

Este exemplar corresponde a redação final  
da Tese defendida pela aluna Conceição Aparecida  
Braga Salles da Costa e aprovada pela Comissão  
Julgadora.

Campinas, 20/12/89  
Lisandro Pavie Cardoso

SIMULAÇÃO DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X E APLICAÇÕES

Conceição Aparecida Braga Salles da Costa

Tese apresentada ao Instituto de Física  
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadual  
de Campinas (UNICAMP) para a obtenção do  
título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

Campinas - São Paulo - Setembro de 1989

CLASSIF. ....

AUTOR.....

V..... EX.....

TOMBO BC/ 11616

IF

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º classif. T UNICAMP P/M

n.º autor C 823A

ed. v. ex.

n.º tomo TMI771

19.04.93

A meus pais Aparecida e Amilton

A Gilda e ao Jorge Gustavo

Ao Cesar e ao Estêvão pelo apoio constante

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Agradecimento especial ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pela sua dedicação ao presente trabalho, pela sua constante contribuição a minha formação científica e pela amizade.

## AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. S. Caticha-Ellis pelo seu entusiasmo e dedicação à ciência, e pelas discussões proveitosas durante a realização deste trabalho que estão contribuindo para a minha formação.

Aos pesquisadores Dr. C. B. R. Parente e Vera Lúcia Mazzocchi pela cooperação científica dada quanto a possibilidade de uso e entendimento do programa MULTI, pelas discussões proveitosas nas várias etapas da tese e pela atenção e carinho manifestadas em nosso relacionamento.

Aos professores e funcionários do laboratório de Cristalografia, em especial ao José Alfredo Fraymann e ao Silvano Lopes Gomes pela confecção dos desenhos.

A Antonela Carvalho Ribeiro e Ana Matos da Cruz, funcionárias do Centro de Computação "John David Rogers" do Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP.

A todos os colegas do Grupo de Cristalografia pelas discussões e amizade .

## RESUMO

No presente trabalho, foi implementado um programa (MULTX) que é utilizado para simular diagramas de difração múltipla de raios-X em geometria de Renninger. Neste programa, a teoria de difração múltipla de raios-X para cristais imperfeitos é utilizada. O cálculo iterativo das intensidades está baseado no termo geral da série de Taylor, cuja expansão da potência do feixe primário aparece em função da penetração  $x$  do feixe no cristal a partir da sua superfície. Este desenvolvimento permite considerar a interação simultânea dos muitos feixes envolvidos no fenômeno de difração múltipla.

Os diagramas simulados são calculados ponto a ponto e os testes para o Si e o GaAs apresentaram reproduções muito boas dos diagramas experimentais para diferentes reflexões primárias. O programa MULTX permitiu também uma primeira análise da influência de alguns fatores como polarização, largura mosaico e comprimento médio dos feixes difratados, nas intensidades multiplamente difratadas.

Como uma primeira aplicação prática do programa de simulação de difração múltipla de raios-X, foi estudada uma camada epitaxial de GaAs crescida por Epitaxia Química em Vácuo (VCE) sobre substrato de Si. A concordância obtida é muito boa, desde que o cálculo dos comprimentos médios dos feixes difratados pela camada considere a grande redução da espessura.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II - TEORIA DA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X.....	4
II.1 - Difração Múltipla.....	4
II.2 - Modelo de Cristais Mosaicos.....	9
II.3 - Equações Diferenciais das Intensidades Multiplamente Difratadas.....	10
II.4 - Refletividade Linear.....	11
II.5 - Solução das Equações Diferenciais das Intensidades - O Termo Geral da Série de Taylor-.....	15
CAPÍTULO III - O FATOR DE POLARIZAÇÃO.....	17
CAPÍTULO IV - COMPRIMENTO MÉDIO DOS FEIXES.....	22
IV.1 - Cálculos para Placas Cristalinas.....	22
IV.2 - Cálculo para Camadas Epitaxiais.....	23
CAPÍTULO V - O PROGRAMA MULTX.....	26
CAPÍTULO VI - PARTE EXPERIMENTAL.....	34
VI.1 - Montagem Experimental.....	34
VI.2 - Amostras.....	36

CAPÍTULO VII - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
VII.1 - Exemplos de Simulação de Difração Múltipla de Raios-X.....	38
VII.1.1 - Si.....	38
VII.1.2 - GaAs.....	43
VII.2 - Análise da Influência do Fator de Polarização na Difração Múltipla de Raios-X	45
VII.3 - Análise da Influência da Largura Mosaico.....	48
VII.4 - Simulação de Difração Múltipla de Raios-X.....	50
no Estudo de Camadas Epitaxiais	
VIII - CONCLUSÕES.....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

O fenômeno de difração múltipla envolve a interação entre vários feixes difratados dentro de um monocristal, quando ele é girado em torno da normal a uma família de planos escolhida, num diagrama de Renninger<sup>(1)</sup> usual. Estes planos são chamados de primários. Durante a rotação, outros planos do cristal, chamados secundários, podem difratar simultaneamente com o plano primário.

Neste trabalho um programa de computador baseado na teoria de difração múltipla para cristais imperfeitos, e primariamente desenvolvido para simular diagramas de difração múltipla de nêutrons (MULTI)<sup>(2)</sup>, foi implementado para o caso de raios-X (MULTX), e aplicado ao estudo de camadas epitaxiais.

O número de aplicações do fenômeno de difração múltipla no estudo de materiais tem crescido nos últimos anos e uma revisão detalhada é feita por Chang<sup>(3)</sup>. Isto justifica o esforço em obter um programa de computador para a simulação de diagramas de difração múltipla. Recentemente, dois programas de simulação para o caso de raios-X foram apresentados por Soejima e outros<sup>(4)</sup> e Rossmannith<sup>(5)</sup> também baseados na teoria de difração múltipla para cristais imperfeitos. Em ambos, o cálculo das intensidades múltiplamente difratadas é feita de acordo com a solução apresentada por Zachariasen<sup>(6)</sup> na qual o efeito da difração de alta ordem, quando  $n$  feixes ( $n > 3$ ) estão difratando simultaneamente, é tratado como a soma sobre as reflexões

secundárias dos (n-2) pares de três feixes. Vale a pena salientar que o programa de Rossmanith se restringe apenas a simulação de diagramas de difração múltipla de raios-X tipo "UMWEG" , cuja difração pelos planos primários é muito fraca ou mesmo proibida pelo grupo espacial do cristal, e portanto, todas as interações dos feixes secundários com o primário serão no sentido de transferir potência deles para este último.

No nosso programa MULTX, a intensidade da reflexão primária é calculada usando o método iterativo baseado no termo geral da série de Taylor, desenvolvido por Parente e Caticha-Ellis<sup>(?)</sup>, para a expansão da potência desse feixe em torno de  $x=0$ , sendo  $x$  a coordenada que dá a profundidade do cristal a partir de sua superfície. Esta forma de cálculo permite considerar simultaneamente as interações de muitos feixes sem a necessidade da aproximação feita nos programas citados anteriormente<sup>(4,5)</sup>. O programa MULTX pode simular diagramas para os feixes incidente e primário podendo ser este último, refletido (Bragg) ou transmitido (Laue). Isto torna o programa muito versátil.

A simulação de diagramas de difração múltipla de raios-X tomados como exemplos, permitem testar o acordo obtido entre os vários diagramas experimental e teórico, que como mostraremos é muito bom. O programa pode também ser utilizado para uma primeira análise da influência de vários fatores nas intensidades multiplamente difratadas tais como: largura mosaico do cristal, fator de polarização, comprimento médio dos feixes difratados pela amostra, etc.. Esses fatores podem por exemplo levar a mudanças nas intensidades relativas dos feixes secundários num diagrama de Renninger.

Além disso vamos apresentar uma primeira aplicação prática do programa MULTX no estudo de camadas epitaxiais semicondutoras tomando como exemplo uma camada de GaAs crescida sobre um substrato de Si. Será mostrado que o diagrama simulado de

difração múltipla para a camada reproduz com um acordo muito bom o experimental, desde que seja utilizado o cálculo apropriado do comprimento médio dos feixes difratados que leve em consideração a espessura desta camada.

II.1. DIFRAÇÃO MULTIPLA

O fenômeno de difração múltipla é produzido quando duas ou mais famílias de planos, de um monocristal, estão simultaneamente em posição de difratar um único feixe incidente. Este espalhamento múltiplo pode ocorrer de forma acidental, neste caso a difração múltipla é um agente perturbador dos experimentos de difração simples em monocristais, ou de forma sistemática, sendo o fenômeno provocado. Foi Wagner<sup>(8)</sup> que em 1920, observou pela primeira vez, de forma acidental, o fenômeno de difração múltipla como um decréscimo da intensidade refletida (Aufhellung). Em 1937, Renninger<sup>(1)</sup> fez o primeiro estudo sistemático da difração múltipla de raios-X. Renninger observou grandes variações na intensidade da reflexão 222 proibida pelo grupo espacial do diamante, que não é exatamente nula devido a assimetria da distribuição eletrônica. A estas variações ele denominou de Umweganregung. Ele observou ainda, variações de intensidade, tanto positivas quanto negativas, em reflexões permitidas do diamante e do salgema.

A difração múltipla pode ser analisada tanto no espaço real quanto no espaço recíproco. No espaço real, o fenômeno ocorre quando os planos primários do cristal difratam o feixe incidente e outros planos não paralelos aos primários (secundários) são colocados em condição de difração, simultaneamente com o primário, através de uma rotação  $\phi$  do cristal em torno da normal à sua superfície. No espaço recíproco, utilizando a formulação de Ewald (esfera de reflexão), este processo corresponde ao giro de toda a rede recíproca do cristal

em torno do vetor primário (paralelo a normal à superfície). Durante este giro o nó primário da rede recíproca (correspondente aos planos primários) permanece tocando a esfera de Ewald, enquanto que outros nós entram em condição de difração, ou seja, tocam a esfera na posição de entrada e saída durante o giro, simultaneamente com o nó primário. As reflexões que envolvem os nós primário e secundário, assim como dois ou mais secundários entre si, são chamadas de reflexões de *acoplamento*. Estas reflexões são responsáveis pela transferência de potência entre os respectivos feixes. A figura 1 ilustra a geometria de difração múltipla no espaço recíproco.

A difração múltipla ocorre sistematicamente no laboratório, quando a amostra, após ter sido alinhada para difratar os planos primários, é girada em torno da normal a estes planos, sendo o feixe primário monitorado durante a rotação. Com este procedimento, planos secundários do cristal podem difratar simultaneamente com o primário. Nesse processo, a intensidade da reflexão primária pode sofrer variações positivas (*Umweganregung*) e negativas (*Aufhellung*), indicando que ocorrem processos de transferência de potência dentro do cristal. Em geral, o que se obtém nesses experimentos é o diagrama de Renninger<sup>(1)</sup>, que fornece a intensidade da reflexão primária em função do ângulo de giro do cristal,  $\phi$ . A figura 2 ilustra o fato de que estes diagramas podem ser do tipo *Umweg* ou *Aufhellung*, e que apresentam espelhos de simetria nos diagramas correspondentes a entrada e saída do nó da rede recíproca na esfera de Ewald, e, ao grupo espacial do cristal.

Quanto aos processos de transferência de potência, para o caso de  $n$  feixes difratando simultaneamente, ocorrerão  $n(n-1)$  processos, sendo que alguns destes podem ou não ocorrer devido a presença de reflexões proibidas pelo grupo espacial do cristal nas interações. Esses processos envolvendo  $n$  feixes, é um complexo sistema acoplado, onde cada um dos  $n$  feixes é difratado na direção

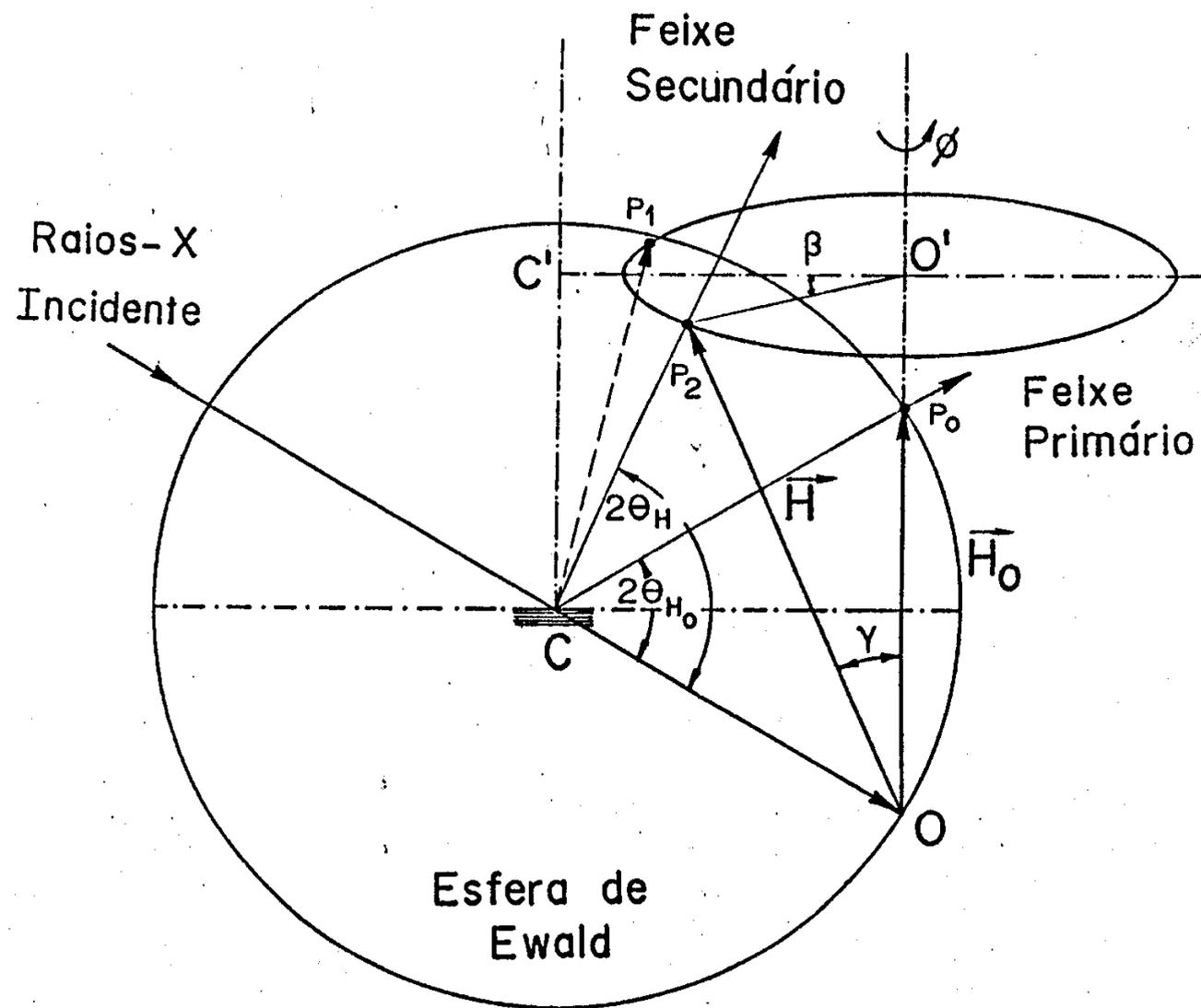


FIGURA 1

Geometria da difração múltipla de raios-X no espaço. Caso de 3 feixes: incidente, primário e 1 secundário.  $P_1$  e  $P_2$  são os pontos de entrada e saída da esfera de Ewald do vetor secundário  $\vec{H}$ .  $\vec{H}_0$  é o vetor primário.

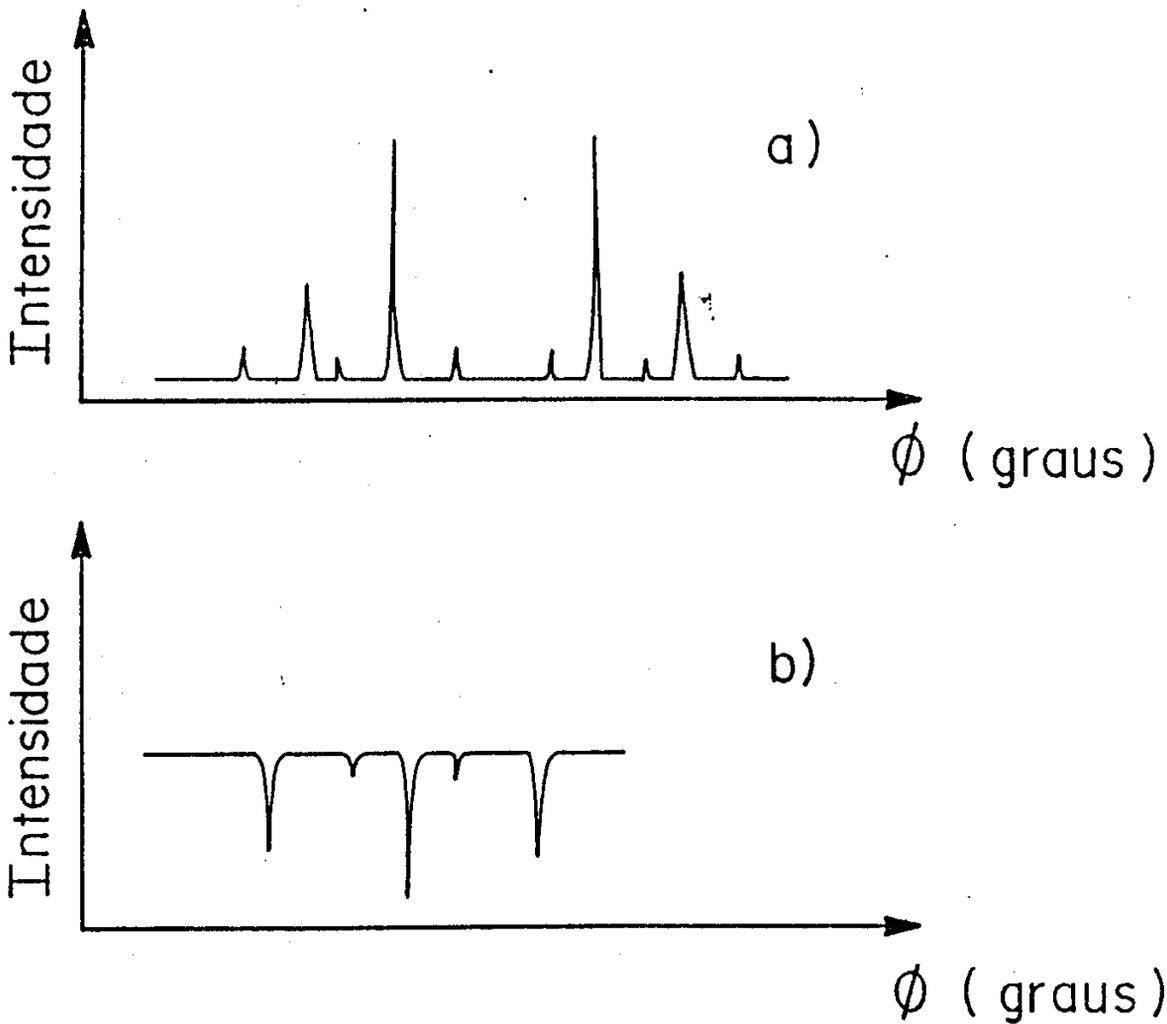


FIGURA 2

- (a) Diagrama de Renninger do tipo UMWEG
- (b) Diagrama de Renninger do tipo AUFHELLUNG

dos (n-1) feixes restantes.

