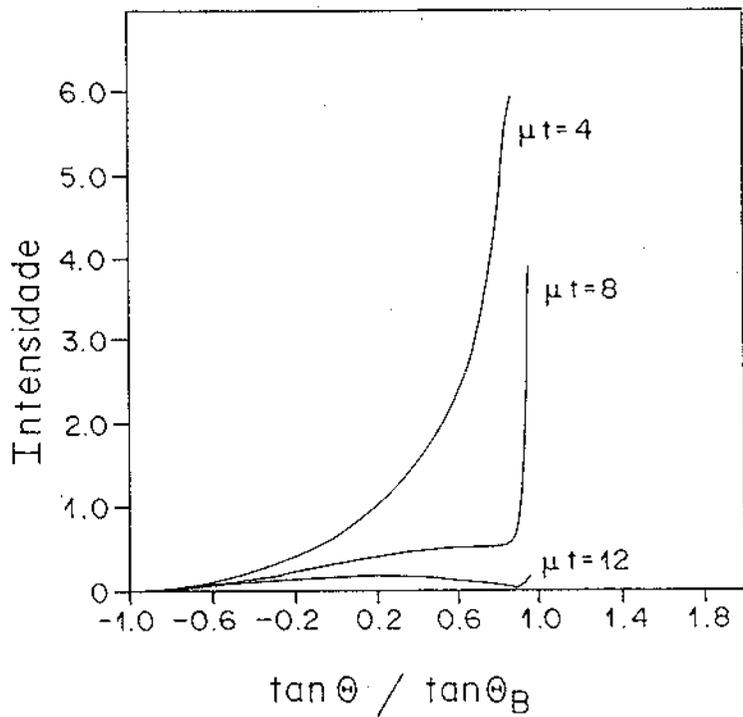
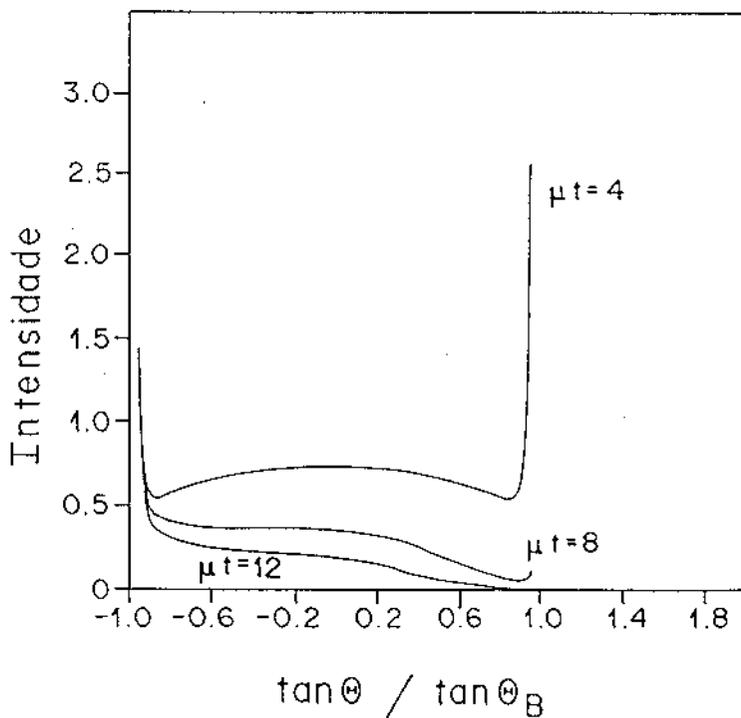


Figura VI.12c - Perfis de secção do feixe refletido transmitido do Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, para $\mu t = 10, 30$ e 100 , no caso da difração simples $000\ 113$ em que $\rho = 77,50^\circ$, $\beta = 12,50^\circ$.

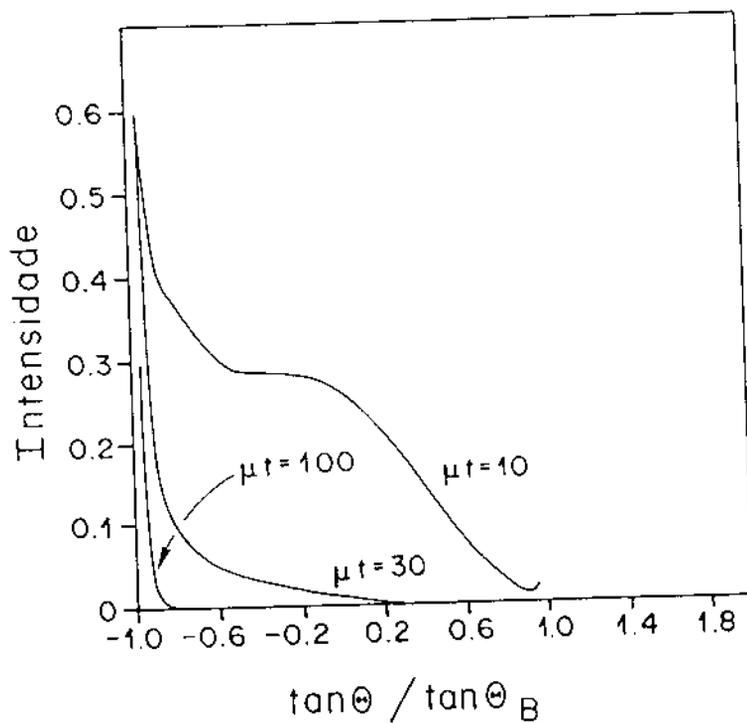


(a)



(b)

Figuras VI.13 - Perfis de seção do Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, para $\mu t = 4, 8$ e 12 , onde $\rho = 77,50^\circ$, $\beta = 12,50^\circ$, e $\chi = 28,74^\circ$, no caso da difração simples $000\ 113$: (a) feixe direto transmitido e (b) feixe refletido transmitido.



(c)

Figura VI.13c - Perfis de secção do feixe refletido transmitido do Si, radiação $\text{MoK}\alpha$, para $\rho = 77,50^\circ$, $\beta = 12,50^\circ$ e $\chi = 28,74^\circ$, no caso da difração simples 000 113 para $\mu t = 10, 30$ e 100 .

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

VIC-1) SECCOES TOPOGRAFICAS DAS AMOSTRAS DE SILÍCIO

O silício tem como valor para o coeficiente de absorção 15 cm^{-1} para a radiação de $\text{MoK}\alpha$. As amostras de Si utilizadas tem dimensão superficial em geral de $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$. Como a amostra é ajustada para que o feixe incida na região central da superfície da amostra, o percurso do feixe refletido que se propaga paralelamente à superfície do cristal, é aproximadamente $0,5 \text{ cm}$. Isto equivale a um valor do fator μt igual a $7,5$. A figura VI.7b mostra que perfis para μt entre 4 e 8, permitem uma boa visualização de toda a região de espalhamento, através de secção topográfica.

Foram selecionados para estudo três casos a serem apresentados: difração simples 000 113, difração múltipla de três feixes 000 222, $\bar{1}\bar{1}3$, e difração múltipla de quatro feixes 000, 400, 220, $2\bar{2}0$.

No caso Laue simétrico para amostras espessas ($\mu t \geq 10$), o perfil de secção para difração simples 000 113, foi calculado para o feixe refletido transmitido e está apresentado na figura VI.7b. Ela indica que não seria observada intensidade na região dos extremos do leque de Borrmann, ou seja $p = 1$ e $p = -1$, e que a absorção anômala seria bastante atenuada. A figura VI.14 mostra como seria a região de espalhamento de raios-X em um cristal para a difração simples paralela à superfície por um feixe de raios-X colimado com uma fenda linear. Se fosse colimação por fenda circular, o feixe de raios-X incidente, indicado por A, por exemplo, seria confinado à região do leque de Borrmann indicada na figura pelo segmento A'A", cujo extremo superior se situa na superfície do cristal. É ao longo da direção A'A" que está feito o cálculo do perfil teórico apresentado em VI.7b. Entretanto ao se utilizar uma fenda linear AB a figura de difração A'A" é repetida estendendo-se por toda a região A'B'A"B", indicada na figura. A secção topográfica na direção do feixe direto transmitido é neste caso e nos demais, superposto pelo próprio feixe direto.

O registro da imagem foi feito por um filme fotográfico posicionado o mais próximo possível da amostra e perpendicular ao feixe refletido transmitido (figura V.4).

De acordo com a figura IV.4, no caso da difração múltipla de três feixes e colimador circular, a região correspondente ao leque de Borrmann [V0-8] onde está localizada a energia, forma um triângulo isósceles, uma

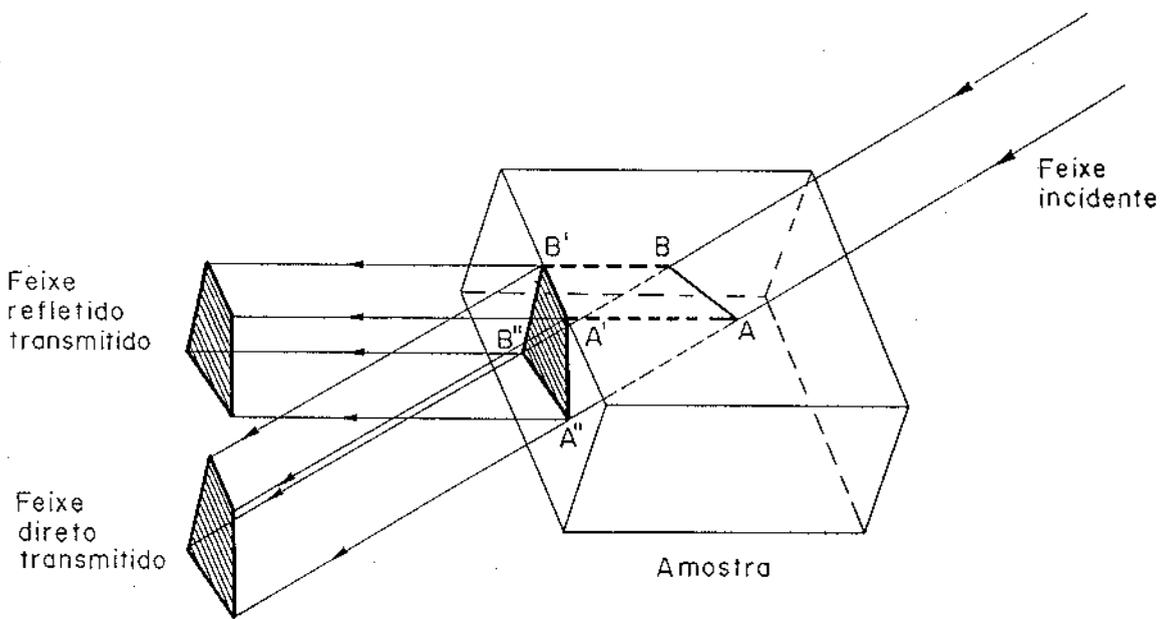


Figura VI.14 - Esquema do espalhamento produzido pela difração simples de um feixe de raios-X colimado por fenda linear.

