

**Análise de alta precisão das variáveis cristalográficas de
um filme fino**

Sheila Maria Del Nery

Orientador: Prof. Stephenson Caticha Ellis

**Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb
Wataghin" da Universidade Estadual de Cam-
pinas, para a obtenção do Título de Mestre
em Ciências.**

Campinas - São Paulo - Julho de 1979.

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

Agradeço especialmente ao Prof. Stephenson Caticha Ellis, pela sugestão deste tema de pesquisa, pela orientação e cuidadosa revisão deste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço ao Dr. Shih Lin Chang e ao Dr. Gaston Eduardo Barberis pela valiosa colaboração nos cálculos de computação.

A Carlos Alberto Pelá pela preparação da amostra analisada.

Ao colega Cícero Campos pelo incentivo e pelas discussões durante este trabalho.

A todos os colegas do Grupo de Cristalografia, pelo apoio, e em particular a Lisandro Pavie Cardoso e Irineu Mazzaro, pelo espírito de colaboração e incentivo.

A José Alfredo Fraymann pela preparação das fotografias.

A todas as pessoas que de alguma forma participaram deste trabalho, convivendo afetivamente comigo durante este período.

A meus pais,
Ruth e Alcides,
e à minha irmã,
Terezinha.

Resumo

A espessura de um filme fino é medida, neste trabalho, com um erro relativo de 0,4%, que para o filme analisado é da ordem de uma camada atômica. A precisão conseguida é muito maior que a encontrada na literatura.

São encontrados valores excepcionalmente bons para o erro quadrático médio nas transformadas de Fourier e nas intensidades da curva desconvolucionada.

Expressões são deduzidas para o cálculo dos erros das transformadas e das intensidades da curva desconvolucionada e se prova que são independentes dos pontos em que estão sendo calculados.

É desenvolvido um método simples para analisar a variação da espessura de um filme fino. Encontrou-se para o filme fino analisado, que em 99,5% de sua extensão ele é uniforme.

Abstract

The thickness of a thin film is measured in this work with a relative error of 0.4% which for the analysed film is of the order of one atomic layer. The precision attained is then much better than in previous reported work in the literature. Also the quadratic errors in the Fourier Transforms and in the intensities in the deconvoluted profile are much better than usual.

Expressions are deduced for the errors in the transforms and in the final intensities which are shown to be independent of the individual points where they are calculated.

A new and simple method to analyse the variation of the film thickness was developed. In the case analysed it was found that the thickness was uniform over about 99.5% of the surface with the above cited precision.

Índice

Capítulo 1 -	Introdução	1
Capítulo 2 -	Difração de Raios-X por um Filme Fino . . .	4
2.1	Fator de forma de um cristal paralelepípedo	4
2.2	Transformada de Fourier do cristal finito .	6
2.3	Intensidade difratada por um filme fino . .	10
Capítulo 3 -	Teoria da Medida da Espessura de Filmes Finos	15
3.1	Transformação de eixos	15
3.2	Cálculo da espessura de um filme fino uniforme	19
3.3	Filme fino de espessura não uniforme	23
Capítulo 4 .	Fatores que Influem na Curva Experimental .	26
4.1	Introdução	26
4.2	Teoria da convolução	26
4.3	Modificações qualitativas do perfil	28
4.4	Desconvolução - Método de Stokes	29
Capítulo 5 -	Método Experimental	34
5.1	Geometria da difração de raios-X	34
5.1.1	Introdução	34
5.1.2	Tipos de varreduras com difratômetro de pó utilizadas no estudo de filmes	34
5.2	Análise experimental	36
5.2.1	Arranjo experimental	36
5.2.2	Determinação da orientação preferencial e espessura média do filme	39
5.2.3	Dispersão angular dos grãos ao redor da normal ao filme	42
5.3	Cálculo da desconvolução	43
Capítulo 6 -	Análise do perfil desconvolucionado	65
6.1	Comentários	65
6.2	O perfil desconvolucionado como perfil de um filme fino com degraus	66

6.3	Análise do efeito do perfil intrínseco da amostra padrão	68
6.4	Comparaçãocom outros métodos	71
Capítulo 7 -	Resultados e Conclusões	77
7.1	Erros	77
7.1.1	Precisão Estatística de Medidas de Contagens	77
7.1.2	Efeito de erros experimentais na síntese do perfil intrínseco	78
7.1.3	Erros na medida da espessura	86
7.2	Conclusões	91
Apêndice	92

Capítulo 1

Introdução

O interesse no estudo de filmes finos tem crescido na última metade do século, como consequência de suas aplicações científicas e industriais, baseados em suas propriedades químicas, mecânicas, óticas, elétricas e magnéticas. Uma de suas aplicações mais importantes é em microcircuitos eletrônicos.

Os recentes desenvolvimentos, no campo de filmes finos, têm se tornado possíveis pelo aperfeiçoamento da tecnologia que já permite a preparação de alguns filmes finos, sob condições precisamente controladas e completamente reproduzíveis. No entanto, sua estrutura e, conseqüentemente suas propriedades, dependem da combinação de muitos fatores, de maneira que o processo de nucleação e crescimento ainda é um campo muito ativo de pesquisa.

Variando os fatores que afetam o crescimento e a nucleação dos filmes (velocidade de evaporação, temperatura do substrato, vácuo, condições superficiais do substrato), pode-se obter, em termos de ordem decrescente de perfeição, filmes com as seguintes estruturas⁽⁸⁾:

(1) filmes monocristalinos, contínuos e com alto grau de perfeição;

(2) filmes consistindo de mosaicos de grãos orientados, com desalinhamento relativo de um ou dois graus;

(3) filmes policristalinos, mas com um grau significativo de alinhamento, nos quais a maioria dos grãos possuem orientação quase constante;

(4) filmes policristalinos sem nenhuma orientação preferida;

(5) filmes policristalinos com grãos muito pequenos, e totalmente desorientados.

A espessura dos filmes é um parâmetro muito importante, tanto para as investigações básicas, quanto para as aplicações práticas, pois sendo ela uma dimensão pequena, comparada com as outras duas, é a responsável pela diferença entre as propriedades do filme e as do material maciço de que é feito. Exemplos da variação das propriedades de um filme fino com a mudança de sua espessura são:

 aumento da resistência elétrica com a diminuição da espessura, não somente pela redução da área transversal, mas também por efeitos adicionais, como quando o caminho livre médio dos elétrons de condução é da ordem ou maior que a espessura do filme. Esse efeito é mais notável em filmes ultrafinos, da ordem de poucas dezenas de Ångstroms, quando o próprio mecanismo de condução muda;

 variações observadas nas propriedades de filmes óticos, têm sido atribuídas à estrutura granular encontrada especialmente nas regiões de espessura ultrafina.

Desde que, na maioria das aplicações práticas, é necessário produzir filmes com espessura bem definida, é muito importante dispor de técnicas bastante sensíveis para medida. Existe uma grande variedade de métodos para a medida da espessura^{(7), (14), (16)} sendo que a escolha adequada depende do filme particular a ser medido.

Paul Croce e outros^{(4), (5)}, usando difração de raios-X, mediram a espessura de um filme de ouro com um erro supostamente inferior a 2%. Seitsonen e Inkinen (1974)⁽¹⁷⁾

através do mesmo método, usando porém a linha de difração corrigida pelo método de Stokes, de um filme fino de ouro, com um desvio padrão da ordem de 1,7%. C.O. Lopes e S. Caticha Ellis⁽¹²⁾, neste mesmo laboratório, fizeram tal medida, sem desconvolucionar o perfil obtido experimentalmente, mas aprimorando o método experimental e usando os máximos da curva ao invés dos mínimos, obtendo um desvio padrão da ordem de 0,8%.

Entretanto a espessura de um filme fino não é uniforme, mas varia de região para região, em forma de degraus, sendo que os métodos comuns não detetam tal variação. Hass e Thun⁽⁷⁾ dão uma descrição de alguns métodos sensíveis à distribuição da espessura.

Usando a linha de difração de raios-X corrigida pelo método de desconvolução de Stokes, e fazendo-se um ajuste das medidas pelo método de mínimos quadrados, é possível obter-se informação sobre a variação da espessura média com precisão da ordem de 0,4%, o que para filmes como o usado neste trabalho representa um erro de apenas uma camada atômica.

Difração de Raios-X por um Filme Fino2.1. Fator de forma de um cristal paralelepédico

O fator de forma de um cristal finito é a transformada de Fourier de uma função $\phi(\vec{r})$, que é igual à unidade, dentro do cristal e, igual a zero, fora dele:

$$\psi(\vec{H}) = \int_{\text{todo o espaço}} \phi(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} dv, \quad (2.1)$$

onde \vec{H} é um vetor da rede recíproca,

$$\vec{H} = \xi \vec{a}^* + \eta \vec{b}^* + \zeta \vec{c}^*,$$

e \vec{r} é um vetor no espaço real,

$$\vec{r} = x \vec{a} + y \vec{b} + z \vec{c},$$

sendo \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} os vetores unitários da rede cristalina direta e \vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^* os da rede recíproca. Então

$$\vec{H} \cdot \vec{r} = \xi x + \eta y + \zeta z \quad (2.2)$$

e

$$dv = v dx dy dz \quad (2.3)$$

$$d\tau = v^* d\xi d\eta d\zeta \quad ; \quad (2.4)$$

sendo v e v^* , os volumes da cela elementar do cristal e da cela recíproca, respectivamente:

$$v = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} \quad ,$$

$$v^* = \vec{a}^* \cdot \vec{b}^* \times \vec{c}^* \quad .$$

Substituindo as Eqs. (2.2) e (2.3) na Eq. (2.1),

$$\psi(\vec{H}) = v \int_x \int_y \int_z e^{2\pi i(\xi x + \eta y + \zeta z)} dx dy dz \quad , \quad (2.5)$$

onde x , y e z variam de modo que a integral seja feita sobre todo o volume do cristal.

Se o cristal tem a forma de um paralelepípedo com N_1 , N_2 e N_3 celas elementares nas direções \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} respectivamente, o fator de forma será dado por:

$$\psi(\vec{H}) = v \int_{-\frac{1}{2} N_1}^{+\frac{1}{2} N_1} e^{2\pi i \xi x} dx \int_{-\frac{1}{2} N_2}^{+\frac{1}{2} N_2} e^{2\pi i \eta y} dy \int_{-\frac{1}{2} N_3}^{+\frac{1}{2} N_3} e^{2\pi i \zeta z} dz \quad ,$$

onde a origem foi tomada no centro do paralelepípedo.

Obtém-se facilmente:

$$\psi(\vec{H}) = v \frac{\text{sen}(\pi N_1 \xi) \text{sen}(\pi N_2 \eta) \text{sen}(\pi N_3 \zeta)}{\pi \xi \pi \eta \pi \zeta} \quad . \quad (2.6)$$

Se ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 são as distâncias ao nó da rede recíproca, (h, k, l) , então

$$\epsilon_1 = \xi - h$$

$$\epsilon_2 = \eta - k$$

$$\epsilon_3 = \zeta - l$$

$$\psi(\vec{H}-\vec{H}_{hkl}) = Nv \frac{\text{sen}(\pi N_1 \epsilon_1) \text{sen}(\pi N_2 \epsilon_2) \text{sen}(\pi N_3 \epsilon_3)}{\pi N_1 \epsilon_1 \pi N_2 \epsilon_2 \pi N_3 \epsilon_3}, \quad (2.7)$$

sendo que a Eq. (2.7) foi obtida multiplicando-se e dividindo-se a Eq. (2.5) por $N = N_1 N_2 N_3$.

A função $\psi(\vec{H}-\vec{H}_{hkl})$ só tem valores apreciáveis na vizinhança dos nós da rede recíproca, pois cada termo $\frac{\text{sen}(\pi N_i \epsilon_i)}{\pi N_i \epsilon_i}$ tende a zero quando a distância ao nó da rede, ϵ_i , cresce, para valores grandes de N , e tende a 1, quando ϵ_i tende a zero.

Fazendo

$$t_i = \pi \epsilon_i N_i, \quad (2.8)$$

onde o subíndice $i = 1, 2, 3$, a Eq. (2.6) se tornará

$$\psi(\vec{H}-\vec{H}_{hkl}) = V \frac{\text{sen } t_1}{t_1} \frac{\text{sen } t_2}{t_2} \frac{\text{sen } t_3}{t_3}, \quad (2.9)$$

sendo que V é o volume total do cristal.

2.2 Transformada de Fourier do cristal finito

A função de rede de um cristal, $R(\vec{r})$, é definida como sendo

$$R(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_p \delta(\vec{r}-\vec{r}_p), \quad (2.10)$$

onde \vec{r} e \vec{r}_p são vetores da rede direta, sendo que

$$\vec{r}_p = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad . \quad (2.11)$$

sendo m, n e p números inteiros, e $\delta(\vec{r}-\vec{r}_p)$ é a função Delta de Dirac.

A densidade eletrônica de um cristal infinito é a convolução da densidade eletrônica de uma cela unitária do cristal, com sua função de rede, ou seja,

$$\rho(\vec{r}) = C[\rho_o(\vec{r}), R(\vec{r})] \quad , \quad (2.12)$$

onde $\rho_o(\vec{r})$ é a densidade eletrônica de uma cela unitária do cristal.

A amplitude espalhada pelo cristal perfeito infinito é a transformada de Fourier da sua densidade eletrônica, $\mathcal{F}(\vec{H})$, que é obtida, calculando-se a transformada de ambos os lados da Eq. (2.12):

$$\mathcal{F}(\vec{H}) = T[\rho(\vec{r})] = T\{C[\rho_o(\vec{r}), R(\vec{r})]\} \quad , \quad (2.13)$$

ou

$$\mathcal{F}(\vec{H}) = T[\rho_o(\vec{r}) \cdot T\{R(\vec{r})\}]$$

ou, chamando-se de $F(\vec{H})$, a transformada de Fourier da densidade eletrônica de uma cela do cristal,

$$\mathcal{F}(\vec{H}) = F(\vec{H}) \cdot T(R) \quad . \quad (2.14)$$

Usando a expressão de $R(\vec{r})$ dada pela Eq. (2.10), a transformada de Fourier da função de rede é, por definição,

$$T(R) = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} \sum_p \delta(\vec{r} - \vec{r}_p) dv$$

ou, substituindo dv por sua expressão dada pela Eq. (2.3),

$$T(R) = \mathcal{F}(\vec{H}) = \sum_p e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_p} \quad (2.15)$$

Substituindo, na Eq. (2.14), a expressão de $T(R)$ dada pela Eq. (2.15), se tem

$$\mathcal{F}(\vec{H}) = F(\vec{H}) \cdot \sum_p e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_p} \quad (2.16)$$

Quando, na Eq. (2.16), a soma se faz sobre todos os pontos da rede, para um valor qualquer de \vec{H} , resultará nula, pois se tratará da soma de vetores, de módulo unidade, orientados ao acaso. Entretanto, se \vec{H} for um nó da rede recíproca,

$$\vec{H} = \vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad , \quad (2.17)$$

e então, das Eqs. (2.11) e (2.17)

$$\vec{H} \cdot \vec{r}_p = hm + kn + lp = \text{inteiro}$$

e todos os números complexos $e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_p}$ terão módulo 1 e fase 0, isto é, estarão todos em fase. Consequentemente a somatória em p é nula fora dos nós da rede recíproca, e infinita sobre os mesmos, o que quer dizer que somente haverá am

plitude espalhada pelo cristal infinito, sobre os nós da rede recíproca. Pode-se, então, escrever:

$$\sum_{\rho} e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_{\rho}} = \sum_{hkl} \delta(\vec{H} - \vec{H}_{hkl})$$

com o que se tem:

$$\mathcal{F}(\vec{H}) = F(H) \sum_{hkl} \delta(\vec{H} - \vec{H}_{hkl}) \quad (2.18)$$

Se o cristal é finito, sua densidade eletrônica será dada por

$$\rho_f(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \quad (2.19)$$

Para se obter a intensidade espalhada pelo cristal finito, calcula-se a transformada de Fourier de ambos os lados da Eq. (2.19):

$$\tau[\rho_f(\vec{r})] = \tau[\phi(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r})]$$

que pelo teorema da convolução se torna,

$$\mathcal{F}_f(\vec{H}) = \tau[\rho_f(\vec{r})] = c\{\tau[\phi(\vec{r})], \tau[\rho(\vec{r})]\} \quad (2.20)$$

Usando as Eqs. (2.1) e (2.14), pode-se escrever

$$\mathcal{F}_f(\vec{H}) = c[\psi(\vec{H}), \mathcal{F}(\vec{H})]$$

ou, pela definição de convolução

$$\mathcal{F}_f(\vec{H}) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\vec{H} - \vec{H}') \cdot \mathcal{F}(\vec{H}') d\tau' \quad (2.21)$$

onde $d\tau'$ é um elemento de volume no espaço recíproco.

Substituindo a Eq. (2.18) na Eq. (2.21), se tem

$$\mathcal{F}_f(\vec{H}') = \sum_{hkl} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\vec{H}-\vec{H}') F(\vec{H}') \delta(\vec{H}'-\vec{H}_{hkl}) d\tau' ,$$

que, pela Eq. (2.4), pode ser escrita como:

$$\mathcal{F}_f(\vec{H}) = v^* \cdot \sum_{hkl} \psi(\vec{H}-\vec{H}_{hkl}) \cdot F(\vec{H}_{hkl}) \quad (2.22)$$

2.3. Intensidade difratada por um filme fino

Já foi visto na secção 2.1, que a função $\psi(\vec{H}-\vec{H}_{hkl})$ só possui valores apreciáveis muito perto dos nós hkl da rede recíproca. Isto equivale a dizer que a intensidade no nó hkl não é praticamente influenciada pela intensidade de outro nó (que é a hipótese básica da teoria cinemática). Pode-se então, no cálculo da intensidade espalhada perto do nó hkl , desprezar os demais termos da soma na Eq. (2.22) e escrever-se:

$$I_{hkl} \propto |\mathcal{F}_f(\vec{H}_{hkl})|^2 = \left| \frac{\psi(\vec{\epsilon}) \cdot F(\vec{H}_{hkl})}{v} \right|^2 ,$$

sendo ϵ , $(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3)$, o pequeno vetor $\vec{H}-\vec{H}_{hkl}$, desde o ponto em que é feita a medida até o nó hkl .

Usando a Eq. (2.7), pode-se escrever a expressão da intensidade difratada em torno de um nó da rede recíproca de um cristal finito como:

$$I_{hkl}(\epsilon) = I_e \cdot G \cdot |F(\vec{H}_{hkl})|^2 N^2 \frac{\text{sen}^2(\pi \epsilon_1 N_1) \text{sen}^2(\pi \epsilon_2 N_2)}{(\pi \epsilon_1 N_1)^2 (\pi \epsilon_2 N_2)^2} \frac{\text{sen}^2(\pi \epsilon_3 N_3)}{(\pi \epsilon_3 N_3)^2}$$

onde temos substituído a constante de proporcionalidade por $I_e \cdot G$, sendo que I_e representa a intensidade espalhada por um elétron e G inclui o fator de polarização de Lorentz e os fatores instrumentais.

A função $\frac{\text{sen}^2(\pi \epsilon N)}{(\pi \epsilon N)^2}$ tende a 1, quando ϵ

tende a zero, e diminui muito rapidamente para valores crescentes de ϵ , quando N é grande, de modo que os fatores que dependem de N_2 e N_3 só tem valor apreciável quando ϵ_2 e ϵ_3 são iguais a zero, ou seja, sobre os nós da rede recíproca, e neste caso podem ser substituídos pela unidade. No entanto, por se tratar de um filme fino, o número de celas na direção de sua espessura, N_1 , é pequeno, comparado a N_2 e N_3 , e conseqüentemente, o fator que depende de ϵ_1 , cai a zero mais lentamente, sendo que possui máximos que satisfazem a relação

$$t_1 = \text{tg}(t_1^0) \quad \lambda_i = \pi \epsilon_i N_i \quad (2.23)$$

onde t_1 é dado pela Eq. (2.8).

Como se pode ver, a forma do domínio de difração depende somente da forma do cristal, sendo que, para o caso de um filme fino, o domínio de difração é alargado na direção em que o cristal é fino, ou seja, na direção da espessura do filme.

A intensidade difratada por um filme fino, em função da distância ao nó que difrata, pode ser escrita como:

$$I(\epsilon_1) = I_e \cdot G \cdot |F(\vec{H}_{h_0 k_0 l_0})|^2 N^2 \frac{\text{sen}^2(\pi \epsilon_1 N_1)}{(\pi \epsilon_1 N_1)^2} \quad (2.24)$$

ou

$$I(\epsilon_1) = I_e \cdot G \cdot |F(\vec{H}_{h_0 k_0 l_0})|^2 N^2 \frac{\text{sen}^2 t_1}{t_2} \quad (2.25)$$

A forma do perfil teórico da distribuição de intensidade difratada por um filme fino, com espessura constante, ao longo do vetor recíproco $\vec{H}_{h_0 k_0 l_0}$ (perpendicular à superfície do filme), em função da distância, ϵ_1 , a esse nó $(h_0 k_0 l_0)$ da rede recíproca, é mostrada na Fig. 2.1.

O primeiro máximo (máximo principal) aparece quando $t = 0$, ou seja, quando ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 são simultaneamente nulos, o que significa que o nó $(h_0 k_0 l_0)$ está sobre a esfera de Ewald. Os outros máximos (picos laterais) aparecem em posições sucessivas para valores de t que igualmente satisfazem a condição de máximo, $\frac{d(\text{sen}^2 t)}{dt} = 0$, ou seja que satisfazem a Eq. (2.23) e são dados por

$$t_{1j} = \Omega_j \pi \quad (2.26)$$

onde o sub-índice j significa a ordem do pico e Ω_j é uma constante para o pico secundário de ordem j , desde que t_{1j} também é uma constante para o j -ésimo pico. Os valores de t_{1j} e Ω_j foram calculados para os primeiros oito picos e estão dados na Tabela 2.1, bem como a relação entre a intensidade do pi-

co principal e cada um dos picos secundários.

TABELA 2.1

pico j	t_{1j}	Ω_j	I_o/I_j
1	4,4934	1,4303	21,19
2	7,7253	2,4590	60,68
3	10,9041	3,4709	119,90
4	14,0662	4,4774	198,86
5	17,2210	5,4816	297,55
6	20,3713	6,4844	415,99
7	23,5195	7,4865	554,16
8	26,6661	8,4881	712,08

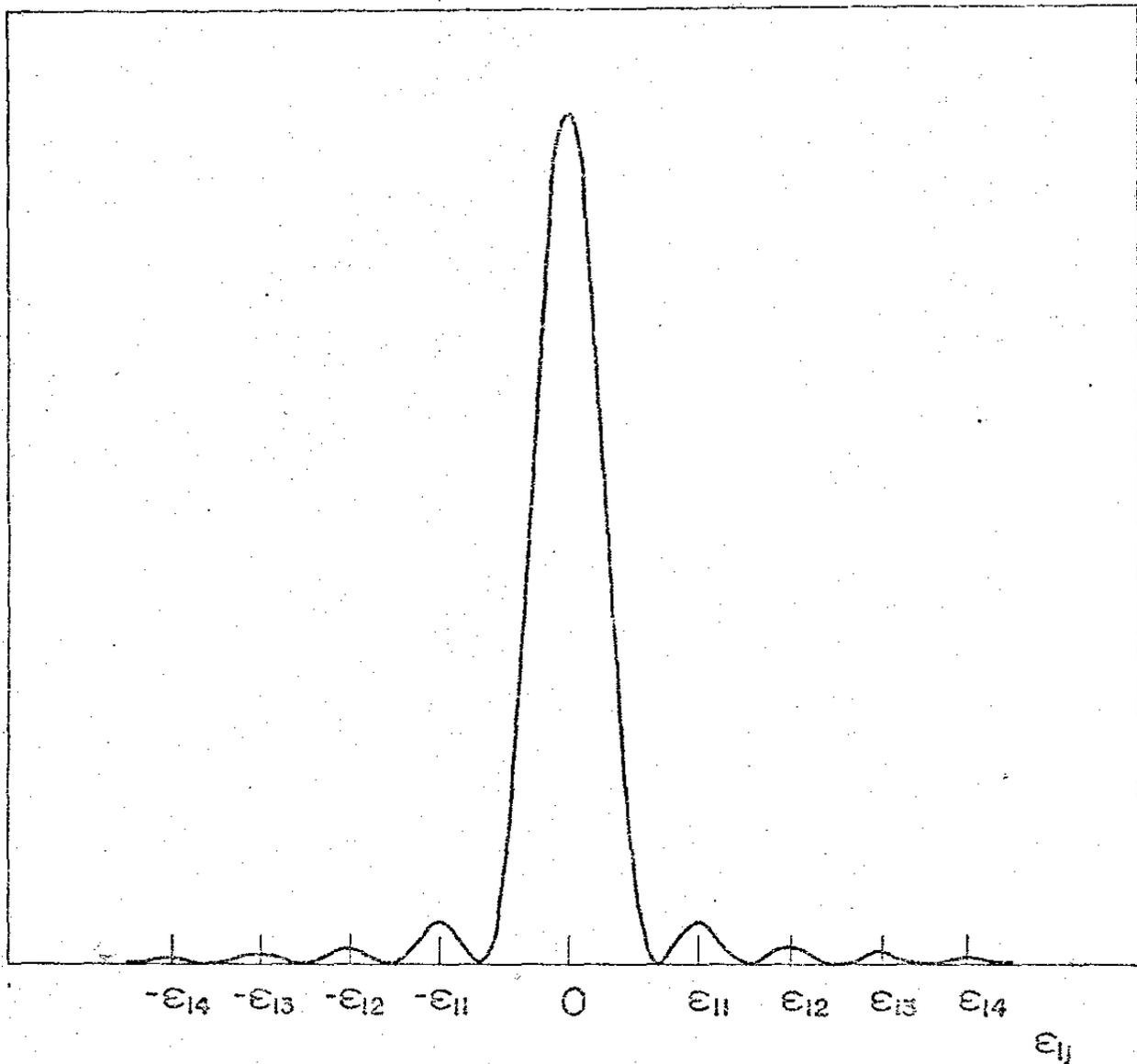


Fig. 2.1 - Distribuição de intensidade difratada por um filme fino em função da distância ao nó da rede recíproca.