O primeiro tratamento geral para o processo de transferência de potência, foi desenvolvido em 1945 por Zachariasen<sup>(6)</sup>, que formulou equações diferenciais que descrevem a variação de potência do feixe incidente numa placa cristalina com certa espessura, restringindo-se porém, ao caso de dois feixes. Neste tratamento, o número de feixes multiplamente difratados, fornece o número de equações diferenciais acopladas que irão compor um sistema, cujas soluções são as intensidades multiplamente difratadas. Moon e Shull<sup>(9)</sup> em 1964, utilizando o sistema de equações diferenciais desenvolvidas por Zachariasen, analisaram a difração múltipla de nêutrons, em cristais mosaicos, em forma de placa, para o caso de três ou mais feixes. Neste trabalho, foi apresentada a solução para a potência do feixe primário por expansão em série de Taylor em torno do ponto  $x=0$ , considerando termos de até segunda ordem na expansão. Esta solução é portanto aproximada e válida somente para reflexões secundárias transmitidas e não para as refletidas e transmitidas conforme proposto por Moon e Shull. Em 1969, Caticha-Ellis<sup>(10)</sup>, apresentou a equação geral que expressa o fenômeno de transferência de potência entre os vários feixes na difração múltipla. Neste trabalho foram apresentadas soluções aproximadas, em segunda e terceira ordem para o caso de n feixes interagindo simultaneamente; foi proposta também a solução exata para o caso de três feixes simultâneos. Em 1972 Imakuma<sup>(11)</sup>, através de um programa de computador, calculou a solução exata dada por Caticha-Ellis para o caso de quatro feixes, sendo o primário refletido e os secundários, um do tipo refletido e outro transmitido. Parente e Caticha-Ellis<sup>(7)</sup> em 1974, obtiveram o termo geral da expansão em série de Taylor, tornando possível o cálculo iterativo até uma ordem n qualquer da expansão em série.

Quanto a identificação dos índices de Miller das reflexões secundárias multiplamente difratadas, ou seja, a

indexação dos picos de difração múltipla, foi apresentado um método analítico em 1962, por Cole, Chambers e Dunn<sup>(12)</sup>.

## II.2. MODELO DE CRISTAIS MOSAICOS

Um cristal é considerado perfeito se a sua estrutura é regular e perfeitamente uniforme em toda a sua extensão. Um cristal real, na maioria dos casos, apresenta muitas imperfeições devido a defeitos na rede cristalina. Um modelo proposto por Darwin<sup>(13)</sup> para o cristal real, supõe que o cristal seja formado por pequenas regiões perfeitas, ligadas entre si por fronteiras, as quais são distorções da rede. Neste modelo, as regiões perfeitas são chamadas de blocos mosaicos e o cristal real de cristal mosaico. Usando esse modelo, obtemos uma boa aproximação para o cálculo das intensidades difratadas por um cristal real.

Em um cristal mosaico, a normal à uma família de planos, é uma média das normais desta família em cada bloco mosaico, e pode ser representada por uma função distribuição, aproximadamente gaussiana e isotrópica, dada por:

$$W(\Delta) = (1/\eta) 2^{-1/2} \exp \left( -\Delta^2/2\eta^2 \right) \quad \text{(II.1)}$$

onde,  $\Delta$  é o desvio angular das normais com relação a direção média da distribuição, e  $\eta$  a largura mosaico, é o desvio padrão da função distribuição, que pode ser expressa pela relação

$$\eta = \beta/2(2\ln 2)^{1/2} = 0.45\beta \quad \text{(II.1.a)}$$

sendo  $\beta$  a largura na meia altura da distribuição  $W(\Delta)$ . Portanto quanto menor o  $\eta$ , mais perfeito é o cristal.

## II.3. EQUAÇÕES DIFERENCIAIS DAS INTENSIDADES MULTIPLAMENTE

### DIFRATADAS

A aplicação das equações diferenciais apresentadas por Moon e Shull<sup>(9)</sup> e numa forma geral por Caticha-Ellis<sup>(10)</sup>, para o cálculo das intensidades dos  $n$  feixes envolvidos no processo de difração múltipla, a um cristal real, está condicionada às seguintes hipóteses básicas, referentes ao cristal e às condições experimentais :

a) O cristal é do tipo *mosaico*, cuja distribuição angular dos blocos, é representada por uma função distribuição, aproximadamente gaussiana e isotrópica, definida pela expressão (II.1) acima.

b) A *largura mosaico*  $\eta$  é muito maior do que a largura a meia altura da curva de intensidade refletida por qualquer bloco mosaico.

c) O feixe incidente é aproximadamente monocromático e muito bem colimado, de modo que a sua *divergência angular* seja muito menor do que a largura mosaico  $\eta$ .

Portanto para um cristal *real, mosaico*, a equação que descreve as variações de potência dos feixes envolvidos no fenômeno de difração múltipla, quando eles atravessam uma camada  $dx$ , a uma profundidade  $x$  da superfície do cristal, segundo Caticha-Ellis<sup>(10)</sup>, é dada por:

$$S_i (dP_i/dx) = -\langle P_i/\gamma_i \rangle \mu + \sum_{j=0}^n \bar{Q}_{ij} [ \langle P_j/\gamma_j \rangle - \langle P_i/\gamma_i \rangle ] \quad (II.2)$$

onde,  $\mu$  é o coeficiente linear de absorção,  $\gamma$  é o módulo do cosseno diretor, ou seja, é o módulo do cosseno do ângulo formado entre o feixe  $i$  e a normal à superfície do cristal (ou ao vetor primário),  $\bar{Q}_{ij}$  é a refletividade linear que será estudada a seguir. Quanto a  $S_i$ , temos que:

$$S_i = 1, \text{ se o feixe } i \text{ for do tipo } \underline{\text{transmitido}} \text{ (Laue)}$$

$$S_i = -1, \text{ se o feixe } i \text{ for do tipo } \underline{\text{refletido}} \text{ (Bragg)}.$$

Na expressão (II.2), o primeiro termo representa a perda de potência do feixe  $i$  por absorção. O segundo termo, é dividido em duas partes: a primeira indica o ganho de potência pelo feixe  $j$ , devido ao desvio de parte da potência do feixe  $i$  através do acoplamento  $ij$ ; e a segunda representa a consequente perda de potência do feixe  $i$ .

#### II.4. REFLETIVIDADE LINEAR

Na expressão (II.2) a *refletividade linear*  $\bar{Q}_{ij}$  é o fator responsável pela transferência de potência do feixe  $i$  para o feixe  $j$ . Este fator multiplicado pelo caminho  $d\ell_i$  percorrido pelo feixe  $i$ , dentro de uma camada  $dx$  do cristal,  $\bar{Q}_{ij}d\ell_i$ , fornece a fração de potência transferida do feixe  $i$  para o feixe  $j$ . Para cristais, cujas dimensões dos blocos mosaicos são pequenas o suficiente para que a extinção primária possa ser desprezada, a refletividade linear é dada por:

$$\bar{Q}_{ij} = W(\Delta)Q_{ij} \quad (\text{II.3})$$

onde,  $W(\Delta)$  é a função distribuição dos blocos mosaicos, já

definida anteriormente, e  $\Delta$  também já definido, é o parâmetro que descreve a diferença entre o ângulo médio de incidência  $\theta$ , obtido através da função  $W(\Delta)$ , e o ângulo de Bragg  $\theta_B$  previsto pela lei de Bragg para a família de planos considerada. Os planos cristalinos contidos em blocos mosaicos, com desvio angular  $\delta$  em relação ao outro, refletirão em torno do ângulo de Bragg  $\theta_B$ , e não exatamente neste ângulo; portanto  $\Delta$  pode ser expresso pela relação

$$\Delta = \theta_B - \theta. \quad (\text{II.4})$$

No fenômeno de difração múltipla, o ângulo de rotação  $\phi$  de um determinado plano secundário em relação a um eixo arbitrário, foi relacionado com o desvio angular  $\Delta$  através de uma expressão bem conhecida obtida por Zachariasen<sup>(14)</sup>. Esta expressão não será utilizada no presente trabalho.

Na expressão (II.3),  $Q_{ij}$  é a *refletividade integrada*, que de acordo com Bacon e Lowde<sup>(15)</sup>, para o método do cristal girante, onde o giro do cristal é feito em torno de um eixo de rotação normal ao plano de incidência, este fator pode ser expresso, para raios-X, da seguinte forma:

$$Q_{ij} = (\lambda^3 / N_c^2 \sin 2\theta_{ij}) p_{ij} |F_{ij}|^2 \quad (\text{II.5})$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $N_c$  é o volume da célula unitária do cristal,  $p_{ij}$  é o fator de polarização,  $F_{ij}$  é o fator de estrutura da reflexão de acoplamento  $ij$  e  $2\theta_{ij}$  é o ângulo de espalhamento desta reflexão, cujos índices de Miller são dados por:

$$h = h_j - h_i$$

$$k = k_j - k_i \quad (\text{II.6})$$

$$l = l_j - l_i$$

Substituindo as expressões (II.1) e (II.5) na expressão (II.3), obtemos a seguinte expressão para a refletividade linear:

$$\bar{Q}_{ij} = (\lambda^3 / N_c^2 \text{sen} 2\theta_{ij}) p_{ij} |F_{ij}|^2 [1/\eta(2\pi)^{1/2}] \exp(-\Delta^2/2\eta). \quad (\text{II.7})$$

Quanto a este fator, algumas observações podem ser feitas:

- Na obtenção sistemática do fenômeno de difração múltipla, o cristal mosaico sofre uma rotação  $\phi$  em torno do vetor primário. Os pontos da rede recíproca são dimensionados de modo a representar a distribuição dos blocos mosaicos do cristal, portanto um ponto ao atravessar a esfera de Ewald, o faz dentro de um intervalo angular de  $\phi$ . O ângulo de giro no qual o máximo da distribuição  $W(\Delta)$  toca a esfera de Ewald, é chamado de  $\phi$  exato.

- Para o caso de difração múltipla com alta densidade de reflexões secundárias, devem ser consideradas as reflexões secundárias vizinhas, pois mesmo não contribuindo ao máximo para o processo, ou seja, não estando em seus ângulos  $\phi$  exatos, estas reflexões também contribuem para o fenômeno.

- De acordo com Mazzocchi<sup>(2)</sup>,  $\bar{Q}_{ij}$  nem sempre é igual a  $\bar{Q}_{ji}$ , isto porque estas grandezas dependem da forma como um feixe se aproxima do outro. Nem sempre, a aproximação do feixe j em relação ao feixe i é igual a aproximação do feixe i em relação ao feixe j. Vejamos

alguns exemplos:

a)  $\bar{Q}_{01}$  é sempre igual a  $\bar{Q}_{10}$ , e este valor é máximo, pois tanto o feixe primário (ponto 1), quanto o feixe incidente (ponto 0), estão fixos na esfera de Ewald durante o processo de difração múltipla.

b)  $\bar{Q}_{1i}$  só é igual a  $\bar{Q}_{i1}$  no ângulo  $\phi$  exato da reflexão i. Neste caso,  $\bar{Q}_{1i}$  varia de acordo com a aproximação do ponto i em relação ao ponto 1, atingindo valor máximo quando o máximo da distribuição  $W(\Delta)$  do ponto i atravessa a esfera, ou seja, no  $\phi$  exato da reflexão i.  $\bar{Q}_{i1}$  é constante e máximo, pois o ponto 1 é fixo na esfera de reflexão, e está sempre em seu  $\phi$  exato, logo a aproximação do ponto 1 em relação ao ponto i é constante. Deste modo,  $\bar{Q}_{1i}$  é igual a  $\bar{Q}_{i1}$  somente no valor de  $\phi$  correspondente ao máximo da distribuição  $W(\Delta)$ , da reflexão i.

c) De um modo geral, para  $\bar{Q}_{ij}$  e  $\bar{Q}_{ji}$  temos :

. Se as reflexões i e j são simultâneas e atravessam a esfera de reflexão de forma simétrica:

$$\bar{Q}_{ij} = \bar{Q}_{ji} \quad \text{sempre.}$$

. Se as reflexões i e j são simultâneas, mas não simétricas:

$$\bar{Q}_{ij} = \bar{Q}_{ji} \quad \text{somente no } \phi \text{ exato para as duas reflexões}$$

. Para as reflexões secundárias vizinhas, as quais não são simétricas e nem simultâneas:

$\bar{Q}_{ij} = \bar{Q}_{ji}$  no valor de  $\phi$  que esteja entre os  $\phi$  exatos das reflexões i e j.

II.5. SOLUCAO DAS EQUACOES DIFERENCIAIS DAS INTENSIDADES MULTIPLAMENTE DIFRATADAS - O TERMO GERAL DA SERIE DE TAYLOR

O desenvolvimento em série de Taylor do feixe primário, em torno do ponto  $x=0$ , proposto por Moon e Shull<sup>(9)</sup>, é aplicado aos casos nos quais a extinção secundária no cristal mosaico e a absorção efetiva do cristal são baixas. De acordo com estes autores, estas condições são dadas por:

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{ij} \ell_i &\ll 1 \\ \mu \ell_i &\ll 1 \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

onde  $\ell_i$  é o caminho percorrido pelo feixe  $i$  dentro do cristal.

Se essas condições não forem totalmente satisfeitas, é necessário que se tome muitos termos da série de Taylor para que se obtenha a sua convergência. Este procedimento torna a resolução das equações diferenciais muito complexa se uma expressão de recorrência para o termo geral da série não é utilizada. Em 1974, Parente e Caticha-Ellis<sup>(7)</sup> obtiveram a expressão de recorrência para o  $n$ -ésimo termo da expansão, a qual é dada por:

$$P_i^{(n)}(0)X_i^{(n)} = \sum_k P_k(0)X_{ki}^{(n)} \quad (\text{II.9})$$

cujos coeficientes  $X_{ki}^{(n)}$  são expressos da seguinte forma:

$$X_{ki}^{(n)} = \sum_j X_{kj} X_{ji}^{(n-1)} \quad (\text{II.9.a})$$

onde

$$X_{kj} = S_j \bar{Q}_{kj} x_k, \quad \text{para } k \neq j \quad (\text{II.9.b})$$

$$X_{jj} = S_j A_j x_j, \quad \text{para } k = j$$

onde  $\bar{Q}_{kj}$  já foi definido anteriormente, enquanto que  $A_j$  e  $x_j$  são dados por:

$$A_j = \mu + \sum_{k \neq j} \bar{Q}_{jk} \quad (\text{II.9.c})$$

$$x_j = x / \gamma_j \quad (\text{II.9.d})$$

onde  $\gamma_j$  é o cosseno diretor do feixe  $k$ ,  $x$  é a profundidade que o feixe  $j$  atinge à partir da superfície do cristal e  $x_j$  é o comprimento do feixe  $j$  difratado dentro do cristal.

### CAPITULO III - FATOR DE POLARIZAÇÃO

Algumas expressões já foram desenvolvidas para o fator de polarização inclusive em processos nos quais um feixe de raios-X é difratado sucessivamente por diferentes planos cristalográficos. Nestes casos, o fator de polarização como é esperado, difere do fator proposto por Thomson,  $(1 + \cos 2\theta)$ , para o caso de uma reflexão simples cujo feixe incidente é não polarizado. Azaroff<sup>(16)</sup> em 1955, apresentou o fator de correção da polarização para o caso de uma reflexão (difração) simples, numa amostra cristalina, precedida por um cristal monocromador. Em 1965, Zachariasen<sup>(6)</sup> obteve uma expressão para o fator de polarização no caso de um feixe de raios-X duplamente difratado por um cristal. Caticha-Ellis<sup>(10)</sup> em 1969, seguindo um procedimento similar àquele empregado por Azaroff, chegou a uma expressão geral para o fator de polarização, o qual inclui tanto o caso analisado por Azaroff, quanto aquele estudado por Zachariasen, ou seja, apresentou uma expressão para esse fator numa situação em que o feixe de raios-X é duplamente difratado por um cristal, precedido por um monocromador. Esta expressão é dada por:

$$\begin{aligned}
 p_{ij}(k) = & (1/2) \left[ 1 - \left( \frac{\cos 2\theta_k - \cos 2\theta_i \cos 2\theta_j}{\sin^2 2\theta_i} \right)^2 \right] \cos^2 2\theta_i \\
 & \times (1 - \sin^2 2\alpha \cos \varphi) + (\sin^2 2\alpha \cos^2 2\varphi + \cos^2 2\alpha) \quad \text{(III.1)} \\
 & \times \left[ \left( \frac{\cos 2\theta_k - \cos 2\theta_i \cos 2\theta_j}{\sin^2 2\theta_i} \right)^2 + \cos^2 2\theta_j \right]
 \end{aligned}$$

onde  $\alpha$  é o ângulo de Bragg do monocromador,  $\varphi$  é o ângulo diédrico

formado entre os planos de incidência do monocromador e da amostra, sendo este ângulo determinado pela montagem experimental,  $2\theta_k$  é o ângulo entre o feixe que incide sobre o cristal e o feixe duplamente difratado,  $2\theta_i$  e  $2\theta_j$  são os ângulos de espalhamento das reflexões produzidas pelos planos i e j do cristal.

