

BR8921982
INIS-BR-- 1683

CESAR CUSATIS

DETERMINAÇÃO DE DISPERSÃO ANÔMALA
DE RAIOS-X EM SILÍCIO

Tese apresentada no Concurso para
o cargo de Professor Titular, no
Departamento de Física da Univer
sidade Federal do Paraná.

REVISADA

Agosto/1987

À minha companheira

Vera

e aos meus filhos

Andrea e Bruno

Este trabalho foi financiado parcialmente pela FINEP, CNPq e UFPR, a quem agradeço pelo apoio.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer ao Professor Michael Hart, na época, da Universidade de Bristol, Inglaterra, que me permitiu trazer para nosso laboratório as amostras de silício que foram usadas neste trabalho.

Agradeço também ao Dr. D.H. Templeton, do Lawrence Berkeley Laboratory, da Universidade da Califórnia, Berkeley, que nos enviou os disquetes com os programas para o cálculo de f' e f'' , bem como ao Dr. D. Cromer, do Los Alamos Scientific Laboratory, Universidade da Califórnia, autor do programa e da parte teórica, pela sua pronta resposta e autorização para o uso que dele foi feito neste trabalho; e ao Dr. David Peter Siddons, do National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, E.U.A., pela autorização do uso do diagrama de Kossel que aparece neste trabalho.

Ao meu colega e amigo, Professor Irineu Mazzaro, os meus sinceros agradecimentos pelo seu apoio, colaboração e proveitosas discussões.

Quero agradecer também ao aluno Carlos Giles que fez o programa, os cálculos com a teoria dinâmica e vários gráficos deste trabalho.

Meus sinceros e necessários agradecimentos também aos técnicos de eletrônica do GORXI, Francisco da Silva Tavares e Marlio José do Couto Bonfim, e ao técnico de mecânica, Carlos Klimpovuz, que com competência e dedicação facilitaram muito a realização deste trabalho.

A Rosalinda Raquel Pereira de Oliveira, pela paciência com que transformou o manuscrito em algo legível e pela dedicação que sempre demonstrou para com o GORXI o meu muito obrigado.

A Elena L. Keller e Danusia W. Santin, pelo trabalho final de datilografia.

ÍNDICE

	pg
LISTA DE FIGURAS-----	vii
LISTA DE TABELAS-----	x
RESUMO-----	xi
ABSTRACT-----	xii
<u>CAPÍTULO I</u> - INTRODUÇÃO-----	01
<u>CAPÍTULO II</u> - A INTERAÇÃO DE RAIOS-X COM A MATÉRIA	
II.1 TIPOS DE INTERAÇÃO-----	04
II.1.1 ESPALHAMENTO RAYLEIGH-----	04
II.1.2 ESPALHAMENTO COMPTON-----	05
II.1.3 ABSORÇÃO FOTOELÉTRICA-----	05
II.2 SECÇÃO TRANSVERSAL DE INTERAÇÃO-----	06
II.3 O ESPALHAMENTO RAYLEIGH-----	06
II.4 ABSORÇÃO E DISPERSÃO ANÔMALA-----	08
II.5 A DETERMINAÇÃO DOS VÁRIOS PARÂMETROS DE INTE- RAÇÃO-----	11

<u>CAPÍTULO III</u> - PARÂMETROS DE INTERAÇÃO PARA O SILÍCIO	pg
III.1 MEDIDAS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO-----	19
III.2 VALORES EXISTENTES PARA OS PARÂMETROS DE ATENUAÇÃO	20
<u>CAPÍTULO IV</u> - DETERMINAÇÃO DA PARTE IMAGINÁRIA DA DISPERSÃO ANÔMALA EM SILÍCIO	
IV.1 INTRODUÇÃO-----	30
IV.2 MONTAGEM-----	30
IV.3 AMOSTRAS-----	31
IV.4 CARACTERIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE MEDIDAS-----	32
IV.5 ATENUAÇÃO SEM DIFRAÇÃO-----	36
IV.6 RESULTADOS E CONCLUSÕES-----	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	62

LISTA DE FIGURAS

	Pg
IV.1 Esquema do arranjo experimental usado-----	33
IV.2 Diagrama em blocos do Sistema de Coleta e Proces_ samento de Dados Experimentais (SCOPE)-----	34
IV.3 Diagrama de Kossel para silício [111], Mok_{α} , para círculo de raio 5° e 2° -----	38
IV.4 Diagrama de Kossel para silício [111], Mok_{α} , para um círculo de raio de 1° -----	39
IV.5 Intensidades medidas simultâneamente, do feixe di_ fratado e transmitido, em função do ângulo de giro da amostra na ocorrência de uma difração-----	40
IV.6 Gráfico de refletividade (em baixo) e transmissi- vidade (em cima) resultante do cálculo por teoria dinâmica-----	41
IV.7 Intensidade transmitida medida em função do ângu- lo de giro da amostra de 0,03346 cm de espessura, em passos de $250''$ -----	42
IV.8 Gráfico idêntico ao da Figura IV.7, em passos de $50''$ -----	43
IV.9 Gráfico idêntico ao da Figura IV.7, em passos de $10''$ -----	44

	Pg
IV.10 Gráfico idêntico ao da Figura IV.7, em passos de 2°-----	45
IV.11 Intensidade transmitida medida em função do posicionamento angular da amostra 3 com radiação $AgK_{\alpha 1}$	46
IV.12 Gráfico idêntico ao da Figura IV.11, para a amostra 2-----	47
IV.13 Gráfico idêntico ao da Figura IV.12, para a amostra 1-----	48
IV.14 Intensidade transmitida medida em função do posicionamento angular da amostra 3, com radiação $PbK_{\alpha 1}$	49
IV.15 Gráfico idêntico ao da Figura IV.14, para a amostra 2-----	50
IV.16 Gráfico idêntico ao da Figura IV.15, para a amostra 1-----	51
IV.17 Número de contagens em função do posicionamento angular da amostra 1, com a radiação $CuK_{\alpha 1}$ -----	52
IV.18 Intensidade transmitida medida em função do posicionamento angular da amostra 1 com radiação $CuK_{\alpha 1}$; varredura anti-horária (inferior) e em seguida, horária (superior, deslocada verticalmente de quantidade arbitrária)-----	53
IV.19 Número de contagens em função do posicionamento angular-----	54

	pg
IV.20 Transmissividade calculada em função do ângulo de rotação da amostra com radiação característica AgK_{β} ; diferentes planos e espessuras e caso Laue-	55
IV.21 Gráficos idênticos ao da Figura IV.20, com radiação $CuK_{\alpha 1}$; casos Laue e Bragg-----	56

LISTA DE TABELAS

III.1	Valores de $ f' $ (FP), $ f'' $ (FPP) e μ/ρ (MU/RHO) calculados com o programa de D. Cromer, para o silício e com radiação $K_{\alpha 1}$ do Cr, Fe, Cu, Mo e Ag-----	22
III.2	Valores de $ f' $ (FP), $ f'' $ (FPP) e μ/ρ (MU/RHO) calculados com o programa de D. Cromer, para o silício e com radiação característica $K_{\beta 1}$ do Cr, Fe, Cu, Mo e Ag-----	23
III.3	Valores de μ_a , $ f'' $ e μ encontrados na literatura para o silício-----	25
IV.1	Resultados das medidas de I e I_0 para as radiações características α_1 e β_1 de Cu, Mo e Ag e respectivos coeficientes de atenuação para cada amostra--	59
IV.2	Valores médios do coeficiente de atenuação μ medidos e comparação com os determinados por Creagh e calculados com o programa de D. Cromer. Entre parêntesis os erros ou desvio padrão-----	60
IV.3	Valores de μ_{inco} (Compton) e μ_{coer} (TDS) usados para o cálculo de μ_a e valores resultantes para μ_a e f'' -----	61

RESUMO

O coeficiente de atenuação linear de raios-x em silício foi medido para 6 comprimentos de onda de radiação característica, com precisão da ordem de 0,1%.

A partir destes resultados foram determinadas, também com precisão da ordem de 0,1%, as partes imaginárias do fator de espalhamento atômico do silício para os 6 comprimentos de onda.

Os resultados obtidos foram comparados com os valores mais recentes disponíveis na literatura.

O método proposto e utilizado pode ser usado para qualquer monocristal "perfeito".

ABSTRACT

The linear attenuation coefficient for x-ray in silicon was measured with approximately 0,1% accuracy, for 6 different wavelenghts of characteristic radiation.

From these result the imaginary parts of the atomic scattering factors, for silicon and for those wavelenghts, were obtained with the same accuracy.

The results are compared with the most recent published values.

The proposed method to avoid Rayleigh scattering can be used for any type of "perfect" crystal.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Chama-se dispersão a relação que existe entre o índice de refração e a frequência da radiação eletromagnética.

Na dispersão "normal" o índice de refração aumenta gradualmente com a frequência. Quando a derivada do índice de refração em relação a frequência da radiação eletromagnética é negativa fala-se, por razões históricas, de dispersão "anômala". Neste caso a velocidade de grupo da radiação no material pode ser maior que a velocidade da luz, c , no vácuo. Mas então o sinal se propaga com uma outra velocidade, v_s , chamada de velocidade de sinal. Em qualquer caso v_s é a velocidade de transporte de energia e nunca excede c . [1.1].

A dispersão anômala foi primeiro observada em torno de 1840 por Fox Talbot e o efeito foi batizado em 1862 por Le Roux. Seu trabalho foi logo esquecido para ser somente redescoberto oito anos mais tarde por Christensen (1870) [1.2].

O índice de refração da radiação eletromagnética na matéria

$$n = n_R + in_I$$

determina os parâmetros de interação desta radiação, sendo a

parte real, n_R , responsável pelo desvio dos fótons na interação, sem que estes modifiquem sua energia, e a parte imaginária, n_I , determina a absorção da radiação pela matéria.

A parte real ($f_0 + f'$) do fator de espalhamento atômico, f , que descreve o espalhamento (desvio) da radiação com $(\sin\theta)/\lambda$, para o átomo isolado, depende da estrutura do átomo e está relacionada diretamente com a parte real do índice de refração. E a parte imaginária deste fator, f'' , está diretamente relacionada com a parte imaginária de índice de refração. A medida de n_R permite a determinação de $f_0 + f'$ e a medida de absorção permite a determinação de f'' . Existe também a possibilidade, pelo menos em princípio, da determinação de f' a partir de um conjunto de valores de f'' para energias dos fótons incidentes variando de zero a infinito; e isto tem sido feito [1.3]. Mas há divergências entre os físicos teóricos sobre como isto pode ser feito [1.4] [1.5] e há manifestação de preocupação de experimentais sobre se isto deve ser feito [1.6], ainda que entusiastas deste método de obtenção de f' [1.7] acreditem que a maior quantidade de determinação de valores experimentais de f' , no futuro, deverão ser baseados neste método.

O espalhamento anômalo para raios-x, que acontece na região de espectro onde há dispersão anômala, será visto em seu aspecto geral e a determinação do fator de espalhamento atômico para o silício será abordado de maneira mais detalhada.