Teoria da Medida da Espessura de Filmes Finos3.1. Transformação de eixos

A expressão para a intensidade espalhada pelo cristal prismático, deduzida no Capítulo 2, está referida a eixos dirigidos segundo as arestas do cristal. O filme fino pode ser considerado um prisma, mas os eixos de referência devem ser escolhidos, de modo que um deles seja perpendicular à superfície, e os outros dois estejam contidos nela.

Se a orientação preferencial é $h_0 k_0 l_0$, isto é, se os planos de Miller, paralelos à superfície, possuem esses índices referidos aos eixos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ da cela cristalina, é necessário referi-los a um sistema de eixos, que satisfaça as condições descritas acima, como indica a Fig. 3.1. Estes novos eixos, que chamaremos $\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \vec{a}'_3$, são obtidos do sistema de referência anterior, pela transformação linear

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'_1 \\ \vec{a}'_2 \\ \vec{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{ij} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \\ \vec{a}_3 \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

e devem satisfazer as condições de perpendicularidade, de tal maneira que

$$\left. \begin{aligned} \vec{a}'_1 \cdot \vec{a}'_2 &= 0 \\ \vec{a}'_1 \cdot \vec{a}'_3 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

O ângulo entre \vec{a}'_2 e \vec{a}'_3 não deve ser nulo, mas pode ser qualquer outro.

Os índices de Miller dos planos, no novo referencial, se transformam da mesma maneira que os vetores da base:

$$\begin{bmatrix} h' \\ k' \\ \ell' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{ij} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ \ell \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

O plano $(h_0 k_0 \ell_0)$, paralelo à superfície, terá, no novo referencial, índices $(h'00)$:

$$\begin{bmatrix} h' \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{ij} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_0 \\ k_0 \\ \ell_0 \end{bmatrix} \quad (3.3')$$

Os eixos recíprocos em ambos os referenciais verificam:

$$\begin{bmatrix} \vec{a}'_1^* \\ \vec{a}'_2^* \\ \vec{a}'_3^* \end{bmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha_{ij} \end{vmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \vec{a}_1^* \\ \vec{a}_2^* \\ \vec{a}_3^* \end{bmatrix}, \quad (3.4)$$

sendo obviamente, por definição:

$$\vec{a}_1^* = \frac{1}{V} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (3.5a)$$

com expressões para \vec{a}_2^* e \vec{a}_3^* deduzidas mediante permutações circulares dos sub-índices. Analogamente:

$$\vec{a}'_1^* = \frac{1}{v'} \vec{a}'_2 \times \vec{a}'_3 = \frac{\vec{a}'_2 \times \vec{a}'_3}{\vec{a}'_1 \cdot \vec{a}'_2 \times \vec{a}'_3} \quad (3.5b)$$

Como é óbvio, os volumes das celas no espaço direto estão relacionados por

$$v' = |\alpha_{ij}| v \quad (3.6)$$

sendo $|\alpha_{ij}|$, o determinante da matriz $|\alpha_{ij}|$.

Se d é o espaçamento dos planos $(h_0 k_0 l_0)$ que espalham os raios-X na nossa medida, este valor de d é obviamente independente do referencial, e também o será, o vetor \vec{d}^* no espaço recíproco:

$$\vec{d}^* = h' \vec{a}'_1^* = h_0 \vec{a}_1^* + k_0 \vec{a}_2^* + l_0 \vec{a}_3^* \quad (3.7)$$

Se \vec{a}'_1^* for substituído segundo a transformação dada pela Eq. (3.4) e os coeficientes dos vetores base, identificados, se obtém:

$$\begin{aligned} h_0 &= h' \frac{\Delta_{11}}{|\alpha_{ij}|} \\ k_0 &= h' \frac{\Delta_{21}}{|\alpha_{ij}|} \\ l_0 &= h' \frac{\Delta_{31}}{|\alpha_{ij}|} \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde os Δ_{ij} são os menores complementares dos elementos (ij) da matriz inversa. Estas equações junto com as Eqs. (3.2) e (3.3') são as condições necessárias que deve verificar a matriz $|\alpha_{ij}|$.

As Eqs. (3.8) são equivalentes as equações abaixo:

$$\frac{h_o}{\Delta_{11}} = \frac{k_o}{\Delta_{21}} = \frac{l_o}{\Delta_{31}} \quad (3.9)$$

Os resultados, até aqui obtidos, são válidos para qualquer sistema cristalino e para qualquer orientação $h_o k_o l_o$ do filme.

Concretizando as equações para o nosso caso particular, onde o cristal depositado é cúbico e o plano de orientação preferencial $(h_o k_o l_o)$ é o (111), teremos, das Eqs.(3.2):

$$\alpha_{11}\alpha_{21} + \alpha_{12}\alpha_{22} + \alpha_{13}\alpha_{23} = 0$$

$$\alpha_{11}\alpha_{31} + \alpha_{12}\alpha_{32} + \alpha_{13}\alpha_{33} = 0$$

da Eq. (3.3'):

$$\alpha_{11} + \alpha_{12} + \alpha_{13} = h'$$

$$\alpha_{21} + \alpha_{22} + \alpha_{23} = 0$$

$$\alpha_{31} + \alpha_{32} + \alpha_{33} = 0$$

(3.10)

e das Eqs. (3.9)

$$\alpha_{22}\alpha_{33} - \alpha_{32}\alpha_{23} = \alpha_{32}\alpha_{13} - \alpha_{12}\alpha_{33} = \alpha_{12}\alpha_{23} - \alpha_{22}\alpha_{12}$$

As Eqs. (3.10), em número de apenas sete, são insuficientes para determinar os nove α_{ij} e h' , mas pode-se impor mais três condições arbitrárias, desde que sejam compatí

veis com as anteriores e independentes em cada caso.

No nosso caso particular, faremos

$$\alpha_{11} = \alpha_{12} = \alpha_{13} = 1$$

obtendo-se, então

$$h' = 3$$

$$(\alpha_{ij}) = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

que verifica todas as condições exigidas.

3.2. Cálculo da espessura de um filme fino uniforme

De acordo com o novo sistema de eixos, deduzido em 3.1., o filme fino tem os planos $(h_o k_o l_o)$ (no antigo referencial), perpendicular ao eixo \vec{a}'_1 , e as direções \vec{a}'_2 e \vec{a}'_3 são paralelas à superfície do filme. Desde que o filme é fino na direção \vec{a}'_1 , o número de celas, N'_1 , nesta direção é muito menor do que o número de celas, N'_2 e N'_3 , nas direções \vec{a}'_2 e \vec{a}'_3 , respectivamente.

Se o espaçamento dos planos paralelos à superfície, $(h_o k_o l_o)$, é d , que pode ser obtido da medida do ângulo θ_B de Bragg,

$$d = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta_B} \quad , \quad (3.11)$$

e a espessura, e, de um filme homogêneo é

$$e = |\vec{a}'_1| \cdot N'_1 = d \cdot h' \cdot N'_1 \quad , \quad (3.12)$$

então a espessura do filme será dada por

$$e = \frac{N'_1 h' \lambda}{2 \operatorname{sen} \theta_B} \quad (3.13)$$

O valor de N'_1 será obtido dos máximos secundários que aparecem na medida da intensidade espalhada ao redor do nó $(h_o k_o l_o)$, pois a equação

$$I = I_e G |F_{h_o k_o l_o}| N^2 \frac{\operatorname{sen}^2 t_1}{t_1^2} \frac{\operatorname{sen}^2 t_2}{t_2^2} \frac{\operatorname{sen}^2 t_3}{t_3^2}$$

é válida no referencial $\vec{a}'_1 \vec{a}'_2 \vec{a}'_3$, estando os $\xi' \eta' \zeta'$ e os $\epsilon'_1 \epsilon'_2 \epsilon'_3$ orientados segundo $\vec{a}'_1^* \vec{a}'_2^* \vec{a}'_3^*$ respectivamente, sendo que agora

$$t_i = \pi \epsilon'_i N'_1$$

O máximo de ordem j aparece quando, para $i = 1$, se tem:

$$t_{1j} = \pi \epsilon'_{1j} N'_1 = \Omega_j \pi \quad , \quad (3.14)$$

ou seja,

$$\Omega_j = \epsilon'_{1j} N'_1 \quad . \quad (3.15)$$

Substituindo o valor de N'_1 , da Eq. (3.15), na Eq. (3.13) se tem:

$$e = \frac{\Omega_j}{\epsilon'_{1j}} \frac{h' \lambda}{2 \sin \theta_B} \quad . \quad (3.16)$$

As componentes $\xi\eta\zeta$, assim como $\epsilon_1\epsilon_2\epsilon_3$ verificam a mesma lei de transformação que hkl (Eq. 3.3).

Desde que a varredura escolhida, na experiência, foi a $\theta:2\theta$, com o objetivo de que $(\epsilon_1\epsilon_2\epsilon_3)$ fosse colinear com $(h_0k_0l_0)$, o vetor incremento no espaço terá, no novo referencial, componentes $(\epsilon'_1 \ 0 \ 0)$, tal que

$$\begin{pmatrix} \epsilon'_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \alpha_{ij} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \end{pmatrix} \quad , \quad (3.17)$$

sendo que

$$\frac{\epsilon_1}{h_0} = \frac{\epsilon_2}{k_0} = \frac{\epsilon_3}{l_0} \quad ,$$

ou seja,

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 \quad , \quad (\text{desde que } h_0 = k_0 = l_0 = 1)$$

e

$$\epsilon'_1 = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = h' \epsilon_1 \quad . \quad (3.18)$$

Substituindo ϵ'_1 na Eq. (3.16), a espessura fica em função dos incrementos de espaço recíproco, segundo um eixo da cela original, resultando independente de h' .

Entretanto, justamente por se ter escolhido a varredura $\theta:2\theta$, o que interessa fisicamente é a distância percor

rida no espaço recíproco, ao longo do vetor \vec{d}^* , ou seja, ao longo de ϵ'_1 . Então, da lei de Bragg,

$$\frac{\Delta d^*}{d^*} = - \frac{\Delta \theta}{\text{tg } \theta_B} \quad , \quad (3.19)$$

sendo que

$$\begin{aligned} \Delta \vec{d}^* &= \epsilon'_1 \vec{a}'_1^* \\ \vec{d}^* &= h' \vec{a}'_1^* \quad , \end{aligned}$$

e portanto

$$\frac{\Delta \vec{d}^*}{\vec{d}^*} = \frac{\epsilon'_1}{h'} \quad . \quad (3.20)$$

Substituindo a Eq. (3.20) na Eq. (3.19), se tem

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon'_1}{h'} &= - \frac{\Delta \theta}{\text{tg } \theta_B} \quad , \\ \epsilon'_{1j} &= \frac{h' \Delta \theta_{oj}}{\text{tg } \theta_B} \quad , \end{aligned} \quad (3.21)$$

onde $\Delta \theta_{oj}$ é a separação angular entre o pico principal e o j-ésimo pico secundário.

Usando a Eq. (3.21), se obtém que a expressão para a espessura do filme fino uniforme

$$e = \frac{\Omega_j \lambda}{2 \cos \theta_B \Delta \theta_{oj}} \quad , \quad (3.22)$$

é independente de h' .

Para cada pico secundário, bem resolvido, se tem uma equação independente para a espessura do filme, sendo que

$\Delta \theta_{oj}$ é obtido diretamente das posições do máximo principal e do j -ésimo máximo secundário, e Ω_j são constantes conhecidas que fazem máximo o valor da função $y = \text{sen}^2 t/t^2$ (Tabela 2.1).

3.3. Filme fino de espessura não uniforme

A Eq. (2.7) do fator de forma de um filme fino uniforme é proporcional à intensidade refletida pelo filme fino, no caso teórico, em que a rede cristalina do filme é perfeita, hipótese que foi usada na dedução dessa equação. Se, no entanto, ainda que a rede cristalina do filme não possua defeitos, a espessura do filme não é constante, se faz necessário introduzir modificações no fator de forma que, com a introdução de fatores de proporcionalidade adequados, fornecerá a intensidade espalhada.

Na realidade, as variações de espessura não podem adotar qualquer valor arbitrário. Isto é óbvio, no caso de uma estrutura cúbica de face centrada, como a do ouro depositado na direção (111). Com efeito, cada camada compacta depositada equivale a uma variação na espessura igual ao espaçamento interplanar, $\Delta e = d$. O filme pode ser considerado como constituído de várias porções de diferentes espessuras, justapostas umas às outras.

Se a_1, a_2, \dots, a_n são frações do filme correspondentes a espessuras com $N_{1,1}, N_{1,2}, \dots, N_{1,n}$ camadas (onde o primeiro sub-índice indica que estamos tomando N na direção da espessura), o fator de forma para um dado ponto da rede recíproca, ϵ , deduzido no Cap. 2, ficará

$$\psi(\epsilon) = v \left\{ \int_{-\frac{1}{2} N_{1,1}}^{\frac{1}{2} N_{1,1}} a_1 e^{2\pi i \epsilon_1 x} dx + \int_{-\frac{1}{2} N_{1,2}}^{\frac{1}{2} N_{1,2}} a_2 e^{2\pi i \epsilon_1 x} dx + \dots + \int_{-\frac{1}{2} N_{1,n}}^{\frac{1}{2} N_{1,n}} a_n e^{2\pi i \epsilon_1 x} dx \right\}$$

$$\int_{-\frac{1}{2} N_2}^{\frac{1}{2} N_2} e^{2\pi i \epsilon_2 y} dy \int_{-\frac{1}{2} N_3}^{\frac{1}{2} N_3} e^{2\pi i \epsilon_3 z} dz ,$$

ou

$$\psi(\epsilon) = v \left\{ a_1 N_{1,1} \frac{\text{sen}(\pi \epsilon_1 N_{1,1})}{\pi \epsilon_1 N_{1,1}} + a_2 N_{1,2} \frac{\text{sen}(\pi \epsilon_1 N_{1,2})}{\pi \epsilon_1 N_{1,2}} + \dots + a_n N_{1,n} \frac{\text{sen}(\pi \epsilon_1 N_{1,n})}{\pi \epsilon_1 N_{1,n}} \right\}$$

$$N_2 \frac{\text{sen}(\pi \epsilon_2 N_2)}{\pi \epsilon_2 N_2} N_3 \frac{\text{sen}(\pi \epsilon_3 N_3)}{\pi \epsilon_3 N_3} .$$

Desde que, como foi visto no Cap. 2, os termos de N_2 e N_3 s3o tem valores apreci3aveis quando ϵ_1 tende a zero, e neste caso valem 1,

$$\psi(\epsilon) = N_2 N_3 v \left(a_1 N_{1,1} \frac{\text{sen}(\pi \epsilon_1 N_{1,1})}{\pi \epsilon_1 N_{1,1}} + a_2 \frac{N_{1,2} \text{sen}(\pi \epsilon_1 N_{1,2})}{\pi \epsilon_1 N_{1,2}} + \dots \right)$$

$$+ a_n N_{1,n} \frac{\text{sen}(\pi \epsilon_1 N_{1,n})}{\pi \epsilon_1 N_{1,n}} . \quad (3.23)$$

A intensidade espalhada pelo filme, em torno de um n3o da rede rec3iproca ser3a

$$I(\epsilon) = I_0 N_2^2 N_3^2 \left[a_1 N_{1,1}^2 \frac{\text{sen}^2 t_{1,1}}{t_{1,1}^2} + a_2 N_{1,2}^2 \frac{\text{sen}^2 t_{1,2}}{t_{1,2}^2} + \dots \right. \\ \left. + a_n N_{1,n}^2 \frac{\text{sen}^2 t_{1,n}}{t_{1,n}^2} \right] \quad (3.24)$$

Os termos dos produtos cruzados não necessitam ser considerados, já que são provenientes de blocos diferentes do cristal, e entre as ondas espalhadas por eles, não deve se manter a coerência.

Os coeficientes a_i poderão ser obtidos, ajustando-se a curva $I(\epsilon)$ pelo método dos mínimos quadrados. Para uma boa determinação deve-se tomar um número de pontos sobre a curva experimental desconvolucionada e livre da influência dos defeitos, da ordem de dez vezes o número de espessuras quantificadas (que corresponde ao número de parâmetros a_i a serem ajustados).

Os resultados deste cálculo são apresentados no Cap. 6.

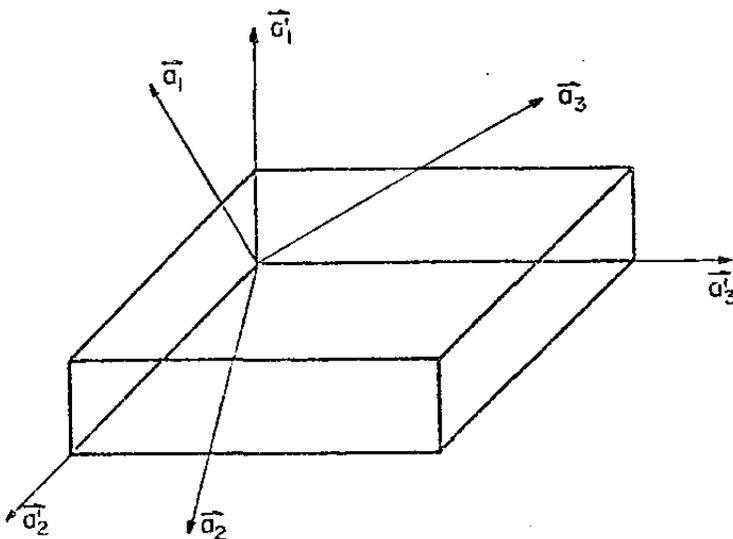


Fig. 3.1 - Sistema de eixos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, perpendicular à superfície do filme.

Fatores que Influem na Curva Experimental4.1. Introdução

De acordo com a análise feita no Cap. 2, o perfil deveria ser do tipo apresentado na Fig. 2.1. Entretanto ele é modificado no processo de medida, devido a fatores instrumentais e físicos, que alargam e deformam o perfil da linha de difração pura (perfil intrínseco do cristal). É necessário, portanto, eliminar estes efeitos, sem o que não se tem boa resolução dos picos secundários e, eventualmente, estes picos podem estar deslocados de suas posições corretas.

4.2. Teoria da Convolução

A largura angular e a forma do perfil intrínseco de um cristal dependem do tamanho de grão de que ele é constituído (no caso de uma amostra policristalina) e da forma externa do cristal, sendo que, este perfil é mais largo para ângulos de Bragg mais altos.

O perfil intrínseco de um cristal perfeito (sem defeitos na rede cristalina e de dimensões grandes) deve ser muito estreito (da ordem de segundos de arco).

Para um difratômetro de pó bem alinhado, os fatores instrumentais que modificam significativamente o perfil de difração pura são:

- (I) Largura da fonte de raios-X
- (II) Superfície plana da amostra, ao invés de curva

(III) Divergência vertical do feixe de raios-X

(IV) Penetração do feixe na amostra

(V) Largura da fenda receptora

O efeito de um aparelho é transformar uma função $f(x)$ em uma função $F(x)$, diretamente observável. O teorema da superposição assegura que $F(x)$ é a convolução de $f(x)$ com a função peso, $w(x)$, do aparelho.

O efeito devido a cada um dos cinco fatores instrumentais listados acima é expresso pela equação de convolução:

$$f_i(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \omega_i(\eta) \cdot f_{i-1}(\epsilon - \eta) d\eta \quad ,$$

onde f_{i-1} é o perfil antes da ação do i -ésimo fator instrumental; f_i é o perfil depois da ação de ω_i em f_{i-1} ; ϵ é o deslocamento angular do ângulo de Bragg, θ_B ; a variável auxiliar η tem as mesmas dimensões de ϵ sendo apenas uma variável de integração.

O perfil final será dado por

$$F(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \omega(\eta) \cdot f(\epsilon - \eta) d\eta \quad .$$

A função peso $\omega(\eta)$ é o resultado total dos diferentes efeitos do aparelho, $\omega_i(\eta)$, sobre o perfil puro, e pode ser obtida independentemente, pela convolução múltipla de todos os fatores de I a V.

O perfil intrínseco é modificado também pelo fator espectral, ou seja, pela largura espectral e pela forma do espectro da radiação usada. No caso da radiação $K\alpha$, resulta

um perfil experimental bastante assimétrico, como consequência da superposição das raias $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, assim como dos fatores II, III e IV.

O perfil experimental, $h(\epsilon)$, é dado pela convolução:

$$h(\epsilon) = C(g, f) \quad , \quad (4.1)$$

ou

$$h(\epsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\eta) \cdot f(\epsilon - \eta) d\eta \quad , \quad (4.2)$$

onde $g(\eta)$ é uma função que expressa as contribuições instrumentais e espectral, ou seja, a convolução de todas elas, junto com uma lorentziana para levar em conta pequenos erros de alinhamento do aparelho. $g(\eta)$ pode ser obtida experimentalmente determinando o perfil de uma amostra padrão, constituída de grãos suficientemente grandes e sem tensões na rede, do mesmo material, para a qual o perfil intrínseco é muito estreito. Nessas condições, o perfil obtido, $h_p(\epsilon)$, para uma certa reflexão, coincide praticamente com $g(\epsilon)$ pois $f(\epsilon)$ pode ser considerada uma função δ . Realiza-se, então, a experiência com a amostra a ser estudada, mantendo-se todas as condições experimentais idênticas, obtendo-se assim o perfil $h(\epsilon) = C[g(\epsilon), f(\epsilon)]$, onde agora a função instrumental $g(\epsilon)$ é conhecida. Ela pode, então, ser desconvolucionada da $h(\epsilon)$.

4.3. Modificações qualitativas do perfil

Como foi visto em 4.2, os fatores instrumentais

alargam e deformam o perfil intrínseco do cristal. As funções que representam estes cinco fatores e mais o fator desalinha_ mento estão mostradas na Fig. 4.1, para condições reais de trabalho. Vê-se também como elas modificam o perfil intrínse_ co, alargando-o, produzindo assimetria e deslocando o máximo. (Klug & Alexander, 1954)

4.4. Desconvolução

Método de Stokes

Tomemos as transformadas de Fourier das funções $f(\epsilon)$, $g(\eta)$ e $h(\epsilon)$

$$T[f(\epsilon)] = F(\xi) \quad (4.3a)$$

$$T[g(\eta)] = G(\xi) \quad (4.3b)$$

$$T[h(\epsilon)] = H(\xi) \quad (4.3c)$$

então, por definição

$$f(\epsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\xi) e^{-2\pi i \epsilon \xi} d\xi \quad (4.4a)$$

$$g(\eta) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\xi) e^{-2\pi i \eta \xi} d\xi \quad (4.4b)$$

$$h(\epsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\xi) e^{-2\pi i \epsilon \xi} d\xi \quad (4.4c)$$

Pelo chamado "Teorema da Convolução"

$$T[C(g, f)] = T(g) \cdot T(f) \quad (4.5)$$

Pelas Eqs. (4.1) e (4.3) se tem

$$H(\xi) = G(\xi) \cdot F(\xi) \quad ,$$

ou

$$F(\xi) = \frac{H(\xi)}{G(\xi)} \quad . \quad (4.6)$$

Se as funções $h(\epsilon)$, $f(\epsilon)$ e $g(\eta)$ são representadas por séries de Fourier

$$h(\epsilon) = \sum_n H(n) \cdot e^{-2\pi i n \epsilon / a} \quad (4.7a)$$

$$g(\eta) = \sum_{n'} G(n') \cdot e^{-2\pi i n' \eta / a} \quad (4.7b)$$

$$f(\epsilon) = \sum_n F(n) \cdot e^{-2\pi i n \epsilon / a} \quad (4.7c)$$

é fácil ver⁽¹⁹⁾ que entre os coeficientes $H(n)$, $G(n)$ e $F(n)$, das séries de Fourier, existe uma relação análoga à dada pela Eq. (4.5),

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)} \quad , \quad (4.8)$$

pois se trata simplesmente dos valores das transformadas H, G e F em pontos de coordenadas que diferem em um intervalo constante.