Os três casos citados acima estão esquematizados nas figuras 3, 4 e 5, respectivamente. Unangst e Melle<sup>(17)</sup> em 1975, apresentaram um tratamento matricial para o fator de polarização no caso de um feixe difratando n vezes sucessivamente. Os resultados obtidos por estes autores para o caso de um feixe duplamente difratado, precedido ou não por um cristal monocromador, recaem nos resultados apresentados por Caticha-Ellis<sup>(10)</sup> e Zachariasen<sup>(6)</sup>.

As intensidades envolvidas no fenômeno de difração múltipla, serão calculadas no presente trabalho através do método iterativo com a relação de recorrência dada em (II.9). Encontrar o correto fator de polarização para as n reflexões sucessivas no método iterativo é excessivamente complicado, pois esse fator depende não só das reflexões de acoplamento ij, como também da sequência em que elas são consideradas. O fator de polarização para a i-ésima reflexão sucessiva, difere do fator calculado para a (i-1)-ésima reflexão. Uma forma aproximada de inserir o fator de polarização no cálculo das intensidades, e que se aplica no nosso caso, é considerar esse fator na refletividade como em (II.5), onde a expressão para  $p_{ij}$  usada no presente trabalho, é a expressão obtida por Caticha-Ellis, por ser a mais geral existente na literatura.

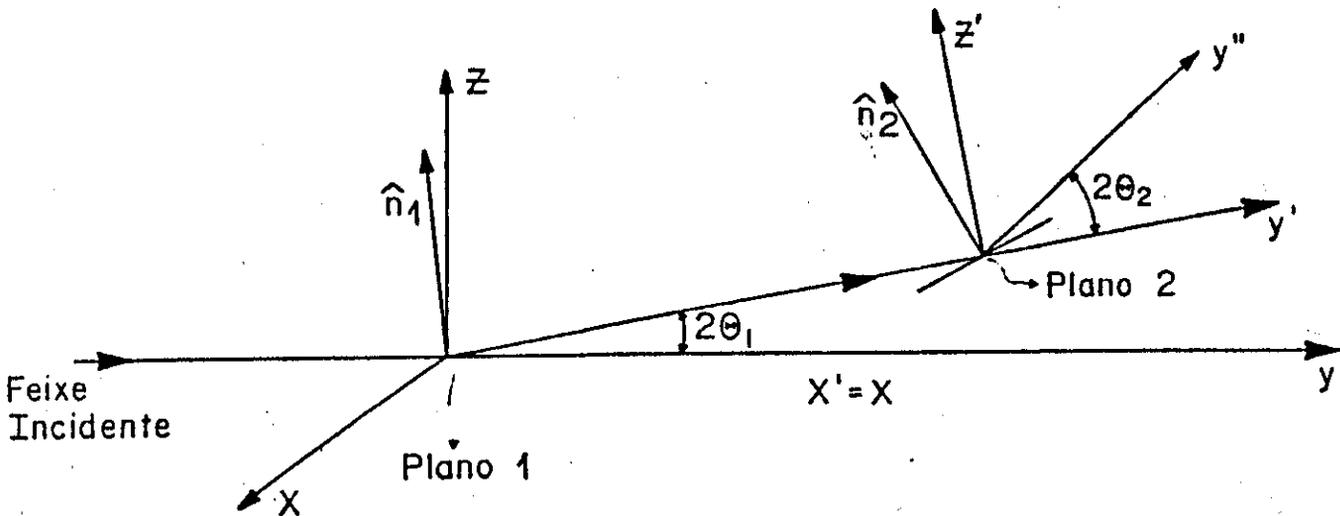


FIGURA 3

Esquema do caso analisado por Azaroff (fator de polarização): Feixe incidente não polarizado é difratado pelo plano  $P_1$  do monocromador, com ângulo de espalhamento  $2\theta_1$ . O feixe difratado é então espalhado, com ângulo  $2\theta_2$ , pelo plano  $P_2$  de uma amostra cristalina.

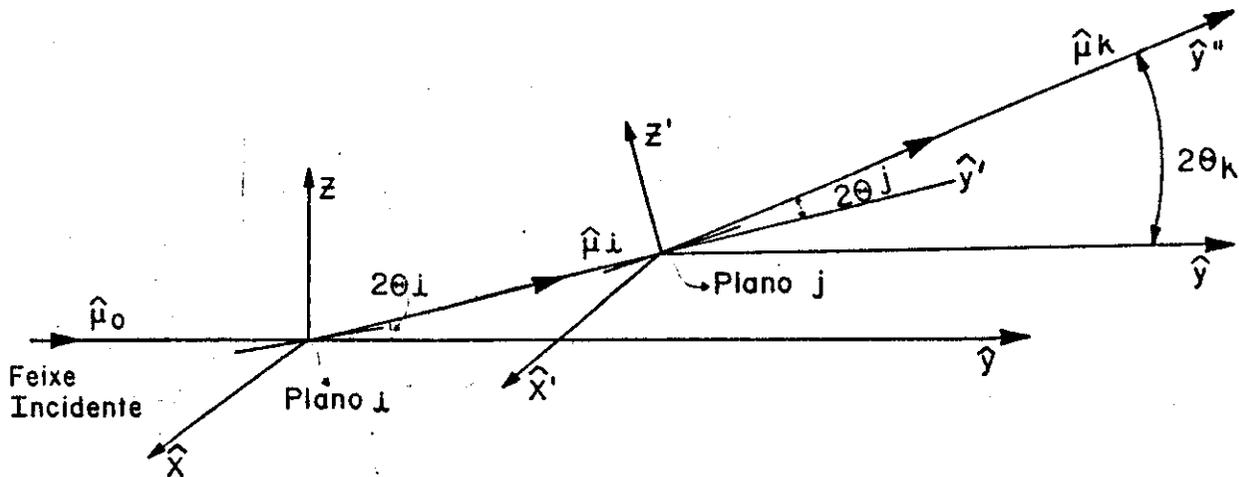


FIGURA 4

Esquema do caso analisado por Zachariasen (fator de polarização):  
 Dupla reflexão - Feixe não polarizado incide sobre um cristal e é difratado pelo plano i. O feixe  $\hat{\mu}_i$  é então difratado pelo plano j.

FEIXE  
INCIDENTE

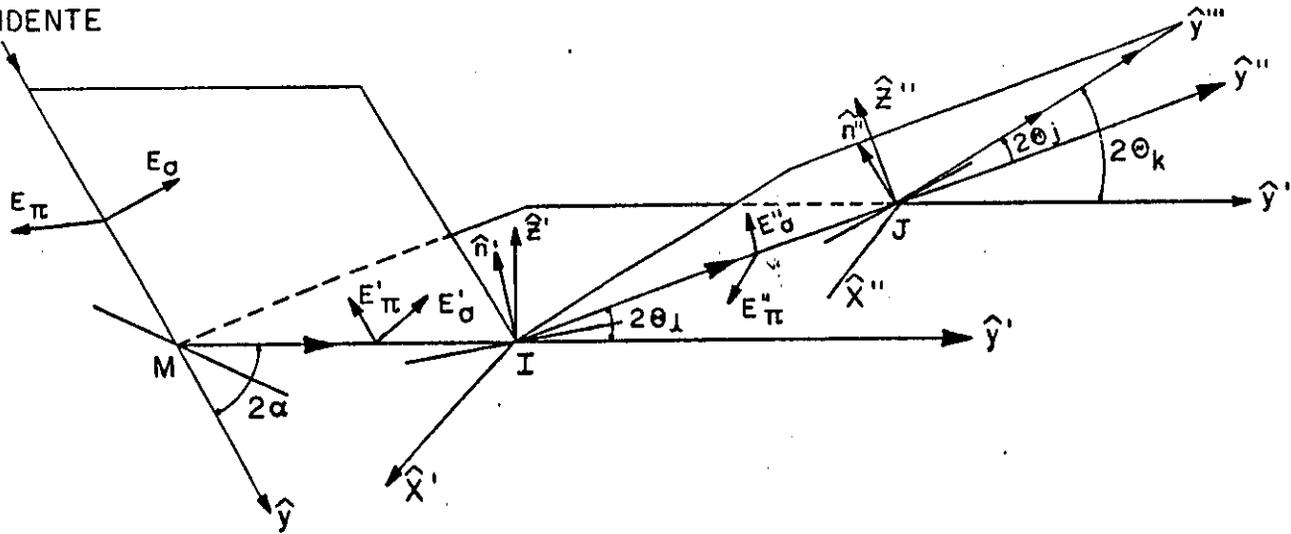


FIGURA 5

Esquema do caso analisado por Caticha-Ellis (fator de polarização): feixe duplamente difratado precedido por monocromador -  $E_\sigma$  é a componente do campo elétrico no plano de incidência e  $E_\pi$  é a componente normal a este plano. M é o plano do cristal monocromador, i e j são planos da amostra cristalina.

Para o cálculo das intensidades multiplamente difratadas, é necessário conhecer o comprimento dos diversos feixes difratados envolvidos no processo de difração múltipla. Quando limitado pela forma do cristal, este comprimento,  $x_k$ , definido em (II.9.d), deve ser substituído pelo comprimento médio dos feixes, que pode incluir a forma do cristal nos cálculos.

No presente trabalho, vamos considerar apenas amostras em forma de placas cristalinas.

#### IV.1. CALCULOS PARA PLACA CRISTALINA

Os cálculos existentes na literatura para o comprimento médio dos feixes difratados por uma placa cristalina são:

1) De acordo com Moon e Shull<sup>(9)</sup>, tem-se que para uma placa cristalina de espessura  $T$ , com *baixa extinção secundária* e *baixa absorção*, o comprimento médio dos feixes difratados é dado por:

$$l = T/\gamma \quad (IV.1)$$

Esta expressão foi obtida para a difração múltipla de nêutrons.

2) Uma expressão geral para o cálculo do comprimento médio dos feixes de raios-X, difratados a uma profundidade  $x$  da superfície de uma placa cristalina, que inclui a distância percorrida dentro do cristal, pelo feixe incidente, é dada, de acordo com Caticha-Ellis<sup>(10)</sup>, por:

$$l = (1/\mu) - (T/\gamma) [( \exp(-\mu T/\gamma) ) / (1 - \exp(-\mu T/\gamma) )] \quad (\text{IV. 2})$$

onde

$$1/\gamma = (1/\gamma_1) + (1/\gamma_i)$$

sendo o índice 1 referente ao feixe primário e i ao i-ésimo feixe. Para uma placa cristalina altamente absorvedora, cuja reflexão primária escolhida é simétrica, Caticha-Ellis<sup>(40)</sup> mostrou que essa expressão tende para o valor

$$l = 1/2\mu \quad (\text{IV. 2. a})$$

para todos os feixes de raios-X difratados.

Então, as expressões apresentadas acima são aplicadas normalmente em cálculos de difração múltipla de nêutrons e raios-X envolvendo materiais maciços (amostras espessas), desde que os requisitos para cada uma delas sejam cumpridos.

#### IV.2. CÁLCULOS PARA CAMADAS EPITAXIAIS

Para o estudo por difração múltipla de raios-X de camadas epitaxiais, crescidas sobre substratos em forma de placa, faz-se necessário empregar um cálculo para o comprimento médio dos feixes difratados, que leve em consideração a espessura da camada, e que permita obter este comprimento para os feixes do tipo superfície, os quais são de grande importância nesse estudo. Os feixes de superfície são aqueles contidos no plano equatorial da esfera de Ewald, difratados paralelamente a superfície do cristal, tendo portanto o cosseno diretor igual a zero.

O estudo completo da propagação dos feixes secundários de superfície é muito complexo e não está

determinado até agora. Entretanto, devido a que esses feixes devem transportar informação a respeito da superfície do cristal, isto justifica o esforço para a explicação do fenômeno.

Neste trabalho, foram realizados os cálculos dos comprimentos médios dos feixes difratados, condizentes com as considerações feitas acima para camadas. Deve-se observar, que as expressões (IV.1), (IV.2) e (IV.2.a) não atendem, sozinhas, a essas considerações.

É feita a hipótese de que o feixe de superfície é difratado com um ângulo  $\delta$  muito pequeno ( $\delta \cong 0$ ) em relação à superfície do cristal. Esta hipótese baseia-se no fato de que para cristais espessos o comprimento médio de todos os feixes de raios-X difratados, inclusive os de superfície, é  $1/2\mu$  cujo valor é muito menor que as dimensões da placa cristalina. Isto indica que os feixes de superfície são difratados em condições de extrema assimetria e por planos próximos da superfície da amostra. A espessura do cristal não afeta muito o espalhamento desses feixes.

No caso das camadas epitaxiais, em que a espessura é reduzida, ela desempenha um papel importante no fenômeno de difração múltipla de raios-X e os diagramas de Renninger apresentam praticamente apenas reflexões de superfície. Isto ocorre devido ao fato de que embora a redução da espessura não seja importante para os feixes de superfície, ela afeta muito as outras reflexões (Bragg e Laue) que dependem do volume do material difratante. Estas considerações nos levam ao seguinte cálculo dos comprimentos médios dos feixes:

- Para feixes transmitidos e refletidos é empregada a expressão IV.2 já citada acima.

- Para feixes do tipo *superfície* é empregada a expressão VI.2.a já citada acima.

Um programa de computador , originariamente desenvolvido para a simulação de difração múltipla de nêutrons por Mazzocchi <sup>(2)</sup> (MULTI), foi implementado, com as devidas modificações, para a simulação de difração múltipla de raios-X (MULTX). O programa realiza o cálculo teórico das intensidades integradas multiplamente difratadas, ponto a ponto, de acordo com a teoria da difração múltipla para cristais imperfeitos, apresentada no capítulo II. Um diagrama teórico da intensidade ponto a ponto, versus ângulo de giro do cristal ( $\phi$ ), é fornecido pelo programa, possibilitando deste modo a comparação com o diagrama experimental de difração múltipla. Esse programa pode fazer a simulação do feixe incidente ou do primário, o qual pode produzir diagramas Umweg ou Aufhellung e ser do tipo Laue ou Bragg.

O programa é composto de cinco subrotinas, que são descritas a seguir conforme a sequência em que atuam no programa:

#### - SUBROTINA RDPR

Esta Subrotina tem como função a leitura de dados de entrada necessários à execução do programa. Esses dados serão citados a medida que as outras subrotinas forem sendo descritas.

#### - SUBROTINA DVEC

A função desta subrotina é a seleção de pontos da rede recíproca que podem dar origem às reflexões secundárias, num giro

de  $360^\circ$  do cristal. Os pontos selecionados são aqueles com índices de Miller não superiores a um valor absoluto, um máximo estabelecido, contidos em um cilindro que envolve o sólido de revolução gerado pela rotação da esfera de Ewald em torno do vetor primário. Este cilindro, conterá pontos que podem ou não produzir reflexões secundárias. Uma seleção mais refinada é realizada pelas subrotinas subsequentes.

Dados de entrada necessários são: parâmetros de rede, comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ), índices de Miller da reflexão primária, número máximo permitido para o índice de Miller das reflexões secundárias.

#### - SUBROTINA TRANS

Nesta subrotina as coordenadas dos pontos da rede selecionados por DVEC, os quais pertencem ao sistema de eixos da cela unitária no espaço recíproco, são transformados para um sistema de eixos ortogonais XYZ. Este sistema ortogonal é formado pelo eixo Z, o qual é paralelo ao vetor primário, pelo eixo X, que é coincidente com uma direção cristalográfica arbitrária de referência, e pelo eixo Y, determinado pelos eixos X e Z.

Os pontos no novo sistema XYZ (AX, AY, AZ), são refinados de modo a serem selecionados somente pontos que gerem reflexões secundárias. A teoria empregada nesse trabalho é para cristais mosaicos, portanto um ponto qualquer pertencente a rede recíproca, deixa de ser um ponto e passa a ter dimensões; o refinamento realizado nessa subrotina, utiliza esse conceito, da dimensão do nó da rede em condição de difração (EPS), sendo que um vetor (AX, AY, AZ) gera uma reflexão secundária se a projeção deste vetor no eixo Z e no plano XY obedecem as seguintes relações:

$$AZ + EPS \geq (|\bar{H}_1| / 2) - r \quad \text{ou} \quad AZ - EPS \leq (|\bar{H}_1| / 2) + r$$

$$\sqrt{AX^2 + AY^2 - EPS} \leq r(1 + \cos\theta_B)$$

onde  $\vec{H}_1$  é o vetor primário,  $r$  é o raio da esfera de Ewald e  $\theta_B$  é o ângulo de Bragg da reflexão primária. Para o cálculo do EPS, foi arbitrado um valor inicial, que foi corrigido sucessivamente até alcançar o valor que melhor reproduzisse o diagrama experimental da difração múltipla de raios-X

A transformação efetuada nessa subrotina, objetiva facilitar a determinação das posições angulares azimutais, correspondentes às entradas e saídas, na esfera de Ewald, dos pontos selecionados.

