

CONDIÇÕES DE CONTORNO E EFEITOS DINÂMICOS  
NA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DOS RAIOS-X

*Este exemplar correspondente a redação  
final da tese defendida pelo aluno  
Cicero Campos  
e aprovado pela comissão julgadora.*

*13/7/84*

*Shih-Lin Chang  
Presidente da banca.*

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

Orientador: Prof. Shih-Lin Chang

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), com o apoio financeiro da Fundação de Amparo À Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e do Financiamento para Estudos e Projetos (FINEP).

A meus pais,  
Lázaro e Regina,  
Tia Lourdes,  
Mário e Cecília.

## Agradecimentos

Agradeço ao Professor Shih-Lin Chang pela escolha do tema e orientação deste trabalho.

Ao Prof. S.Caticha-Ellis pelas discussões e incentivo.

Ao colega Lisandro Pavie Cardoso pelo incentivo e es pírito de colaboração.

Ao colega Sêrgio Gama pelas discussões e revisão.

Ao José Alfredo Fraymann pela preparação das fotos.

Ao Silvano Lopes Gomes pelos desenhos.

Aos demais colegas do Grupo de Cristalografia.

Ao Caravante pelo trabalho de revisão.

## RESUMO

Com base na formulação de Laue para a teoria dinâmica, este trabalho contém um estudo da propagação dos raios-x no meio cristalino. Estão analisados: o efeito das condições de contorno na superfície de incidência do feixe da amostra, e o efeito que a espessura das amostras tem sobre a distribuição da intensidade transmitida.

Para o estudo das condições de contorno foram selecionadas a reflexão (220) e radiação de  $Mok\alpha$  para um cristal de silício. Foi analisado o caso em que a superfície de entrada da amostra é composta de dois planos oblíquos.

Para o estudo do efeito da espessura sobre a distribuição das intensidades, foram selecionados os casos (000) (111) ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) de três feixes, (000) (220) (400) ( $\bar{2}\bar{2}0$ ) de quatro feixes, ambos para o silício e radiação  $Mok\alpha$ , e o caso de seis feixes (000) ( $\bar{2}\bar{2}0$ ) ( $\bar{2}\bar{4}2$ ) ( $0\bar{4}4$ ) ( $\bar{2}\bar{2}4$ ) ( $20\bar{2}$ ) para o germânio e radiação de  $Cuk\alpha$ .

No tratamento teórico do problema utilizou-se o programa de cálculo baseado no desenvolvido por Chang (56) e Huang (58). Foram implementados os cálculos do vetor de Poynting e o da intensidade resultante. Além destas modificações, foi introduzido um ângulo de corte arbitrário para a superfície de entrada e para a superfície de saída da amostra.

Como resultado, obteve-se um novo interferômetro para os raios-x e verificou-se que as experiências de secção, para as amostras com espessura média  $\mu t = 2$ , podem contribuir para a explicação da transmissão Borrmann múltipla.

## ÍNDICE

### CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1	Revisão Histórica .....	1
1.2	Propriedades dos Raios-x .....	5
1.2a	Geração dos Raios-x .....	6
1.2b	Coerência .....	6
1.2c	Índice de Refração .....	8
1.3	Interferometria .....	9
1.3a	O Interferômetro de Bonse e Hart .....	10
1.3b	Interferometria por Divisão da Frente de Onda ...	12
1.4	Objetivos .....	12

### CAPÍTULO 2. TEORIA

2.1	Equação Fundamental da Teoria Dinâmica .....	16
2.2	Matriz de Susceptibilidade .....	18
2.3	Coordenadas da Superfície de Dispersão .....	20
2.3a	Amostra com Superfície Cortada Paralelamente ao Plano Recíproco .....	20
2.3b	Amostra com Superfície Inclinação .....	23
2.3c	Vetores de Polarização .....	25
2.4	Matriz de Susceptibilidade para Superfície de Entrada In- clinada de um ângulo $\alpha$ .....	25
2.5	Condições de Contorno para a Superfície de Incidência ..	26
2.6	Condição de Contorno para a Superfície de Saída .....	28
2.7	Vetor de Poynting .....	30
2.8	Intensidade Transmitida para o $\vec{N} \cdot \vec{H}$ .....	32
2.9	Cálculo de $\hat{n}_e \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)$ .....	34

### CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1	Preparação da Amostra .....	36
3.2	Experiências .....	41
3.2a	Experiências de Secção .....	42
3.2b	Experiência de Pseudo Kossel .....	49

### CAPÍTULO 4. CÁLCULOS

4.1	Descrição do Programa Principal .....	53
4.1a	Entrada .....	53
4.1b	Cálculos .....	53
4.1c	Saída de Dados .....	55
4.2	Descrição das Subrotinas .....	55
4.3	Modo de Operação e Execução do Programa Principal ...	58

### CAPÍTULO 5. RESULTADOS

5.1	Resultado dos Cálculos .....	60
5.1a	Caso de Dois Feixes .....	60
5.1b	Caso de N-Feixes .....	68
5.2	Resultados Experimentais .....	77
5.2a	Transmissão Borrmann de Seis Feixes em Amostra muito espessa .....	77
5.2b	Transmissão Borrmann de 4 Feixes .....	79
5.3	Efeito de Convergência e Divergência dos Raios-x ....	83
5.4	Interferometria por Divisão da Frente de Onda .....	87

### CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES

6.1	Caso de Dois Feixes .....	90
6.2	Transmissão Borrmann de N-Feixes em Amostras com Espes- sura Média .....	91
6.3	Interferometria por Divisão da Frente de Onda .....	92
6.4	Sugestões para Futuros Trabalhos .....	92

<u>APÊNDICE I</u> - ÍNDICE DE REFRAÇÃO PARA OS RAIOS-X .....	94
<u>APÊNDICE II</u> - CÁLCULO DO CAMINHO DO FEIXE DE RAIOS-X DENTRO DO CRISTAL $((\vec{r}_s - \vec{r}_e) \cdot \vec{n}_e)$	
IIa Caso de Dois Feixes .....	98
IIb Caso de N-Feixes .....	101
<u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	105

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Revisão Histórica

A primeira formulação da teoria dinâmica para a difração dos raios-x é contemporânea da descoberta da difração dos raios-x por Laue, Fredrich e Knipping (1) em 1912. Nessa época, Laue derivou uma interpretação geométrica simples do espalhamento, baseada na teoria das redes bidimensionais.

Ewald (2,3,4), em 1912, resolveu o problema da propagação de ondas eletromagnéticas com comprimento de onda próximo ao comprimento da periodicidade de um arranjo de dipolos, localizados nos pontos de um reticulado tridimensional e infinito. Este sistema autoconsistente de osciladores, emite radiação eletromagnética, que se propaga no meio. A solução encontrada por Ewald para este problema, formulado originalmente por Sommerfeld, seu orientador de tese, está baseada no problema de autovalores e tem como resultado final, o conjunto das frequências permitidas para os osciladores do campo.

Em 1928, um ano após a descoberta da difração do elétron, Bethe (5) formulou a teoria dinâmica para a difração de elétrons. Nessa teoria os elétrons são espalhados por um potencial contínuo e tridimensional com a periodicidade da rede cristalina.

A formulação em uso da teoria dinâmica para a difração dos raios-x foi construída por Laue (6) e data de 1931. A teoria de Laue resolve o problema da propagação da radiação eletromagnética num meio onde a densidade eletrônica tem uma distribuição contínua e periódica. Esta formulação tem como principal vantagem, em relação à de Ewald, o fato de que a superfície do cristal aparece naturalmente como

condição de contorno para as equações de Maxwell, o que permite implementar um modelo mais realista do meio cristalino.

A publicação em 1945 do livro de Zachariasen (7), foi um marco importante para a afirmação da teoria dinâmica. Este livro contém, no capítulo III, uma visão clara e precisa do problema e a escolha de parâmetros convenientes para a descrição do espalhamento torna ~~este texto uma leitura indispensável para o pesquisador~~ dessa área do conhecimento.

Borrmann em 1941 (8) observou a transmissão anômala dos raios-x. O efeito encontrado foi obtido para cristais essencialmente perfeitos, de calcita e quartzo, e se refere ao decréscimo espetacular no coeficiente de absorção que estes cristais apresentam quando ajustados para difratar os raios-x no ângulo próximo ao de Bragg.

Este efeito, conhecido como efeito Borrmann, possui uma explicação teórica, que é consequência direta da teoria dinâmica e foi publicada em 1949 por Laue (9). A versão aceita, até o presente, pode ser extraída das equações contidas no livro Zachariasen. Isto é conseguido essencialmente por redefinição dos parâmetros do espalhamento.

A aceitação relativamente lenta que teve a teoria dinâmica pelos pesquisadores, deve-se a dificuldade existente na época de se obter cristais de boa perfeição cristalográfica, condição fundamental para a aplicabilidade da teoria.

O grande sucesso conseguido na determinação da estrutura cristalina, no período citado anteriormente, justifica a falta de interesse no tratamento do problema do espalhamento via teoria dinâmica.

A teoria cinemática, formulada por Darwin (10) em 1914, mostrou-se adequada e seus resultados, com algumas exceções, reproduziam bem os resultados experimentais da intensidade espalhada. O

tratamento de Darwin continha a explicação da extinção primária e secundária, e seu modelo teórico concebia o cristal como composto de pequenos blocos desalinhados aleatoriamente em relação a uma orientação média. Mais tarde, a este modelo de cristal, Ewald atribuiu o nome de cristal mosaico.

No período anterior à descoberta do efeito Borrmann, acreditava-se que a teoria dinâmica poderia apenas dar uma explicação, pouco mais complicada, dos problemas que eram resolvidos pela teoria cinemática.

De fato, Zachariasen mostra em seu livro que a intensidade espalhada por cristais de pequena espessura se reduz à expressão cinemática. Mas o conteúdo físico da teoria dinâmica apresenta uma explicação mais abrangente do espalhamento de raios-x.

O avanço na indústria de semicondutores, que está intimamente associado à sintetização de cristais com poucos defeitos de crescimento, forneceu o meio necessário para a afirmação e desenvolvimento da teoria dinâmica.

Com a disponibilidade de cristais de boa qualidade de Si, Ge e GaAs e a necessidade da obtenção de cristais livres de defeitos de crescimento, desenvolveu-se a técnica de topografia com Berg e Barret, Authier, Lang, Bonse e outros, ferramenta indispensável ao controle de qualidade de cristais sintéticos.

Em 1959 Kato e Lang (11) obtiveram a imagem do efeito pendellösung, previsto teoricamente por Ewald (3,4), que consiste no batimento do campo de onda quando um cristal em forma de cunha transmite os raios-x. Este trabalho deu origem à teoria dinâmica da onda esférica e foi formulada por Kato (12) na mesma época.

Entre os resultados positivos, alcançados pela teoria dinâmica, está a verificação experimental do perfil de linha teórico, para a transmissão dos raios-x por Schwarz e Rogosa (13) em 1954 e Kikuta e Kohra (14) em 1968.

O trabalho de revisão, feito por Batterman e Cole, (15) em 1964, é uma excelente e indispensável fonte de consulta, contendo o estudo do problema de dois feixes, ou difração simples, tanto para o caso da transmissão (Laue), como da reflexão (Bragg).

Entre outros trabalhos experimentais que surgiram na década de 60, a observação da birrefringência na transmissão dos raios-x, por Authier (16) em 1960 representa uma confirmação importante do modelo teórico adotado.

Também é desta época o cálculo analítico feito por Kato (17) da distribuição espacial da intensidade em experiências de secção.

A descoberta, em 1965, por Borrmann e Hartwig (18) da transmissão anômala múltipla, estimulou um grande número de pesquisadores a trabalhar nesse campo. Entre estas pessoas estão Saccocio e Zajac (19), Hildebrandt (20), Joko e Fukuhara (21), Ewald e Heno (22), Penning e Polder (23), Penning e Dalisa (24), Zajac e Ng (25), Uebach e Hildebrandt (26), Balter, Feldman e Post (27), Huang e Post (28), Huang, Tillinger e Post (29), Okkerse (30) e Ludewig (31).

A grande maioria destes trabalhos utiliza na parte teórica a formulação matricial da transmissão simultânea de N-feixes, desenvolvida por Kato (32) em 1958. Este tratamento teórico permite a realização do cálculo numérico das variáveis físicas para N-feixes.

Entre as aplicações práticas da teoria dinâmica a de terminação direta da fase na resolução de estrutura é, sem dúvida, um dos problemas mais intrigantes no presente.

Em 1961, Lang e Hart (33) estudaram o problema do batimento pendellösung para três feixes a fim de extrair informação sobre a fase usando a idéia de Kambe e Miyake (34)

Nos anos de 1974 e 1978, Colella (35) e Post (36), res

pectivamente, publicaram trabalhos experimentais sobre a determinação da fase em cristais com centro de simetria, por meio da difração múltipla. Em 1981 Colella (37) retomou este tema.

Chang (38), utilizando da difração múltipla quando pelo menos uma reflexão é do tipo Bragg, em 1981, propôs um método prático para a extração da fase em cristais com centro de simetria. É dessa época que, pela primeira vez, foi resolvida uma estrutura desconhecida, utilizando a informação da fase (39). A viabilidade destes trabalhos baseia-se na possibilidade da realização de cálculos de perfil de linha que reproduzem com impressionante riqueza de detalhes o perfil observado.

A formulação quântica do espalhamento teve início em 1939 com Molière (40). Seguiram-se os trabalhos de Born em 1942 (41), de Ohtsuki (42) em 1964 e Kuriyama (43). No modelo quântico da difração, o campo radiante e o cristal são considerados como um sistema único. Nesse modelo há a possibilidade do estudo da interação foton-fonon e foton-elétron, onde o cristal não está restrito a apenas seu estado fundamental. Sob esse ponto de vista, o modelo cinemático representa a colisão simples entre o foton e o cristal e a teoria dinâmica a colisão múltipla.

## 1.2 Propriedades dos raios-x

Situado na faixa de comprimento de onda entre  $0,1$  e  $100 \text{ \AA}$  no espectro de radiação eletromagnética, os raios-x, normalmente utilizados na pesquisa que envolve difração, apresentam uma série de dificuldades, tanto no processo de geração como na sua utilização. Mas estes aspectos que desencantam os pesquisadores que utilizam os raios-x como ferramenta de trabalho, estimulam e desa

fiam uma grande quantidade de pessoas que trabalham a física dos raios-x.

### 1.2a Geração dos Raios-x

No aspecto da geração dos raios-x, a principal dificuldade é a obtenção de fontes suficientemente potentes, devido ao processo convencional de geração ser altamente ineficiente (cerca de 1%). Apenas na década de 50 (44,45) foi desenvolvido o gerador do tipo ânodo rotatório, que rompeu o limite de potência para a família de geradores por freamento de elétrons. Hoje é possível encontrar geradores comerciais com até dez vezes a potência de um gerador convencional, que utiliza tubo de vácuo selado. Este último é comercializado com até 3 kW de potência, na versão com tubo de difração.

Entre as fontes não convencionais, o gerador, versão sincrotron, além do aspecto intensidade, apresenta inúmeras vantagens, tais como: a forma da distribuição espectral e a colimação do feixe. Mas o porte de uma máquina como esta exige uma infraestrutura que envolve a dedicação permanente de uma centena de pesquisadores de diferentes áreas do conhecimento. Além do mais, somente o custo de instalação implica a discussão em termos de prioridades com toda a comunidade científica.

O laser no comprimento de onda de raios-x, certamente restará como a grande alternativa tanto no aspecto da qualidade do feixe, como colimação, monocromaticidade e coerência espacial e temporal, como no aspecto prático de instalação e operação do gerador, que provavelmente terá características de uma máquina com dimensões comparáveis aos geradores convencionais.

### 1.2b Coerência

O alargamento de linha, no comprimento de onda visível-

vel da radiação eletromagnética, traz uma série de informações sobre o movimento dos átomos. No caso dos raios-x, como a frequência de oscilação é em torno de  $10^{19}$  Hz, muito maior que a frequência de oscilação do átomo na rede cristalina ( $10^{16}$  Hz), não apresenta interesse para a pesquisa desde a década de 40. A principal contribuição para o alargamento de linha no caso dos raios-x é devido ao amortecimento no movimento do elétron, e por este motivo a largura à meia altura dos raios-x, varia fracamente com o comprimento de ondas. Este fato pode ser observado na tabela 1.1(46)

O comprimento de coerência, que depende diretamente da largura de linha e corresponde ao comprimento do pacote de onda associado ao foton de raios-x, tem seu valor definido na faixa de  $\mu\text{m}$ , que pode ser observado na tabela 1.1 (46). Este conceito pode ser encontrado no livro de Born e Wolf (47) e é definido por  $\frac{\lambda^2}{\delta\lambda}$  onde  $\delta\lambda$  é a largura à meia altura da distribuição espectral para o raio-x em questão. Um cálculo simples permite verificar que o pacote de onda contém cerca de 2.000 frentes de onda.

Apesar do índice de refração para os raios-x ser um número próximo a 1 (difere de 1 em uma parte em  $10^5$ ), o comprimento óptico, que corresponde ao percurso no meio material para mudar a fase da radiação eletromagnética de  $2\pi$ , apresenta um valor microscopicamente grande. Para os comprimentos de onda utilizados este percurso é cerca de  $40 \mu\text{m}$ . Na tabela 1.2 (46) podemos verificar os valores calculados para esta distância ( $t_\lambda = \frac{\lambda}{\delta}$ ).

A hipótese de que o meio material pode ser definido como uma superfície plana na formulação de Laue da teoria dinâmica pode ser realizada na prática, pois o acabamento na superfície para o polimento mecânico na preparação de amostras pode ser feito com precisão inferior a  $1 \mu\text{m}$ . Esse é o motivo principal porque as equações macroscópicas de Maxwell dão bons resultados.

O fato do acabamento na superfície dos dispositivos po

der ser melhor que  $t_{\lambda}$  permitiu a modificação sistemática do caminho óptico e viabilizou a construção do primeiro interferômetro de raios-x por Bonse e Hart (48,49) em 1965.

### 1.2c Índice de Refração

O índice de refração para os raios-x está calculado no apêndice 1 e é dado por:

onde: 
$$n = 1 - \delta \quad (1.1)$$

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi V_c} F_{000}, \quad (1.2)$$

como:  $r_e$  = raio clássico do elétron  
 $V_c$  = volume da cela unitária  
 $F_{000}$  = fator de estrutura para a origem

A tabela 1.3 (46) apresenta valores do índice de refração para algumas substâncias e radiação normalmente utilizadas na prática. Como observado anteriormente, verifica-se que  $\delta \approx 10^{-5}$ .

Como o índice de refração é próximo à unidade, não existe a possibilidade de se construir lentes para os raios-x.

A reflexão externa total ocorre apenas para ângulos rasantes (tabela 1.4) (46); o ângulo crítico para a reflexão externa total é obtido da lei de Snell por:

$$\cos \theta_c = n, \quad (1.3)$$

onde o ângulo  $\theta_c$  é considerado em relação à superfície.

Como  $\delta \approx 10^{-5}$ , vem:

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta}. \quad (1.4)$$

A anisotropia, propriedade característica do meio cristalino, impõe a necessidade da adoção de grandezas físicas cujas propriedades variam com a direção. Entre estas está o índice de re

fração. Como consequência, os cristais transparentes e biaxiais a apresentam o efeito conhecido como birrefringência (47), para o caso da transmissão da radiação eletromagnética no comprimento de onda visível. A calcita é um dos exemplos desse tipo de cristal. Os cristais com estrutura cúbica comportam-se como um meio isotrópico.

No caso da transmissão dos raios-x, os cristais apresentam pelo menos quatro índices de refração distintos, independentemente de sua estrutura, quando posicionados para transmitir o feixe próximo ao ângulo de Bragg. Este efeito foi observado por Authier (16) em 1960.

Esta alta anisotropia para a transmissão dos raios-x tem despertado um grande interesse para a pesquisa. O trabalho de Borrmann e Hartwig (18) em 1965, trata da observação de intensidades transmitidas completamente atípicas, para amostras muito espessas ( $\mu t > 10$ ). Observou-se que, segundo direções especiais, cristais perfeitos e espessos apresentam um baixo coeficiente de absorção quando ajustado para a difração simultânea de vários feixes.

O caminho para a compreensão destes fenômenos passa necessariamente pela teoria dinâmica dos raios-x, que é tratado no capítulo que se segue.

### 1.3 Interferometria

O processo de formação da imagem óptica na região do ultravioleta extremo até os raios-x moles ( $100 \text{ \AA}$ ), está baseado no desenvolvimento das placas de zona de Fresnel (50). O seu limite de utilidade está fora da faixa de comprimento de onda útil para os raios-x, situada por volta de  $1 \text{ \AA}$ .

A impossibilidade da construção de lentes para os

raios-x, dificultou enormemente o desenvolvimento de dispositivos ópticos, que ficou mais centrado na monocromatização e colimação do feixe.

Estas dificuldades fizeram com que a interferometria, na faixa de comprimentos de onda menores que  $1 \text{ \AA}$ , tomasse impulso apenas no ano de 1965 com o aparecimento do interferômetro de Bonse e Hart (47,48)

### 1.3a O Interferômetro de Bonse e Hart

O interferômetro original de Bonse e Hart tem como princípio a divisão da amplitude. Este interferômetro é composto de três lâminas de mesma espessura, paralelas e igualmente espaçadas, obtidas de um bloco monolítico de um cristal de silício livre de dislocações.

O interferômetro conhecido como LLL (Laue, Laue, Laue), projetado originalmente para operar com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , tem suas lâminas cortadas perpendicularmente ao plano (110) e com espessura próxima a 1mm. Estas lâminas têm espessura suficiente para selecionar apenas o modo de propagação mais penetrante e o feixe transmitido se aproxima bem de uma onda plana e monocromática.

Na figura 1.1, o feixe I incide na lâmina S e é separado por esta em dois outros feixes  $O^{II}$  e  $G^I$ , respectivamente feixe transmitido e difratado por S, atravessam o espaço  $d$  entre S e M e atingem M em dois pontos distintos  $P^{II}$  e  $P^I$ .

Ao atravessarem a lâmina M, parte destes feixes  $G^{II}$  e  $O^I$  de  $O^{II}$  e  $G^I$  respectivamente, são redirigidos um contra o outro e percorrem o espaço  $d$  entre M e A, até atingirem finalmente A.

Estes feixes  $O^I$  e  $G^{II}$  interagem entre si através do cristal A e dão origem a dois feixes O e G. Estes últimos são resultantes da adição de dois campos de onda que percorreram dois caminhos ópticos distintos I e II.

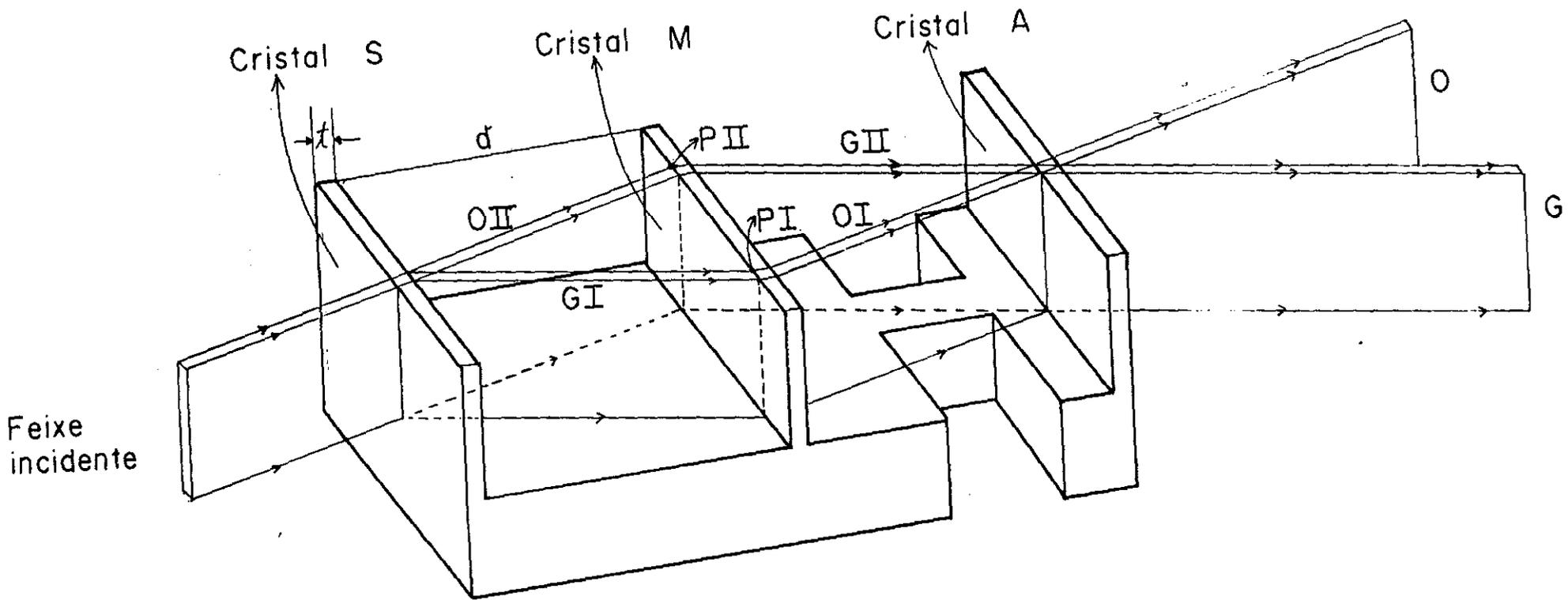


Figura 1.1 Esquema do Interferômetro de Bonse e Hart

A modificação do caminho óptico de qualquer dos feixes I ou II, separados em S, dá um padrão de interferência que é observado através de um filme posicionado para receber os feixes O ou G.

### 1.3b Interferometria por divisão da frente de onda

Os primeiros interferômetros a operar na faixa dos raios-x moles datam de 1932 (51,52) e têm como princípio a divisão da frente de onda. Possuem o esquema dos interferômetros que operam no visível e são projetados para a reflexão externa total. Como visto anteriormente, a ocorrência da reflexão externa para ângulos muito rasantes, limita a utilização destes interferômetros fora da região de trabalho para os raios-x.

Apenas em 1981 surgiu o primeiro interferômetro, baseado no princípio da divisão da frente de onda para comprimentos de onda menores que  $1 \text{ \AA}$  (53).

### 1.4 Objetivos

São objetivos deste trabalho:

1. O estudo do efeito que as condições de contorno para a superfície de entrada têm sobre a distribuição da intensidade dos raios-x transmitidos no caso de dois feixes. Com essa finalidade, serão analisadas amostras de silício com superfície de entrada para o feixe, composta por dois planos oblíquos.

2. A análise dos efeitos que a espessura das amostras

tras apresentam na distribuição da intensidade transmitida, para o caso da distribuição simultânea de N-feixes. Serão analisados os casos (000) (111) ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), de três feixes, (000) ( $2\bar{2}0$ ) (400) (220) de quatro feixes e (000) ( $2\bar{2}0$ ) ( $2\bar{4}2$ ) ( $0\bar{4}4$ ) ( $2\bar{2}4$ ) ( $2\bar{0}2$ ) de seis feixes.

Tabela 1.1 Largura de linha ( $\delta\lambda$ ) e comprimento de coerência, para os raios-x

Radiação	$\delta\lambda$ (Å)	$10^4 \delta\lambda/\lambda$	$\lambda^2/\delta\lambda$ (μm)
Al $K\alpha_1$	0.0024	2.93	2.85
Cr $K\alpha_1$	0.0011	4.72	0.49
Cu $K\alpha_1$	0.00058	3.67	0.41
Mo $K\alpha_1$	0.00029	4.09	0.17
Ag $K\alpha_1$	0.00028	5.01	0.11
W $K\alpha_1$	0.00015	7.18	0.029

Tabela 1.2 Comprimento óptico ( $t_\lambda$ ) em μm

Material	W $K\alpha_1$	Ag $K\alpha_1$	Mo $K\alpha_1$	Cu $K\alpha_1$	Cr $K\alpha_1$
C	100.8	37.67	29.69	13.64	9.152
Si	152.7	56.86	44.72	20.37	13.62
Ge	75.10	27.97	22.21	10.67	7.179
LiF	144.7	54.05	42.58	19.53	13.08
NaCl	170.8	63.53	50.02	22.90	15.33

Tabela 1.3 Parte real do Índice de refração

Nesta tabela estão os valores de: Real ( $\delta$ )  $\times 10^6$  da equação 1.1

Material	a(A)	W $K\alpha_1$	Ag $K\alpha_1$	Mo $K\alpha_1$	Cu $K\alpha_1$	Cr $K\alpha_1$
C	3.5668	0.2073	1.485	2.389	11.29	25.02
Si	5.4307	0.1369	0.985	1.586	7.562	16.81
Ge	5.6574	0.2783	2.000	3.194	14.44	31.89
LiF	4.0236	0.1444	1.035	1.666	7.890	17.51
NaCl	5.6398	0.1224	0.881	1.418	6.728	14.94

Tabela 1.4 Ângulo crítico ( $\theta_c$ ) para a reflexão externa total em minutos de arco

Material	W $K\alpha_1$	Ag $K\alpha_1$	Mo $K\alpha_1$	Cu $K\alpha_1$	Cr $K\alpha_1$
C	2.21	5.92	7.51	16.3	24.3
Si	1.80	4.82	6.12	13.4	19.9
Ge	2.56	6.87	8.69	18.5	27.4
LiF	1.85	4.94	6.27	13.7	20.3
NaCl	1.70	4.56	5.79	12.6	18.8

CAPÍTULO 2 - TEORIA

2.1 Equação Fundamental da Teoria Dinâmica

Para resolver o problema do espalhamento de um feixe de raios-x por um cristal perfeito, segundo a formulação de Laue (9), comecemos com as equações de Maxwell no meio cristalino. Estas equações são dadas por:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}, t) \quad , \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}, t) \quad , \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad , \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = 0 \quad , \quad (2.4)$$

e as equações do meio material são dadas por:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \epsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}, t) = (1 + \phi(\vec{r})) \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) \quad , \quad (2.5)$$

e

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) \quad , \quad (2.6)$$

pois, para a frequência dos raios-x ( $\sim 10^{18}$  Hz), o cristal funciona como um dielétrico perfeito.

Das equações anteriores, obtem-se a equação do campo na forma diferencial:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{D} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{D} + \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times (\phi \vec{D}) = 0 \quad (2.7)$$

onde foram desprezados os termos  $\sim \phi^2$ .

Considerando apenas a solução do tipo onda plana, então o deslocamento elétrico  $\vec{E}$  é dado por:

$$\mathcal{Q}(\vec{r}, t) = \exp(j \nu t) \sum_{\underline{H}} \vec{d}_{\underline{H}} \exp(-j \vec{k}_{\underline{H}} \cdot \vec{r}) \quad , \quad (2.8)$$

onde  $\nu$  = frequência dos raios-x,

$$j = 2\pi i \quad ,$$

e  $\vec{k}_{\underline{H}}$  é o vetor de onda associado à reflexão  $\underline{H}$  dentro do cristal.

A soma anterior é feita sobre todas as reflexões. O vetor de onda deve satisfazer a lei de Bragg,

$$\vec{k}_{\underline{H}} = \vec{k}_0 + \vec{H} \quad , \quad (2.9)$$

onde  $\vec{k}_0$  é o vetor de onda da onda incidente dentro do meio cristalino e  $\vec{H}$  um vetor da rede recíproca.

Para levar em conta a absorção pelo meio, a susceptibilidade elétrica deve ser complexa, e como o meio cristalino é periódico temos:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\underline{G}} \phi_{\underline{G}} \exp(j \vec{G} \cdot \vec{r}) \quad , \quad (2.10)$$

onde os coeficientes de Fourier estão relacionados ao fator de estrutura por:

$$\phi_{\underline{G}} = - r_e \frac{\lambda^2}{\pi \cdot V_c} F_{\underline{G}} \quad , \quad (2.11)$$

$$\text{onde: } r_e = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2}{m \cdot c^2} \quad , \quad \text{é o raio clássico do elétron,} \quad (2.12)$$

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios-x,

$V_c$  = volume da cela unitária,

e  $F_{\underline{G}}$  = fator de estrutura associado à reflexão  $\underline{G}$ .