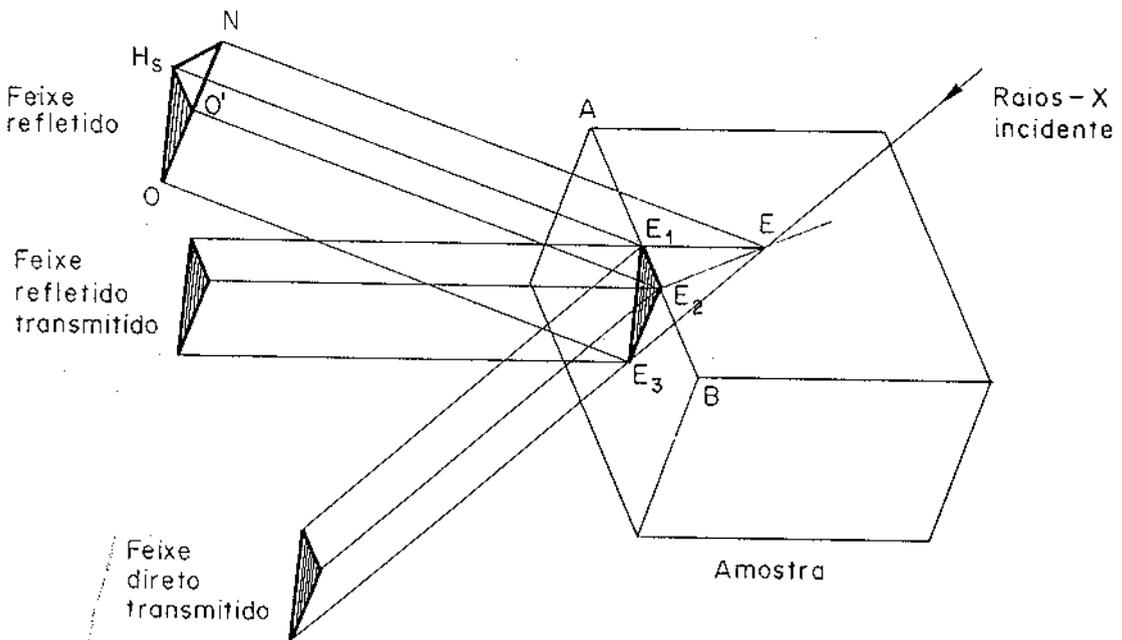
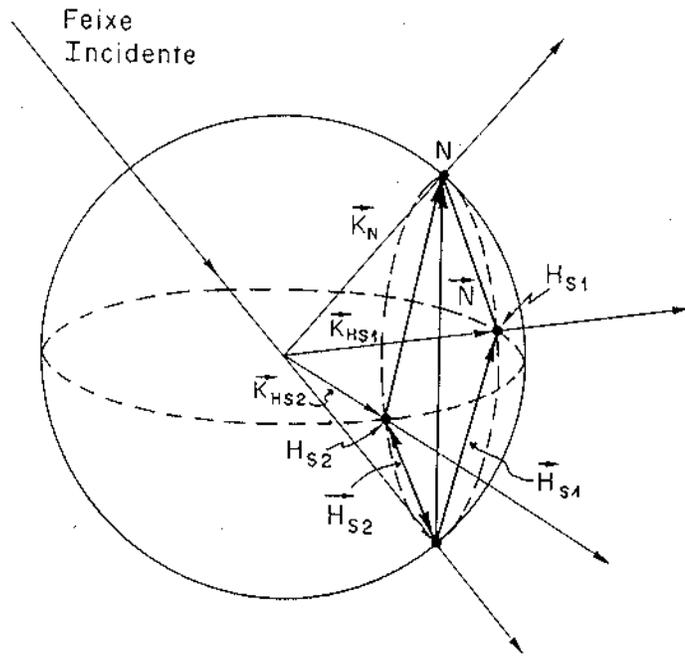


Figura VI.15 - Esquema do espalhamento produzido pela difração de três feixes de um feixe de raios-X colimado por fenda circular.

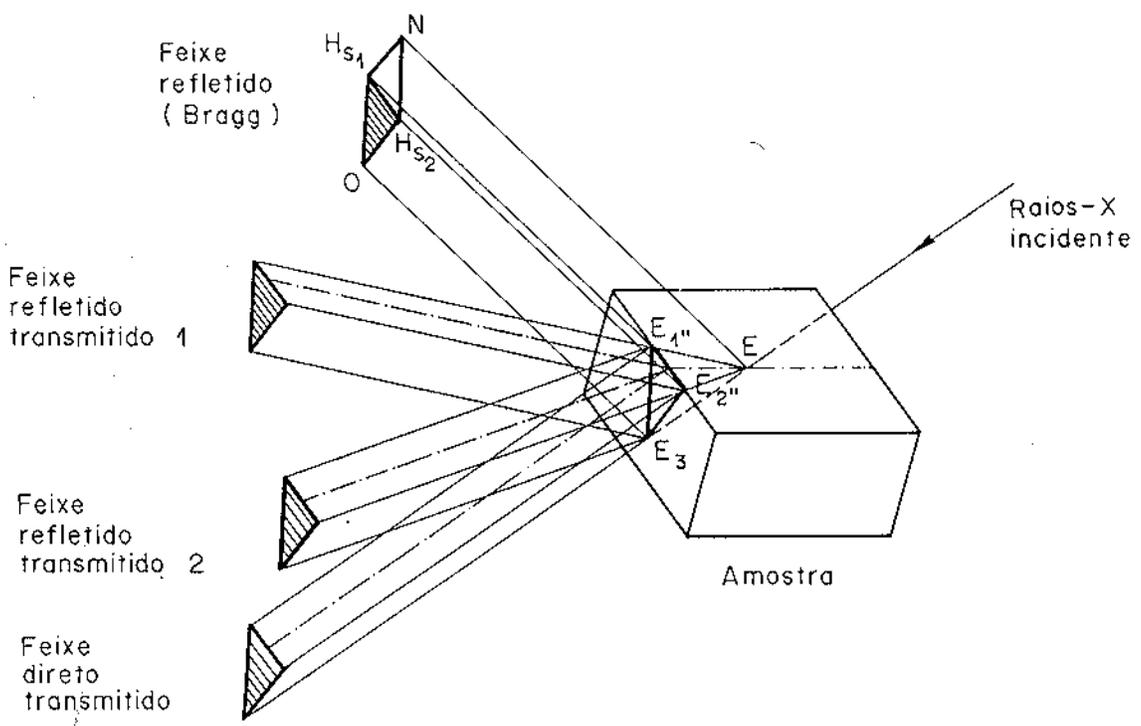
vez que a distância OH_s e H_sN são iguais. A superfície do cristal divide este triângulo em duas partes: NH_sO' , região Bragg, e $OO'H_s$, região Laue ou de transmissão. A figura VI.15 ilustra a difração, no espaço real, para o caso de três feixes e colimação circular. Nela está indicada as imagens dos feixes espalhados, que são registradas através de filme fotográfico. A região no interior do cristal (volume difratante) onde existe propagação de energia, está dentro da pirâmide com vértice E e base $E_1E_2E_3$.

Como se trata de difração múltipla, mesmo quando o feixe primário é proibido, observa-se intensidade difratada, sendo neste caso a reflexão 222. A imagem que se espera obter para o feixe primário está representada na figura pelo triângulo equilátero ONH_s onde a parte hachurada $OO'H_s$ corresponde a região do feixe transmitido (região Laue), e a não hachurada corresponde a região Bragg. O perfil de intensidade para a difração simples, previsto pela teoria na região dentro do leque de Borrmann ON para o feixe primário, prevê uma alta intensidade espalhada no ponto O' . Isto também deve valer para as direções OH_s e H_sN . O ponto de alta intensidade, ponto Borrmann, estaria localizado provavelmente no ponto de encontro das mediatrizes do triângulo OH_sN ou em algum outro ponto da linha $O'H_s$ sobre a superfície do cristal.

No caso da difração múltipla de quatro feixes, $000\ 400\ 220\ 2\bar{2}0$, a região onde há propagação de energia está dentro do quadrado $OH_{s2}NH_{s1}$, como pode ser observado pela figura VI.16a. A superfície do cristal está posicionada paralela à direção da diagonal $H_{s2}H_{s1}$. A figura VI.16b mostra a região onde ocorre a propagação de energia definido pela pirâmide de vértice E e base $E_1E_2E_3$, para um feixe incidente de raios-X colimado com fenda circular. Nesta figura encontra-se também as imagens esperadas para os feixes refletido (Bragg) e transmitidos. As regiões hachuradas representam a parte transmitida, Laue. Esta figura permite prever a forma do feixe transmitido, que no caso deverá ser um triângulo isóceles, em que o ângulo do vértice E_3 é 90° , e está oposto a linha de contraste E_1E_2 paralela à superfície. Sabe-se também a partir do resultado obtido para o perfil de linha do feixe refletido transmitido no caso simétrico para a difração simples 220 (figura VI.7a), que o efeito Borrmann neste caso é bastante pronunciado. O ponto de alta intensidade [W0-9], ponto Borrmann, deve estar localizado no ponto de encontro das diagonais, situado na superfície do cristal. Isto permite prever que na difração múltipla de quatro feixes, deve-se observar intensidade do feixe refletido na



(a)



(b)

Figuras VI.16 - Esquema do espalhamento produzido pela difração de quatro feixes por um feixe de raios-X colimado circularmente: (a) no espaço recíproco, (b) no cristal.

superfície, independente de um possível efeito da superfície.

Finalmente considerando o resultado do cálculo para o caso de difração simples assimétrica, verifica-se que para a difração múltipla, o efeito de alta intensidade nas proximidades da superfície, deveria superpor-se ao efeito Borrmann múltiplo.

No caso da difração simples não é esperada esta superposição, pois o efeito de superfície está situado na região onde não ocorre a transmissão Borrmann (figura II.4b).

Foram feitas experiências de secção topográfica nas amostras de Si [111] e Si [100]. Foi utilizada a nova geometria de espalhamento descrita na secção IV para a observação do feixe difratado paralelo à superfície. Para o registro das imagens, foi utilizado o filme AX-5, da Kodak. Foram examinados os seguintes casos com radiação MoK α : a) difração simples 000 113 e b) difração múltipla de três feixes: 000, 222, 1 $\bar{1}$ 3, ambos para a amostra Si [111] e c) difração múltipla de quatro feixes: 000, 400, 220, 2 $\bar{2}$ 0 para amostra Si [100], com o objetivo de observar a região de espalhamento em detalhe.

A montagem experimental utilizada está de acordo com o esquema da figura V.4, e a fenda de divergência F_1 escolhida foi linear, com abertura horizontal de 50 μ m, correspondendo a uma divergência de 1 minuto de arco. O tempo de exposição utilizado para a obtenção das figuras VI.17 foi de 1:30 horas.

No caso onde aparece apenas a imagem de um único feixe transmitido, as secções topográficas foram obtidas com o filme fotográfico sempre perpendicular ao feixe de raios-X e o mais próximo possível da amostra, cerca de 1 cm, sem no entanto tocá-la. Devido ao formato da amostra o feixe difratado paralelo à superfície nem sempre emerge perpendicularmente a superfície lateral do cristal. Isto implica que deverá ocorrer uma variação do contraste no interior da imagem topográfica devido ao caminho ótico. Isto pode ser melhor compreendido considerando-se o esquema apresentado na figura VI.14. Nesta figura os feixes transmitidos na direção AA' e BB' são exemplos de feixes que não possuem o mesmo caminho ótico.

A figura VI.17a é uma secção topográfica obtida para a difração simples 000 113. De acordo com a figura VI.14, a região onde se dá a propagação de energia deve ser equivalente ao quadrilátero A'B'A''B''. Nesta secção topográfica a linha de forte contraste, proveniente do feixe de superfície, corresponde ao segmento A'B' do esquema. Nesta imagem aparecem

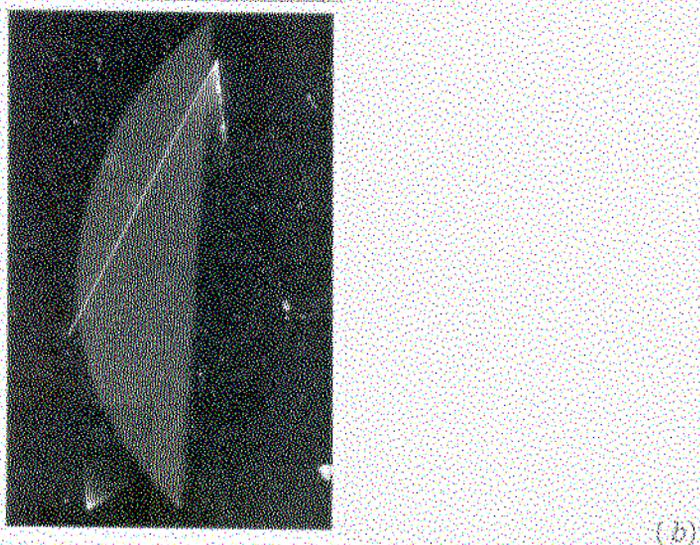
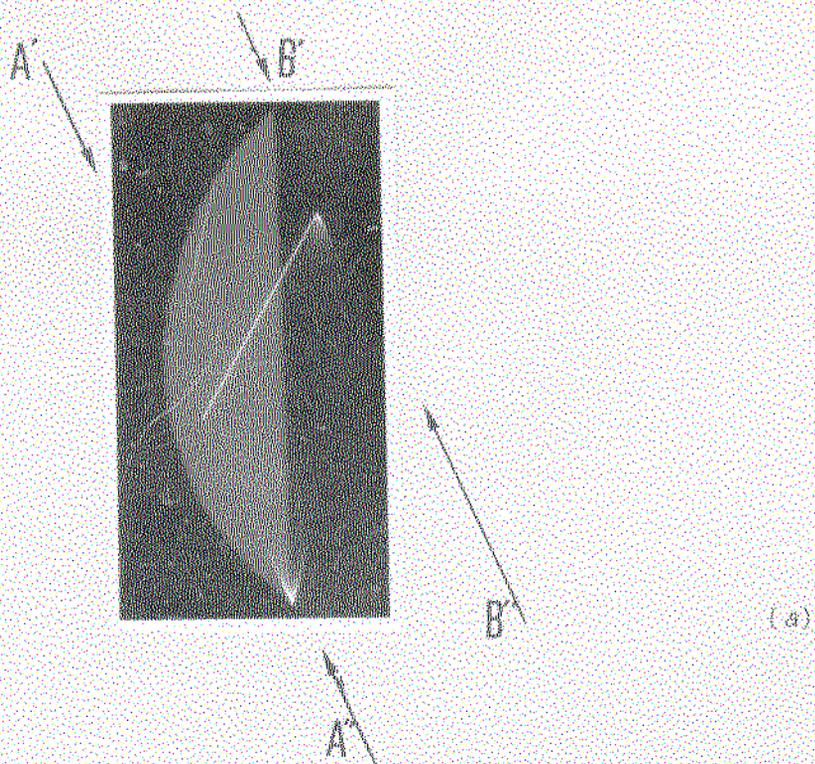
apenas três vértices do quadrilátero possivelmente devido ao fator de absorção. A imagem de contraste homogêneo, em forma de meia lua, presente nesta e nas demais seções topográficas que seguem, é devido a radiação não absorvida pelo chumbo presente na saída do colimador, e que incidiu no filme fotográfico.