No Capítulo II são analisados os vários tipos de interação de raios-x com a matéria, as relações entre os parâme-

tros de interação e também vários métodos de determinação des
tes parâmetros.

No Capítulo III é feita uma análise dos valores exis -
tentes atualmente na literatura para vários parâmetros de in
teração de raios-x com o silício e para várias energias, com
a conclusão da necessidade de melhores determinações, pelo me
nos da parte imaginária do fator de espalhamento atômico para
este elemento.

A parte experimental deste trabalho é descrita no Capí
tulo IV onde são apresentados os resultados e as conclusões.

CAPÍTULO II

A INTERAÇÃO DE RAIOS-X COM A MATÉRIA

II.1 TIPOS DE INTERAÇÃO

Os vários processos de interação de radiação eletromagnética com a matéria na região de raios-x, além de modificar a radiação incidente, podem produzir fluorescência de raios-x, foto-elétrons, elétrons Auger e elétrons Compton de recuo, cuja análise pode fornecer informações sobre a composição e a estrutura eletrônica da amostra.

Quanto ao condicionamento da radiação incidente existem três tipos básicos de interação: espalhamento Rayleigh, espalhamento Compton e absorção fotoelétrica.

II.1.1 ESPALHAMENTO RAYLEIGH

Neste caso os fótons são espalhados coerentemente por toda a distribuição da carga do átomo no seu estado fundamental, gerando interferência. Na matéria condensada, dependendo do arranjo dos átomos, os efeitos de interferência podem ser bastante importantes.

Em um cristal, onde a energia de recuo é desprezível, o espalhamento Rayleigh é elástico a menos da interação com os fonons da rede, que gera o espalhamento térmico difuso inelástico e, pelo menos, parcialmente coerente.

II.1.2 ESPALHAMENTO COMPTON

Trata-se da interação de um fóton com um determinado elétron, na qual aquele perde parte de sua energia e seu comprimento de onda aumenta de [II.1].

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\phi), \quad (\text{II.1})$$

onde m_e é a massa do elétron, c a velocidade da luz no vácuo, h a constante de Planck e ϕ o ângulo entre a direção do feixe incidente e a direção do feixe espalhado. Logo, o espalhamento é inelástico e incoerente.

II.1.3 ABSORÇÃO FOTOELÉTRICA

Neste processo o fóton transfere toda sua energia para o elétron, deixando o átomo excitado. A energia do elétron livre será igual a energia do fóton menos a energia de ligação de elétron ao átomo.

II.2 SECÇÃO TRANSVERSAL DE INTERAÇÃO

A medida de intensidade da interação de raios-x com a matéria pode ser expressa como secção transversal total da interação fóton-átomo,

$$\sigma_{\text{tot}} = \tau + \sigma_{\text{coer}} + \sigma_{\text{incoe}} \quad (II.2)$$

onde τ é a secção transversal de absorção fotoelétrica, σ_{coer} a secção transversal de espalhamento coerente e σ_{incoe} a secção transversal de espalhamento incoerente.

Para fótons de baixa energia o processo mais importante é o de absorção fotoelétrica, quando o fóton desaparece e entrega toda sua energia a um elétron. O espalhamento Rayleigh é também importante para baixas energias.

Na região de energias intermediárias (0,2 a 0,5 MeV) o processo principal envolvido é o espalhamento Compton e para altas energias (acima de 1,02 MeV) o processo de produção de pares passa também a ser importante.

II.3 O ESPALHAMENTO RAYLEIGH

O fator de espalhamento atômico para um átomo de número atômico Z pode ser escrito como [11.2]

$$f_0 = \int \psi_0^* \sum e^{i \vec{S} \cdot \vec{r}} \psi_0 d\vec{r} \quad (11.3)$$

onde ψ_0 é a função de onda do estado fundamental do átomo, \vec{r} o vetor posição e \vec{S} o vetor de espalhamento.

$$\vec{S} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad , \quad (II.4)$$

sendo \vec{k} e \vec{k}_0 os vetores de onda do fóton incidente e do fóton espalhado, respectivamente, e $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$.

Somente no caso de átomos com um elétron pode a equação de Schrödinger para o estado fundamental ser resolvida de uma forma analítica simples. Para o caso de átomo de muitos elétrons a repulsão coulombiana entre os elétrons impede uma solução exata e uma grande variedade de aproximações tem sido usadas.

Uma solução do tipo hidrogênica pode ser obtida assumindo-se que cada elétron do átomo move-se em um campo de tipo hidrogênico, campo este igual ao campo nuclear reduzido por uma constante de blindagem que depende do grupo de elétrons. O esquema de maior sucesso deste tipo é o método de Hartree-Fock, no qual a função de onda é escrita como determinante de funções de onda de um elétron.

Na matéria condensada a coerência mencionada na secção II.1.1 pode se estender para os elétrons dos diferentes átomos, resultando em efeitos de interferência muito importantes como aquele que leva a lei de Bragg para a difração em redes cristalinas. Neste caso as amplitudes das reflexões cristalinas são descritas pelo fator de estrutura

$$F = \sum_n f_n \exp (i \vec{S} \cdot \vec{r}_n) , \quad (II.5)$$

onde a somatória envolve as posições \vec{r}_n dos diferentes átomos da célula unitária e f_n é o fator de espalhamento atômico do átomo n . A condição de Bragg implica que o vetor de espalhamento \vec{S} é igual ao vetor da rede recíproca. Em posições onde não ocorra reflexão de Bragg o espalhamento Rayleigh total por um cristal real é, em geral, muito menor que a soma das intensidades espalhadas pelos átomos individuais. E a intensidade observada neste caso é devida a todos os desvios da periodicidade tais como vibrações térmicas, impurezas, defeitos, etc.

II.4 ABSORÇÃO E DISPERSÃO ANÔMALA

Correções de dispersão para o fator de espalhamento atômico tem que ser levadas em consideração devido a interação entre o campo eletromagnético perturbador e os estados excitados dos elétrons.

Em mecânica quântica não relativística o fator de espalhamento atômico pode ser escrito como

$$f = f_0 + f' + if'' , \quad (II.6)$$

onde f' e f'' , parte real e imaginária da dispersão anômala, são relacionados através da integral de Kronig ou relação de Kramers-Kronig [II.3]

$$f'(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' f''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (II.7)$$

$$f''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{f'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'.$$

De acordo com a mecânica quântica relativística existe ainda um termo real adicional na equação para f [II.4]

O fator de espalhamento atômico está relacionado com o índice de refração n por

$$n = 1 - \delta - i\beta = 1 - \frac{\lambda^2 e^2}{2\pi m_e c^2} f, \quad (II.8)$$

onde λ é o comprimento da onda dos raios-x incidentes, e a carga de elétron e e c a velocidade da luz.

A parte imaginária, f'' , está relacionada diretamente com a secção transversal de absorção fotoelétrica $\tau(\omega)$ de acordo com o teorema ótico

$$f''(\omega) = \left(\frac{\omega}{4\pi r_e c}\right) \tau(\omega) \quad (II.9)$$

ou

$$f''(E) = \left(\frac{E}{2r_e h c}\right) \tau(E) \quad (II.9a)$$

onde h é a constante de Planck, E a energia da radiação incidente e r_e o raio clássico do elétron.

Secções transversais de espalhamento tem sido calculadas, inclusive usando funções de onda relativística, por vários autores [II.4, II.5]. Por outro lado existem fórmulas simples para o cálculo da secção transversal para absorção fotoelétrica baseadas em funções hidrogênicas, como as propostas por Wagenfeld [II.5]. Tais fórmulas fornecem não só a possibilidade de cálculos rápidos e fáceis de $\tau(\omega)$ como também do termo de dependência angular F_{hkl}^n/F_{000}^n , que governa a absorção anômala dos campos de ondas em cristais perfeitos (efeito Borrmann).

Secções transversais hidrogênicas para absorção fotoelétrica na faixa de energia de 5 a 25 KeV foram publicadas por Hildebrand, Stephenson e Wagenfeld [II.6] para o silício e germânio e depois expandidas para todos os elementos na faixa entre $Z=6$ a $Z=54$ [II.7]. Posteriormente Stephenson [II.8] adicionou informações para energias menores.

O acordo entre os valores experimentais e calculados é razoavelmente bom para a faixa de energias intermediárias. Para energias mais altas as secções transversais hidrogênicas parecem ser um pouco grandes demais, enquanto que o acordo entre as secções transversais medidas e as calculadas por Storm e Israel [II.9] é razoável, como mostrado por Gerward e Thuesen [II.10].

Bons valores experimentais de $\tau(\omega)$ para uma grande faixa de freqüências permitem a determinação de $f'(\omega)$ pela integração da relação de Kramers-Kronig (II.7).

O termo adicional que deve aparecer na equação (II.6), de acordo com a mecânica quântica relativística, não pode ser determinado por medidas de absorção fotoelétrica [II.11] mas sim por experimentos onde a parte real total do fator de espalhamento atômico é medido diretamente como, por exemplo, na medida de índice de refração para os raios-x. Entretanto são poucos os experimentos acurados deste tipo já realizados [II.12]-[II.18] e [II.22]-[II.23].

II.5 A DETERMINAÇÃO DOS VÁRIOS PARÂMETROS DA INTERAÇÃO

A determinação dos vários parâmetros de interação de raios-x com átomos e agregados de átomos pode ser feita utilizando-se das mais completas teorias em mecânica quântica ou empiricamente.

Na atenuação de radiação por uma amostra sólida, líquida ou gasosa pode ser utilizada a lei empírica de Beer-Lambert

$$I(E) = I_0(E) e^{-\mu(E)t} , \quad (II.10)$$

onde $I(E)$ é a intensidade remanescente de um feixe de radiação não divergente de intensidade $I_0(E)$ e energia E após passar por um meio de espessura t no qual o coeficiente de atenuação linear é $\mu(E)$.

O coeficiente $\mu(E)$ está relacionado com a secção transversal de interação $\sigma(E)$ por

$$\mu(E) = \frac{1}{V_C} \sum_i \sigma_i, \quad (II.11)$$

onde a soma deve ser feita em todos os átomos contidos no volume V_C . (Se σ_i estiver expresso em barns/átomo e V_C em Å^3 μ estará em cm^{-1} ; 1 barn = 10^{-24} cm^2).

O coeficiente de atenuação mássica, μ/ρ , onde ρ é a densidade do material, está relacionado com a secção transversal total de interação de atenuação, σ_{TOT} , por

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{\rho} (\text{cm}^2/\text{g}) &= \frac{N_A}{M} \sigma_{TOT} (\text{cm}^2/\text{átomo}), \\ &= \frac{N_A}{M} 10^{-24} \sigma_{TOT} (\text{barns}/\text{átomo}), \end{aligned} \quad (II.12)$$

onde N_A é o número de Avogadro, $6,02252 \times 10^{23}$ átomos/átomograma, e M é a massa atômica relativa a $M(C) = 12,000$.

Um fóton de raios-x pode ser removido do feixe incidente, ou seja, o feixe de raios-x incidente em uma amostra pode ser atenuado por um dos três processos de interação já mencionados, cada um determinado por um parâmetro de secção transversal de interação (II.2).