Para se obter este resultado, basta lembrar que o fator de estrutura é a transformada de Fourier da densidade eletrônica.

Substituindo  $\phi(\vec{r})$  de (2.10) e  $\mathcal{Q}(\vec{r}, t)$  de (2.8) na equação (2.7), obtêm-se a equação fundamental da teoria dinâmica

que é dada por:

$$\frac{k^2 - k_H^2}{k_H^2} \vec{d}_H + \sum_G \phi_{H-G} \vec{d}_{G[H]} = 0, \quad (2.13)$$

$$\text{onde: } \vec{d}_{G[H]} = \vec{d}_G - (\vec{d}_G \cdot \vec{k}_H) \vec{k}_H, \quad (2.14)$$

e  $\vec{k}_H$  é o versor na direção de  $\vec{k}_H$ . Isto significa que,  $\vec{d}_{G[H]}$  é a componente de  $\vec{d}_G$  perpendicular a  $\vec{k}_H$ .

## 2.2 Matriz de Susceptibilidade

Se escolhermos duas direções mutuamente perpendiculares  $\vec{\sigma}_H$  e  $\vec{\pi}_H$ , podemos decompor o deslocamento elétrico como segue:

$$\vec{d}_H = \vec{\sigma}_H d_{H\sigma} + \vec{\pi}_H d_{H\pi}, \quad (2.15)$$

com  $\vec{\sigma}_H$  e  $\vec{\pi}_H$  perpendiculares a  $\vec{k}_H$ .

Substituindo este valor na equação fundamental, obtêm-se:

$$\left( \frac{k^2 - k_H^2}{k_H^2} - \phi_0 \right) d_{H\xi} + \sum_{G \neq H} \phi_{H-G} (d_{G\sigma} \vec{\sigma}_G \cdot \vec{\xi}_H + d_{G\pi} \vec{\pi}_G \cdot \vec{\xi}_H) = 0, \quad (2.16)$$

onde  $\xi = \pi$  ou  $\sigma$ .

Da relação de dispersão obtém-se o erro de ressonância,

$$2\epsilon_H = \frac{\vec{k}_H \cdot \vec{k}_H}{k^2} - 1, \quad (2.17)$$

onde vem:

$$(2\epsilon_H - \phi_0) d_{H\xi} + \sum_{G \neq H} \phi_{H-G} (d_{G\sigma} \vec{\sigma}_G \cdot \vec{\xi}_H + d_{G\pi} \vec{\pi}_G \cdot \vec{\xi}_H) = 0. \quad (2.18)$$

Como apenas os nós da rede recíproca, que estão próximos à esfera de Ewald, contribuem de forma apreciável para o espalhamen

to, a soma é feita somente para estes n̄s.

As equações anteriores podem ser escritas na forma

$$\begin{bmatrix}
 \phi_0^{-2\epsilon_0} & 0 & \phi_{\bar{H}}(\vec{\sigma}_H \cdot \vec{\sigma}_0) & \phi_{\bar{H}}(\vec{\pi}_H \cdot \vec{\sigma}_0) & \dots & \dots \\
 0 & \phi_0^{-2\epsilon_0} & \phi_{\bar{H}}(\vec{\sigma}_H \cdot \vec{\pi}_0) & \phi_{\bar{H}}(\vec{\pi}_H \cdot \vec{\pi}_0) & \dots & \dots \\
 \phi_H(\vec{\sigma}_0 \cdot \vec{\sigma}_H) & \phi_H(\vec{\pi}_0 \cdot \vec{\sigma}_H) & \phi_0^{-2\epsilon_H} & 0 & \dots & \dots \\
 \phi_H(\vec{\sigma}_0 \cdot \vec{\pi}_H) & \phi_H(\vec{\pi}_0 \cdot \vec{\pi}_H) & 0 & \phi_0^{-2\epsilon_H} & \dots & \dots \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots
 \end{bmatrix}
 \times
 \begin{bmatrix}
 D_0^\sigma \\
 D_0^\pi \\
 D_H^\sigma \\
 D_H^\pi \\
 \vdots \\
 \vdots
 \end{bmatrix}
 = 0$$

(2.19)

onde  $\phi_{\bar{H}} \equiv \phi_{0-H}$  e  $\phi_0 \equiv \phi_{H-H}$

A dimensão da matriz de susceptibilidade é  $2N$ , onde  $N$  é o número total de reflexões presentes e a solução do determinante secular dessa matriz dá os  $2N$  modos de propagação.

A parte real da solução do determinante secular dá a chamada superfície de dispersão e a parte imaginária dá a absorção dos diferentes modos.

Observe-se que dadas duas reflexões distintas as componentes  $\sigma$  e  $\pi$  não são necessariamente perpendiculares, pois no caso de mais de dois feixes, não é possível definir um único plano de incidência e as componentes  $\sigma$  e  $\pi$  nesse caso se misturam.

Caso os vetores recíprocos que difratam simultaneamente estejam sobre um plano, é possível encontrar uma definição comum para as componentes dos campos.

De fato, quando o plano recíproco intercepta a esfera de Ewald, esta intersecção corresponde a um círculo sobre o qual devem estar os pontos da rede recíproca que estão em condição de

difração. A projeção nesse plano de cada vetor de onda, que parte do ponto Laue e chega ao plano recíproco, tem sempre o comprimento igual ao raio do círculo. A perpendicular a esta projeção, tomada sobre este plano, é perpendicular ao seu respectivo vetor de onda.

As componentes neste plano são chamadas de  $\pi$  e as componentes  $\sigma$ , são obtidas por:

$$\hat{\sigma}_H = \hat{\pi}_H \times \hat{k}_H \quad (2.20)$$

onde  $H$  é uma reflexão qualquer.

A solução que se segue é aplicável somente ao problema de  $N$  feixes simultâneos, desde que seus vetores recíprocos estejam definidos num único plano recíproco.

## 2.3 Coordenadas da Superfície de Dispersão

### 2.3a Amostra com superfície cortada paralelamente ao plano recíproco

A figura 2.1 corresponde a geometria utilizada para o procedimento do cálculo da superfície de dispersão cuja origem é tomada sobre o ponto Laue que dista  $1/\lambda_{\text{vácuo}}$  de  $O$ ,  $H$ ,  $Q$ .

A direção  $\hat{e}_x$  corresponde à normal a superfície de entrada do feixe de raios-x na amostra, e a direção  $\hat{e}_z$  é paralela à direção  $\vec{CO}$ .

O vetor  $-Kg\hat{e}_x$  parte do ponto  $A(x,y,z)$  localizado na frente de onda da onda incidente que contém o ponto Laue ( $L$ ), da figura 2.1. O escalar  $g$ , é chamado de fator de acomodação. Esta escolha de origem é necessária e se deve a condições de continuidade da componente tangencial do vetor de onda.

O ponto de entrada  $A(x,y,z)$  é determinado pela divergência do feixe incidente  $\Delta\theta$  e pelo ângulo azimutal  $\psi$  que  $\vec{AL}$  for

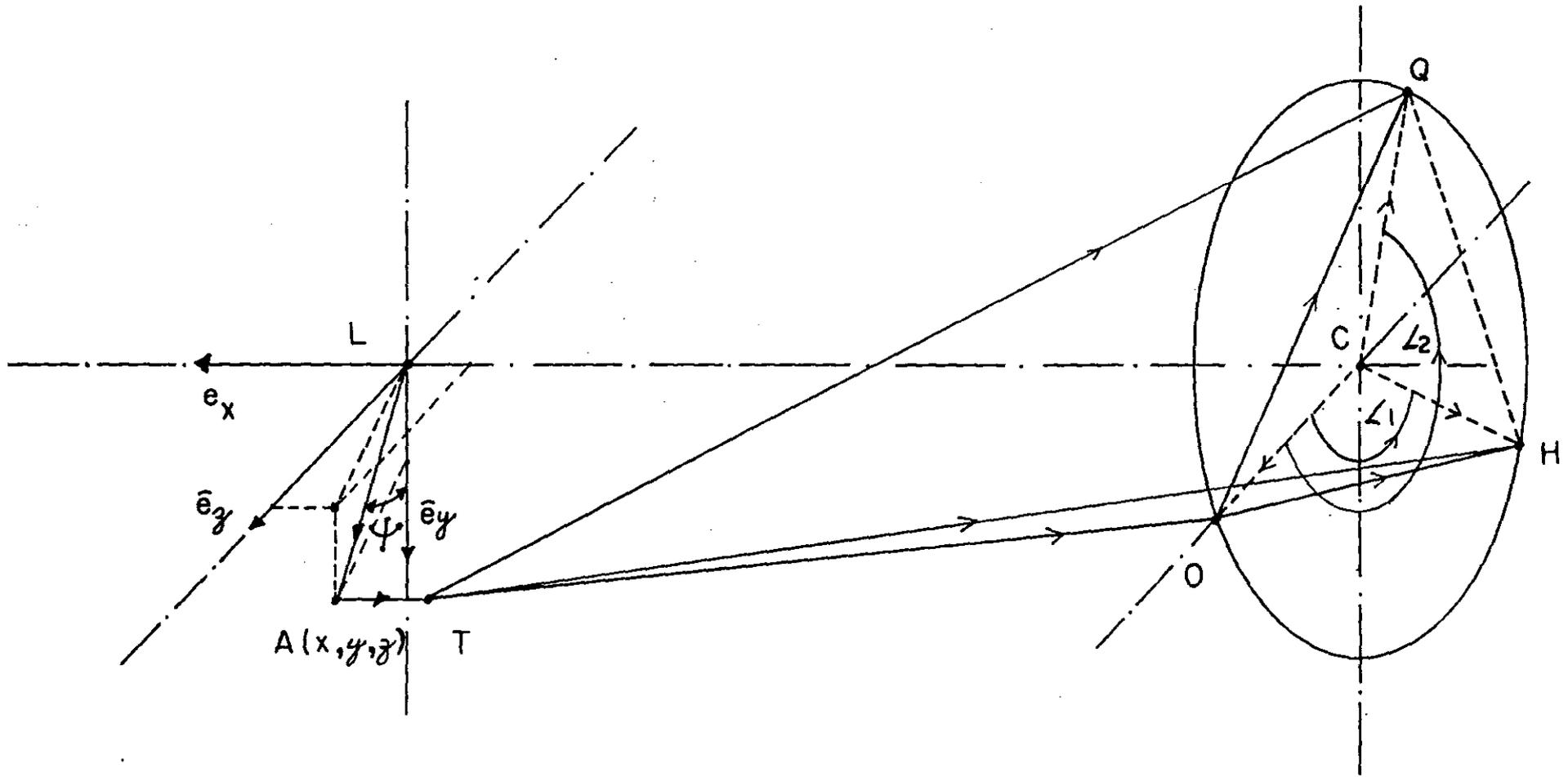


Figura 2.1 Geometria utilizada para os cálculos das coordenadas da superfície de dispersão

ma com a direção  $\hat{e}_y$ .

Logo, o vetor posição do ponto de entrada e o do ponto de enlace, são dados respectivamente por:

$$\vec{LA} = x\hat{e}_x + y\hat{e}_y + z\hat{e}_z \quad \text{e} \quad (2.21)$$

$$\vec{LT} = \vec{LA} + \vec{AT} = (x-kg)\hat{e}_x + y\hat{e}_y + z\hat{e}_z, \quad (2.22)$$

com: 
$$\vec{AT} = -Kg\hat{e}_x, \quad (2.23)$$

O vetor de onda associado à onda incidente sobre o cristal  $\vec{k}_e$  é dado por:

$$\vec{k}_e = (-LC - x)\hat{e}_x - y\hat{e}_y + (CO - z)\hat{e}_z. \quad (2.24)$$

Então os vetores de onda que partem do ponto de enlace serão dados por:

$$\vec{k}_0 = (-LC - x + Kg)\hat{e}_x - y\hat{e}_y + (CO - z)\hat{e}_z, \quad (2.25)$$

$$\vec{k}_H = (-LC - x + Kg)\hat{e}_x + (CO \sin\langle 1-y)\hat{e}_y + (CO \cos\langle 1-z)\hat{e}_z \quad \text{e} \quad (2.26)$$

$$\vec{k}_Q = (-LC - x + Kg)\hat{e}_x + (CO \sin\langle 2-y)\hat{e}_y + (CO \cos\langle 2-z)\hat{e}_z \quad (2.27)$$

onde:  $\langle N = \text{ângulo } N$

A partir da relação de dispersão, podemos encontrar a relação entre  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_H$  e  $\epsilon_G$  e o fator de acomodação. Para isto, basta calcular os valores de  $k_0^2$ ,  $k_H^2$  e  $k_G^2$ , que são dados por:

$$k_0^2 = K^2 - 2Kg(LC-x) + K^2g^2, \quad (2.28)$$

$$k_H^2 = K^2 + K^2g^2 - 2Kg(LC+x) - 2CO \{(\cos\langle 1-1)z + \sin\langle 1.y\} \quad \text{e} \quad (2.29)$$

$$k_G^2 = K^2 + K^2g^2 - 2Kg(LC+x) - 2CO \{(\cos\langle 2-1)z + \sin\langle 2.y\} \quad (2.30)$$

Substituindo estes valores na relação de dispersão e desprezando os termos que contêm  $g^2$ , e como  $x \ll LC$ , vem:

$$2\epsilon_0 \approx -2 \frac{LC}{K} g, \quad (2.31)$$

$$2\epsilon_H \approx 2\epsilon_0 - 2 \frac{CO}{K} \{(\cos\langle 1-1) \frac{z}{K} + \sin\langle 1. \frac{y}{K}\} \quad \text{e} \quad (2.32)$$

$$2\varepsilon_Q \approx 2\varepsilon_0 - 2 \frac{CO}{K} \left\{ (\cos \angle 2 - 1) \frac{Z}{K} + \sin \angle 2 \frac{Y}{K} \right\} \quad (2.33)$$

Dos triângulos OQH e OCH obtem-se:

$$\angle 1 = 2 \angle OQH, \quad (2.34)$$

onde  $\angle OQH$  é encontrado a partir do produto escalar de  $-\vec{OQ}$  com  $\vec{QH}$ .

O ângulo  $\angle 2$  é obtido de:

$$\angle 2 = \angle 1 + 2 \angle HOQ. \quad (2.35)$$

Este procedimento permite encontrar o ângulo que localiza qualquer outro n<sup>o</sup> recíproco em relação a direção  $\hat{e}_z$ , que é dada pela equação anterior, bastando para isso modificar o nome da reflexão  $H$ .

As coordenadas do ponto de entrada  $x$ ,  $y$  e  $z$  são obtidas por:

$$x = \Delta\theta K \sin \psi \sin \theta_0, \quad (2.36)$$

$$y = \Delta\theta K \cos \psi \quad e \quad (2.37)$$

$$z = \Delta\theta K \sin \psi \cos \theta_0, \quad (2.38)$$

$$\text{onde: } \theta_0 = \arctan \frac{CO}{LC}. \quad (2.39)$$

### 2.3b Amostra com superfície inclinada

Consideremos o caso no qual a normal à superfície de entrada da amostra forma um ângulo  $\alpha$  com a direção  $\hat{e}_x$  e está contida no plano  $(\hat{e}_x, \hat{e}_z)$ .

Como temos que considerar o vetor de acomodação  $\vec{AT}$  segundo a direção normal à superfície de entrada, é conveniente esco-

Ter um novo sistema de coordenadas  $(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})$ , que  $\bar{e}$  é obtido de  $(\bar{e}_x, \bar{e}_y, \bar{e}_z)$  por uma rotação de  $\alpha$  em torno de  $\bar{e}_y$  no sentido de  $\bar{e}_z$  para  $\bar{e}_x$ . Assim a antiga base  $\bar{e}$  obtida da nova por:

$$\begin{bmatrix} \bar{e}_x \\ \bar{e}_y \\ \bar{e}_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\alpha & 0 & \sin\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ \bar{z} \end{bmatrix} \quad (2.40)$$

e as coordenadas da antiga base na nova ficam dadas por:

$$(x, y, z) = (X\cos\alpha + Z\sin\alpha, Y, -X\sin\alpha + Z\cos\alpha) \quad (2.41)$$

Substituindo estes valores em  $\vec{k}_e$ ,  $\vec{k}_0$  e  $\vec{k}_H$  obtem-se:

$$\vec{k}_e = (-LC.\cos\alpha - CO.\sin\alpha - X)\bar{x} - Y\bar{y} + (-LC.\sin\alpha + CO.\cos\alpha - Z)\bar{z} \quad (2.42)$$

$$\vec{k}_0 = (-LC.\cos\alpha - CO.\sin\alpha - X + Kg)\bar{x} - Y\bar{y} + (-LC.\sin\alpha + CO.\cos\alpha - Z)\bar{z} \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} \vec{k}_H = & (-LC.\cos\alpha - CO.\sin\alpha.\cos<1 - X + Kg)\bar{x} + (CO.\sin<1 - Y)\bar{y} + \\ & + (-LC.\sin\alpha + CO.\cos\alpha.\cos<1 - Z)\bar{z} \end{aligned} \quad (2.44)$$

Calculando os quadrados  $k_0^2$  e  $k_H^2$  e substituindo na relação de dispersão, obtem-se:

$$2\varepsilon_0 = 2\left(-\frac{CO}{K}.\sin\alpha - \frac{LC}{K}.\cos\alpha\right)g \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} 2\varepsilon_H = & 2\left(-\frac{CO}{K}.\sin\alpha.\cos<1 - \frac{LC}{K}.\cos\alpha\right)g + \\ & + 2\frac{CO}{K}\left\{\left(1 - \cos<1\right)\left(-\frac{X}{K}.\sin\alpha + \frac{Z}{K}.\cos\alpha\right) - \sin<1 \frac{Y}{K}\right\} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Observa-se que para  $\alpha = 0$ , estas expressões coincidem com as obtidas anteriormente.

### 2.3c Vetores de Polarização

De acordo com as definições anteriores para os vetores de polarização  $\vec{\sigma}$  e  $\vec{\pi}$ , se  $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$  são as componentes do vetor de onda  $\vec{k}$ , obtem-se:

$$\vec{\pi} = (-k_z \hat{e}_y + k_y \hat{e}_z) / |\vec{\pi}| \quad e \quad (2.47)$$

$$\vec{\sigma} = ((k_y^2 + k_z^2) \hat{e}_x + k_x k_y \hat{e}_z + k_x k_z \hat{e}_y) / |\vec{\sigma}| \quad (2.48)$$

Para o caso de dois feixes, temos um único plano de incidência, e as componentes  $\sigma$  e  $\pi$  dos campos não se misturam.

Redefinindo as componentes  $\sigma$  e  $\pi$  para manter a definição usual, que considera como componente  $\pi$  às componentes contidas no plano de incidência, é preciso fazer:

$$\begin{cases} \vec{\sigma}_0 = \hat{e}_y \\ \vec{\sigma}_H = \hat{e}_y \end{cases} \quad (2.49)$$

e

$$\begin{cases} \vec{\pi}_0 = (\vec{k}_0 \times \vec{\sigma}_0) / |\vec{k}_0| \\ \vec{\pi}_H = (\vec{\sigma}_H \times \vec{k}_H) / |\vec{k}_H| \end{cases} \quad (2.50)$$

e como o ângulo entre  $\vec{k}_0$  e  $\vec{k}_H$  é  $2\theta_B$ ,

$$\vec{\pi}_0 \cdot \vec{\pi}_H = \cos 2\theta_B \quad (2.51)$$

### 2.4 Matriz de Susceptibilidade para superfície de entrada inclinada de um ângulo $\alpha$

Com os valores do erro de ressonância (22) obtidos anteriormente, o elemento genérico da matriz de susceptibilidade po

de ser escrito na forma:

$$\phi_{H\xi, G\eta} = \left( g + \frac{B(H)}{A(H)} \delta_{H\xi, G\eta} + \frac{\phi_{H-G}}{A(H)} \epsilon_H \cdot \hat{n}_G \right), \quad (2.52)$$

onde:  $\xi$  e  $\eta$  podem ser iguais a  $\sigma$  ou  $\pi$ ,

$$A(H) = -2 \left( \frac{CO}{K} \text{sen} \alpha \cos \langle H + \frac{LC}{K} \cos \alpha \right), \quad (2.53)$$

e

$$B(H) = 2 \frac{CO}{K} \left\{ (1 - \cos \langle H) \left( \frac{Z}{K} \right) - \text{sen} \langle H \frac{Y}{K} \right\}. \quad (2.54)$$

## 2.5 Condições de contorno para a superfície de incidência

De acordo com as equações de Maxwell, as componentes normais do deslocamento elétrico e as tangenciais do campo elétrico devem conservar-se na superfície de entrada. Como a susceptibilidade elétrica para a frequência dos raios-x é da ordem de  $10^{-5}$ , podemos escrever (15,54):

$$\vec{D}_{(\text{dentro})} = \vec{D}_{(\text{fora})}. \quad (2.55)$$

Como nesse trabalho será tratado apenas o problema da transmissão do feixe de raios-x através da superfície, esta condição se reduz a:

$$\sum_{\alpha} \vec{d}_0(\alpha) \exp -j\vec{k}_0(\alpha) \cdot \vec{r}_e = \vec{D}_e \exp -j\vec{k}_e \cdot \vec{r}_e, \quad (2.56)$$

para o feixe direto transmitido,

$$\sum_{\alpha} \vec{d}_H(\alpha) \exp -j\vec{k}_H(\alpha) \cdot \vec{r}_e = 0, \quad (2.57)$$

para qualquer feixe  $H$ , difratado,

Nas equações anteriores temos:

$\vec{d}_H(\alpha)$  = deslocamento elétrico dentro do cristal,

$\vec{k}_e$  = vetor de onda da onda incidente

e  $\vec{k}_H$  = vetor de onda da onda difratada H.

O casamento do campo de onda na superfície de entrada, exige a continuidade da componente tangencial do vetor de onda, donde vem:

$$\vec{k}(\alpha) = \vec{k}_e - \hat{n}_e k g(\alpha) \quad (2.58)$$

Nessa equação:

$\hat{n}_e$  = normal à superfície de entrada,

$g(\alpha)$  = fator de acomodação para a superfície de entrada, para o modo  $\alpha$ .

Se tomarmos como origem das coordenadas, para a localização do ponto de entrada um ponto qualquer na superfície da amostra, obtêm-se:

$$\vec{k}_0(\alpha) \cdot \vec{r}_e = \vec{k}_e \cdot \vec{r}_e \quad (2.59)$$

e as equações das condições de contorno ficam escritas na forma:

$$\sum_{\alpha} \vec{d}_H(\alpha) = \vec{D}_e \delta_{H0} \quad (2.60)$$

onde:

$$\delta_{H0} = \begin{cases} 0 & \text{se } H \neq 0 \\ 1 & \text{se } H = 0 \end{cases}$$

Decompondo o deslocamento elétrico em polarizações  $\vec{d}_H$  e  $\vec{\pi}_H$  (32), obtêm-se:

$$\sum_{\alpha} d_{H\xi}(\alpha) = (\vec{D}_e \cdot \vec{\xi}_0) \delta_{H0} \quad (2.61)$$

onde  $\xi = \sigma$  ou  $\pi$ .

Se  $\{D_{H\xi}(\alpha)\}$  é o conjunto de autovetores que são soluções da matriz de susceptibilidade, a equação anterior se escreve

da seguinte forma (55):

$$\sum_{\alpha} a(\alpha) D_{H\xi}(\alpha) = D_e^{\xi} \delta_{H0} \quad , \quad \text{onde } \xi = \sigma \text{ ou } \pi \quad (2.62)$$

Levando em conta o fato de que cada modo pode ser excitado independentemente pelas componentes  $\sigma$  ou  $\pi$  do campo incidente (56), é possível escrever:

$$\sum_{\alpha} X^n(\alpha) D_{H\xi}(\alpha) = D_e^n \delta_{H\xi, 0n} \quad , \quad (2.63)$$

onde  $X^n(\alpha)$  é chamado de excitação do modo  $\alpha$  associado à polarização  $n$  (57) do feixe incidente.

Considerando o caso de um feixe não polarizado, fazemos:

$$D_e^{\sigma} = D_e^{\pi} = 1$$

Como o conjunto  $\{D_{H\xi}(\alpha)\}$  pode ser conhecido através da solução do problema de autovetores da matriz de susceptibilidade, podemos equacionar a condição de contorno dada pela equação anterior e encontrar os valores de  $X^n(\alpha)$ . Assim qualquer componente do deslocamento elétrico pode ser obtido de:

$$d_{H\xi}(\alpha) = (X^{\sigma}(\alpha) + X^{\pi}(\alpha)) D_{H\xi} \quad , \quad (2.64)$$

com  $\xi = \sigma$  ou  $\pi$ .

## 2.6 Condição de Contorno para a Superfície de Saída

O deslocamento elétrico numa posição qualquer  $\vec{r}$ , no interior do cristal é dado por:

$$d_{H\xi}^{\alpha}(\vec{r}) = d_{H\xi}^{\alpha}(\alpha) \exp\{-j\vec{k}_H \cdot (\vec{r} - \vec{r}_e)\} \quad , \quad (2.65)$$

Consideremos apenas o caso no qual todos os feixes são transmitidos através da superfície de saída, conhecido como caso Laue-Laue.

Ao atingir a superfície de saída, o fluxo de energia, que para cada modo de propagação tem uma direção própria, se distribui para as diferentes direções recíprocas. Então a amplitude do deslocamento elétrico para cada  $\vec{n}$  da rede, e cada modo de propagação, pode ser escrito na forma:

$$D_H^\alpha(\text{fora}) \approx d_H^\alpha(\text{dentro}) \quad . \quad (2.66)$$

Se o fluxo de energia penetra a superfície no ponto  $\vec{r}_s$  da superfície de saída, obtêm-se:

$$\epsilon_0 E_{H\xi}(\alpha) = d_{H\xi}(\alpha) \exp -j \vec{k}_H \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e) \quad , \quad (2.67)$$

e numa posição qualquer  $\vec{r}$  fora do cristal:

$$E_{H\xi}^\alpha(\vec{r}) = \frac{d_{H\xi}(\alpha)}{\epsilon_0} \exp -j (\vec{k}_H(\alpha) \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e) + \vec{k}_H(\alpha) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_s)) \quad , \quad (2.68)$$

onde:  $\vec{k}_H(\alpha)$  é o vetor de onda fora do cristal.

O casamento do deslocamento elétrico na superfície de saída, exige a continuidade da componente tangencial do vetor de onda. Donde obtêm-se:

$$\vec{k}_H(\alpha) = \vec{k}_H(\alpha) + \hat{n}_s K g_H(\alpha) \quad , \quad (2.69)$$

com:  $\hat{n}_s$  = normal à superfície de saída e  $g_H(\alpha)$  é o fator de acomodação para a superfície de saída.

A parte real de  $K g_H(\alpha)$  é a distância que vai desde o ponto de enlace, na superfície de dispersão, até a frente de onda  $H$ , tomada na direção  $\hat{n}_s$ .

A partir da relação de dispersão para o vetor de onda  $\vec{k}_H(\alpha)$ , podemos impor a seguinte restrição:

$$\vec{k}_H \cdot \vec{k}_H = k^2 = \text{real}. \quad (2.70)$$

Se escrevermos:

$$\vec{k}_H = \vec{k}_H^r + i\vec{k}_H^i, \quad \text{então:} \quad (2.71)$$

$$\vec{k}_H^2 = (k_H^r)^2 - (k_H^i)^2 + 2i\vec{k}_H^i \cdot \vec{k}_H^r. \quad (2.72)$$

Comparando com a relação de dispersão vem:

$$\vec{k}_H^i \cdot \vec{k}_H^r = 0, \quad (2.73)$$

ou seja,  $\vec{k}_H^i$  é perpendicular a  $\vec{k}_H^r$ .

Como a direção de propagação da energia se dá na direção de  $\vec{k}_H^r$ , não há absorção da mesma fora do cristal, como é de se esperar.

## 2.7 Vetor de Poynting

Através do vetor de Poynting podemos conhecer as direções de propagação da energia, bem como os coeficientes de transmissão para as duas superfícies da amostra.

### 2.6a Vetor de Poynting no interior do cristal

Os campos, elétrico e magnético, para o modo de propagação  $\alpha$  são dados por:

$$\vec{E}_{\text{int}}(\vec{r}, t) = \exp(j\omega t) \sum_p \vec{e}_p(\alpha) \exp(-j\vec{k}_p(\alpha) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_e)), \quad (2.74)$$

$$\vec{H}_{\text{int}}^*(\vec{r}, t) = \exp(j\omega t) \sum_Q h_Q^*(\alpha) \exp(+j\vec{k}_Q^*(\alpha) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_e)), \quad (2.75)$$

onde:

$$\vec{k}_Q^*(\alpha) = \vec{Q} + \vec{k}_0^*(\alpha) , \quad (2.76)$$

$$\vec{k}_p(\alpha) = \vec{p} + \vec{k}_0(\alpha)$$

Logo:

$$\vec{k}_p - \vec{k}_Q^* = 2i\vec{k}''(\alpha) + \vec{p} - \vec{Q} . \quad (2.78)$$

Como o valor observado corresponde à média no tempo, o vetor de Poynting fica dado por:

$$S^\alpha(\vec{r}) = \frac{1}{2} R_e \{ \vec{E}(\vec{r}, t) \times \vec{H}^*(\vec{r}, t) \} . \quad (2.79)$$

Substituindo  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  e  $\vec{H}^*(\vec{r}, t)$ , vem:

$$S^\alpha(\vec{r}) = \frac{1}{2} \exp\{4\pi\vec{k}''(\alpha) \cdot \vec{r}\} \cdot R_e \{ \sum_p \vec{e}_p(\alpha) \times \vec{h}_p^*(\alpha) + \sum_{p \neq Q} \vec{e}_p(\alpha) \times \vec{h}_Q^*(\alpha) \cdot \exp\{-j(\vec{p}-\vec{Q}) \cdot (\vec{r}-\vec{r}_e)\} \} . \quad (2.80)$$

O segundo termo, dentro do parênteses, oscila com a periodicidade da rede, mas a onda emergente na superfície de saída a travessa um grande número de celas. O valor observado do vetor de Poynting na superfície de saída corresponde ao valor médio desse vetor na cela unitária, o que faz com que o termo oscilatório desapareça. Logo (9,15):

$$\vec{S}^\alpha(\vec{r}) = \frac{1}{2} \frac{c}{\epsilon_0} \exp\{4\pi\vec{k}''(\alpha) \cdot \vec{r}\} \{ \sum_p \vec{d}_p(\alpha) \cdot \vec{d}_p^*(\alpha) \vec{k}_p \} , \quad (2.81)$$

onde foram feitas as seguintes aproximações:

$$\vec{k}_p^* \approx \vec{k}_p$$

e

$$\vec{k}_p^* \cdot \vec{d}_p = 0 .$$

Este resultado está no livro (54) e nos trabalhos do

Kato.

Escrevendo  $\vec{d}_p(\alpha)$  em termos de suas componentes obtêm-se:

$$\vec{S}^\alpha(\vec{r}) = \frac{c}{2\epsilon_0} \exp\{+4\pi\vec{k}''(\alpha) \cdot \vec{r}\} \left\{ \sum_p (|d_{p\sigma}(\alpha)|^2 + |\vec{d}_{p\pi}(\alpha)|^2) \bar{k}_p \right\} . \quad (2.82)$$

## 2.6b Vetor de Poynting na superfície de saída

O campo elétrico numa posição qualquer fora do cristal, e além da superfície de saída, é dado por:

$$\vec{E}_H^{\text{ext}}(\vec{r}, t) = \vec{E}_H(\alpha) \exp(jvt) \exp\{-j[\vec{k}_H(\alpha) \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e) + \vec{k}_H(\alpha) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_s)]\} . \quad (2.83)$$

O vetor de Poynting, após feitas as médias no tempo e na cela unitária, fica dado por:

$$\vec{S}_H^\alpha(\vec{r}_s) = \frac{c}{2\epsilon_0} \bar{k}_H \{ |d_{H\sigma}(\alpha)|^2 + |d_{H\pi}(\alpha)|^2 \} \cdot \exp 4\pi\vec{k}''(\alpha) \cdot (\vec{r}_e - \vec{r}_s) , \quad (2.84)$$

onde o termo que contém  $\vec{k}''(\alpha) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_s)$  desaparece porque a direção  $\vec{r} - \vec{r}_s$  corresponde à direção de propagação da energia fora da amostra, segundo as mesmas aproximações anteriores feitas para (2.81).