O perfil de intensidade da figura VI.13b deve ser comparado a direção indicada pelas setas A'A", onde o valor do parâmetro $p = -1$ corresponde a região da superfície (A'). Nesta experiência, o valor de μt está entre 4 e 8, e o perfil calculado, explica qualitativamente o contraste ao longo da direção A'A".

As seções topográficas para posições cristalográficamente equivalentes $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 120^\circ$, apresentam resultados semelhantes como mostra a figura VI.17b. O fator de ampliação (FA) das seções topográficas apresentadas nas fotografias VI.17 foi 5,5.

As figuras VI.18 a e VI.18 b são seções topográficas da difração paralela à superfície (1 $\bar{1}$ 3) em condição de difração múltipla de três feixes 000 222 1 $\bar{1}$ 3. O esquema da montagem experimental para a obtenção das seções topográficas está na figura V.4. A seção topográfica VI.18a foi obtida com uma fenda F_1 circular, de 200 μm de diâmetro, que permite obter uma divergência de 2'30" para o feixe incidente, e a figura VI.18b foi obtida com fenda linear de 600 μm , resultando na divergência de 6'40" para o feixe incidente. O fator de ampliação (FA) da seção topográfica apresentada na figura VI.18a foi 12 e para a figura VI.18b foi 5,5.

Embora a utilização de fenda circular seja mais conveniente para a observação da imagem difratada, não foi possível até o presente obter-se uma boa seção topográfica com este tipo de fenda. Para melhor entendimento, consideremos o esquema apresentado na figura VI.15, que corresponde ao resultado esperado para o formato das manchas de difração, para cada uma das reflexões presentes no espalhamento. Apesar da imagem que aparece na figura VI.18a estar com tempo de exposição excessivo, o característico traço, bem definido e de alta intensidade proveniente de difração de superfície, está presente na mancha. Embora se saiba que a utilização de fenda linear para esta experiência não seja a mais adequada, a figura VI.18b, permite uma boa visualização da imagem da reflexão 1 $\bar{1}$ 3 com certo detalhe. Devemos compreender que a parte da mancha originada da difração paralela à superfície, não é proveniente de um único feixe incidente. Considerando ainda o esquema VI.15, o resultado obtido com a



Figuras VI.17 - Seções topográficas do Si, obtidas no caso de difração simples 000 113. Condições experimentais: radiação $\text{MoK}\alpha$, $\omega = 2\theta = 25^\circ$, $\chi = 28,74^\circ$, fenda linear 50 μm , e tempo de exposição de 1:30 horas: (a) $\phi = 0^\circ$, intensidade = 1120 contagens/segundo, FA = 5,5. (b) $\phi = 120^\circ$, intensidade = 1740 contagens/segundo, FA = 5,5.

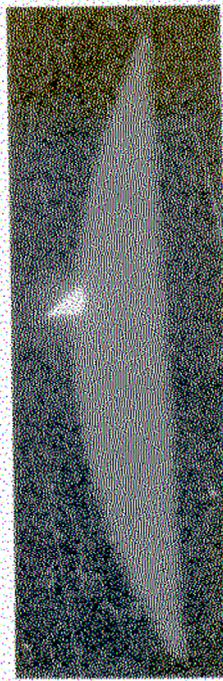
fenda linear, equivale a deslocar o ponto E na superfície da amostra paralelo a aresta AB.

De qualquer forma a obtenção das figuras VI.18a e VI.18b é uma demonstração prática da viabilidade de se obter a imagem de uma mesma reflexão, no caso 113, em condições de difração múltipla e simples.

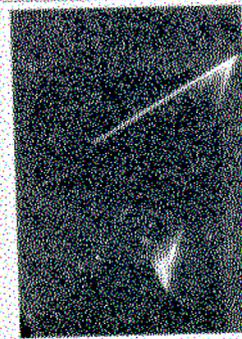
No caso de quatro feixes 000 400 220 $\bar{2}\bar{2}0$ apresenta-se na figura VI.19 a e b as secções topográficas obtidas, utilizando a mesma montagem experimental dos casos anteriores, com tempo de exposição de 0:30 hora. A fenda F_1 utilizada foi circular, de 200 μm de diâmetro, resultando na divergência de 2'30" para o feixe incidente.

As imagens que aparecem na figura VI.19a, compreendem as quatro reflexões presentes na difração múltipla. As duas imagens triangulares correspondem ao feixe refletido transmitido (Laue) 220 e $\bar{2}\bar{2}0$. A imagem situada superiormente é a do feixe refletido (Bragg) 400. Elas podem ser comparadas com o esquema apresentado na figura VI.16.

Na figura VI.19b observa-se a linha de alta intensidade proveniente da difração pela superfície da amostra. Em ambas as fotografias o fator de ampliação (FA) das imagens obtidas foi 7.

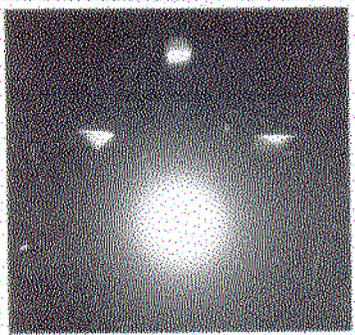


(a)

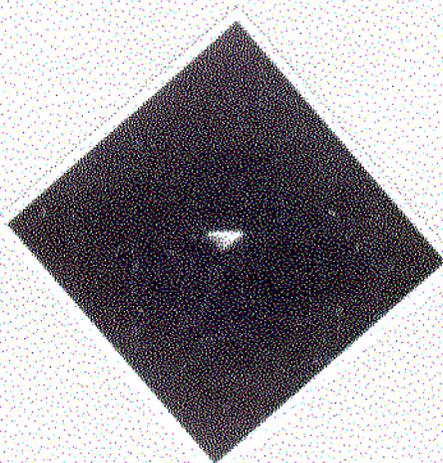


(b)

Figuras VI.18 - Seções topográficas da reflexão $1\bar{1}3$ do Si, no caso de difração por três feixes $000\ 222\ 1\bar{1}3$. Condições experimentais: radiação $\text{MoK}\alpha$, $\omega = 2\theta = 25^\circ$, $\chi = 58,35^\circ$ e: (a) fenda circular $200\mu\text{m}$, tempo de exposição de 2:30 horas, intensidade 600 contagens/segundo, $FA = 12$; (b) fenda linear $600\mu\text{m}$, tempo de exposição 0:30 hora, intensidade 2020 contagens/segundo, $FA = 5,5$.



(a)



(b)

Figuras VI.19 - Secções topográficas da difração paralela à superfície do Si obtida em condição de difração múltipla $000\ 400\ 220\ 2\bar{2}0$. Condições experimentais: radiação $MoK\alpha$, $\omega = 2\theta = 21,3^\circ$, $\chi = 45^\circ$ com: (a) fenda circular $200\mu m$, tempo de exposição de 0:30 hora, intensidade 240 contagens/segundo, $FA = 7$; (b) as mesmas condições de (a).

VIC-2) SECCÕES TOPOGRÁFICAS DE AMOSTRAS DE INP

Com o objetivo de se observar o feixe difratado paralelo à superfície no caso de amostras muito espessas ($\mu t > 30$), foram feitas seções topográficas de monocristais de InP [001]. Foram também utilizadas amostras (wafers) de InP [001] com camadas epitaxiais depositadas, visto que os resultados para as amostras de silício mostrados na seção anterior, apresentavam alta intensidade da difração proveniente da superfície.

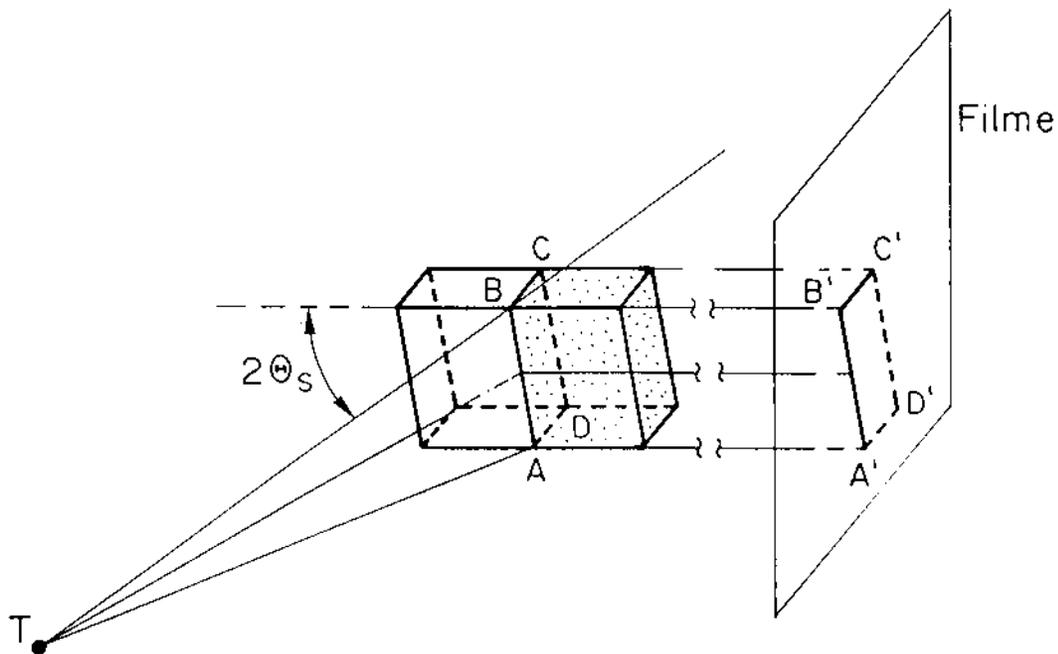
No caso, as amostras de InP utilizadas, são placas retangulares monocristalinas com dimensão superficial não inferior a 0,4 X 0,5 cm e com 0,5 mm de espessura. Como a amostra é ajustada para que o feixe incidente atinja a superfície no centro, o percurso do feixe difratado paralelo à superfície foi no mínimo de 0,2 mm, resultando um valor de μt igual a 30 para a radiação $\text{MoK}\alpha$ e μt igual a 200 para a radiação $\text{CuK}\alpha$. O valor do coeficiente de absorção médio para o $\text{MoK}\alpha$ é 118 cm^{-1} e 993 cm^{-1} para $\text{CuK}\alpha$.

A figura VI.20 ilustra como seria o espalhamento, quando o feixe difratado é paralelo à superfície de entrada da amostra, e o feixe incidente colimado com uma fenda linear. Nessa figura a região onde deveria ocorrer a propagação da energia corresponde ao volume hachurado, cuja seção retangular é ABCD, e espessura BC. Como o fator μt é pelo menos 30, a absorção do feixe difratado no interior da amostra é completa. Desse modo a imagem do feixe difratado corresponderia apenas aos segmentos indicados na figura A'B' e B'C'.

Nas amostras de InP, foi utilizada a mesma montagem experimental das experiências feitas com as amostras de silício, cujo esquema está na figura V.4. A escolha da divergência do feixe incidente através da utilização da fenda F_1 apresentada na figura V.4, dependeu do propósito experimental.

A seção topográfica da reflexão 462 apresentada na figura VI.21, foi obtida de uma placa monocristalina (wafer) de InP [001], do mesmo tipo das amostras empregadas como substratos de camadas epitaxiais. Esta seção foi obtida em condição de difração múltipla de três feixes 000 004 462, e utilizando um feixe incidente de $\text{MoK}\alpha$ colimado com uma fenda linear F_1 de $600 \mu\text{m}$ (figura V.4), resultando uma divergência de $6'40''$ para o feixe incidente ($\Delta\theta_\lambda = 10'40''$). A ampliação da seção topográfica obtida e apresentada na fotografia VI.21 foi de 6 vezes.

A imagem que aparece na seção topográfica VI.21 está descrita na figura VI.20 onde, a linha situada à esquerda, corresponde a imagem



Figuras VI.20 - Esquema do espalhamento produzido por um feixe de raios-X colimado por uma fenda linear, em amostras de μt muito alto.