Os dados de entrada necessários a esta subrotina são aqueles usados na subrotina DVEC e a dimensão do nó da rede recíproca (EPS).

#### - SUBROTINA FISOLV

O ângulo de giro do cristal  $\phi$  é calculado a partir de uma origem pré-fixada, correspondente a uma direção de referência coincidente com a direção do eixo X, definido na subrotina TRANS. Escolhida a origem do ângulo  $\phi$ , não há razão para que a escala de indexação coincida com a escala de medida.

Nesta subrotina, é feito o cálculo dos valores do ângulo  $\phi$ , correspondentes as entradas e saídas dos pontos selecionados pelas subrotinas anteriores, na esfera de Ewald. Os valores de  $\phi$  são as raízes de uma equação do segundo grau, estabelecida a partir de relações geométricas entre a esfera de Ewald e os pontos da rede recíproca no sistema de eixos ortogonais XYZ.

As subrotinas DVEC e TRANS determinam os índices de Miller das reflexões secundárias, presentes no fenômeno de

difração múltipla, e esta subrotina, FISOLV, determina as posições angulares dessas reflexões. portanto estas três subrotinas fazem a indexação dos picos de difração múltipla.

Os dados de entrada nessa subrotina são os mesmos requeridos pela subrotina DVEC.

#### - SUBROTINA FILOOP

Esta subrotina tem por objetivo a resolução das equações diferenciais das potências envolvidas no processo de difração múltipla, estando subdividida em cinco funções:

1) Seleção das reflexões que contribuem para a intensidade num determinado ângulo  $\phi$  - São selecionados pontos da rede recíproca que entram em condição de difração para um determinado valor do ângulo  $\phi$ , e os que estão muito próximos desta condição. Esta proximidade é estabelecida em função da dimensão do nó da rede recíproca (EPS). Feita a seleção, são realizadas, para as reflexões secundárias e o correspondente ângulo  $\phi$ , as funções que descrevemos a seguir.

2) Definição do tipo de feixe - Determina se o feixe  $i$  é do tipo transmitido ou refletido, atribuindo a ele o sinal adequado  $S_i$ :

$S_i = +1$  ,      feixe  $i$  é do tipo transmitido

$S_i = -1$  ,      feixe  $i$  é do tipo refletido.

Para determinar se um feixe é do tipo refletido, transmitido ou de superfície, usamos as relações:

$$\begin{aligned} \bar{H}_1 \bar{H}_1 &< |\bar{H}_1|^2 / 2 && , \text{ feixe } i \text{ é do tipo transmitido} \\ &= |\bar{H}_1|^2 / 2 && , \text{ feixe } i \text{ é do tipo superfície} \\ &> |\bar{H}_1|^2 / 2 && , \text{ feixe } i \text{ é do tipo refletido} \end{aligned}$$

onde  $\bar{H}_1$  é o vetor primário e  $\bar{H}_i$  é o vetor secundário correspondente ao feixe  $i$ . Usando o sistema de eixos XYZ, onde  $\bar{H}_1 = |\bar{H}_1|z$ , estas relações podem ser expressas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} AZ &< |\bar{H}_1| / 2 \\ &= |\bar{H}_1| / 2 \\ &> |\bar{H}_1| / 2. \end{aligned}$$

Quanto ao sinal a ser atribuído para o feixe de superfície, foram realizados testes com este programa, no sentido de determinar que sinal deveria ser atribuído a este tipo de feixe. Os resultados destes testes serão apresentados no capítulo VII.

Ainda dentro deste item, é realizado o cálculo do cosseno diretor do feixe  $i$ , com relação aos sistemas ortogonais XYZ e  $\xi\eta\tau$ . Este último sistema é fixo na esfera de Ewald, sendo o eixo  $\tau$  coincidente com o vetor primário, e consequentemente com o eixo Z; o eixo  $\xi$  é tal que contém a projeção do centro da esfera de Ewald no plano XY. O sistema girante  $\xi\eta\tau$  é portanto uma rotação no plano XY em torno do eixo Z, cujo ângulo de rotação é  $\phi$ .

3) Cálculo das refletividades lineares com e sem fator geométrico - Para esta função torna-se necessário efetuar o cálculo da refletividade integrada e da função distribuição  $W(\Delta)$ :  
 . O cálculo da refletividade integrada envolve o cálculo do fator de estrutura não só das reflexões secundárias envolvidas no

fenômeno, como também de todas as interações possíveis entre os feixes. Para a obtenção deste fator calcula-se o *fator de espalhamento atômico*, que depende não só do fator de espalhamento dos átomos no repouso  $f_0$  (obtido através da interpolação de valores tabelados), como também dos fatores de correção  $\Delta f'$  e  $\Delta f''$ , chamados de dispersão anômala que constam de uma parte real e outra imaginária. Estes fatores de correção levam em consideração a diferença entre o caso idealizado, no qual os elétrons que espalham o feixe de raios-X são considerados livres, e o caso real, no qual os elétrons não são livres. A parte imaginária está relacionada com a absorção da amostra.

O cálculo da função distribuição  $W(\Delta)$  é feito de acordo com a expressão (II.1), sendo que o programa não calcula o fator geométrico da forma proposta por Zachariasen<sup>(14)</sup>. Ele calcula diretamente a distância angular  $\Delta$ . O cálculo de  $\Delta$  é realizado da seguinte forma: seja o vetor de acoplamento IJ pertencente a rede recíproca, sendo que os pontos da rede I e J têm coordenadas no sistema fixo XYZ.  $I_g J_g$  é o vetor correspondente a IJ, onde  $I_g$  e  $J_g$  são pontos gravados sobre a esfera de reflexão, e têm coordenadas no sistema girante  $\xi\eta\tau$ , fixo na esfera.  $I_g$  e  $J_g$  são gravados sobre a esfera, quando esta em um giro de  $360^\circ$ , passa por eles. Portanto, por hipótese é a esfera que gira em torno do eixo Z e não a rede recíproca em torno de Z como se considera normalmente.  $\Delta$  é então o ângulo entre o vetor IJ da rede recíproca, e o vetor  $I_g J_g$  gravado na esfera.

A função  $W(\Delta)$  é crescente até atingir o seu máximo em  $\Delta = 0$ , ou seja em  $\phi$  exato, e então começa a decrescer.

4) Cálculo dos comprimentos médios dos feixes - Nesta parte da subrotina FILOOP, é calculado o comprimento médio de todos os feixes envolvidos no fenômeno de difração múltipla. As amostras (material maciço) utilizadas neste trabalho em forma de placa, são altamente absorvedoras e a reflexão primária escolhida é

simétrica, logo podemos usar a expressão  $1/2\mu$ , dada por Caticha-Ellis<sup>(10)</sup>, para o comprimento médio dos feixes difratados. Para uma camada epitaxial crescida sobre um substrato em forma de placa, foi utilizado o cálculo proposto no capítulo IV.

5) Cálculo das intensidades - É realizado o cálculo das intensidades ponto a ponto. Se há n feixes envolvidos no fenômeno de difração múltipla em determinado ponto considerado, a solução obtida para a intensidade do feixe primário utilizando a expansão em série de Taylor, gera um sistema de n equações algébricas lineares a n incógnitas. Para a resolução deste sistema, é utilizada a subrotina REQN da biblioteca Kernlib do computador Digital - VAX/VMS versão 4.3.

O programa pode fornecer as intensidades tanto do feixe incidente quanto do primário em quatro casos distintos que estão representados em Costa e outros<sup>(18)</sup>, sendo que a cada um dos casos associamos um parâmetro de entrada, KASO:

- a) KASO=0, Intensidade do feixe primário do tipo refletido.
- b) KASO=1, Intensidade do feixe primário do tipo transmitido.
- c) KASO=2, Intensidade do feixe incidente, sendo o primário do tipo refletido.
- d) KASO=3, Intensidade do feixe incidente, sendo o primário do tipo transmitido.

Quando a reflexão primária considerada é permitida, pelo grupo espacial do cristal, o programa fornece a razão gama entre a intensidade desta reflexão no caso múltiplo e a intensidade em um caso simples. Se a reflexão é proibida pelo grupo espacial, essa razão não pode ser estabelecida, pois neste caso a intensidade desta reflexão em uma difração simples é nula, e então o programa fornece diretamente a intensidade do feixe no caso múltiplo.

A subrotina FILOOP fornece o diagrama teórico das intensidades versus o ângulo de giro do cristal. Para plotar este diagrama, é utilizada a biblioteca VPLOTT do computador

Os dados de entrada necessários a esta subrotina, além daqueles usados nas subrotinas anteriores, são: valor inicial e final do ângulo  $\phi$ , o acréscimo (step) em  $\phi$ , largura mosaico, coeficiente linear de absorção, ordem da expansão em série de Taylor, fator de temperatura (isotrópico), coordenadas atômicas, ângulo diédrico entre os planos de incidência do monocromador e da amostra, ângulos de Bragg para o monocromador e para a amostra, valores tabelados da razão  $\sin\theta/\lambda$  ( $\theta$  é o ângulo de Bragg) e os correspondentes fatores de espalhamento dos átomos no repouso, correções de dispersão anômala (real e imaginária), dimensões do cristal ( se o cristal for uma camada epitaxial), valor correspondente ao KASO, e tipo de diagrama produzido pelo feixe primário em estudo.

## VI.1. MONTAGEM EXPERIMENTAL

A parte experimental desse trabalho consiste na obtenção de diagramas de difração múltipla para várias reflexões primárias de várias amostras, em forma de placas cristalinas. Utilizou-se nas experiências um feixe de raios-X divergente de um alvo de Cu produzido por um gerador de raios-X de foco divergente (microflex) da Rigaku-Denki Co, que possui um foco efetivo de 50mm x 50mm. Um colimador de latão com 330mm de comprimento foi posicionado entre a saída do feixe (janela) e o goniômetro de monocristais de forma a produzir o feixe com uma divergência de cerca de 3'. Para a detecção da intensidade do feixe primário durante a rotação  $\phi$  do cristal, utiliza-se um detector de cintilação acoplado a um painel de controle de contagem.

O esquema da montagem experimental empregada na obtenção do fenômeno de difração múltipla sistemática, é apresentada na figura 6.a. Nessa montagem, o monocristal é fixado em um suporte, o qual é colocado numa cabeça goniométrica que esta acoplada ao goniostato. Este goniostato tem rotações permitidas em torno de quatro eixos:  $\theta$ ,  $\omega$ ,  $\chi$  e  $\phi$ , conforme indicado na figura 6.b. O cristal pode portanto rotacionar em torno desses eixos de modo independente, possibilitando um alinhamento da amostra de modo a se obter a reflexão desejada. A varredura contínua em  $\phi$  é obtida através da adaptação de motores síncronos ao goniostato de monocristais.

No momento, a varredura  $\phi$  está sendo automatizada através de um microcomputador e motores de passo, de forma a fornecer num futuro próximo a possibilidade de registro, coleta e

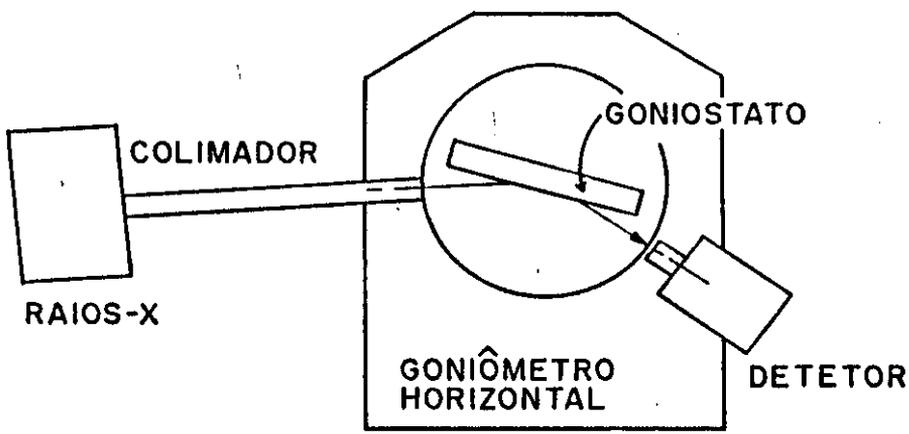


FIGURA 6.a

Esquema da montagem experimental usada na obtenção do fenômeno de difração múltipla de raios-X.

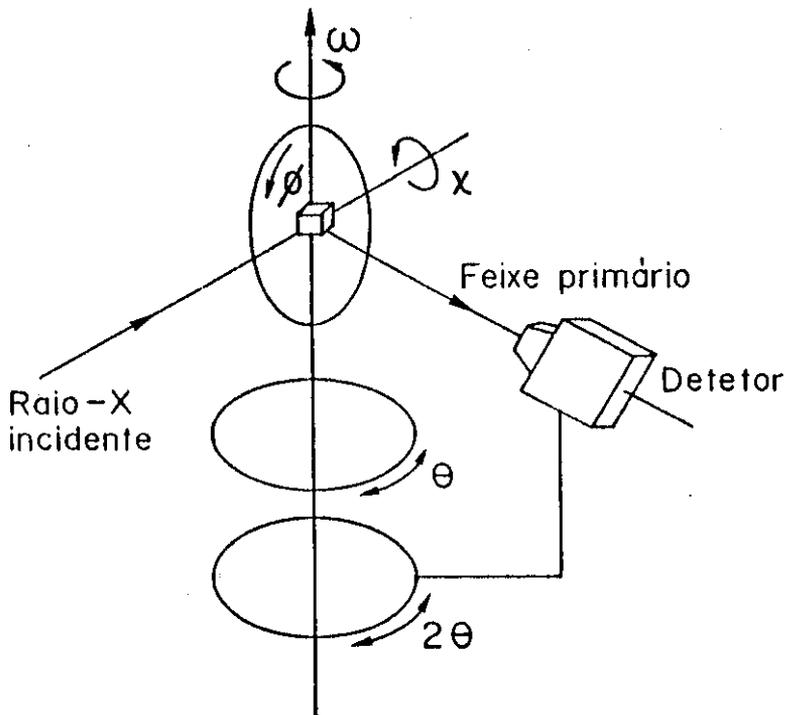


FIGURA 6.b

Montagem do cristal no goniostato de quatro eixos .

tratamento dos dados experimentais.

## VI.2. AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho consistem de pedaços retangulares de placas semicondutoras (waffers), que normalmente são utilizadas como substrato nos crescimentos de camadas epitaxiais. Elas têm cerca de 10mm de comprimento por alguns milímetros de largura. As espessuras das amostras foram  $350\mu\text{m}$  para o GaAs e o Si e portanto consideradas como material maciço. Foi também utilizada uma amostra consistindo de uma camada de GaAs ( $1\mu\text{m}$ ) crescida por epitaxia química em vácuo (VCE) sobre Si. A camada de GaAs foi crescida a  $650\text{C}^{\circ}$  depois do prévio aquecimento do substrato até  $900\text{C}^{\circ}$ . Detalhes da preparação dessa amostra foram publicadas por Barreto e outros<sup>(10)</sup>.

Para o cálculo das intensidades múltiplamente difratadas ponto a ponto, através do programa MULTX, faz-se necessário fornecer ao programa os seguintes dados:

- Parâmetros de rede
- Comprimento de onda da radiação incidente
- Valor inicial e final do ângulo  $\phi$  de giro do cristal
- Acréscimo em  $\phi$  (step  $\Delta\phi$ )
- Índices de Miller da reflexão primária a ser analisada
- Valor máximo para os índices de Miller
- Largura mosaico ( $\eta$ )
- Dimensão do nó da rede em condição de difração (EPS)
- Coeficiente linear de absorção ( $\mu$ )
- Ordem da expansão em série de Taylor
- Coordenadas atômicas e parâmetros térmicos dos elementos químicos da amostra cristalina
- Valores tabelados da razão  $\text{sen}\theta/\lambda$  e os correspondentes fatores de espalhamento dos átomos no repouso
- Fatores de dispersão anômala (real e imaginária)
- Caso analisado no laboratório (KASO)
- Tipo de diagrama de Renninger que a reflexão primária pode produzir (Umweg ou Aufhellung).

Os parâmetros largura mosaico, dimensão do nó da rede em condição de difração e o acréscimo em  $\phi$ , foram adequadamente ajustados de modo a se obter uma boa concordância entre os diagramas teóricos Intensidade x ângulo de giro do cristal, fornecidos pelo programa MULTX, e os diagramas experimentais de difração múltipla de raios-X. Em relação a esta concordância, foi calculado, para algumas simulações, o fator de confiança R de acordo com a expressão

$$R = \sum |I_{\text{calc}} - I_{\text{exp}}| \cdot \sum I_{\text{exp}}$$

onde  $I_{\text{calc}}$  são as intensidades teóricas corrigidas pelo fator de escala e  $I_{\text{exp}}$  são as intensidades experimentais.

Conforme observado no capítulo IV, para os feixes do tipo transmitido e refletido atribui-se um sinal positivo ou negativo, respectivamente, nas equações diferenciais das intensidades multiplamente difratadas. Para os feixes de superfície, foram realizadas simulações atribuindo em primeiro lugar o sinal positivo a este tipo de feixe, obtendo com isto a reprodução dos diagramas experimentais. Em seguida atribuímos o sinal negativo ao feixe de superfície, obtendo resultado idêntico àquele obtido com o sinal positivo. Portanto pode ser atribuído o sinal negativo ou positivo aos feixes do tipo superfície.