No caso de espalhamento incoerente considera-se que o único mecanismo presente é de espalhamento Compton, ou seja,

$$\sigma_{incoe} = \sigma_{Compton}$$

A absorção fotoelétrica, processo dominante na atenua

ção de um feixe de raios-x, e o espalhamento Compton são efetivamente independentes do estado de agregação dos átomos. Mas o espalhamento coerente não. Este pode ser de dois tipos: espalhamento Rayleigh ou perfeitamente coerente e espalhamento térmico difuso (TDS) para os quais se definem as secções transversais de interação, σ_T e σ_{TDS} , respectivamente onde

$$\sigma_{coer} = \sigma_R + \sigma_{TDS} \quad (II.14)$$

Para uma amostra gasosa ou amorfa, onde a não-periodicidade impede efeitos de interferência entre átomos, σ_R pode ser calculado a partir do átomo isolado. No caso de um cristal perfeito (sem defeitos, sejam pontuais ou não) longe da condição de Bragg, σ_R é nulo. Para uma amostra policristalina ideal parte do feixe incidente poderá ser removida por espalhamento Rayleigh, se λ for menor do que pelo menos $2a$, onde a é o maior parâmetro da rede; este é o caso de difração pelos cristalitos que estiverem satisfazendo a condição de Bragg. O correspondente parâmetro de atenuação pode ser calculado [II.19] e, para átomos leves, pode chegar a mais de 10%, para AgK_{α} , da atenuação por absorção.

O espalhamento térmico difuso está presente sempre, seja a amostra mono ou policristalina, perfeita ou imperfeita, na condição ou fora da condição de Bragg, por se tratar de um "defeito" na periodicidade da rede cristalina já que os átomos vibram não-coerentemente. A contribuição relativa de espalhamento térmico difuso para o coeficiente total de atenuação $\mu(E)$ é praticamente igual para uma amostra monocristalina ou

policristalina [II.19], pode ser calculada e chega a ser de alguns por cento no caso de radiação AgK_α e temperatura ambiente.

O espalhamento incoerente ou Compton pode ser calculado com boa precisão, especialmente para energias menores que 100 KeV, com a teoria existente que despreza os efeitos da velocidade inicial de elétron [II.20], e a contribuição relativa do espalhamento incoerente chega a 7%, no caso da radiação AgK_α em silício, da atenuação total.

Medindo-se o coeficiente de atenuação linear e calculando-se as secções transversais de interação σ_{coer} e σ_{incoe} conforme o dito anteriormente, pode-se determinar o valor de τ , secção transversal de absorção fotoelétrica, por

$$\tau = \frac{M}{\rho N_A} \mu - (\sigma_{\text{coer}} + \sigma_{\text{incoe}}) , \quad (\text{II.15})$$

e daí, utilizando-se a equação (II.9a), a parte imaginária do fator de espalhamento atômico

$$f''(E) = \frac{\mu(E) \left(\frac{M}{\rho N_A} \right) - \left[\sigma_{\text{coer}}(E) + \sigma_{\text{incoe}}(E) \right]}{2r_e hc} \cdot E . \quad (\text{II.16})$$

Ou, definindo-se o coeficiente de atenuação linear devido apenas ao espalhamento coerente e o devido apenas ao espalhamento incoerente, respectivamente, como

$$\mu_{\text{coer}} = \frac{\rho N_A}{M} \sigma_{\text{coer}} , \quad (\text{II.17})$$

$$\mu_{\text{incoe}} = \frac{\rho N_A}{M} \sigma_{\text{incoe}},$$

tem-se

$$f''(E) = \frac{M \cdot E}{2r_e h c \rho N_A} \left\{ \mu(E) - [\mu_{\text{coer}}(E) + \mu_{\text{incoe}}(E)] \right\} \quad (\text{II.19})$$

Logo, a medida de $\mu(E)$ e o cálculo de μ_{coer} e μ_{incoe} permitem a determinação de $f''(E)$.

No espalhamento de raios-x por um cristal de índice de refração n a permissividade elétrica ϵ e a suscetibilidade elétrica χ estão relacionados por

$$4\pi\chi = \epsilon - 1 \approx 2(n - 1). \quad (\text{II.20})$$

Para raios-x com energias bem maiores do que as energias de ligações dos elétrons, pode-se escrever

$$\chi(\vec{r}) = -4\pi r_e \rho(\vec{r}) / \kappa^2, \quad (\text{II.21})$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica do cristal na posição \vec{r} e κ é o número de onda, no vácuo, dos raios-x, $1/\lambda$.

Como χ e ρ tem periodicidade da rede cristalina, pode-se usar a representação de Fourier para χ :

$$\chi(\vec{r}) = \sum_h \chi_h \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}), \quad (\text{II.22})$$

com

$$x_h = \frac{1}{V} \int_{\text{Célula unitária}} x \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) dV, \quad (\text{II.23})$$

onde $\vec{h} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$ é um vetor da rede recíproca e V o volume da célula unitária. A inserção de (II.22) na equação de onda

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = -4\pi \text{rot rot } \vec{P}, \quad (\text{II.24})$$

onde $4\pi \vec{P} \equiv x \vec{D}$ e $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$,

leva a teoria dinâmica de Laue.

Para um cristal absorvedor a suscetibilidade elétrica e os coeficientes da sua expansão de Fourier se tornam complexas:

$$x = x_r + i x_i,$$

$$x_0 = x_{0r} + i x_{0i}, \quad (\text{II.25})$$

$$x_h = x_{hr} + i x_{hi},$$

sendo x_{0i} está relacionado com τ por

$$x_{0i} = -\frac{\mu_a}{2\pi\kappa} = -\frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \tau, \quad (\text{II.26})$$

onde μ_a é o coeficiente de absorção linear, tal que

$$\mu = \mu_a + \mu_{\text{coer}} + \mu_{\text{incoe}} \quad (II.27)$$

Logo, da eq. (II.26) e (II.9a),

$$f''(E) = - \left(\frac{E}{2r_e hc} \right) \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{M}{\rho N_A} \right) x_{oi}(E) \quad (II.28)$$

O coeficiente de absorção mínima da teoria dinâmica de difração (efeito Borrmann), μ_{min} , está relacionado com o coeficiente de absorção linear por

$$\mu_{\text{min}} = \mu_a (1 - |x_{hi}/x_{oi}|) / \cos\theta, \quad (II.29)$$

onde θ é o ângulo de Bragg.

A dependência angular de f' e f'' tem sido analisada com resultados as vezes conflitantes (v. p.ex., a discussão que surgiu após a apresentação do trabalho de A.C. Hazell, em Madrid/74 [II.24]).

No presente trabalho serão apresentados e discutidos resultados para a dispersão anômala apenas na direção do feixe incidente e longe da borda de absorção do silício.

Os efeitos de birrefringência e dicroísmo, ou seja, a dependência da parte real e imaginária, respectivamente, do fator de espalhamento atômico, ou melhor, da dispersão anômala, com o estado de polarização da radiação incidente, são importantes e absolutamente não desprezíveis [II.25] mas apenas perto das bordas de absorção.

A parte real do fator de espalhamento atômico, $f_0 + f'$, pode ser determinada teoricamente a partir da mecânica quântica. Mas a estrutura Kossel-Kronig (XANES/EXAFS) que existe no lado da energia mais alta em torno da borda de absorção e gerada pela presença de átomos vizinhos, evidentemente presente no caso de um sólido, não está incluída em teoria feita para átomo isolado. A determinação teórica de $\mu(E)$ para um sólido é possível mas bastante difícil [II.26, II.27]. $f'(\omega)$ pode também ser obtida pela integração da equação (II.7) desde que se disponha de um conjunto de dados bastante amplo de valores de $f''(\omega)$ pois os efeitos de terminação, ou seja, limites inferiores e superiores de ω muito próximos, podem introduzir erros grandes na determinação de $(f_0 + f')$ [II.21].

Medindo-se a parte real do índice de refração de raios-x em uma amostra determina-se $(f_0 + f')$ pois, de acordo com (II.6) e (II.8)

$$f_0 + f' = \frac{2\pi m_e c^2}{\lambda^2 e^2} \cdot \delta \quad (II.30)$$

Os valores existentes na literatura para os vários parâmetros de interação de raios-x com o silício serão analisados no próximo capítulo.

CAPÍTULO III

PARÂMETROS DE INTERAÇÃO PARA O SILÍCIO

III.1 MEDIDAS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Entre outros existem dois métodos que são atualmente bastante utilizados para a determinação da parte real do fator de espalhamento atômico pela medida do índice de refração para raios-x: método do prisma [II.22] e por interferometria de raios-x [II.23].

Pretendemos utilizar o método do prisma, com um difratômetro do tipo Laue-Laue [III.1] para a medida dos ângulos envolvidos, na determinação do índice de refração com o uso de luz síncrotron [III.2].

Cusatis e Hart [III.3] utilizaram interferometria de raios-x para a medida de $(f_0 + f')$ na direção do feixe incidente para o silício, sendo até agora o melhor valor experimental em termos de precisão, existente na literatura [1.5]:

$$(f_0 + f') \text{ MoK}_{\alpha_1} = (14 + 0,086) \pm 0,0018 \text{ elétrons}$$

$$(f_0 + f) \text{ AgK}_{\alpha_1} = (14 + 0,057) \pm 0,0026 \text{ elétrons}$$

Utilizamos um programa para computador que nos foi fornecido em junho/1987 por D.H. Templeton e que foi desenvolvido por D. Cromer [II.4] para o cálculo de f' e f'' para o silício. Os resultados são mostrados nas Tabelas III.1 e III.2.

Em 1979 Gerward et al. [II.11] determinaram f' para o silício a partir de dados experimentais e teóricos de f'' e da relação de Kromers-Kronig. Os resultados foram os seguintes:

Cu K_{α}	Mo K_{α}	Ag K_{α}	
0,274	0,099	0,070	elétrons

As discrepâncias atuais entre os valores teóricos e experimentais são razoáveis e estão exigindo análise mais detalhada dos cálculos teóricos bem como um maior número de medidas com boa precisão.

III.2 VALORES EXISTENTES PARA OS PARÂMETROS DE ATENUAÇÃO

Na literatura atual foram encontrados os valores da tabela III.3 para os parâmetros de atenuação μ_a , f'' e μ , de origem puramente teórica ou experimental, ou baseados em compilações de resultados teóricos e experimentais.

Verificou-se que os resultados experimentais de determinação de μ para o silício nos últimos 15 anos limitam-se a 3 trabalhos: o de Hildebrand, Stephenson e Wagenfeld em 1973 (H.S.W.) que mediram μ para as raios K_{α} e K_{β} do Cu, Mo e Ag; o

de Gerward e Thuesen, em 1977, que fizeram o mesmo para as raiais K_{α} dos referidos alvos; e o de Creagh, em 1987, que publicou os valores de μ medidos para os mesmos comprimentos de onda de H.S.W. O trabalho de Lawrence [III.4], em 1977, está evidentemente afetado de erro sistemático [I.7], [III.5] e por isto não foi considerado. Nos dois primeiros foram usados os valores calculados por autores diversos para os parâmetros de espalhamento coerente (TDS) e incoerente (Compton) e a consequente obtenção de f'' . No terceiro caso foi utilizado no presente trabalho os valores tabulados pelo próprio autor no seu artigo, para os espalhamentos coerente (TDS) e incoerente (Compton), para calcular f'' a partir do coeficiente de atenuação total μ listado pelo referido autor na sua tabela 2.