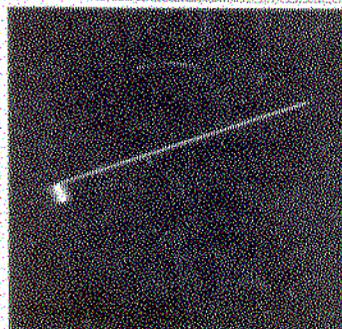


Figura VI.21 - Secção topográfica do cristal de InP obtida da reflexão 462, em condição de difracção múltipla de três feixes: 000 004 462. Condições experimentais: radiação $\text{MoK}\alpha$, $\omega = 2\theta = 53,76^\circ$, $\chi = 74,11^\circ$, fenda linear 800 μm , tempo de exposição de 1 hora, distância amostra-filme 20,5 cm, intensidade 1020 contagens/segundo, FA = 6.

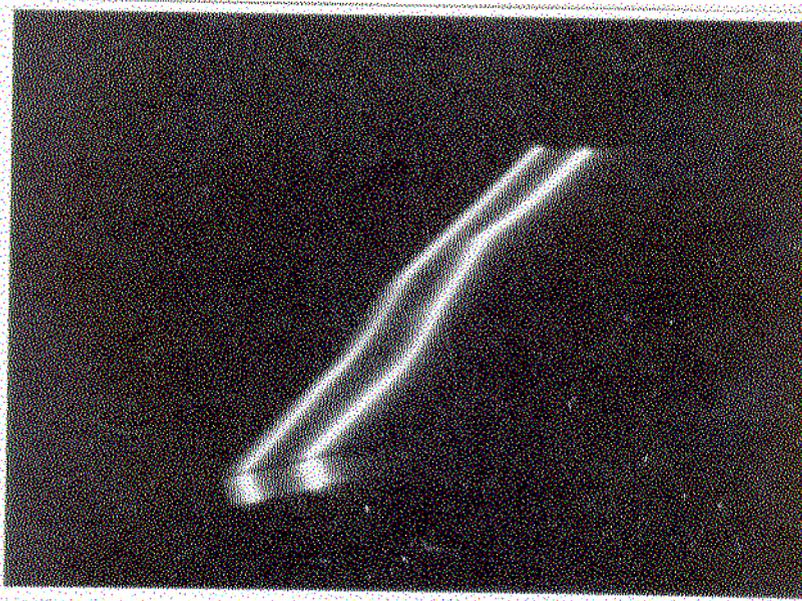
proveniente da espessura BC, e A'B' é proporcional a dimensão superficial da amostra. A imagem do feixe difratado que deveria ser toda a região no interior do retângulo A'B'C'D', ficou restrita somente ao contorno em L, A'B'C', devido ao alto valor de μt .

As secções topográficas apresentadas nas figuras VI.22 a e b, foram obtidas apenas por uma rotação de 90° em ϕ , num monocristal de InP tensionado, em duas posições equivalentes, para o eixo de simetria quaternário, $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$. Elas foram obtidas na condição de difração múltipla de três feixes: 000 004 062, com radiação $\text{CuK}\alpha$. Neste caso a tensão na amostra foi provocada pela fixação da amostra ao suporte com uma cola do tipo Super-Bonder. A fenda F_1 (figura V.4) utilizada neste caso foi igual a 1,5 mm, definindo uma divergência de $15'50''$ para o feixe incidente, e permitiu que a difração paralela à superfície ocorresse para os dois comprimentos de onda $\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_2$ ($\Delta\theta_\lambda = 12'40''$). A ampliação das imagens obtidas e apresentadas em ambas as fotografias foi 5,5 vezes.

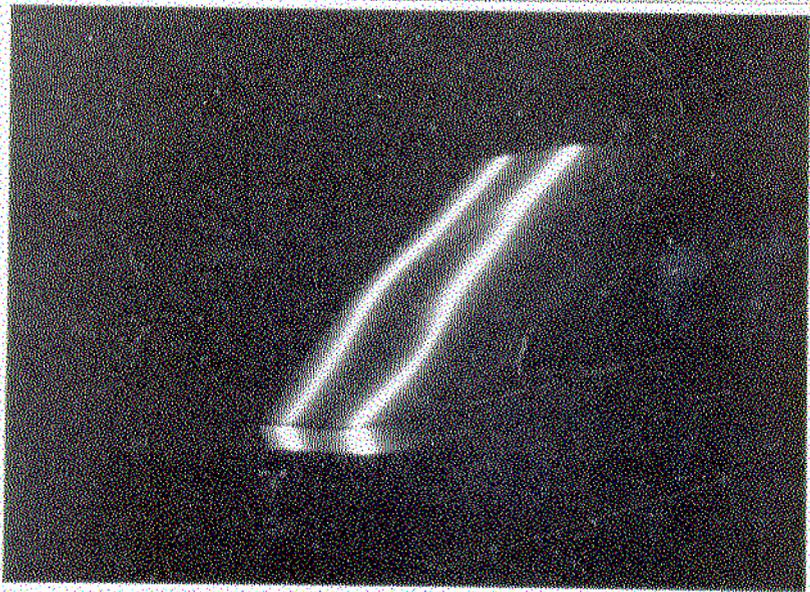
Nas duas figuras, as secções topográficas registram duas imagens: a imagem inferior é devido a $\text{K}\alpha_1$ e a superior devido a $\text{K}\alpha_2$. As imagens mostram a deformação produzida pela tensão existente na amostra. Elas representam o mapeamento da tensão ao longo da direção indicada por AB da figura VI.20, onde o feixe incidente intercepta a superfície da amostra. Comparando-se as figuras VI.22a e VI.22b, observa-se a anisotropia proveniente das tensões na amostra, posto que se trata de duas direções formando 90° entre si. A variação percentual do parâmetro de rede nesse caso pode ser obtida diretamente a partir das secções topográficas VI.22a ou VI.22b. A distância entre as imagens de $\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_2$ serve com o fator de escala para a medida da tensão, responsável pela sinuosidade de cada uma das linhas isoladamente. A determinação da tensão foi obtida a partir da equação [A4.6], onde para os valores medidos $\Delta\theta_a = 5$ mm e $\Delta\theta_\lambda = 6$ mm, encontrou-se o resultado $\Delta a/a = 0,2\%$.

Com o objetivo de avaliar a potencialidade do uso prático da difração paralela à superfície, foram feitas experiências de secção topográfica numa amostra de InP [001] com camada epitaxial de InGaAsP depositada. A espessura da camada é de $0,8 \mu\text{m}$, e foi crescida pelo método LPE.

Neste caso foi escolhido o método de Pseudo-Kossel de Alta Resolução para a comparação com o método em estudo. A montagem experimental do método de Pseudo-Kossel está descrita, por exemplo, nos trabalhos de Isherwood e outros em [W0-10], e Chang [W0-11]. Esta técnica utiliza a reflexão Bragg



(a)



(b)

Figuras VI.22 - Seções topográficas de InP da difração paralela à superfície 062, obtida em condição de difração múltipla 000 004 062. Condições experimentais: radiação $\text{CuK}\alpha$, $\omega = 2\theta = 112.19^\circ$, $\chi = 59.64^\circ$, distância amostra-filme: 30 cm, fenda linear: 1.5 mm, FA = 5.5. (a) $\phi = 0^\circ$, tempo de exposição 30 minutos, intensidade medida com fenda circular $\phi = 200 \mu\text{m}$: 480 contagens/segundo. (b) $\phi = 90^\circ$, tempo de exposição 1 hora e intensidade medida com fenda circular $\phi = 200 \mu\text{m}$: 550 contagens/segundo.

distância amostra-filme foi de 1 metro e o tempo de exposição foi de 4:30 horas, para 40 KV e 0,4 mA.

Na figura observa-se as linhas 006 intensas devido a difração pelo substrato para a radiação $\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_2$. A linha de baixo contraste que aparece à esquerda do diagrama, é proveniente da difração 006 da camada para a radiação de $\text{CuK}\alpha_2$. A linha $\text{CuK}\alpha_1$ da camada encontra-se superposta a linha $\text{CuK}\alpha_2$ do substrato. Observa-se que embora o tempo de exposição tenha sido suficiente para saturar as linhas $\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_2$ devido ao substrato, a linha $\text{CuK}\alpha_2$ da camada ainda é bastante fraca. A superposição da linha $\text{CuK}\alpha_1$ da camada, e da linha $\text{CuK}\alpha_2$ do substrato permitiu a determinação da discordância do parâmetro de rede perpendicular ao substrato, resultando o valor de $(\Delta a/a)_\perp = 2,4 \cdot 10^{-3}$. Neste cálculo foi utilizada a equação [A4.6].

A figura VI.24 é a seção topográfica da difração paralela à superfície (062), obtida em condição de difração múltipla 000 004 062, usando radiação $\text{CuK}\alpha$. A fenda utilizada F_1 (figura V.4) foi linear de 600 μm o que proporcionou a divergência $6'40''$ para o feixe incidente ($\Delta\theta_\lambda = 12'40''$), e o tempo de exposição de 1:00 hora. A distância amostra-filme foi de 20,5 cm. O fator de ampliação neste caso foi 6. Identifica-se nesta figura a imagem em forma de 7 devido ao substrato, análoga a figura VI.21, e a imagem devido a camada depositada. Observa-se que a imagem da camada apresenta um contraste comparável ao contraste devido ao substrato, apesar da diferença de espessura entre ambos. Isto acontece porque o caminho do feixe difratado pela camada é o mesmo que o difratado pelo substrato.

A difração 062 observada na seção topográfica apresentada em VI.25, foi obtida em condição de difração múltipla de 3 feixes 000 004 062 com uma amostra de InP [001] utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$. A fenda F_1 utilizada foi linear igual a 1,5 mm, resultando na divergência de $15'50''$ para o feixe incidente. O fator de ampliação da imagem obtida e apresentada na fotografia VI.25 foi 9.

Identifica-se na foto a linha $\text{CuK}\alpha_1$ situada inferiormente, devido a difração pelo substrato e pela camada (esta última um pouco acima), e a linha $\text{CuK}\alpha_2$ (superior), repetindo a difração na mesma sequência anterior [V0-12].

O valor da discordância do parâmetro $\Delta d/d$ é obtido medindo-se diretamente as distâncias $\Delta\theta_\lambda$ e $\Delta\theta_d$, tomando-se a distância $\Delta\theta_\lambda$ devido ao substrato como fator de escala. Utilizando a equação [A4.6], o valor obtido para $\Delta d/d$ foi igual a $-4,4 \cdot 10^{-4}$.

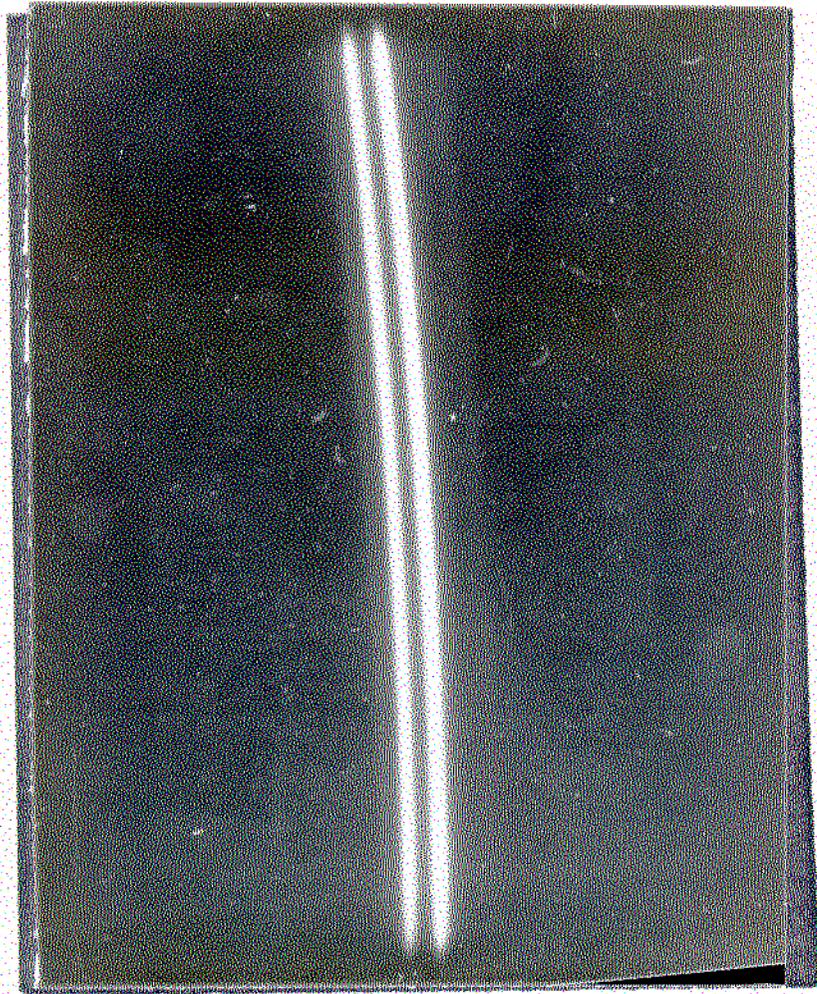


Figura VI.23 - Topografia obtida por Pseudo-Kossel de alta resolução, da difração Bragg simétrica 006 da amostra de InP [001] com uma camada de InGaAsP de $0,8 \mu\text{m}$ depositada.