## 2.8 Intensidade Transmitida para o $n\vec{o}$ H

Se:

$$\vec{E}_{\text{entrada}}(\vec{r}, t) = \vec{E}_e \exp j(vt - \vec{k}_e \cdot \vec{r}) \quad (2.85)$$

é o campo elétrico incidente no cristal, o vetor de Poynting para essa onda é dado por:

$$\vec{S}_e = \frac{1}{2} \frac{c}{\epsilon_0} \bar{k}_e |\vec{D}_e|^2 \quad (2.86)$$

e o coeficiente de transmissão da energia (54) para a superfície de entrada  $\vec{e}$  é dado por:

$$T_e(\alpha) = \frac{\vec{S}^\alpha(\vec{r}_e) \cdot \vec{n}_e}{\vec{S}_e \cdot \vec{n}_e} \quad (2.87)$$

Substituindo os valores de  $\vec{S}^\alpha(\vec{r}_e)$  da equação (2.82) e  $\vec{S}_e$  de (2.86), obtêm-se:

$$T_e(\alpha) = \frac{1}{\vec{k}_e \cdot \vec{n}_e} \sum_p (|d_{p\sigma}(\alpha)|^2 + |d_{p\pi}(\alpha)|^2) \vec{k}_p \cdot \vec{n}_e \quad (2.88)$$

O coeficiente de transmissão para a superfície de saída é calculado por:

$$T_H(\alpha) = \frac{\vec{S}_H^\alpha(\vec{r}_s) \cdot \vec{n}_s}{\vec{S}^\alpha(\vec{r}_s) \cdot \vec{n}_s} \quad (2.89)$$

Substituindo os valores de  $\vec{S}_H^\alpha(\vec{r}_s)$  e  $\vec{S}^\alpha(\vec{r}_s)$  das equações (2.84) e (2.82) na anterior, vem:

$$T_H(\alpha) = \frac{\vec{k}_H \cdot \vec{n}_s (|d_{H\sigma}(\alpha)|^2 + |d_{H\pi}(\alpha)|^2)}{\sum_p (|d_{p\sigma}(\alpha)|^2 + |d_{p\pi}(\alpha)|^2) \vec{k}_p \cdot \vec{n}_s} \quad (2.90)$$

A intensidade dos raios-x que chega ao n $\vec{o}$  H para o modo de propagação  $\alpha$  (54), é dada por:

$$I_H(\alpha) = T_e(\alpha) \cdot T_H(\alpha) \exp\{4\pi \vec{k}''(\alpha) \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)\} \quad (2.91)$$

ou mais explicitamente por:

$$I_H(\alpha) = \frac{\vec{k}_H \cdot \vec{n}_s}{\vec{k}_e \cdot \vec{n}_e} \frac{\sum_p \{|d_{p\sigma}(\alpha)|^2 + |d_{p\pi}(\alpha)|^2\} \vec{k}_p \cdot \vec{n}_e}{\sum_Q \{|d_{Q\sigma}(\alpha)|^2 + |d_{Q\pi}(\alpha)|^2\} \vec{k}_Q \cdot \vec{n}_s} \cdot \{ |d_{H\sigma}(\alpha)|^2 + |d_{H\pi}(\alpha)|^2 \} \exp(4\pi \vec{k}''(\alpha) \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)) \quad (2.92)$$

O termo de absorção  $\bar{\epsilon}$  é obtido de:

$$\vec{k}_H(\alpha) = \vec{H} + \vec{k}_0 = \vec{H} + \vec{k}_e - \bar{n}_e K g(\alpha) \quad . \quad (2.93)$$

Calculando também  $\vec{k}_H^*(\alpha)$ , obtêm-se:

$$4\pi (\vec{r}_s - \vec{r}_e) \cdot \vec{k}''(\alpha) = -4\pi K g''(\alpha) \bar{n}_e \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e) \quad . \quad (2.94)$$

### 2.9 Cálculo de $\bar{n}_e \cdot (\vec{r}_s - \vec{r}_e)$

O vetor  $\vec{r}_s - \vec{r}_e$  está na direção do vetor de Poynting dentro do cristal, que é perpendicular à superfície de dispersão, qualquer que seja o número de feixes transmitidos (32,58). Logo a posição de chegada do feixe de raios-x na superfície de saída tem um valor definido para cada modo.

O valor encontrado para  $(\vec{r}_s - \vec{r}_e) \cdot \bar{n}_e$  e N feixes transmitidos é dado por:

$$(\vec{r}_s - \vec{r}_e) \cdot \bar{n}_e = t_h \cos \alpha \left\{ 1 + \frac{\text{tg} \theta(m) (\text{tg} \beta - \text{tg} \alpha)}{1 - \text{tg} \theta(m) \text{tg} \beta \cos \phi(m)} \right\} \quad , \quad (2.95)$$

onde:

- $\beta$  = ângulo que a superfície de saída forma com o plano horizontal  $(\hat{e}_y, \hat{e}_z)$ ,
- $\alpha$  = ângulo que a superfície de entrada forma com o plano horizontal  $(\hat{e}_y, \hat{e}_z)$ ,
- $\theta(m)$  = ângulo que o vetor de Poynting, associado ao modo m forma com a direção  $\hat{e}_x$ ,
- $\phi(m)$  = ângulo que o vetor de Poynting, associado ao modo m forma com a direção  $\hat{e}_z$ ,

$t_h$  = espessura da amostra no ponto Borrmann exato.

Para dois feixes esta expressão se reduz a:

$$(\vec{r}_s - \vec{r}_e) \cdot \hat{n}_e = t_h \cos \beta \frac{\cos(\theta(m) + \alpha)}{\cos(\theta(m) + \beta)}, \quad (2.96)$$

para amostra com gradiente de espessura no plano de incidência.

O câculo destas grandezas está no Apêndice I.

## CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 Preparação de Amostra

Três cristais sintéticos, um de germânio com cerca de uma polegada de diâmetro, um de silício com duas polegadas e um de silício com uma polegada de diâmetro, foram utilizados para a obtenção das amostras. Esses três cristais possuem a forma cilíndrica e são crescidos segundo a direção cristalográfica [111].

O processo de preparação de amostras que compreende, a identificação das direções cristalográficas, orientação em relação ao feixe de raios-x, fixação no suporte de corte, transferência para a serra, corte, polimento mecânico e tratamento químico, tem um grau de sofisticação determinado principalmente, pela precisão entre a orientação relativa entre o plano do corte e a direção cristalográfica escolhida.

Como a orientação do corte nas experiências de transmissão Borrman não influencia criticamente os resultados, as amostras foram preparadas com ângulos de corte que podem diferir de até  $5^{\circ}$  da orientação desejada.

A identificação das direções cristalográficas foi feita com o método de Laue.

A orientação da matriz, em relação ao feixe de raios-x, foi executada com o uso dos movimentos de uma cabeça goniométrica convencional, já que o tamanho dessas matrizes não exige suportes especiais.

Na transferência da amostra orientada para o suporte e do suporte do gerador de raios-x para a serra, está a maior fonte de perda de orientação. No nosso caso, este processo é dificultado mais ainda pela limitação do ajuste do suporte mais matriz, na ser

ra de disco, que consiste apenas de uma rotação em torno do eixo de corte e uma translação micrométrica em relação ao plano da ser-ra. Posteriormente foi idealizado um sistema que utiliza a precisão do difratômetro de monocristal (59).

O corte das amostras com superfície composta de dois planos, seguiu um processo quase que artesanal e até o presente não foi encontrada uma solução para a melhora do acabamento da região de encontro entre as duas superfícies. Como será visto posteriormente, este processo poderá determinar a viabilidade da utilização prática do novo interferômetro (53).

Para o polimento mecânico utilizou-se a série com granulação sequencial de polidores de SiC. O polimento final foi feito com pasta de diamante com 5  $\mu\text{m}$ .

O polimento químico para as amostras de germânio, foi feito com a submersão das amostras na solução (CP-4) composta de três partes de HF, 5 partes de  $\text{HNO}_3$  e 3 partes de ácido acético, durante aproximadamente três minutos. As de silício, com a solução (CP-4A), composta de uma parte de HF e três partes de  $\text{HNO}_3$  diluída em água destilada para o controle da velocidade de ataque.

O polimento químico sempre foi precedido de um banho da amostra em algum solvente orgânico, como por exemplo, acetona.

A partir de cada matriz foram preparadas pelo menos uma amostra em forma de cunha e uma em forma de placa. As amostras em cunha apresentaram franjas pendellösung bem delineadas e as em placa um contraste bem uniforme nas experiências de secção topográfica (foto 3.1 e foto 3.2).

Foram preparadas amostras para três tipos de experiências:

1. Amostra para a verificação do efeito que as superfícies, compostas por dois planos formando um vértice, produzem na intensidade transmitida.

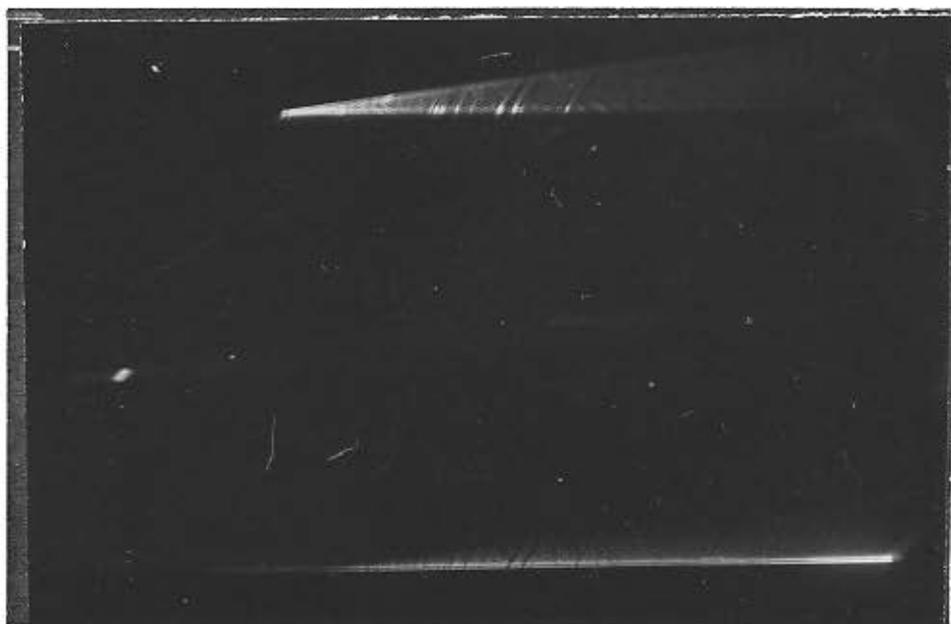


Foto 3.1 Secção topográfica. Silício, (400), MoK $\alpha$ . F2 = 20 $\mu$ m, 40kV e 0,4mA, tempo de exposição 2:40 horas, distância amostra filme 18mm.

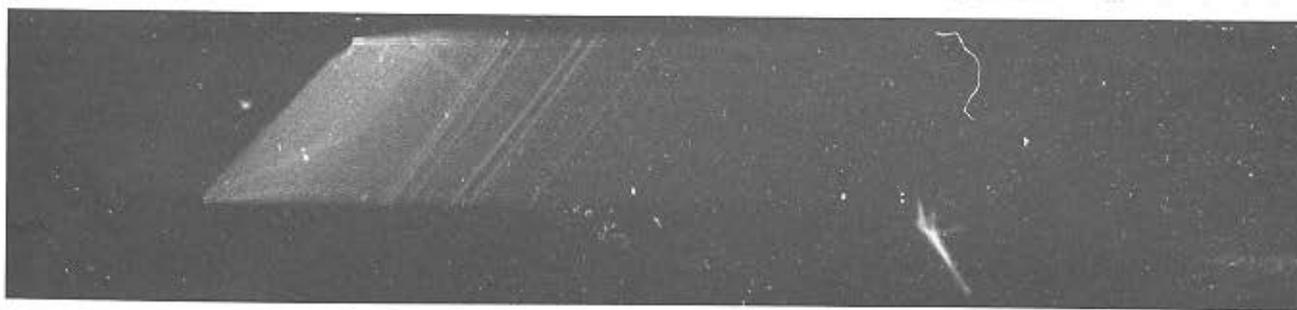


Foto 3.2 Topografia de translação. Silício, (400), MoK $\alpha$ . F2 = 100 $\mu$ m, F3 = 100 $\mu$ m, 40kV e 0,4mA, tempo de exposição 8:15 horas, distância amostra filme 18mm, amplitude de translação: 2mm.

Para esta finalidade foram preparadas dois tipos de amostras, uma com superfície em forma de  $\underline{V}$  e uma com superfície em forma  $\underline{\Lambda}$ .

A foto 3.3 apresenta duas amostras, uma em  $\underline{V}$  e outra  $\underline{\Lambda}$ , que foram obtidas de um bloco único de silício. Na foto, a maior dimensão corresponde a direção  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , o plano do papel à direção  $[111]$  e a face oposta ao vértice à direção  $[\bar{1}\bar{1}2]$ .

Como pode ser observado na foto 3.3, as superfícies inclinadas da amostra em  $\underline{V}$ , não formam um vértice vivo, apresentando um pequeno degrau no encontro dos planos.

Com o auxílio de um molde de vidro com perfil semelhante ao da amostra  $\underline{\Lambda}$ , procedeu-se o polimento das faces até a eliminação do degrau. Este processo, embora permita a eliminação de saliências, tem, como efeito secundário, o arredondamento do vértice e não permite o acabamento em forma de uma quina bem viva.

2. Amostras com espessura média ( $\mu t \approx 2$ ), para o estudo da transmissão Borrmann de quatro feixes.

O caso escolhido para a transmissão simultânea de quatro feixes corresponde, no espaço recíproco, a um quadrado e é composto das reflexões,  $(000)$   $(220)$   $(400)$   $(220)$ , perpendiculares à direção  $[001]$ .

A amostra da foto 3.4 apresenta uma das faces perpendicular a direção  $[001]$ , e um gradiente de espessura ao longo da direção  $[100]$ . O ângulo de inclinação entre as superfícies oblíquas, é cerca de  $20^\circ$  e a maior espessura é de aproximadamente 7mm.

A opção por este tipo de geometria de amostra, foi para seleccionar mais facilmente a espessura adequada.

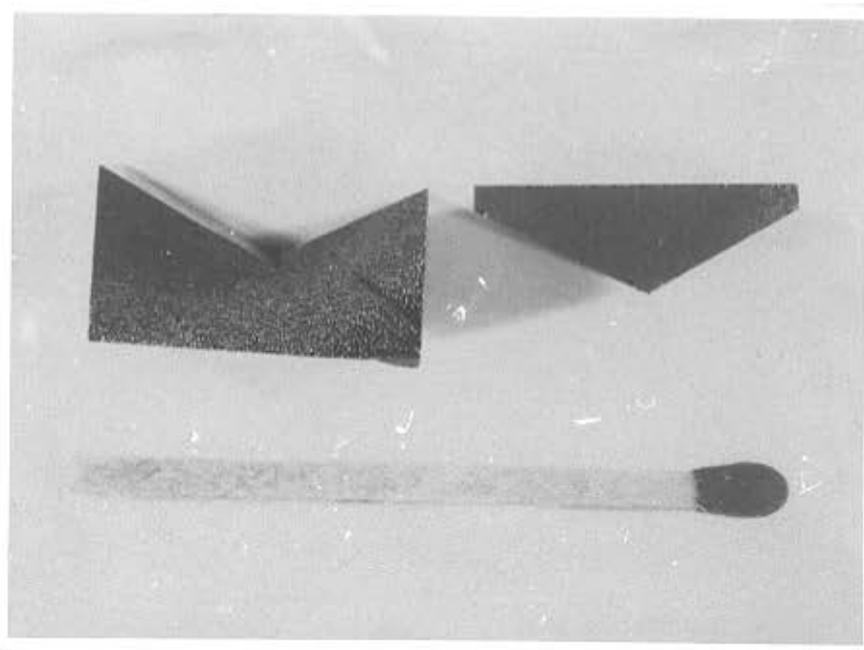


Foto 3.3 Amostras de Silício com superfície de entrada compostas de dois planos

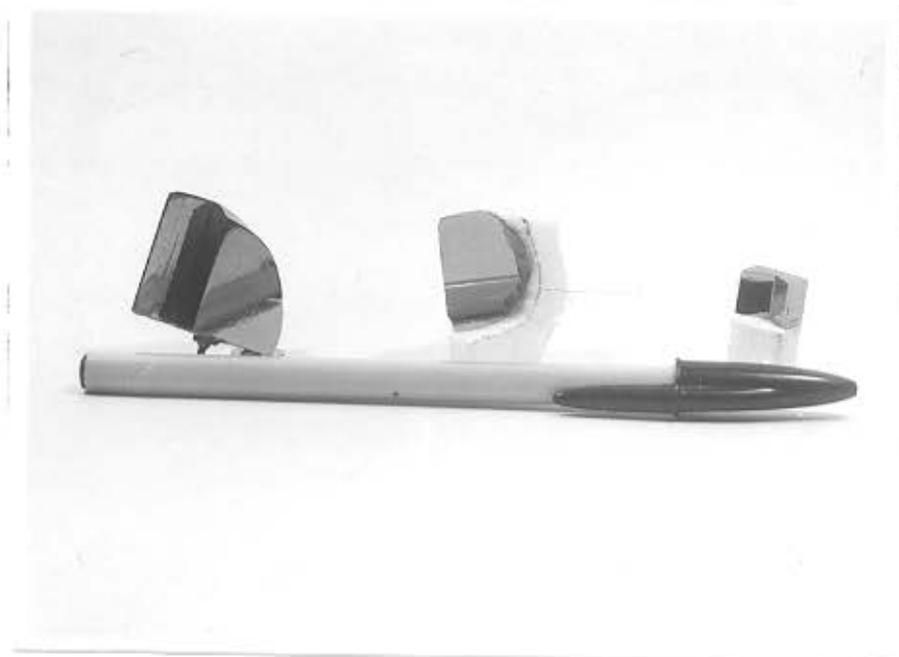


Foto 3.4 Amostras preparadas para as experiências. Transmissão Borrmann de 6-feixes (à esquerda), transmissão Borrmann de 4-feixes (ao centro), interferômetro (à direita).

3. Amostras preparadas para a transmissão Borrmann de seis feixes em amostras muito espessas ( $\mu t > 10$ ).

A amostra de germânio da figura 3.5 possui um degrau na direção  $(1\bar{1}0)$  que separa uma porção com gradiente de espessura. A face oposta à superfície inclinada corresponde à direção  $(111)$ .

Foi selecionado para o estudo o caso de seis feixes  $(000)$ ,  $(2\bar{2}0)$ ,  $(2\bar{4}2)$ ,  $(0\bar{4}4)$ ,  $(\bar{2}\bar{2}4)$ ,  $(\bar{2}02)$ , que corresponde a um hexágono no plano recíproco, perpendicular à direção  $(111)$ .

### 3.2 Experiências

A simplicidade das montagens experimentais e a qualidade da informação obtida são os principais fatores que justificam a opção pela pesquisa em transmissão Borrmann, além, obviamente, do interesse intrínseco despertado pelo problema.

Do ponto de vista do arranjo experimental, podemos classificar as experiências realizadas em duas linhas: de secção e pseudo Kossel, detalhadas a seguir.

Todas as experiências foram feitas com o gerador do tipo microfoco, de modo a operar em condições que forneciam um foco com  $50\mu\text{m}$  de diâmetro. Este tipo de equipamento possui, além dos componentes normais de um gerador convencional, uma lente magnética que permite a focalização do feixe eletrônico no alvo. O modelo utilizado foi um Microflex da Rigaku que pode atingir uma estabilidade na intensidade do feixe de raios-x da ordem de 1%.

3. Amostras preparadas para a transmissão Borrmann de seis feixes em amostras muito espessas ( $\mu t > 10$ ).

A amostra de germânio da figura 3.5 possui um degrau na direção  $(1\bar{1}0)$  que separa uma porção com gradiente de espessura. A face oposta à superfície inclinada corresponde à direção  $(111)$ .

Foi selecionado para o estudo o caso de seis feixes  $(000)$ ,  $(2\bar{2}0)$ ,  $(2\bar{4}2)$ ,  $(0\bar{4}4)$ ,  $(\bar{2}\bar{2}4)$ ,  $(\bar{2}02)$ , que corresponde a um hexágono no plano recíproco, perpendicular à direção  $(111)$ .

### 3.2 Experiências

A simplicidade das montagens experimentais e a qualidade da informação obtida são os principais fatores que justificam a opção pela pesquisa em transmissão Borrmann, além, obviamente, do interesse intrínseco despertado pelo problema.

Do ponto de vista do arranjo experimental, podemos classificar as experiências realizadas em duas linhas: de secção e pseudo Kossel, detalhadas a seguir.

Todas as experiências foram feitas com o gerador do tipo microfoco, de modo a operar em condições que forneciam um foco com  $50\mu\text{m}$  de diâmetro. Este tipo de equipamento possui, além dos componentes normais de um gerador convencional, uma lente magnética que permite a focalização do feixe eletrônico no alvo. O modelo utilizado foi um Microflex da Rigaku que pode atingir uma estabilidade na intensidade do feixe de raios-x da ordem de 1%.

### 3.2a Experiências de Secção (Foto 3.5)

Estas experiências têm em comum, como parte do arranjo experimental, a câmara de Lang.

A figura 3.1 apresenta a geometria da câmara topográfica de Lang no plano horizontal, e também, as dimensões da câmara utilizada nas experiências.

A fenda F1 possui uma abertura de  $100\mu\text{m}$ , e a largura máxima do feixe sobre a amostra é de aproximadamente 2mm quando F2 está totalmente aberta.

A fenda F2 é constituída de duas lâminas podendo ser movidas independentemente por dois parafusos micrométricos, onde a menor divisão corresponde a  $5\mu\text{m}$ .

A altura do feixe é controlada por meio de duas lâminas independentes, podendo ser posicionadas de modo que o feixe banhe a parte desejada da amostra. Esta fenda não é mostrada na figura e sua posição é imediatamente posterior à fenda F2.

A amostra é sustentada por uma cabeça goniométrica podendo girar em um eixo fixo numa plataforma. Esta plataforma é móvel e desliza sobre dois trilhos, cujo movimento de translação pode ser executado manualmente ou por meio de um pequeno motor. Quando em operação com o motor ligado, os limites do movimento de translação da plataforma são determinados por duas chaves que, ao serem acionadas, invertem o sentido do movimento.

A plataforma móvel também suporta a emulsão fotográfica, e seu movimento de translação é perpendicular ao plano cristalográfico.

A fenda F3, que é construída como F2, tem a função de seleccionar a região do cristal de onde se quer obter a informação e, ao ser acionado o motor, obtém-se a topografia transversal da amostra dentro dos limites determinados pelos limitadores de trans

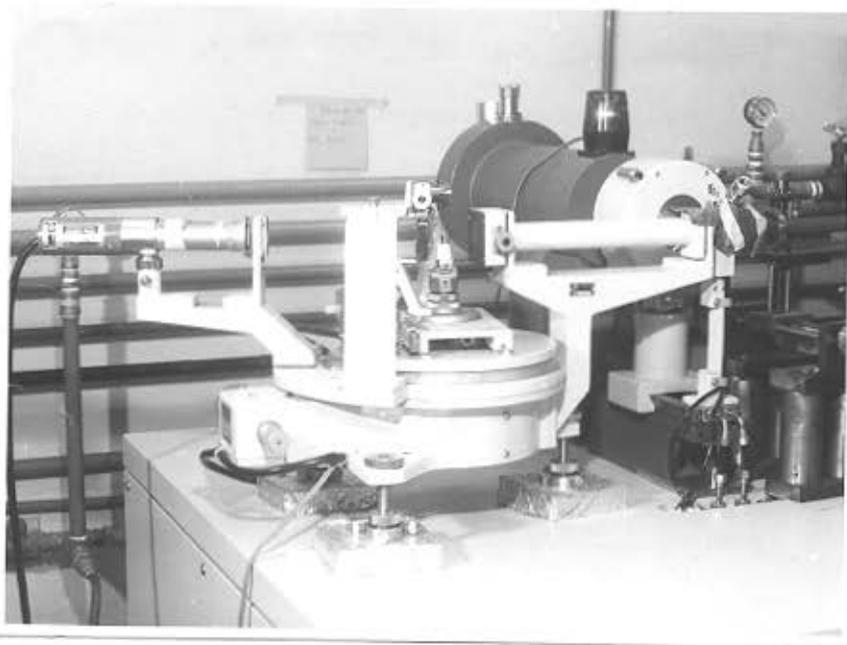


Foto 3.5 Montagem experimental para as experiências de secção. Tubo de raios-x com sua lente magnética (ã direita), Câmara de Laue (ao centro), de tetor proporcional (ã esquerda).

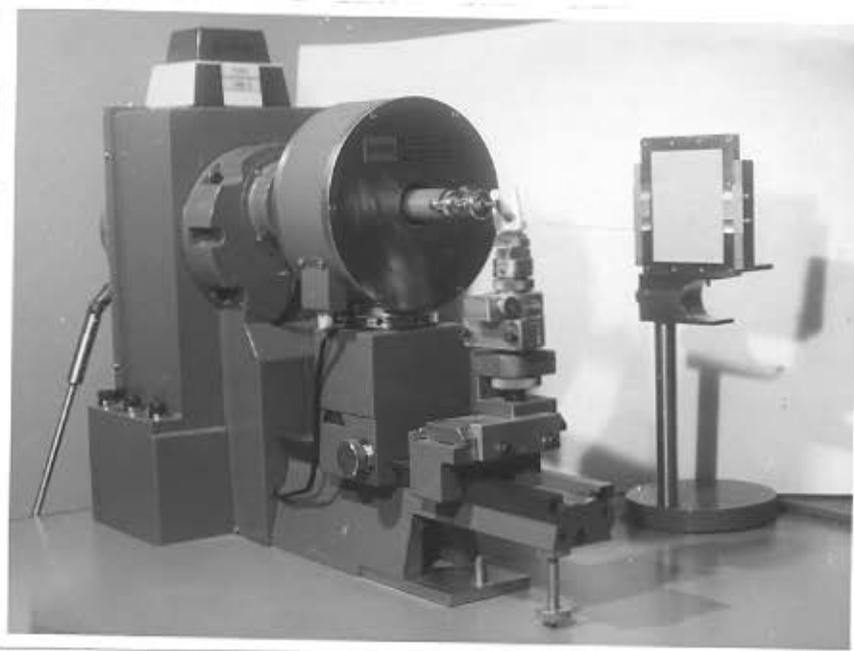


Foto 3.6 Montagem experimental pseudo Kossel modificada. Tubo de raios-x ã esquerda. Amostra sobre a cabeça goniométrica (ao centro), suporte do filme (ã direita).

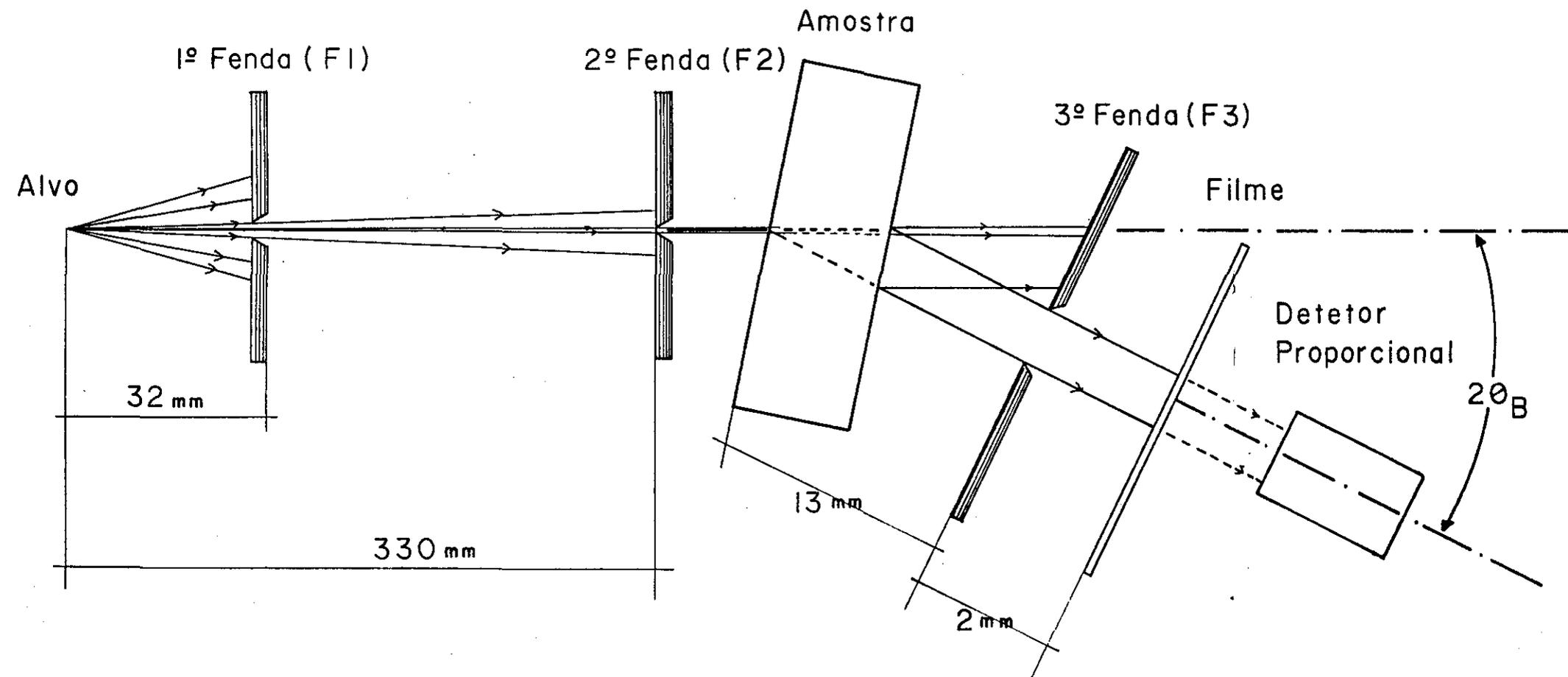


Figura 3.1 Esquema, fora de escala, mostrando a geometria da Câmara de Lang

lação.

Quando o sistema não executa translação, obtêm-se in formação de apenas uma secção da amostra, como é o caso da figura 3.1. Se F3 for ajustado para apenas receber o feixe direto e deixar passar todo o feixe difratado, obtêm-se informação proveniente de toda extensão da região banhada pelo feixe incidente, que vai desde a superfície de entrada da amostra até a superfície de saída.

Também faz parte da câmara um detetor proporcional com sua fonte de alimentação e um mostrador galvanométrico para indi car a intensidade do feixe de raios-x que se quer observar.

Este tipo de arranjo foi utilizado para a verificação da transmissão Borrmann de quatro feixes, em amostras com espessura média, e do interferômetro em V.

### 1. Experiência para a verificação da transmissão Borrmann de quatro feixes, para amostras com espessura média ( $\mu\text{t} \sim 2$ )

A figura 3.3 apresenta o esquema do espalhamento no espaço recíproco e a figura 3.2, o esquema da montagem experimen tal, onde são mostrados apenas os componentes principais.

Inicialmente alinha-se a direção (001) perpendicular à face maior da amostra, para garantir que essa direção cristalográfica fique no plano horizontal.