O trabalho de Creagh resultou de um projeto criado pela União Internacional de Cristalografia (I.U.Cr.) chamado de Projeto de Atenuação de Raios-x do qual aquele autor foi coordenador. A motivação do projeto foi justamente a discrepância que existem na literatura entre os vários valores para os parâmetros de atenuação. O título do artigo é sugestivo: "The Resolution of Discrepancies in Tables Photon Attenuation Coefficients".

O referido projeto foi iniciado em 1978 pela Comissão para Instrumentação em Cristalografia (da U.I.Cr.). Amostras foram distribuídas para 12 laboratórios em todo o mundo e o resultado publicado por Creagh é, imagino, a média dos valores obtidos pelos pesquisadores. Infelizmente o autor não forneceu detalhes de como os seus valores de μ foram obtidos.

TABELA III.1

SI	14	6	28.086	.026		
NW=	5	NORD=	2			
LAMBDA	2.28962	1.93597	1.54051	.70926	.55936	
1S1/2	.310	.282	.232	.086	.060	
2S1/2	.029	.024	.018	.006	.005	
2P1/2	.012	.009	.006	.001	.001	
2P3/2	.024	.018	.011	.003	.002	
3S1/2	.004	.003	.002	.001	.000	
3P1/2	.001	.000	.000	.000	.000	
P.E.=	.380	.336	.270	.097	.068	
ETERM=	.026	-.026	-.026	-.026	-.026	
JENSEN=	-.001	-.001	-.002	-.008	-.013	
FP=	.354	.309	.242	.063	.029	
1S1/2	.642	.472	.307	.065	.040	
2S1/2	.038	.028	.019	.004	.003	
2P1/2	.003	.002	.001	.000	.000	
2P3/2	.006	.004	.002	.000	.000	
3S1/2	.003	.002	.002	.000	.000	
3P1/2	.000	.000	.000	.000	.000	
FPP=	.692	.508	.330	.070	.043	
MU/RHO=	191.6	118.9	61.5	6.0	2.9	

CROSS SECTION(BARNS) AT XRAY ENERGY

1S1/2	8.288E+03	5.148E+03	2.663E+03	2.613E+02	1.263E+02
2S1/2	4.893E+02	3.092E+02	1.641E+02	1.724E+01	8.461E+00
2P1/2	3.869E+01	2.089E+01	8.937E+00	4.521E-01	1.799E-01
2P3/2	7.502E+01	4.039E+01	1.721E+01	8.557E-01	3.369E-01
3S1/2	3.902E+01	2.467E+01	1.310E+01	1.404E+00	6.977E-01
3P1/2	1.623E+00	8.806E-01	3.800E-01	2.000E-02	8.109E-03

Valores de $|f'|$ (FP), $|f''|$ (FPP) e μ/ρ (MU/RHO) calculados com o programa de D. Cromer, para o silício e com radiação característica $K_{\alpha 1}$ do Cr, Fe, Cu, Mo e Ag.

TABELA III.2

SI	14	6	28.086	.026		
NW=	5	NORD=	0			
LAMBDA	1.62075	1.54055	1.39194	.63052	.49620	
1S1/2	.243	.231	.208	.073	.050	
2S1/2	.020	.018	.016	.005	.004	
2P1/2	.006	.006	.005	.001	.001	
2P3/2	.013	.011	.009	.002	.001	
3S1/2	.002	.002	.002	.001	.000	
3P1/2	.000	.000	.000	.000	.000	
P.E.=	.284	.269	.241	.081	.056	
ETERM=	-.026	-.026	-.026	-.026	-.026	
JENSEN=	-.002	-.002	-.002	-.010	-.017	
FP=	.257	.242	.212	.045	.013	
1S1/2	.338	.307	.252	.051	.031	
2S1/2	.021	.019	.016	.003	.002	
2P1/2	.001	.001	.001	.000	.000	
2P3/2	.002	.002	.001	.000	.000	
3S1/2	.002	.002	.001	.000	.000	
3P1/2	.000	.000	.000	.000	.000	
FPP=	.364	.330	.272	.055	.034	
MU/RHO=	71.3	61.5	45.7	4.2	2.0	

CROSS SECTION(BARNS) AT XRAY ENERGY

1S1/2	3.086E+03	2.663E+03	1.980E+03	1.824E+02	8.729E+01
2S1/2	1.891E+02	1.641E+02	1.234E+02	1.213E+01	5.387E+00
2P1/2	1.060E+01	8.938E+00	6.111E+00	2.864E-01	1.129E-01
2P3/2	2.032E+01	1.721E+01	1.174E+01	5.395E-01	2.101E-01
3S1/2	1.509E+01	1.310E+01	9.856E+00	9.936E-01	4.689E-01
3P1/2	4.584E-01	3.800E-01	2.610E-01	1.278E-02	5.143E-03

Valores de $|f'|$ (FP), $|f''|$ (FPP) e μ/ρ (MU/RHO) calculados com o programa de D. Cromer, para o silício e com radiação característica $K_{\beta 1}$ do Cr, Fe, Cu, Mo e Ag.

As discrepâncias existentes entre os valores e a aparente falta de precisão, digamos abaixo de 1%, dos resultados experimentais publicados até o momento para a parte imaginária do fator de espalhamento atômico do silício justifica a tentativa de determinação de tal grandeza com precisão da ordem de 0,1%. Ainda mais, o aprimoramento de uma técnica que possibilite tais medidas poderá facilitar no futuro a determinação da parte real de f , $(f_0 + f')$, através da relação de Kramers-Kronig, com maior confiabilidade e precisão.

No próximo capítulo será descrita a técnica utilizada para a medida dos coeficientes de atenuação de raios-x e o método de obtenção da parte imaginária dos fatores de espalhamento atômico.

		1.2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
		S. e I. 1972 T	H.S.W. 1973 E	ITXRCr. 1974 C	C.&F. 1974 T(HF)	H.S.W. 1975 T(H)	H. & S. 1975 E	S. 1976 T	G. & T. 1977 E	L. 1977 E	S. 1978	H. 1979	G ^T S & A 1979 T	HENKE 1971 1982 T	(SCOFIELD) 1973 HUBBELL 1982 T	CREAGH 1987 E
CuK _α B	μ_0 cm ⁻¹			151,7 112,3	144,3	142,3 105,9		145,4	143,8				143,8			
	f''		0,33 0,28	0,330 § 0,350 § 0,287 †	0,332 0,2744	0,328 0,270		0,334	0,331				0,331	0,32		
	μ cm ⁻¹	145,2 106,5	144 107	152,1 112,7			144	149,6	144,9*	132,4 (7)					144,6 107,5	144,6 (6) 107,5 (6)
MoK _α B	μ_0 cm ⁻¹		14,23 10,29		14,79	14,23 10,04		14,55	14,25				14,25			
	f''		0,074 0,058	0,071 § 0,076 § 0,061 †	0,0739 0,0587	0,071 0,057		0,073	0,071				0,071			
	μ cm ⁻¹	15,29 10,61	14,6 10,4				14,6	15,04		14,18 (7)					14,73 10,44	14,60 (2) 10,38 (4)
AgK _α B	μ_0 cm ⁻¹		15,21 10,76	7,15 4,96	7,28	6,94 4,83		7,10	6,87				6,87			
	f''		0,047 0,038	0,043 § 0,045 § 0,038 †	0,046 0,0361	0,044 0,035		0,045	0,044				0,044			
	μ cm ⁻¹	7,78 5,33	7,32 5,23	7,58 5,36			7,32	7,59							7,21 5,19	7,18 (2) 5,18 (4)

TABELA III.3

Valores de μ_0 , $|f''|$ e μ encontrados na literatura para o silício.

OBS: T = Teórico; E = Experimental; C = Compilação (T&E); H = Soluções Tipo Hidrogenóides; HF = Soluções Tipo Hartree-Fock-Slater; §) Cromer; † = McMaster et al.; * = Valor citado por Hildebrand (1979); () = Erro citado.

LEGENDA DA TABELA III.3

01. Storn, E. & Israel, H.I., Nuclear Data Tables A7, 565 (1970).

Tabela para alguns valores inteiros de energia: p.ex., 8 KeV, 9 KeV, 10 KeV, 15 KeV, 20 KeV, etc.

Calcula para átomo isolado: inclui espalhamento Rayleigh, não inclui TDS e inclui Compton.

02. Montenegro, E.C., Baptista, G.B. & Duarte, P.W.E.P., Selected K and L X-Ray Mass Attenuation Coefficients for Low Atomic Number Materials, Nota Científica, PUC - Rio (1978).

Interpolação da tabela de Storn & Israel para radiações características.

03. Hildebrand, G., Stephenson, J.D. & Wagenfeld, H., Z. Natur., 28a, 588 (1973).

Medido μ sã para o Cu, K_{α} e K_{β} e calculado com funções de onda tipo hidrogenóides os demais.

04. International Tables for X-Ray Crystallography - Vol. IV (1974).

Compilação de várias fontes; calculados e medidos; cita

incerteza de 2 a 5% para o silício.

05. Calamiotou, M. & Filippakis, S.E., J. Phys. C, 7, 3193 (1974).

Calcula com funções de onda do tipo Hartree-Fock e compara resultados com os de H.S.W. (1973).

06. Hildebrand, G., Stephenson, J.D. & Wagenfeld, H., Z. Natur., 30a, 697 (1975).

Recalcula, ainda com funções de onda tipo hidrogenóides, mas com novos valores de "screening", os de 1973.

07. Hildebrand, G. & Stephenson, J.D., Z. Natur., 30a, 1493 (1975).

Valores citados no artigo de Stephenson (1976).

08. Stephenson, J.D., Z. Natur., 30a, 1133 (1976).

Idêntico ao de H.S.W. (1975).

09. Gerward, L. & Thuesen, G., Z. Natur., 32a, 588 (1977).

Não aparecem valores numéricos para $E < 25$ KeV.

10. Lawrence, J.L., Acta Cryst., A33, 343 (1977).

Usa o método proposto por Lawrence & Mathieson. Esqueceu a difração.

11. Suortti, P., Acta Cryst., A34, 142 (1978).

"Short note" criticando o trabalho de Lawrence.

12. Hildebrand, G., Acta Cryst. A35, 696 (1979).

"Short note", idem.

13. Gerward, L., Thuesen, G., Jensen, M.S. & Alstrup, I., Acta Cryst., A35, 857 (1979).

Usou valores medidos de μ e valores de espalhamento de Compton e TDS calculados por G. & T. (1977) para determinar f'' ; calcula f' por integração da relação de Kramers-Kronig.