### VII.1. EXEMPLOS DA SIMULAÇÃO DE DIFRAÇÃO MULTIPLA DE RAIOS-X

Foram realizadas simulações de diagramas de difração múltipla de raios-X para algumas amostras cristalinas, com a consequente obtenção de diagramas teóricos de Renninger (intensidade da reflexão primária ponto a ponto  $\times$  ângulo  $\phi$ ). As intensidades em cada simulação apresentada estão normalizadas em relação ao pico experimental mais intenso.

#### VII.1. Si

As simulações dos diagramas de Renninger para algumas direções cristalográficas do Si foram calculadas com um step  $\Delta\phi = 0.045^\circ$ , parâmetro térmico isotrópico  $B_{\text{Si}} = 0.45 \text{ \AA}^2$ , largura mosaico  $\eta = 0.05^\circ (9 \times 10^{-4} \text{ rad})$  e dimensão do nó da rede em condição

de difração  $EPS = 0.002$ . Embora tenham sido considerado 30 termos na expansão em série de Taylor, a convergência da série foi obtida com apenas 6 termos. O comprimento médio de todos os feixes difratados foi calculado com o valor  $1/2\mu$ .

#### - REFLEXÃO PRIMÁRIA 006

A figura 7.a mostra o diagrama experimental da intensidade, ponto a ponto, da reflexão primária 006 do Si, em função de  $\phi$ . A simulação deste diagrama é apresentada na figura 7.b.

As contribuições das reflexões secundárias são todas positivas pois a intensidade da reflexão 006 é proibida pelo grupo espacial do Si. No caso das redes tipo diamante, todas as reflexões cujos índices de Miller satisfaçam a relação  $h+k+l=4n+2$ , onde  $n$  é inteiro, são proibidas pelo grupo espacial e portanto não devem apresentar contribuição ao espalhamento, à exceção da reflexão 222 cuja assimetria na densidade de cargas nesses planos acarreta uma pequena contribuição. Pode-se observar um bom acordo com o diagrama experimental, com fator de confiança  $R=0.07$ , sendo que cada pico experimental é reproduzido na simulação com excelente concordância na posição angular.

#### - REFLEXÃO PRIMÁRIA 002

As figuras 8.a e 8.b mostram os diagramas experimental e teórico de difração múltipla, respectivamente. A intensidade da reflexão 002 do Si sendo nula, acarreta contribuições das reflexões secundárias positivas.

Para esta reflexão, o fator de confiança é  $R=0.09$ , indicando uma boa concordância entre o diagrama experimental e a simulação.

#### - REFLEXÃO PRIMÁRIA 222

O diagrama experimental da reflexão primária 222 do Si é apresentado na figura 9.a. A simulação deste diagrama é mostrada na figura 9.b.

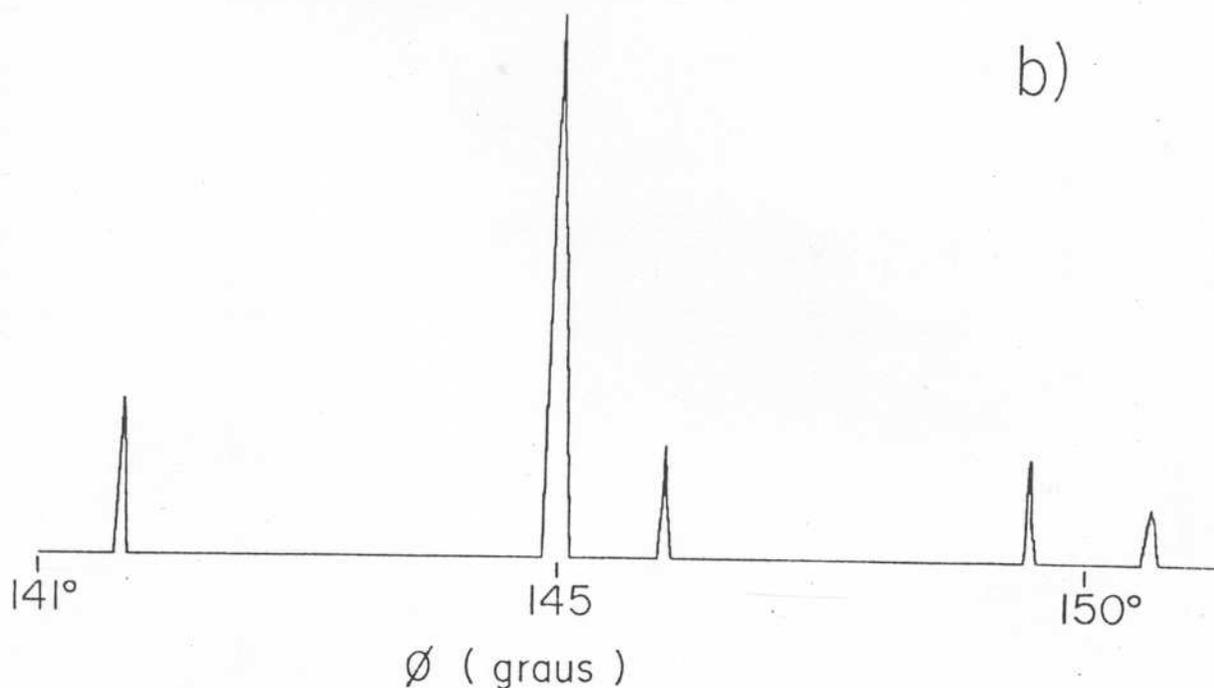
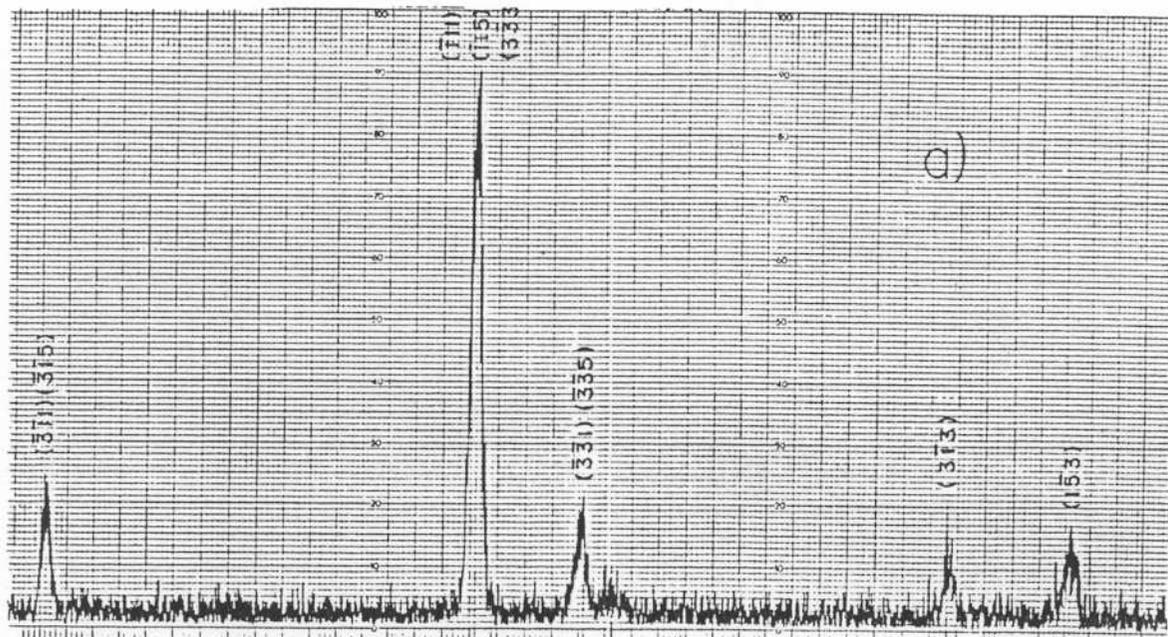


FIGURA 7

Porção do diagrama de difração múltipla de raios-X para a reflexão primária 006 do Si (substrato de uma camada de GaAs) com radiação  $\text{CuK}_\alpha$ : a) Experimental e b) Simulado. A pequena contribuição próxima a  $(\bar{3}\bar{3}1)(\bar{3}\bar{3}5)$  deve-se ao espalhamento da camada de GaAs que é assunto de outro trabalho do nosso grupo (Cardoso e outros<sup>(21)</sup>).

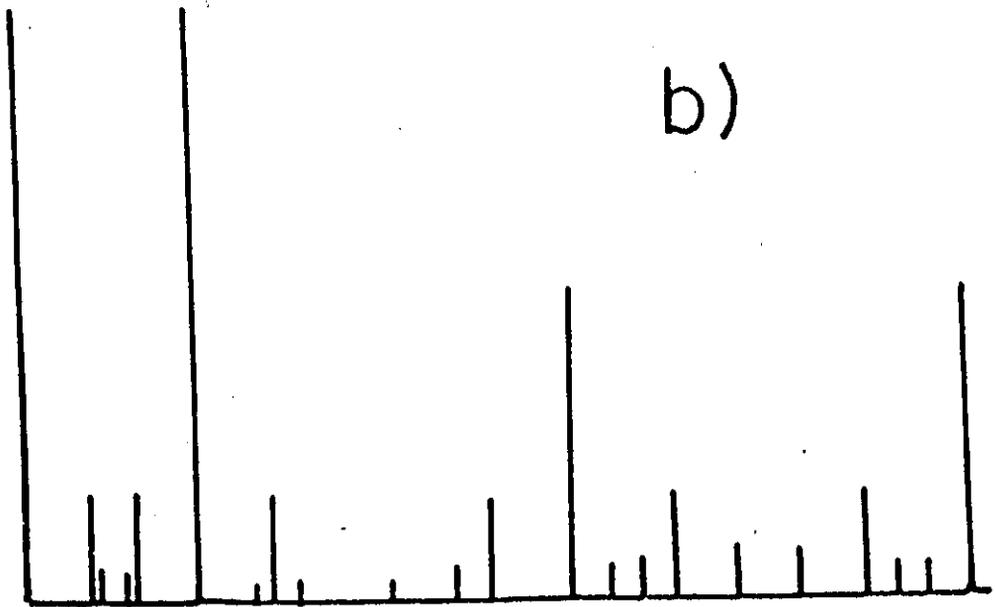
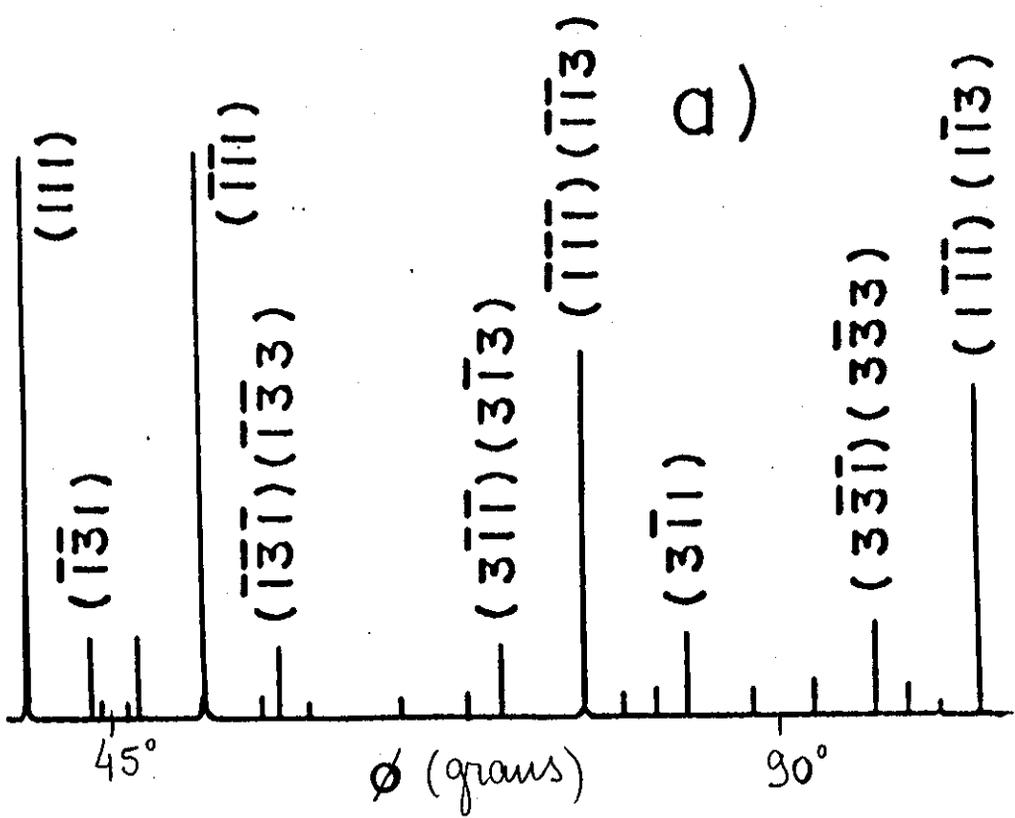


FIGURA 8

Diagramas de difração múltipla de raios-X para o Si002 com radiação  $CuK_{\alpha}$ : a) Experimental e b) Simulado.

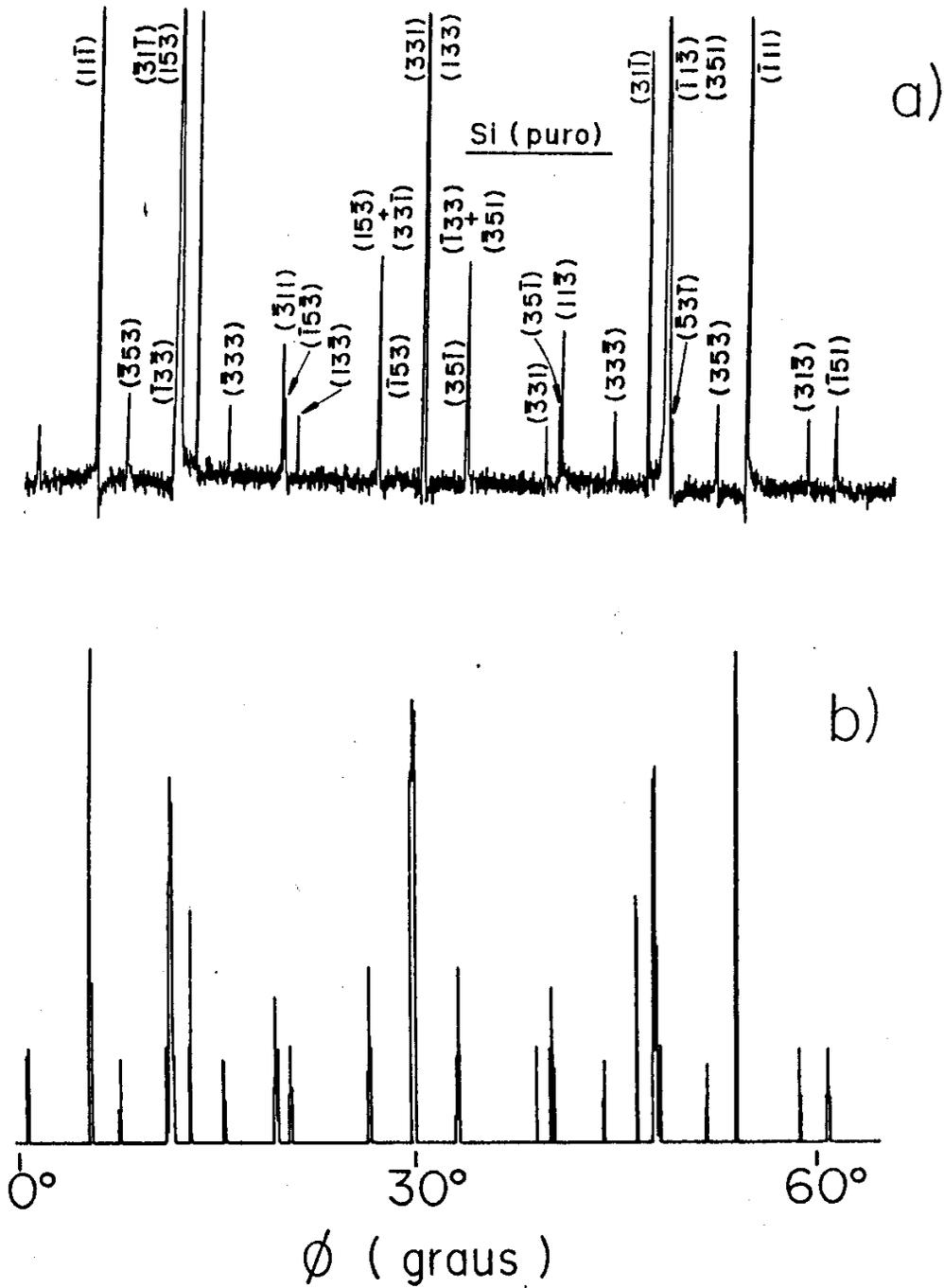


FIGURA 9

Diagramas de difração múltipla de raios-X com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  para o  $\text{Si}_{222}$ : a) Experimental e b) Simulado.

As contribuições das reflexões secundárias são positivas, pois a intensidade da reflexão primária 222 do Si como já mencionado é muito fraca, embora não seja nula. Deve-se observar que as assimetrias nas bases dos picos presentes no diagrama experimental, indicam uma boa perfeição cristalina da amostra. Essas assimetrias são relacionadas às fases das reflexões e são utilizadas no cálculo da correta fase da estrutura<sup>(20)</sup>. Este fato explica a diferença entre as intensidade experimental e teórica de pico, em algumas das reflexões, pois o programa MULTX está baseado na teoria de difração múltipla para cristais mosaicos. Nesta teoria perde-se a informação sobre a fase da estrutura, pois é tomado o módulo ao quadrado do fator de estrutura, conforme apresentado no capítulo II.