A seguir, a amostra é girada de  $90^{\circ}$ , por uma rotação no eixo vertical que suporta a cabeça goniométrica na plataforma. Isto é feito de tal modo que a direção (001) continue no plano horizontal e a direção (100) fique paralela à direção de translação da plataforma. O movimento de translação da plataforma é suficiente pa

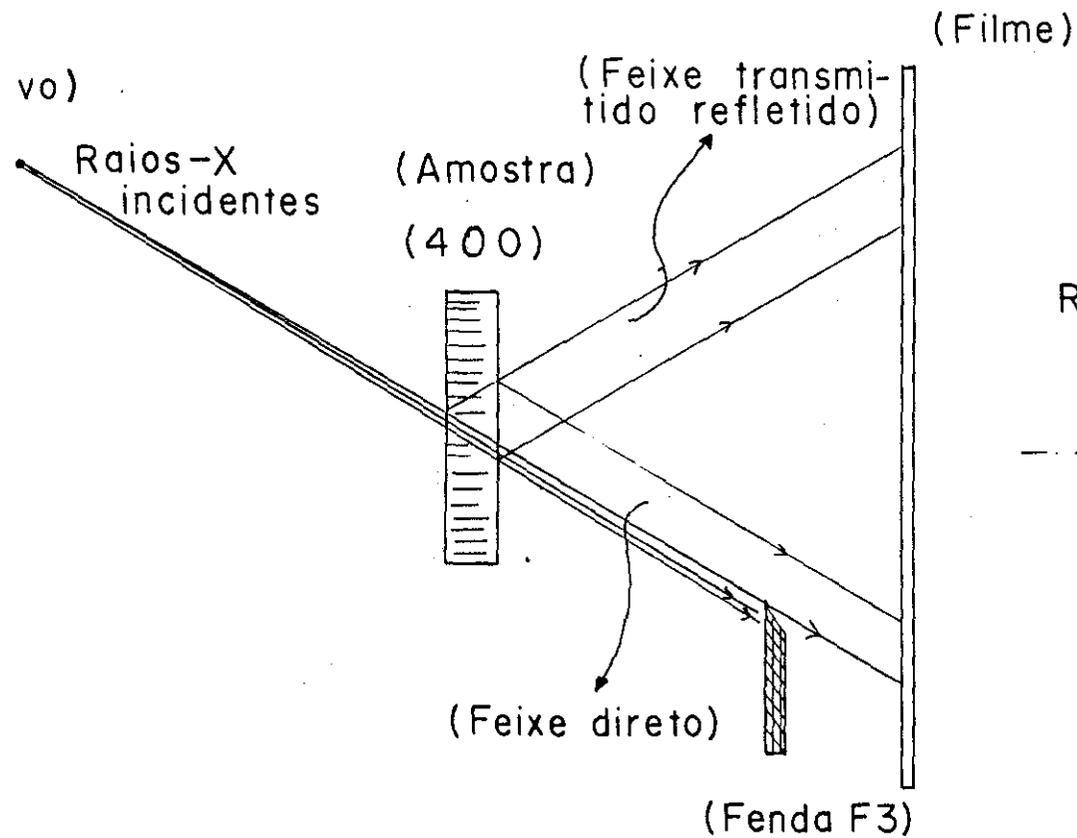


Figura 3.2 Montagem experimental para a transmissão Borrmann de quatro feixes

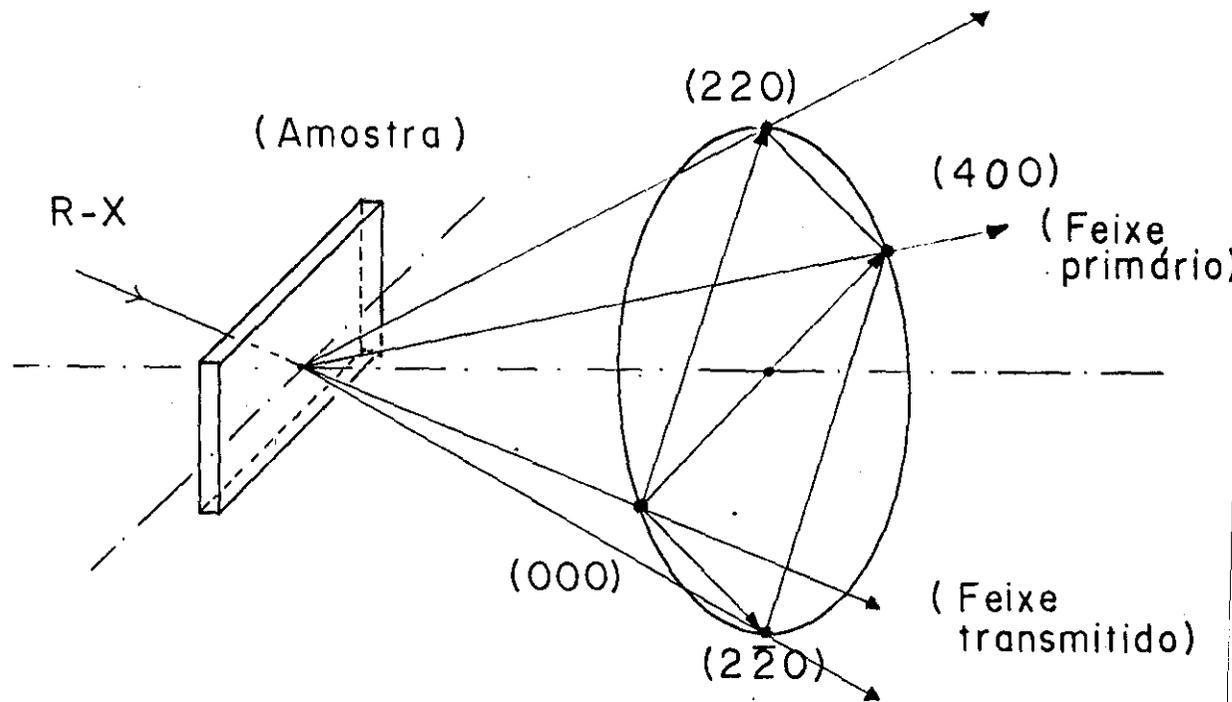


Figura 3.3 Esquema do espalhamento por quatro feixes simultâneos, no espaço recíproco

ra se obter a reflexão (400) em condição de difração Bragg, o que facilita o alinhamento devido à sua alta intensidade.

Por uma simples translação da plataforma, obtêm-se o caso de quatro feixes, e a espessura adequada da amostra é conseguida por modificação na posição de translação da plataforma, sem perda do alinhamento.

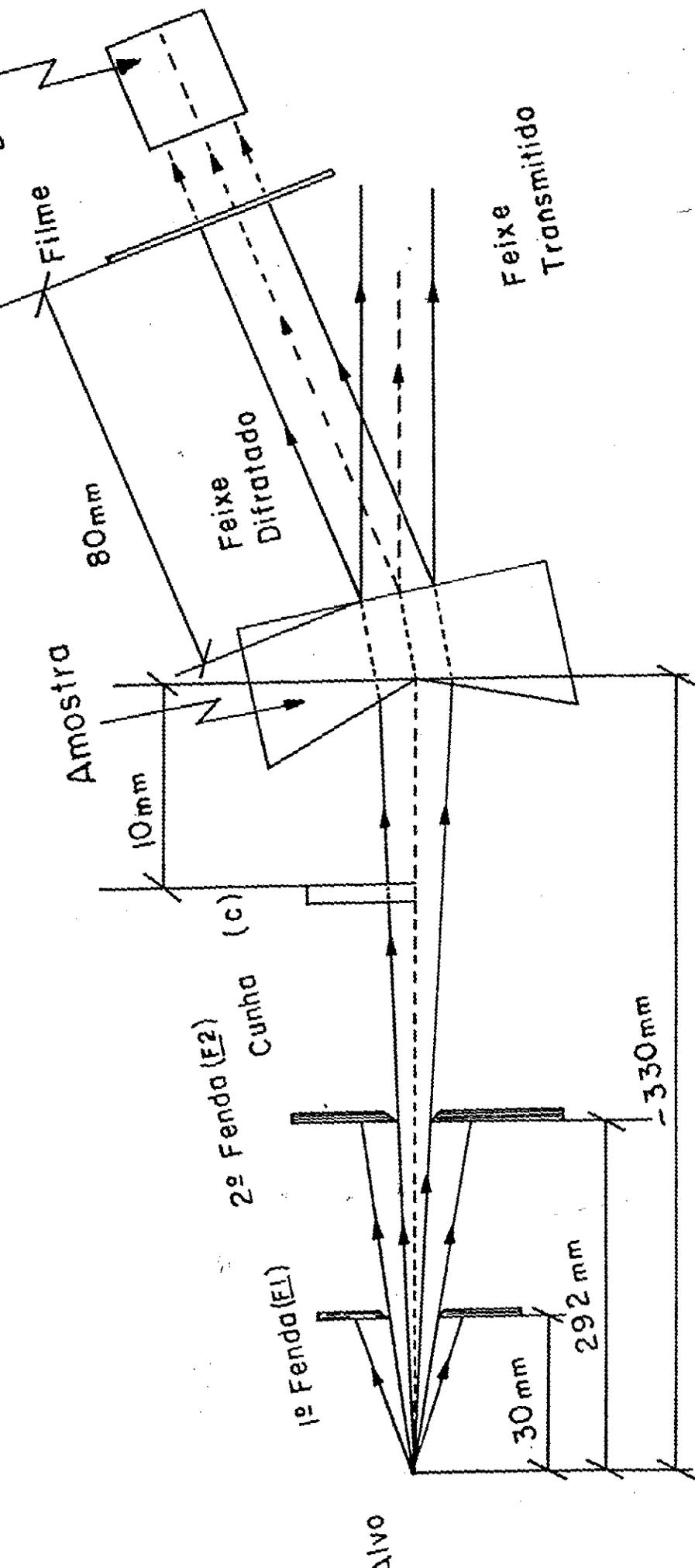
Com a transferência do detetor para monitorar o feixe transmitido, a lâmina da fenda F3 na figura 3.1, situada do lado do feixe que contém a parte da radiação dura do espectro, é inserida no feixe, até que a intensidade transmitida fique da ordem do feixe refletido. Como pode ser visto na *foto 5.4*, este procedimento permite observar parte do feixe direto transmitido.

Após esta operação, o filme fotográfico é posicionado paralelamente à face (001) da amostra, para coletar simultaneamente as quatro reflexões.

## 2. Interferômetro

Na figura 3.4 mostra-se o esquema no plano horizontal da câmara de Lang, descrito anteriormente. A cunha C é feita de resina e possui um ângulo de  $5^{\circ}$  entre as faces que são atravessadas pelo feixe, e tem as seguintes dimensões: 10 x 30mm; onde a menor delas está mostrada no plano da figura 3.4. Esta cunha é posicionada para que o gradiente de espessura fique na direção vertical. O suporte da cunha possui uma translação efetuada por meio de um parafuso micrométrico, permitindo ajuste segundo a direção horizontal e perpendicular ao feixe. No plano vertical, o feixe de raios-x incidente é suficientemente largo para banhar toda a amostra.

O filme posicionado a 80mm da amostra é perpendicular ao feixe difratado.



Montagem experimental do interferômetro em  $\bar{y}$

O ajuste do sistema é feito selecionando-se, em primeiro lugar, uma pequena abertura para F2 (100 $\mu$ m) e alinhando-se o cristal com o auxílio de um detetor proporcional. Na experiência utilizou-se a radiação de MoK $\alpha$  e a linha (220) do silício.

Após o alinhamento, a amostra é transladada mantendo-se a sua orientação. A posição de operação é escolhida para que a intensidade do feixe difratado seja a máxima possível, significando que o feixe está passando pelo vértice da amostra.

Para ajustar a posição da cunha em relação ao feixe, recobrimos a face que o intercepta com uma máscara de chumbo, de modo que a máscara e a cunha justapostas, tenham seus bordos coincidentes. Desse modo é feito o movimento de translação da cunha recoberta, até que a intensidade do feixe atinja 50% do valor inicial.

Finalmente, a máscara de chumbo é retirada da cunha e F2 é aberta para o valor desejado (entre 1 e 2 mm).

### 3.2b Experiência de pseudo Kossel (Foto 3.6)

O esquema da montagem experimental está na figura 3.7. Nessa figura, um feixe de raios-x, com divergência de aproximadamente 5<sup>o</sup>, incide sobre a amostra montada numa cabeça goniométrica, possuindo uma translação paralela ao gradiente de espessura da amostra. A cabeça goniométrica pode girar em torno de seu eixo (vertical ao papel), permitindo o ajuste do ângulo de Bragg.

O formato, dimensões da amostra, e também a orientação cristalográfica do degrau feito na sua superfície estão representados na figura 3.5.

Na figura 3.6, observa-se o hexágono dos pontos recíprocos que, ao interceptar a esfera de Ewald, produz a difração simultânea. Nessa figura, verifica-se que, se a direção (211) coinci

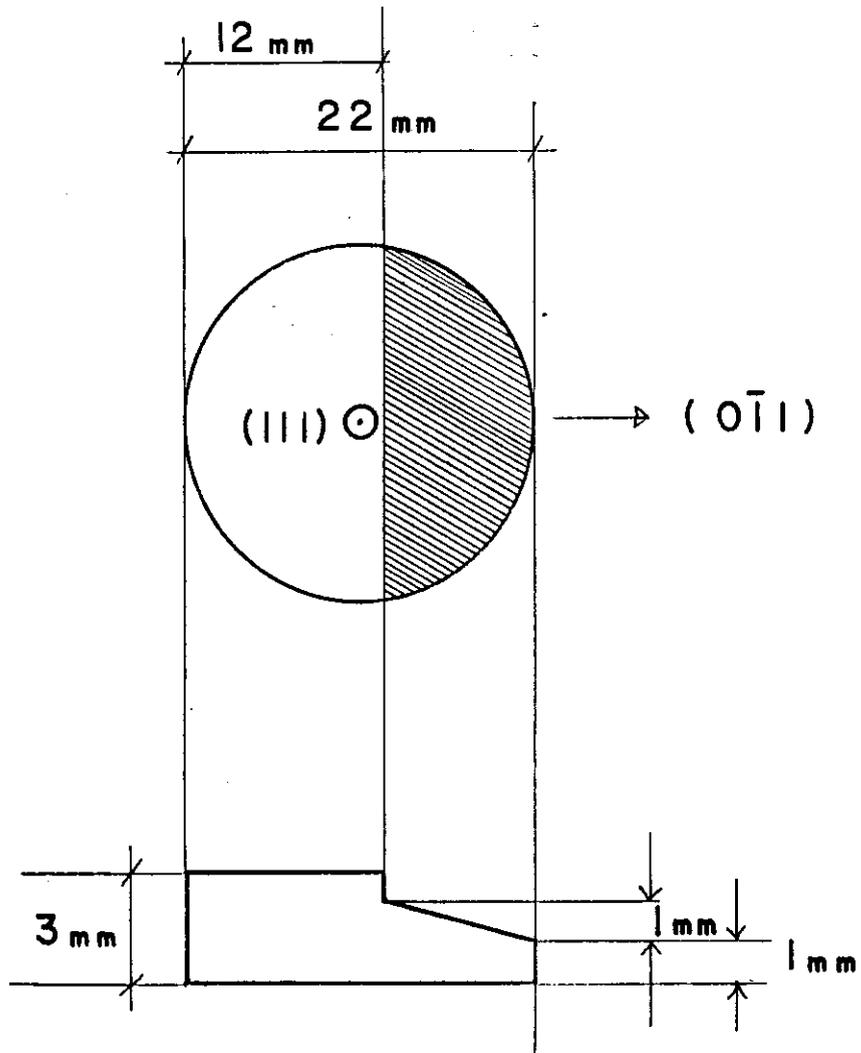


Figura 3.5 Esquema mostrando a forma e dimensão da amostra de Germânio utilizada na experiência

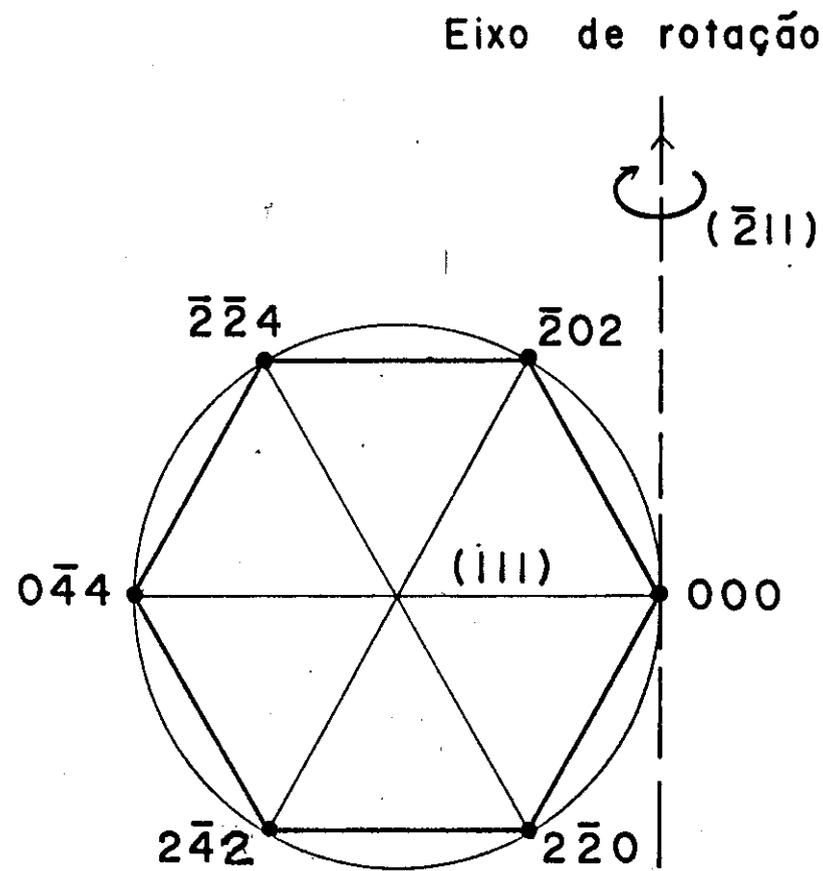


Figura 3.6 Geometria no espaço recíproco para o caso de seis feixes

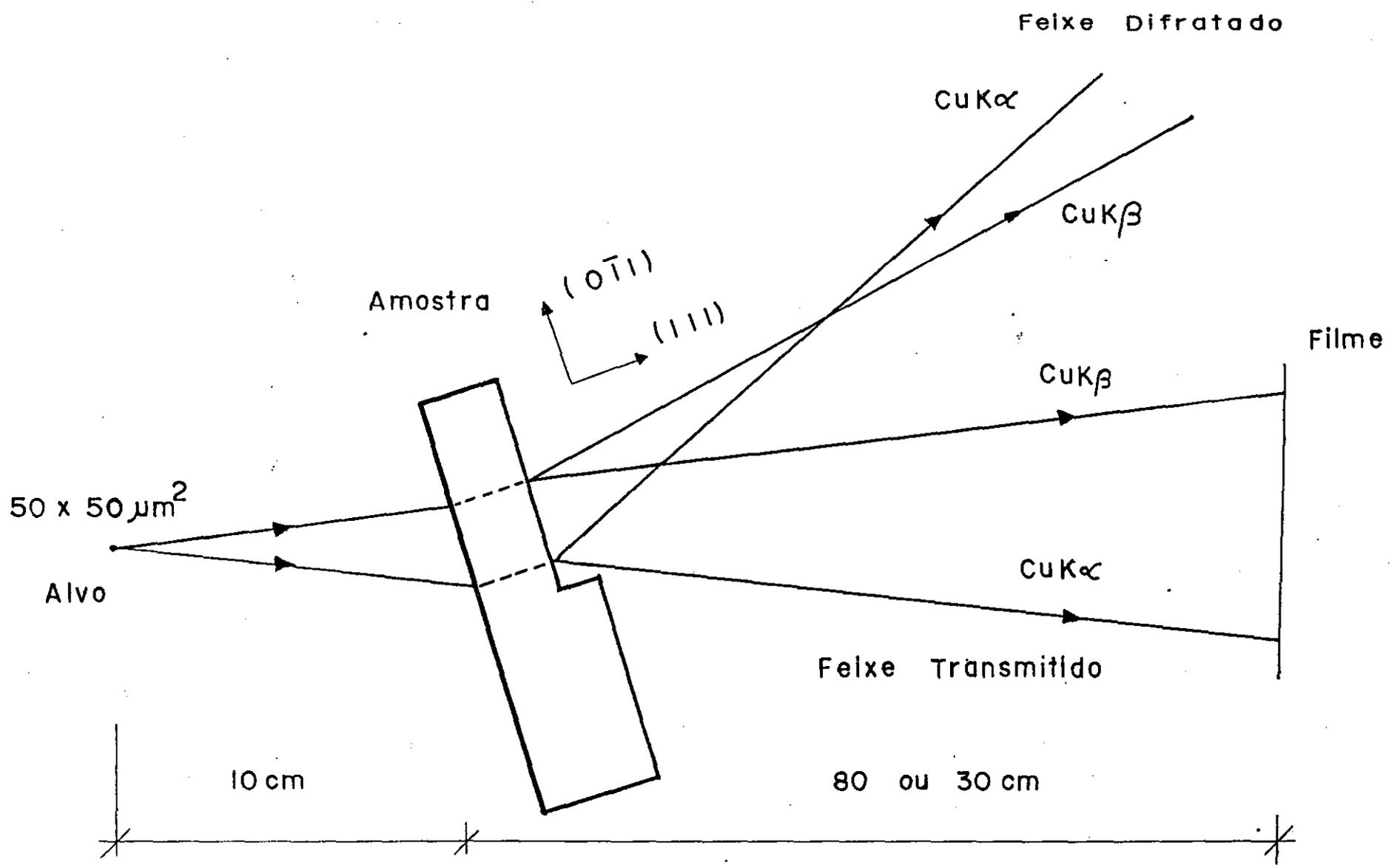


Figura 3.7 Esquema da montagem experimental para a transmissão Borrmann de seis feixes, vista no plano horizontal

dir com um eixo vertical de giro, ao colocarmos  $(0\bar{4}4)$  em condição de difração, obteremos a difração simultânea de seis feixes.

## CAPÍTULO 4. CÁLCULOS

Este capítulo contém a descrição, do programa principal utilizado para os cálculos, das subrotinas, modo de operação, execução e os dados de entrada.

### 4.1 Descrição do programa principal

Este programa de cálculo, baseado nos programas desenvolvidos por Huang (58) e Chang (56), tem como propósito o cálculo da superfície de dispersão, coeficientes de absorção, direção de propagação da energia, caminho do feixe dentro do cristal e intensidade dos raios-x transmitidos, para 2, 3, 4, 6 e 8 feixes simultâneos e cristais cúbicos, centro simétricos ou não.

O programa possui a seguinte estrutura:

#### 4.1a Entrada

Como dados de entrada temos: espessura do cristal ( $t_h$ ), comprimento de onda ( $\lambda$ ), constante de rede ( $a$ ), reflexões envolvidas, número de feixes, ângulo de azimute ( $\psi$ ), divergência ( $\Delta\theta$ ), inclinação da superfície de entrada ( $\alpha$ ), inclinação da superfície de saída ( $\beta$ ), polarização do feixe ( $D_e^\sigma$  e  $D_e^\pi$ ).

Os fatores de estrutura são lidos na subrotina STRUCT. Os pontos de entrada  $A(x,y,z)$ , são lidos num cartão contendo os ângulos  $\psi$  e  $\Delta\theta$ , através de uma subrotina chamada NEXT.

#### 4.1b Cálculos

### 1. Cálculo das coordenadas do ponto de entrada

Com os valores de  $\psi$  e  $\Delta\theta$ , obtêm-se os valores das coordenadas do ponto de entrada  $(x,y,z)$ , através das equações (2.36), (2.37) e (2.38), respectivamente.

### 2. Preparação da matriz de Susceptibilidade

Esta matriz, cujos elementos são dados por (2.52), é calculada na subrotina SUSCEP.

### 3. Solução da equação de autovalores

O conjunto dos autovalores  $\{g(m)\}$  e dos autovetores  $\{D_{H\xi}(m)\}$  da matriz de susceptibilidade é calculado através das subrotinas COMHES, COMRL2, CNORM e ESORT. O resultado é disposto segundo a ordem crescente da parte real dos autovalores. Os autovetores são normalizados atribuindo-se ao maior deles o valor 1.

### 4. Condição de contorno

Uma vez conhecido o conjunto dos autovetores  $\{D_{H\xi}(m)\}$ , o problema da condição de contorno para a superfície de entrada (equação (2.62)) é resolvido através das subrotinas DECMPLX e SOLCP, que têm como resultado os valores da excitação dos modos  $\{X^\xi(m)\}$  para as duas polarizações.

### 5. Vetor de Poynting

As direções de propagação da energia  $\theta(m)$  e  $\phi(m)$  são calculadas através da subrotina DIRECT. O caminho percorrido pelo feixe (equações (2.95) e (2.96)) é calculado pela subrotina CAMINHO, e a intensidade na superfície de saída (equação (2.92)) pela subrotina POTEN.

### 6. Intensidade interpolada

O cálculo da intensidade para um ponto qualquer é obtido por meio da interpolação polinomial através dos pontos calculados pela subrotina INTERP.

## 7. Densidade de Raios

A densidade de raios é obtida através da subrotina DENSI.

## 8. Intensidade Resultante

O valor da intensidade resultante é obtido pela subrotina INTENSI. Nesse programa, em primeiro lugar é feito a média da intensidade interpolada sobre os modos de propagação e, posteriormente, o produto do valor médio com a densidade de raios para cada ponto desejado.

### 4.1c Saída de Dados

Os dados de saída são organizados para a sua utilização no programa de gráficos.

## 4.2 Descrição das Subrotinas

### Subrotina STRUCT

Este programa faz a leitura dos fatores de estrutura para casos de 2, 3, 4 e 6 feixes e pode ser generalizado para mais feixes através de uma pequena modificação. Sua função é a construção da matriz dos fatores de estrutura que posteriormente serão utilizados para o cálculo da matriz de susceptibilidade,

### Subrotina SUSCEP

Este programa, que calcula os elementos da matriz de susceptibilidade de  $\phi_{H\xi}, G_{\eta}$ , dados pela equação (2.52), utiliza os valores dos fatores de estrutura, coordenadas do ponto de entrada  $(x,y,z)$ , ângulo de inclinação da superfície de entrada  $(\alpha)$  e as componentes dos vetores de onda  $(k_x, k_y, k_z)$ , dadas por: (2.25), (2.26) e (2.27). Os elementos da matriz de polarização  $\{\tilde{\xi}_H \cdot \tilde{\eta}_G\}$

são obtidos da subrotina VECT.

#### Subrotina COMHES

Este programa tem como propósito reduzir uma matriz complexa  $N \times N$  na forma de uma matriz triangular e superior de Hessenberg, através de uma transformação estabilizada elementar de similaridade (61).

#### Subrotina COMCR2

Este programa é sequência natural do anterior e nele é efetuado o cálculo dos autovalores e autovetores pelo método de regressão linear (LR) modificado (61).

#### Subrotina CNORM

Este programa normaliza os autovetores, fazendo o maior deles igual a 1.

#### Subrotina ESORT

Esta subrotina ordena os autovalores e seus respectivos autovetores de acordo com a parte real dos autovalores.

#### Subrotina DECMPX

Este programa procede à triangularização da matriz dos autovetores, na forma da matriz superior de Hessenberg por uma redução Gaussiana. (61).

#### Subrotina DIRECT

Este programa calcula a direção do fluxo de energia dentro do cristal ( $\theta(m)$  e  $\phi(m)$ ), através das componentes do vetor de Poynting dado pela equação: (2.81).

#### Subrotina: CAMINHO

Esta subrotina calcula o comprimento do percurso do feixe dentro do cristal (equações: (2.95) e (2.96)), para a superfície de entrada e saída inclinadas respectivamente de um ângulo  $\alpha$

e  $\beta$ , para cada modo de propagação.

#### Subrotina POTEN

Esta subrotina calcula a intensidade  $I_H(m)$  transmitida para cada modo de propagação ( $m$ ), através da equação (2.92).

#### Subrotina DENSI

Esta subrotina tem como entrada, as coordenadas dos pontos sobre a superfície de saída e acumula o valor da frequência de ocorrência dos pontos onde chegam os raios-x, no interior de um reticulado construído na superfície de saída. Os pontos de entrada  $A(x,y,z)$  são varridos segundo círculos concêntricos da maior divergência ( $\Delta\theta$ ) para a menor em intervalos regulares, para o caso de mais de três feixes. No caso de dois, os pontos de entrada são percorridos para um intervalo regular de divergência.

#### Subrotina INTENSI

Este programa tem como entrada as intensidades calculadas ( $I_H(m)$ ) e os valores da densidade de raios no reticulado. Como deve ser calculado o valor da intensidade nos pontos do reticulado é feita a interpolação da intensidade para se obter os valores definidos nestes pontos. Com as intensidades interpoladas, para cada modo ( $m$ ), é feita a média sobre os modos e, posteriormente, o seu produto com a densidade de raios para cada ponto do reticulado. Existe opção para a escolha do número de pontos desse reticulado.

#### Subrotina INTERP

Este programa faz a interpolação polinomial (62) das intensidades calculadas.

#### 4.3 Modo de Operação e Execução do Programa Principal

Estão definidas no programa duas variáveis lógicas , OPTION e GRAF que determinam, respectivamente, a natureza do cálculo ou dos cálculos que devem ser realizados, e o tipo de saída que será posteriormente lida no programa de gráfico. Por exemplo, se estamos interessados na superfície de dispersão e densidade de raios, o programa escolherá o caminho necessário, determinado pela variável OPTION escrevendo os resultados segundo a sequência e modo determinado pela variável GRAF.

A variável OPTION seleciona também o tipo de cálculo a ser executado, por exemplo, se o cálculo deve ser realizado apenas para o ponto exato, ou se lido um cartão, segundo a subrotina NEXT.

Pode-se dizer que a variável OPTION responde a pergunta O QUE? e COMO? e a variável GRAF escreve os resultados. O número de opções permitidas é oito e o de gráficos é sete.

Tabela 4.1 Fatores de Estrutura para  
o Silício e Radiação MoK $\alpha$

h	k	l	Parte Real ( $F'_{hkl}$ )	Parte Imaginária ( $F''_{hkl}$ )
0	0	0	112,576	0,601
1	1	1	- 59,285	- 0,420
2	2	0	- 68,196	- 0,583
4	0	0	- 57,098	- 0,565

Tabela 4.2 Fatores de Estrutura para  
o Germânio e Radiação CuK $\alpha$

h	k	l	Parte Real ( $F'_{hkl}$ )	Parte Imaginária ( $F''_{hkl}$ )
0	0	0	245,600	7,345
2	2	0	- 173,780	- 7,045
4	2	2	120,970	6,449
4	4	0	103,910	6,159

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

### 5.1 Resultado dos Cálculos

#### 5.1a Caso de Dois Feixes

Os cálculos para o caso da transmissão Borrmann de dois feixes, foram todos efetuados para reflexão (220) do Silício e radiação de  $\text{MoK}\alpha_1$ , que apresenta um efeito dinâmico bastante pronunciado.

A figura 5.1 é o resultado obtido para a superfície de dispersão (parte real de  $\{g(m)\}$ ), equação (2.19), correspondendo ao corte desta superfície no plano de incidência. Na abscissa está representada a coordenada  $z$ , do ponto de incidência. A escala que aparece no canto superior direito, desta e das outras figuras, corresponde a um segundo de arco na divergência.

Os valores calculados para os coeficientes de absorção (parte imaginária de  $\{g(m)\}$ ), equação (2.19), estão na figura 5.2, onde é notada a presença de dois modos com baixa absorção. Nesta figura, observa-se também, que o resultado do cálculo das funções que descrevem a absorção, para cada modo de propagação, distribui-se simetricamente em relação a uma reta horizontal que corta as ordenadas. Esse ponto corresponde ao valor próximo a  $15 \text{ cm}^{-1}$ , que é o coeficiente de absorção médio para esta radiação e cristal.