A vantagem deste tratamento, que constitui a base do método de Stokes, consiste em que os coeficientes $H(n)$ e $G(n)$ podem ser obtidos mediante a análise de Fourier das

curvas experimentais $h(\epsilon)$ (perfil experimental) e $g(\epsilon)$ (função instrumental e espectral que é medida como o perfil para um cristal perfeito, obtido com a mesma configuração experimental).

A Eq. (4.8) permite, então, obter os coeficientes de Fourier do perfil intrínseco e mediante a aplicação da Eq. (4.7c), calcular esse perfil, ponto a ponto, numericamente. Para isso, é necessário lembrar que cada uma das séries acima tem uma parte real e outra imaginária. Então $H(n)$, $G(n)$ e $F(n)$ podem ser escritas como:

$$H(n) = H_r(n) + iH_i(n) \quad (4.9a)$$

$$G(n) = G_r(n) + iG_i(n) \quad (4.9b)$$

$$F(n) = F_r(n) + iF_i(n) \quad (4.9c)$$

que substituídas na Eq. (4.8) dão por resultado

$$F_r(n) = \frac{H_r G_r + H_i G_i}{G_r^2 + G_i^2}$$

$$F_i(n) = \frac{H_i G_r - H_r G_i}{G_r^2 + G_i^2}$$

Substituindo na Eq. (4.7c) as expressões de $F(n)$ da das pela Eq. (4.9c), se obtém

$$f(\epsilon) = \sum_{n=-a/2}^{a/2} [F_r(n) + i F_i(n)] \cdot \left[\cos\left(\frac{2\pi\epsilon n}{a}\right) - i \sin\left(\frac{2\pi\epsilon n}{a}\right) \right]$$

$$f(\epsilon) = \sum_{n=-a/2}^{a/2} F_r(n) \cos\left(\frac{2\pi\epsilon n}{a}\right) - i \sum_{n=-a/2}^{a/2} F_r(n) \sin\left(\frac{2\pi\epsilon n}{a}\right) +$$

$$i \sum_{n=-a/2}^{a/2} F_i(n) \cos\left(\frac{2\pi\epsilon n}{a}\right) + \sum_{n=-a/2}^{a/2} F_i(n) \sin\left(\frac{2\pi\epsilon n}{a}\right)$$

O segundo e o terceiro termo se reduzem a zero

pois:

$$F_r(n) = F_r(-n) \quad \text{e} \quad \text{sen}(n) = -\text{sen}(-n)$$

$$F_i(n) = -F_i(-n) \quad \text{e} \quad \text{cos}(n) = \text{cos}(-n) \quad ,$$

e portanto

$$f(\epsilon) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} F_r(n) \cos\left(\frac{2\pi\epsilon n}{a}\right) + \sum_{n=-\infty}^{\infty} F_i(n) \text{sen}\left(\frac{2\pi\epsilon n}{a}\right) \quad (4.10)$$

A Eq. (4.10) permite calcular numericamente o perfil intrínseco de difração sem qualquer alargamento instrumental.

É necessário medir as intensidades difratadas a pequenos intervalos sobre os perfis obtidos experimentalmente. Se o cálculo vai ser realizado manualmente, fazendo-se uso de tabelas, é conveniente dividir o intervalo angular, dentro do qual o pico tem intensidade mensurável, em 60 ou 120 partes, e seleccionar uma medida artificial, de modo que, por exemplo, $a = 60$ unidades e as medidas de intensidades serão feitas em intervalos Δa iguais à unidade. Neste caso

$$\begin{aligned} H_r(n) &= \frac{1}{60} \sum_{\epsilon=-30}^{30} h(\epsilon) \cos \frac{2\pi\epsilon n}{60} \\ H_i(n) &= \frac{1}{60} \sum_{\epsilon=-30}^{30} h(\epsilon) \text{sen} \frac{2\pi\epsilon n}{60} \\ G_r(n) &= \frac{1}{60} \sum_{\epsilon=-30}^{30} g(\epsilon) \cos \frac{2\pi\epsilon n}{60} \\ G_i(n) &= \frac{1}{60} \sum_{\epsilon=-30}^{30} g(\epsilon) \text{sen} \frac{2\pi\epsilon n}{60} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Pode ser necessário aumentar o número de incrementos, a fim de que os intervalos de medida de intensidade sejam suficientemente pequenos.

Se as curvas experimentais fossem simétricas, os termos em seno, nos cálculos dos coeficientes de Fourier, poderiam ser eliminados. A assimetria nos picos é causada principalmente pelos perfis das componentes α_1 e α_2 do duplete K_α . O método de Stokes tem a importante vantagem de corrigir o efeito da falta de monocromatização do feixe incidente.

O cálculo é feito, obviamente, com computador, o que permite usar intervalos bem pequenos e obter um perfil muito bem definido. Os métodos seguidos e o programa usado serão explicados no Cap. 5.

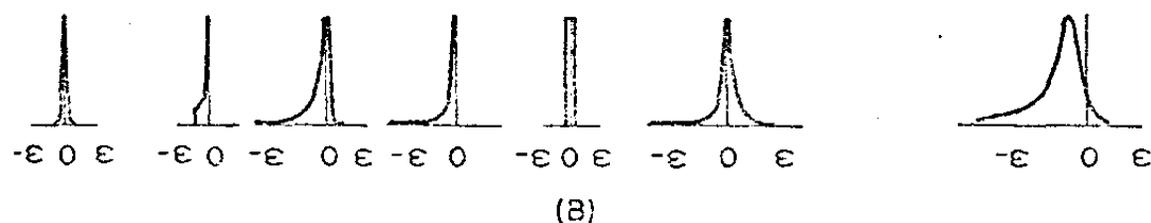
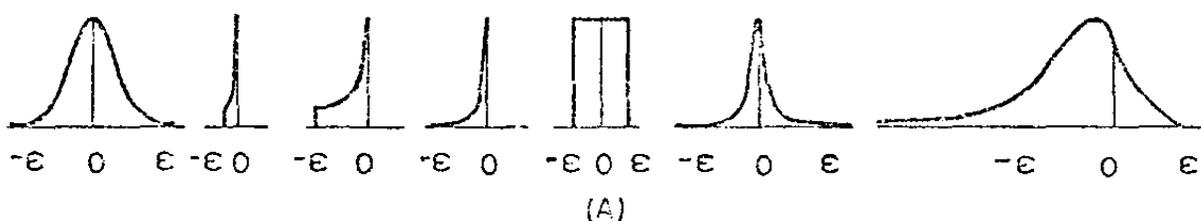


Fig. 4.1 - Fatores instrumentais para difratômetros com dispositivos velhos (A) e dispositivos novos (B), para condições instrumentais típicas. (Tomada de Klug e Alexander, 1954⁽¹¹⁾).

Método Experimental5.1. Geometria da difração de raios-X5.1.1. Introdução

Um filme fino com textura de fibra tem os grãos orientados preferencialmente na direção da normal ao substrato, $[h_0 k_0 l_0]$, embora possam ser desorientados no plano paralelo ao substrato. Pode haver mais que uma orientação preferencial, mas os grãos pertencentes à família de planos de cada orientação preferencial, devem ter, todos, a normal aproximadamente perpendicular ao substrato. Na verdade, para a maioria dos casos, estas normais flutuam dentro de um cone, cujo ângulo no vértice pode ser determinado através de uma varredura ω , como será visto no parágrafo 5.1.2. Isto significa que existem grãos levemente desorientados ao redor da normal, sendo que o grau de desorientação é dado pelo ângulo de abertura do cone formado pelos vetores recíprocos de cada família de planos (Fig. 5.1).

5.1.2. Tipos de varreduras com difratômetro de pó utilizadas no estudo de filmes finos(a) Varredura $\theta:2\theta$

Fazendo-se uma varredura $\theta:2\theta$, deteta-se todas as

orientações na direção $(h_o k_o l_o)$ existentes no filme. Ademais, obtém-se informação sobre a vizinhança de cada nó da rede recíproca, ou seja, sobre o perfil ao longo do vetor $\vec{d}_{h_o k_o l_o}^*$ (Fig. 5.2). O perfil $\theta:2\theta$ é muito afetado pela variação espectral dos Raios-X incidentes.

(b) Varredura ω

Uma varredura ω consiste em girar a amostra ao redor de um eixo paralelo à sua superfície, mantendo-se fixo o detetor. Esta varredura apresenta informação sobre a distribuição de intensidades ao longo da direção perpendicular ao vetor $\vec{d}_{h_o k_o l_o}^*$ contida no plano de incidência. É usada para medir a dispersão da orientação dos grãos, pois para cada diferente orientação de uma família de planos $(h_o k_o l_o)$, o ângulo de incidência muda, e portanto para cada diferente ângulo de incidência, os planos $(h_o k_o l_o)$ de um determinado bloco difratam (Fig. 5.3). Desde que a distribuição de intensidade pode ser aproximada por uma Gaussiana, a largura à meia altura representa a medida da dispersão dos grãos ao redor da normal à superfície da amostra.

(c) Varredura assimétrica

A varredura assimétrica desenvolvida por S. Caticha Elis e usada por César Lopes⁽¹²⁾ com o difratômetro de monocristal, permite estudar a orientação de planos não paralelos à superfície do filme, ao redor da normal à mesma, o que, por sua vez, serve para determinar a distribuição da

orientação dos grãos ao redor dessa normal.

Na varredura assimétrica, o feixe de raios-X incide na superfície da amostra, sob um ângulo θ_1 , de maneira a formar o ângulo de Bragg com os planos (hkl), não paralelos à superfície da amostra, de modo que o ângulo de saída do feixe difratado, θ_2 , será diferente do ângulo de incidência, θ_1 (Fig. 5.4). Fazendo-se a amostra girar em torno da normal à sua superfície, \vec{H}_0 , o vetor \vec{H} descreverá um cone ao redor do vetor \vec{H}_0 (Fig. 5.5).

Quando o vetor \vec{H} corta a esfera de Ewald, há intensidade difratada. No caso em que a normal \vec{H}_0 não é um eixo de simetria do cristal, se o filme for monocristalino, o vetor \vec{H} só passará uma vez pela esfera de Ewald, durante uma revolução, e neste caso só haverá intensidade difratada para determinado ângulo de revolução. Se o filme tem seus grãos orientados ao acaso no plano da superfície, em cada momento da revolução haverá grãos cujas normais \vec{H} passam pela esfera de Ewald e neste caso a intensidade será uniforme em toda a varredura. Se o filme tem alguma orientação preferencial, a intensidade variará durante a varredura, apresentando alguns máximos de intensidade.

O diagrama polar das intensidades é muito interessante (ver exemplos na fig. 5.6) e possui forçosamente a simetria do eixo \vec{H}_0 .

5.2. Análise experimental

5.2.1. Arranjo experimental

O difratômetro de pó foi devidamente alinhado com

um monocromador de LiF curvo, a fim de se selecionar a radiação β do espectro de cobre e diminuir o background (Fig.5.7).

A radiação β foi escolhida, para que se conseguisse um diagrama tão simétrico quanto possível, embora, mesmo para uma radiação monocromática e um alinhamento cuidadoso do aparelho, é impossível eliminar toda assimetria^{(5),(6)} para a qual também contribuem os fatores geométricos instrumentais (no parágrafo 4.2, identificados com os números II, III e IV).

A separação angular, $\Delta\theta_{oj}$, entre os picos secundários do perfil da linha de difração de um filme fino é maior para maiores comprimentos de onda, pois da Eq. (3.22)

$$\Delta\theta_{oj} = k \frac{\lambda}{\cos \theta_B} ,$$

sendo que, quando λ cresce, $\cos \theta_B$ diminui, e portanto a razão $\lambda/\cos \theta_B$, cresce. Isto significa que quanto maior for o comprimento de onda da radiação usada, maior será a resolução obtida. No entanto, o coeficiente de absorção da radiação pelo ar, μ , é proporcional ao cubo do comprimento de onda da radiação, e a intensidade do feixe, depois de atravessar uma camada de ar de espessura t , ficará reduzida, de acordo com a equação

$$I = I_0 e^{-\mu t} ,$$

onde I_0 é a intensidade inicial do feixe e I é a intensidade depois de atravessar o percurso de ar. (Para a radiação $\text{CrK}\alpha$, ao atravessar 47,6 cm de ar, que corresponde ao percurso do feixe no difratômetro com monocromador, há uma perda de 80% da intensidade inicial). Para que não se perdesse muita

intensidade, desde que a linha β tem apenas 1/6 da intensidade da linha α , foi escolhida a radiação de cobre, cujo comprimento de onda não é tão grande que se perca muita intensidade por absorção pelo ar, nem tão pequeno, que se perca muita resolução. (Neste caso a perda é de apenas 30% da intensidade inicial ao atravessar 45,6 cm de ar, que é o percurso do feixe no arranjo experimental para Cu K β). Tomou-se o ângulo de "take-off" de 3° (ao invés de 6°) para aumentar a resolução. Com a escolha de 3°, a largura aparente do foco é praticamente a metade que sob 6° e vale aproximadamente 0,105 mm, o que visto desde a amostra representa um ângulo de 0,0347°. Entretanto a intensidade é da ordem de 83% daquela sob 6° (Klug e Alexander, 1954, p. 168, Fig. 4.4).

Vê-se aqui a vantagem de se usar o foco linear e não o pontual que daria uma divergência de quase uma ordem de grandeza maior. Entretanto o foco linear produzirá uma divergência vertical bem maior, já que esta é igual a

$$\delta = \frac{f+y}{d_1}$$

sendo f a altura do foco, y , a altura da fenda de divergência, e d_1 , a distância entre o foco e a fenda de divergência. Este efeito contribui bastante para a assimetria do perfil. Neste medida foi usada uma fenda Soller antes da fenda de divergência para diminuir este efeito. Conseguiu-se assim uma divergência de 4,6° no plano vertical.

A fenda de divergência escolhida foi de (1/2)° e a receptora de 0,05 mm. A amostra tinha cerca de 4 mm de largura, o que dá, para a reflexão 111 do Au, uma divergência de 0,36° na fenda receptora. O feixe com esta divergência ilumina cerca de 1 mm do cristal de LiF curvo (plano 200), de

400 mm de raio. Isto resulta em uma resolução de aproximadamente $0,011^\circ$ em 2θ .

5.2.2. Determinação da orientação preferencial e espessura média do filme

Foi feita a análise de um filme fino de ouro, depositado sobre a face (100) ou de clivagem do NaCl. Uma varredura $\theta:2\theta$, em toda a faixa angular, permite determinar a orientação preferencial do filme (diagramas IA e IB). Em toda a varredura feita no intervalo $15^\circ < \theta < 85^\circ$, encontrou-se apenas os picos correspondentes aos índices (111) e (200) assim como o de ordem superior (222).

Determinou-se, pelo cálculo das áreas integradas dos picos, que 99% do material se depositou com a orientação (111) e 1% com (200). Na Tabela 5.1 estão as condições de preparação da amostra e na Tabela 5.2, as condições de operação para obtenção dos Diagramas IA, IB e outros.

O perfil de difração dos planos (111) foi obtido através de uma varredura $\theta:2\theta$ por passos de $0,01^\circ$ em 2θ , sendo que o tempo de contagem, em cada passo, foi de 20s. Assim foram obtidos, em condições experimentais idênticas (Tabela 5.2) os diagramas II e III respectivamente do filme fino de ouro e de uma lâmina de ouro de 0,15 mm de espessura: tratada termicamente durante 1 hora a 300°C , para eliminar possíveis tensões na rede e aumentar o tamanho dos grãos.

A assimetria apresentada nos diagramas é devida a fatores já comentados nos parágrafos 4.2 e 4.3. Em particular, fazemos notar que o diagrama III apresenta a forma esperada (vide Fig. 4.1) segundo Klug e Alexander.

Os diagramas II e III serão usados para se obter o perfil intrínseco do filme fino, efetuando-se a desconvolução de ambos pelo método de Stokes, sendo que o diagrama II representa o perfil experimental (111) do filme fino e o diagrama III, o perfil instrumental e espectral (vide Cap. 4), já que o perfil intrínseco, que corresponde à lâmina de ouro tratada termicamente, é muito fino. No diagrama II, mesmo sem nenhuma correção instrumental, já são claramente visíveis os máximos secundários, cuja resolução deverá melhorar muito, após a desconvolução.

Posteriormente foram tomados diagramas do filme fino (diagrama IV) e da lâmina de ouro (diagrama V), cujas condições de operação estão na Tabela 5.2, com o mesmo arranjo experimental, mas com radiação $\text{CrK}\alpha$, numa tentativa de melhorar a resolução obtida anteriormente. O diagrama V representa a convolução dos fatores instrumentais e do duplete $\text{CrK}\alpha_1$ e $\text{K}\alpha_2$, o que modifica a assimetria, fazendo o perfil alongado do lado dos ângulos altos, em vez dos baixos, como é o caso do diagrama III feito com $\text{CuK}\beta$.

Como se pode ver no diagrama IV, o lado de ângulos maiores se apresenta quase completamente sem ondulações, enquanto que, no lado de ângulos menores, os picos secundários estão bem resolvidos. Para que tal fato acontecesse, era necessário que os picos secundários devidos à radiação $\text{K}\alpha_2$ estivessem deslocados, dos devidos a $\text{K}\alpha_1$, de uma distância angular tal que os máximos de um coincidisse com os mínimos do outro, ou seja, que a raia- $\text{K}\alpha_2$ estivesse deslocada, da raia $\text{K}\alpha_1$, de uma distância angular igual à metade da largura angular de um pico secundário, de modo a preencher as depressões entre os picos (Fig. 5.8). Isto significa que este fil

me fino deve ter, por casualidade, uma espessura tal que

$$\Delta\theta_{01} = 3(\Delta\theta)_{\alpha_1, \alpha_2} \quad (5.1)$$

pois,

largura do pico central = 2ℓ ,

largura do pico lateral = ℓ ,

$$\Delta\theta_{01} = 3 \frac{\ell}{2} .$$

Mas $\ell/2$ deve ser igual à separação angular entre $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$.

Esta coincidência fornece um meio de se estimar a espessura do filme, sem se medir experimentalmente a separação angular entre os picos secundários e os pico principal, $\Delta\theta_{0j}$.

Para comparação, a espessura do filme também foi calculada, usando-se os dados experimentais do diagrama IV. Os resultados estão na Tabela 5.3. O valor $\Delta\theta_{01}$ foi obtido diretamente do diagrama IV; em consequência o resultado da Tabela 5.3 é só aproximado, sendo que um valor melhor será obtido após a desconvolução da curva.

TABELA 5.1
Condições de preparação da amostra

Material evaporado	Substrato	Direção normal do substrato	Temperatura do substrato (°C)	Taxa de evaporação	Vácuo
Duro	NaCl	100	ambiente < t < 296	6 a 7 Å/s	10^{-6} Torr

TABELA 5.2
Condições de Operação

Diagrama	IA	IB	II	III	IV	V	VI
Radiação	CrK α	CrK α	CuK β	CuK β	CrK α	CrK α	CrK α
Voltagem (Kv)	40	40	55	55	55	55	40
Corrente(mA)	20	20	30	30	30	30	20
Escala (pulsos/s)	10 ⁴	2x10 ²	10 ³	10 ³	10 ³	4x10 ²	10 ³
F.Div.(^o)	1	1	($\frac{1}{2}$)	($\frac{1}{2}$)	($\frac{1}{2}$)	($\frac{1}{2}$)	($\frac{1}{30}$)
F. Rec.(mm)	0,2	0,2	0,05	0,05	0,05	0,05	sem fenda
Vel.papel(mm/h)	300	300	300	300	300	300	300
Vel.motor	(1/8) ^o /min	(1/8)	passos 0,01 ^o	passos 0,01 ^o	passos 0,01 ^o	passos 0,01 ^o	1 ^o /min
Tempo de Contagem (s)	-	-	20	20	20	20	-
Varredura	$\theta:2\theta$	$\theta:2\theta$	$\theta:2\theta$	$\theta:2\theta$	$\theta:2\theta$	$\theta:2\theta$	ω
Cte.Tempo (s)	1	1	1	1	1	1	1

TABELA 5.3
Resultados do valor da espessura

θ_B (^o)	$(\theta_B)_{\alpha_1}$ (^o)	$(\theta_B)_{\alpha_2}$ (^o)	$(\Delta\theta)_{\alpha_1, \alpha_2}$ (rd)	$(\Delta\theta)_{01}$ (rd)	$e(\text{Å})$	Observações
-	29,087	29,141	0,001	0,003	624,470	Calculado Eq. (5.1)
29,18	-	-	-	0,003	625,033	Posição dos máximos

5.2.3. Dispersão angular dos grãos ao redor da normal ao filme

Para analisar a dispersão angular dos grãos ao redor da normal ao filme, foi usada uma fenda de divergência muito estreita, ($1/30$)^o, durante uma varredura ω (diagrama VI), garantindo assim, que a medida da largura do pico à

meia altura representasse a dispersão angular numa boa aproximação, e não a divergência do feixe. No filme analisado há $0,8^\circ$ de dispersão de seus grãos ao redor de sua normal. Desde que a dispersão angular, em torno da orientação preferencial, é pequena, o filme analisado tem textura de fibra. As condições de operação, para obtenção do diagrama VI, estão na Tabela 5.2.

A largura do pico é então o ângulo no vértice do cone da Fig. 5.1 e da Fig. 5.3 com a que ilustramos este método para medir a dispersão da orientação preferencial, ou seja, a distribuição do ângulo entre a direção (111) do filme fino e a normal à superfície do substrato.

5.3. Cálculo da desconvolução

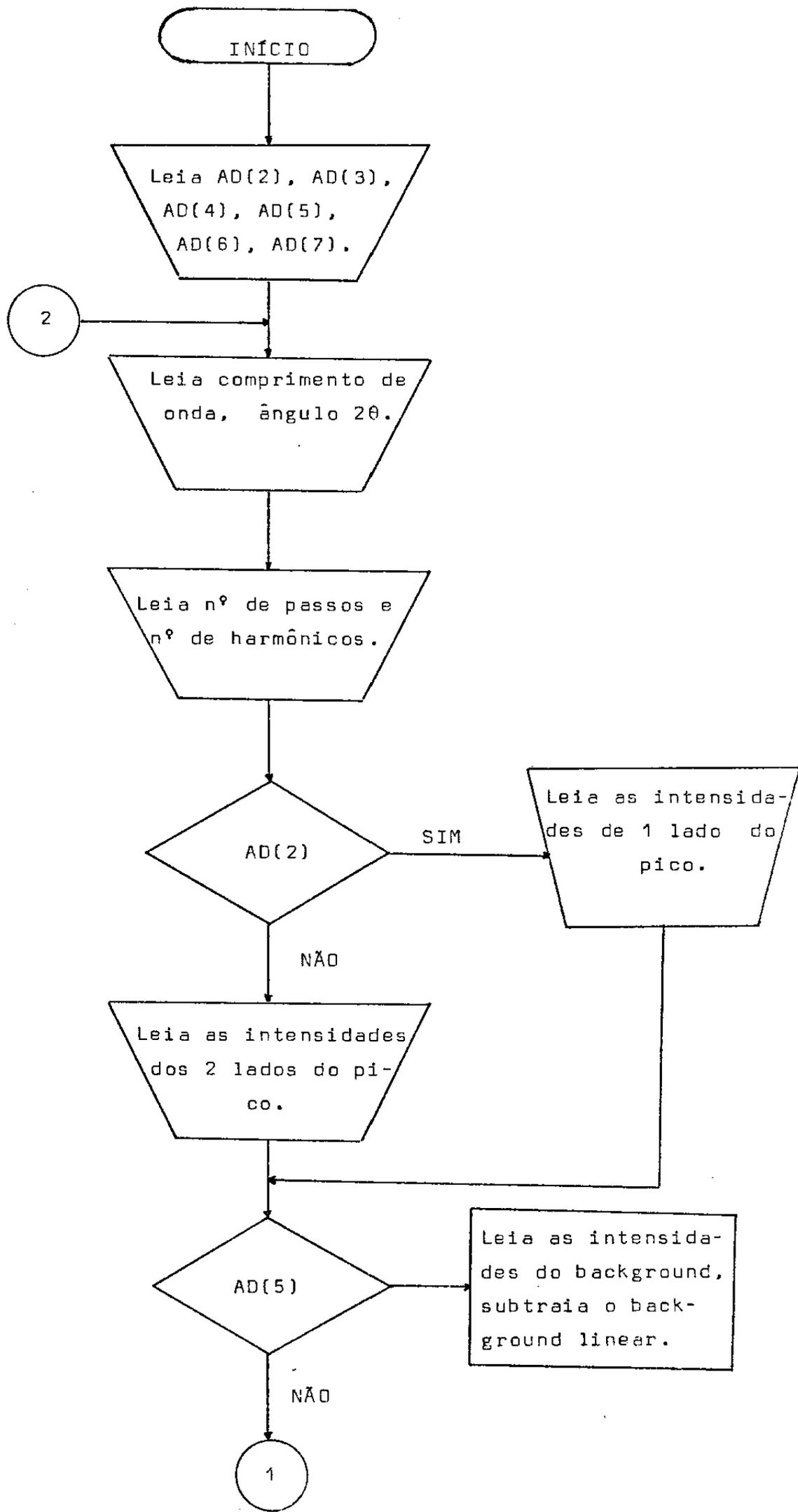
Foi programado o cálculo da desconvolução, seguindo o método de Stokes.