#### VII.1.2. GaAs

A figura 10.a mostra o diagrama experimental de difração múltipla de raios-X da reflexão primária 002 do GaAs. A simulação deste diagrama o qual foi calculado com um step  $\Delta\phi = 0.045^\circ$ , parâmetros térmicos isotrópicos  $B_{Ga} = B_{As} = 0.6 \text{ \AA}^2$ , largura mosaico  $\eta = 0.05^\circ$  ( $9 \times 10^{-4}$  rad), EPS=0.002, é apresentada na figura 10.b. A convergência da expansão em série de Taylor foi obtida com 6 termos, apesar de terem sido considerados 30 termos. O cálculo do comprimento médio dos feixes difratados foi realizado de acordo com a expressão  $l=1/2\mu$ .

O fato de se considerar a largura mosaico isotrópica nas simulações apresentadas acima, dificulta a obtenção de uma melhor concordância entre os diagramas experimental e teórico, pois durante o processo de ajuste desse fator, pode ser observado que alguns determinados picos tem ajuste melhor com relação ao diagrama experimental para um certo valor de  $\eta$ , enquanto que outras reflexões apresentam uma melhor concordância com o diagrama

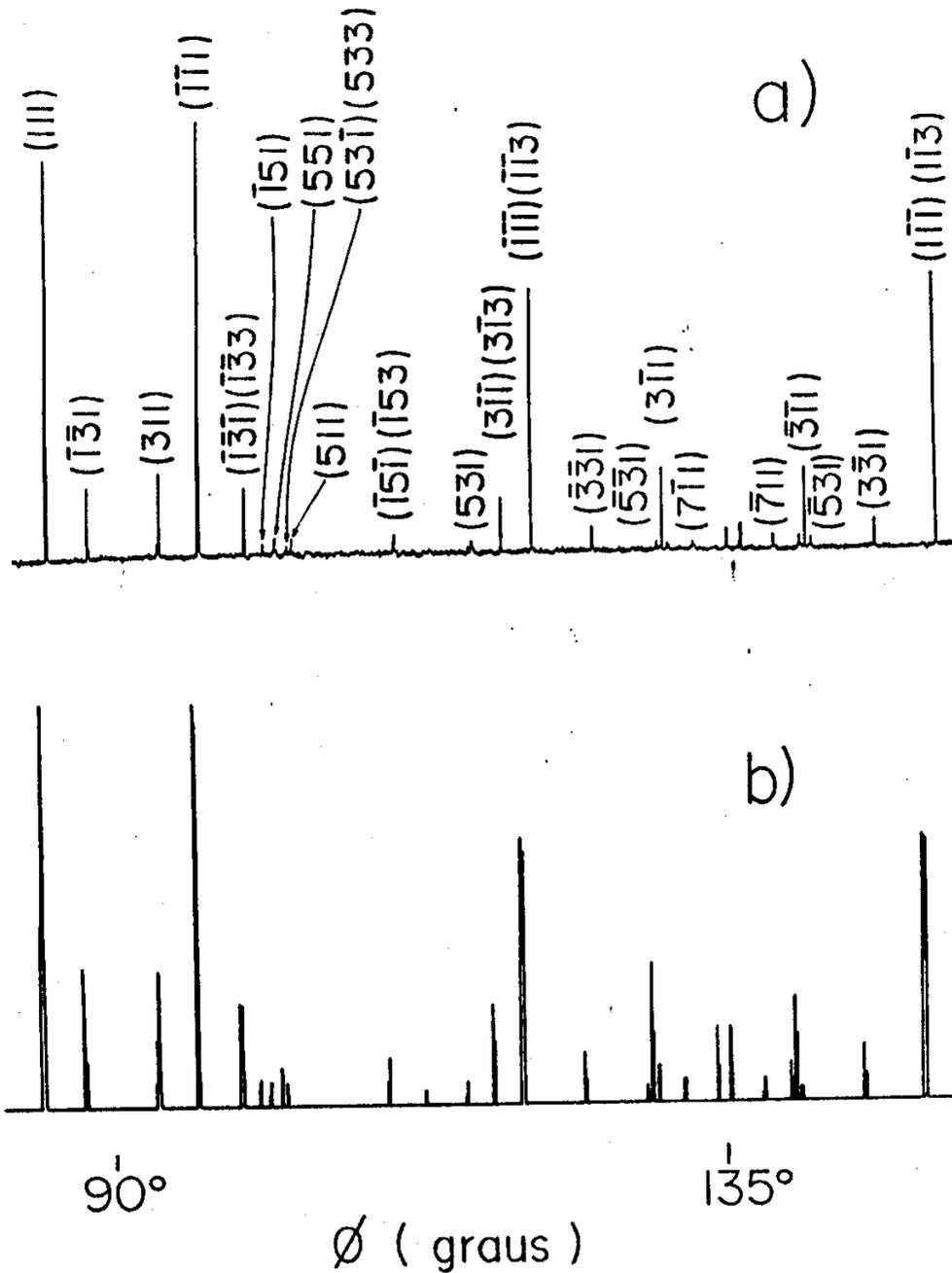


FIGURA 10

Diagramas de difração múltipla de raios-X com  $\text{CuK}_\alpha$  para a reflexão primária 002 do GaAs: a) Experimental e b) Simulado.

experimental se for utilizado outro valor de  $\eta$  mantendo as demais condições fixas.

## VII.2. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO FATOR DE POLARIZAÇÃO NA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X

As simulações da difração múltipla de raios-X apresentadas no item anterior, possibilitaram uma análise da influência do fator de polarização no cálculo das intensidades múltiplamente difratadas para algumas direções cristalográficas do Si. Para esta análise, foram realizadas simulações que consideram o fator de polarização  $p_{ij}$  conforme descrito no capítulo III, e simulações que não consideram este fator, ou seja, isto equivale a ter  $p_{ij}=1$  na expressão (II.7).

A figura 11.a mostra o diagrama experimental para a reflexão primária 002 do Si. A simulação deste diagrama, considerando o fator de polarização é apresentada na figura 11.b, enquanto que na figura 11.c é ilustrada a simulação com  $p_{ij} = 1$ . A escala da intensidade neste diagrama é duas vezes a apresentada no diagrama 11.b., quando a polarização é considerada nos cálculos da intensidade, portanto ocorre uma diminuição nos valores das intensidades múltiplamente difratadas devido a inclusão desse fator. Quanto as intensidades relativas, a simulação que melhor reproduz o diagrama experimental é aquela que considera o fator de polarização, como era de se esperar.

A figura 12.a mostra o diagrama experimental da reflexão primária 222 do Si. Em 12.b, a simulação foi calculada levando-se em consideração o fator de polarização  $p_{ij}$ , enquanto que em 12.c a simulação foi obtida atribuindo o valor 1 a este fator. A escala da intensidade na figura 12.c, é novamente duas vezes a da figura 12.b. A comparação das intensidades em ambos os diagramas b e c mostra o mesmo efeito já observado na direção 002.

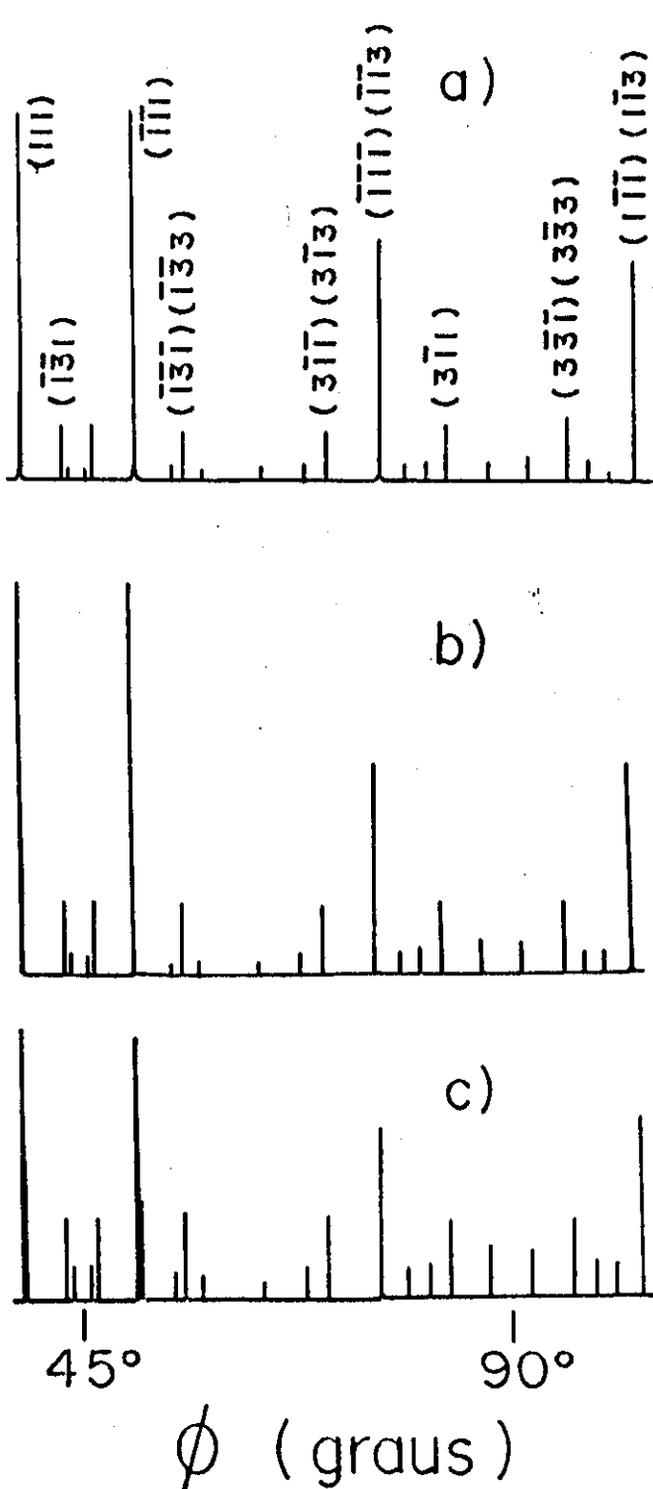


FIGURA 11

Diagramas de difração múltipla de raios-X para a reflexão primária 002 do Si com radiação  $\text{CuK}_\alpha$ : a) Diagrama experimental, b) Diagrama simulado considerando o fator de polarização e c) Diagrama simulado com fator de polarização  $p_{ij}=1$ . A escala em c é duas vezes maior do que em b.

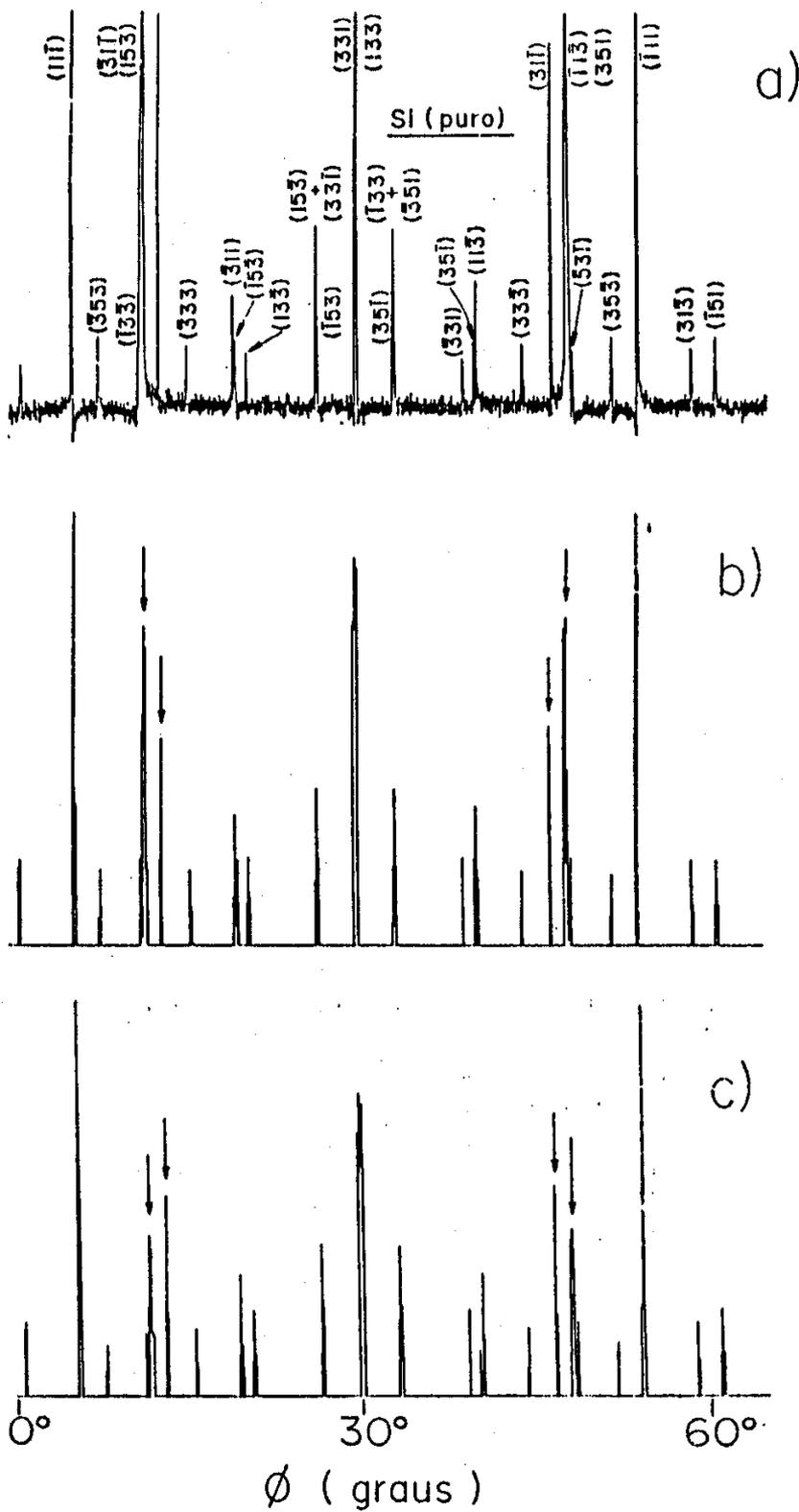


FIGURA 12

Diagramas de difração múltipla de raios-X com radiação  $\text{CuK}\alpha$  para a reflexão 222 do Si: a) Experimental, b) Simulado considerando o fator de polarização e c) Simulado com fator de polarização  $p_{ij}=1$ .

A escala na figura c é duas vezes maior do que na figura b.

Os resultados das simulações mostram ainda que, nesta direção as intensidades relativas de algumas reflexões secundárias, que aparecem nos diagramas, sofrem a influência do fator de polarização, sendo o efeito deste fator bastante acentuado como pode ser observado nos diagramas b e c. Ao considerar este fator nos cálculos das intensidades multiplamente difratadas, obtemos uma boa aproximação da simulação com o diagrama experimental.

### VII.3. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA LARGURA MOSAICO

Com o intuito de analisar a influência da largura mosaico no cálculo das intensidades multiplamente difratadas, foi utilizada a simulação obtida em VII.1 para a reflexão primária 002 do GaAs. As figuras 13.a, b e c mostram os resultados obtidos dessa simulação ao se tomar diferentes valores para a largura mosaico. Elas serão comparadas com a figura 14 que ilustra o diagrama experimental:

- Para  $\eta \cong 0.017^\circ$ , o cristal já é considerado perfeito para a utilização do programa e neste caso a simulação produz um resultado completamente diferente do experimental. Este resultado era esperado, visto que a teoria usada no programa MULTX para difração múltipla de raios-X é aplicada a cristais mosaicos.
- Para  $\eta \cong 0.05^\circ$ , o diagrama experimental é reproduzido, apresentando uma boa concordância conforme é observado em VII.1.
- Para  $\eta \cong 0.11^\circ$ , não foi obtida uma boa concordância entre a simulação o experimento, devido ao alto valor de  $\eta$ .

Então, pode-se observar dos diagramas apresentados que existe um certo intervalo para os valores de  $\eta$  que produzem

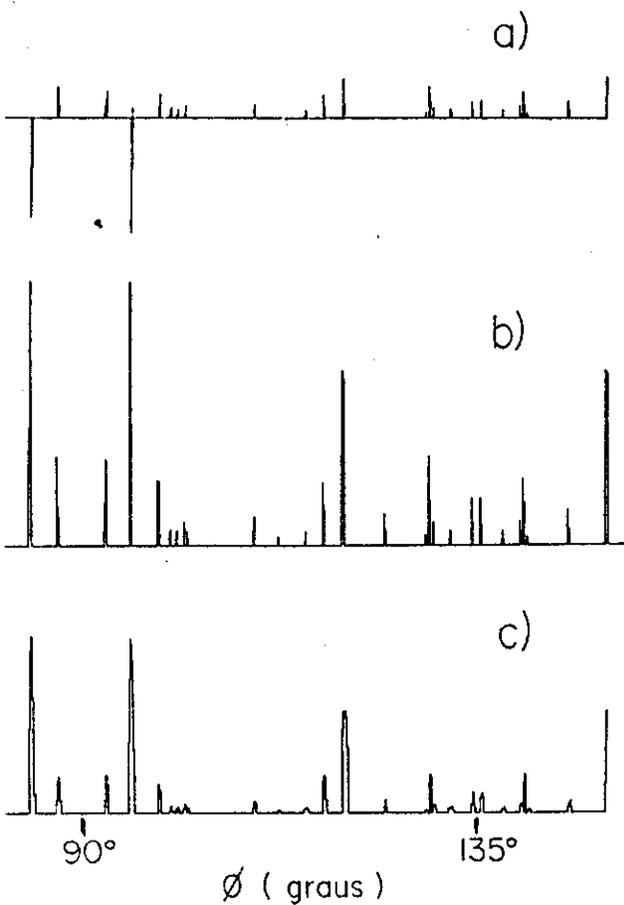


FIGURA 13

Figura 13. Análise da influência da largura mosaico - Diagramas simulados de difração múltipla de raios-X para a reflexão 002 do GaAs, radiação  $Cu\alpha$  : a)  $\eta = 0.01^\circ$  ( $3 \times 10^{-4}$  rad), b)  $\eta = 0.05$  ( $9 \times 10^{-4}$  rad) e c)  $\eta = 0.11^\circ$  ( $2 \times 10^{-3}$  rad).