O resultado obtido no cálculo para a parte real do deslocamento elétrico (equação 2.64), é apresentado na figura 5.3. A título de exemplo, apresenta-se apenas o resultado para a reflexão (000). Nessa figura, a curva superior à esquerda da origem das coordenadas do ponto de entrada (ponto Laue), corresponde ao ramo, ou modo, mais próximo ao ponto Laue (polarização  $\sigma$ ). Seu valor é



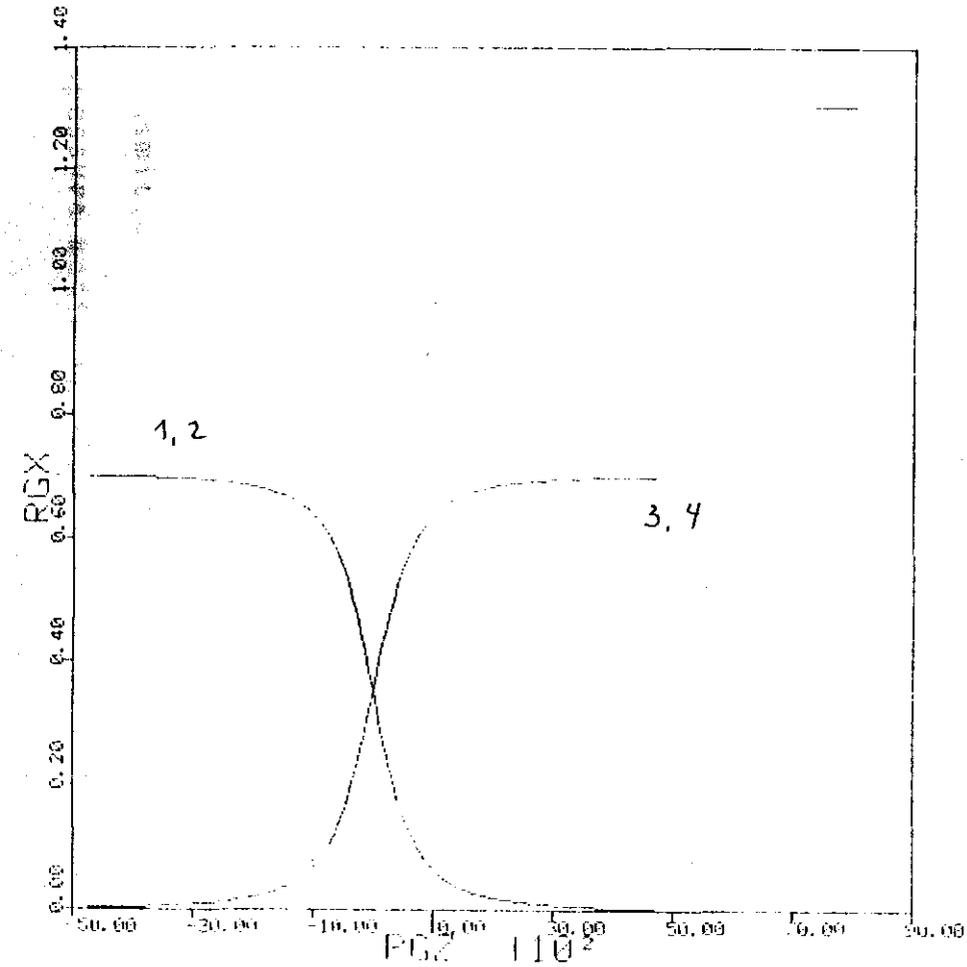


Figura 5.3 Deslocamento elétrico para o  $n\bar{o}$  (000).  
Silício,  $(2\bar{2}0)$ ,  $MoK\alpha_1$

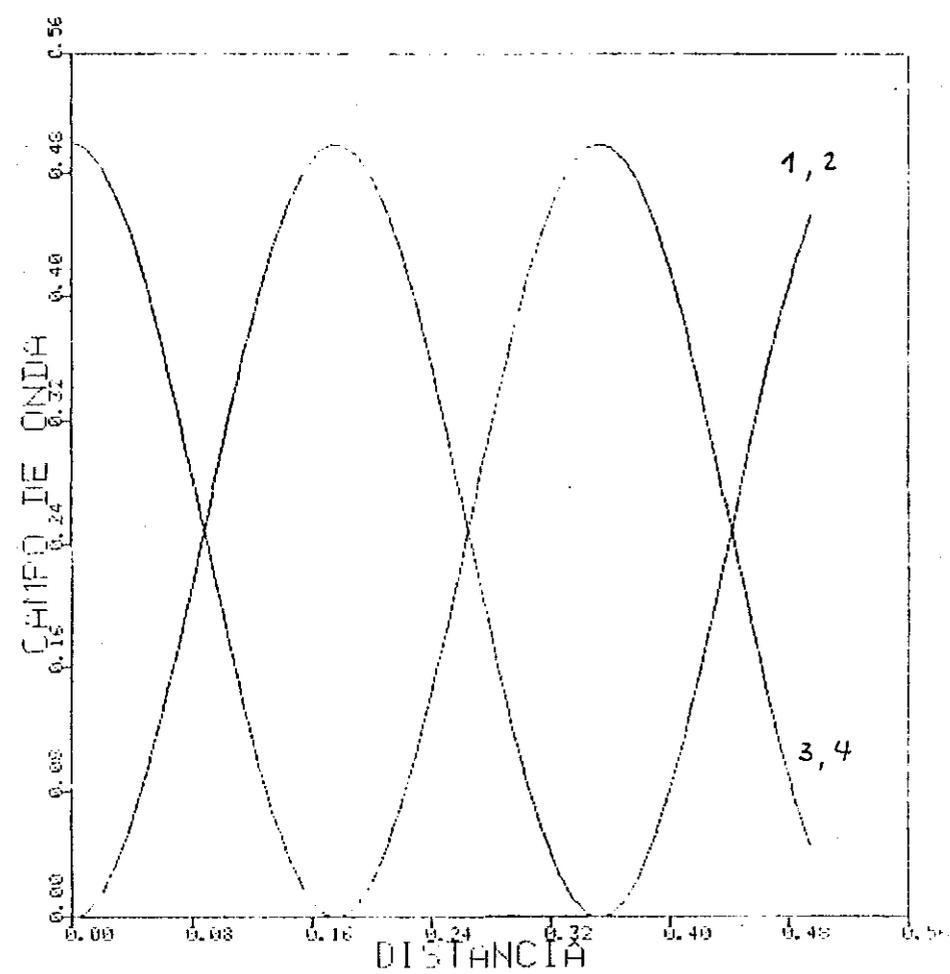


Figura 5.4 Campo de onda na direção  $(1\bar{1}0)$ . Silício,  
 $(2\bar{2}0)$ ,  $MoK\alpha_1$

máximo nessa região, já que a concavidade da superfície de dispersão é voltada para cima, e o fluxo de energia perpendicular à superfície de dispersão associada ao feixe incidente, deve se dirigir para o  $n\bar{0}$  (000). O mesmo comentário pode ser feito para o ramo inferior, onde o deslocamento elétrico é máximo do lado esquerdo da origem.

O resultado para o campo de onda, no interior do cristal no caso de dois feixes, está apresentado na figura 5.4. O campo de onda, tal como definido na literatura (15), é o módulo ao quadrado do deslocamento elétrico dado pela equação 2.8. Na figura 5.4, a abscissa representa a distância no espaço real ao longo da direção  $(1\bar{1}0)$ , perpendicular à direção de propagação da energia. A origem das coordenadas está situada sobre o plano de átomos da família  $\{220\}$ , sendo que o próximo plano adjacente encontra-se na posição 0,34.

Esta figura, como é apresentada na literatura (15), tem a função didática de mostrar, com clareza, a existência da transmissão anômala dos raios-x. A curva, com o máximo localizado no plano de átomos, corresponde aos modos mais distantes do ponto Laue, os de maior absorção. O inverso ocorre para os ramos próximos ao ponto Laue. Isto significa que existem pelo menos dois modos cuja energia está localizada na região entre planos, justamente onde não estão presentes os átomos, os quais são responsáveis pela absorção.

A existência de modos de propagação, cuja distribuição de energia coincide com os planos atômicos, tem, entre outras consequências, a possibilidade de produzir a "filtragem" dos modos de propagação por meio do controle da espessura do cristal (69).

As figuras 5.5 e 5.6 mostram os valores calculados para as intensidades, dados pela equação 2.92, para os feixes direto transmitido ( $I_0(m)$ ) e transmitido refletido ( $I_H(m)$ ), na amostra com espessura média ( $\mu t=2$ ).

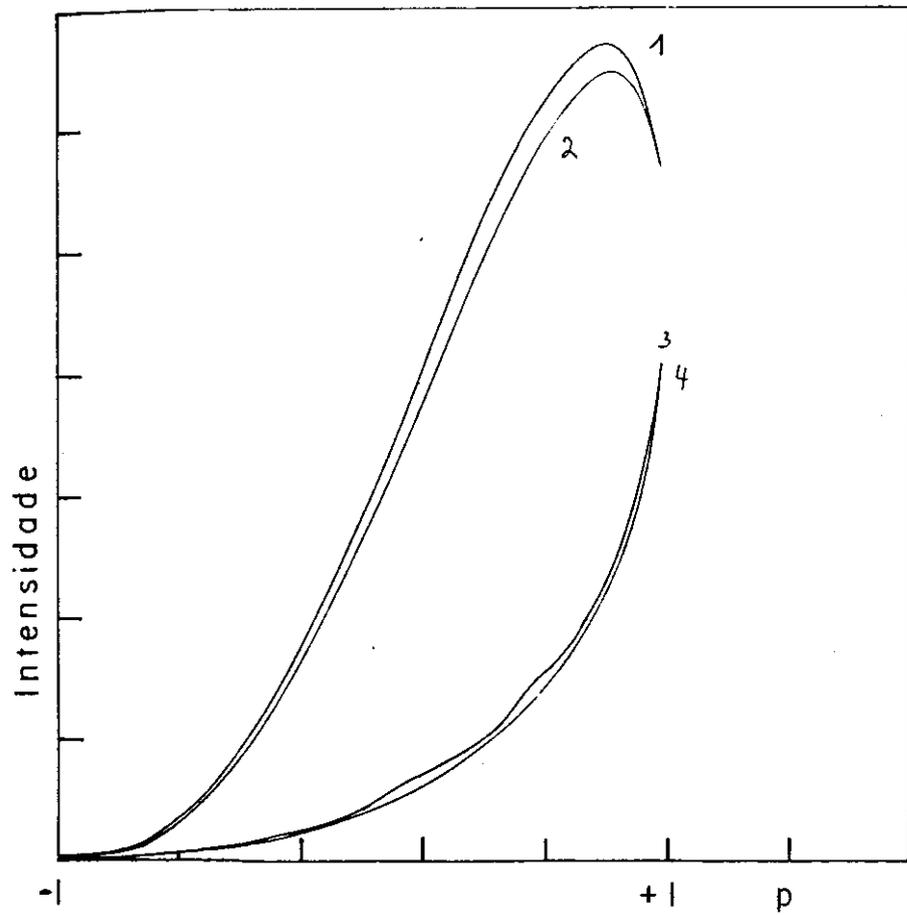


Figura 5.5 Intensidade do feixe direto transmitido. Silício,  $(2\bar{2}0)$ ,  $\text{MoK}\alpha_1$  e  $\mu t = 2$

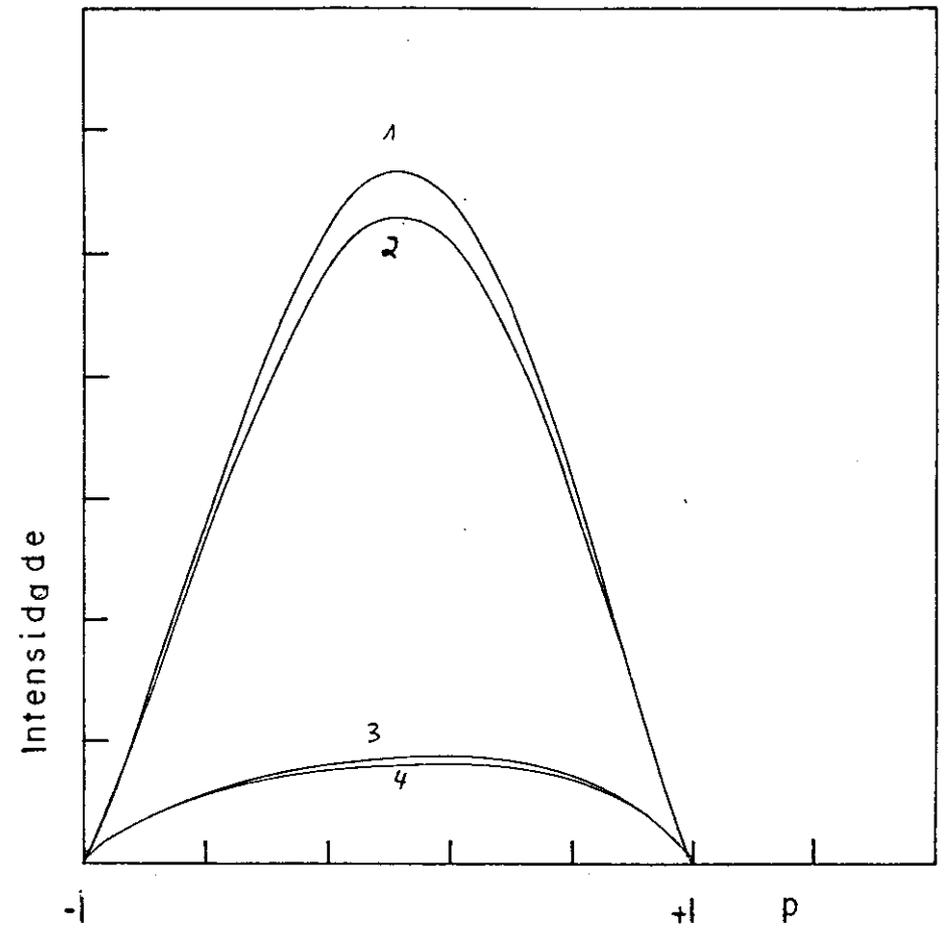


Figura 5.6 Intensidade do feixe refletido transmitido. Silício,  $(2\bar{2}0)$ ,  $\text{MoK}\alpha_1$  e  $\mu t = 2$

Como a versão atual do programa de cálculo contém o vetor de Poynting (equação 2.84), dado um ponto de entrada qualquer  $A(\Delta\theta, \psi)$ , é possível saber para cada modo de propagação  $\underline{m}$ , qual a direção da energia ( $\theta(m)$  e  $\phi(m)$ ) dentro do leque de Borrmann (triângulo  $EP_H P_0$  da figura A.1).

O parâmetro, dado por:

$$p = \frac{\text{tg}(\theta(m))}{\text{tg} \theta_B}, \quad (5.1)$$

utilizado para o traçado das curvas, tem o valor máximo igual a 1, do lado correspondente ao feixe direto transmitido, pois o valor da coordenada  $\underline{z}$  do ponto de entrada, é positivo na direção do  $\underline{n}_0$ , na figura 2.1.

O resultado obtido para a função densidade de raios está apresentado na figura 5.7, em função da coordenada  $z$  do ponto de entrada.

Devido a forma parabólica da superfície de dispersão, o fluxo (número de raios) que atinge a superfície de saída, em um intervalo fixo  $\Delta p$ , não é constante.

A função, mostrada na figura 5.7, reflete a concavidade da superfície de dispersão e mostra que a grande maioria dos feixes, que se propagam na amostra, se dirige para as bordas do leque de Borrmann. Esta função de distribuição depende apenas da concavidade da superfície de dispersão.

Os valores calculados da intensidade resultante estão nas figuras 5.8 e 5.9, para o feixe direto transmitido  $\underline{0}$  e o feixe transmitido refletido  $\underline{H}$ , respectivamente. Estes valores correspondem às intensidades calculadas através da subrotina INTENSI. Para cada valor da coordenada  $\underline{p}$  da abscissa, onde se conhece o valor da densidade de raios, calcula-se os valores da intensidade nesse ponto, através da interpolação polinomial, para cada modo de propaga-

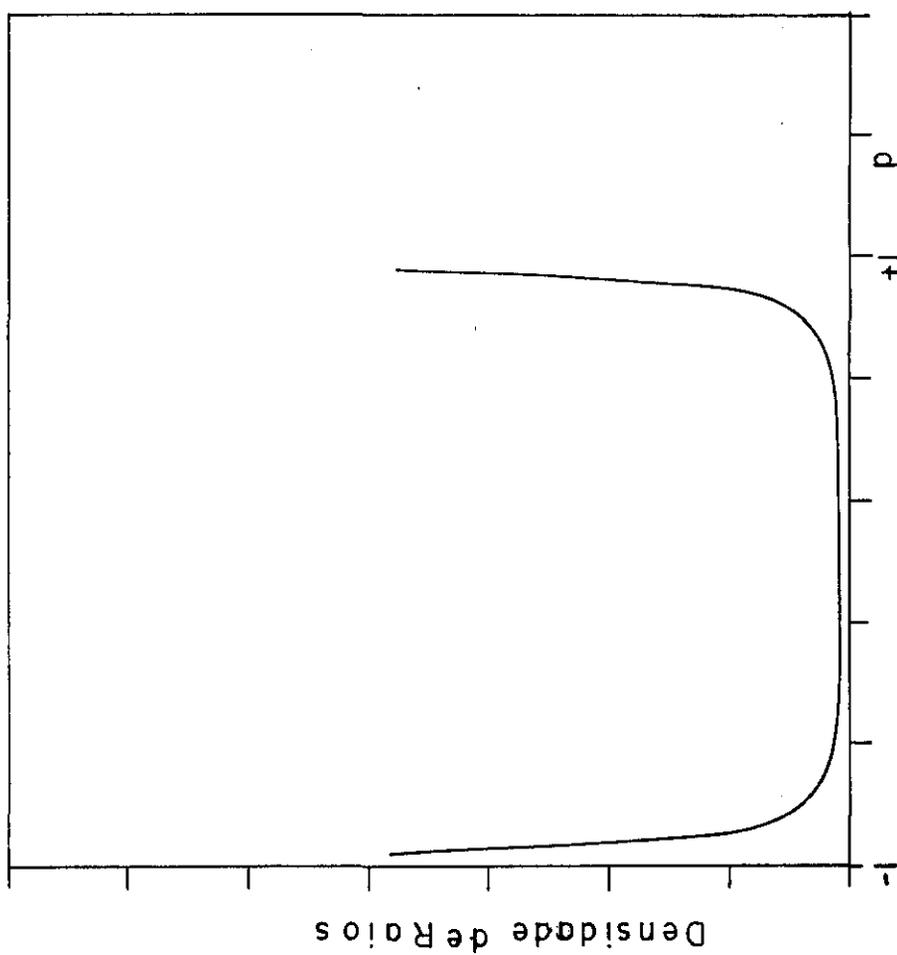


Figura 5.7 Densidade de raios. Silício, (220),  $MoK\alpha_1$

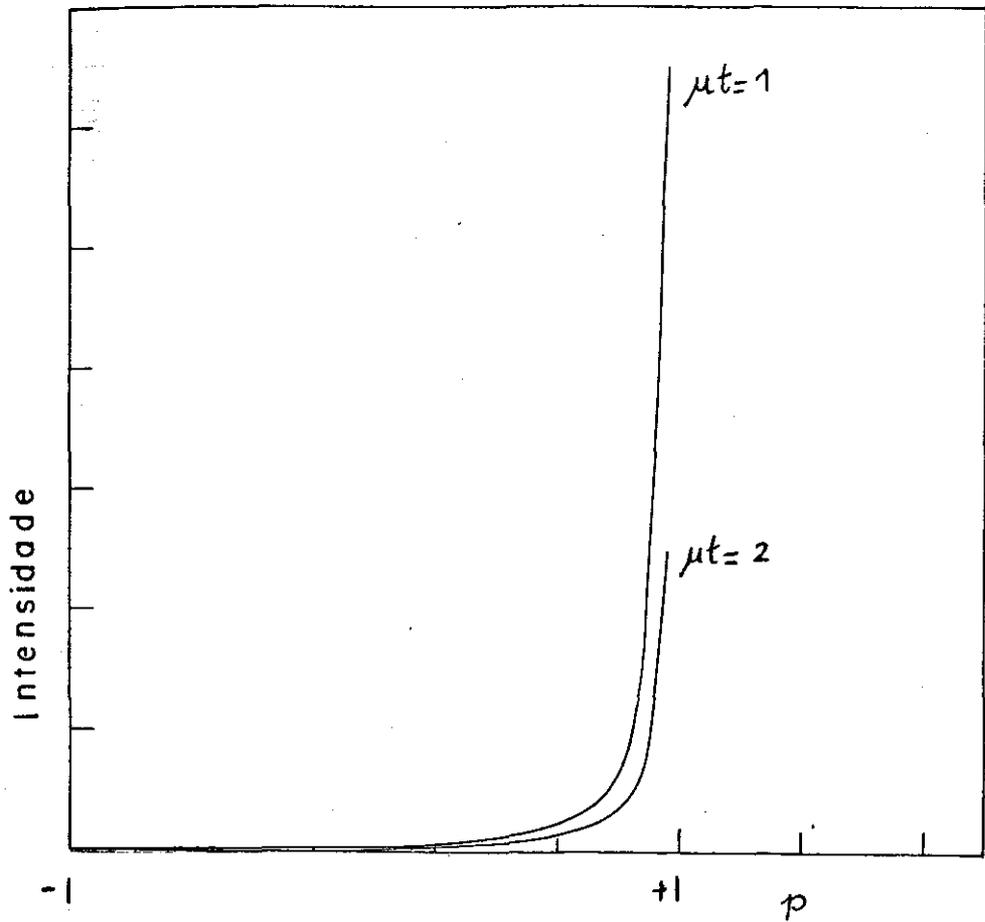


Figura 5.8 Intensidade resultante para o feixe direto transmitido. Silício,  $(2\bar{2}0)$ ,  $\text{MoK}\alpha_1$

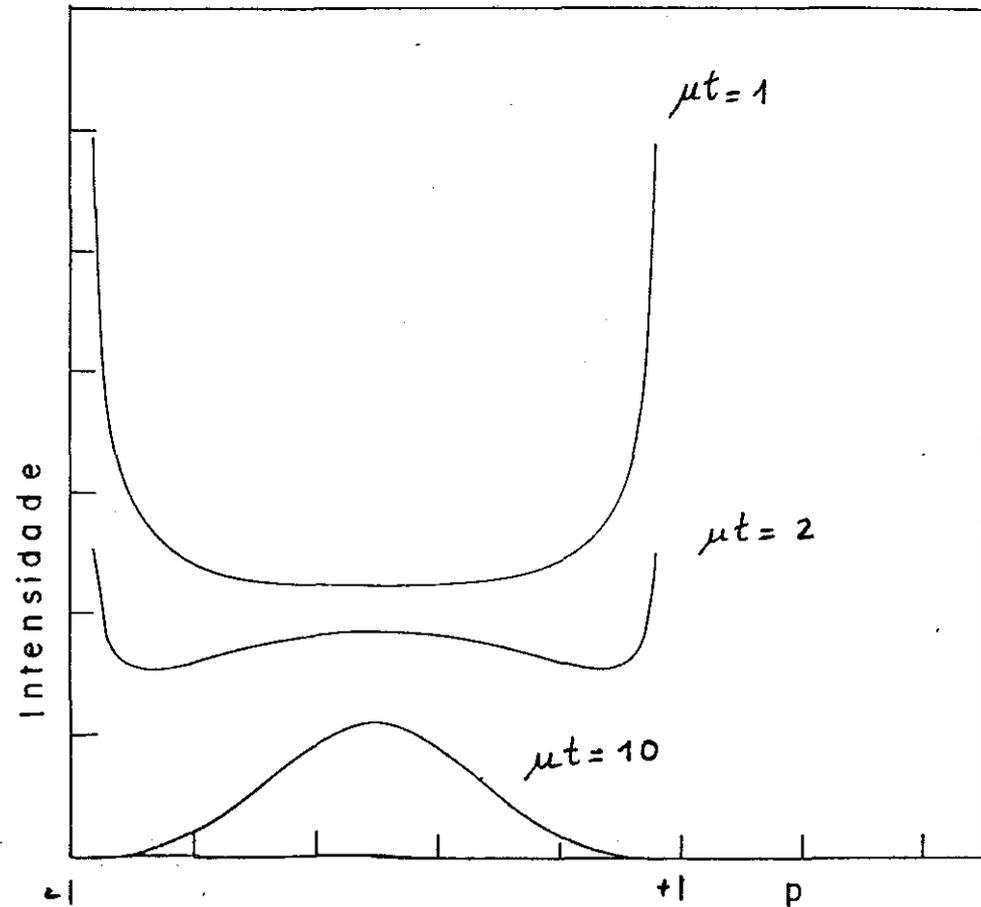


Figura 5.9 Intensidade resultante para o feixe refletido transmitido. Silício,  $(2\bar{2}0)$ ,  $\text{MoK}\alpha_1$

ção. Como para dois feixes tem-se quatro modos de propagação, faz-se a média aritmética dessas intensidades ( $I_H^\alpha(p)$ ), calculando-se o produto dessa média com a densidade de raios da figura 5.7.

Nas figuras 5.8 e 5.9 estão os resultados obtidos para três espessuras diferentes da amostra,  $\mu t=1$ ,  $\mu t=2$  e  $\mu t=10$ . Este resultado foi obtido por Kato (17), e mostra o chamado efeito de borda quente, característico das amostras finas ( $\mu t < 1$ ).

Os resultados apresentados para dois feixes, embora não sejam originais, oferecem uma indicação segura de que o procedimento estabelecido no cálculo está sendo cumprido de maneira adequada.

### 5.1b Caso de N-feixes

Os casos selecionados para o estudo da transmissão Borrmann de vários feixes, apresentados neste trabalho, possuem um interesse histórico muito grande, tendo sido explorados exaustivamente a partir da publicação de Borrmann e Hartwig (18).

Os baixos valores, obtidos nos cálculos para os coeficientes de absorção (tabela 5.1), no ponto exato de N-feixes, e a discrepância dos resultados para os modos de propagação menos absorventes, suscitaram uma série de publicações (29,27,65,67) que visam o entendimento do mecanismo do espalhamento por N-feixes.

Portanto, os resultados encontrados para a superfície de dispersão, coeficiente de absorção e campo de onda, serão apresentados de maneira sucinta.

As figuras 5.10a até 5.12a mostram os resultados obtidos para a superfície de dispersão, parte real de  $\{g(m)\}$  (equação 2.19), no caso da transmissão simultânea de 3, 4 e 6 feixes, respectivamente.

Os coeficientes de absorção, parte imaginária de  $\{g(m)\}$  (equação 2.19), estão representados nas figuras 5.10b até

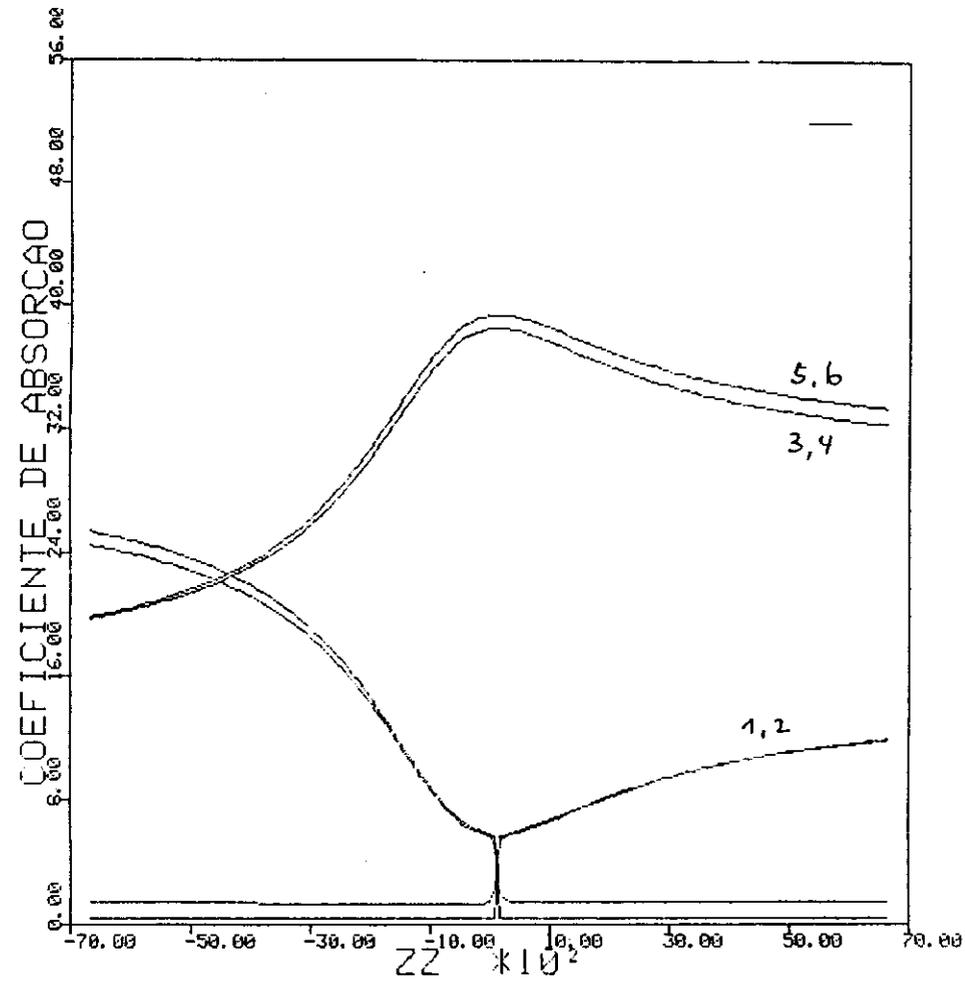
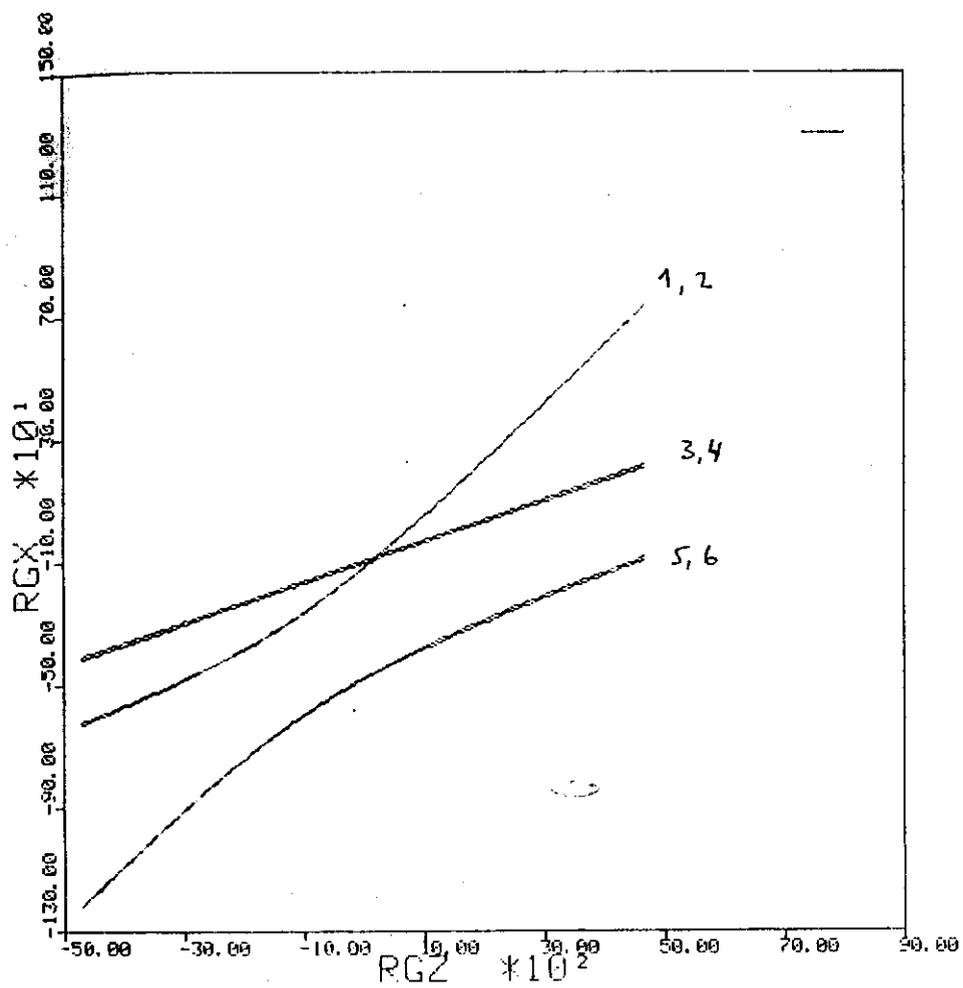