14. Henke, B.L., Lee, P., Tanaka, T.J., Shimabukuru, R.L. & Fujiwara, B.K., Atomic Data and Nuclear Data Tables 27, 1 (1982).

Usou valores tabelados (calculados) de Biggs & Lighthill (1971).

15. Hubbell, J.H., Int. J. Appl. Radiat. Isot., 33, 1269, (1982).

Calcula, utilizando os valores de σ de Scofield (1973) e σ_{coer} e σ_{incoe} compilado de cálculos de 1975-1980; somente para alguns valores inteiros da energia.

16. Creagh, D.C., Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., A255, 1 (1987).

Projeto da I.U.Cr.. Resultados de medidas de 12 labora-
tórios.

CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO DA PARTE IMAGINÁRIA DA DISPERSÃO ANÔMALA EM SILÍCIO

IV.1 INTRODUÇÃO

A descrição da técnica de medida dos coeficientes de atenuação de raios-x no silício, bem como de suas dificuldades será feita neste capítulo juntamente com a caracterização, a mais detalhada possível, das amostras utilizadas, dos feixes de raios-x incidentes nas amostras e do sistema de detecção utilizado.

A qualidade dos resultados de tais medidas sem dúvida depende fundamentalmente dos vários detalhes envolvidos, ainda que o método da medida seja, em princípio, extremamente simples: intensidade do feixe com amostra e sem amostra. Esta aparente simplicidade pode ser em parte responsável pela existência na literatura de valores experimentais para os parâmetros de atenuação com discrepâncias muito grandes.

IV.2 MONTAGEM

A montagem foi feita em um difratômetro de duplo eixo

com passos mecânicos de $1/4''$ de arco em cada eixo, projetado e construído em nosso laboratório (Laboratório de Óptica de Raios-x e Instrumentação da UFPR) [IV.1].

O monocromador foi montado no primeiro eixo e a amostra no segundo (Figura IV.1).

O sistema de controle e coleta de dados automatizado utilizado no experimento foi também construído em nosso laboratório [IV.2] (Figura IV.2). Está em estágio final (em implantação) a sua adaptação para qualquer microcomputador (interface inteligente). Cópias deste equipamento encontram-se em uso no Departamento de Física Experimental do IFUSP, DFCM do IFQSC - USP, CPqD da Telebrás e está sendo desenvolvido, em colaboração com o Dr. A. Ricardo D. Rodrigues, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), um sistema semelhante que será usado naquele Laboratório.

IV.3 AMOSTRAS

As 3 amostras de monocristal de silício sem deslocamentos utilizadas nas medidas foram confeccionadas e medidas no National Physical Laboratory, da Inglaterra, e cedidas pelo Professor Michael Hart, na época no H.H. Wills Physics Laboratory, Bristol, Inglaterra, onde foram utilizados na medida de f' para o silício [IV.3].

Têm formato retangular de lados $5 \times 10 \text{mm}^2$ e espessuras:

$$t_1 = 0,03346\text{cm}, \quad t_2 = 0,081415\text{cm}, \quad t_3 = 0,11515\text{cm},$$

medidas com precisão melhor do que $0,3 \mu\text{m}$. A planicidade e paralelismo das faces maiores são de qualidades suficientes para assegurar aquela precisão.

As faces maiores são polidas com acabamento ótico e apresentam alguns riscos (óticamente perceptíveis) causados posteriormente à preparação mas que não devem afetar as atuais medidas.

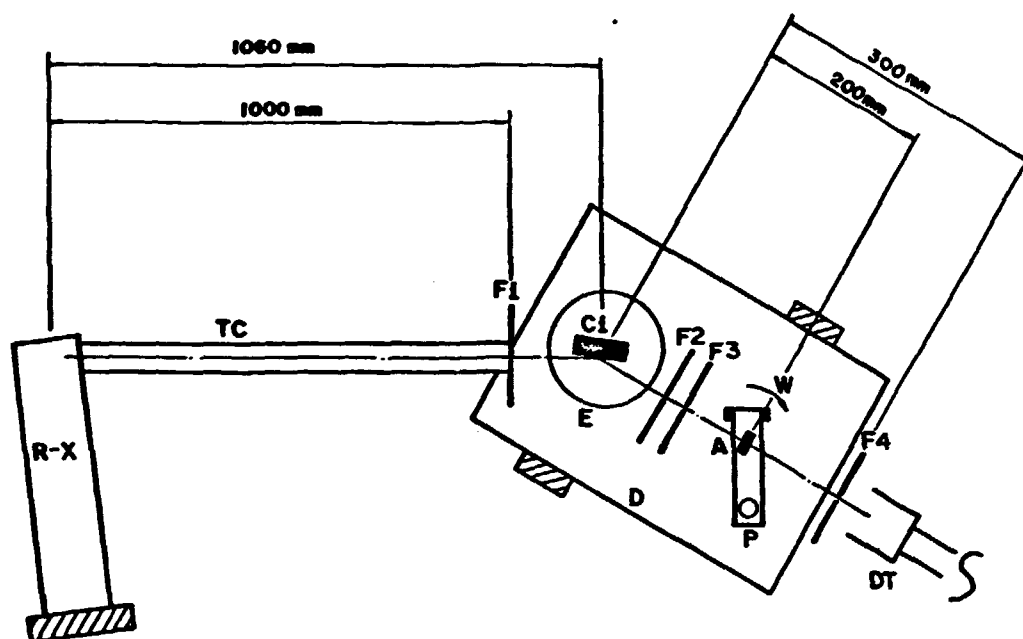
Foram confeccionadas com silício de alto grau de pureza, mas não foram determinados as concentrações máximas das principais impurezas.

As superfícies devem estar cobertas por uma camada de óxido de silício, SiO_2 , que não deve ser de espessura maior que 20 \AA , mas esta não foi determinada. Como também não foi caracterizada a estrutura interna das amostras, quanto a defeitos, pontuais ou extensos, aglomerados de defeitos, tensões residuais de crescimento, estrias, etc.

As faces maiores estão orientadas na direção $[111]$ com um erro máximo medido de $0,5^\circ$. As outras duas direções não são direções especiais e não foram determinadas.

IV.4 CARACTERIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE MEDIDAS

As medidas foram feitas a temperatura de $21^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.



TC - Tubo para colimação
 F1 - Fenda vertical
 F2 - Fenda vertical após difração por C_1
 F3 - Fenda horizontal após difração por C_1
 F4 - Fenda frente ao detetor
 E - Sistema de estabilização de temperatura

P - Posicionador da amostra
 A - Amostra
 D - Difratômetro de duplo eixo
 DT - Detetor de R-X
 C_1 - Monocromador

FIGURA IV.1 - Esquema do arranjo experimental usado

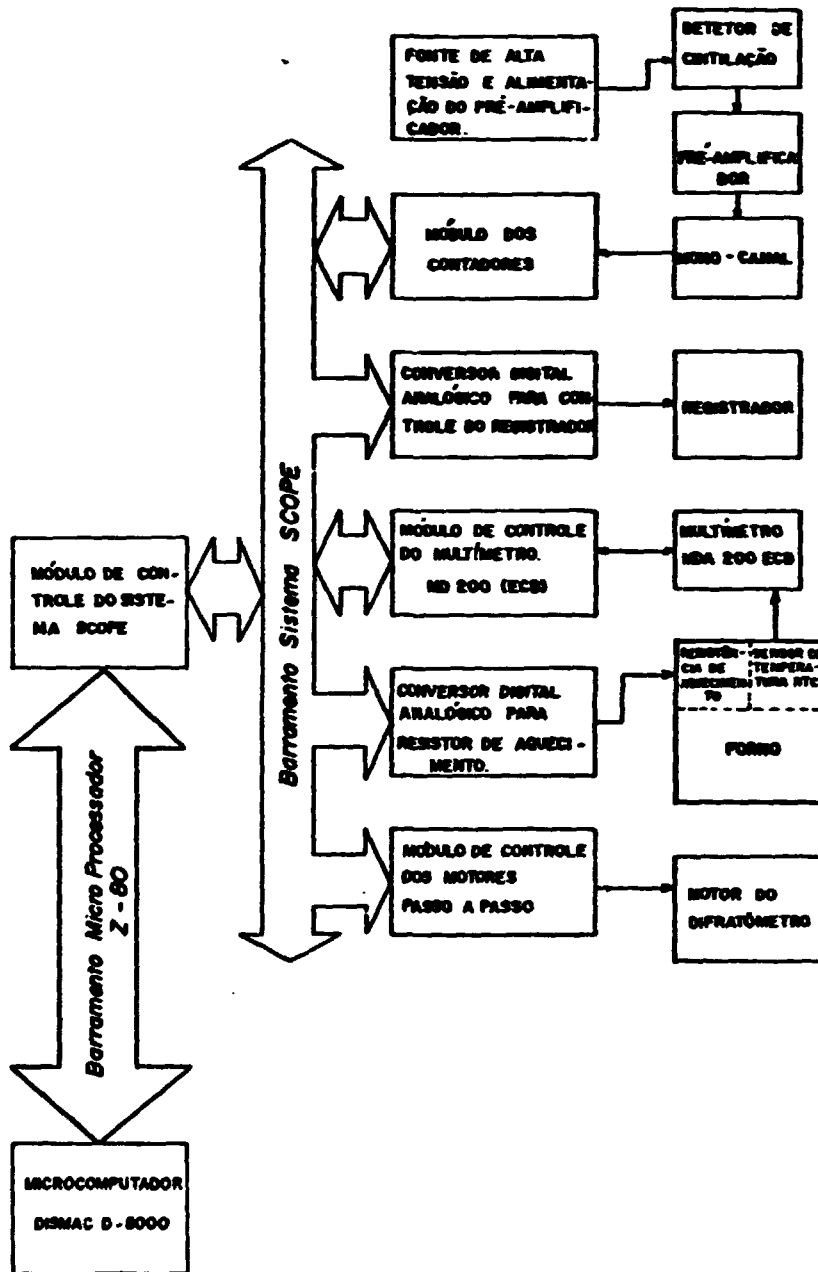


FIGURA IV. 2 - Diagrama em blocos do Sistema de Coleta e Processamento de Dados Experimentais (SCOPE)

As variações da pressão atmosférica e da umidade do ar durante uma medida da relação I/I_0 , intensidade do feixe com e sem a amostra, que pode durar até algumas horas, não foram medidas, ainda que possam causar grande influência nos resultados, especialmente para baixas energias do feixe. E isto por falta de sensores apropriados disponíveis. Mas a repetitividade dos resultados para medidas feitas em diferentes ocasiões demonstraram a mínima influência de tais variações, se existiram.

O monocromador utilizado foi de silício orientado na direção (111), simétrico; logo o primeiro harmônico (222), está praticamente suprimido. Todas as medidas foram feitas com a tensão do gerador abaixo da necessária para gerar fótons com energia para serem difratados pelos planos (333).

A colimação do feixe utilizada, colimador de 1.000mm de comprimento com foco-ponto de $0,4 \times 0,4 \text{mm}^2$ e orifício de saída de 0,4mm de diâmetro, ou seja, 1×10^{-3} (165 segundos de arco) é suficiente para separar, de maneira melhor ou pior, dependendo do comprimento de onda, as raias $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do feixe.