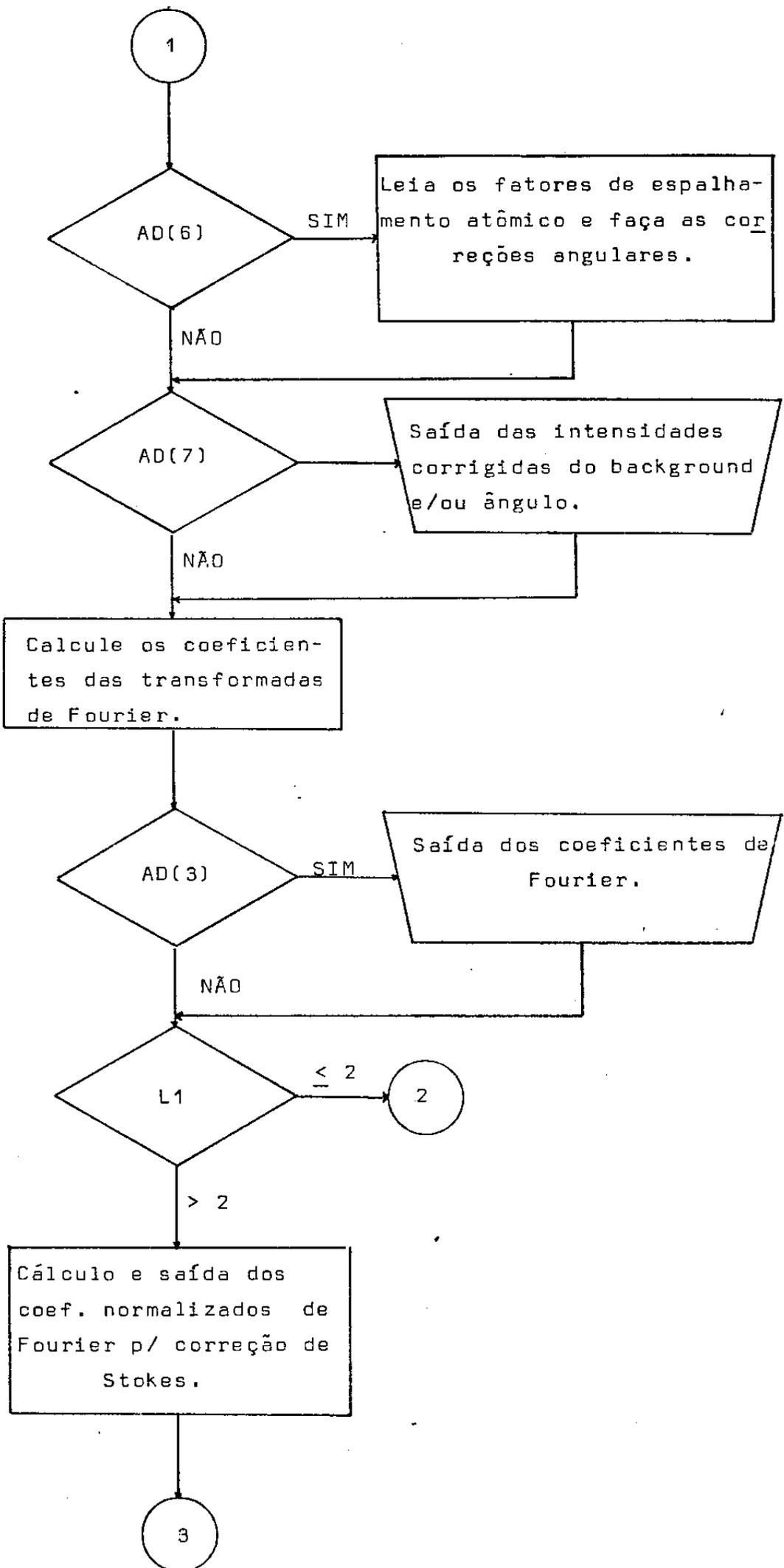
A precisão na obtenção do perfil intrínseco, a partir das medidas experimentais, é tanto melhor quanto menor a influência do instrumento. Ela diminui com o aumento da largura do perfil instrumental em relação à largura do perfil da amostra obtido experimentalmente. Na Fig. 5.9 estão representadas as curvas experimental e instrumental superpostas.

O programa de computação, feito para desconvolucionar as curvas, calcula os coeficientes normalizados da transformada de Fourier do perfil intrínseco, a partir dos coeficientes das transformadas do perfil da amostra padrão e do filme fino. Dos coeficientes da transformada de Fourier do perfil intrínseco são calculadas as intensidades da curva de

difração pura do filme fino (Fig.5.10). Na Tabela 5.4 estão as intensidades medidas dos perfis (111) do filme fino (diagrama II) e da lâmina de ouro (diagrama III) que representa a função instrumental. A Tabela 5.5 contém os coeficientes das transformadas de Fourier de ambos os perfis e a 5.6, o perfil desconvolucionado ou perfil intrínseco. Observa-se estrita se melhança qualitativa com o perfil teórico do tipo $\text{sen}^2 t/t^2$. No primeiro mínimo obteve-se um valor negativo (-0,104), onde dever-se-ia obter exatamente zero. Comparando-se esse valor com o máximo de 18,518, vemos que isto representa um erro de 0,56%, o que é provavelmente representativo da excelente te precisão das medidas feitas, assim como do processo de cálculo da desconvolução seguido. No Cap. 6 são analisados criticamente os resultados das medidas.

A seguir é apresentado um diagrama de blocos do programa de computação para desconvolução. O programa baseado num de Seitsonen e Inkinen⁽¹⁷⁾, está no Apêndice.





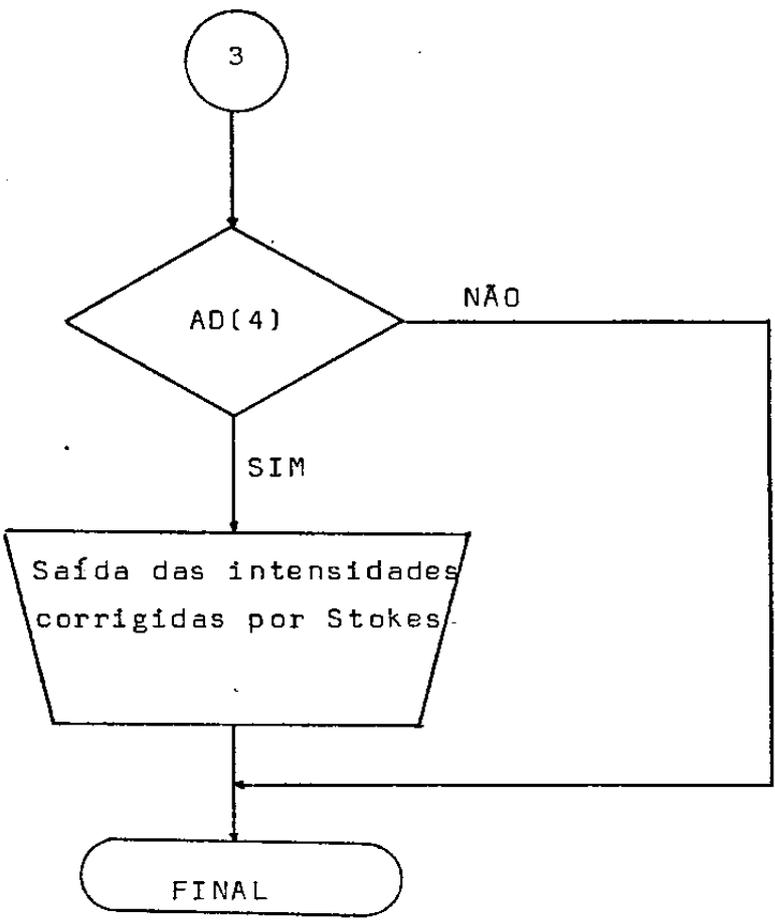


TABELA 5.4

Intensidades experimentais do Filme Fino e da amostra padrão

ϵ	Filme Fino		Amostra padrão		ϵ	Filme Fino		Amostra padrão	
	I(ϵ)	I(- ϵ)	I(ϵ)	I(- ϵ)		I(ϵ)	I(- ϵ)	I(ϵ)	I(- ϵ)
0	108002		19422		31	2166	2042	153	370
1	107271	105889	18928	18353	32	2027	1939	137	379
2	104128	100445	16695	16536	33	1893	1917	150	321
3	97693	93229	13729	14221	34	1769	1759	110	271
4	89331	84589	9980	12120	35	1687	1691	133	257
5	80101	74633	7025	10367	36	1510	1446	137	250
6	69436	63523	5129	8850	37	1329	1293	118	210
7	59460	53187	3616	7680	38	1242	1167	110	197
8	49096	43541	2588	6412	39	1099	1021	107	180
9	39420	34358	2102	5547	40	977	1013	110	168
10	31610	27066	1720	4878	41	991	935	111	145
11	24836	21020	1396	4117	42	909	909	91	130
12	19300	16810	1100	3588	43	940	935	98	139
13	15338	13461	993	2979	44	903	920	93	123
14	12633	11283	808	2520	45	833	877	85	127
15	10556	9971	728	2132	46	932	923	96	132
16	9275	8903	609	1853	47	833	906	103	108
17	8593	8288	495	1612	48	786	773	117	112
18	7769	7746	475	1426	49	733	742	91	108
19	7137	7244	392	1280	50	605	721	93	125
20	6630	6595	362	1079	51	554	656	85	106
21	5874	5948	309	1010	52	544	638	87	126
22	5392	5370	317	873	53	564	567	78	99
23	4518	4575	272	807	54	502	572	70	106
24	3892	3732	235	720	55	569	543	85	90
25	3422	3236	211	658	56	554	580	103	80
26	2874	2696	239	612	57	512	576	76	90
27	2607	2502	165	581	58	506	558	82	85
28	2420	2237	203	547	59	495	549	78	100
29	2232	2203	180	533	60	508	540	91	89
30	2143	2087	132	426	61	451	516	82	80

continuação da TABELA 5.4

ε	Filme Fino		Amostra padrão		ε	Filme Fino		Amostra padrão	
	I(ε)	I(-ε)	I(ε)	I(-ε)		I(ε)	I(-ε)	I(ε)	I(-ε)
62	478	491	72	85	92	221	201	80	60
63	392	422	76	89	93	210	213	56	73
64	402	401	72	90	94	192	263	78	68
65	361	390	77	83	95	222	237	53	67
66	351	405	87	95	96	201	240	71	63
67	386	355	71	101	97	216	229	60	58
68	386	371	80	100	98	167	238	59	74
69	381	416	80	82	99	196	229	66	80
70	343	387	86	85	100	189	225	53	77
71	362	403	78	80	101	190	200	40	75
72	348	370	73	80	102	173	209	9	76
73	346	347	80	70	103	188	207	40	76
74	291	356	83	86	104	195	207	62	82
75	307	370	91	90	105	176	181	60	65
76	318	318	58	78	106	187	215	60	79
77	276	311	75	70	107	177	200	76	85
78	257	298	85	62	108	189	199	40	92
79	260	279	86	78	109	185	202	65	51
80	279	269	67	79	110	160	161	50	58
81	236	311	75	77	111	182	197	60	90
82	260	301	65	101	112	167	180	56	77
83	266	279	76	80	113	185	179	60	76
84	263	279	78	63	114	178	202	60	60
85	208	257	68	70	115	155	185	72	52
86	233	270	57	69	116	108	181	67	75
87	258	291	80	67	117	108	176	73	70
88	275	274	77	73	118	156	183	52	64
89	236	252	67	82	119	126	190	60	74
90	196	218	60	82	120	178	160	9	66
91	220	238	83	80					

TABELA 5.5

Transformadas de Fourier

n	$G_r(n)$	$H_r(n)$	$F_r(n)$	$F_r(n)$ corrig.	$T\left(\frac{\text{sen}^2 t}{t^2}\right)$	R
1	10,153	17,900	1,000	1.0145	1.0145	0.9775
2	10,020	17,093	0,967	0.9815	0.9594	0.9775
3	9,652	15,491	0,910	0.9245	0.9042	0.9780
4	9,124	13,794	0,857	0.8715	0.8490	0.9742
5	8,518	12,085	0,804	0.8185	0.7940	0.9701
6	7,898	10,458	0,751	0.7655	0.7388	0.9651
7	7,298	8,951	0,695	0.7095	0.6837	0.9636
8	6,727	7,578	0,638	0.6525	0.6285	0.9632
9	6,187	6,327	0,580	0.5945	0.5734	0.9645
10	5,674	5,208	0,520	0.5345	0.5183	0.9697
11	5,186	4,218	0,461	0.4755	0.4631	0.9739
12	4,727	3,351	0,402	0.4165	0.4080	0.9796
13	4,297	2,587	0,341	0.3555	0.3529	0.9927
14	3,898	1,934	0,281	0.2955	0.2977	1.0074
15	3,524	1,371	0,220	0.2345	0.2426	1.0345
16	3,175	0,901	0,161	0.1755	0.1875	1.0681
17	2,848	0,525	0,104	0.1185	0.1323	1.1166
18	2,545	0,230	0,051	0.0655	0.0772	1.1786
19	2,268	0,033	0,008	0.0225	0.0221	0.9822
20	2,013	-0,048	-0,013	0.0015	0	-
21	1,775	-0,051	-0,016	-0.0015	0	-
22	1,551	-0,041	-0,015	0	0	-
23	1,345	-0,037	-0,015	0	0	-
24	1,161	-0,036	-0,017	0	0	-
25	0,999	-0,027	-0,015	0	0	-
26	0,855	-0,019	-0,012	0	0	-
27	0,724	-0,016	-0,013	0	0	-
28	0,605	-0,017	-0,016	0	0	-
29	0,500	-0,018	-0,02	0	0	-
30	0,411	-0,018	-0,02	0	0	-
31	0,334	-0,007	-0,01	0	0	-
32	0,265	-0,007	-0,01	0	0	-
33	0,206	-0,007	-0,02	0	0	-

TABELA 5.6

Intensidades do perfil intrínseco

ϵ	$I(\epsilon)$
0	18,518
1	18,181
2	17,200
3	15,658
4	13,685
5	11,441
6	9,100
7	6,822
8	4,760
9	3,017
10	1,661
11	0,710
12	0,140
13	-0,104
14	-0,104
15	0,051
16	0,277
17	0,499
18	0,666
19	0,749
20	0,741
21	0,655
22	0,517
23	0,358
24	0,209
25	0,093
26	0,023
27	0,003
28	0,027
29	0,079
30	0,143

ϵ	$I(\epsilon)$
31	0,203
32	0,244
33	0,259
34	0,247
35	0,213
36	0,164
37	0,113
38	0,067
39	0,036
40	0,023
41	0,027
42	0,045
43	0,070
44	0,086
45	0,116
46	0,124
47	0,121
48	0,106
49	0,083
50	0,057
51	0,033
52	0,015
53	0,007
54	0,008
55	0,017
56	0,031
57	0,047
58	0,060
59	0,068
60	0,068
61	0,062

continuação da TABELA 5.6

ϵ	$I(\epsilon)$
62	0,050
63	0,036
64	0,022
65	0,010
66	0,004
67	0,003
68	0,008
69	0,016
70	0,026
71	0,035
72	0,039
73	0,041
74	0,039
75	0,031
76	0,022
77	0,011
78	0,002
79	-0,002
80	-0,005
81	-0,003
82	0,002
83	0,009
84	0,016
85	0,022
86	0,025
87	0,025
88	0,022
89	0,016
90	0,010
91	0,003

ϵ	$I(\epsilon)$
92	-0,001
93	-0,004
94	-0,004
95	-0,002
96	0,001
97	0,006
98	0,010
99	0,013
100	0,014
101	0,013
102	0,009
103	0,005
104	0,001
105	-0,002
106	-0,005
107	-0,005
108	-0,003
109	0,000
110	0,004
111	0,008
112	0,010
113	0,011
114	0,010
115	0,007
116	0,003
117	-0,001
118	-0,005
119	-0,008
120	-0,009

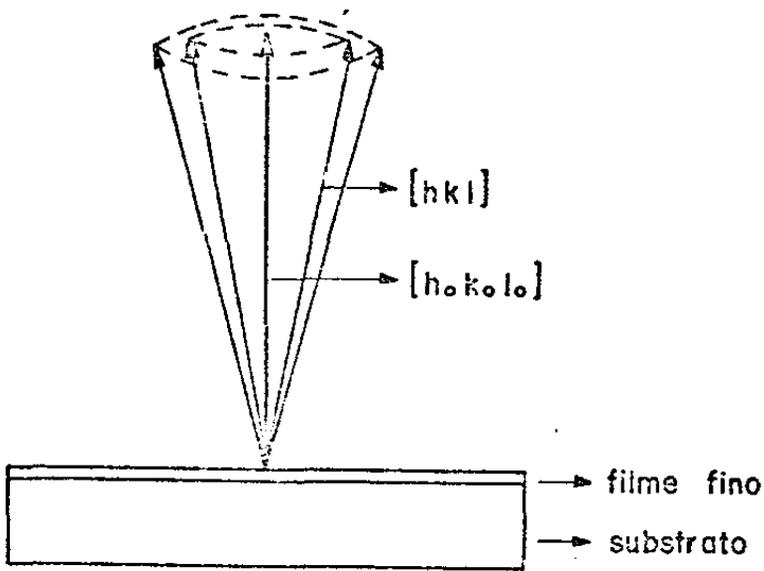


Fig. 5.1 - Filme fino com textura de fibra.

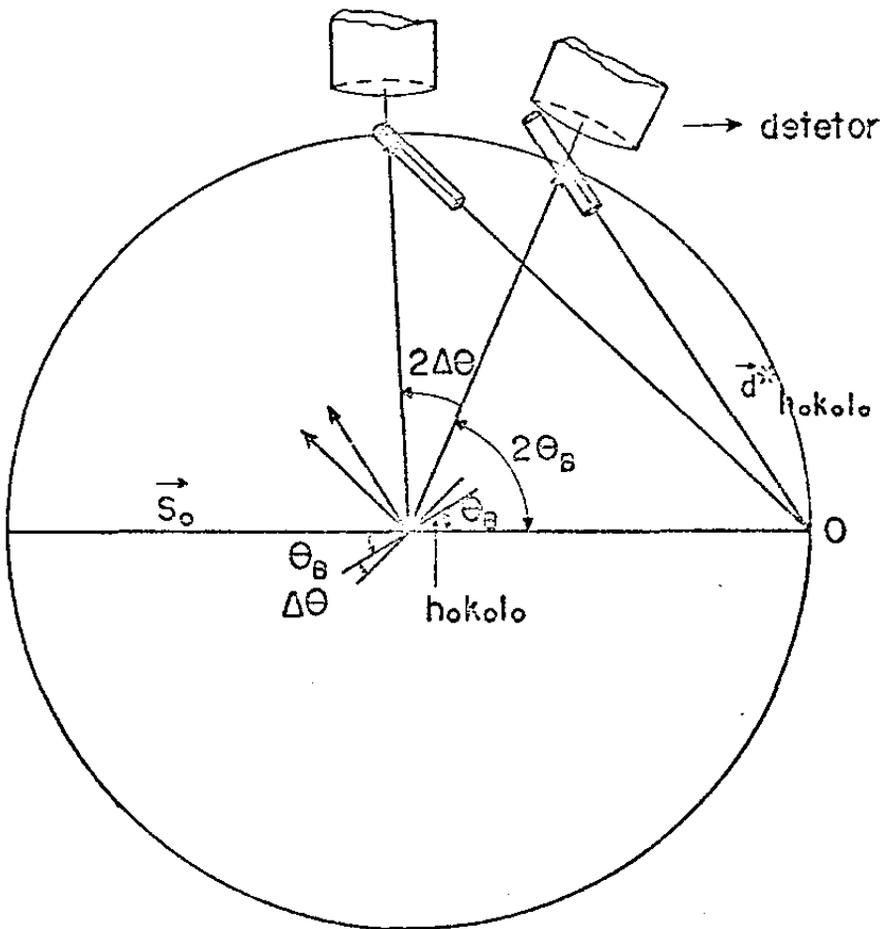


Fig. 5.2 - Geometria da difração de raios-X numa varredura $\theta:2\theta$.

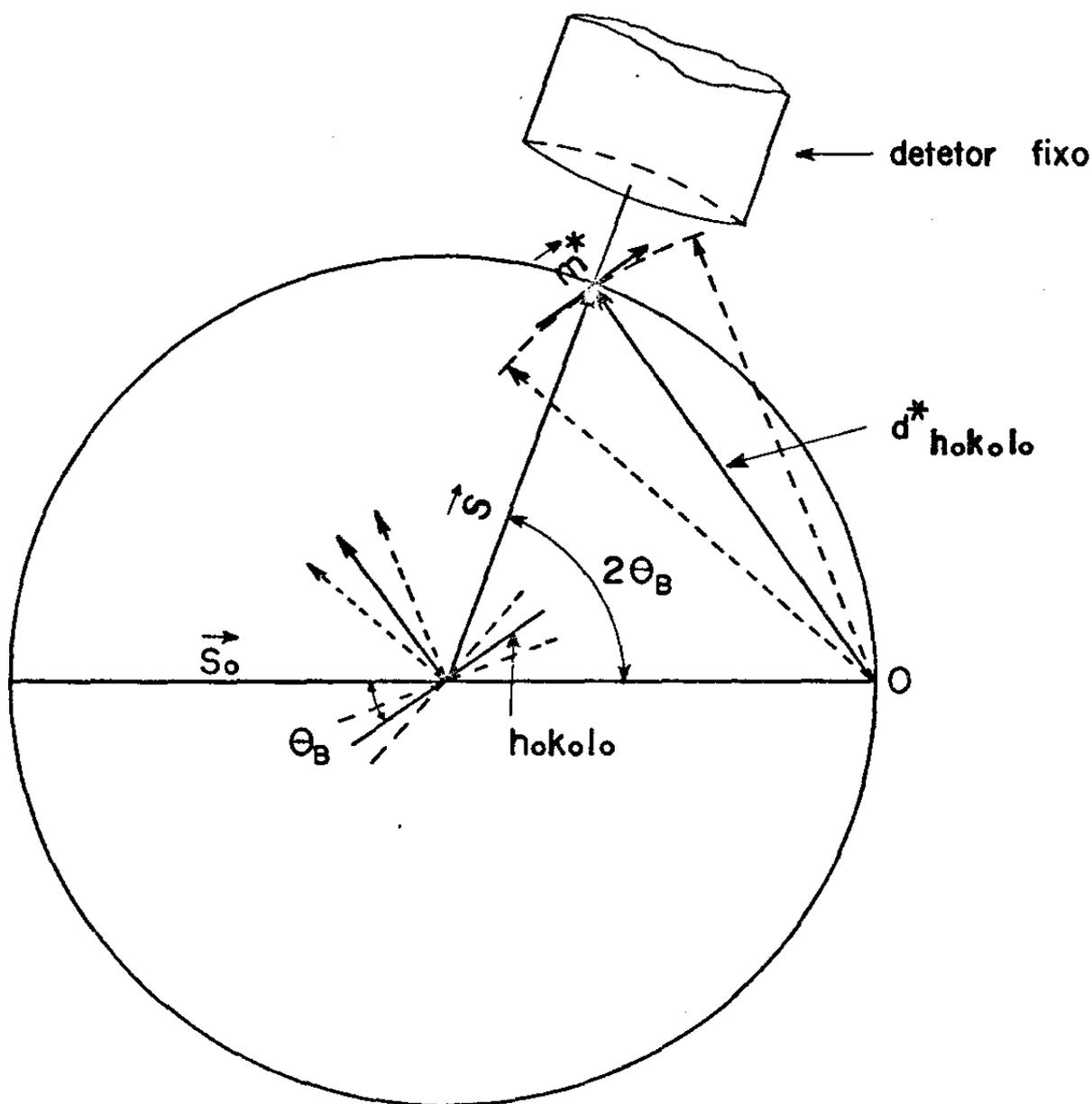


Fig. 5.3 - Geometria da difração de raios-X numa varredura ω .