Figura 5.10a Superfície de dispersão para três feixes. Silício, (111) ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ),  $\text{MoK}\alpha_1$

Figura 5.10b Coeficiente de absorção para três feixes. Silício, (111) ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ),  $\text{MoK}\alpha_1$

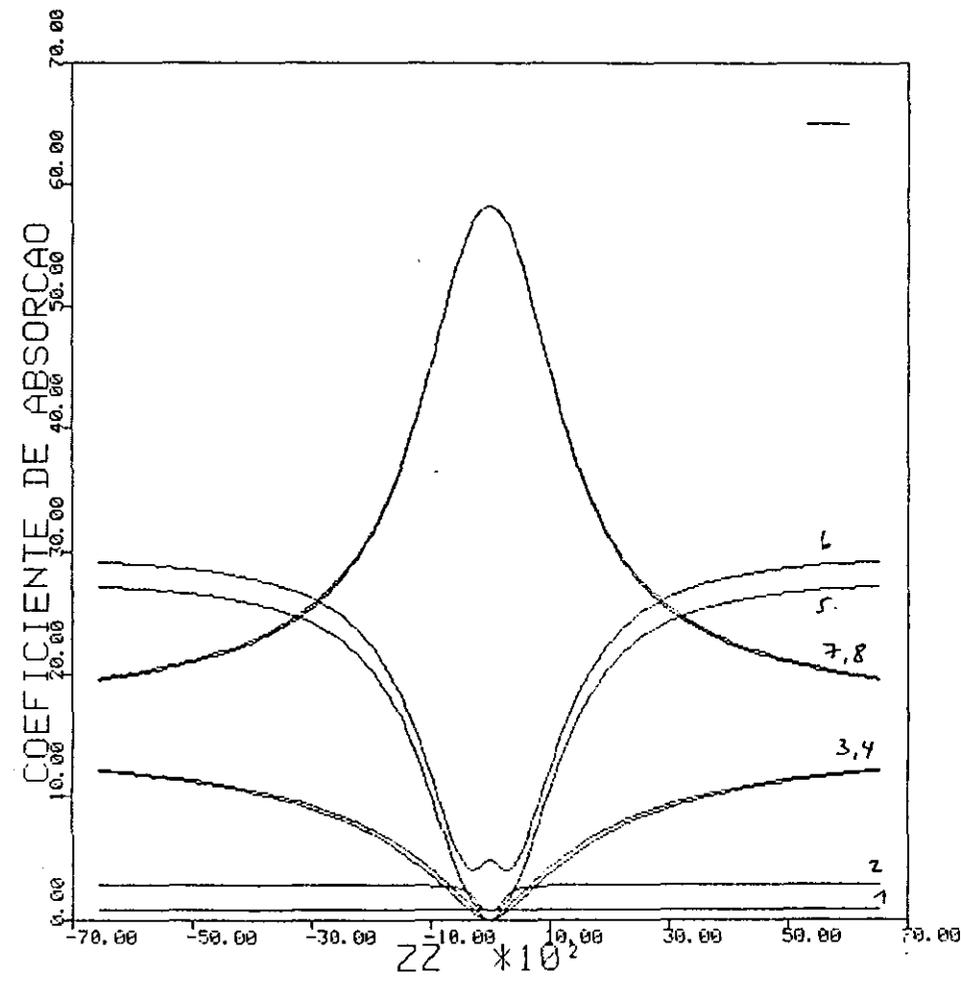
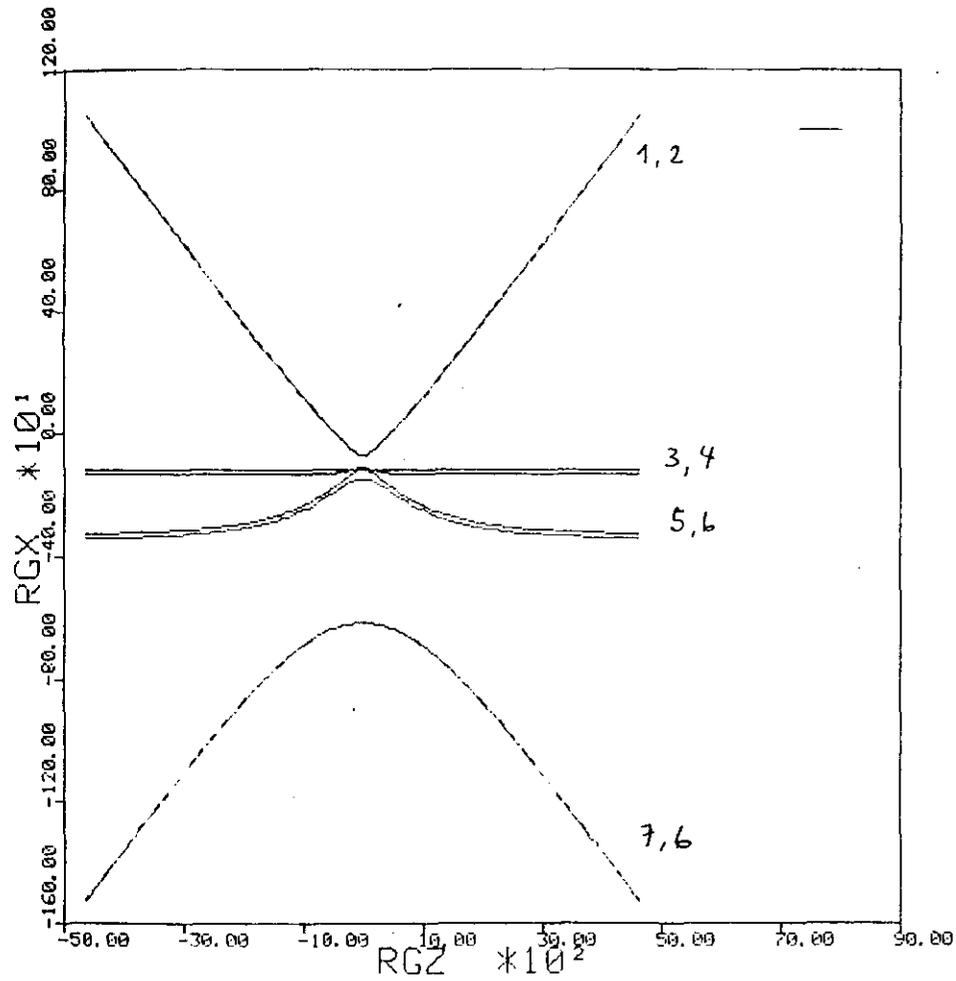


Figura 5.11a Superfície de dispersão para quatro feixes. Silício, (220) (400) ( $2\bar{2}0$ ),  $MoK\alpha_1$

Figura 5.11b Coeficiente de absorção para quatro feixes. Silício, (220) (400) ( $2\bar{2}0$ ),  $MoK\alpha_1$

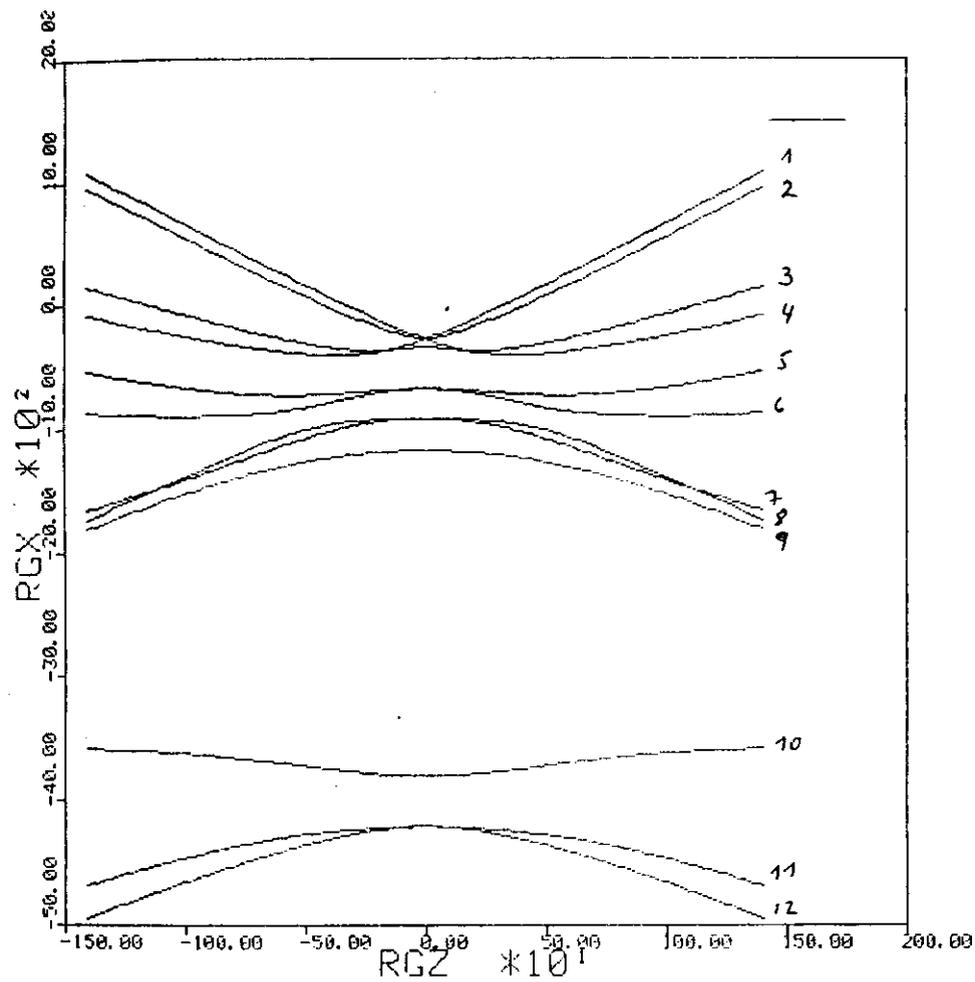


Figura 5.12a Superfície de dispersão para seis feixes. Germânio,  $(2\bar{2}0)$   $(2\bar{4}2)$   $(0\bar{4}4)$   $(\bar{2}\bar{2}4)$   $(\bar{2}02)$ ,  $\text{CuK}\alpha_1$

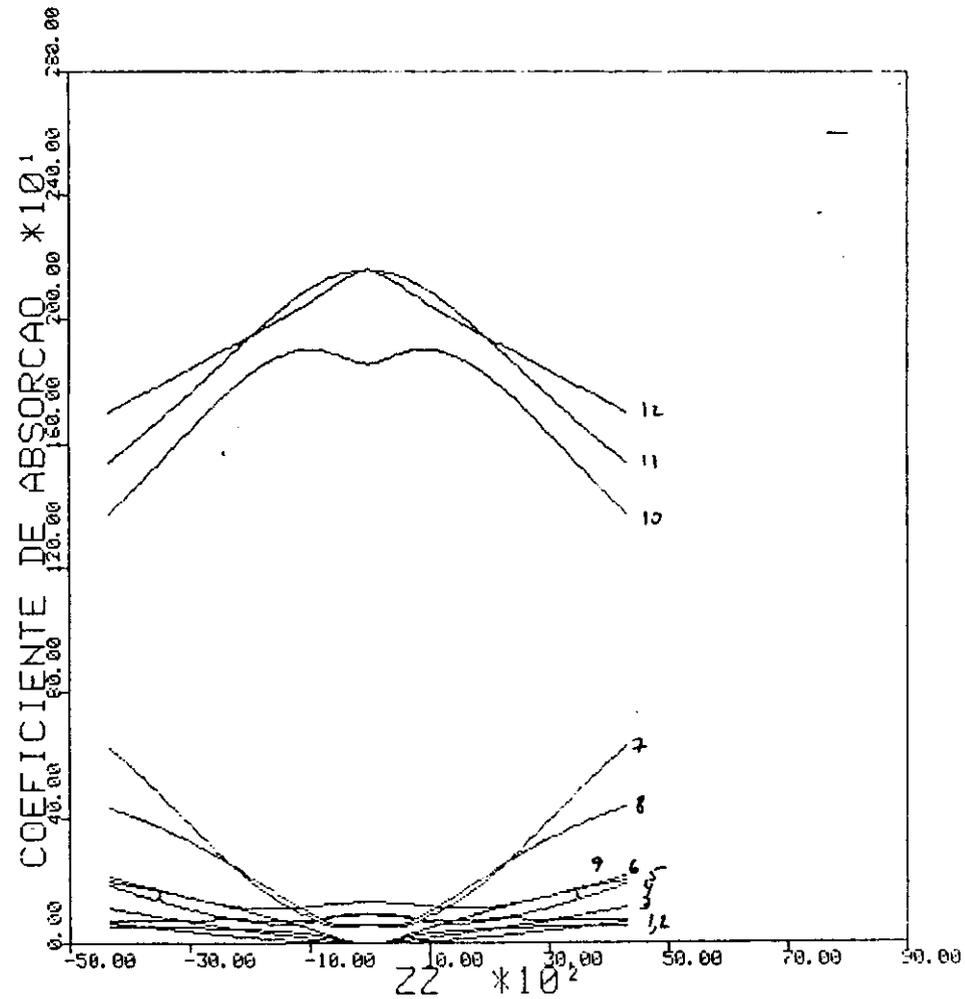


Figura 5.12b Coeficiente de absorção para seis feixes. Germânio,  $(2\bar{2}0)$   $(2\bar{4}2)$   $(0\bar{4}4)$   $(\bar{2}\bar{2}4)$   $(\bar{2}02)$ ,  $\text{CuK}\alpha_1$

5.12b, e os valores máximos, mínimos e médios estão na tabela 5.1.

Os campos de onda, módulo ao quadrado do deslocamento elétrico (equação 2.8), podem ser vistos nas figuras 5.13, 5.14 e 5.15, para 3, 4 e 6 feixes simultâneos. Embora estes resultados sejam insuficientes para precisar a localização da energia dentro do cristal, os valores obtidos concordam qualitativamente com os encontrados por Umeno (65), Hildebrandt (20), Huang e outros (28).

Nas figuras 5.16 a 5.19 estão os resultados obtidos para as posições de chegada do feixe, na superfície de saída da amostra.

Como se pode observar na figura A.2, o feixe de raios-x deve emergir dentro do triângulo  $P_0P_HP_Q$ , na superfície de saída do cristal, no caso da transmissão simultânea de três feixes,

As figuras 5.16 e 5.18 foram obtidas para um ângulo de divergência fixo  $\Delta\theta = 2''$ , variando-se o ângulo de azimute ( $\psi$ ) de 4 em 4 graus (equação 2.36 a 2.38), o que significa caminhar em círculo na frente de onda incidente. Essa figura corresponde às coordenadas do ponto de saída do feixe no cristal, cujos valores são dados por:

$$x_s = CO - LC \cdot \tan(\theta(m)) \sin(\phi(m)) \quad , \quad (5.2)$$

$$y_s = LC \cdot \tan(\theta(m)) \cos(\phi(m)) \quad , \quad (5.3)$$

onde:  $\theta(m)$  e  $\phi(m)$  são os ângulos que definem a orientação do vetor de Poynting que é dado pela equação 2.84.

As figuras 5.17 e 5.19 mostram apenas as coordenadas  $x_s$  e  $y_s$  dadas por (5.2) e (5.3), fazendo-se o ponto de entrada variar em círculo ( $\Delta\theta$  fixo) e, a seguir, modificando-se  $\Delta\theta$ , num intervalo regular a partir de  $10''$  de arco. Dessa forma, as figuras 5.17 e 5.19, são a representação visual da função densidade de raios para os casos de 3 e 4 feixes apresentados. Essas figuras permitem

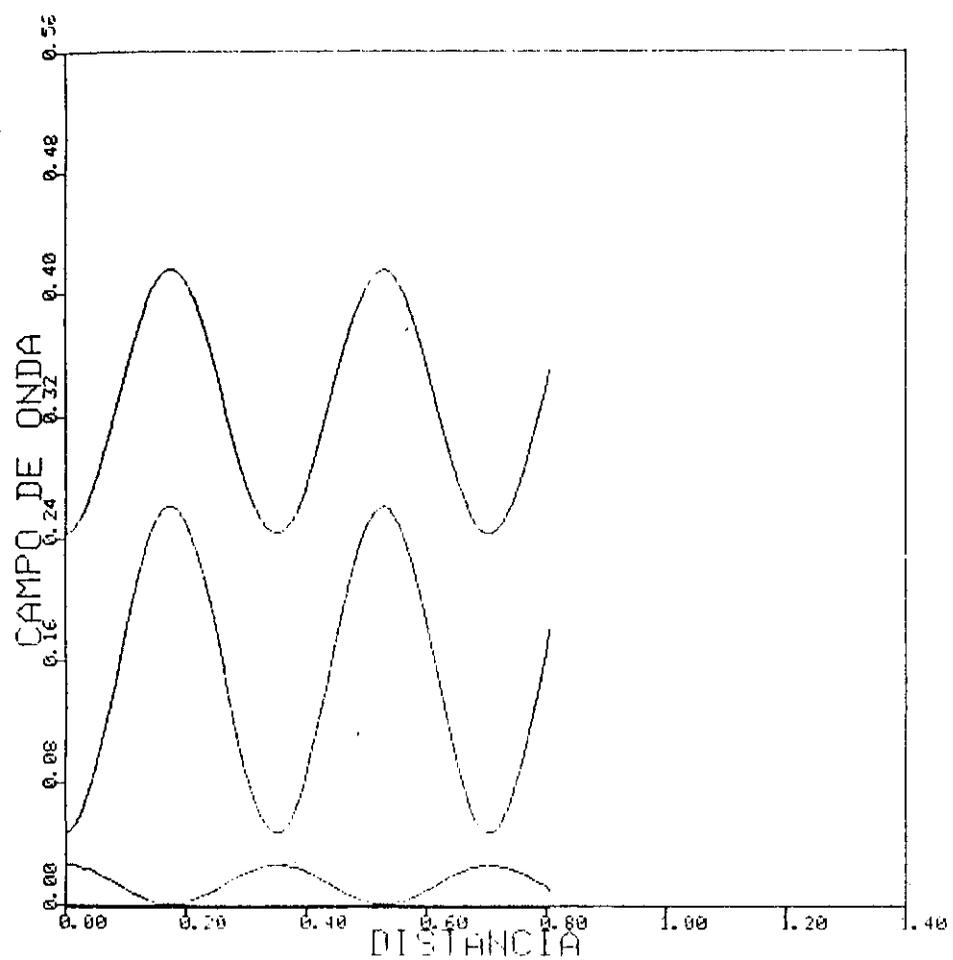


Figura 5.13 Campo de onda para três feixes. Silício, (111) ( $\bar{1}\bar{1}1$ ),  $\text{MoK}\alpha_1$

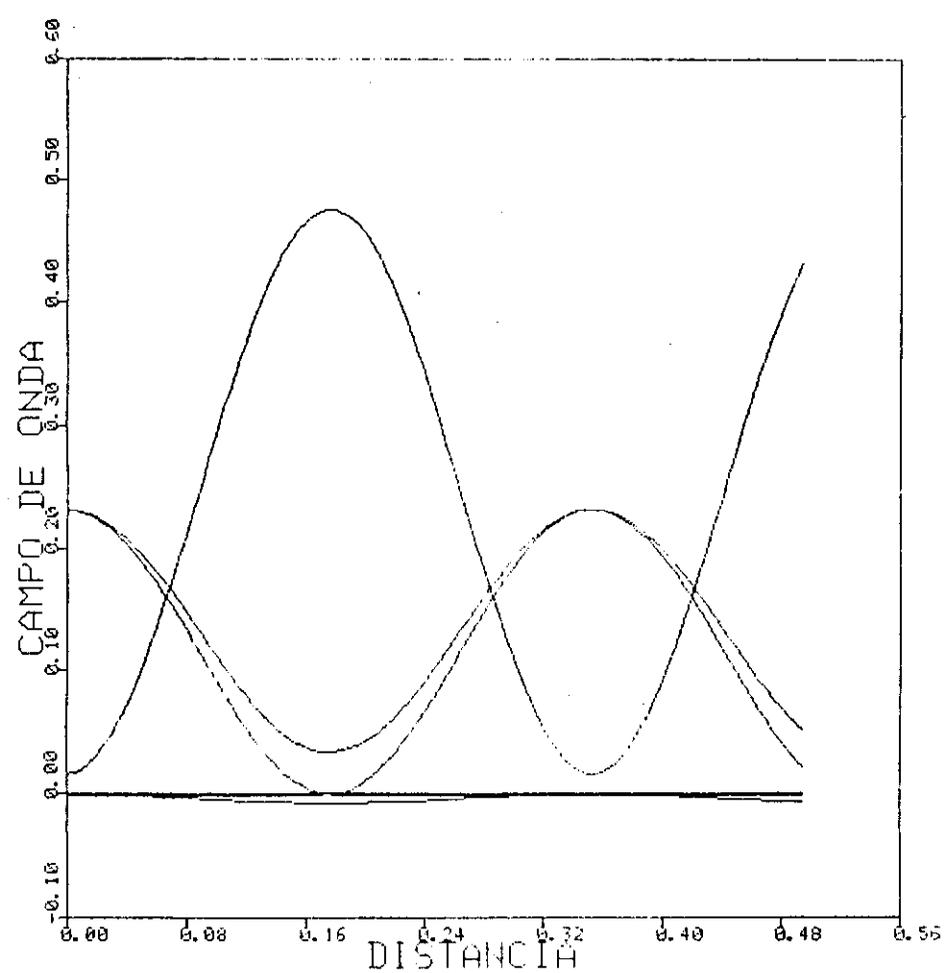


Figura 5.14 Campo de onda para quatro feixes. Silício, (220) (400) ( $2\bar{2}0$ ),  $\text{MoK}\alpha_1$

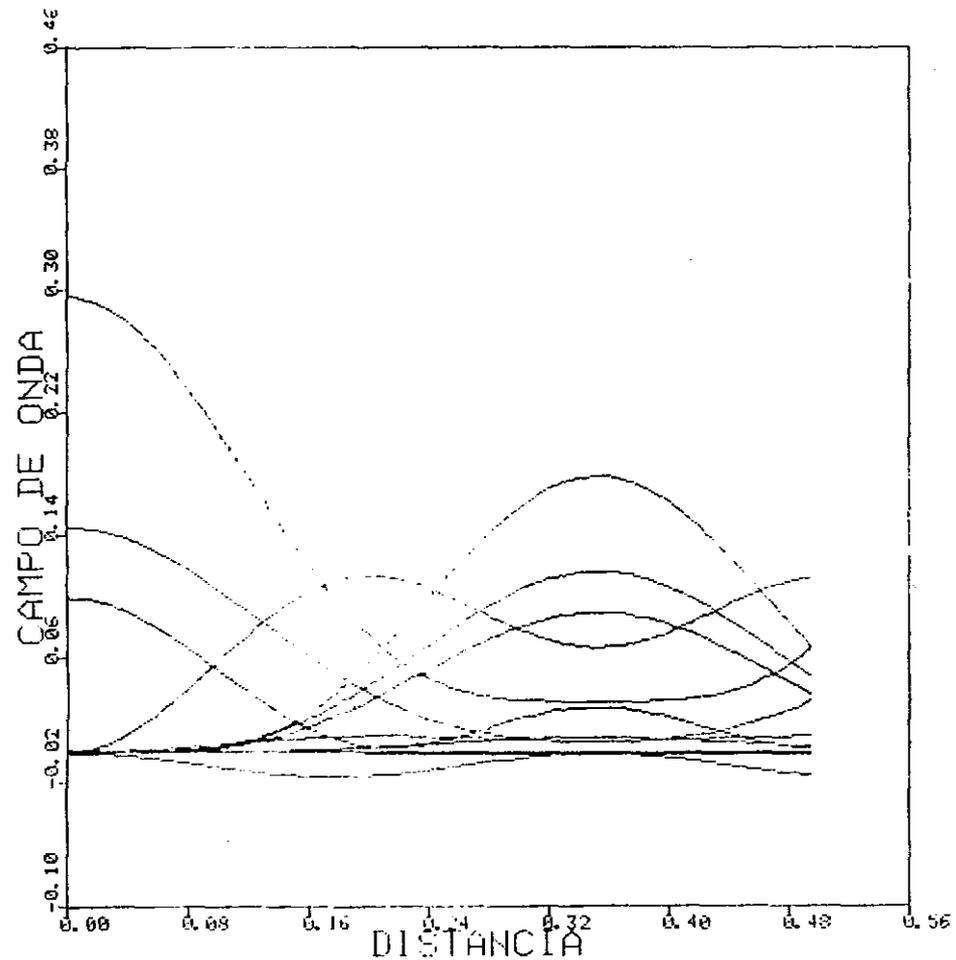


Figura 5.15 Campo de onda para seis feixes. Germânio,  $(2\bar{2}0)$   $(2\bar{4}2)$   $(0\bar{4}4)$   $(\bar{2}\bar{2}4)$   $(\bar{2}02)$

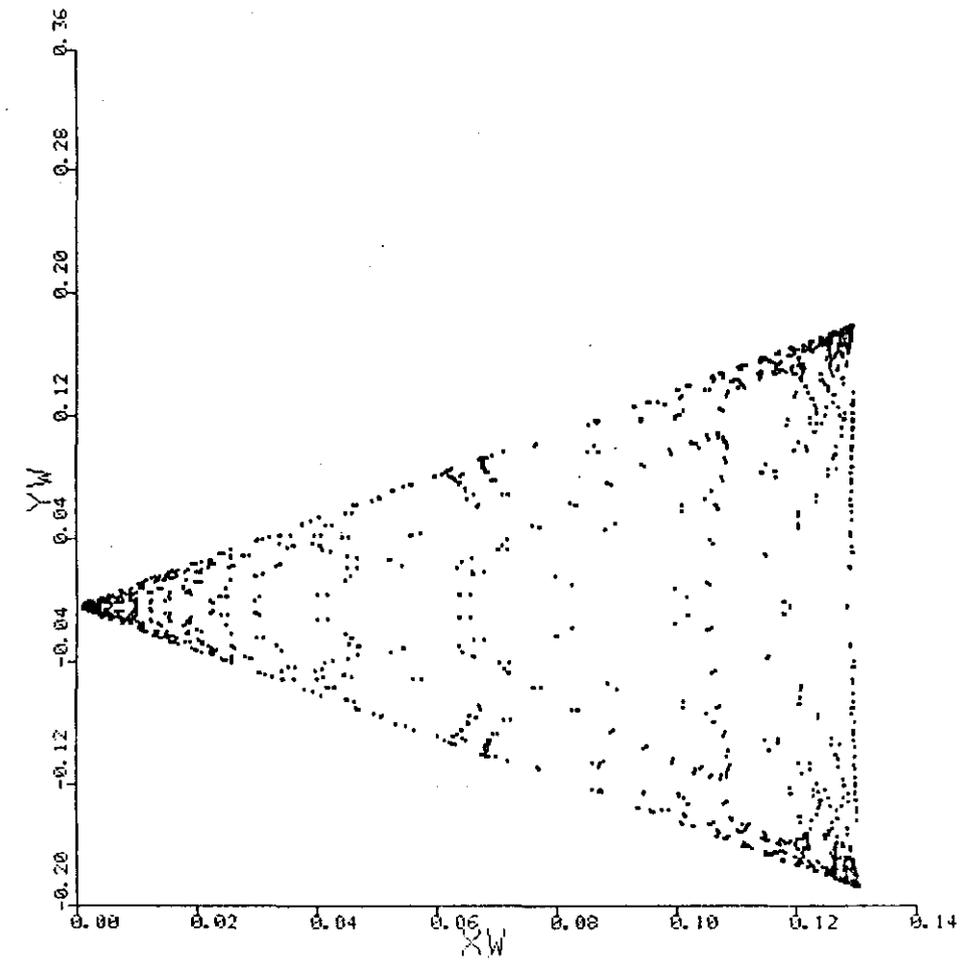
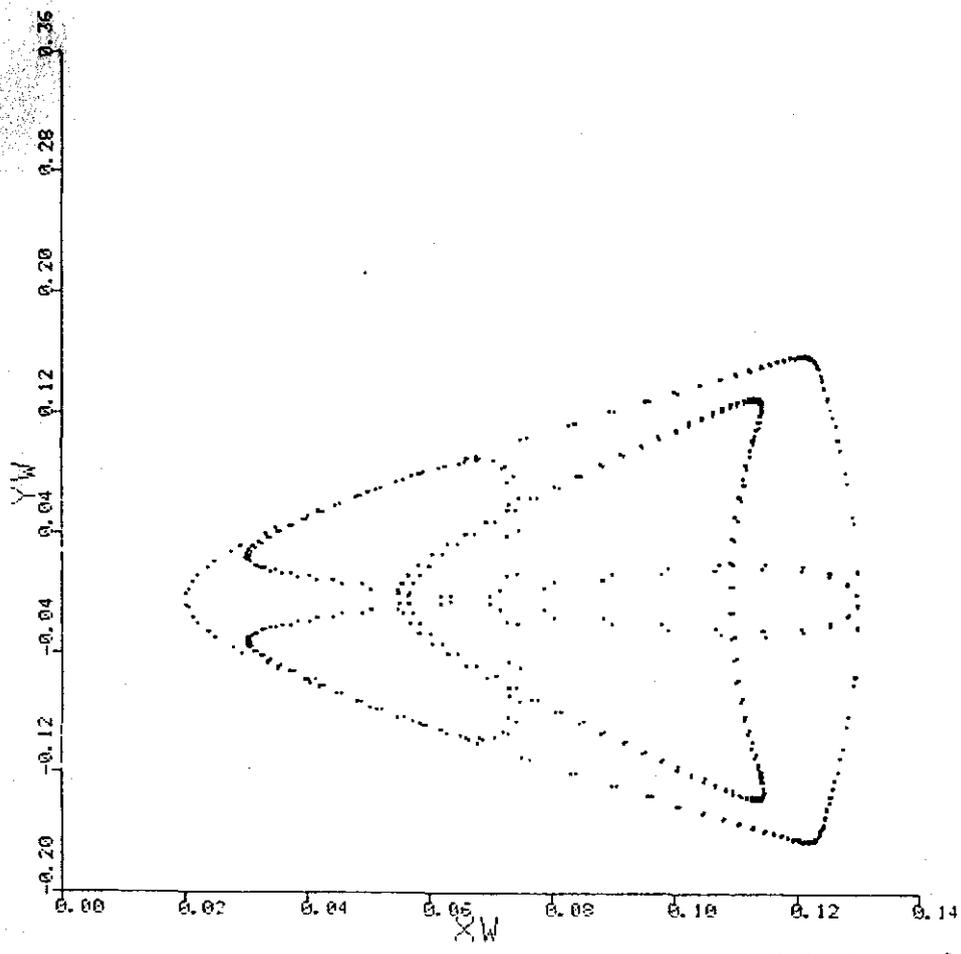


Figura 5.16 Caminho do feixe na superfície de saída, para uma divergência de 2" de arco. Silício, (111) ( $\bar{1}\bar{1}1$ ),  $\text{MoK}\alpha_1$

Figura 5.17 Projeção do "leque de Borrmann" para três feixes, na superfície de saída. Silício, (111) ( $\bar{1}\bar{1}1$ ),  $\text{MoK}\alpha_1$