Uma fenda de $2 \times 2 \text{mm}^2$ foi colocada entre o detetor e a amostra.

A ortogonalidade do feixe em relação a face maior das amostras no início da medida de I em cada caso foi feita por auto-colimação usando-se a superfície especularmente polida da face. O erro máximo é, no caso, de aproximadamente 10^{-3} rd. Como a espessura efetiva varia com o inverso do cosseno do ângulo

gulo que a perpendicular à face faz com o feixe, este ângulo pode ser de até 2° que a espessura efetiva será a mesma que a espessura real a menos de 0,06%.

O tempo-morto do sistema de detecção foi medido pelo método proposto por Chipman (IV.4) resultando $\tau_m = 2,4 \mu s$. Aquele autor enfatiza a necessidade desta determinação nas medidas, com precisão, de intensidade variáveis. A largura da janela do analisador monocanal foi regulada para diminuir de 30% a intensidade da raia que estava sendo medida.

As intensidades medidas foram suficientemente pequenas para assegurar a validade do uso da expressão para a correção de tempo-morto:

$$I_{\text{real}} = \frac{I_{\text{medido}}}{1 - \tau_m I_{\text{medido}}} \quad (\text{IV.1})$$

A instabilidade na intensidade, devida ao gerador e ao sistema de detecção, combinados, foi menor que 0,1%.

A remoção da lâmina de ar pela introdução da amostra no feixe não afeta a medida de μ dentro da precisão visada e por isto a correção não foi feita.

IV.5 ATENUAÇÃO SEM DIFRAÇÃO

De acordo com o que foi dito no item II.5, a medida da atenuação do feixe deve ser feita longe da situação em que a condição de Bragg é satisfeita, para que seja possível quantificar os vários parâmetros de interação com facilidade.

Isto não é fácil de ser conseguido em vista dos diagramas de Kossel do silício orientado na direção (111) (Figura IV.3 e IV.4).

As conseqüências para o feixe transmitido da ocorrência de difração na amostra foram medidas e calculadas utilizando-se a teoria dinâmica. As figuras mostram a concordância entre as previsões teóricas (Figura IV.6) das formas das curvas de giração e as medidas (Figura IV.5). A Figura IV.7 mostra uma destas curvas medidas e as subseqüentes (Figura IV.8 - IV.10) mostram a mesma curva medida cada vez com maior resolução angular em torno do pico relevante. As Figuras IV.11 a IV.19 mostram igualmente exemplos, com diferentes comprimentos de onda e diferentes espessuras, do que acontece quando a amostra é girada em frente do feixe. As Figuras IV.20 e IV.21 foram obtidas a partir do cálculo com a teoria dinâmica para várias situações e mostram como são variadas as formas de tais curvas no feixe transmitido ("o beam") em função dos parâmetros envolvidos. A semelhança com as curvas medidas é razoável.

Se a amostra for simplesmente colocada no feixe sem a verificação, através do levantamento de tais curvas, que se está longe de tais "features", a probabilidade que a medida esteja afetada por difração é bastante grande. Por isto para cada amostra a medida da intensidade I só foi feita depois de assegurado o posicionamento longe de qualquer "feature" aparente.

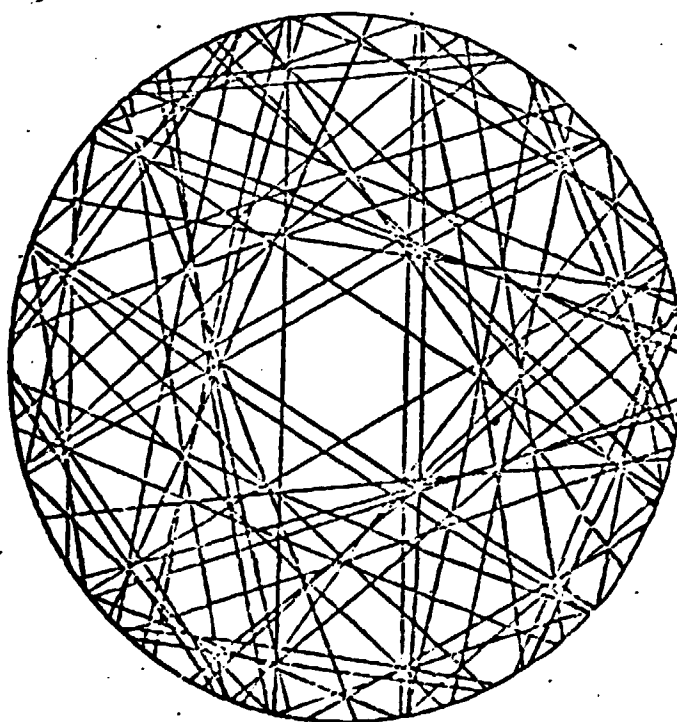
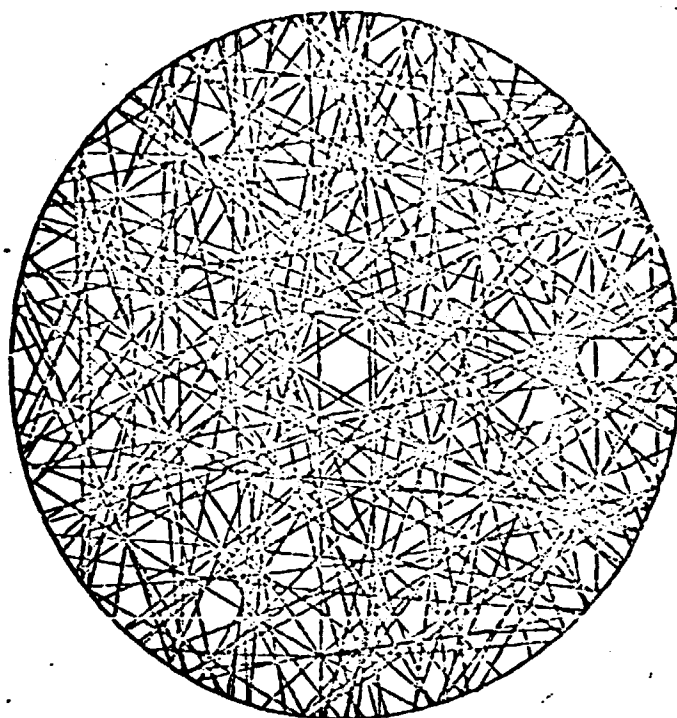


FIGURA IV.3 - Diagrama de Kossel para silício [111],
 Mok_{α} , para um círculo de raio 5° e 2° .

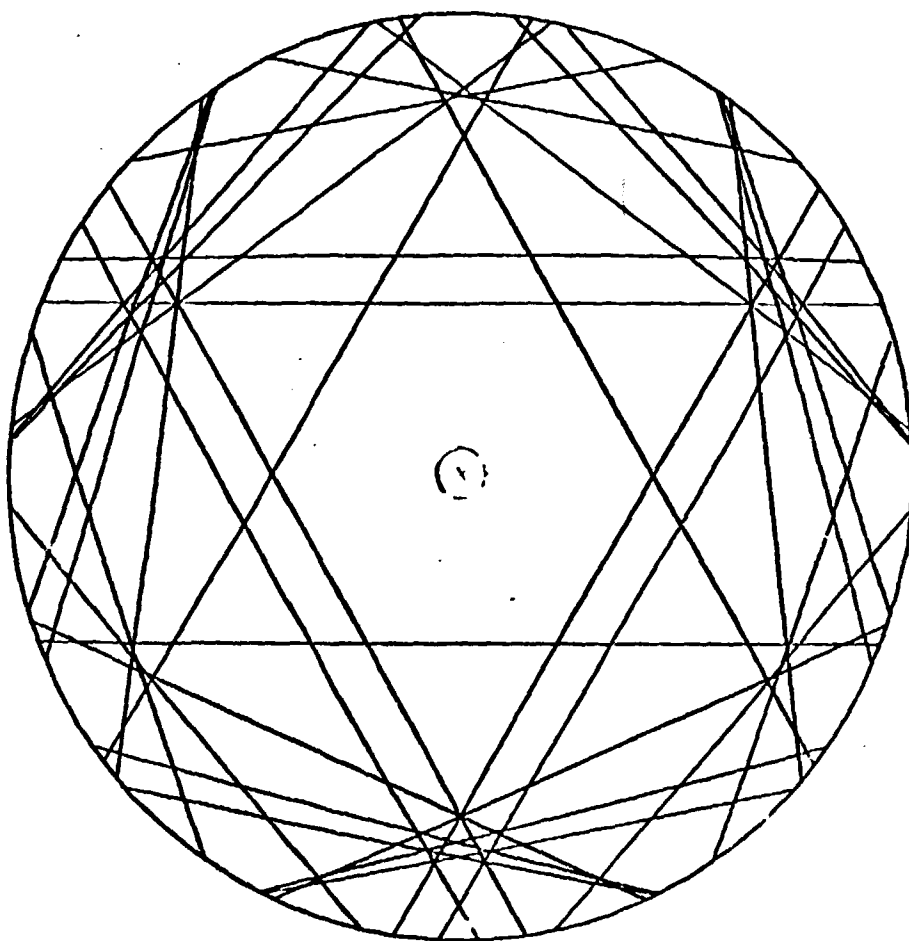


FIGURA IV.4 - Diagrama de Kossel para silício [111],
 Mok_{α} , para um círculo de raio de 1° .