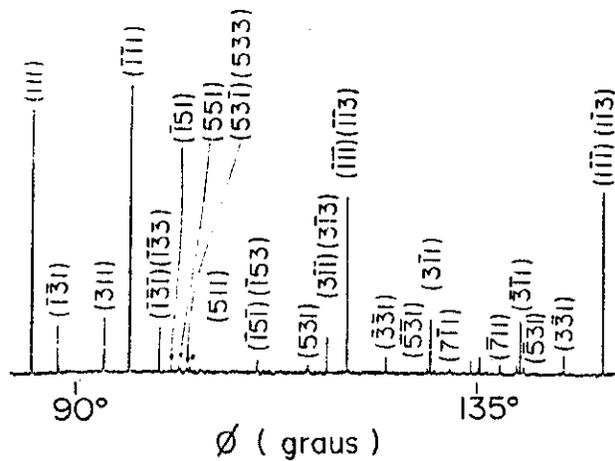


FIGURA 14

Figura 14. Diagrama experimental de difração múltipla do GaAs002 com radiação  $Cu\alpha$ .

simulação dos diagramas de difração múltipla de raios-X em boa concordância com os experimentais. O valor de partida para  $\eta$  deve ser tomado como o valor medido através da varredura  $\omega$  (rocking curve). Valores de  $\eta$  muito aquém ou além do medido levam a resultados errôneos como demonstrado.

#### VII.4. SIMULAÇÃO DA DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X NO ESTUDO DE CAMADAS EPITAXIAIS

Neste trabalho é realizada pela primeira vez uma aplicação prática da simulação de difração múltipla de raios-X no estudo de camadas epitaxiais semicondutoras.

A figura 15.a mostra o diagrama de difração múltipla de raios-X para a reflexão primária 002 de uma amostra de GaAs com espessura de  $350\mu\text{m}$ , sendo portanto considerada como GaAs material maciço. Em 15.b é mostrado o diagrama experimental também para a reflexão primária 002 de uma camada epitaxial de GaAs com  $1\mu\text{m}$ , crescida por Epitaxia Química em Vácuo (VCE) sobre um substrato de Si. Observa-se claramente em 15.b que todas as reflexões com índices de Miller  $hkl$ , que são secundárias de superfície para a primária 002, têm as suas intensidades pouco afetadas pela diminuição da espessura da camada. No entanto, as outras reflexões secundárias que não são de superfície têm suas intensidades bastante reduzidas por esse efeito. A discordância entre os parâmetros de rede camada/substrato acarreta tensão na camada que se traduz no alargamento dos picos quando comparados com os seus correspondentes no diagrama para o GaAs maciço. Os dois picos espúrios que aparecem próximos às reflexões secundárias mais intensas  $111$  e  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ , correspondem a contribuição do substrato no diagrama da camada e são objeto de outro trabalho do nosso grupo, realizado por Cardoso e outros<sup>(21)</sup>, que se encontra em fase final de redação.

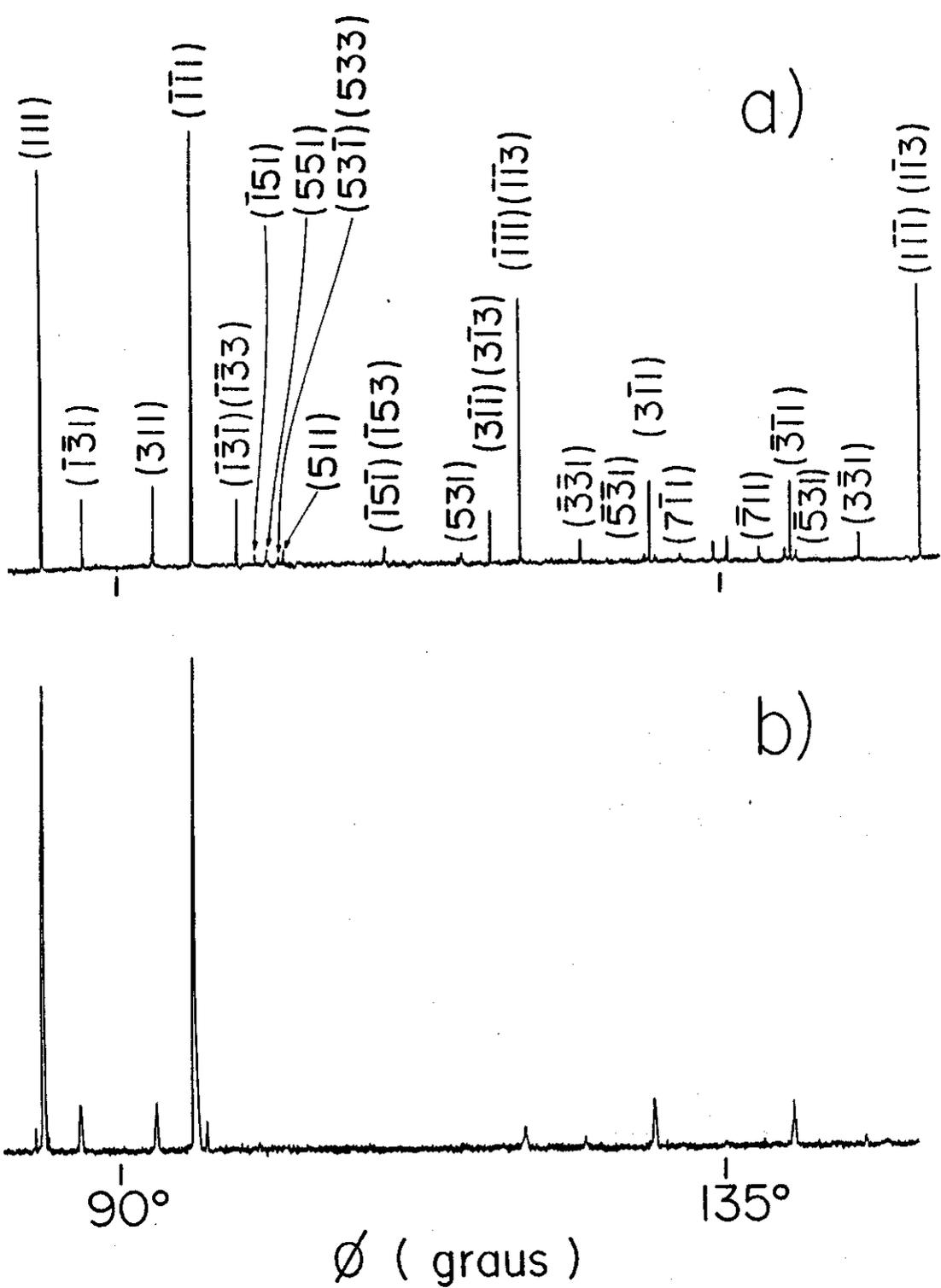


FIGURA 15

Efeito da espessura em camadas epitaxiais. Diagramas experimentais de difração múltipla de raios-X da reflexão primária 002 do GaAs, radiação  $\text{CuK}\alpha$ : a) Material maciço com espessura de  $350\mu\text{m}$ , b) camada crescida sobre Si, com espessura de  $1\mu\text{m}$ .

O efeito da pequena espessura da camada inferior bastante no cálculo do comprimento médio dos feixes difratados dentro da camada, como foi discutido no capítulo IV.

Com o propósito de analisar outros possíveis cálculos para o comprimento médio dos feixes no estudo de camadas epitaxiais, foram realizadas simulações não só com o cálculo proposto no capítulo IV, como também com um outro cálculo.

Foram simulados diagramas de Renninger da reflexão primária 002 da camada de GaAs, com  $\Delta\phi = 0.05^\circ$ ,  $B_{Ga} = B_{As} = 0.6 \text{ \AA}^2$  e  $\eta = 0.097^\circ$  ( $1.7 \times 10^{-3}$  rad). A largura mosaico neste caso é maior do que aquela usada na simulação do material maciço ( $\eta = 0.05^\circ$ ), e isto se deve ao fato da camada ser mais imperfeita do que o material maciço, sendo então necessário incluir este efeito nos cálculos das intensidades multiplamente difratadas. As figuras 16 e 18 mostram esses diagramas:

- O diagrama 16.b foi obtido usando o cálculo do comprimento médio dos feixes dado por:

. Expressão (IV.2) para feixes do tipo refletido e transmitido

. Para os feixes do tipo superfície, baseado em previsões teóricas realizadas por Bedinska<sup>(22)</sup> com a teoria dinâmica da difração de raios-X. As previsões teóricas analisam alguns aspectos ligados a baixa absorção e perfil de varredura  $\omega$  relacionadas a possível formação de ondas estacionárias semelhantes ao efeito Borrmann<sup>(23)</sup> na superfície do cristal. Então, podemos considerar que o feixe "viaja" através dos planos paralelos à superfície do cristal e temos que:  $l$  = caminho do feixe na superfície do cristal, corrigido pela secante do ângulo de saída  $\psi$  ( $\sec\psi$ ) do feixe de superfície. O ângulo  $\psi$  é aquele dado por Moon e Shull<sup>(9)</sup> e representado para um feixe difratado de superfície na figura 17. Nesse caso a absorção do feixe de superfície não é considerada.

Se compararmos esse diagrama simulado com o experimental (diagrama 16.a) observamos que esse cálculo não possibilita a

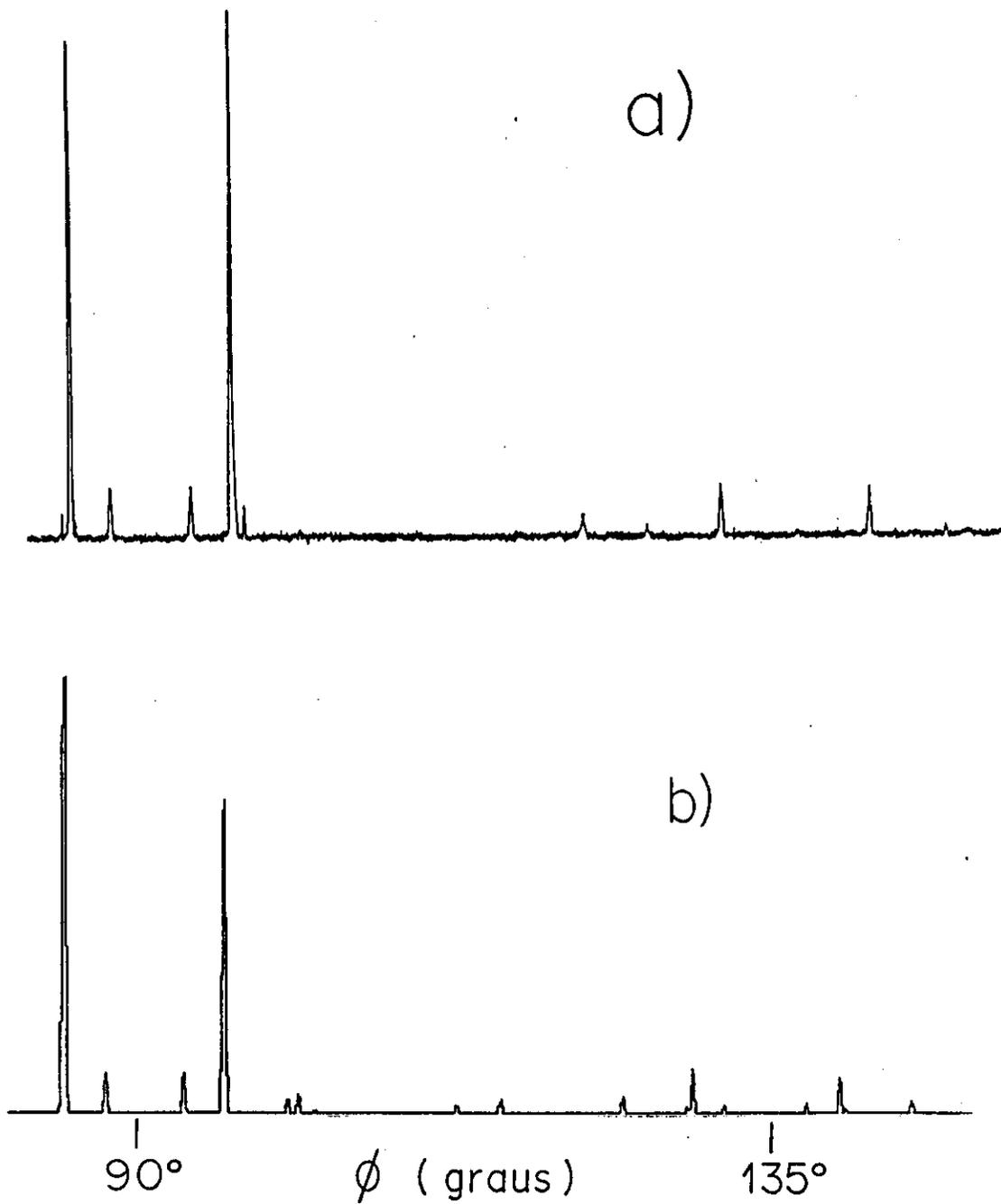


FIGURA 16

Diagramas de difração múltipla de raios-X. A amostra é a camada de GaAs crescida sobre Si, reflexão primária 002, com espessura de  $1\mu\text{m}$ : a) Experimental, b) Simulado, com o cálculo do comprimento médio dos feixes baseado na hipótese de que o feixe de superfície é difratado paralelo à superfície do cristal.  $\eta = 0.097^\circ$

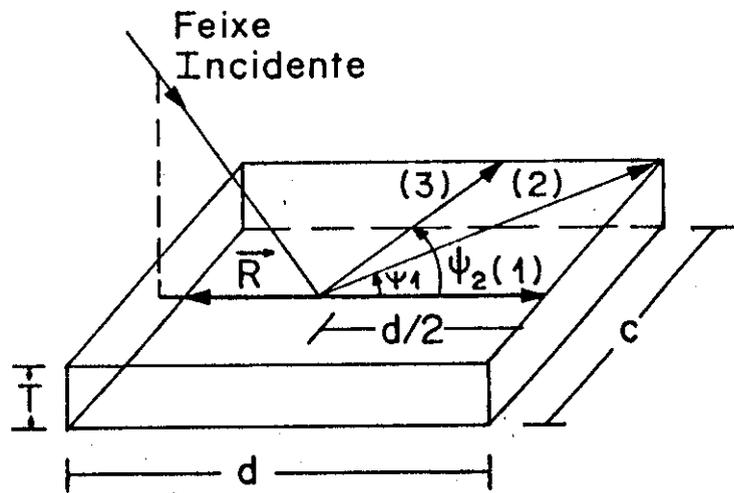


FIGURA 17

Neste esquema o comprimento médio dos feixes de superfície (1), (2), (3) é dado por  $l = (d/2)\psi$ , onde  $\psi$  é medido a partir do vetor de referência  $R$ .  $T$ ,  $d$  e  $c$  são as dimensões da placa cristalina.

sobrevivência das reflexões secundárias  $(111)(113)$  e  $(111)(113)$ , que embora diminuam de intensidade drasticamente, ainda estão visivelmente presentes no diagrama experimental.

- A figura 18.b ilustra o diagrama simulado das intensidades, cujo cálculo do comprimento médio dos feixes considerado, é aquele proposto no capítulo IV, ou seja, a equação

$$l = (1/\mu) - (T/\gamma)[(\exp(-\mu T/\gamma))/(1-\exp(-\mu T/\gamma))]$$

para todos os feixes secundários refletidos e transmitidos em que a espessura é considerada e  $1/2\mu$  para os feixes secundários de superfície. Este diagrama apresenta uma boa concordância com o diagrama experimental (diagrama 18.a), quanto a reprodução dos picos, posições angulares e intensidades relativas. Devido ao background existente no diagrama experimental, não é possível observar as pequenas contribuições para a intensidade de algumas reflexões (superfície, refletida e transmitida) presentes no diagrama simulado.

Este resultado nos possibilitou encontrar o limite da espessura entre o efeito de superfície na camada e o efeito de material maciço. Foram realizadas simulações com diferentes espessuras do GaAs002 a partir de  $0.8\mu\text{m}$  Até  $9\mu\text{m}$  as intensidades das reflexões secundárias Bragg e Laue no diagrama para a camada estão presentes todavia não reproduzem o diagrama experimental para o material maciço. Apenas a partir de  $10\mu\text{m}$  para a espessura da camada o efeito de volume do material maciço é reproduzido. A comparação com a figura 15.a permite observar a boa reprodução do diagrama experimental. A figura 19 ilustra a simulação para a espessura de  $10\mu\text{m}$ .