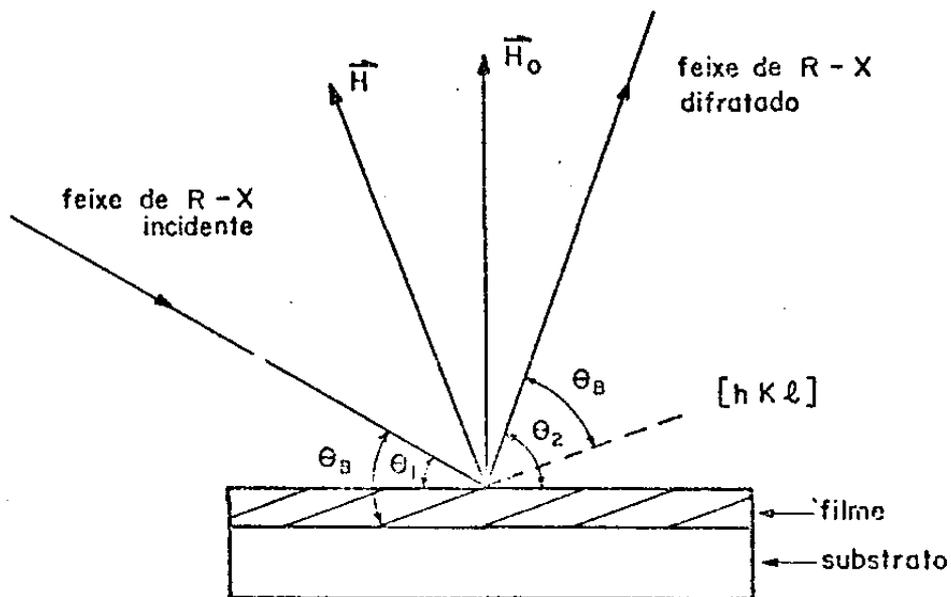


Fig. 5.4 - Ângulos de incidência, θ_1 , e de difração, θ_2 , dos raios-X numa varredura assimétrica.

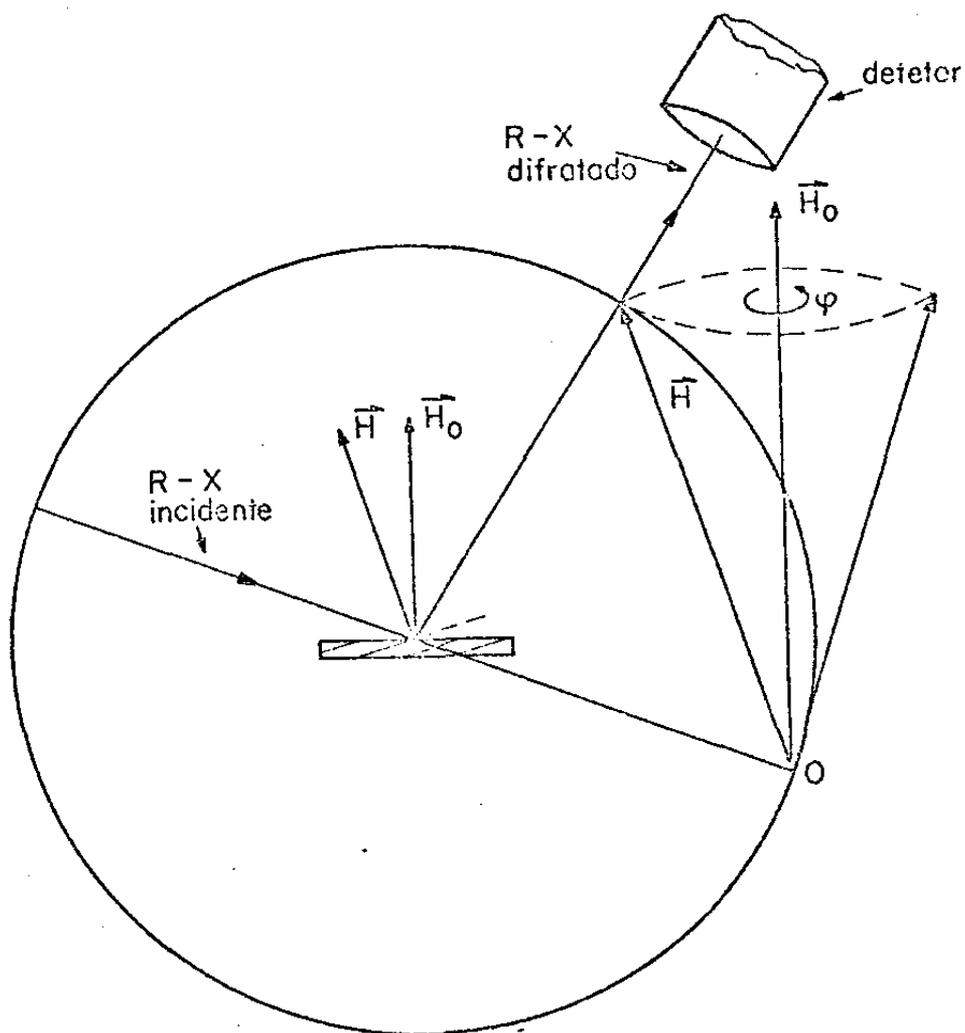


Fig. 5.5 - Geometria da difração de raios-X numa varredura assimétrica.

$$0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$$

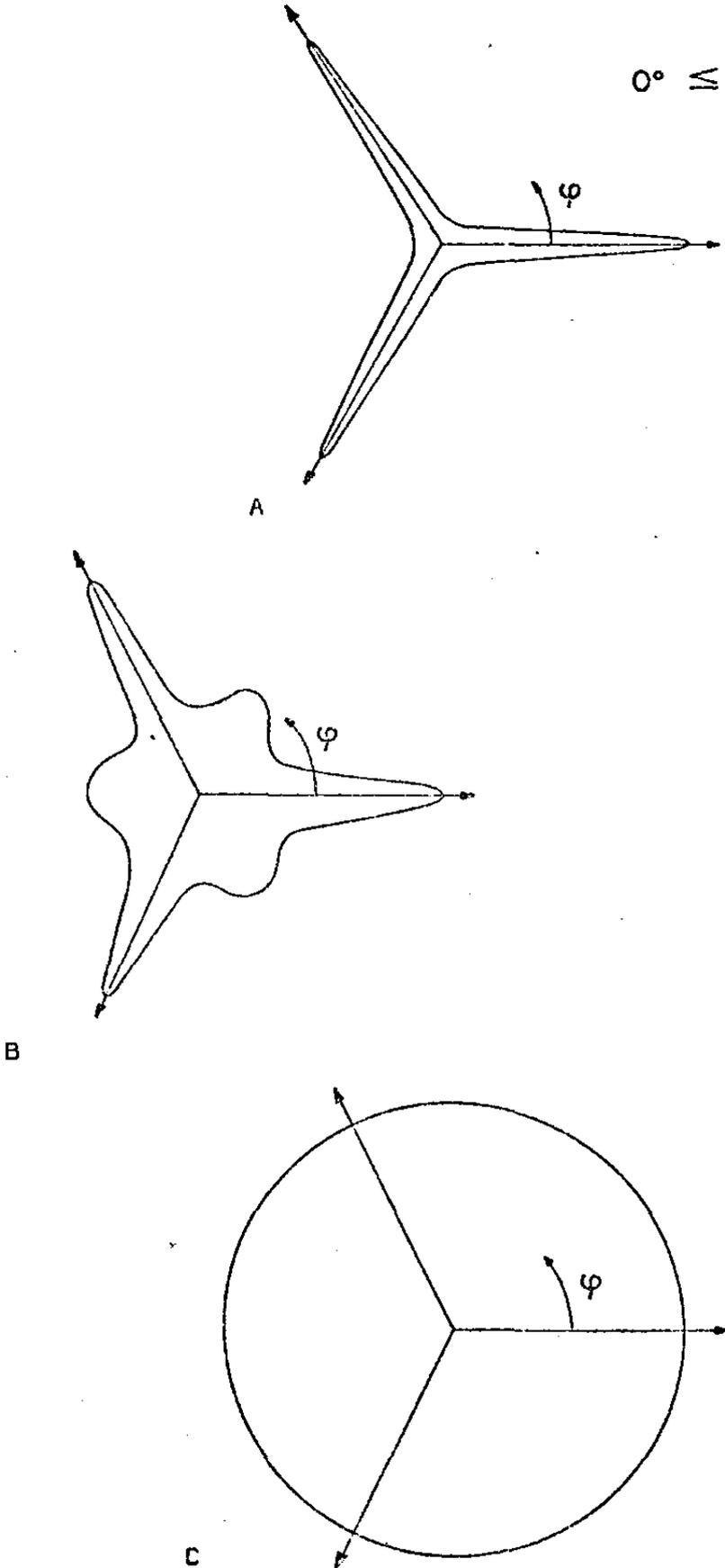


Fig. 5.6 - Diagrama polar das intensidades quando o eixo \vec{H}_0 possui simetria três, para um filme monocristalino (A), um filme com uma orientação preferencial (B) e um filme policristalino sem nenhuma orientação preferencial (C).

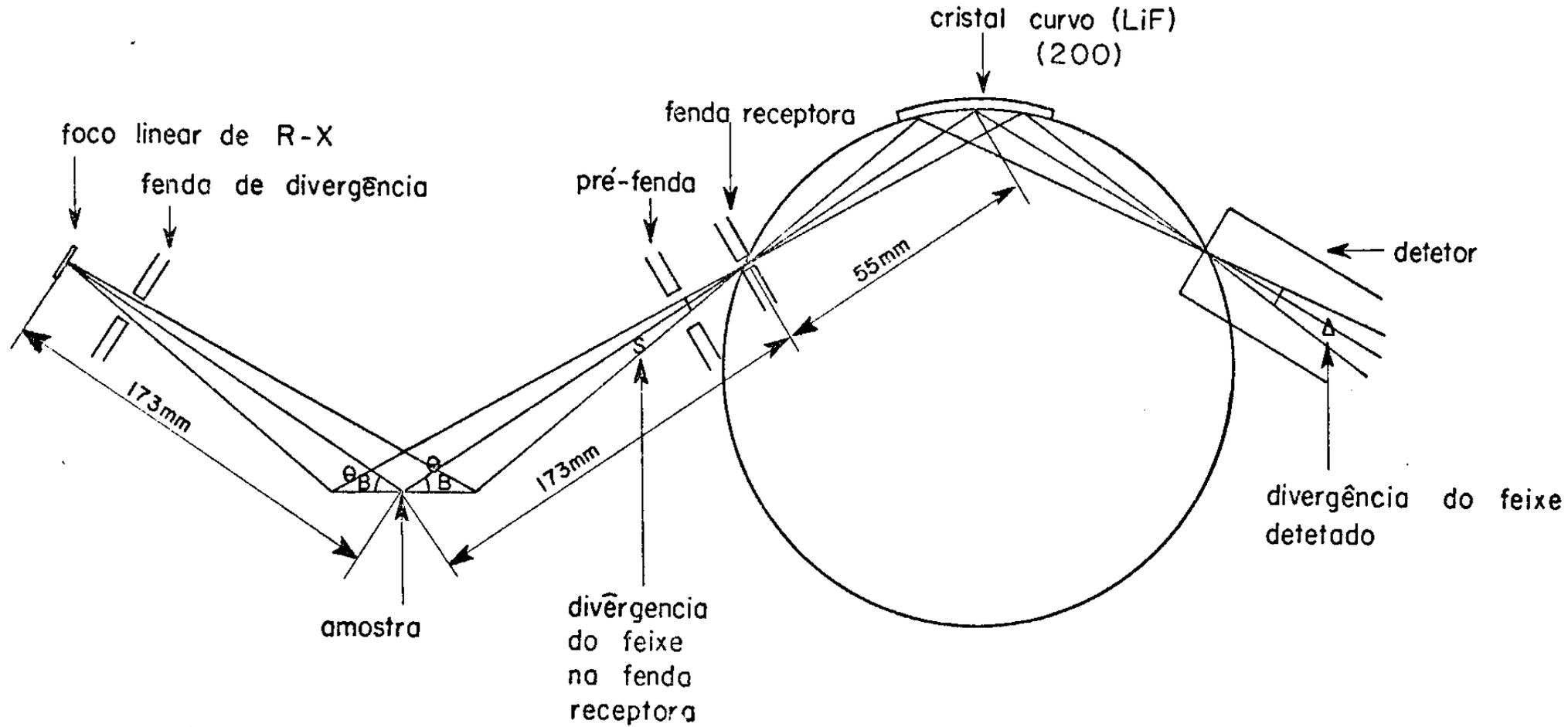


Fig. 5.7 - Geometria de focalização dos raios-X, usando um monocromador curvo de feixe difratado.

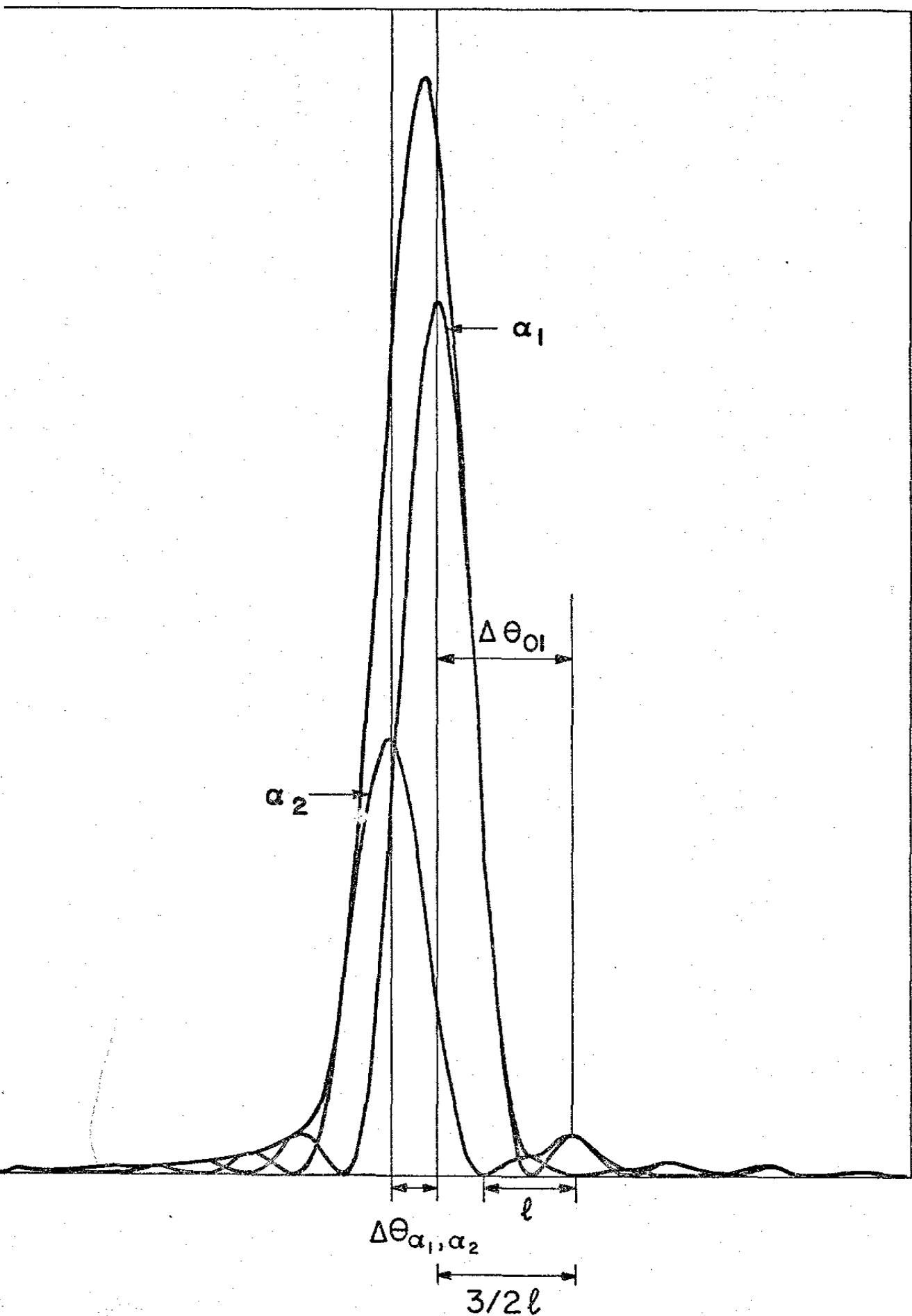


Fig. 5.8 - Esquema do perfil de difração das linhas $k\alpha_1$ e $k\alpha_2$ da radiação, por um filme fino cuja espessura é tal que $\Delta\theta_{01}$ é três vezes $(\Delta\theta)_{\alpha_1, \alpha_2}$.

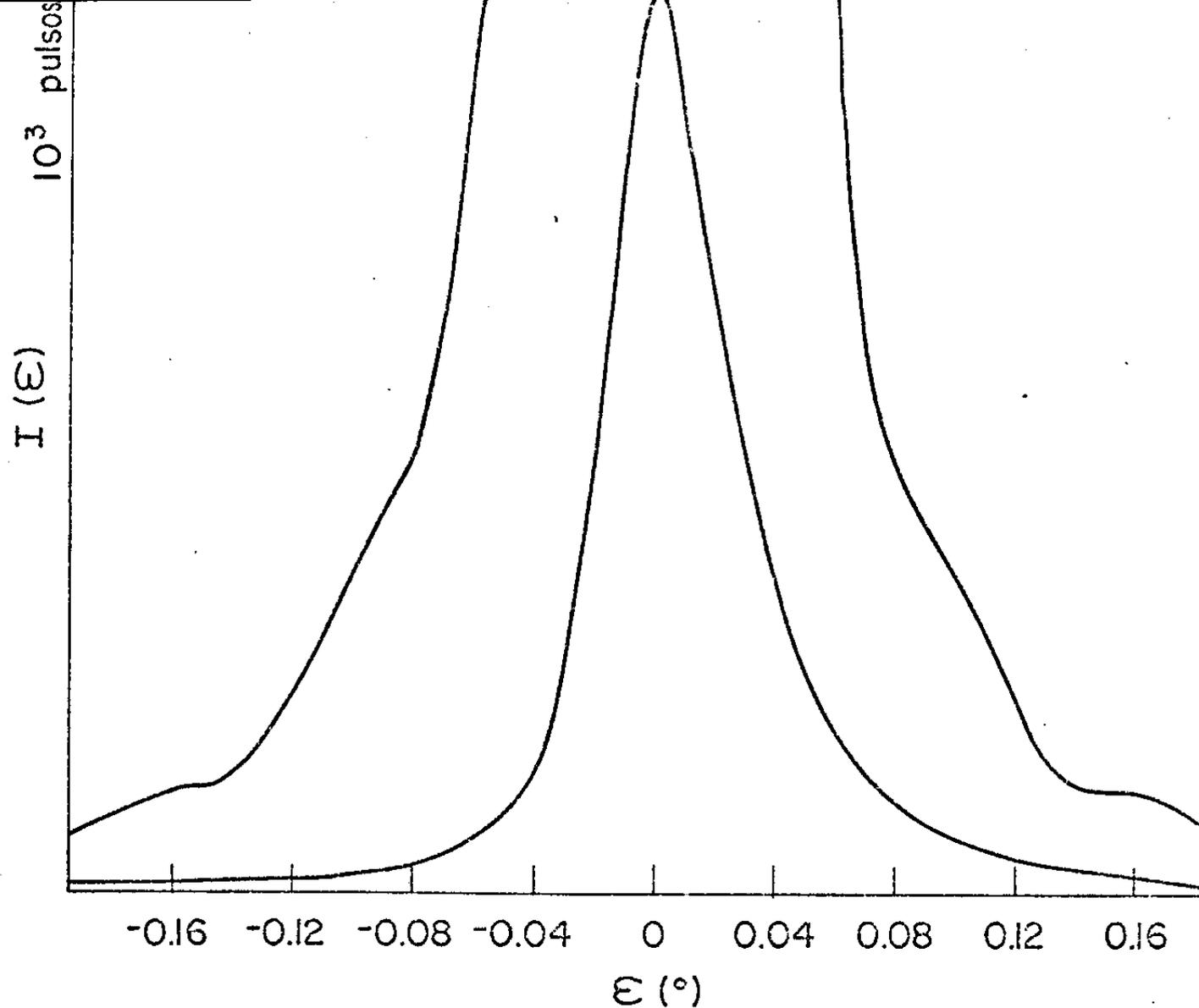


Fig. 5.9 - Distribuição das intensidades difratadas pelo filme fino e pela amostra padrão em função do deslocamento angular, obtida experimentalmente.

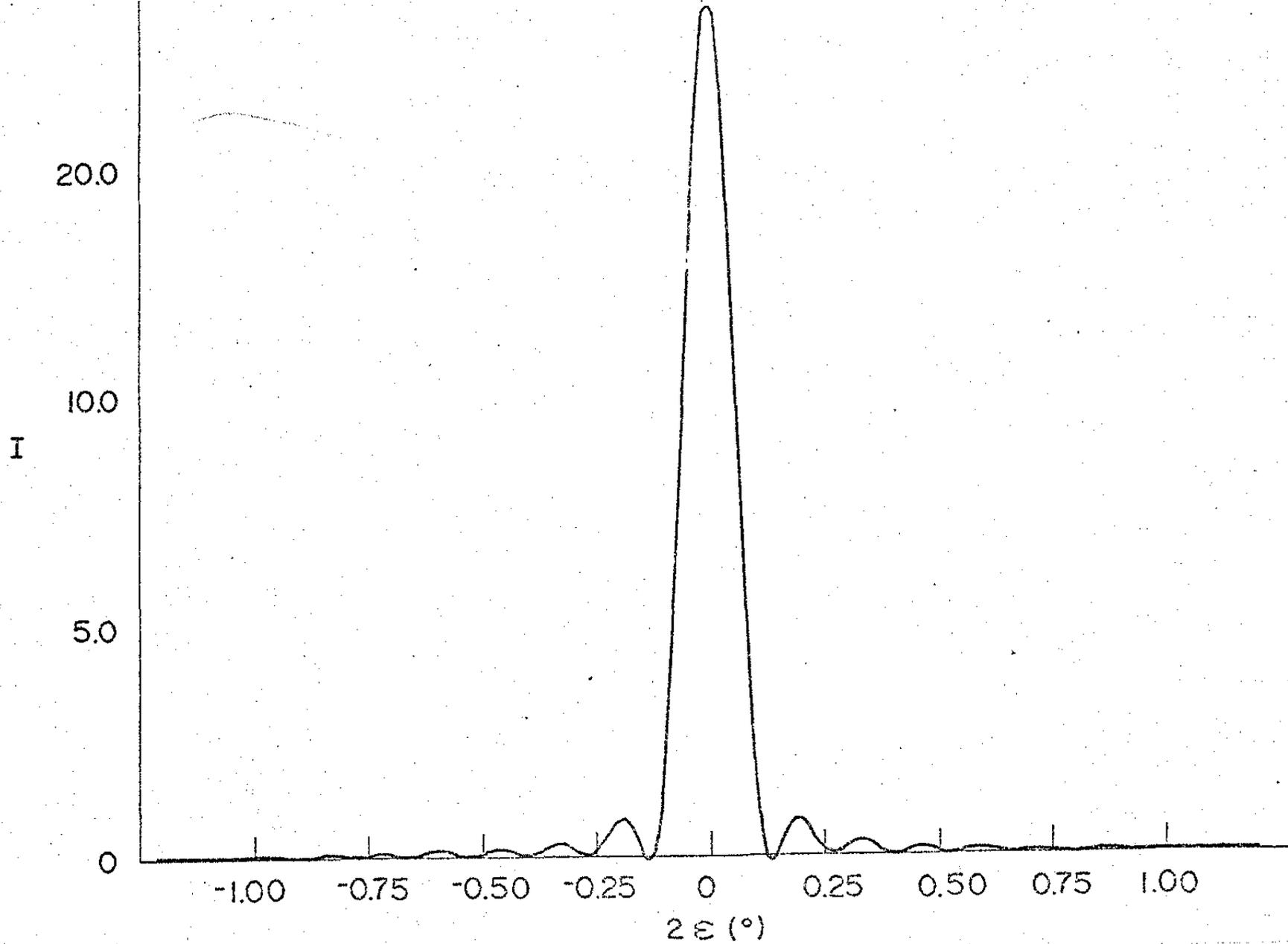


Fig. 5.10 - Distribuição da intensidade de raios-X difratada pelo filme fino em função do deslocamento angular, sem alargamento instrumental.