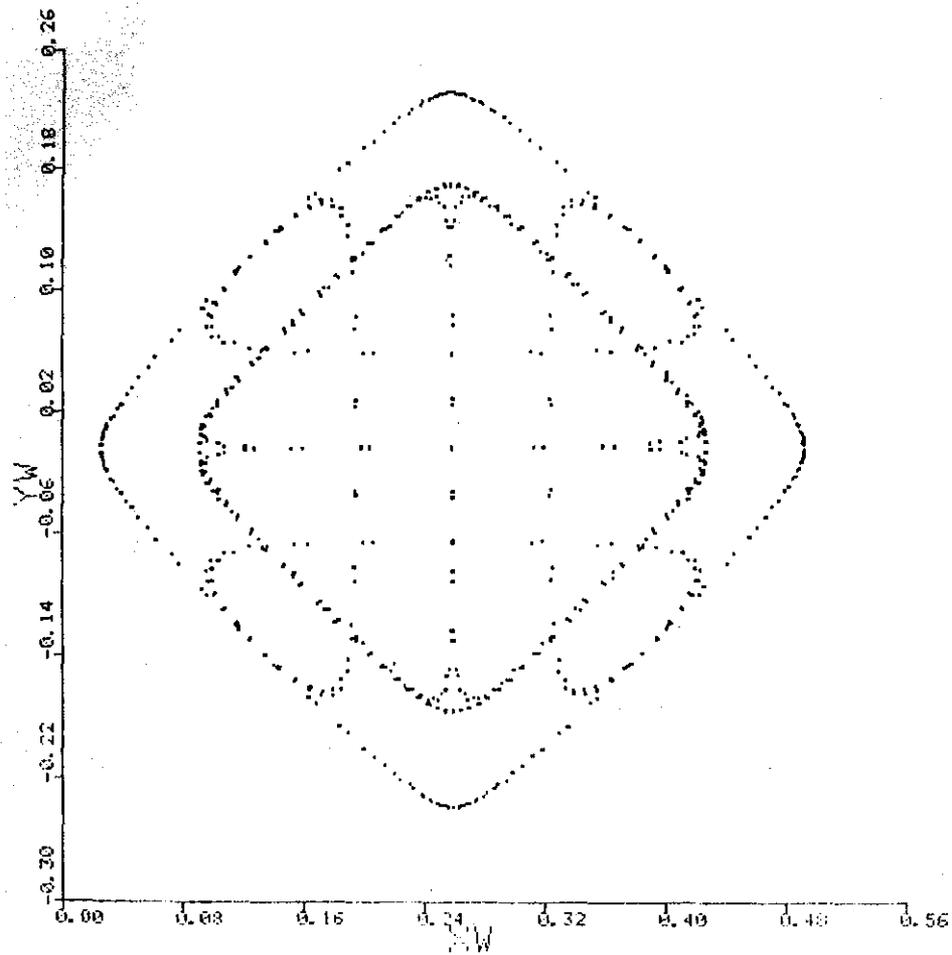


Figura 5.18 Caminho do feixe na superfície de saída para uma divergência de  $2''$  de arco. Silício,  $(220)$   $(400)$   $(2\bar{2}0)$ ,  $\text{MoK}\alpha_1$

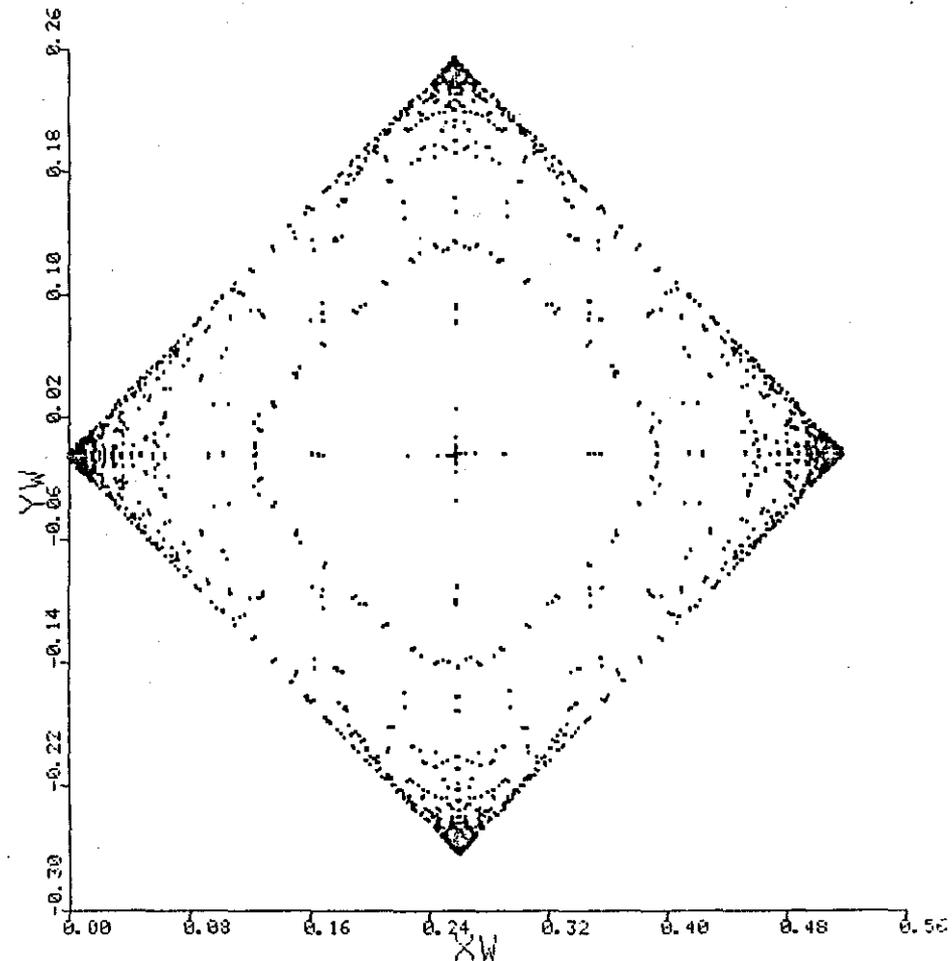


Figura 5.19 Projeção do "leque de Borrmann" para quatro feixes, na superfície de saída. Silício,  $(220)$   $(400)$   $(2\bar{2}0)$

também a visualização do contorno da imagem do que seria o leque de Borrmann para mais de dois feixes. Até o presente, no entanto, não é mencionado na literatura.

Também pode-se observar que o efeito de borda quente a apresentado para o caso de dois feixes (17), deve ser esperado para o caso de N-feixes, nas condições limitadas por este estudo, ou se ja, no caso em que os vetores recíprocos são coplanares.

## 5.2 Resultados Experimentais

### 5.2a Transmissão Borrmann de seis fei xes em amostra muito espessa

As fotos 5.1 e 5.2, dos feixes difratados simultaneamente, cuja montagem experimental está na figura 3.7, são a imagem do feixe direto e transmitido, para uma divergência do feixe incidente aproximadamente igual a  $5^{\circ}$ .

As linhas presentes nessas fotos são pequenos segmentos das linhas de pseudo Kossel, aparecendo bastante ampliadas, devido à grande distância existente entre a amostra e o filme (figura 3.7). As linhas correspondentes às reflexões da família  $\{220\}$  são as mais claras, seguidas das linhas  $\{224\}$ , na foto 5.1, bem mais tênues, e cruzam o ponto exato por fora das linhas  $\{220\}$ . A reflexão  $(4\bar{4}0)$  não aparece na foto, devido a sua baixa intensidade para amostras com  $\mu t$  superior a 10 (vide tabela 4.1).

Todas as reflexões surgem aos pares devido a presença do duplete  $\text{CuK}\alpha_1$  e  $\text{CuK}\alpha_2$ .

A região, correspondente ao ponto exato de seis feixes,

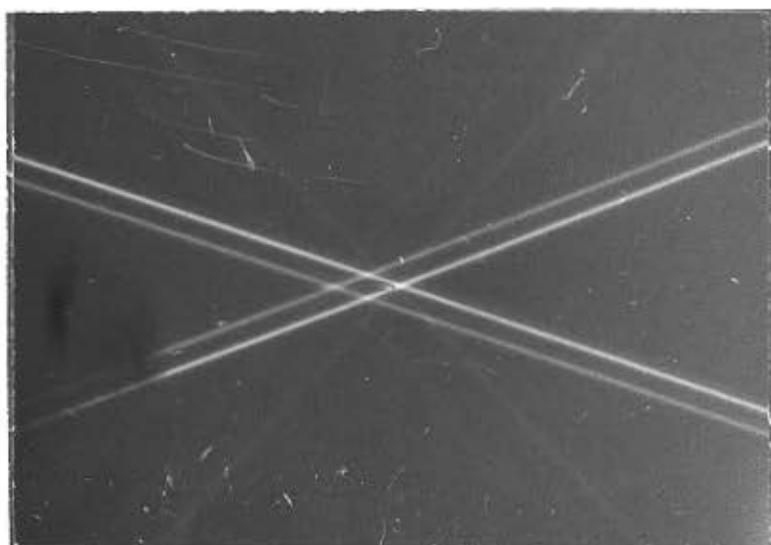
$(0\bar{4}4)$  $\{242\}$ }  $\{220\}$ 

Foto 5.1 Imagem do feixe direto transmitido. Germânio  $(000)$   $(2\bar{2}0)$   $(2\bar{4}2)$   $(0\bar{4}4)$   $(\bar{2}\bar{2}4)$   $(20\bar{2})$ ,  $\text{CuK}\alpha$ , 40kV e 0,4mA. Distância amostra filme 80cm. Espessura 300 $\mu\text{m}$  ( $\mu\text{t} = 10$ )  
Tempo de exposição 20 minutos

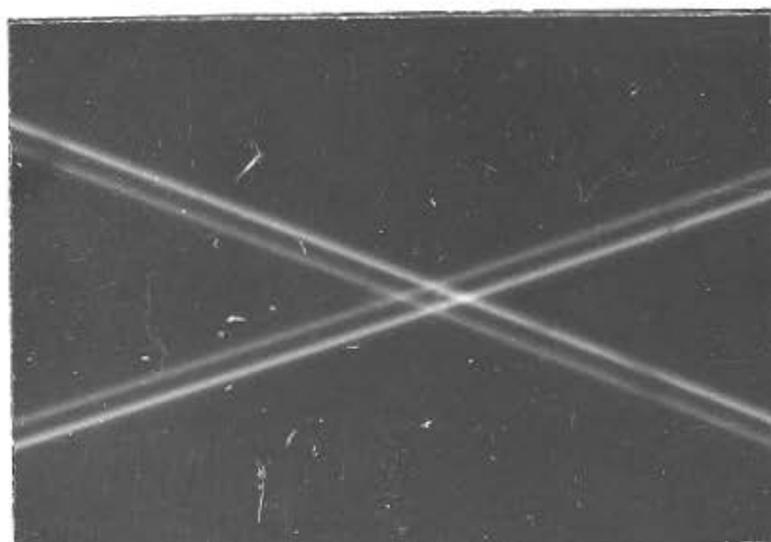
}  $\{220\}$ 

Foto 5.2 Imagem do feixe direto transmitido. Germânio  $(000)$   $(2\bar{2}0)$   $(2\bar{4}2)$   $(0\bar{4}4)$   $(\bar{2}\bar{2}4)$   $(20\bar{2})$ ,  $\text{CuK}\alpha$ , 40kV e 0,4mA. Distância amostra filme 80cm. Espessura 885  $\mu\text{m}$  ( $\mu\text{t} = 27$ )  
Tempo de exposição 3 horas

próxima ao cruzamento, é a mais clara da foto, e apresenta intensidade marcadamente superior a qualquer região de difração por dois feixes (linhas). Ela apresenta uma estrutura complexa observada na foto 5.2, onde a informação está diluída pela produção e resolução da emulsão fotográfica. Umeno (65), observou a presença dessas "anomalias" na região.

Experiências com  $\mu$ t próximo a 100, não verificaram a persistência da intensidade transmitida próxima ao ponto exato de seis feixes para essa espessura, contrariamente ao esperado a partir dos resultados numéricos dos coeficientes de absorção.

#### 5.2b Transmissão Borrmann de 4 feixes

As fotos 5.3 e 5.4 foram obtidas para a amostra de sílice descrita no ítem 3.2 do capítulo 3, e a montagem experimental da figura 3.2. A imagem à esquerda, presente nessa foto, corresponde ao feixe direto (000), obturado pela fenda F3, indicada na figura 3.2. Os retângulos, que aparecem acima e abaixo da região central da foto, são as imagens das reflexões {220}, e a duplicação da imagem corresponde a presença das linhas  $MoK\alpha_1$  e  $MoK\alpha_2$ .

As imagens, situadas no extremo direito das fotos 5.3 e 5.4, são as da reflexão (400), e suas formas evidenciam a presença do gradiente de espessura na direção vertical (010). As estrias horizontais, no feixe direto (000) e no feixe refletido (400), são produzidas pelo batimento pendellosung. Este batimento faz com que a região localizada na imagem do feixe direto (000), fora do ponto exato de quatro feixes, apresente um contraste a complementar a imagem do feixe transmitido refletido (400).

A imagem do feixe direto transmitido, obturado por F3,

(000)

(220)

(400)

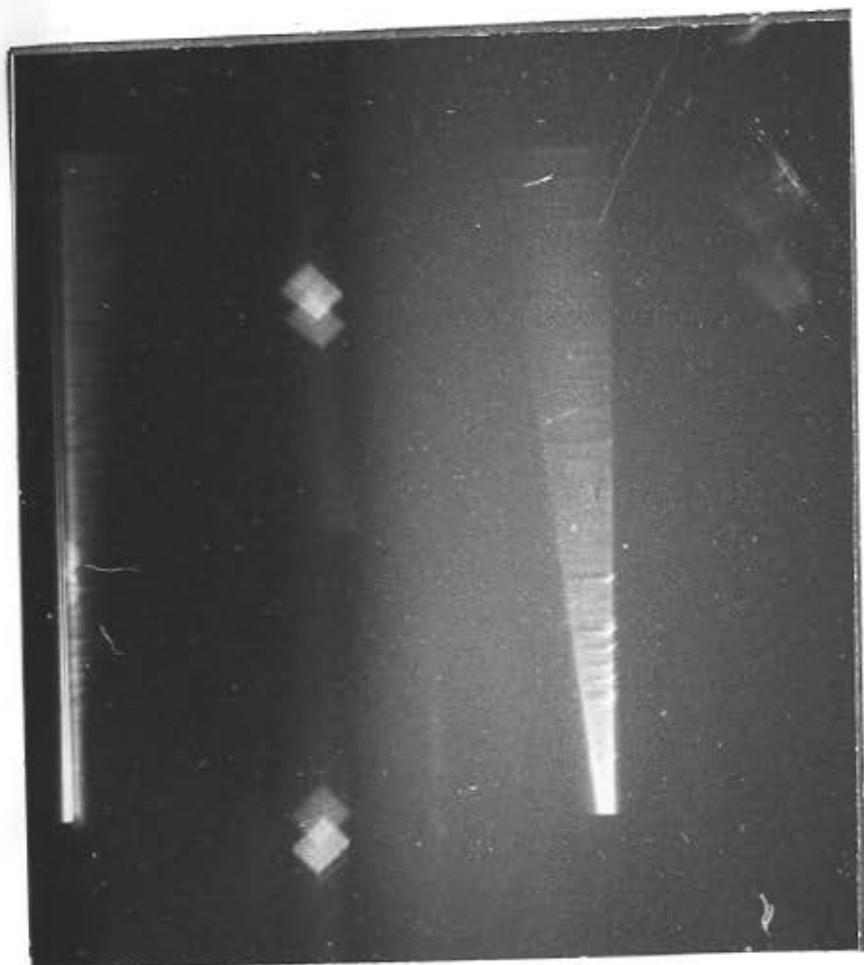


Foto 5.3 Secção topográfica. Silício (000) (220) (400) (220), MoK $\alpha$ , 40kV e 0,4mA, tempo de exposição 5 horas, distância amostra filme 13mm, F2 = 100 $\mu$ m.

(000)

(220)

(400)



Foto 5.4 Secção topográfica. Silício, (000) (220) (400) (220), MoK $\alpha$ , 40kV e 0,4mA, tempo de exposição 6 horas, distância amostra filme 13mm, F2 = 100 $\mu$ m.

(000)

(220)



(000)

(220)



Foto 5.5 Secção topográfica. Silício, (000) (220) (400) ( $2\bar{2}0$ ), MoK $\alpha$ , 40kV e 0,4mA, tempo de exposição 3 horas, distância amostra filme 13mm, F2 = 100 $\mu$ m

Foto 5.6 Secção topográfica. Silício (000) ( $2\bar{2}0$ ) ( $2\bar{4}2$ ) ( $0\bar{4}4$ ) ( $\bar{2}\bar{2}4$ ) ( $20\bar{2}$ ), MoK $\alpha$ , 40kV e 0,4mA, tempo de exposição 4 horas, F2 = 100 $\mu$ m, distância amostra filme 13mm.

apresenta a região onde ocorre a transmissão anômala de quatro feixes, para as radiações  $\text{MoK}\alpha_1$  e  $\text{MoK}\alpha_2$ .

O formato alongado na direção vertical das imagens das reflexões (000) e (400), se deve a seção transversal retangular (300  $\mu\text{m}$  x 4mm) do feixe incidente na amostra.

O atendimento da condição de espessura média foi conseguido para o Si e radiação de  $\text{MoK}\alpha$ . Toda a informação do espalhamento está contida dentro do polígono que os feixes desenham na superfície de saída da amostra e nas proximidades do ponto Borrmann exato. A sua observação está condicionada necessariamente ao tamanho que esta figura tem na superfície de saída do cristal amostra. Para viabilizar a observação, torna-se necessário trabalhar com imagens de diâmetro da ordem de, pelo menos, alguns milímetros.

A sequência de fotos 5.3, 5.4 e 5.5 foi obtida para um aumento gradual de espessura, conseguido simplesmente pela modificação da posição de um dos arcos da cabeça goniométrica. Isto permite transladar o ponto de Borrmann exato na direção vertical, paralela ao gradiente de espessura.

O aumento de espessura tem como efeito a alteração drástica do contorno da imagem, proveniente da região próxima ao ponto de Borrmann exato. Este efeito é visível e determina a degradação da forma existente nas imagens das reflexões (220), para a sequência de fotos 5.3 a 5.5. O perfil, calculado para dois feixes, figuras 5.8 e 5.9, sugere a explicação para o mecanismo dessa mudança de forma, que se transforma de quase um quadrado (foto 5.3) para uma linha (foto 5.5).

A foto 5.6 foi obtida para uma pastilha de silício com espessura aproximada de 3mm, cujo plano tem direção (111). Essa imagem foi obtida para o caso da reflexão simultânea de seis feixes (000) ( $2\bar{2}0$ ) ( $2\bar{4}2$ ) ( $0\bar{4}4$ ) ( $\bar{2}\bar{2}4$ ) ( $\bar{2}0\bar{2}$ ), onde a disposição dos pontos recíprocos está apresentada na figura 3.6.

Este resultado, embora de caráter preliminar, indica que esta experiência pode ser realizada para os casos de N-feixes apresentados neste trabalho.

As manchas, à esquerda da foto 5.6, correspondem à reflexão (000), e as que aparecem, acima e abaixo, na região à direita dessa foto, correspondem às reflexões {220}. As demais não aparecem na foto, devido a sua baixa intensidade e ao pouco tempo de exposição (Tabela 4.1).

### 5.3 Efeito de Convergência e Divergência dos Raios-x

As figuras, 5.20a e 5.20b, apresentam o esquema de duas amostras monocristalinas de Silício, com superfície de entrada composta por dois planos que formam um ângulo entre si, cujas direções cristalográficas estão nelas indicadas.

Em cada uma destas figuras, um feixe de raios-x, gerado em F e divergente, incide sobre o vértice da amostra, e é composto de duas regiões a e b. A face indicada com B apresenta-se inclinada para a esquerda.

As partes a e b do feixe, separadas pelo raio que atinge o vértice e forma o ângulo de Bragg exato ( $\theta_B$ ) com o plano cristalográfico, correspondem às regiões do feixe onde os ângulos são, respectivamente, maiores ou menores que  $\theta_B$ . Estas regiões a e b fazem parte da mesma frente de onda que, ao atingir as superfícies A e B, se divide em duas partes distintas.

No espaço recíproco o espalhamento para os casos citados está apresentado na figura 5.21, que é o diagrama da configuração da superfície de dispersão para o caso Laue de dois feixes on

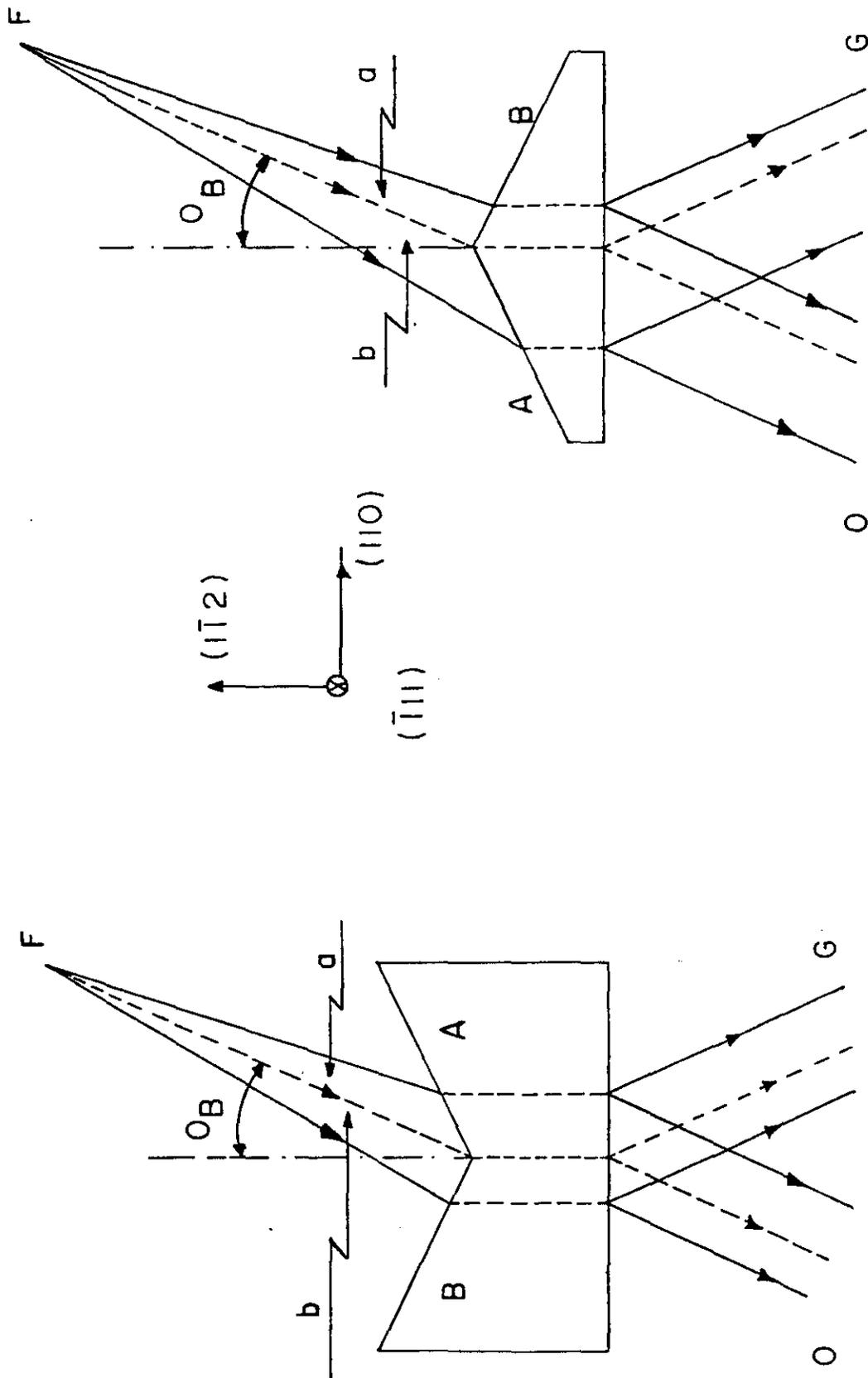


Figura 5.20a Superfície em V

Figura 5.20b Superfície em A

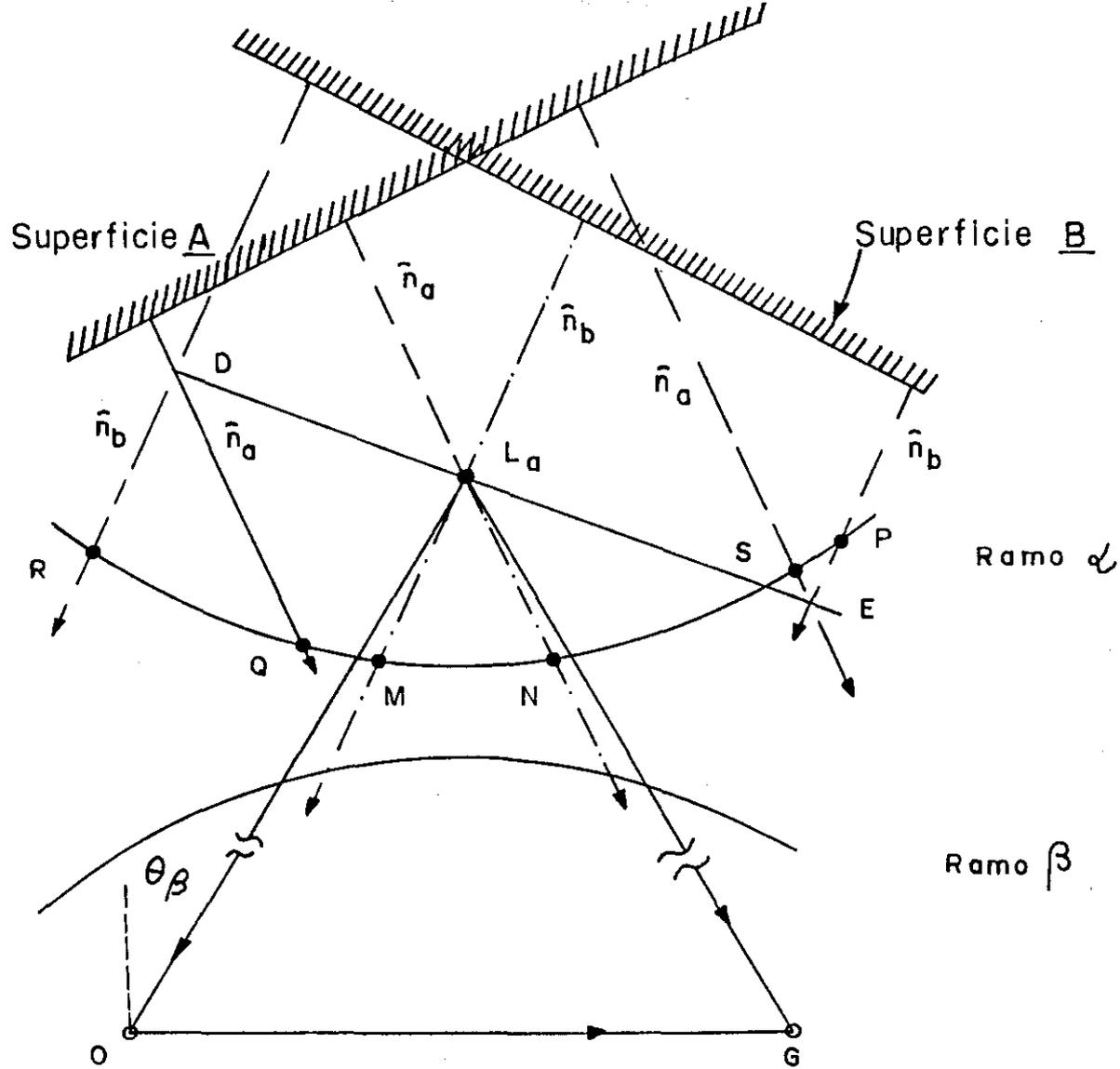


Figura 5.21 Esquema da superfície de dispersão para dois feixes

de, para simplificar, mostra-se apenas as grandezas de interesse.

Para o caso da superfície V, temos que a frente de on da DE fica dividida por esta superfície em duas partes ELa e LaD, correspondentes a superfície B e A, respectivamente.

A superfície B excita o ramo  $\alpha$  a partir de M para P e a superfície A excita  $\alpha$  de N para Q, dando origem a região du plamente excitada entre M e N. Este fato implica, em primeiro lu- gar, que a frente de onda é dividida, e depois, ocorre a excitação do cristal. Isso permite a concentração do feixe na região mais ativa da superfície de dispersão. Outra possibilidade é a produção da interação entre os feixes a e b.

Para a superfície em  $\Lambda$  a frente de onda fica também di vidida em ELa e LaD mas, nesse caso, estes segmentos correspondem as superfícies A e B, respectivamente.

A superfície A excita o ramo  $\alpha$  de N para S, e a super- fície B excita  $\alpha$  de M para R deixando a região mais ativa da su- perfície de dispersão, neste caso, sem ser excitada, ou seja, o feixe de raios-x fica limitado para fora da região central do ramo  $\alpha$ .

A superfície em V concentra o feixe incidente, e a su- perfície em  $\Lambda$  dispersa-o, o que corresponde ao efeito óptico de convergência e divergência, respectivamente.

A analogia com o modelo óptico é quase que estrita, vis to que o índice de refração para os raios-x, no meio cristalino, é menor que 1, e as superfícies, neste caso, deveriam possuir uma concavidade oposta as correspondentes no caso da luz visível.

#### 5.4 Interferometria por Divisão da Frente de Onda

Como foi observado no ítem anterior, para a superfície em Y deve existir interação entre as regiões a e b no interior da amostra.

Já que a frente de onda é primeiramente dividida, e depois ocorre a excitação, a modificação do caminho óptico dos raios, compreendidos nas regiões a ou b do feixe incidente, faz com que os feixes O e G, que são uma superposição dos campos provenientes dessas duas regiões, apresentem o aspecto característico de um padrão de interferência.

Os resultados para esta experiência estão apresentados na foto 5.7 e figura 5.22.



Foto 5.7 Imagem da reflexão  $(2\bar{2}0)$ . Interferômetro em  $\underline{V}$ , Silício, Radiação de Síncrotron  $\underline{cu}$  nha de lucite com  $2^\circ$ .

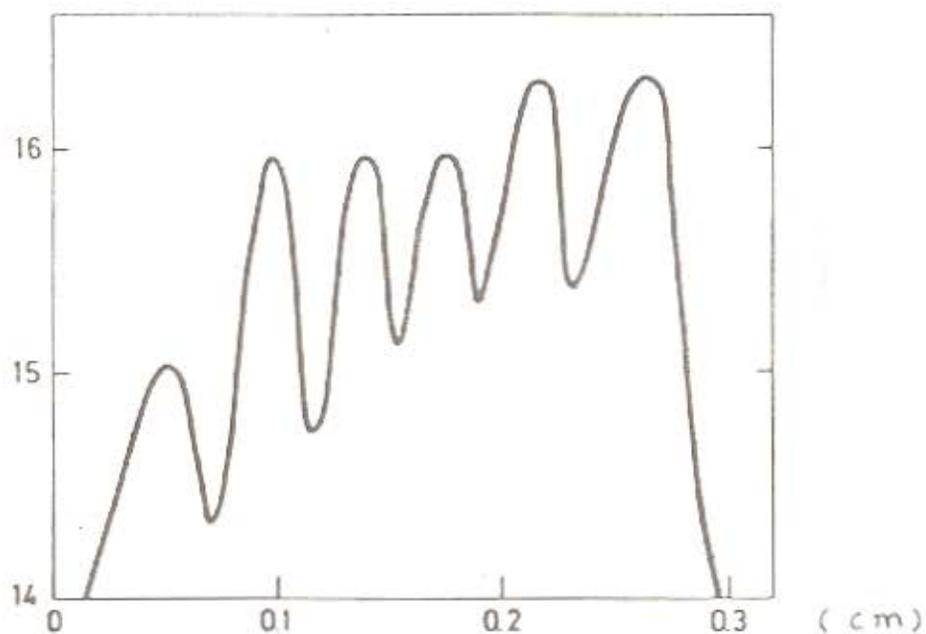


Figura 5.22 Traçado densitométrico ao longo da direção vertical da foto 5.1

Tabela 5.1      Coeficientes de Absorção

Radiação	Amostra	Índices de Miller	número de feixes	$\mu_{\text{máx}}(\text{cm}^{-1})$	$\mu_{\text{min}}(\text{cm}^{-1})$	$\mu_0(\text{cm}^{-1})$
MoK $\alpha_1$	Si	(2 $\bar{2}$ 0)	2	30.04	0.482	15.00
MoK $\alpha_1$	Si	(111) ( $\bar{1}\bar{1}$ 1)	3	39.39	0.458	15.00
MoK $\alpha_1$	Si	(2 $\bar{2}$ 0) (400) (220)	4	58.26	0.033	15.00
CuK $\alpha_1$	Ge	(2 $\bar{2}$ 0) (2 $\bar{4}$ 2) (0 $\bar{4}$ 4) ( $\bar{2}\bar{2}$ 4) ( $\bar{2}$ 02)	6	2160.	0.038	352.1

## CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES

### 6.1 Caso de Dois Feixes

Embora o estudo da transmissão Borrmann para dois feixes, como mencionado anteriormente, não seja inédito, ele é importante, pois funciona como um guia na realização dos cálculos.