Figura VI.24 - Seção topográfica da mesma amostra de InP, da difração de superfície 062 obtida em condição de difração múltipla 000 004 062. Condições experimentais: radiação $\text{CuK}\alpha$, $\theta = 2\theta = 112,19^\circ$, $\chi = 59,64^\circ$, distância amostra-filme: 20,5cm, tempo de exposição 1:00 hora, fenda linear 600 μm e $\text{FA} = 6$.

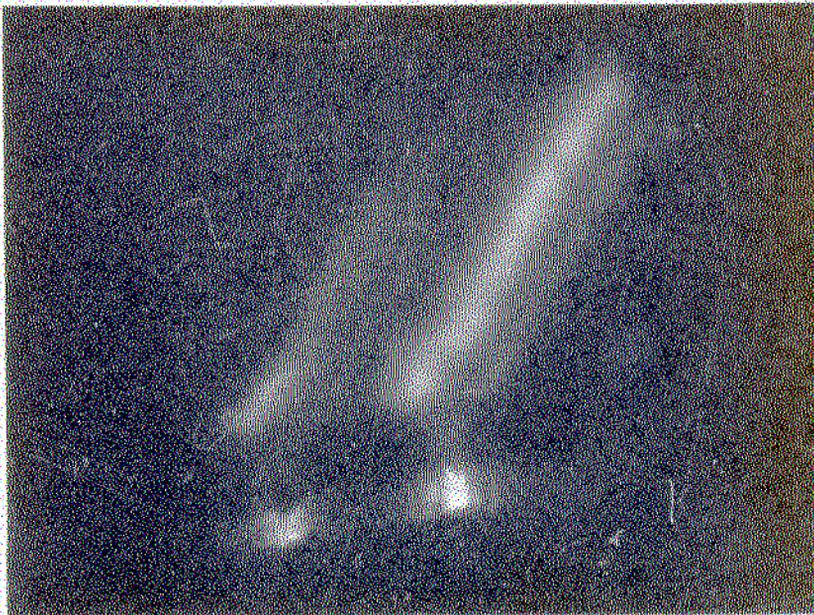


Figura VI.25 - Secção topográfica na amostra de InP com camadas depositadas da reflexão 062, obtida em condição de difracção múltipla de três feixes 000 004 062. Condições experimentais: radiação $\text{CuK}\alpha$, $\omega = 2\theta = 112,19^\circ$, $\chi = 59,64^\circ$, distância amostra-filme 1 m, tempo de exposição 30 minutos, fenda linear de 1,5 mm, FA = 9.

A determinação da discordância do parâmetro de rede $(\Delta a/a)_{\perp}$ é feito utilizando a equação [A4.9]. Escrevendo explicitamente $\Delta d/d$ para a reflexão 062 tem-se:

$$\Delta d/d = 0,9 (\Delta a/a)_{\parallel} + 0,1 (\Delta a/a)_{\perp}. \quad [\text{VI.1}]$$

Para esta amostra em particular, $(\Delta a/a)_{\parallel} = 0$, e a equação fornece o valor de $(\Delta a/a)_{\perp} = -4,4 \cdot 10^{-3}$.

Para se poder comparar o valor obtido utilizando secção topográfica de difração paralela à superfície, foi calculado o valor $(\Delta a/a)_{\perp}$ a partir de "rocking curves" obtidas de um difratômetro de duplo cristal com monocromador de silício assimétrico, cujo esquema está na figura VI.26. Esta montagem permitiu a incidência sobre a amostra de um feixe de raios-X paralelo proveniente de um monocromador assimétrico.

A figura VI.27a apresenta a "rocking" obtida da reflexão 004 devido ao substrato. Ela foi feita alinhando-se a face oposta ao depósito de camadas para receber o feixe incidente. A partir deste diagrama, foi possível determinar as posições do máximo de intensidade para a radiação $\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_2$ resultando o valor de $\Delta\theta_{\lambda}$ igual a $0,09^{\circ}$. A figura VI.27b apresenta a "rocking" da reflexão 004, obtida com a amostra posicionada para refletir a face que possui camadas depositadas. A partir das posições $\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_2$ obtidas na figura VI.27a, determina-se na figura VI.27b, as posições $\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_2$ devido as camadas. Para um mesmo comprimento de onda, por exemplo $\text{CuK}\alpha_1$, determina-se o intervalo angular entre os picos do substrato e camada $\Delta\theta_d$ igual a $0,152^{\circ}$.

Através da utilização da equação [A4-6], o valor obtido para a discordância $(\Delta a/a)_{\perp}$ foi $-4,2 \cdot 10^{-3}$.

O caso apresentado exemplifica o fato de que a secção topográfica fornece o valor $\Delta d/d$, e portanto permite complementar informações a respeito da discordância dos parâmetros de rede. No caso da reflexão 062, a relação [VI.1] mostra que $\Delta d/d$ contém muito mais informação a respeito de $(\Delta a/a)_{\parallel}$ do que sobre $(\Delta a/a)_{\perp}$.

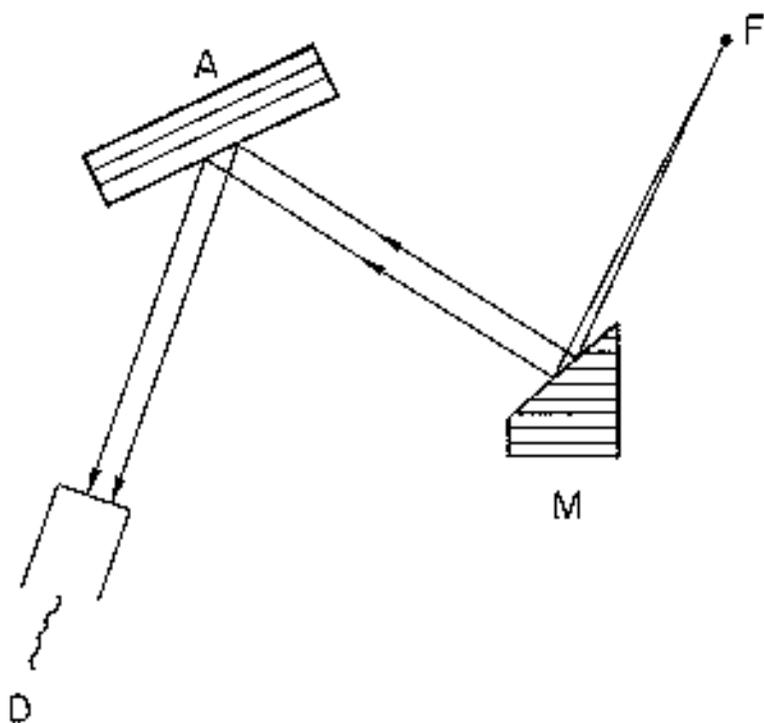
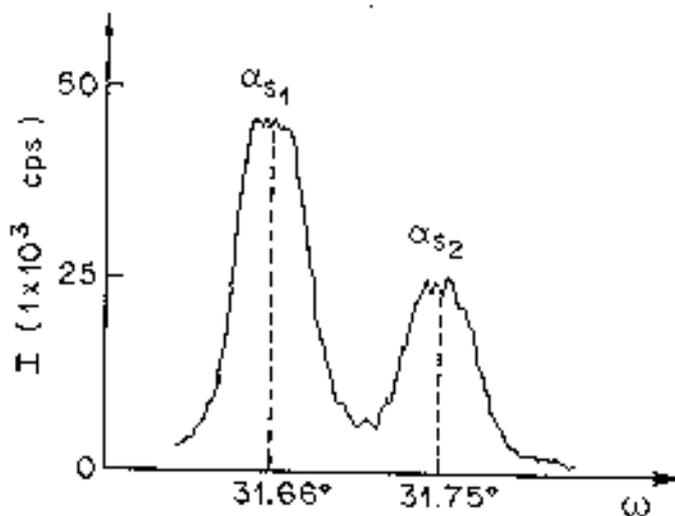
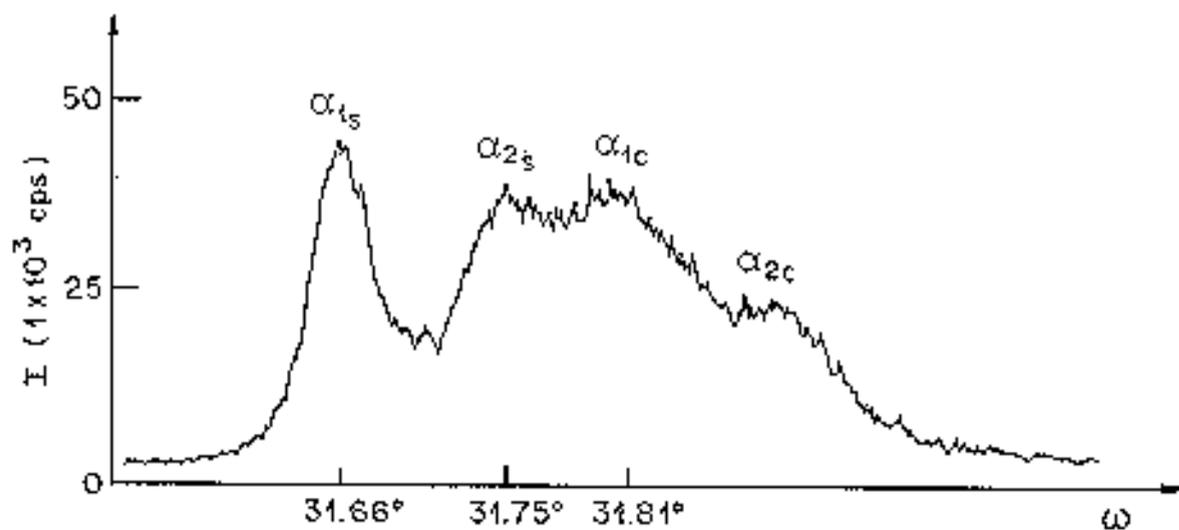


Figura VI.26 - Esquema da montagem experimental do difratômetro de duplo cristal com monocromador de silício (M) assimétrico. A amostra está representada por A, e a intensidade é medida pelo detetor de cintilação (D).



(a)



(b)

Figuras VI.27 - "Rocking curves" da reflexão 004, com radiação $\text{CuK}\alpha$ devido a: (a) substrato, (b) substrato e camada.

VIIA) DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO

Vários objetivos foram alcançados neste trabalho.

Na parte experimental, foi desenvolvida uma nova geometria de espalhamento [V-3,6], alternativa a geometria de Renninger [IV-1], que é normalmente utilizada na produção de difração múltipla. Nessa nova geometria o plano de incidência secundário coincide com o plano do difratômetro, permitindo a observação direta do feixe secundário.

O uso dessa nova geometria permitiu observar pela primeira vez, o feixe difratado que se propaga paralelamente à superfície da amostra, sem a necessidade de modificações do difratômetro, ou a construção de equipamentos especiais, como por exemplo, o utilizado por Chang e Caticha-Ellis [V-8].

O estudo geométrico da difração apresentado no capítulo IV, permitiu a sistematização na escolha das reflexões de superfície e a predição de sua ocorrência. Este estudo revelou a possibilidade de se poder observar a mesma reflexão de superfície, em condição de difração múltipla e simples. Os resultados experimentais apresentados nas figuras VI.17 e VI.18 são dois exemplos que envolvem a reflexão 113.

A seleção da radiação $\text{MoK}\alpha$ e cristal de silício permitiram o estudo das reflexões que difratam paralelamente à superfície, para um valor de μt intermediário (7,5). As figuras VI.7a e VI.7b indicam que perfis com μt entre 4 e 8, fornecem uma boa visualização de toda a região de espalhamento através da secção topográfica.

No caso de difração simples, a principal direção de propagação da energia que deve ser considerada, é a direção paralela ao plano atômico, onde ocorre o fenômeno da absorção anômala, conhecido como efeito Borrmann. No caso da difração simples paralela à superfície, o ponto Borrmann não está localizado na superfície da amostra, mas num ponto abaixo, indicado por B na figura II.5b. Deste modo o contraste mais forte presente na região superior das imagens topográficas das figuras VI.17a e VI.17b para a reflexão 113, não pode ser explicada através da absorção anômala. Este argumento não é compartilhado por outros autores como Bedyńska [0-43]. Seu estudo teórico para o caso de difração simples 000 220 em silício com radiação $\text{CuK}\alpha$, resultou que o valor do coeficiente de absorção, seria

mínimo para o feixe difratado na superfície, e conseqüentemente, a absorção anômala estaria presente na superfície do cristal.

O resultado do cálculo do perfil de intensidade para a reflexão 113 na difração simples, e cristal de silício, que está na figura VI.13b, explica satisfatoriamente o forte contraste encontrado na região superior das imagens topográficas, onde o valor experimental do fator μt é próximo de 7,5.