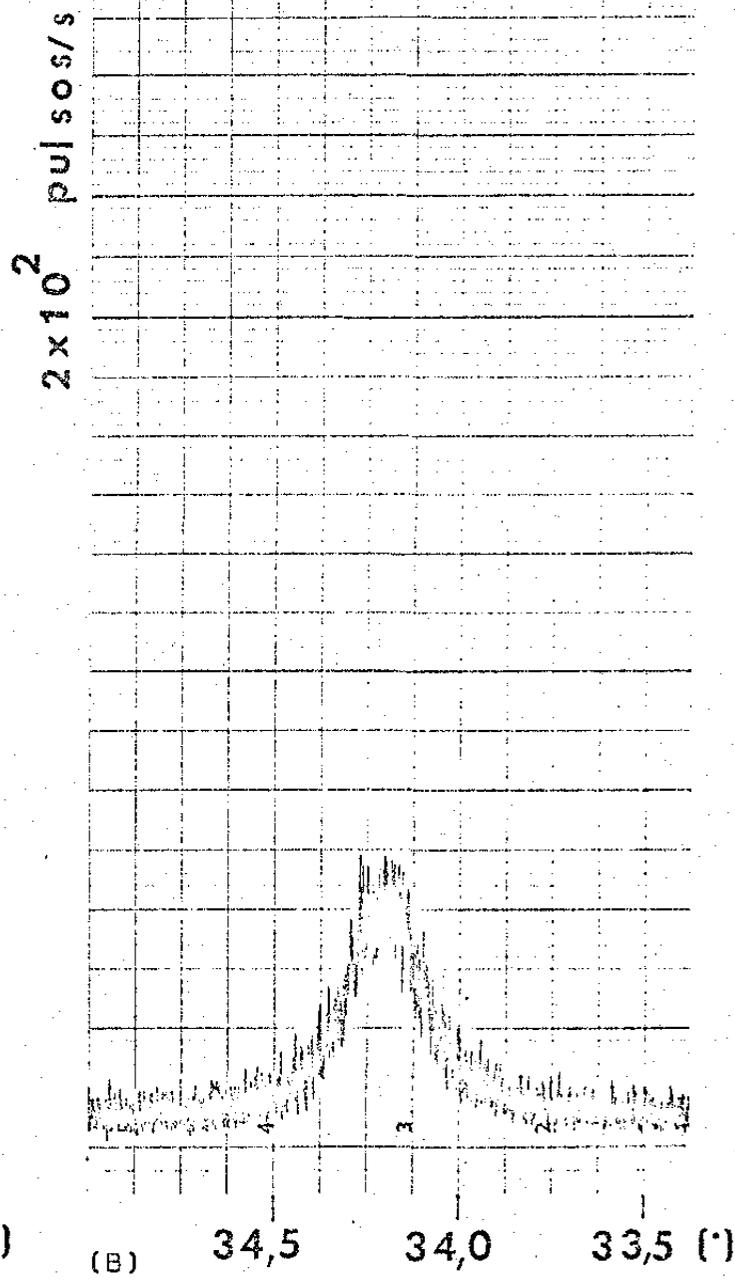
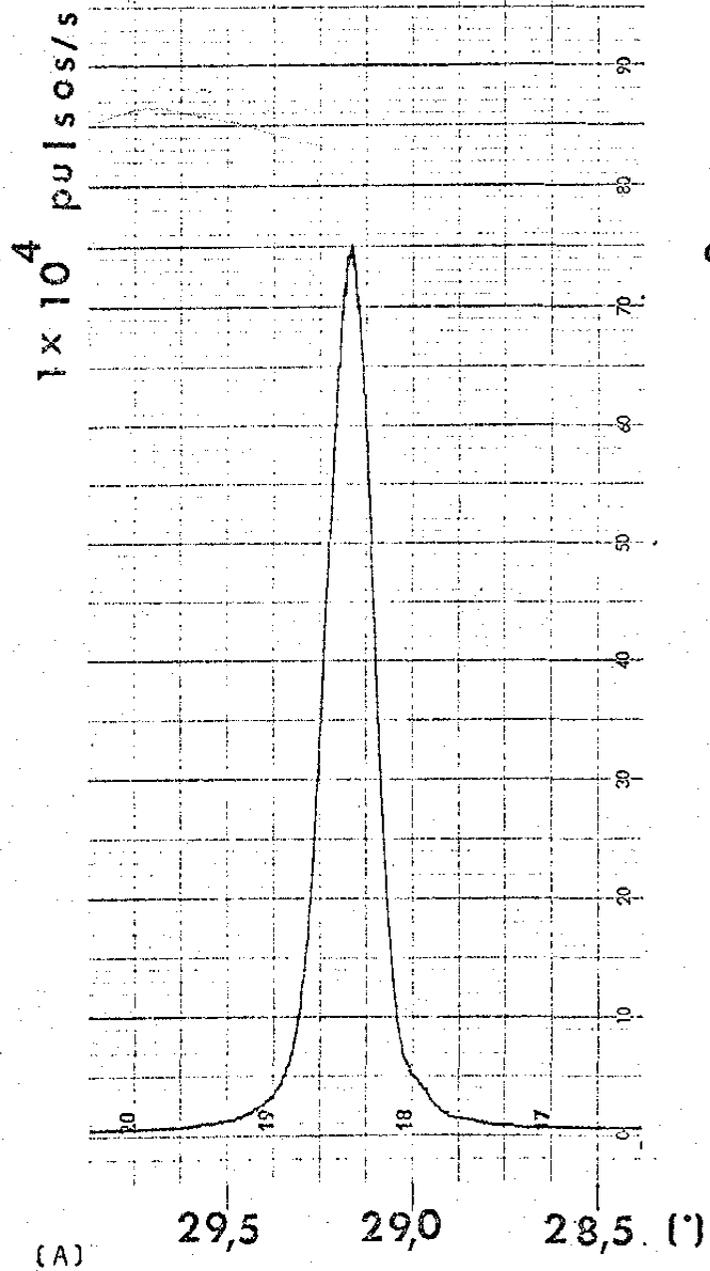
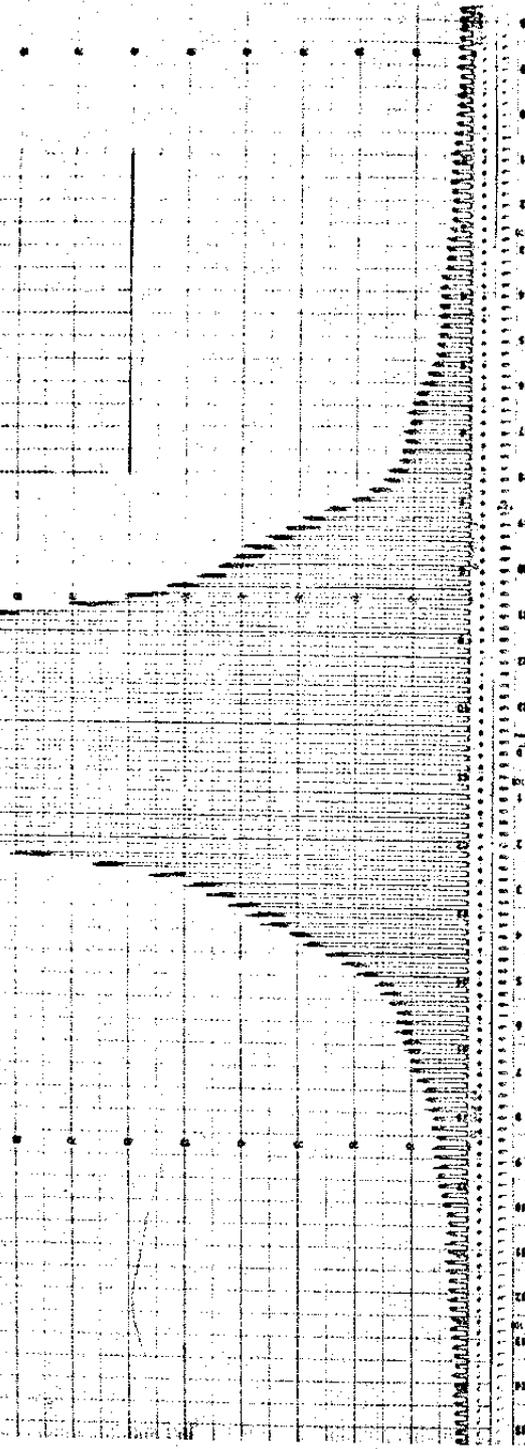
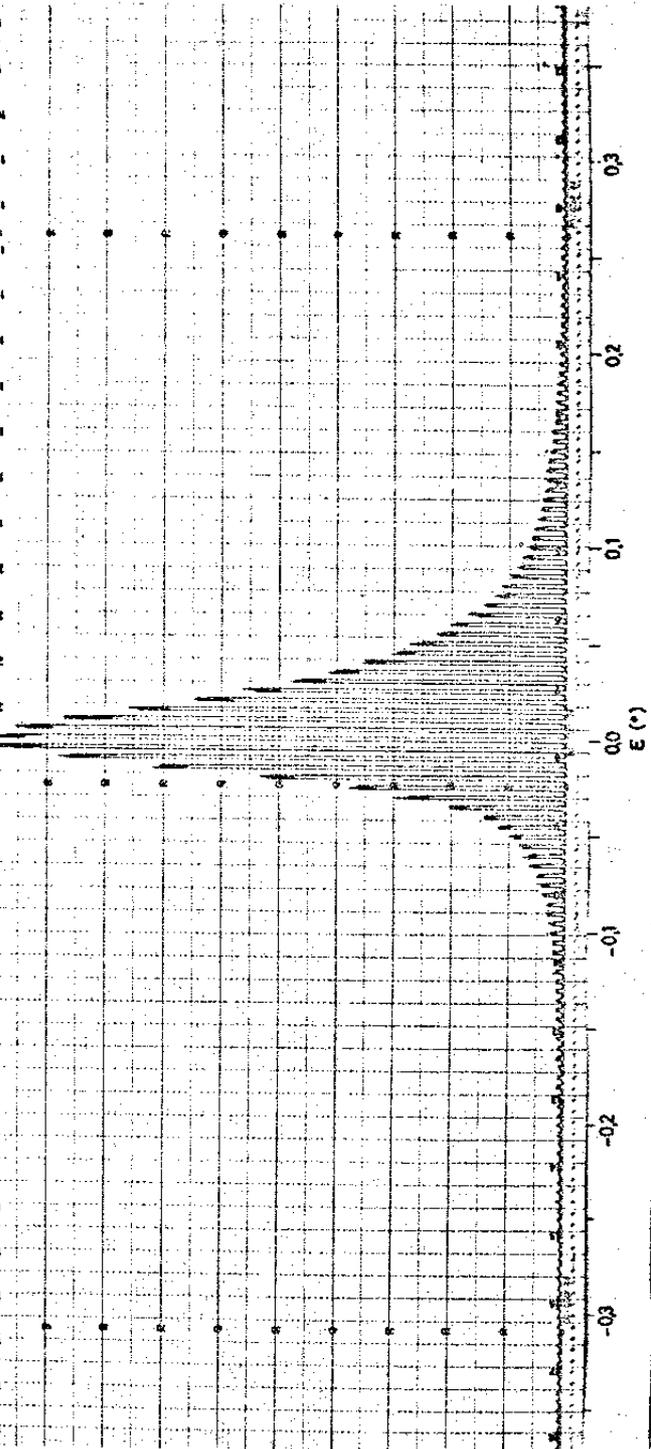


DIAGRAMA I - Perfil de difração de raios-X do plano (111) (A) e do plano (200) do filme fino (B).

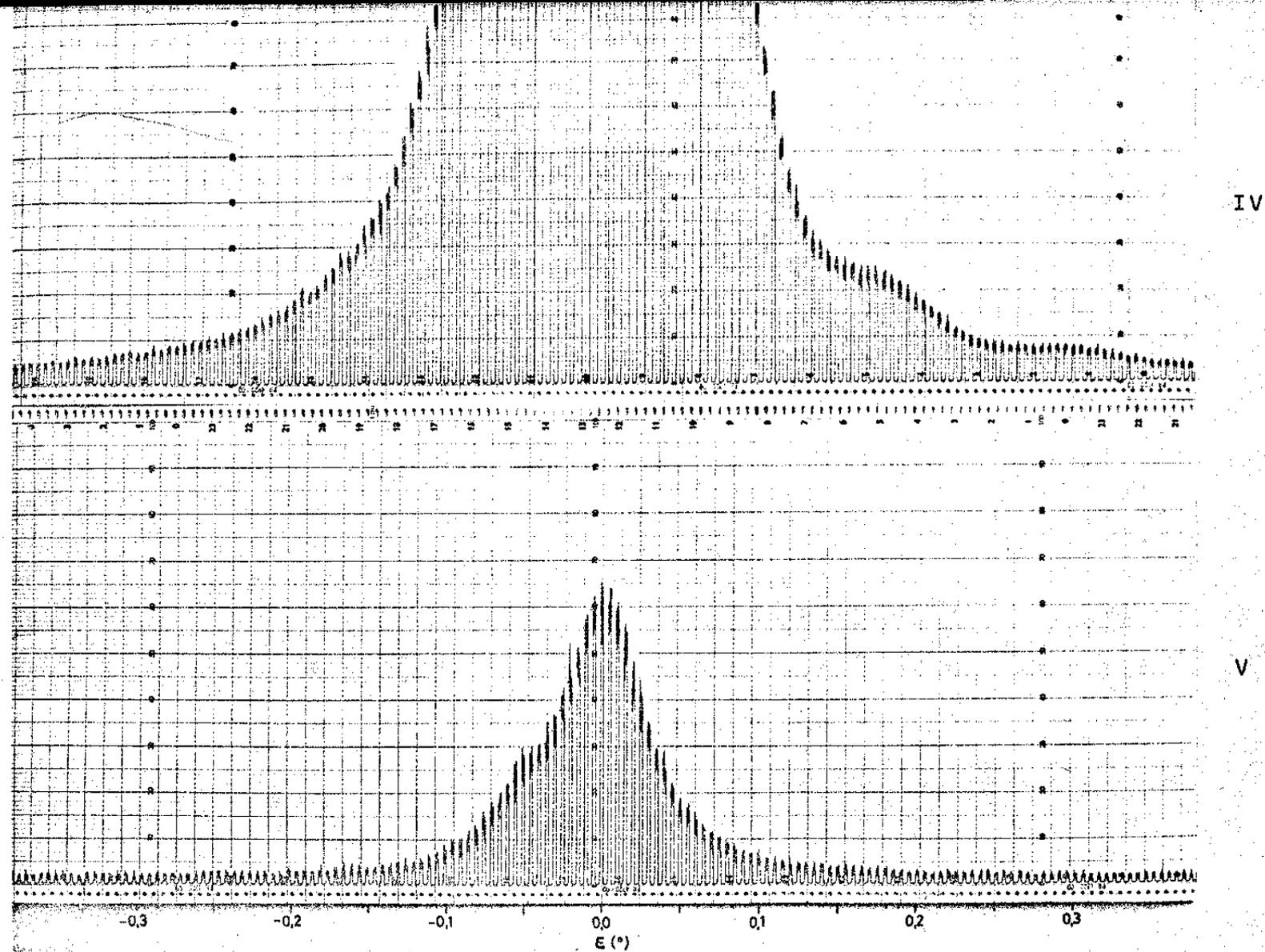
II



III



DIAGRAMAS II e III - Perfis de difração de raios-X do filme fino de ouro (II) e da amostra padrão (III), tomados com radiação $\text{CuK}\beta$.



DIAGRAMAS IV e V - Perfil de difração de raios-X do filme fino de ouro (IV) e da amostra padrão (V) tomados com radiação $CrK\alpha$.

1×10^3 pulsos/s

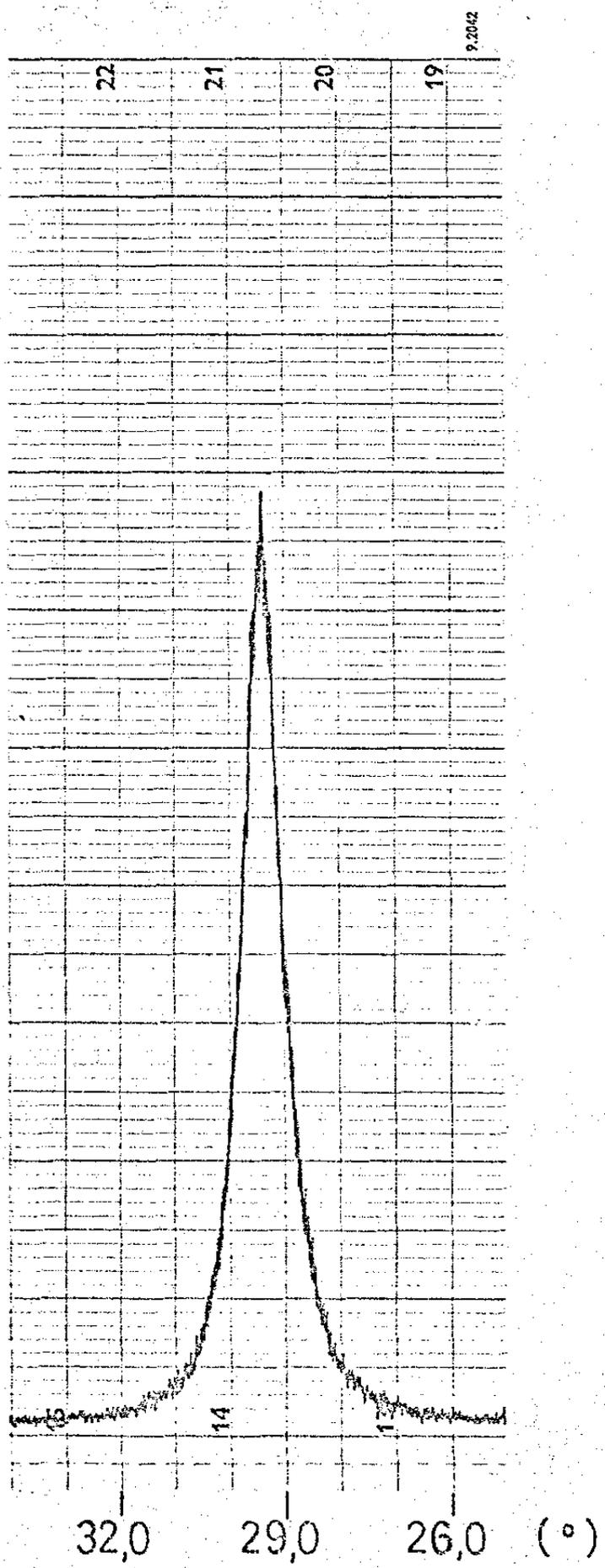


DIAGRAMA V - Perfil de difração de raios-X do filme fino, numa varredura ω .

CAPÍTULO 6

Análise do perfil desconvolucionado

6.1. Comentários

Obtivemos no Cap. 5, o perfil desconvolucionado da reflexão (111) do filme fino de ouro, isto é, o perfil livre das distorções introduzidas pelas aberrações instrumentais. O resultado esperado era de se obter um perfil $f(\epsilon)$ essencialmente análogo à função $\text{sen}^2 t/t^2$. Qualitativamente esse perfil, (vide Tabela 5.6 e Fig. 5.6) concorda com o esperado no seu aspecto geral, diferindo apenas um pouco qualitativamente. Com efeito, a largura do pico central do perfil desconvolucionado (0.13°) é aproximadamente o dobro da largura dos picos laterais (de $0,065^\circ$ a $0,07^\circ$), como é previsto pela teoria, que a função $\text{sen}^2 t/t^2$ deve ter o máximo central com o dobro da largura dos máximos laterais. No entanto, na Tabela 6.1, vê-se que a altura dos máximos secundários é sistematicamente menor na curva experimental do que na curva teórica, e que a relação $I_{\text{teórico}}/I_{\text{exp}}$ cresce com t , isto é, os máximos secundários experimentais vão se achatando mais, à medida que se afasta do máximo central.

Este fato poderia ser devido a duas razões diferentes, agindo juntas ou separadamente:

a) o perfil intrínseco da amostra padrão não é tão estreito como esperado, o que poderia ser corrigido com uma convolução adicional; ou então

b) a espessura do filme fino não é uniforme.

Esta última possibilidade foi analisada, ajustando

-se ao perfil desconvolucionado, a função (vide Cap. 3):

$$I = \sum_i a_i \frac{\text{sen}^2 t_i}{t_i^2} \quad , \quad (3.24)$$

onde os t_i corresponde às espessuras e_i de um filme fino em degraus.

A seguir faremos ambos estudos, para tentar resolver qual dessas, ou em que medida essas hipóteses são verdadeiras.

TABELA 6.1

Intensidades dos máximos experimentais e teóricos

Máximo Nº	$\epsilon(^{\circ})$	Intensidade exp.	I_f Intens.exp. relativa	I_t Máximos de $\text{sen}^2 t/t^2$	Abscissa Max.Teórico: t/π	$R = \frac{I_t}{I_f}$
0	0	18,518	100	100	0	1
1	0,19	0,744	4,02	4,72	1,43	1,174
2	0,33	0,257	1,39	1,65	2,46	1,187
3	0,46	0,122	0,67	0,83	3,47	1,239
4	0,60	0,068	0,37	0,50	4,48	1,351
5	0,73	0,041	0,22	0,336	5,482	1,5273
6	0,865	0,024	0,13	0,24	6,484	1,8462
7	1,00	0,014	0,076	0,18	7,486	2,3684
8	1,13	0,011	0,059	0,14	8,488	2,3729

6.2. O perfil desconvolucionado como perfil de um filme fino com degraus

No parágrafo 3.3 obtivemos, na Eq. (3.24), a expressão geral para o perfil de um filme fino em degraus. Os coe-

ficientes a_i foram determinados mediante um ajuste pelo método dos mínimos quadrados, onde a_i representa a porcentagem em volume da parte iluminada do filme com espessura de N_i camadas. O valor médio da espessura, encontrado previamente, corresponde a t_0 , com N_0 camadas, e foram tomadas no cálculo as espessuras com

$$N_{0-10}, N_{0-9}, \dots, N_0, N_{0+1}, \dots, N_{0+10}$$

camadas.

Encontrou-se o resultado apresentado na Tabela 6.2. Esse resultado mostra que 99,5% do filme possui a espessura média calculada e que, em consequência, o perfil não experimentou uma mudança apreciável devido a esta causa.

TABELA 6.2
Coeficientes da curva $I = a_0 + \sum a_i \text{sen}^2 t_i / t_i^2$

Nº de camadas	Coeficientes a_i	linha de base a_0
		-0,0173
256	0,0958	
257	0	
258	0	
259	0	
260	0	
261	0	
261	0	
262	0	
263	0	
264	0	
265	0	
266	18,496	
267	0	
268	0	
269	0	
270	0	
271	0	
272	0	
273	0	
274	0	
275	0	
276	0	

6.3. Análise do efeito do perfil intrínseco da amostra padrão

Para analisar isto, lembramos que

$h(\epsilon)$ = perfil experimental do filme fino,

$f(\epsilon)$ = perfil intrínseco do filme fino,

$g(\epsilon)$ = função instrumental,

sendo que essas três funções estão ligadas pela convolução (Eq. 4.1)

$$h(\epsilon) = C[f(\epsilon), g(\epsilon)] \quad .$$

Definimos agora:

$P(\epsilon)$ = perfil experimental da amostra padrão,

$p(\epsilon)$ = perfil intrínseco da amostra padrão.

Obviamente,

$$P(\epsilon) = C[p(\epsilon), g(\epsilon)] \quad , \quad (6.1)$$

No cálculo feito no Cap. 5, foi feita a hipótese de que $p(\epsilon) \approx \delta(\epsilon)$, uma função delta, isto é, de que o perfil intrínseco da amostra padrão tem uma largura completamente desprezível, e nesse caso $P(\epsilon) \approx g(\epsilon)$, o que justifica o cálculo feito.

Vejamos agora o que aconteceria no caso em que a largura de $p(\epsilon)$ não fosse desprezível.

Pelo teorema da convolução as Eq. (4.1) e (6.1) se convertem

$$T[h] = T[f] \cdot T[g] \quad , \quad (6.2)$$

$$T[P] = T[p] \cdot T[g] \quad . \quad (6.3)$$

O que foi obtido no Cap. 5, em vez de $f(\epsilon)$, foi en
tão realmente

$$\frac{T[h]}{T[P]} = \frac{T[f] \cdot T[g]}{T[p] \cdot T[g]} = \frac{T[f]}{T[p]} \quad (6.4)$$

relação à qual foi aplicada a operação T^{-1} , obtendo-se:

$$f'(\epsilon) = T^{-1} \left[\frac{T(f)}{T(p)} \right] \neq f(\epsilon) \quad . \quad (6.5)$$

Para recuperar $f(\epsilon)$ escrevemos:

$$T[f'] = \frac{T[f]}{T[p]} \quad ,$$

ou seja,

$$T[f] = T[p] \cdot T[f'] \quad , \quad (6.6)$$

o que significa que

$$f(\epsilon) = C[p, f'] \quad , \quad (6.7)$$

onde presumivelmente $p(\epsilon)$ é uma lorentziana ou uma gaussiana muito estreita (a primeira com maior probabilidade). Entre - tanto não fazemos nenhuma hipótese sobre qual seja $p(\epsilon)$, pois devido ao fato já comprovado de que a espessura do filme é, com muito boa precisão, uniforme, sabemos que $f(\epsilon) = A \sin^2 t/t^2$, também com muita precisão.

Sendo que conhecemos os valores de $T[f']$ (vide Ta-

bela 5.2) e os de $T[f]$ são fáceis de calcular, obtemos diretamente

$$T[p] = \frac{T[f]}{T[f']}$$

após o que, só resta comparar esses valores com os de uma lorentziana e os de uma gaussiana.

As transformadas de Fourier $T[f]$ e $T[f']$ estão representadas graficamente na Fig. 6.1 e os valores de $T[p]$ aparecem na Tabela 5.5.