Adotou-se como princípio, na implementação dos cálculos para N-feixes, que os resultados para dois feixes deveriam funcionar por uma simples redução dos parâmetros do espalhamento. Este procedimento, embora pareça óbvio, permitiu resolver equívocos fundamentais existentes na literatura, especialmente no referente ao conceito de intensidade resultante.

Para citar um exemplo, refiro-me à definição de intensidade contida na publicação de Post e outros (57), de 1977 (equação 13 - página 92). Nessa concepção, para intensidade, faz-se a soma sobre todos os modos de propagação, sem levar em conta a sua direção de propagação específica.

Como esta direção é perpendicular à superfície de dispersão (32), para qualquer ponto de enlace, a simples inspeção da figura 5.1, por exemplo, permite verificar que, para um feixe com cerca de 2" de arco de divergência, o fluxo de energia pode diferir em orientação em até 8°. Então, efetuar a soma sobre todos os modos de propagação, para um dado ponto de entrada  $A(x,y,z)$  (equações 2.36 a 2.38), significa, muitas vezes, compor intensidades que partem da superfície de saída em pontos diametralmente opostos, figura A.1.

Outro problema com a definição de intensidade é atribuir o valor resultante como dado apenas pelo módulo do deslocamento elétrico ao quadrado. Isto, seria apenas correto para uma

função de distribuição uniforme do feixe, na superfície de saída. Mas, como pode ser observado na figura 5.7, isto não ocorre nem mesmo para o caso de dois feixes.

O cálculo para dois feixes permite também a obtenção do perfil de intensidade para amostras com gradiente de espessura no plano de incidência.

## 6.2 Transmissão Borrmann de N-feixes em amostras com espessura média

Apesar dos resultados experimentais e teóricos, apresentados na literatura, terem evoluído na explicação da questão central do efeito Borrmann, que é sem dúvida a existência da transmissão anômala dos raios-x, a insistência na observação e o tratamento do problema exclusivamente para amostras espessas, poderão dificultar o caminho para o seu entendimento.

O tratamento teórico do problema de N-feixes transmitidos simultaneamente, restrito quase que exclusivamente ao ponto exato de N-feixes, fez com que as experiências fossem encaradas por este mesmo prisma. Acredito ser este o motivo pelo qual, até o presente, não se encontra na literatura o estudo para amostras com espessuras inferiores a  $\mu t = 10$ .

O resultado apresentado na foto 5.3, indica que experiências com  $\mu t < 10$  podem ampliar de maneira considerável o campo de observação do fenômeno já que, em princípio, não existe, na prática, nenhum fator que limite o campo de observação.

Conseguir a informação do espalhamento, que está

completamente contida dentro do que seria o "leque de Borrmann" para N-feixes, figuras 5.17 e 5.19, é o desejável.

Os resultados apresentados nestas figuras indicam que mesmo o estudo teórico do problema pode ser desenvolvido para amostras mais finas.

### 6.3 Interferometria por Divisão da Frente de Onda

A proposta de estudo das condições de contorno para a superfície de entrada, em amostras cortadas em forma de  $\underline{Y}$  e  $\underline{\Lambda}$  (foto 5.7), originou o novo interferômetro para os raios-x (53). Ele tem, como fator limitante para a sua utilização, a exigência de um feixe de raios-x com baixa divergência (alguns segundos de arco), e que banha uma área considerável da amostra. Estes dois requisitos, até o presente, só podem ser atendidos pelos geradores do tipo síncrotron. Por este motivo, os resultados obtidos no nosso laboratório não estão apresentados neste trabalho.

### 6.4 Sugestões para Futuros Trabalhos

- Estudar o caso de dois feixes para amostras com gradiente de espessura no plano de incidência.

- Ampliar o estudo experimental para amostras com espessura média para os casos de três e seis feixes.

- Cálculo da intensidade para o interferômetro em  $\underline{Y}$ .

- Estudo de uma forma de superfície que otimize a concentração (convergência) e dispersão (divergência), para o caso de dois feixes.

- Estudo sistemático do batimento "pendellosung" para mais de dois feixes (68).

- Cálculo da função densidade de raios para 3, 4 e 6 feixes, dentro da região do leque de Borrmann.

- Cálculo da potência interpolada dentro do leque de Borrmann para 3, 4 e 6 feixes.

- Cálculo da intensidade resultante dentro do leque de Borrmann para 3, 4 e 6 feixes

- Estudo dos efeitos de polarização na transmissão anômala para o caso de N-feixes.

- Efeito da superfície inclinada na difração múltipla de raios-x para o caso da reflexão (Bragg).

- Efeito da superfície inclinada na determinação da fase na difração dos raios-x.

APÊNDICE I - ÍNDICE DE REFRAÇÃO PARA OS RAIOS-X

O índice de refração (63,54) é dado por:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\mu \epsilon}{\mu_0 \epsilon_0}} \quad , \quad (\text{A.1})$$

onde:  $c$  = velocidade da luz no vácuo  
 $v$  = velocidade da luz no meio cristalino  
 $\mu$  = permeabilidade magnética  
 $\epsilon$  = permeabilidade elétrica

Como para os raios-x o meio cristalino é um dielétrico perfeito, podemos fazer:

Então:

$$n = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_0} \frac{\epsilon}{\epsilon_0}} = \sqrt{\chi} \quad , \quad (\text{A.2})$$

onde  $\chi$  é a constante dielétrica do meio cristalino.

A relação de dispersão, fica dada por:

$$k = nK \quad . \quad (\text{A.3})$$

As equações para o meio dielétrico são dadas por:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad , \quad (\text{A.4})$$

$$\vec{P} = \phi \vec{E} \quad (\text{A.5})$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{A.6})$$

onde:  $\phi$  é a susceptibilidade elétrica do meio,  
 $E$  o campo elétrico e  
 $P$  = polarização do meio

De (A.4) e (A.5), obtêm-se:

$$\vec{D} = (\epsilon_0 + \phi) \vec{E} \quad (A.7)$$

Substituindo este valor em (A.6) vem:

$$\chi = \frac{\phi}{\epsilon_0} + 1 \quad (A.8)$$

Para o cálculo da susceptibilidade, consideremos que o campo elétrico efetivo  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  atua sobre o elétron no meio cristalino, quando da passagem dos raios-x por este meio. Então a amplitude de oscilação  $\vec{x}(t)$  do elétron é dada por:

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \frac{\gamma}{m} \frac{d\vec{x}}{dt} + \frac{k}{m} \vec{x} = + \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (A.9)$$

A solução da equação (A.9) é da forma:

$$\vec{x}(t) = + \frac{G(\omega)}{\omega^2} \frac{e}{m} \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (A.10)$$

onde:

$$G(\omega) = \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (A.11)$$

O deslocamento do elétron, em relação a sua posição de equilíbrio causa a polarização do meio.

Então o vetor de polarização fica dado por:

$$\vec{P} = - \rho e \vec{x} \quad (A.12)$$

onde:  $\rho$  é a densidade eletrônica do meio.

Substituindo o valor da amplitude e comparando com a definição de  $\vec{P}$ , vem:

$$\phi = - \frac{\rho e^2}{m} \frac{G(\omega)}{\omega^2} \quad (A.13)$$

Considerando que todos os elétrons espalham os raios-x:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{e^2}{m \omega^2} \sum_{\mathbf{k}} \rho^{\mathbf{K}}(\vec{r}) G^{\mathbf{K}}(\omega) \quad . \quad (\text{A.14})$$

Mas a densidade eletrônica está relacionada com o fator de estrutura ( $F_H$ ) por:

$$\sum_{\mathbf{k}} G^{\mathbf{K}}(\omega) \rho^{\mathbf{K}}(\vec{r}) = \frac{1}{V_c} \sum_{\mathbf{H}} F_H \exp-j\vec{H} \cdot \vec{r} \quad , \quad (\text{A.15})$$

onde  $V_c$  = volume da cela elementar.

Substituindo este valor na equação anterior, a susceptibilidade elétrica fica dada por:

$$\phi(\vec{r}) = - \frac{e^2}{m \omega^2 V_c} \sum_{\mathbf{H}} F_H \exp-j\vec{H} \cdot \vec{r} \quad , \quad (\text{A.16})$$

e a constante dielétrica fica dada por:

$$\chi = 1 - \frac{e^2}{m \omega^2 V_c \epsilon_0} \sum_{\mathbf{H}} F_H \exp-j\vec{H} \cdot \vec{r} \quad , \quad (\text{A.17})$$

onde:  $r_e = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m c^2}$  é o raio clássico do elétron.

A constante dielétrica média do meio fica dada por:

$$\chi = 1 - \frac{\lambda^2 r_e}{\pi V_c} F_{000} \quad . \quad (\text{A.18})$$

O índice de refração médio no meio cristalino pode ser escrito na forma:

$$n = 1 - \delta \quad , \quad (\text{A.19})$$

e como  $\chi$  e  $n$  estão relacionados por (A.2), vem:

$$\chi \approx 1 - 2 \delta \quad . \quad (A.20)$$

Comparando (A.18) com (A.16), obtêm-se:

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_e}{2 \pi V_c} F_{000} \quad (A.21)$$

e

$$n = 1 - \frac{\lambda^2 r_e}{2 \pi V_c} F_{000} \quad (A.22)$$

O ângulo crítico para reflexão externa total  $\theta_c$  é obtido da lei de Snell, por:

$$\frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_r} = n \quad , \quad (A.23)$$

onde:  $\theta_i$  = ângulo de incidência medido em relação a superfície de separação do meio.

$\theta_r$  = ângulo de refração medido em relação a superfície de separação do meio.

O ângulo crítico é obtido para  $\theta_r = 0$ , donde vem:

$$\cos \theta_c = n \quad . \quad (A.24)$$

Como o índice de refração difere de 1 em  $10^{-5}$ , podemos

fazer:

$$\cos \theta_c \approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2} \quad . \quad (A.25)$$

Dessa equação, da equação (A.21) e (A.17), obtêm-se:

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (A.26)$$

APÊNDICE II - CÁLCULO DO CAMINHO DO FEIXE DE RAIOS-X  
DENTRO DO CRISTAL  $((\vec{r}_s - \vec{r}_e) \cdot \hat{n}_e)$

IIa - CASO DE DOIS FEIXES

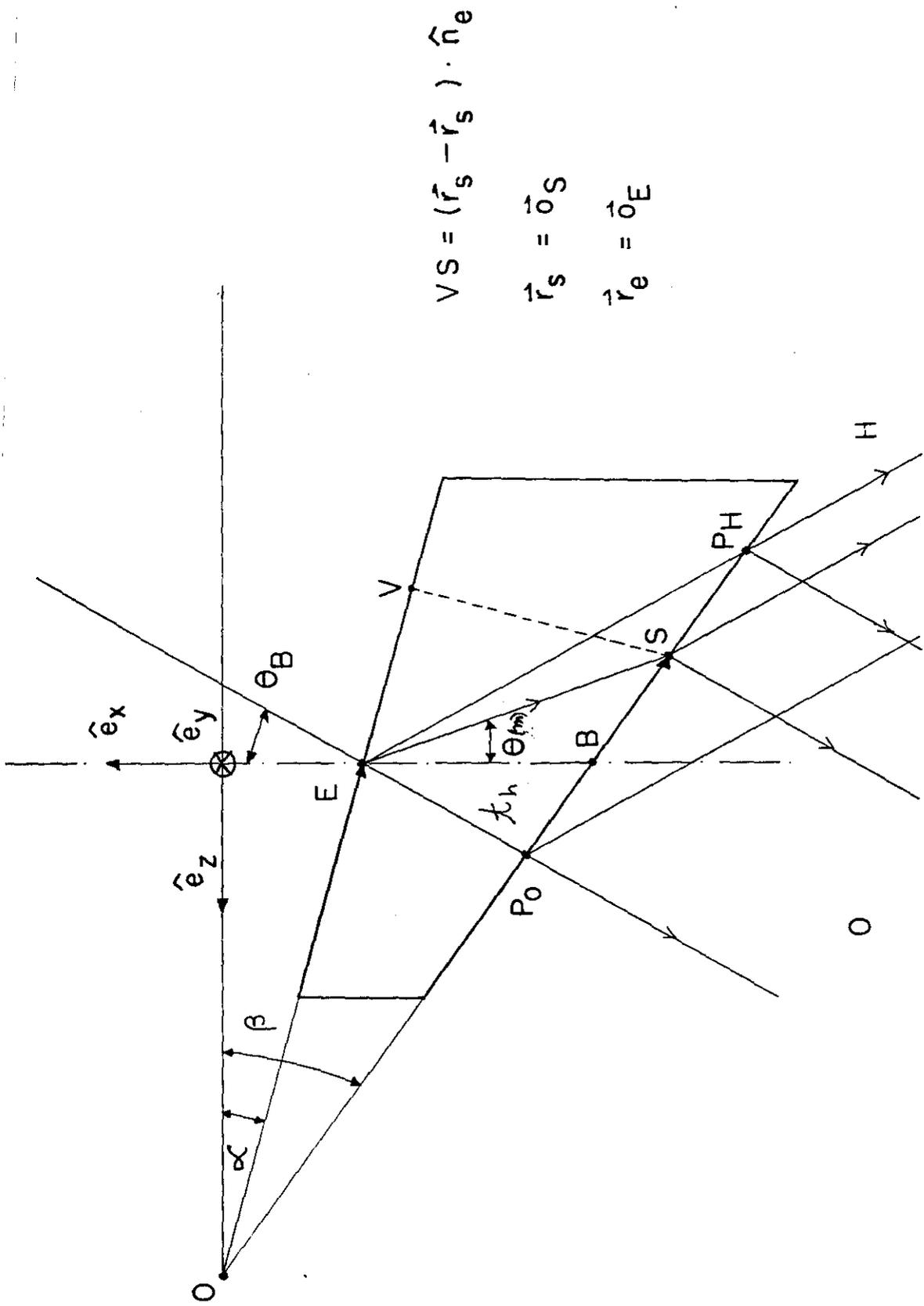
A figura A1 apresenta o esquema no espaço real do espalhamento de raios-x com dois feixes transmitidos por uma amostra com superfície de entrada cortada com uma inclinação  $\alpha$ , com relação à normal ao plano cristalográfico, e a superfície de saída formando um ângulo  $\beta$  com relação a referência anterior.

A orientação dos eixos coordenados, que foram utilizados no espaço recíproco, está indicada na figura A1, ou seja:  $(\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z)$ .

A origem do sistema de coordenadas no espaço real é escolhida no cruzamento das linhas contidas na superfície de entrada e saída respectivamente, e, no plano do corte da amostra, no plano de incidência.

Se sobre a amostra incide um feixe de raios-x no ponto  $E$ , com divergência suficiente para termos intensidade em todo o leque de Borrmann (triângulo  $EP_0P_H$ ), podemos encontrar a partir da figura A1, qual a relação que  $(\vec{r}_s - \vec{r}_e) \cdot \hat{n}_e$  tem com:

- $t_h$  = espessura da amostra (EB, na figura A1)
- $\theta(m)$  = ângulo que o vetor de Poynting forma com o plano cristalográfico para o modo de propagação  $m$
- $\alpha$  = ângulo que a superfície de entrada forma com a direção  $\hat{e}_z$ , que corresponde a uma rotação de em torno de  $\hat{e}_y$ , no sentido de  $\hat{e}_z$  para  $\hat{e}_x$



$$VS = (\vec{r}_s - \vec{r}_e) \cdot \hat{n}_e$$

$$\vec{r}_s = \vec{OS}$$

$$\vec{r}_e = \vec{OE}$$

Figura A1 Amostra com gradiente de espessura no plano de incidência

Do triângulo EBS, obtêm-se:

$$ES = EB \frac{\text{sen } \angle EBS}{\text{sen } \angle ESB} \quad , \quad (\text{A.27})$$

mas:

$$\angle EBS = \beta + \frac{\pi}{2} \quad , \quad (\text{A.28})$$

$$\angle ESB = \frac{\pi}{2} - (\beta + \theta(m)) \quad . \quad (\text{A.29})$$

Como:  $EB = t_h$ , substituindo estes valores em (A.1),

vem:

$$ES = \frac{t_h \cos \beta}{\cos (\beta + \theta(m))} \quad . \quad (\text{A.30})$$

Do triângulo SVE, obtêm-se:

$$VS = ES \text{ sen } \angle VES \quad , \quad (\text{A.31})$$

mas:

$$\angle VES = \frac{\pi}{2} - (\alpha + \theta(m)) \quad . \quad (\text{A.32})$$

Como:  $VS = (\vec{r}_s - \vec{r}_e) \cdot \vec{n}_e$ , substituindo (A.6) em (A.5),

vem:

$$(\vec{r}_s - \vec{r}_e) \cdot \vec{n}_e = t_h \cos \beta \frac{\cos (\alpha + \theta(m))}{\cos (\beta + \theta(m))} \quad . \quad (\text{A.33})$$

## I Ib - CASO DE N FEIXES

Na figura A2, desenhada no espaço real, um feixe de raios-x incide na superfície de entrada no ponto  $\underline{E}$ , definido pelo raio vetor  $\vec{r}_e$  (OE na figura A2). A amostra  $\bar{E}$  é cortada de modo que o raio incidente está contido no plano definido pelas duas normais à superfície da amostra, plano  $(\hat{e}_z, \hat{e}_x)$ .

O feixe transmitido atravessa o cristal e emerge na superfície de saída no ponto indicado por  $P_0$ . O triângulo  $P_0 P_H P_Q$ , no plano da superfície de saída, corresponde à região de onde devem emergir os feixes que são transmitidos pela amostra.

O segmento EB na direção  $\hat{e}_x$ , corresponde ao percurso no cristal do fluxo de energia quando  $\mu t \approx 10$  (ponto Borrmann exato). Cada ponto  $\underline{S}$ , dentro do triângulo  $P_0 P_H P_Q$ , dá origem a três fluxos de energia que têm direção de propagação segundo as direções  $\vec{E}P_0$ ,  $\vec{E}P_H$  e  $\vec{E}P_Q$ .

O ponto  $\underline{S}$ , da superfície de saída, escolhido de maneira arbitrária, corresponde ao ponto de saída do fluxo de energia que percorreu o caminho ES dentro da amostra.

Então:

$$\vec{r}_s - \vec{r}_e = \vec{ES}$$

$\theta(m)$  = ângulo que o fluxo de energia forma com a direção -  $\hat{e}_x$ , para o modo de propagação  $\underline{m}$ .

$\phi(m)$  = ângulo que o fluxo de energia forma com a direção -  $\hat{e}_z$ , para o modo de propagação  $\underline{m}$ .

Da figura A2 obtêm-se:

$$(\vec{r}_s - \vec{r}_e) \cdot \hat{n}_e = E''S = S''' S' \cos \alpha, \quad (A.34)$$

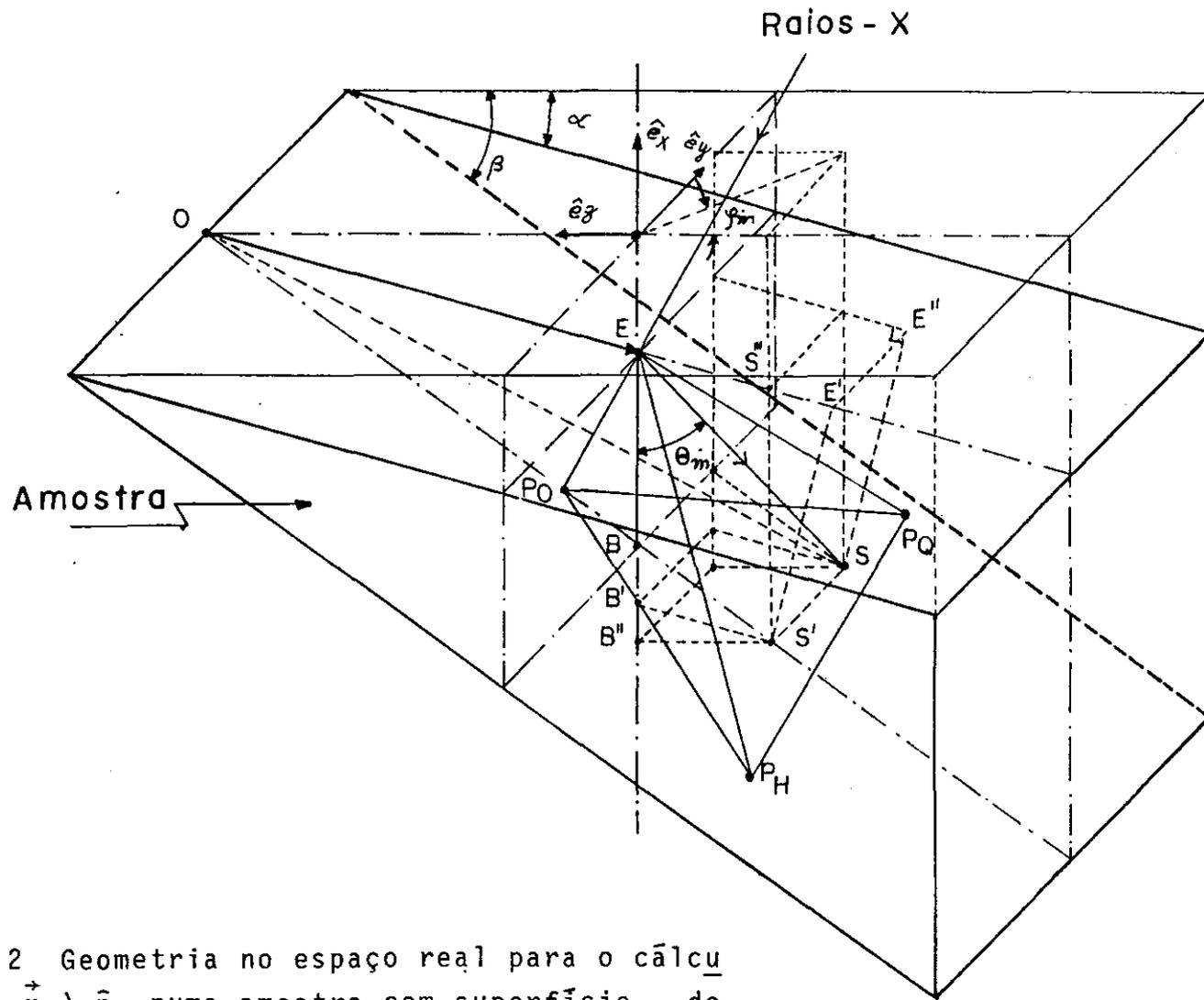


Figura A.2 Geometria no espaço real para o cálculo de  $(\vec{r}_e - \vec{r}_s) \cdot \hat{n}_e$  numa amostra com superfície de entrada e saída inclinadas.

$$S'' S' = EB + BB' \quad , \quad (A.35)$$

e

$$(\vec{r}_s - \vec{r}_e) \cdot \hat{n}_e = (t_h + BB') \cos \alpha \quad , \quad (A.36)$$

onde:

$$EB = t_h (\text{espessura da amostra}).$$

Do triângulo ESB obtêm-se:

$$BS = \frac{t_h \operatorname{sen} \theta (m)}{\operatorname{sen} \angle ESB} \quad , \quad (A.37)$$

$$\operatorname{sen} \angle ESB = \cos (\theta (m) + \angle BSB'') \quad , \quad (A.38)$$

e

$$BS = t_h \frac{\operatorname{sen} \theta (m)}{\cos (\theta (m) + \angle BSB'')} \quad , \quad (A.39)$$

mas:

$$BB' = BB'' - B'B'' \quad , \quad (A.40)$$

$$BB'' = B''S' \operatorname{tg} \beta = B''S \cos \phi (m) \operatorname{tg} \beta \quad , \quad (A.41)$$

$$B'B'' = B''S' \operatorname{tg} \alpha = B''S \cos \phi (m) \operatorname{tg} \alpha \quad , \quad (A.42)$$

$$BB' = B''S \cos \phi (m) (\operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha) \quad , \quad (A.43)$$

$$B''S = BS \cos \angle BSB'' \quad , \quad (A.44)$$

$$BB' = BS \cos \angle BSB'' (\operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha) \quad , \quad (A.45)$$

$$BB' = t_h \frac{\operatorname{sen} \theta (m) \operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha}{\cos (\theta (m) + \angle BSB'')} \cos \angle BSB'' \quad , \quad (A.46)$$

$$\operatorname{tg} \angle BSB'' = \frac{BB''}{B''S} \quad , \quad (A.47)$$

e

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{BB''}{B''S'} = \frac{BB''}{B''S \cos \phi (m)} \quad . \quad (\text{A.48})$$

Então:

$$\frac{BB''}{B''S} = \operatorname{tg} \alpha \quad BSB'' = \operatorname{tg} \beta \cos \phi (m) \quad . \quad (\text{A.49})$$

Substituindo-se este valor obtêm-se:

$$(\vec{r}_s - \vec{r}_e) \cdot \vec{n}_e = t_h \cos \alpha \left\{ 1 + \frac{\operatorname{tg} \theta (m) (\operatorname{tg} \beta - \operatorname{tg} \alpha)}{1 - \operatorname{tg} \theta (m) \operatorname{tg} \beta \cos \phi (m)} \right\} \quad . \quad (\text{A.50})$$

BIBLIOGRAFIA

1. Laue, M.von, Fredrich, W. e Knipping, P. (1913) Ann. Physik 41, 971
2. Ewald, P.P. (1912) Tese de Doutorado
3. Ewald, P.P. (1916) Ann. Phys. Lpz. 49, 1 e 117
4. Ewald, P.P. (1917) Ann. Phys. Lpz. 54, 519
5. Bethe, H.A. (1928) Ann. Phys. Spz. 87, 55
6. Laue, M.von (1931) Ergen. Exakt. Naturw. 10, 133
7. Zachariasen, W.A. (1945) "Theory of X-ray Diffraction by Crystals". (N.Y. - Wiley)
8. Borrmann, G. (1941) Phys. Zeit. 42, 157
9. Laue, M.von (1949) Acta Cryst. 2, 106
10. Darwin, C.G. (1914) Phil. Mag. 27, 315 e 675
11. Kato, N. e Lang, A.R. (1959) Acta Cryst. 12, 787
12. Kato, N. (1960) Z. Naturforsch. 15a, 369
13. Schwarz, G. e Rogosa, G.L. (1954) Phys. Rev. 95, 953
14. Kikuta, S. e Kohra, K. (1968) J. Phys. Soc. Jap. 25, 924
15. Batterman, B.W. e Cole, H. (1964) Rev. Mod. Phys. 30, 681
16. Authier, A. (1960) Cont. Rend. Acad. Sci. Paris 251, 2003 e 2502
17. Kato, N. (1960) Acta Cryst. 13, 349

18. Borrmann, G. e Hartwig, W. (1965) Z. Krist. 121, 26
19. Saccocio, E.J. e Zajac, A. (1965) Acta Cryst. 18, 478
20. Hildebrandt, G. (1967) Phys. Stat. Sol. 24, 245
21. Joko, T. e Fukuhara, A. (1967) J. Phys. Soc. Japan 22, 597
22. Ewald, P.P. e Heno, Y. (1968) Acta Cryst. A24, 5 e 16
23. Penning, P. e Polder, D. (1968) Philips Rev. Rep. 23, 1
24. Penning, P. (1968) Philips Rev. Rep. 23, 12
25. Dalisa, A., Zajac, A. e Ng, C.H. (1968) Phys. Rev. 168, 859
26. Uebach, W. e Hildebrandt, G. (1969) Z. Krist. 129, 1
27. Balter, S., Feldman, R. e Post, B. (1971) Phys. Rev. Lett. 27, 307
28. Huang, T.C. e Post, B. (1973) Acta Cryst. A29, 35
29. Huang, T.C., Tillinger, M.H. e Post, B. (1973) Z. Naturforschung 28a, 600
30. Okkerse, B. (1960) Philips Rev. Rep. 17, 464
31. Ludewig, J. (1969) Acta Cryst. A25, 116
32. Kato, N. (1958) Acta Cryst. 11, 885
33. Lang, A.R. e Hart, M. (1961) Phys. Rev. Lett. 4, 120
34. Kambe, K. e Miyake, S. (1954) Acta Cryst. 7, 218, 220 e 777
35. Colella, R. (1974) Acta Cryst. A30, 413
36. Post, B. (1978) Phys. Rev. Lett. 39, 760
37. Chapman, L.D., Yoder, D.R. e Colella, R. (1981) Phys. Rev. Lett. 46, 1578

38. Chang, S.L. (1981) Phys. Rev. Lett. 48, 163
39. Han, F.S. e Chang. S.L. (1983) Acta Cryst. A39, 98
40. Moliēri, G. (1939) Ann. Phys. Lpz. 35, 272
41. Born, M. (1942) Proc. Roy. Soc. A180, 397
42. Oohtsuki, Y.H. (1964) J. Phys. Soc. Japan 19. 2285
43. Kuriyama, M. (1972) Acta Cryst. A28, 588
44. Taylor, A. (1949) J. Sci. Inst. 26, 225
45. Taylor, A. (1956) Rev. Sci. Inst. 27, 757
46. Hart, M. (1971) Rep. Prog. Phys. 34, 435
47. Born, M. e Wolf, E. (1959) "Principles of Optics" (London - Pergamon Press)
48. Bonse, U. e Hart, M. (1965) Appl. Phys. Lett. 6, 155
49. Bonse, U. (1965) Appl. Phys. Lett. 7, 99
50. Klein A.G., Kearney, P.D., Opat, G.I. e Cimmino, A. (1981) Phys. Rev. Lett. 46, 959
51. Kellström, G. (1932) Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups. 8, 5
52. Compton, A.H. e Allison, S.K. (1934) "X-Rays in theory and Experiment" (Princeton - van Norstrand)
53. Chang, S.L. e Campos, C. (1981) Appl. Phys. Lett. 40, 558
54. Azāroff, L.V., Kaplow, R., Kato, N., Weiss, R.J., Wilson, A. J.C. e Young, R.A. (1974) "X-Ray Diffraction" (N.Y. - Mc Graw Hill)
55. Pinsker, Z.G. (1978) "Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals" (Berlin - Springer Verlag)

56. Chang, S.L. (1975) "Multiple Bragg Laue Diffraction in Perfect Crystals" (Polyt. Inst. of Brook., N.Y. - Tese de Doutoramento)
57. Post, B., Chang, S.L. e Huang, T.C. (1977) Acta Cryst. A33, 90
58. Huang, T.C. (1972) "N Beam Borrmann Effect" (Polyt. Inst. of Brook., N.Y. - Tese de Doutoramento)
59. Kato, N. (1960) Acta Cryst. 13, 349
60. Campos, C., Cardoso, L.P. e Caticha Ellis, S. (1983) J. Appl. Cryst. 16, 360
61. Internal Tables for X-Ray Crystallography - Vol. II, Vol. III e Vol. IV
62. Martin, R.S., Petters, G. e Wilkinson, J.H. (1971) "Handbook for Auto Comp.", Vol. II - Linear Algebra, 339
63. Bevington, P.R. (1969) "Data Reduction and Error Analysis for Physical Sciences" (N.Y. - Mc Graw Hill)
64. James, R.W. (1967) "The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays" (N.Y. - Cornell University Press)
65. Umeno, M. (1976) Phys. Stat. Sol. 38, 701
66. Umeno, M. (1972) Phys. Stat. Sol. 11, 501
67. Afanas'ev, A.M. e Kohn, V.G. (1976) Acta Cryst. A33, 178
68. Høier, R. e Aanestad, A. (1981) Acta Cryst. A37, 787
69. Chang, S.L. (1982) Appl. Phys. Lett. 40, 793