Uma explicação qualitativa para a alta intensidade apresentada na região superficial ($p = -1$) do perfil de intensidade teórico e para valores de μt altos, pode ser dada utilizando o esquema da superfície de dispersão apresentada na figura II.6. Como foi observado anteriormente, os pontos da frente de onda S_0 entre E_1 e E_2 contribuem para a intensidade na região superior do leque de Borrmann. Quando o ponto de entrada é deslocado de E_1 para E , a região do ramo α da superfície de dispersão que é excitada, é a região em destaque, a partir do ponto T_1 . Como a superfície de dispersão tende rapidamente para a sua assíntota, e o vetor de Poynting é perpendicular a essa superfície, a maioria dos pontos nessa região contribue para a intensidade na superfície da amostra. O mesmo raciocínio pode ser feito para o ramo β , na região em destaque a partir de T_2 .

Isto está quantificado na função densidade de raios apresentada na figura VI.4. Este fato é também responsável pela alta intensidade que se observa no perfil de seção nos pontos extremos do leque de Borrmann em cristal fino ($\mu t < 2$), e caso Laue simétrico, apresentado na figura VI.6.

Como foi discutido no capítulo VI, embora a reflexão 113 não apresente efeito Borrmann pronunciado, figura VI.7b, foi observado uma alta intensidade espalhada para esta reflexão de superfície em amostra com $\mu t = 7,5$. Os resultados apresentados na figura VI.13b, para os perfis de intensidade, podem explicar esta alta intensidade observada do feixe refletido transmitido, na região superficial do cristal para o valor de μt experimentalmente praticado. Eles mostraram também que não se deve esperar um alto valor da intensidade na região abaixo da superfície, devido a absorção anômala, o que concorda com a imagem da seção topográfica na figura VI.17.

No caso da difração múltipla de três feixes, a posição do ponto onde se espera encontrar a absorção anômala, estaria localizado em algum ponto na superfície entre os pontos extremos E_1 e E_2 que estão indicados na figura VI.15. Uma parte da energia tem também sua propagação na região

abaixo da superfície, interior ao cristal. Além da intensidade esperada devido ao efeito de superfície, deve ocorrer também um reforço adicional proveniente da absorção anômala nesse mesmo local.

A seção topográfica do feixe 113 paralelo à superfície, obtida em condição de difração múltipla de três feixes 000 222 $\bar{1}\bar{1}3$, da figura VI.18b, apresenta um forte contraste na região superior da imagem topográfica.

A título de comparação com o caso de três feixes aqui apresentado, será feita uma discussão sobre o trabalho de Pacherová e Bubaková [0-49] para a difração múltipla de três feixes 000 440 404, que ocorre em amostra de silício [110] e radiação $\text{NiK}\alpha_2$. Este caso particular de difração múltipla com um único plano de incidência, ocorre quando $\beta = 0$, na equação [IV.2a]. Este estudo teve como objetivo entender o comportamento anômalo encontrado, quando se observa a "rocking curve" para a reflexão primária 440. Segundo estes autores, com o propósito de se observar o feixe secundário de superfície 404, foram feitas diversas tentativas para posicionar adequadamente o detetor, para o registro de intensidade durante o experimento. Entretanto os autores não obtiveram êxito no seu intento, e não foi observada intensidade espalhada nessa direção. Isto provavelmente ocorreu porque o difratômetro de duplo cristal, por eles utilizado, não é adequado para este tipo de medida, fato este, reconhecido pelos próprios autores.

A posição prevista no caso de difração múltipla de quatro feixes, para a localização do ponto de absorção anômala, seria na superfície do cristal, como no caso de três feixes, entre os pontos E_1 e E_2 indicados na figura VI.16. Isto indica como no caso de três feixes, que além da intensidade proveniente do efeito de superfície, haveria um reforço extra na intensidade superficial devido a localização privilegiada do ponto Borrmann.

As seções topográficas 220 paralela à superfície, para a difração múltipla de quatro feixes 000 400 220 e $2\bar{2}0$ obtidas com amostra de silício [100], apresentadas na figura VI.19, evidenciaram que a propagação da energia ocorre também no interior da amostra. O forte contraste encontrado na região superior da imagem, apresenta um reforço provavelmente devido ao efeito combinado da absorção anômala com o efeito da superfície do cristal. Esta experiência mostrou, pela primeira vez, a existência de efeito Borrmann múltiplo de superfície. Ela pode ser comparada aos resultados obtidos para o mesmo caso de quatro feixes estudados por Campos [0-40],

onde a direção de propagação foi perpendicular a superfície da amostra.

O resultado do cálculo do perfil de seção no caso de difração simples para espessuras muito grandes, $\mu t = 10, 30$ e 100 , nas figuras VI.11c e VI.12c, para o silício e radiação $\text{MoK}\alpha$, sugeriu a possibilidade de se encontrar intensidade difratada na região superficial da amostra ($p = -1$), mesmo para estas espessuras. Com o objetivo de verificar o comportamento da intensidade para amostras muito espessas, efetuou-se experiências de seção topográfica para a difração paralela à superfície, em monocristais de InP , com radiação $\text{MoK}\alpha$ e $\text{CuK}\alpha$.

Embora não tenha sido possível encontrar na literatura intensidade medida para o feixe difratado em amostras com valor de μt superior a 100 , as seções topográficas VI.21 e VI.22, foram obtidas para valores de μt superiores a 200 . Estes resultados experimentais mostraram de modo inequívoco, a existência de intensidade difratada para estas espessuras.

Foi observada também uma alta intensidade para o feixe difratado, em amostras com imperfeições cristalinas, como é o caso das camadas epitaxiais, cujas seções topográficas estão nas figuras VI.24 e VI.25. Este resultado pode indicar que o efeito de superfície no caso de difração múltipla de três feixes, pode ser predominante em relação ao efeito Borrmann, que tem sua origem na existência de ondas estacionárias, e seria aniquilado pela quebra do domínio monocristalino.

Embora não tenham sido feitas experiências em camadas mais finas que $0,5 \mu\text{m}$, acredita-se que o limite de detectabilidade de camadas muito finas, está bem abaixo deste valor, pois o feixe que se propaga na direção paralela à superfície sempre encontra uma espessura, correspondente a toda a extensão da superfície da amostra.

Acredita-se também que os resultados conseguidos para μt muito grandes ($\mu t > 200$), pode incluir a técnica desenvolvida neste trabalho, como uma ponta de prova no estudo de fenômenos de superfície em monocristais, pois a região onde existe alguma intensidade difratada, nesse caso, deve estar muito próximo da superfície. O trabalho feito por Fuoss, Norton e Brennan [1-52] sobre transição de fase na superfície, utilizando a técnica de incidência rasante com radiação de síncrotron, é um exemplo para uma possível aplicação da técnica aqui desenvolvida.

VIII) SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Extensão dos cálculos da densidade de raios, potência e perfil de intensidade, para alguns casos especiais de mais de dois feixes.

Estudo do comportamento do campo de onda, no caso de mais de dois feixes, para a difração paralela à superfície.

Cálculo de "rocking curves" para a difração simples paralela à superfície.

Experimentos utilizando a nova geometria, para o estudo de camadas epitaxiais finas, de espessuras inferiores às empregadas neste trabalho ($0,5 \mu\text{m}$).

Utilização da nova geometria de espalhamento, para a medida direta da intensidade do feixe secundário, não paralelo à superfície. Estes dados servem de complementação aos resultados obtidos indiretamente, através da geometria de Renninger.

Aplicação da difração paralela à superfície, para o estudo da difusão de átomos estranhos à rede cristalina.

A) DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DA INTENSIDADE [II.68c]

A equação [II.68b] fornece o cálculo da intensidade no plano de incidência. Quando a normal à superfície de entrada e a normal à superfície de saída não estão no plano de incidência, faz-se a projeção dessas normais em dois planos: um perpendicular ao plano de incidência, e, outro no plano de incidência. Deste modo as normais podem ser representadas por:

$$\hat{n}_e = \cos \chi \hat{n}_{e\pi} + \sin \chi \hat{n}_{e\sigma}$$

$$\hat{n}_s = \cos \omega \hat{n}_{s\pi} + \sin \omega \hat{n}_{s\sigma}$$

onde χ é o ângulo que a normal à superfície de entrada forma com o plano de incidência, e ω é o ângulo que a normal à superfície de saída forma com o plano de incidência.

Os produtos escalares $\hat{K}_H \cdot \hat{n}_s$, $\hat{K}_e \cdot \hat{n}_e$, $\hat{S} \cdot \hat{n}_e$ e $\hat{S} \cdot \hat{n}_s$ podem ser descritos por:

$$\hat{K}_E \cdot \hat{n}_e = \hat{K}_e \cdot [\cos \chi \hat{n}_{e\pi} + \sin \chi \hat{n}_{e\sigma}],$$

$$\hat{K}_H \cdot \hat{n}_s = \hat{K}_H \cdot [\cos \omega \hat{n}_{s\pi} + \sin \omega \hat{n}_{s\sigma}],$$

$$\hat{S} \cdot \hat{n}_e = \hat{S} \cdot [\cos \chi \hat{n}_{e\pi} + \sin \chi \hat{n}_{e\sigma}],$$

$$\hat{S} \cdot \hat{n}_s = \hat{S} \cdot [\cos \omega \hat{n}_{s\pi} + \sin \omega \hat{n}_{s\sigma}].$$

Fazendo-se os quocientes $\hat{K}_H \cdot \hat{n}_s / \hat{K}_E \cdot \hat{n}_e$ e $\hat{S} \cdot \hat{n}_e / \hat{S} \cdot \hat{n}_s$ tem-se:

$$\frac{\hat{K}_H \cdot \hat{n}_s}{\hat{K}_E \cdot \hat{n}_e} = \frac{\cos \omega \hat{K}_H \cdot \hat{n}_{s\pi}}{\cos \chi \hat{K}_e \cdot \hat{n}_{e\pi}}$$

e:

$$\frac{\hat{S} \cdot \hat{n}_e}{\hat{S} \cdot \hat{n}_s} = \frac{\cos \chi \hat{S} \cdot \hat{n}_{e\pi}}{\cos \omega \hat{S} \cdot \hat{n}_{s\pi}},$$

então o produto:

$$\frac{\hat{K}_H \cdot \hat{n}_s}{\hat{K}_E \cdot \hat{n}_e} \cdot \frac{\hat{S} \cdot \hat{n}_e}{\hat{S} \cdot \hat{n}_s} = \frac{\hat{K}_H \cdot \hat{n}_{s\pi}}{\hat{K}_E \cdot \hat{n}_{e\pi}} \cdot \frac{\hat{S} \cdot \hat{n}_{e\pi}}{\hat{S} \cdot \hat{n}_{s\pi}}$$

Isto mostra que a intensidade calculada pela equação [II.68c], se mantém inalterada quando as normais à superfície de entrada e de saída não estão no plano de incidência.

B) CALCULO DO PRODUTO ESCALAR $\hat{n}_e \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)$

A figura A1-1 apresenta, no espaço real, a geometria do espalhamento no caso geral de dois feixes. O plano ATOM representa o plano atômico, e o plano PINC é o plano de incidência. χ é o ângulo entre a normal à superfície de entrada do cristal e o plano de incidência, do mesmo modo que ω é o ângulo entre o plano de incidência e a normal à superfície de saída do cristal. ρ é o ângulo entre o plano atômico e a normal à superfície de entrada do cristal, no plano de incidência, e β é o ângulo entre o plano atômico e a normal à superfície de saída, no plano de incidência.

A trajetória da energia no interior do cristal é dada por $\vec{r}_s - \vec{r}_e$ onde \vec{r}_s e \vec{r}_e são os vetores posição do ponto de saída e de entrada do feixe de raios-X respectivamente, no plano de incidência, com relação a uma origem O .

Deste modo, as normais de entrada e de saída do cristal podem ser descritas pelas projeções: paralela o plano de incidência ($\hat{n}_{e\pi}$) e normal a este ($\hat{n}_{e\perp}$), na forma:

$$\hat{n}'_e = \cos \chi \hat{n}_{e\pi} + \sin \chi \hat{n}_{e\perp},$$

$$e \quad \hat{n}'_s = \cos \omega \hat{n}_{s\pi} + \sin \omega \hat{n}_{s\perp}. \quad [A1.1]$$

Como os cálculos a serem efetuados estão no plano de incidência, plano XZ, as projeções na direção perpendicular a este plano, $\hat{n}'_{e\perp}$ e $\hat{n}'_{s\perp}$, não devem ser levadas em conta.

No caso em que os ângulos χ e ω são nulos, o plano de incidência é perpendicular a superfície do cristal. A figura A1.2 apresenta no espaço real, o corte no plano de incidência do espalhamento no caso de dois feixes.

O produto escalar $\hat{n}_e \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)$ representa a espessura que contribui no plano de incidência, para a absorção da energia no interior do cristal.