Na Fig. 6.1 podem ser observadas várias características interessantes:

a) Na parte reta da $T[\text{sen}^2 t/t^2]$, a concordância ponto a ponto de $T[f]$ e de $T[f']$ está dentro de um erro não superior a 3,5%, com excessão dos pontos inferiores, $n \leq 20$, onde $T[p]$ é obtido como o quociente de dois números muito pequenos, o que significa que um pequeno erro absoluto num deles, conduz a um erro muito grande no resultado.

b) A transformada, $T[f']$, obtida experimentalmente, após a anulação num ponto $19 < n < 20$, prossegue com valores negativos pequenos, quase constantes, até $n = 33$, sendo - 0,0145 o valor médio nesse intervalo.

c) A transformada obtida $T[p]$, varia muito lentamente ao redor do valor unidade, com afastamento de até 3,5%, exceto nos pontos de valores baixos de $T[f]$ e $T[f']$, como já foi dito acima.

Essa transformada não pode ser assimilada nem a uma gaussiana, nem a uma lorentziana, já que ela possui valores menores que 1, perto da origem e superiores a 1, longe da mesma, voltando a 1 assintoticamente. Pode-se dizer, que se

aproxima bastante bem à transformada de uma função delta, que é constante.

Isto significa que a aproximação feita inicialmente de que o perfil intrínseco, p , da amostra padrão é de largura desprezível, é uma boa aproximação.

O fato observado em b) acima, indica um deslocamento da transformada experimental ao longo do eixo de ordenadas. Isto é devido a que o cálculo é feito usando-se um número finito de pontos discretos e não a integral, como foi mostrado teoricamente por Pines e Sirenko⁽²⁰⁾. Por esse motivo, no cálculo final de $T[p]$, $T[f]$ e $T[f']$, o eixo de ordenadas foi transladado de $-0,0145$.

6.4. Comparação com outros métodos

Usando-se o método de medida de espessura através da separação angular dos picos secundários, como descrito no Cap. 3, encontrou-se aproximadamente o mesmo valor para o cálculo feito com as medidas do perfil observado experimentalmente, e aquele feito com as medidas do perfil desconvolucionado, porém este último foi mais preciso, como se pode ver nas Tabelas 6.3 e 6.4.

Do perfil observado experimentalmente encontrou-se o valor de $(634,0 \pm 20,9)\text{Å}$ para um nível de confiança de cerca de 55%; do perfil desconvolucionado, o valor da espessura obtido foi $(625,7 \pm 3,0)\text{Å}$, para um nível de confiança de aproximadamente 62%, ou $(625,7 \pm 5,7)\text{Å}$, para um nível de confiança de 90%.

Para comparação, foi estimado⁽¹⁵⁾ o tamanho das partículas, na direção da normal ao filme, da seguinte maneira:

$$\left(\frac{dF_D}{dD}\right)_{D=0} = \left(\frac{dH_D}{dD}\right)_{D=0} = -\frac{1}{P} \quad , \quad (6.8)$$

onde

F_D = i-ésimo coeficiente de Fourier do perfil intrínseco,

H_D = i-ésimo coeficiente de Fourier do perfil de linha do tamanho de partícula,

D = n.d., sendo que

$$d = \frac{\lambda}{4(\text{sen } \theta_0 - \text{sen } \theta_2)} = \frac{\lambda}{4(\text{sen } \theta_1 - \text{sen } \theta_0)} \quad , \quad (6.9)$$

onde

θ_0 = ângulo de Bragg correspondente à posição do máximo na distribuição de intensidades,

θ_1, θ_2 = ângulos de Bragg correspondente às posições onde a intensidade alcança o background (a determinação de θ_1 e θ_2 está sujeita a erros importantes);

λ = comprimento de onda usado,

p = tamanho de partícula na direção considerada. No caso, sendo os planos de reflexão paralelos à superfície do filme. Deve-se esperar que $p \approx e$ (espessura).

O tamanho de partícula é determinado graficamente, traçando-se a tangente à curva de F_D em função de D , em

$D = 0$, e é igual ao seu coeficiente angular.

Tomando-se os valores dos coeficientes de Fourier da curva desconvolucionada (Tabela 5.5), foi traçado o gráfico de $F \times D$ (Fig. 6.2), sendo que o tamanho de partículas estimado, na direção da normal ao filme, foi cerca de 628 \AA , em bom acordo com o valor da espessura. O acordo parece até demasiado bom, já que este método é pouco preciso, pela dificuldade mencionada de se determinar θ_1 e θ_2 . Se a imprecisão em se determinar θ_1 for $\Delta\theta_1 \approx 0,2^\circ$,

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\cos \theta_1 \Delta\theta_1}{\sin \theta_0 - \sin \theta_1} \approx 35\%$$

para o ângulo de Bragg de $17,19^\circ$, da reflexão 111 do ouro.

Usando-se a fórmula de Scherrer

$$e = \frac{0,89\lambda}{\Delta'(2\theta) \cos \theta_B}$$

onde $\Delta'(2\theta)$ é a largura à meia altura do pico principal, se obteve $e = 614 \text{ \AA}$.

Conclui-se que, tanto o método clássico de Scherrer usado para determinação de tamanho de grão em diagramas de pó, como o método de Pines usado por Mitra e Misra, forneceu resultados da ordem de grandeza da espessura, sendo que o mais simples é obviamente o de Scherrer.

O método desenvolvido neste trabalho é de alta precisão, sendo neste aspecto superior a qualquer outro já usado até o presente. Sendo o seu erro da ordem de uma

camada, poder-se-ia fazer uso deste fato para decrescer ainda mais a margem de erro deduzida pelos métodos normais de cálculo de erros.

TABELA 6.3

Medida de espessura do filme fino dos dados do perfil observado

picos laterais	$\Delta\theta_{oj} (^{\circ})$	Ω_j	$e(\text{\AA})$	Valor médio=634,0 \AA
1 $^{\circ}$	0,09	1,4303	663,5	Dispersão = 46,9 \AA
2 $^{\circ}$	0,165	2,4590	622,2	Variância = 437,5 \AA
3 $^{\circ}$	0,235	3,4709	616,6	Desvio padrão=20,9 \AA
4 $^{\circ}$	0,295	4,4774	633,6	

TABELA 6.4

Medida da espessura do filme fino dos dados do perfil observado

picos laterais	$\Delta\theta_{oj} (^{\circ})$	Ω_j	$e(\text{\AA})$	Valor médio=625,7 \AA
1 $^{\circ}$	0,095	1,4303	628,6	Dispersão = 7,8 \AA
2 $^{\circ}$	0,165	2,4590	622,2	Variância = 8,8 \AA
3 $^{\circ}$	0,230	3,4709	630,0	Desvio padrão=3,0 \AA
4 $^{\circ}$	0,300	4,4774	623,1	
5 $^{\circ}$	0,365	5,4816	627,0	
6 $^{\circ}$	0,435	6,4844	622,3	
7 $^{\circ}$	0,500	7,4865	625,1	
8 $^{\circ}$	0,565	8,4881	627,2	

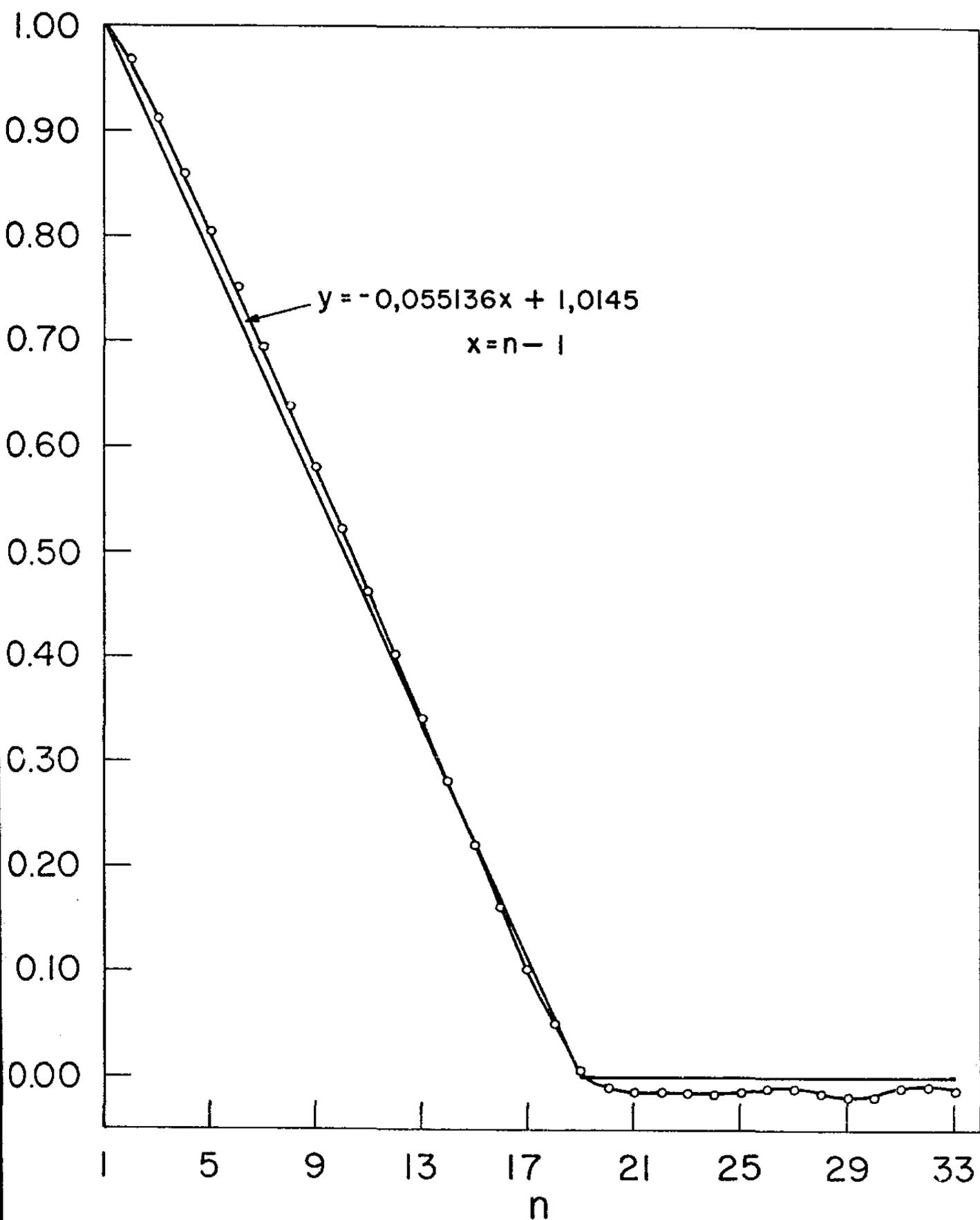


Fig. 6.1 - Transformadas de Fourier da função $A \sin^2 t/t^2$, $T|f|$, e transformadas obtidas experimentalmente, $T|f'|$, em função de n .

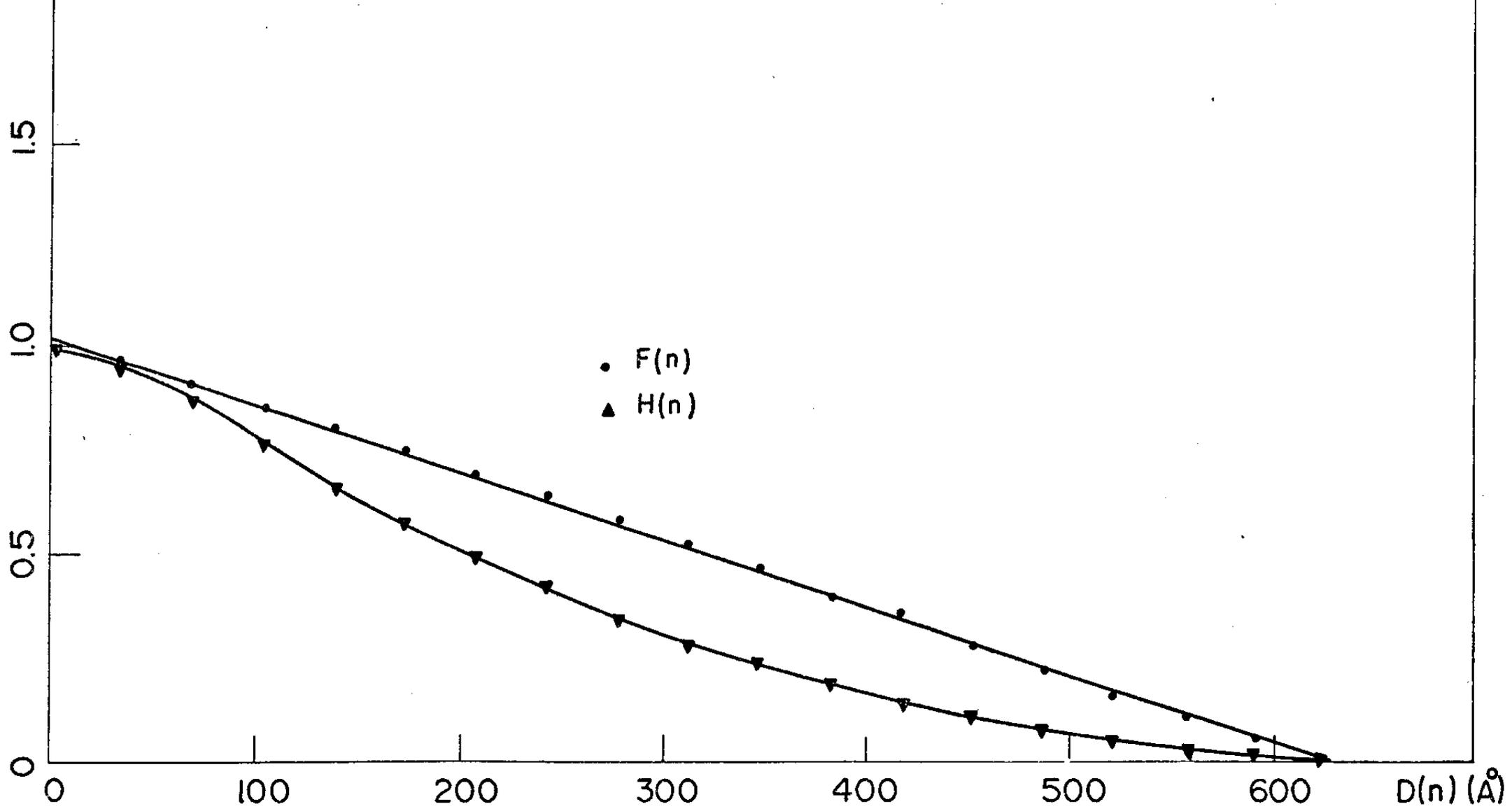


Fig. 6.2 - Coeficientes das transformadas de Fourier da curva de difração do filme fino, $H(n)$, e da curva desconvolucionada (perfil intrínseco), $F(n)$, em função de $D = nd$, definido na Eq. (6.9).

CAPÍTULO 7

RESULTADOS E CONCLUSÕES

7.1. Erros

7.1.1. Precisão estatística de medidas de contagens

Desde que os fótons de raios-X, gerados pelo anodo de um tubo de raios-X, são emitidos aleatoriamente em relação à direção e ao tempo, as medidas feitas, num determinado intervalo de tempo, do número de contagens da radiação difratada por um cristal, num difratômetro de raios-X, estão sujeitos à uma flutuação estatística, cuja grandeza depende somente do número total de fótons contados. Para eventos aleatórios em relação ao tempo, o desvio padrão do número de eventos observados, N , do número médio real, N_0 , é dado por

$$\sigma_N = N^{\frac{1}{2}} \quad (7.1)$$

e o desvio padrão relativo é

$$\sigma_{N(\text{rel})} = \frac{N^{\frac{1}{2}}}{N} = N^{-\frac{1}{2}} \quad (7.2)$$

Se o background é apreciável, o desvio padrão relativo na altura do pico é dado por

$$\sigma_P = \frac{(N_T + N_B)^{1/2}}{N_T - N_B} \quad (7.3)$$

onde N_T é o número total de contagens, marcado no topo do pi

co (incluindo o background), no intervalo Δt , e N_B é o número total de contagens do background durante um intervalo, Δt , igual.

Como se pode ver das Eqs. (7.2) e (7.3), quanto maior é o número de contagens, menor é o erro relativo, sendo pois conveniente, na prática, fazer medidas de contagens altas, o que se consegue acumulando-se contagens por um intervalo de tempo suficientemente grande para se obter σ menor que um valor predeterminado segundo a precisão desejada.

7.1.2. Efeito de erros experimentais na síntese do perfil intrínseco

Se $g(\epsilon)$ e $h(\epsilon)$ são, respectivamente, as curvas instrumentais e experimentais observadas, os erros prováveis nas suas respectivas componentes de Fourier $G(n)$ e $H(n)$ podem ser obtidos mediante um tratamento inspirado no trabalho de Stokes⁽¹⁸⁾. Se $\Delta g(\epsilon)$ é o erro em $g(\epsilon)$, então o erro em $G(n)$ é:

$$\Delta G(n) = a^{-1} \sum_{\epsilon} \Delta g(\epsilon) \exp(2\pi i \epsilon n / a) \quad , \quad (7.4)$$

onde a é o número de pontos onde foram feitas as medidas, e

$$|\Delta G(n)|^2 = \Delta G(n) \cdot \Delta G(n)^*$$

se torna

$$|\Delta G(n)|^2 = \frac{1}{a^2} \sum_{\epsilon} \sum_{\epsilon'} \Delta g(\epsilon) \Delta g(\epsilon') \exp(2\pi i \frac{n}{a} (\epsilon - \epsilon')) \quad .$$

Se $\epsilon \neq \epsilon'$ a somatória dupla na equação acima é igual a zero.

Se $\epsilon = \epsilon'$:

$$|\Delta G(n)|^2 = \frac{1}{a^2} \sum_{\epsilon} \Delta g(\epsilon)^2 \quad (7.5)$$

que é independente de n , isto é, o erro provável é o mesmo em todos os pontos da transformada.

O erro quadrático médio terá, em consequência, o mesmo valor dado pela (7.5):

$$|\Delta G(n)|^2 = \overline{|\Delta G(n)|^2} = a^{-2} \sum_{\epsilon} \Delta g(\epsilon)^2 = a^{-1} \sum_{\epsilon} \frac{\Delta g(\epsilon)^2}{a} = \frac{\Delta^2}{a} \quad (7.6)$$

onde Δ é o erro quadrático médio de $g(\epsilon)$:

$$\Delta^2 = \sum_{\epsilon} \frac{|\Delta g(\epsilon)|^2}{a} \quad (7.7)$$

Analogamente

$$|\Delta H(n)|^2 = \overline{|\Delta H(n)|^2} = a^{-2} \sum_{\epsilon} \Delta h(\epsilon)^2 = a^{-1} \sum_{\epsilon} \frac{\Delta h(\epsilon)^2}{a} = \frac{\Delta^2}{a} \quad (7.8)$$

O erro quadrático de cada medida não coincide necessariamente com Δ pois para que Δ seja o mesmo em todas as medidas é necessário fazer contagens com número de pulsos fixo. Entretanto nossas medidas foram feitas pelo método de tempo fixo, de modo que cada medida possui um valor

$$\Delta_i = N_i^{-\frac{1}{2}}$$

diferente, e

$$\Delta^2 = \sum_i \frac{\Delta_i^2}{a} = \sum_i \frac{N_i}{a} \quad , \quad (7.7')$$

então

$$\overline{|\Delta G(n)|^2} = \frac{1}{a^2} \sum_i N_i \quad , \quad (7.9)$$

e analogamente

$$\overline{|\Delta H(n)|^2} = \frac{1}{a^2} \sum_i N_i' \quad . \quad (7.10)$$

Desde que

$$\Delta F(n) = \Delta\left(\frac{H}{G}\right) = \frac{|H\Delta G| + |G\Delta H|}{|G|^2} \quad , \quad (7.11)$$

o erro quadrático médio em $F(n)$ será dado por

$$\overline{|\Delta F(n)|^2} = \overline{\left(\frac{|H\Delta G| + |G\Delta H|}{G^2}\right)^2} = \frac{(H^2\Delta G^2 + G^2\Delta H^2)}{G^4} \quad , \quad (7.12)$$

onde admitimos que, sendo ΔH e ΔG independentes, a média $\overline{HG \cdot \Delta H \cdot \Delta G} = 0$.

$\overline{\Delta G(n)^2}$ e $\overline{\Delta H(n)^2}$ são dados pelas Eqs. (7.6) e (7.8), sendo $a = 241$ em ambas as equações. Entretanto Δ e Δ' , os erros quadráticos médios de $g(\epsilon)$ e $h(\epsilon)$, não são necessariamente iguais, mas estão determinados pela Eq. (7.7). Em consequência não podemos assumir $\overline{\Delta H^2} = \overline{\Delta G^2}$, como faz Stokes⁽¹⁸⁾.

Observamos ainda que Δ e Δ' são independentes de n , isto é, possuem o mesmo valor sobre qualquer ponto das transformadas $G(n)$ e $H(n)$ respectivamente, só dependendo da estatística do conjunto de medidas.

Podemos então escrever a Eq. (7.11) na forma

$$\Delta F(n) = \frac{|H \cdot \Delta G| + |G \cdot \Delta H|}{|G|^2} = \frac{1}{\sqrt{a}} \cdot \frac{H \cdot \Delta + G \cdot \Delta'}{|G|^2} \quad (7.13)$$

A Eq. (7.13) mostra que o erro em $F(n)$ depende de n o que não acontece com ΔH e ΔG ; ele é maior quando $G(n)$ é pequena, o que acontece para os valores altos de n .

O erro relativo será expresso como

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{1}{\sqrt{a}} \cdot \left(\frac{\Delta}{G} + \frac{\Delta'}{H} \right) \quad (7.14)$$

O erro quadrático médio dado pela Eq. (7.12) fica:

$$\overline{|\Delta F(n)|^2} = \frac{1}{a} \left[\overline{\left(\frac{\Delta'^2}{|G|^2} \right)} + \overline{\left(\frac{|H|^2}{|G|^4} \right)} \cdot \Delta^2 \right]$$

ou

$$\overline{|\Delta F(n)|^2} = \frac{1}{a} \frac{1}{n_{\max}} \left[\Delta'^2 \sum_{n=1}^{n_{\max}} \frac{1}{|G(n)|^2} + \Delta^2 \sum_{n=1}^{n_{\max}} \frac{|H(n)|^2}{|G(n)|^4} \right] \quad (7.15)$$

A Eq. (7.15) mostra que as maiores contribuições ao erro em $F(n)$ provêm dos valores altos de n . Esta característica, inerente ao método de desconvolução de Stokes, mostra que, para não se obter erros muito altos, é essencial que quando $|G(n)|$ seja pequeno, também o seja $|H(n)|$, de modo que os termos, nos quais $G(n)$ é menor, possam ser negligenciados na síntese final. No caso que está sendo analisado, a síntese foi feita com $n_{\max} = 18$, pois $H(18)$ é aproximadamente zero.

Os valores incertos de F , para n grande, introduziram componentes senoidais extras, de comprimento de onda cur

to, na síntese final, de modo que variações locais serão de pequena significância, ou seja, a curva de $f(\epsilon)$ será aproximadamente correta, mas os detalhes de alta frequência, irrelevantes.

Uma linha larga dá componentes de Fourier caindo mais rapidamente, com o aumento de n , que as linhas estreitas (vide Tabela 5.5). Para que $H(n)$ caia rapidamente a zero, comparado a $G(n)$, de modo que se possa negligenciar componentes que são divididas por valores pequenos de $G(n)$, é necessário que $g(\epsilon)$ seja estreita, comparada a $h(\epsilon)$. Portanto, a linha $g(\epsilon)$ que representa o alargamento instrumental e espectral deve ser tão estreita quanto possível, quando comparada à que representa a difração da amostra em análise, se se deseja obter resultados relevantes para a forma e largura da curva corrigida por este método.

Com o propósito de se estimar o erro na curva corrigida foram calculados os erros $\Delta F(n)$ e $\overline{|\Delta F(..)|^2}$ (Tabela 7.1). Esses erros foram comparados com o afastamento da transformada $F(n)$, à transformada da curva teórica $\text{sen}^2 t/t^2$

$$T\left[K^2 \frac{\text{sen}^2 t}{t^2}\right] = K \left(1 - \frac{|n|}{K}\right) \quad , \quad (7.16)$$

que foi analisada no Capítulo 6.