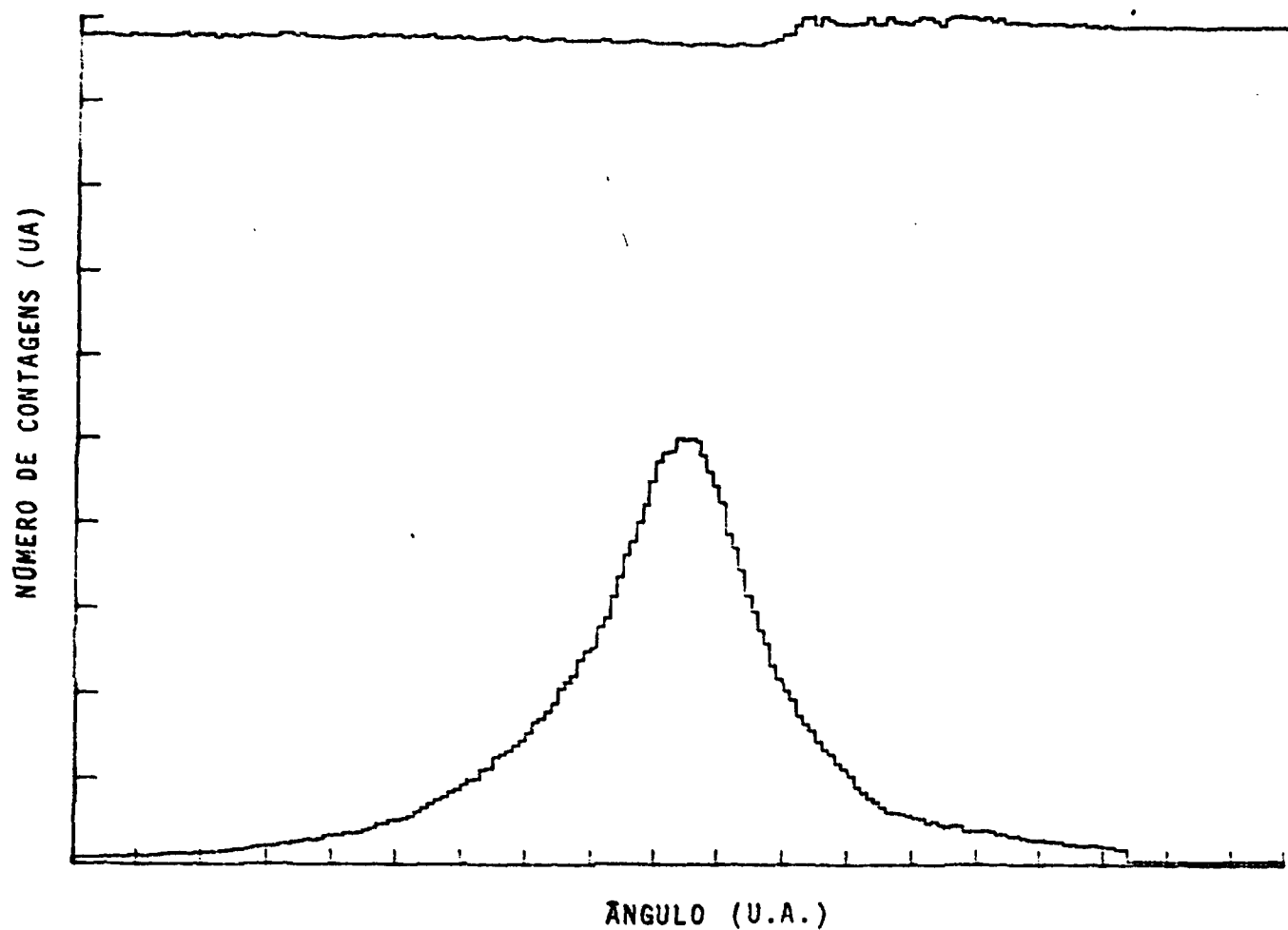


FIGURA IV. 5 - Intensidades medidas simultâneamente, do feixe difratado e transmitido, em função do ângulo de giro da amostra na ocorrência de uma difração.

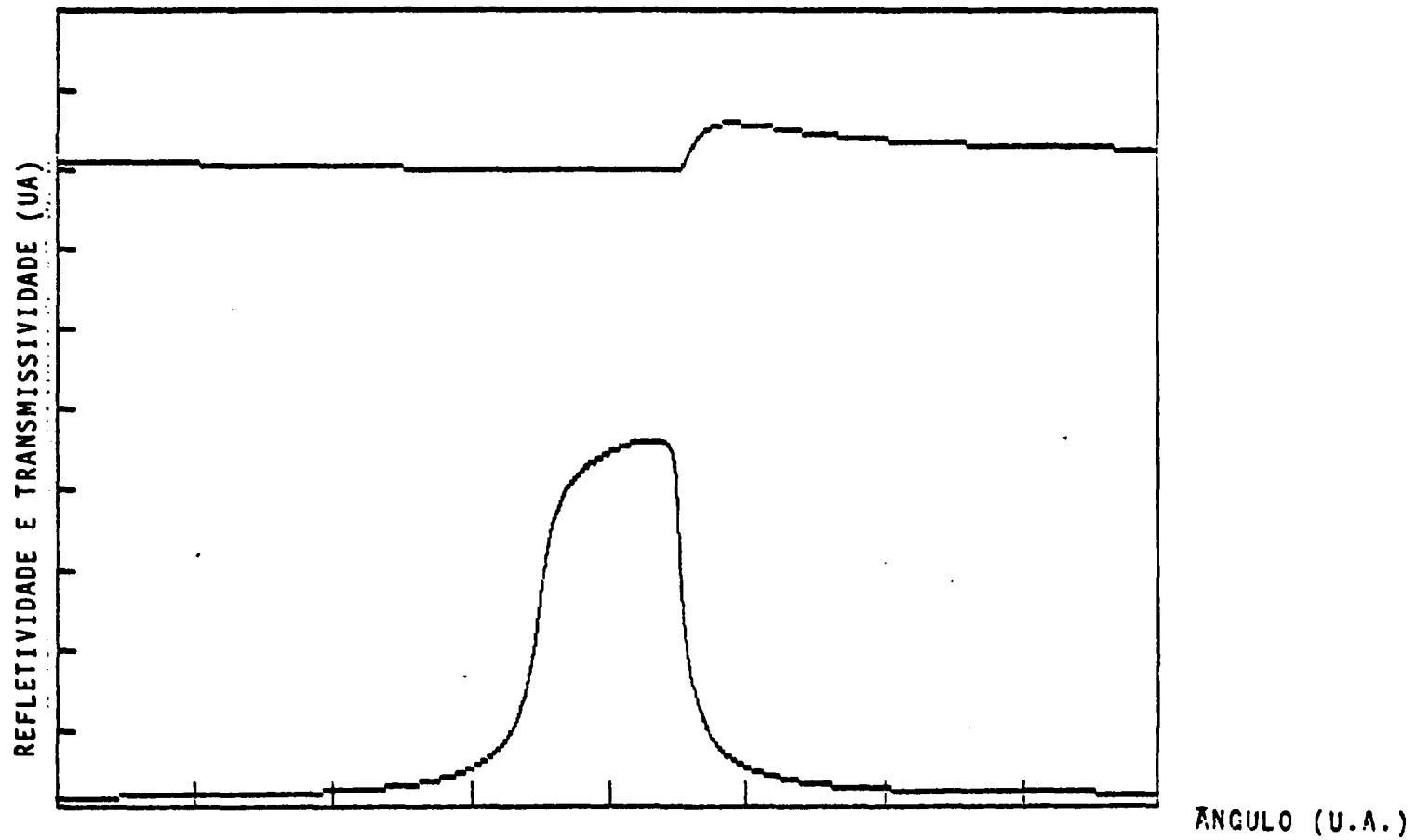


FIGURA IV. 6 - Gráfico de refletividade (em baixo) e transmissividade (em cima) resultante do cálculo por teoria dinâmica

36881

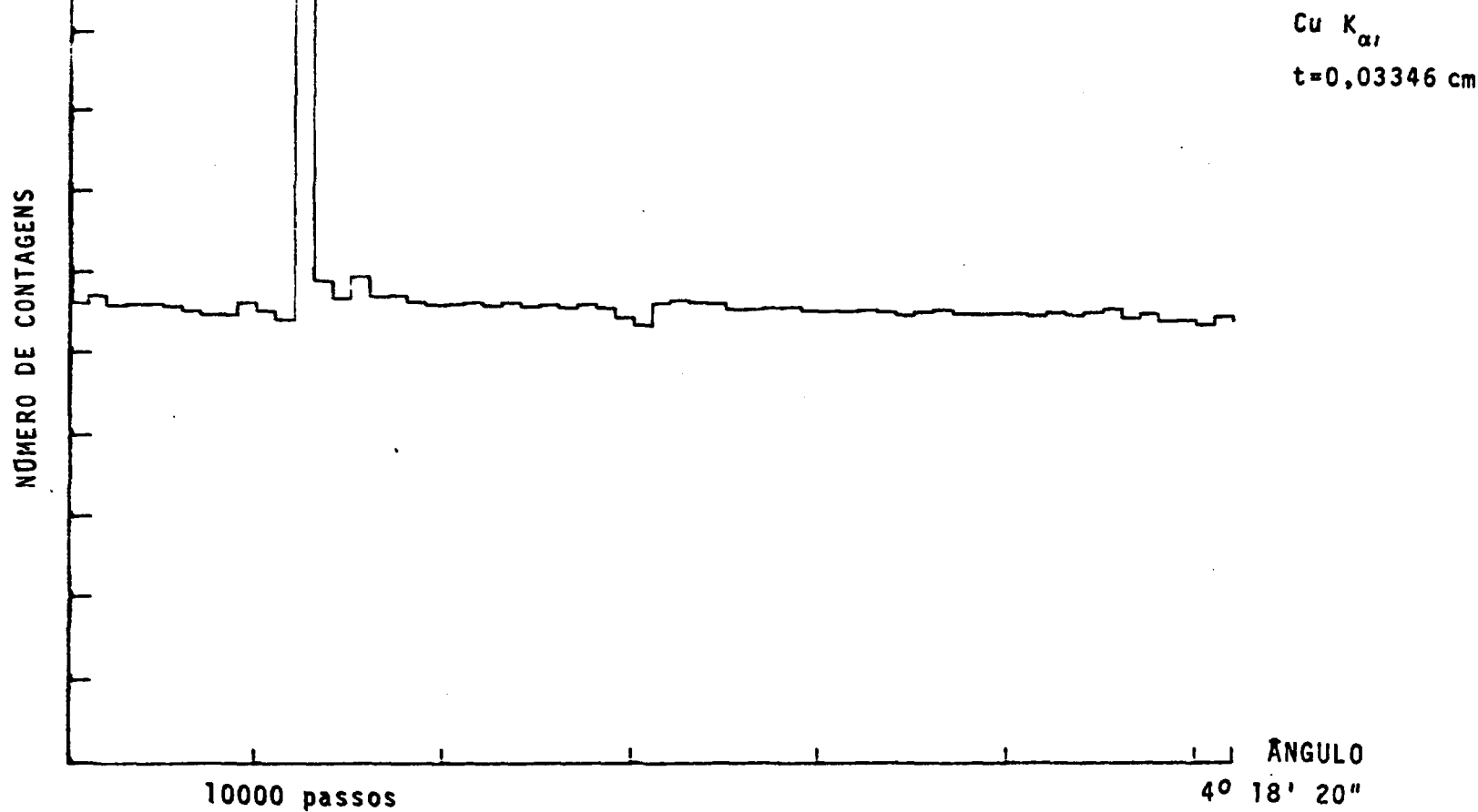


FIGURA IV.7 - Intensidade transmitida medida em função do ângulo de giro da amostra de 0,03346 cm de espessura, em passos de 250".