O sistema de coordenadas utilizado, tem como origem o cruzamento das linhas que representam as superfícies de entrada e de saída, contidas no plano de incidência (plano XZ). O eixo \hat{e}_x é paralelo ao plano cristalográfico, e \hat{e}_z perpendicular a este. E é o ponto de entrada do feixe de raios-X na amostra, com divergência suficiente para excitar todo o leque de Borrmann. S um ponto emergente do cristal que pertence ao leque de

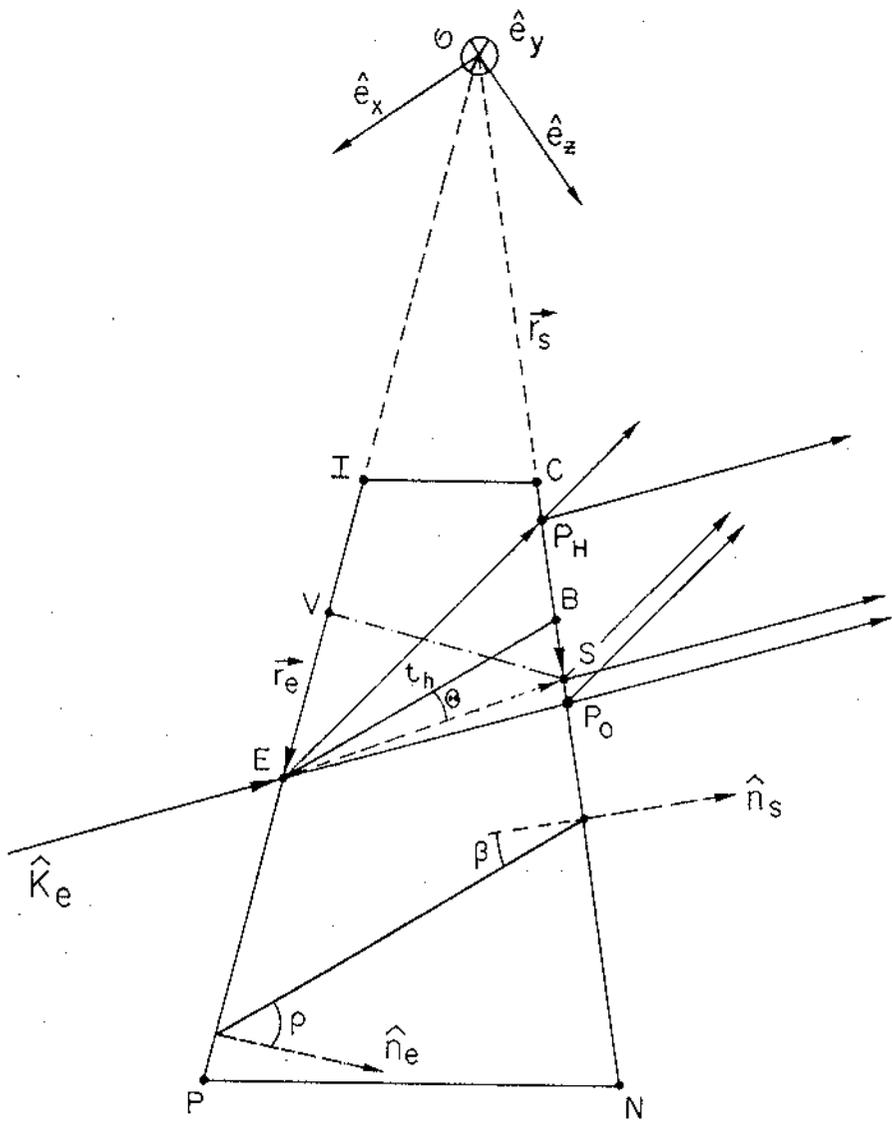


Figura A1-2 - Projeção, no plano de incidência, do espalhamento de raios-X no caso da difração simples assimétrica.

Borrmann, B é o ponto exato de Borrmann, e EB é a mediatriz do leque de Borrmann no plano de incidência, cuja espessura é t_h .

Os ângulos do triângulo EBS valem:

$$\begin{aligned}\angle \widehat{EBS} &= 90 + \beta \\ \angle \widehat{BES} &= \theta(\alpha) \\ \angle \widehat{ESB} &= 90 - (\beta + \theta(\alpha)) \\ VS &= \overrightarrow{ES} \cdot \hat{n}_e = ES \cos(\rho - \theta(\alpha))\end{aligned}\quad [A1.2]$$

Aplicando a lei dos senos no Δ EBS:

$$\frac{ES}{\sin \widehat{EBS}} = \frac{t_h}{\sin \widehat{ESB}} \quad [A1.3]$$

Portanto:

$$VS = t_h * \cos \beta * \frac{\cos(\rho - \theta(\alpha))}{\cos(\beta + \theta(\alpha))} \quad [A1.4]$$

No caso em que a normal à superfície de entrada não seja paralela ao plano de incidência XZ, o produto escalar é :

$$\hat{n}'_e \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e).$$

Como o percurso da energia é calculado no plano de incidência, deve-se considerar a projeção de \hat{n}'_e neste plano, então:

$$\hat{n}'_e \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e) = \hat{n}_e \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e) \cos \chi. \quad [A1.5]$$

E a expressão para VS fica:

$$VS = t_h * \cos \chi * \cos \beta * \frac{\cos[\rho - \theta(\alpha)]}{\cos[\beta + \theta(\alpha)]} \quad [A1.6]$$

Note que o valor de VS não é modificado se a normal de saída forma um ângulo ω com o plano de incidência.

DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

O ângulo de giro necessário para que o vetor secundário esteja sobre a esfera de Ewald, de acordo com a figura IV.2 é:

$$\phi = \omega \pm \beta, \quad [\text{A2.1}]$$

onde o sinal + corresponde a saída do vetor recíproco secundário da esfera de Ewald (P_2) e - a entrada (P_1). ω é o ângulo que a componente de \vec{H}_s , perpendicular ao vetor recíproco primário, $\vec{H}_{s\perp}$, forma com a direção escolhida como referência \vec{R} . Pode ser obtida de:

$$\omega = \cos^{-1} (\hat{H}_{s\perp} \cdot \hat{R}).$$

A lei de Bragg para os planos primário e secundário é dada, respectivamente por:

$$\sin \theta_o = \frac{H_o \lambda}{2} \quad \text{e} \quad \sin \theta_s = \frac{H_s \lambda}{2}. \quad [\text{A2.2}]$$

Do triângulo retângulo CP_1C' tem-se:

$$C'P_1 = t, \quad CP_1 = 1/\lambda, \quad CC' = H_{s\parallel} - H_o/2$$

e:

$$t^2 = (1/\lambda)^2 - (H_{s\parallel} - H_o/2)^2. \quad [\text{A2.3}]$$

Do triângulo $O'P_1C'$:

$$P_1C' = t, \quad P_1O' = H_{s\perp}, \quad O'C' = 1/\lambda \cos \theta_o$$

e

$$t^2 = H_{s\perp}^2 + (1/\lambda \cos \theta_o)^2 - 2/\lambda H_{s\perp} \cos \theta_o \cos \beta \quad [\text{A2.4}]$$

Igualando as equações [A2.3] e [A2.4], obtém-se o valor de β dado pela relação:

$$\lambda^2 H_s^2 - \lambda^2 H_{s\parallel}^2 = 2\lambda H_{s\perp} \cos \theta_o \cdot \cos \beta \quad [\text{A2.5}]$$

Como o ângulo γ entre os vetores recíprocos primário e secundário, é obtido da relação:

$$\cos \gamma = \frac{\vec{H}_s \cdot \vec{H}_o}{|\vec{H}_s| |\vec{H}_o|} \quad [\text{A2.6}]$$

e como $\vec{H}_s = \vec{H}_{s\parallel} + \vec{H}_{s\perp}$, substituindo na equação [A2.6], tem-se:

$$|\vec{H}_o| |\vec{H}_s| \cos \gamma = |\vec{H}_o| |\vec{H}_{s\parallel}| \quad [\text{A2.7}]$$

e:

$$|\vec{H}_s| \sin \gamma = |\vec{H}_{s\perp}|. \quad [\text{A2.8}]$$

Substituindo as equações [A2.7] e [A2.8] na equação [A2.5], tem-se:

$$\cos \beta = \frac{\sin \theta_S - \sin \theta_o \cdot \cos \gamma}{\cos \theta_o \cdot \sin \gamma} \quad [A2.9]$$

APENDICE A3

Dados utilizados neste trabalho

A) Si:

parâmetro de rede: $a = 5,4309 \text{ \AA}$

coeficiente de absorção médio (MoK α) = 15 cm^{-1}

Fatores de estrutura

reflexão	parte real	parte imaginária
000	112,576	0,6013
113	-44,7135	-0,4077
220	-68,196	-0,5830

B) InP:

parâmetro de rede: $a = 5,8698 \text{ \AA}$

coeficiente de absorção médio (MoK α) = 118 cm^{-1}

coeficiente de absorção médio (CuK α) = 993 cm^{-1}

C) Condições de operação do equipamento para a realização dos experimentos: 40 KV e 0,35 mA.

D) Comprimento de onda da radiação incidente:

$\text{CuK}\alpha_1 = 1,54051 \text{ \AA}$,

$\text{MoK}\alpha_1 = 0,70926 \text{ \AA}$.

CÁLCULO DA DISCORDANCIA DO PARAMETRO DE REDE

Seja um feixe divergente de Raios-X incidindo em um monocristal com camadas epitaxiais na superfície, posicionado para difratar um plano do substrato. O feixe difratado conterá informações tanto do substrato quanto da camada. Em ambos os casos ocorre contribuições na intensidade devido a $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$.

A lei de Bragg é dada por:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad [A4.1]$$

diferenciando-se:

$$\Delta\lambda = 2 \Delta d \sin \theta + 2d \Delta\theta \cos \theta. \quad [A4.2]$$

Dividindo [A4.2] por [A4.1] tem-se:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \Delta\theta_d \cotg \theta \quad [A4.3]$$

Ao se fixar o comprimento de onda ($\Delta\lambda = 0$), a equação anterior fica:

$$\frac{\Delta d}{d} = - \Delta\theta \cotg \theta \quad [A4.4]$$

indicando a possibilidade de se observar a variação do espaçamento $\Delta d/d$ da camada com relação ao substrato.

Por outro lado, no bulk do substrato $\Delta d/d = 0$ e a equação [A4.3] se reduz a:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \Delta\theta_\lambda \cotg \theta \quad [A4.5]$$

Pode-se determinar o intervalo entre os picos de difração devido $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ do substrato.

Dividindo [A4.4] por [A4.5] obtém-se:

$$\frac{\Delta d}{d} = - \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \frac{\Delta\theta_d}{\Delta\theta_\lambda} \quad [A4.6]$$

Se o substrato e camada são cúbicos, o espaçamento d é dado por:

$$d^2 = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad [A4.7a]$$

Na interface camada/substrato haverá uma zona de acomodação onde a estrutura cristalina é tetragonal, e portanto o espaçamento é dado por:

$$d^2 = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad [A4.7b]$$

A modificação do espaçamento interplanar na interface camada-substrato

Δd pode ser obtida diferenciando [A4.7b], obtendo:

$$d\Delta d = - \frac{\Delta a}{a^3} (h^2+k^2) - \frac{\Delta c}{c^3} \ell^2 \quad [A4.8]$$

onde c é o parâmetro de rede na direção perpendicular a superfície. Como $\Delta d/d$ é calculado com relação ao substrato, pode-se substituir c por a , considerando Δc como Δa_{\perp} . Na direção paralela a superfície $\Delta a/a$ é representado por $(\Delta a/a)_{\parallel}$.