Foi realizada também a simulação para o GaAs002 como material maciço ( $350\mu\text{m}$ ) utilizando o cálculo do comprimento médio proposto neste trabalho. O resultado em forma de diagrama é apresentado na figura 20. Quando se compara este diagrama com os

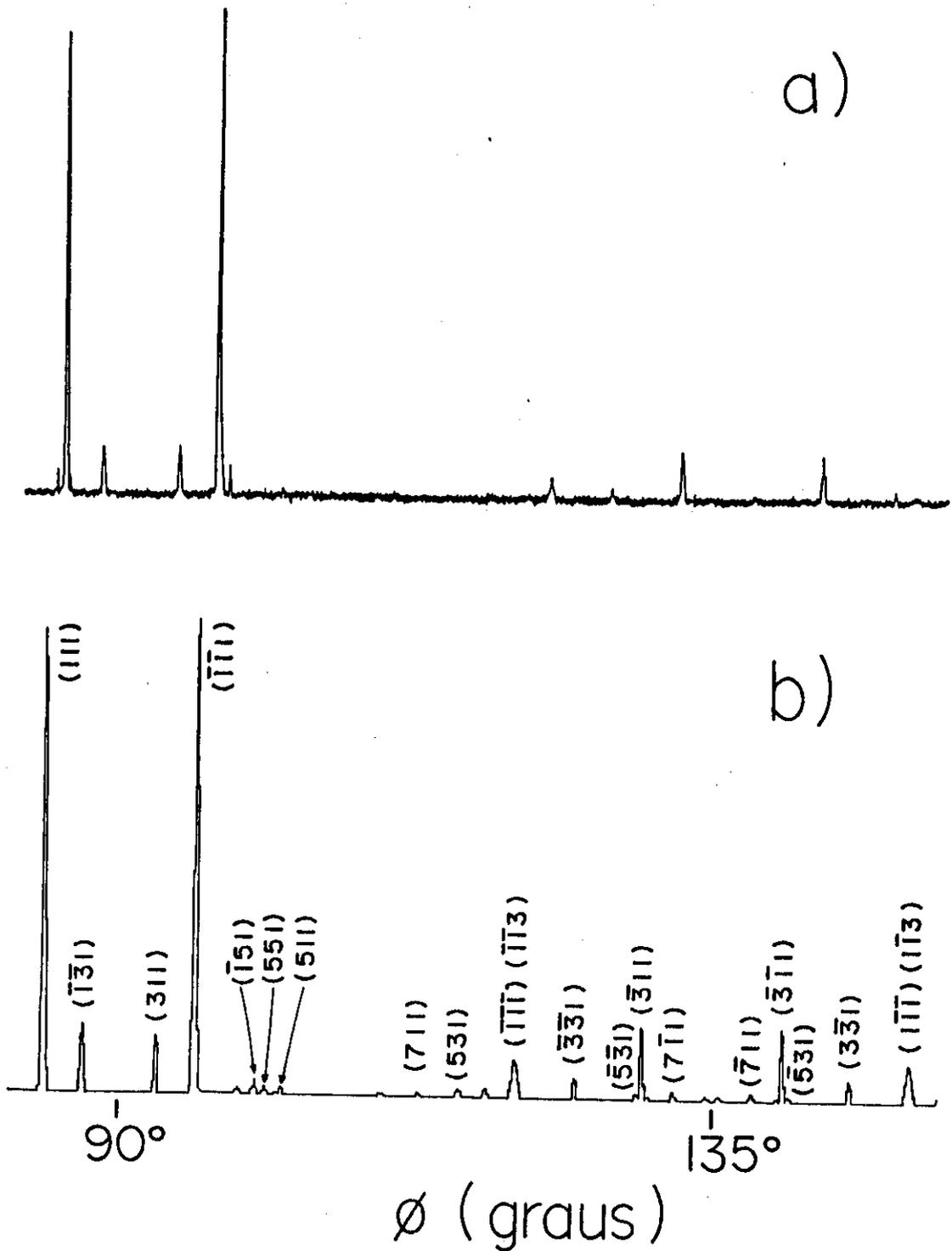


FIGURA 18

Diagramas de difração múltipla de raios-X. A amostra é a camada de GaAs crescida sobre Si, reflexão primária 002, com espessura de  $1\mu\text{m}$ : a) Experimental, b) Simulado com cálculo do comprimento médio dos feixes conforme proposto em VI.2.  $\eta=0.097^\circ$ .

apresentados em 10.a (experimental) e 10.b (simulado) para o GaAs como material maciço e comprimento médio dos feixes  $1/2\mu$  para todos eles, verifica-se que as intensidades principalmente dos picos mais intensos não concordam, ou seja, a figura 20 não reproduz o diagrama experimental; Isto indica que o limite apresentado por S. Caticha-Ellis<sup>(10)</sup> ( $1/2\mu$ ) deve ser aplicado em geral a partir de  $10\mu\text{m}$ , para todos os feixes envolvidos no fenômeno de difração múltipla de raios-X.

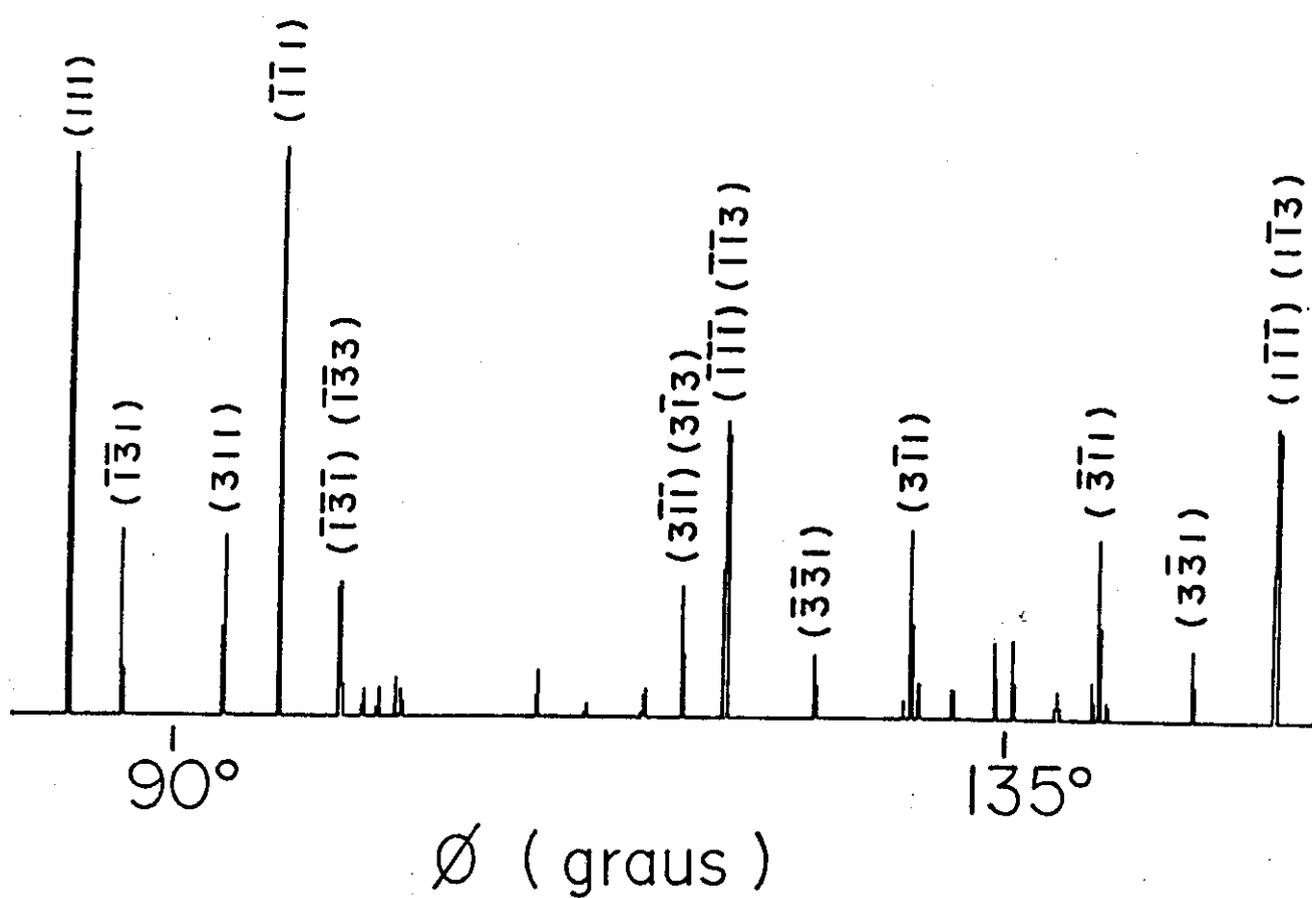


FIGURA 19

Diagrama simulado de difração múltipla de raios-X para a reflexão 002 da camada de GaAs crescida sobre Si, espessura 10 $\mu$ m, radiação CuK $\alpha$ .

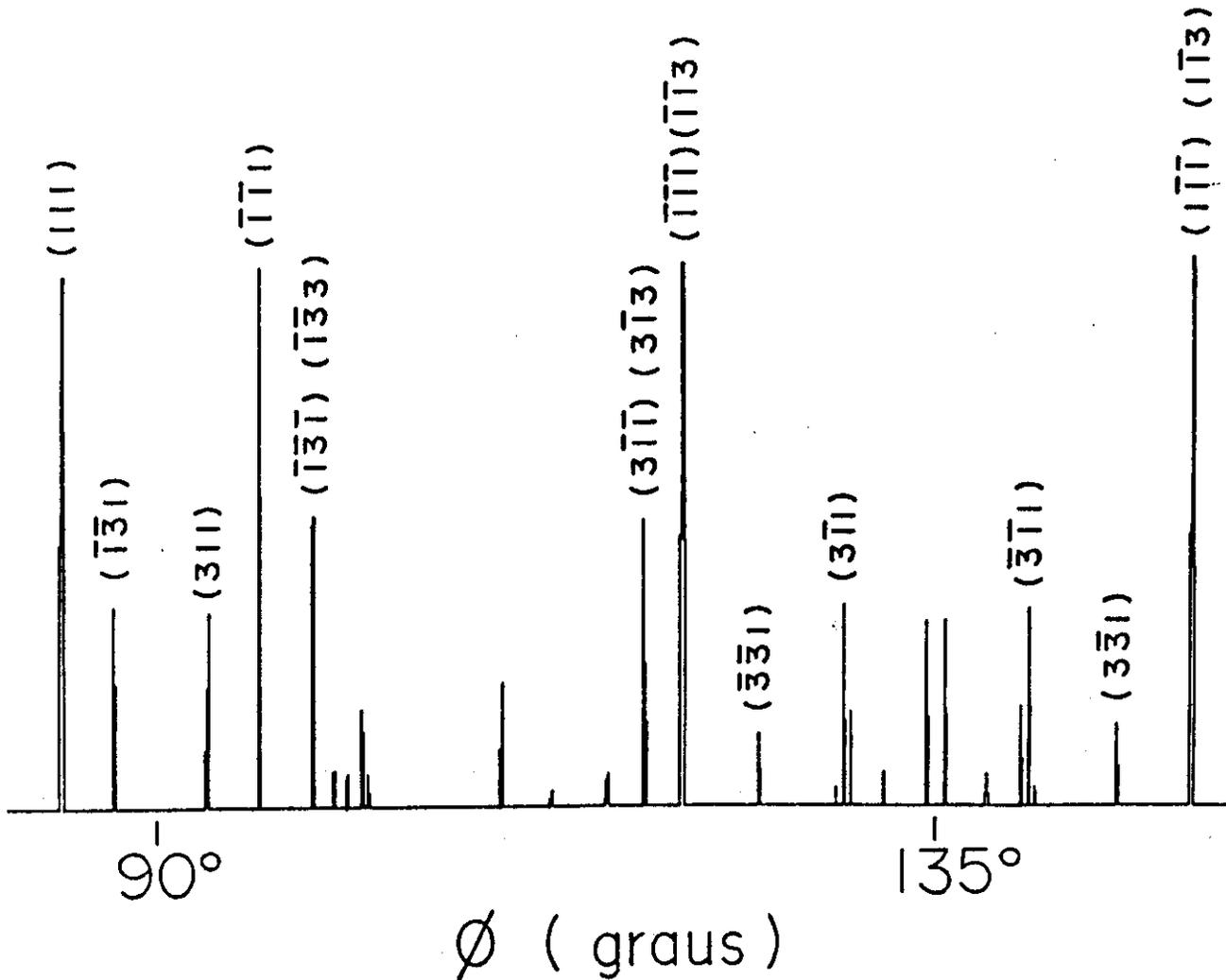


FIGURA 20

Diagrama simulado de difração múltipla de raios-X para a reflexão 002 do GaAs com espessura de 350  $\mu\text{m}$ , radiação Cuka.

## CAPITULO VIII - CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado o programa MULTX que simula diagramas de difração múltipla de raios-X em geometria de Renninger.

A concordância muito boa entre os diagramas simulado e experimental mostram a validade das aproximações feitas quanto ao cálculo das intensidades multiplamente difratadas, que utiliza a teoria de difração múltipla para cristais mosaicos e o método iterativo.

O programa MULTX foi utilizado na análise da influência da largura mosaico do cristal nas intensidades de difração múltipla de raios-X, cujo resultado evidenciou que os valores para  $\eta$  devem ser tomados com critério, dentro de um certo intervalo próximo do valor medido por varredura  $\omega$ . Valores de  $\eta$  muito pequenos, caso de cristais quase perfeitos, geram erros na simulação.

A análise do fator de polarização nas intensidades de difração múltipla foi também feita com o programa. No método iterativo utilizado esse fator aparece nas refletividades como única forma possível de incluí-lo nos cálculos. Conclui-se que para determinadas direções cristalográficas (reflexão primária) as intensidades relativas das reflexões secundárias podem ser muito afetadas por este fator, sendo portanto importante considerá-lo.

A primeira aplicação prática da simulação de difração múltipla de raios-X através do programa MULTX na análise de camadas epitaxiais, foi feita para uma camada de GaAs crescida sobre Si. A reprodução muito boa do diagrama experimental obtido para a camada, só foi possível após a hipótese de que o cálculo do comprimento médio dos feixes difratados, deveria conter

apropriadamente o efeito da redução de espessura. Isto foi considerado na forma de cálculo do comprimento médio dos feixes proposta neste trabalho para camadas epitaxiais.

A análise do efeito da espessura da camada permitiu concluir que abaixo de  $5\mu\text{m}$  a contribuição dos feixes de superfície são as mais importantes em comparação com os outros tipos de feixes (Bragg e Laue), devido ao pouco volume do material difratante. A partir de  $10\mu\text{m}$  é reproduzido o diagrama experimental para o GaAs maciço, sendo que acima desta espessura o valor limite  $1/2\mu$  para o comprimento médio dos feixes deve ser empregado para todos os tipos de feixes (Bragg, Laue e superfície).

- Futuras aplicações do programa MULTX

1) Inclusão de modificações apropriadas nos fatores de estrutura para a análise de compostos semicondutores ternários como: GaAlAs, InGaAs, InGaP, etc.. Esse estudo inclui não só a discordância entre parâmetros de rede camada/substrato como principalmente, as condições da interface entre materiais quando submetidos a tensões grandes, pesquisa que já iniciamos.

2) Também os compostos quaternários InGaAsP, InGaAsSb, etc. crescidas por várias técnicas deverão ser estudadas quanto aos mesmos aspectos anteriores.

3) O estudo da localização e concentração de impurezas na rede cristalina pode, com o uso desse programa ser retomado. A primeira análise do problema foi feito por Cardoso<sup>(24)</sup> e foi demonstrado que a difusão de átomos que venham a ocupar posições intersticiais na rede, pode em princípio ser investigada por difração múltipla de raios-X devido a grande sensibilidade desta técnica a pequenas distorções da rede e a possibilidade de obter informação tridimensional sobre a rede.

4) O efeito da pressão uniaxial sobre monocristais ou mesmo camadas epitaxiais pode também ser estudado a partir de MULTX, com a previsão de variações na simetria das amostras, que seguramente serão detectadas em um diagrama de difração múltipla de raios-X.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) M. Renninger, Z. Kristallogr. **106**, 141 (1937)
- (2) V.L. Mazzocchi, Tese de Mestrado, IPEN/CNEN , USP (1984)
- (3) S.L. Chang, "Multiple Diffraction of X Rays in Crystals", Springer - Verlag, Berlim-Heidelberg-New York- Tokyo (1984)
- (4) Y. Soejima, A. Okazaki e T.Matsumoto, Acta Cryst. **A41**, 128-133 (1985)
- (5) E. Rossmanith, Acta Cryst. **A42**, 344-348 (1986)
- (6) W.H.Zachariasen, Acta Cryst. **18**, 705 (1965)
- (7) C.B.R. Parente e S. Caticha-Ellis, Jpn. J. Appl. Phys. **13**, 1501 (1974)
- (8) E. Wagner, Phys. Z., **21**, 94 (1923)
- (9) R.M. Moon e C.G. Shull, Acta Cryst. **17**, 805 (1963)
- (10) S. Caticha-Ellis, Acta Cryst. **A25**, 666 (1969)
- (11) K. Imakuma, Tese de Doutorado, USP (1973)
- (12) H. Cole, F.W. Chambers e H.M. Dunn, Acta Cryst. **15**, 138 (1962)
- (13) C.G. Darwin, Philos. Mag. **27**, 315-675 (1914)
- (14) W.H. Zachariasen, "Theory of X-Ray Diffraction in Crystals", New York: Dover (1945)
- (15) G.E. Bacon e R.D. Lowde, Acta Cryst. **1**, 303 (1948)
- (16) L.V. Azarrof, Acta Cryst. **8**, 701 (1955)
- (17) D. Unangst e W. Melle, Acta Cryst. **A31**, 234 (1975)
- (18) G.A.B. Salles da Costa, L.P. Cardoso, V.L. Mazzocchi e C.B.R. Parente, to be published in the Proceedings of the International Conference on the Science and Technology of Defect Control in Semiconductors, Japan, September, 1989 / Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam.
- (19) C.L.Barreto, M.M.G. Carvalho e K.M. Kito, Rev. Bras. de Fis. Apl. e Inst., Vol.2, n° 4, 309 (1987)

- (20) S.L. Chang, Phys. Rev. Lett., 48, 163 (1982)
- (21) L. P. Cardoso, S.L. Morelhão, J.M. Sasaki e M.M.G. Carvalho,  
submitted to Jpn. J. Appl. Phys. (1989)
- (22) T. Bedynska, Phys. Stat. Sol. (a)25, 405 (1974)
- (23) G. Borrmann, Phys. Z. 42, 157 (1941)
- (24) L.P.Cardoso, Tese de Doutorado, Instituto de Física  
UNICAMP-1983.