Usando a Eq. (7.7') foram calculados Δ e Δ' das intensidades observadas normalizadas, da amostra padrão e do filme fino, respectivamente (Tabela 5.4) e seus valores são

$$\Delta^2 = 0,050 \quad , \quad \Delta = 0,224$$

$$\Delta'^2 = 0,079 \quad , \quad \Delta' = 0,281 \quad .$$

Para se calcular os erros $\Delta F(n)/F(n)$, é necessário se levar em conta os fatores de escala, pois, ao se normalizar as curvas de intensidade, multiplicou-se por fatores de escala diferentes, E_g e E_h , as intensidades da amostra padrão e do filme fino, respectivamente. Ademais, nos cálculos, foi deixado de lado um fator multiplicativo, $1/a$, em $H(n)$ e $G(n)$; portanto, se chamarmos de H' e G' os valores que deveriam ser obtidos:

$$H'(n) = 1/a H(n)$$

$$G'(n) = 1/a G(n) \quad .$$

onde H e G são os valores obtidos pelo cálculo de computação. A expressão para o cálculo do erro será então:

$$\frac{\Delta F(n)}{F(n)} = \sqrt{a} \left| \frac{\Delta E_g^{1/2}}{G(n)} + \frac{\Delta' E_h^{1/2}}{H(n)} \right| \quad .$$

Da mesma maneira, na expressão do erro quadrático médio deverão aparecer alguns fatores de correção:

$$\overline{|\Delta F(n)|^2} = \frac{a}{n_{\max}} \left| \frac{E_g^2}{E_h} \frac{\Delta'^2}{\sum_n |G(n)|^2} + \frac{E_g^3}{E_h^2} \Delta^2 \sum_n \frac{H(n)^2}{G(n)^4} \right| \quad .$$

Para se calcular os erros de ajuste à reta $T|\text{sen}^2 t/t^2| \times n$, os valores de $F(n)$ obtidos foram multiplicados por um fator de escala, E , de tal maneira que

$$\sum_n |F'(n) - F_{\text{teórico}}|^2 = \text{mínimo} \quad ,$$

ou

$$\sum_n |E F(n) - |1 - n/K||^2 = \text{mínimo}$$

o que significa que

$$E = \frac{\sum_n (1 - |n|/K)}{\sum_n F(n)}$$

O erro provável na curva desconvolucionada será:

$$|\Delta f(\epsilon)|^2 = \Delta f(\epsilon) \cdot \Delta f(\epsilon)^*$$

ou

$$|\Delta f(\epsilon)|^2 = \frac{1}{a} \overline{|\Delta F(n)|^2}$$

que é independente de ϵ .

Como se vê na Tabela 7.1 os erros nas transformadas, dado em valor absoluto, os quais só dependem da precisão das medidas e do método de cálculo, mostram que ambos as aspectos são amplamente satisfatórios. A comparação da transformada de origem experimental, $F(n)$, com a transformada teórica para um filme de espessura uniforme, também mostra um excelente acordo. O erro experimental $\frac{\Delta F}{F}$ resulta globalmente da mesma ordem de grandeza que o desvio da reta teórica. O erro relativo experimental cresce em forma monotônica com n sendo muito menor que 1% sobre os dois primeiros terços da curva; a discrepância com a curva teórica é, nessa mesma região, menor do que 2%.

TABELA 7.1

Erros nas Transformadas, $F(n)$, e na intensidade, $f(\epsilon)$.

n	$F_{\text{teor.}}^{(*)}$	$F(n)$ Norm.	$\frac{F_{\text{teor.}} - F(n)}{F_{\text{teor.}}}$ Norm.	$\frac{\Delta F(n)}{F(n)}$	$\sqrt{ \Delta F(n) ^2}$	$\sqrt{ \Delta f(\epsilon) ^2}$
					0,0262	0,0017
0	1,0000	0,9821	+ 0,0179	0,0032		
1	0,9456	0,9501	- 0,0048	0,0033		
2	0,8913	0,8949	- 0,0040	0,0034		
3	0,8340	0,8436	- 0,0079	0,0037		
4	0,7826	0,7923	- 0,0124	0,0040		
5	0,7283	0,7410	- 0,0174	0,0044		
6	0,6739	0,6868	- 0,0191	0,0049		
7	0,6196	0,6316	- 0,0194	0,0055		
8	0,5652	0,5755	- 0,0182	0,0061		
9	0,5109	0,5174	- 0,0127	0,0069		
10	0,4565	0,4603	- 0,0083	0,0080		
11	0,4022	0,4032	- 0,0025	0,0092		
12	0,3478	0,3441	+ 0,0106	0,0109		
13	0,2935	0,2861	+ 0,0252	0,0133		
14	0,2391	0,2270	+ 0,0506	0,0168		
15	0,1848	0,1699	+ 0,0806	0,0226		
16	0,1304	0,1147	+ 0,1204	0,0340		
17	0,0761	0,0634	+ 0,1669	0,0675		
18	0,0217	0,0218	- 0,0046	0,4135**		
18.4	0,0000	-				

$$(*) F_{\text{teor}} = - 0,054348 n + 1$$

$$F_N = 10,0265 \quad E = \frac{9,7059}{10,0265} = 0,9680$$

$$F_{\text{teor}} = 9,7059$$

(**) Valor com grande incerteza.

7.1.3. Erros na medida da espessura

A fim de se analisar o erro relativo na medida da espessura de um filme fino⁽¹²⁾, calculou-se a expressão de um erro Δe na espessura devido a um erro $\delta(\Delta\theta_{oj})$ na posição do j -ésimo máximo.

$$\Delta e = - \frac{\Omega_j \lambda \delta(\Delta\theta_{oj})}{2 \cos\theta_B (\Delta\theta_{oj})^2} ,$$

ou seja, o erro relativo provável no valor de e calculado a partir da medida de um máximo é:

$$\frac{\Delta e}{e} = - \frac{\delta(\Delta\theta_{oj})}{\Delta\theta_{oj}} \quad (7.16)$$

A equação acima mostra que um erro relativo na medida da separação angular, $\Delta\theta_{oj}$, acarreta um erro relativo igual, em cada medida da espessura, sendo que realizamos uma medida independente para cada máximo secundário obtido sobre o perfil intrínseco do filme.

Tomando-se a expressão da intensidade teórica,

$$I(t) = I_0 \frac{\text{sen}^2 t}{t^2} ,$$

o desvio ΔI em I , na vizinhança de um máximo, será dado por

$$\Delta I = \left| \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 I}{dt^2} \right)_{t_{\max}} \right| (\Delta t)_{1j}^2 , \quad (7.17)$$

desde que $\left(\frac{dI}{dt} \right)_{t_{\max}} = 0$.

Efetuada-se a derivação de segunda ordem da inten

sidade, se chega à equação:

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 I}{dt^2} = I_j \left(\frac{1}{t_j^2} - 2 \right) + \frac{I_0}{t_j} - 2 \sqrt{I_j I_0} \frac{\cos t_j}{t_j^2}$$

ou, substituindo-se o valor de I_0 por $\frac{I_j t_j^2}{\sin^2 t_j}$,

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 I}{dt^2} = I_j \left(\frac{1}{t_j^2} - 2 + \frac{1}{\sin^2 t_j} - \frac{2}{t_j \tan t_j} \right) \quad , \quad (7.18)$$

onde I_j e t_j são respectivamente, a intensidade e a posição correspondente ao j -ésimo máximo.

Substituindo-se t_j na Eq. (7.18), por seus valores numéricos que satisfazem a condição de que I seja um máximo, $t = t_j$, se obtém:

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 I}{dt^2} = - I_j \quad ,$$

e então

$$\Delta I = - I_j (\Delta t)_{1j}^2 \quad . \quad (7.19)$$

Entretanto o erro na intensidade pode ser dado em função do erro estatístico relativo nas contagens da intensidade, σ_p , dado pela Eq. (7.3), e neste caso

$$\Delta I = \sigma_p I_j \quad . \quad (7.20)$$

Das Eqs. (7.20) e (7.19) se tem

$$(\Delta t)_{1j} = \sqrt{\sigma_p} \quad . \quad (7.21)$$

Desde que

$$t_{1j} = \pi \epsilon'_{ij} N'_1$$

e de acordo com a Eq. (3.20)

$$\frac{\Delta d^*}{d^*} = \frac{\epsilon'_{ij}}{h'}$$

então

$$t_{1j} = \pi h' \frac{\Delta d^*}{d^*} N'_1$$

e da Eq. (3.12)

$$e = h' N'_1 d_{h_o k_o l_o}$$

se obtém

$$t_{1j} = \pi \Delta d^* e$$

Portanto

$$(\Delta t)_{1j} = \pi \Delta d^* \left(\frac{\Delta e}{e} \right) e = \sqrt{\sigma_p}$$

de onde,

$$\frac{\Delta e}{e} = \sqrt{\sigma_p} d \frac{\text{tg} \theta_B}{\pi e \Delta \theta} \quad (7.22)$$

Substituindo-se na equação acima a expressão de e dada pela Eq. (3.22), obtém-se o erro relativo em e , em fun-

ção do erro estatístico relativo nas contagens de intensidade:

$$\frac{\Delta e}{e} = \frac{\sqrt{\sigma_p}}{\pi \Omega_j} \quad (7.23)$$

Da Eq. (7.23), se conclui que erros menores são cometidos na medida da espessura, quando se toma picos secundários de ordem mais alta, desde que Ω_j é maior, mas se faz necessário acumular um grande número de contagens, para que o erro estatístico, σ_p , seja desprezível. Por esse motivo a Tabela 7.2 mostra exatamente a tendência contrária.

Os erros relativos cometidos na medida da espessura, através das medidas das posições de cada pico lateral foram calculados pela Eq. (7.23) e estão listados na Tabela 7.2.

O erro quadrático médio é dado por

$$\overline{|\Delta e_j|^2} = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n \frac{\sigma_j^2 e_j^2}{\Omega_j^2 \pi^2} \quad (7.24)$$

onde n é o número de picos secundários em que foram feitas as medidas.

Para os cinco primeiros picos o erro quadrático médio relativo na medida da espessura é 0,37% e o erro absoluto, 2,3 Å, que é da ordem de uma camada atômica (2,355 Å) e para os oito primeiros picos o erro relativo é 0,41% e o erro absoluto é 2,580 Å.

É interessante observar que a vantagem, que à primeira vista, pareceria ser obtida, aumentando o número de máximos secundários observáveis, é na realidade perdida por causa da baixíssima intensidade dos últimos máximos, o que leva a uma péssima estatística de contagem neles, piorando a precisão.

TABELA 7.2

Erros relativos no cálculo da espessura

picos laterais	e/e
1º	0,0026
2º	0,0030
3º	0,0033
4º	0,0037
5º	0,0039
6º	0,0045
7º	0,0046
8º	0,0047

7.2. Conclusões

(1) A espessura de um filme fino foi medida, neste trabalho, com um erro relativo de 0,4%, que para o filme usado, é da ordem de uma camada atômica. Esta precisão é muito maior que aquela encontrada na literatura, em medidas de espessura por qualquer outro método, mesmo os que tem alguma semelhança com o usado neste trabalho.^{(4),(17)} Isto foi devido à otimização das condições experimentais, tanto do ponto de vista das condições de medida, como da estatística de contagem, resultando numa curva experimental com resolução muito maior que a dos trabalhos supra citados, e ainda, à excelente precisão obtida na curva desconvolucionada (vide Tabela - 7.1).

(2) O valor médio quadrático da transformada é 0,026, incluindo os últimos pontos que contém implicitamente erros altos. Excluindo os últimos seis últimos pontos, esse erro é de apenas 0,025. O erro médio quadrático da curva desconvolucionada é de 0,0017, e se excluimos os seis últimos - pontos obtemos 0,0016. Estes valores podem ser considerados como excepcionalmente bons.

(3) Encontramos expressões para o cálculo dos erros das transformadas e das intensidades da curva desconvolucionada e provamos que são independentes dos pontos em que estão sendo calculadas.

(4) Foi desenvolvido um método simples para analisar a variação do número de celas na direção da espessura do filme. Fica estabelecido, assim um novo método de medida de variação de espessura de um filme fino. No caso analisado encontrou-se que o filme fino era uniforme em 99,5% de sua extensão (vide Tabela 6.2).

APÊNDICE

Programa para desconvolução pelo método de Stokes

```

COMPLEX K(600),H(600),XIS(600),RNS(600)
COMPLEX A(600),B(600),F(600),G(600)
COMPLEX ESP1,ESP2
REAL KR(600),KI(600),HR(600),HI(600)
REAL D(600)
REAL TA(600),TB(600),TC(600),TD(600),TF(600)
REAL TE(600),TG(600),TH(600)
EQUIVALENCE (K(600),TA(600),TB(600)),(H(600),TC(600),TD(600))
EQUIVALENCE (XIS(600),TE(600),TF(600)),(RNS(600),TG(600),TH(600))
LOGICAL*1 AD(7)
INTEGER K,X1,N1,Y1,Y
KR(J),HR(J)=INTENSIDADES DE R-X DIFRATADAS, MEDIDAS
EXPERIMENTALMENTE, PARA ANGULOS MENORES E MAIORES QUE TO, RESPECTIVAMENTE
TOMANDO-SE A ORIGEM NO MAXIMO DE DIFRACAO.
XIS(N) E RNS(N)=TRANSFORMADAS DE FOURIER DO FILME FINO PARA
VALORES ANGULARES MENORES E MAIORES QUE TO, RESPECTIVAMENTE
A(N),B(N)=TRANSF. DE FOURIER DA AMOSTRA PADRAO, PARA VALORES
ANGULARES MENORES E MAIORES QUE TO, RESPECTIVAMENTE.
F(N),G(N)=COEFICIENTES DE STOKES PARA VALORES
DE ANGULOS MENORES E MAIORES QUE TO, RESPECTIVAMENTE.
X=NUMERO TOTAL DE INTERVALOS NA CURVA DA AMOSTRA COLD-WORKED.
X1=NUMERO TOTAL DE INTERVALOS NA CURVA DA AMOSTRA PADRAO,
OU SEJA, NUMERO DE INTERVALOS ATE ATINGIR O BACKGROUND.
N1=NUMERO DE HARMONICOS.
WL=COMPRIMENTO DE ONDA DA RADIAÇÃO USADA.
IT=ORDEM DO PICO DE DIFRACAO (HKL).
TO=ANGULO DE BRAGG CORRESPONDENTE A POSICAO DO PICO
DA DISTRIBUICAO DE INTENSIDADE.
T1,T2=ANGULO DE BRAGG CORRESPONDENTE AS POSICOES NA DISTRIBUICAO
DA INTENSIDADE ONDE ATINGE O VALOR DE BACKGROUND.
D(N)=N*AN, ONDE AN=WL/(4*(SIN(T2)-SIN(TO)))
A1,A0,A2=FACTORES DE ESPALHAMENTO ATOMICO.
PI=3.1415926
WRITE (6,5000)
000 FORMAT (2X, 'FAZ-SE CORRECAO DE STOKES (T OU F)?')
READ (5,5001) AD(1),AD(2),AD(3),AD(4),AD(5),AD(6),AD(7)
001 FORMAT (7L1)
WRITE (6,5002) AD(1)
002 FORMAT (6X,L1)
L1=0
READ (5,5003) WL,IT,T1,TO,T2
003 FORMAT (F8.5,I4,3F6.3)
READ (5,5004) X,X1,N1,N2
004 FORMAT (4I3)
T1=T1*PI/180./2.
TO=TO*PI*180./2.
T2=T2*PI/180./2.
AN=WL/(4*(SIN(T2)-SIN(TO)))
Y=Y/2+1
IF(X.EQ.X1) GO TO 119
Y1=X1/2+1
Y=Y1
9 WRITE (6,5005)
005 FORMAT(2X,'ASSUME-SE SIMETRIA (T OU F)?')
WRITE (6,5002) AD(2)
DO 0000 I=1,Y,4
READ (5,5006) KR(I),KR(I+1),KR(I+2),KR(I+3)
000 CONTINUE
IF(.NOT.AD(2)) GO TO 200
DO 6002 I=1,Y

```

```

      HR(I)=KR(I)
0002 CONTINUE
      GO TO 202
000 CONTINUE
      DO 6001 I=1,Y,4
      READ (5,5006) HR(I),HR(I+1),HR(I+2),HR(I+3)
0001 CONTINUE
002 CONTINUE
005 FORMAT (4F7.0)
      DO 61 I=1,Y
      KI(I)=0.
      HI(I)=0.
      CONTINUE
      DO 662 I=1,Y
      K(I)=CMPLX(KR(I),KI(I))
      H(I)=CMPLX(HR(I),HI(I))
02 CONTINUE
      WRITE (6,5007)
007 FORMAT (2X, 'FAZ-SE CORRECAO DE BACKGROUND (T OU F)?')
      WRITE (6,5002) AD(5)
      IF (.NOT.AD(5)) GO TO 205
      CALL S2500 (X1,Y,K,H,KR,KI,HR,HI)
05 WRITE (6,5008)
08 FORMAT (2X, 'FAZ-SE CORRECAO GEOMETRICA (T OU F)?')
      WRITE (6,5002) AD(6)
      IF (.NOT.AD(6)) GO TO 209
      CALL S2700 (T1,T0,T2,X,Y,D1,D0,D2,K,H,KR,KI,HR,HI)
09 CONTINUE
      IF (.NOT.AD(7)) GO TO 210
08 CALL S300(Y,H,K,AD)
00 CALL S500 (H,K,AD,Y,X,XIS,RNS,N1,AN,D)
00 LI=LI+1
      IF (LI. GE. 2) GO TO 950
00 CONTINUE
      DO 7002 J=1,N1
      A(J)=XIS(J)
      B(J)=RNS(J)
02 CONTINUE
      GO TO 60
00 WRITE (6,5009)
09 FORMAT (2X, 'CORRECAO DE STOKES :')
      WRITE (6,5010)
10 FORMAT (3X, 'ANG',.15X, 'L(ANGSTR.)',5X,2('COS',.12X, 'SIN',.12X))
      DO 975 N=1,N1
      F(N)=XIS(N)/A(N)
      G(N)=RNS(N)/B(N)
      IF(N.GT.1) GO TO 975
      F1=F(1)
06 CONTINUE
      F(N)=F(N)/F1
      G(N)=G(N)/F1
      NT=N-1
      WRITE(6,5012) NT,D(N),F(N),G(N)
12 FORMAT (2X,I3,2X,2(E13.7,2X))
05 CONTINUE
      WRITE (6,5013)
13 FORMAT(2X, 'QUEM INTENSIDADES CORRIGIDAS POR STOKES(T OU F)?')
      WRITE (6,5002) AD(4)
      IF (.NOT.AD(4)) GO TO 2280
00 WRITE (6,5014)

```

```

FORMAT (5X, 'J', 13X, 'INT(D)', 25X, 'INT(E)')
DO 2270 J=1, Y
K(J)=(0., 0.)
H(J)=(0., 0.)
DO 2210 N=2, N2
Z=FLOAT((N-1)*(J-1))
ARG=2.*PI*Z/FLOAT(X)
ESP1=CMPLX(COS(ARG), SIN(ARG))
ESP2=CMPLX(COS(ARG), -SIN(ARG))
K(J)=K(J)+F(N)*ESP2+G(N)*ESP1
H(J)=H(J)+F(N)*ESP1+G(N)*ESP2
CONTINUE
K(J)=K(J)+F(1)
H(J)=H(J)+G(1)
JT=J-1
WRITE (6, 5015) JT, K(J), H(J)
FORMAT (2X, I4, 2X, 4(E14.7, 2X))
CONTINUE
STOP
END
SUBROUTINE S300(Y, H, K, AD)
COMPLEX K(600), H1, H(600)
LOGICAL*1 AD(7)
INTEGER Y
FORMAT (2X, 3(E11.7, 2X))
WRITE (6, 100)
FORMAT (2X, 'QUEM SAIDA DAS INTENSIDADES CORRIGIDAS (T OU F)?')
WRITE (6, 101) AD(7)
FORMAT (6X, L1)
WRITE (6, 102)
FORMAT (5X, 'J', 13X, 'INT(D)', 25X, 'INT(E)')
H1=H(1)
DO 385 J=1, Y
K(J)=K(J)/H1
H(J)=H(J)/H1
JT=J-1
WRITE (6, 104) JT, K(J), H(J)
FORMAT (2X, I4, 4(E14.7, 2X))
CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE S500(H, K, AD, Y, X, XIS, RNS, N1, AN, D)
CALCULO DA TRANSFORMADA
INTEGER Z
INTEGER X, N1
COMPLEX K(600), H(600), XIS(600), RNS(600)
COMPLEX ESP1, ESP2
REAL D(600)
LOGICAL*1 AD(7)
INTEGER Y
PI=3.1415926
DO 830 N=1, N1
XIS(N)=(0., 0.)
RNS(N)=(0., 0.)
D(N)=(N-1)*AN
DO 760 J=2, Y
Z=FLOAT((N-1)*(J-1))
ARG=2.*PI*Z/FLOAT(X)
ESP1=CMPLX(COS(ARG), SIN(ARG))
ESP2=CMPLX(COS(ARG), -SIN(ARG))

```

```

XIS(N)=XIS(N)+K(J)*ESP1+H(J)*ESP2
RNS(N)=RNS(N)+K(J)*ESP2+H(J)*ESP1
60 CONTINUE
XIS(N)=XIS(N)+K(1)
RNS(N)=RNS(N)+H(1)
80 CONTINUE
WRITE (6,100)
90 FORMAT (2X,'QUEER SAIDA DAS TRANSFORMADAS (T OU F)?')
WRITE (6,101) AD(3)
91 FORMAT (6X,L1)
IF (.NOT.AD(3)) GO TO 900
DO 950 N=1,N1
NT=N-1
WRITE (6,104) NT,D(N),XIS(N),RNS(N)
94 FORMAT (2X,I2,(E14.7,2X),4(E14.7,2X))
90 CONTINUE
90 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE S2500 (X1,Y,K,H,KR,KI,HR,HI)
COMPLEX K(600),H(600)
INTEGER X1
REAL KR(600),HR(600)
REAL KI(600),HI(600)
REAL K5,H5,M5,A5
INTEGER Y
READ(5,370)K5,H5
100 FORMAT (2G)
A5=(K5-H5)/X1
M5=(K5+H5)/2.
DO 2531 I=1,Y
I5=I-1
KR(I)=KR(I)-(A5*I5+M5)
HR(I)=HR(I)-(M5-A5*I5)
IF(KR(I).LT.0.) KR(I)=0.
IF(HR(I).LT.0.) HR(I)=0.
K(I)=CMPLX(KR(I),KI(I))
H(I)=CMPLX(HR(I),HI(I))
181 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE S2700 (T1,T0,T2,X,Y,D1,D0,D2,K,H,KR,KI,HR,HI)
COMPLEX H(600),K(600)
REAL KR(600),KI(600),HR(600),HI(600)
READ (5,100) A1,A0,A2
INTEGER X
INTEGER Y
100 FORMAT (3F10.3)
D1=A1**2*(1+(COS(T1))**2)/(SIN(T1))/2.
D0=A0**2*(1+COS(T0)**2)/(SIN(T0))/2.
D2=A2**2*(1+(COS(T2))**2)/(SIN(T2))/2.
WRITE (6,101)
11 FORMAT (2X,'FATORES DE CORRECAO ANGULAR')
WRITE (6,102) D1,D0,D2
12 FORMAT (2X,'D1=',E14.7,2X,'D0=',E14.7,2X,'D2=',E14.7)
DO 2815 I=1,Y
I5=I-1
KR(I)=KR(I)/(D0+I5*(D1-D0)*2/X)
HR(I)=HR(I)/(D0+I5*(D2-D0)*2/X)
K(I)=CMPLX(KR(I),KI(I))
H(I)=CMPLX(HR(I),HI(I))
CONTINUE
RETURN
END

```

Referências

- (1) Alexander, L., (1950). J. Appl. Phys. 21, 126.
- (2) Alexander, L., (1954). J. Appl. Phys. 25, 155.
- (3) Caticha-Ellis, S., Notas de Aula.
- (4) Croce, P., Gandais, M. e Marraud, A., (1961) - Revue d'Optique 11, 555.
- (5) Croce, P., Devant, G., Gandais, M., Marraud, A. (1962)- Acta Cryst. 15, 424.
- (6) Guinier, A. - "X-Ray Diffraction"- W.H. Freeman and Company - S. Francisco, 1963.
- (7) Hass, G. e Thun, R.E. - "Physics of Thin Films. Advances in Research and Development". Vol. 3. Academic Press. New York, 1966.
- (8) Heavens, O.S., "Thin Film Physics". Science Paperbacks, 1973.
- (9) International Tables for Crystallography - Vol. 3.
- (10) James, R.W. - The optical principles of the diffraction of X-Rays. Cornell University Press-Ithaca, New York, 1965.
- (11) Klug, H. e Alexander, L. - X-Ray Diffraction Procedures. John Wiley and Sons, N. York, 1954.
- (12) Lopes, C.O., Estudo de Filmes Finos - Tese de Mestrado- Unicamp - 1975. (Orientador: S. Caticha-Ellis).
- (13) Lipson, H., Cochran, W. - "The determination of crystal structures" - Cornell University Press-Ithaca, New York, 1966.
- (14) Maissel, L. e Glang, R. - "Handbook of thin film technology" - McGraw-Hill.

- (15) Mitra, G.B. e Misra, N.K., (1967). Acta Cryst. 22, 454.
- (16) Murt, E.M. e Guldner, W.G. - "Physical Measurement and Analysis of Thin Films", Vol. 2. Plenum Press, New York, 1969.
- (17) Seitsonen, S. e Inkinen, P. (1974). J. Appl. Cryst. 7, 65.
- (18) Stokes, A.R. (1948). Proc. Phys. Soc. 61, 382.
- (19) Warren, B.E. - "X-Ray Diffraction" - Addison-Wesley - 1969.
- (20) Pines, B.Y. and Sirenko, A.F. - (1962) - Soviet Phys. - Crystallography, 7, 15-21.