Com relação ao substrato $\Delta d/d$ é dado por:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{h^2+k^2+\ell^2} \left[(h^2+k^2) \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\parallel} + \ell^2 \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\perp} \right] \quad [A4.9]$$

Considerando que a acomodação se dá apenas na direção perpendicular a superfície do substrato 00ℓ , a equação se reduz a $\Delta d/d = (\Delta a/a)_{\perp}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO I

- [0-1] - Friederich, W., Knipping, P., Laue, M. V., Ber. Bayer. Akad. Wiss. Munchen (1912), 303.
 - Friederich, W., Knipping, P., Laue, M. V. Ann. Phys. (1913), 41, 971.
- [0-2] - Moseley, H. G. J., Darwin, C. G., Phil. Mag. (1913) [6], 26, 210.
- [0-3] - Darwin, C. G., Phil. Mag. (1914) [6], 27, 315 e 675.
- [0-4] - Ewald, P. P., Phys. Zschr. (1913), 14, 465.
 - Ewald, P. P., Ann. Physik, (1917), 54, 519.
- [0-5] - Bethe, H. A., Ann. Physik (1928), 87, 55.
- [0-6] - Laue, M. v., Ergeb. Exakt. Naturw. (1931), 10, 133.
- [0-7] - Zachariasen, W. H., "Theory of X-Ray Diffraction in Crystals" (John Wiley & Sons Inc., N Y, 1945).
- [0-8] - Borrmann, G., Phys. Zeit.(1941), 42, 157.
- [0-9] - Laue, M. v., Acta Cryst. (1949) 2, 106.
- [0-10] - Kato, N., Lang, A. R., Acta Cryst. (1959), 12, 787.
- [0-11] - Authier, A., Compt. Rend. Acad. Sci, Paris (1960), 251, 2003.
 - Authier, A., Compt. Rend. Acad. Sci, Paris (1960), 251, 2502.
- [0-12] - Bonse, U., Hart, M., App. Phys. Letters (1965), 6, 155.
- [0-13] - Borrmann, G., Hildebrand, G., Wagner, H., Z. Physik (1955), 142, 406.
- [0-14] - Battermann, B. W., Phys. Rev. (1962), 126, 1461.
- [0-15] - Hart, M., Milne, A. D., Phys. Stat. Solidi (1968), 26, 185.
- [0-16] - Kato, N., Z. Naturf. (1960), 15a, 369.
 - Kato, N., Acta Cryst. (1961), 14, 526 e 627.
- [0-17] - Wagner, E., Phys. Z. (1923), 21, 94.
- [0-18] - Renninger, M., Naturw. (1937), 25, 43.
- [0-19] - Borrmann, G., Hartwig, W., Z. Krystall. (1965), 121, 401.
- [0-20] - Sacoccio, E. J., Zajac, A., Acta Cryst. (1965), 18, 478.
 - Sacoccio, E. J., Zajac, A., Phys. Rev. (1965), 139, A255.
- [0-21] - Joko, T., Fukuhara, A., J. Phys. Soc. Jpn. (1967), 22, 597.
- [0-22] - Ewald, P. P., Héno, Y., Acta Cryst. (1968), A24, 5 e 16.
- [0-23] - Penning, P., Polder, D., Philips Res. Rep. (1968), 23, 1, 12.
- [0-24] - Balter, S., Feldman, R., Post, B., Phys. Rev. Lett. (1971),

27, 307.

- Huang, T. C., Post, B., Acta Cryst. (1973), A29, 35.
- Huang, T. C., Tillinger, M. H., Post, B., Z. Naturf. (1973),

28a, 600.

- [U-25] - Schwarz, G., Rogosa, G. L., Phys. Rev. (1952), 87, 995.
- Schwarz, G., Rogosa, G. L., Phys. Rev. (1954), 95, 950.
- [U-26] - Kikuta, S., Kohra, K., J. Phys. Soc. Jpn. (1968), 25, 923.
- [U-27] - Kato, N., Acta Cryst. (1960), 13, 349.
- [U-28] - Lipscomb, W. N., Acta Cryst. (1949), 2, 193.
- [U-29] - Lang, A. R., Hart, M., Phys. Rev. Lett. (1961), 7, 120.
- [U-30] - Kambe, K., Miyake, S., Acta Cryst. (1954), 7, 218, 220, 777.
- [U-31] - Høier, R., Aanestad, A., Acta Cryst. (1981), A37, 787.
- [U-32] - Colella, R., Acta Cryst. (1974), A30, 413.
- [U-33] - Post, B., Phys. Rev. Lett. (1977), 39, 760.
- [U-34] - Chapman, L. D., Yoder, D. R., Colella, R., Phys. Rev. Lett. (1981), 46, 1578.
- [U-35] - Chang, S. L., Phys. Rev. Lett. (1982), 48, 163.
- [U-36] - Han, F. S., Chang, S. L., Acta Cryst. (1983), A39, 98.
- [U-37] - Chang, S. L., Valladares, J. A. P., Appl. Phys. (1985), A37,

57.

- [U-38] - Chang, S. L., Campos, C., Appl. Phys. Lett. (1982), 40, 558.
- [U-39] - Campos, C., "Condições de contorno e efeitos dinâmicos na difração múltipla dos raios-X". (1984) (IFGW - Unicamp, Campinas) - Tese de Doutorado).
- [U-40] - Campos, C., Chang, S. L., Acta Cryst. (1986), A42, 348.
- [U-41] - Wagner, H., Z. Phys. (1956), 146, 127.
- [U-42] - Kishino, S., Kohra, K., Jap. J. App. Phys. (1971), 10, 551.
- Kishino, S., J. Phys. Soc. Jap. (1971), 31, 1168.
- Kishino, S., Noda, H., Kohra, K., J. Phys. Soc. Jap. (1972),

33, 158.

- [U-43] - Bedyńska, T., Phys. Stat. Sol. (1973), (a) 19, 365.
- Bedyńska, T., Phys. Stat. Sol. (1974), (a) 25, 405.
- [U-44] - Marra, W. C., Eisenberger, P., Cho, Y., J. Appl. Phys (1979),

50, 6928.

- [U-45] - Afanas'ev, A. M., Melkonyan, M. K., Acta Cryst. (1983), A39,

207.

- [U-46] - Aleksandrov, P. A., Afanas'ev, A. M., Melkonyan, M. K.,

Stepanov, S. A., Phys. Stat. Sol., (1984), 81, 47.

- Aleksandrov, P. A., Afanas'ev, A. M., Golovin, A. L., Imomov, R. M., Novikov, D. V., Stepanov, S. A., J. Appl. Cryst. (1985), 18, 27.
- [0-47] - Durbin, S. M., Gog, T., Acta Cryst. (1989), A45, 132.
- [0-48] - Hung, H. H., Chang, S. L., Acta Cryst. (1989), A45, 823.
- [0-49] - Pacherová, O., Bubáková, R., Acta Cryst. (1987), A43, 161.
- [0-50] - Brunel, M., Bergevin, F., Acta Cryst. (1986) A42, 299.
- [0-51] - Brunel, M., Acta Cryst. (1986) A42, 304.
- [0-52] - Fuoss, P. H., Norton, L. J., Brennan, P., Phys. Rev. Lett. (1988), 60, 2046.
- [0-53] - Kohler, M., Berliner Ber. Phys. Math. Kl. (1935), XIX, S1.
- [0-54] - Molière, G., Ann. Phys. (1939), 35, 272, 297; 36, 265.
- [0-55] - Ashkin, M., Kuriyama, M., J. Phys. Soc. Jpn. (1966), 21, 1549.
- [0-56] - Kuriyama, M., J. Phys. Soc. Jpn, (1967), 23, 1369.
- Kuriyama, M., J. Phys. Soc. Jpn, (1968), 25, 846.
- [0-57] - Ohtsuki, Y. H., Yanagawa, S., J. Phys. Soc. Jpn. (1966), 21, 326, 502.
- [0-58] - Luh, S. W., Chang, S. L., Acta Cryst. (1988), A44, 662.
- [0-59] - Miyake, S., Kohra, K., Takagi, M., Acta Cryst. (1954), 7, 393.
- [0-60] - Miyake, S., Hayakawa, K., Miida, R., Acta Cryst. (1968), A24, 182.
- [0-61] - Stern, R. M., Perry, J. J., Boudeaux, D. S., Rev. Mod. Phys. (1969), 41, 275.
- [0-62] - Andreeva, M. A., Borisova, S. F., Sov. Phys. Cryst. (1985), 30, 493.

CAPÍTULO 00

- [00-1] - Laue, M. von, Ergen. Exakt. Naturw.(1931), 10, 133.
- [00-2] - Azároff, L. V., Kaplow, R., Kato, N., Weiss, R.J., Wilson, A.J.C., & Young, R.A., "X-Ray Diffraction", New York, Mc Graw Hill.
- [00-3] - Chang, S. L., "Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals" (1984), Springer-Verlag, Berlin.
- [00-4] - Pinsker, Z. G., "Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals" (1978), Springer-Verlag, Berlin.
- [00-5] - Chang, S.L., "Multiple Bragg-Laue Diffraction in Perfect

Crystals" (1975), (Polyt. Inst. of Brooklin, N.Y.) - Tese de Doutorado.

[00-6] - Campos, C., "Condições de Contorno e Efeitos Dinâmicos na Difração Múltipla dos Raios-X" (1984), (IFGW -Unicamp, Campinas) - Tese de Doutorado.

[00-7] - Huang, T. C., "N Beam Borrmann Effect" (1972), (Polyt. Inst. of Brooklin, N.Y.) - Tese de Doutorado.

[00-8] - Kato, N., Acta Cryst.(1958), 11, 885.

[00-9] - Kato, N., Acta Cryst.(1960), 13, 349.

[00-10] - Batermann, B. W., Cole, H., Rev. Mod. Phys. (1964), 36 (3), 681.

[00-11] - Authier, A., J. Phys. Rad. (1962), 23, 961.

CAPÍTULO III

[000-1] - Huang, T. C., "N-Beam Borrmann Effect", (1972) (Polyt. Inst. of Brooklin, NY) - Tese de doutorado.

[000-2] - Chang, S. L., "Multiple Bragg-Laue Diffraction in Perfect Crystals", (1977) (Polyt. Inst. of Brooklin, NY) - Tese de doutorado.

[000-3] - Campos, C., "Condições de Contorno e Efeitos Dinâmicos na Difração Múltipla dos Raios-X", (1984) (IFGW - Unicamp, Campinas) - Tese de doutorado.

[000-4] - Martin, R. S., Peters, G., Wilkinson J. H., "Handbook for Auto. Comp." (1971), vol II - Linear Algebra, 339-358, 372-395.

[000-5] - Bevington, P. R., "Data Reduction and Error Analysis for Physical Sciences, (1969) (NY-McGraw Hill), 259-267.

CAPÍTULO IV

[0V-1] - Renninger, M., Naturwissenschaften (1937), 106,141.

[0V-2] - Wagner, E., Phys. Z. (1923), 21, 94.

[0V-3] - Sasaki, J. M., "Determinação das fases na difração dos raios-X usando difração múltipla de mais de três feixes" (1988), (IFGW - Unicamp, Campinas) - Tese de Mestrado.

[0V-4] - Cole, H., Chambers, F. W., Dunn, H. M., Acta Cryst. (1962) 15, 138.

[0V-5] - Chang, S. L., "Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals" (1984), Springer-Verlag, Berlin.

[0V-6] - Campos, C., Sanjurjo, N. L., Acta Cryst. (1987) A43, Supplement C223.

CAPÍTULO V

[V-1] - Bond, W. L., Acta Cryst. (1960), 13, 814.

[V-2] - Campos, C., Cardoso, L. P., Caticha-Ellis, E. S., J. Appl. Cryst. (1983), 16, 360.

[V-3] - Campos, C., Sanjurjo, N. L., Acta Cryst. (1983), A43, Supplement C223.

[V-4] - Azárof, L. V., Kaplow, R., Kato, N., Weiss, R. J., Wilson, A. J. C., & Young, R. A., "X-Ray Diffraction", New York, Mc-Graw Hill.

[V-5] - Tanner, B. K., "X-Ray Diffraction Topography", Pergamon Press (1976).

[V-6] - Sanjurjo, N. L., Campos, C., "Observação direta da difração Bragg-superfície".

Resumos do X Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambú, MG, abril de 1987.

[V-7] - Campos, C., Sanjurjo, N. L., "Scattering Geometry for Direct observation of the Bragg-Laue Surface Diffraction".

Poster apresentado em Daresbury SRS Users Meeting, Warrington, England, setembro de 1988.

[V-8] - Chang, S. L., Caticha-Ellis, E. S., Acta Cryst. (1978), A34, 825.

[V-9] - Marra, W. C., Eisenberger, P., Cho, A. Y., J. Appl. Phys. (1979), 50, 6927.

CAPÍTULO VI

[VI-1] - Kato, N. Acta Cryst. (1958), 11, 885.

[VI-2] - Kato, N. Acta Cryst. (1960), 13, 349.

[VI-3] - Baternann, B. W., Cole, H., Rev. Mod. Phys. (1964), 36 (3), 681.

[VI-4] - James, R.W., Sol. State Physics (1963), 15, 146.

[VI-5] - Bonse, U., Z. Phys. (1964), 177, 385.

[VI-6] - Hart, M., Rep. Prog. Phys. (1971), 34, 435.

[VI-7] - Sanjurjo, N. L., Campos, C., "Observação direta da difração Bragg-superfície".

Resumos do X Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambú, MG, abril de 1987.

[VU-9] - Campos, C., "Condições de Contorno e Efeitos Dinâmicos na Difração Múltipla dos Raios-X" (1984), (IFGW -Unicamp, Campinas) - Tese de Doutorado.

[VU-10] - Isherwood, B. J., Brown, B. R., Haliwell, M. A. G., Journ. Cryst. Growth (1981), 54, 449.

- Isherwood, B. J., Brown, B.R., Haliwell, M. A. G., Journ. Cryst. Growth (1982), 60, 33.

[VU-11] - Chang, S. L., Appl. Phys. Lett. (1980), 37, 819.

[VU-12] - Sanjurjo, N. L., Cardoso, L.P., Campos, C., "Difração Múltipla Bragg-superfície na caracterização de semicondutores".

Resumos do XII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambú, MG, maio de 1989.