364465

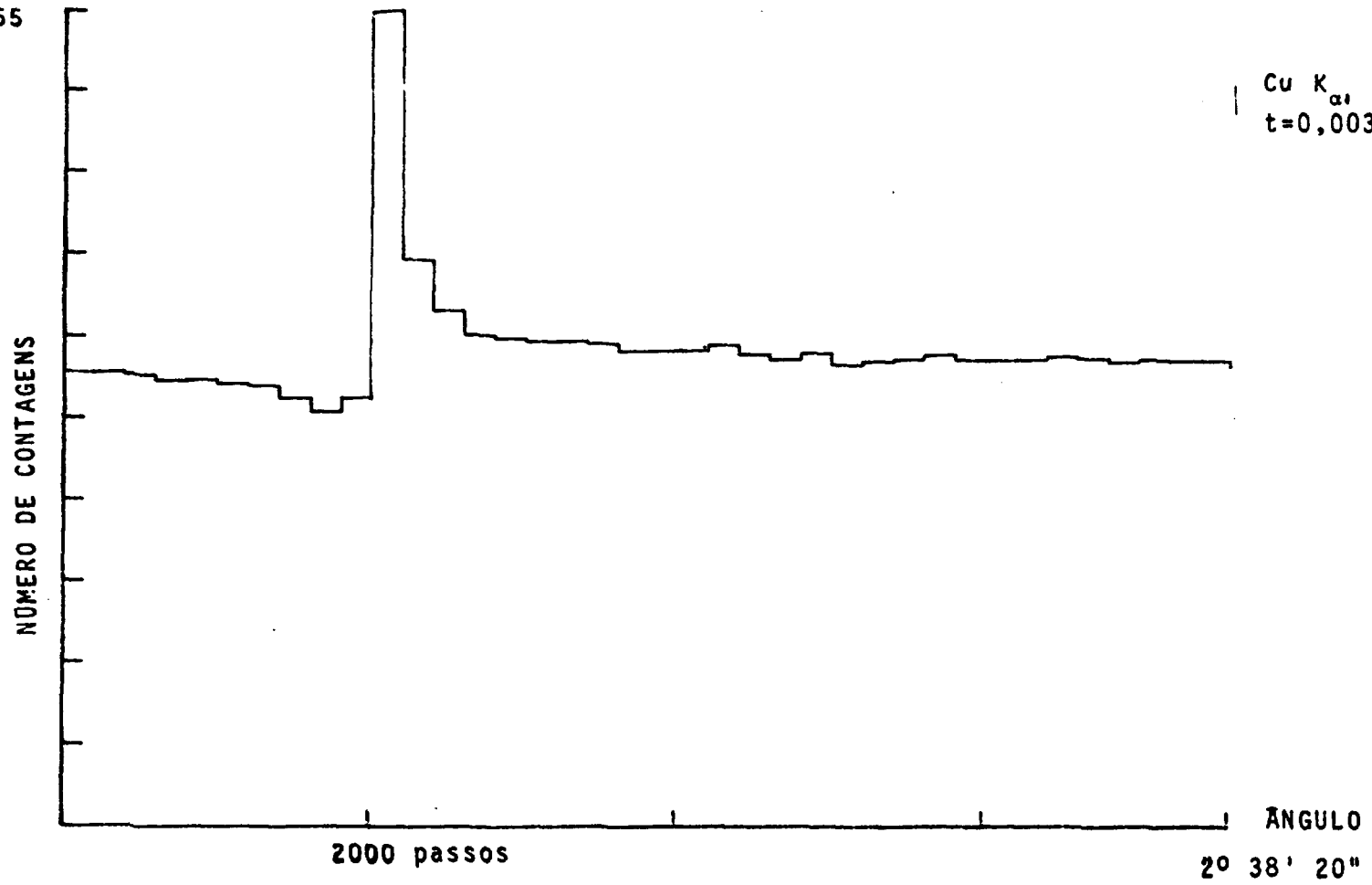


FIGURA IV.8 - Gráfico idêntico ao da Figura IV.7, em passos de 50".

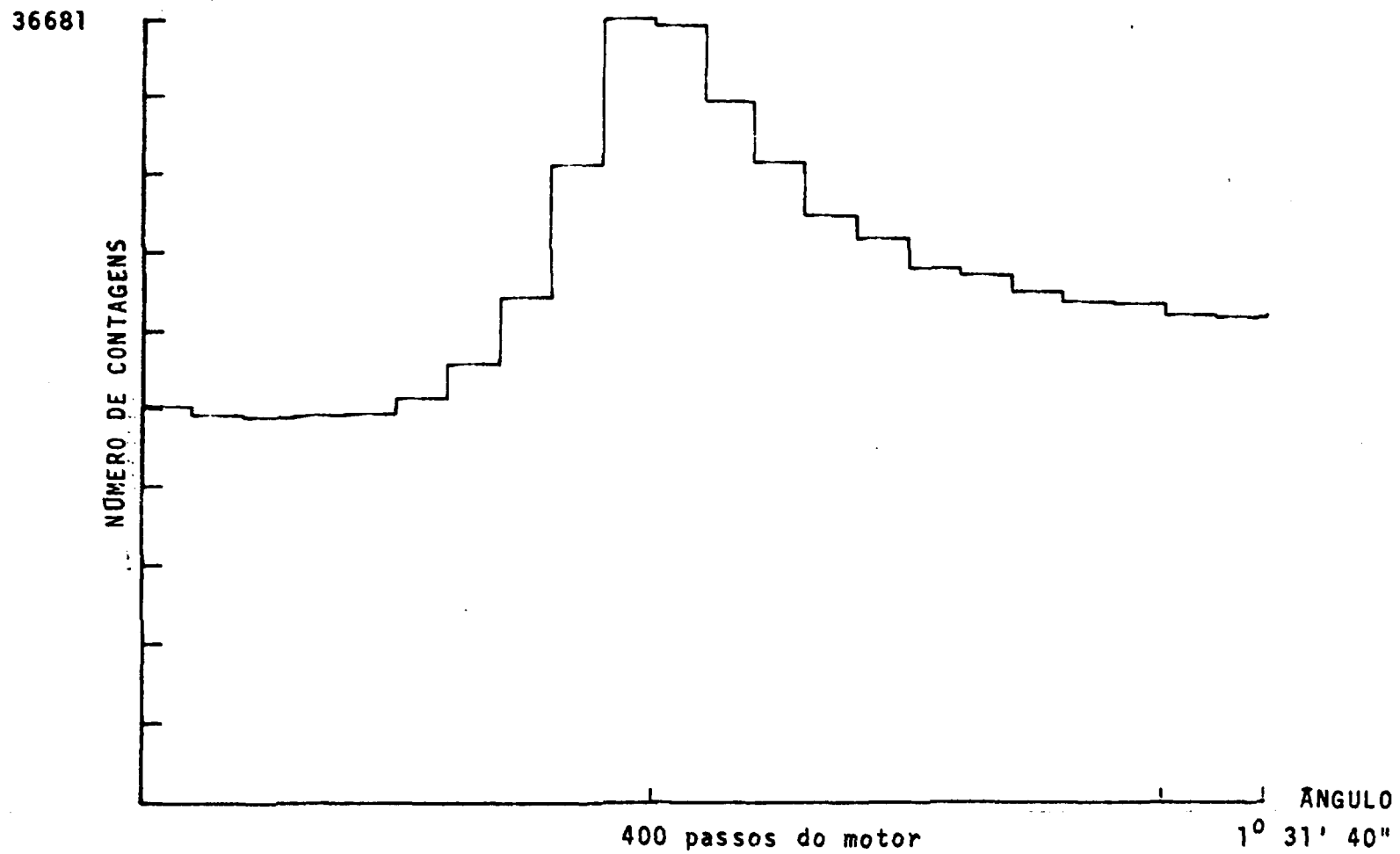


FIGURA IV.9 - Gráfico idêntico ao da Figura IV.7, em passos de 10\".

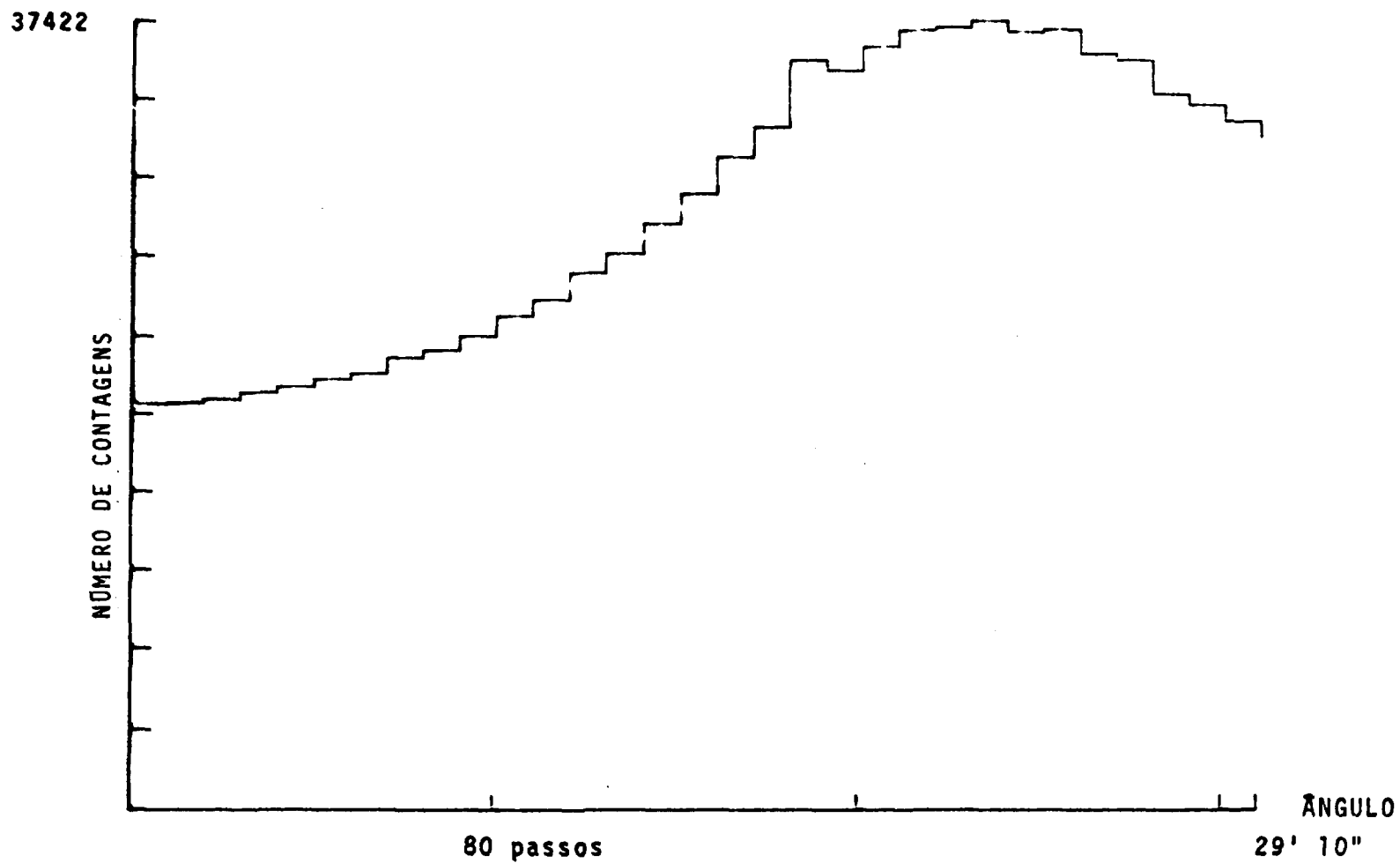


FIGURA IV. 10 - Gráfico idêntico ao da Figura IV.7, em passos de 2".

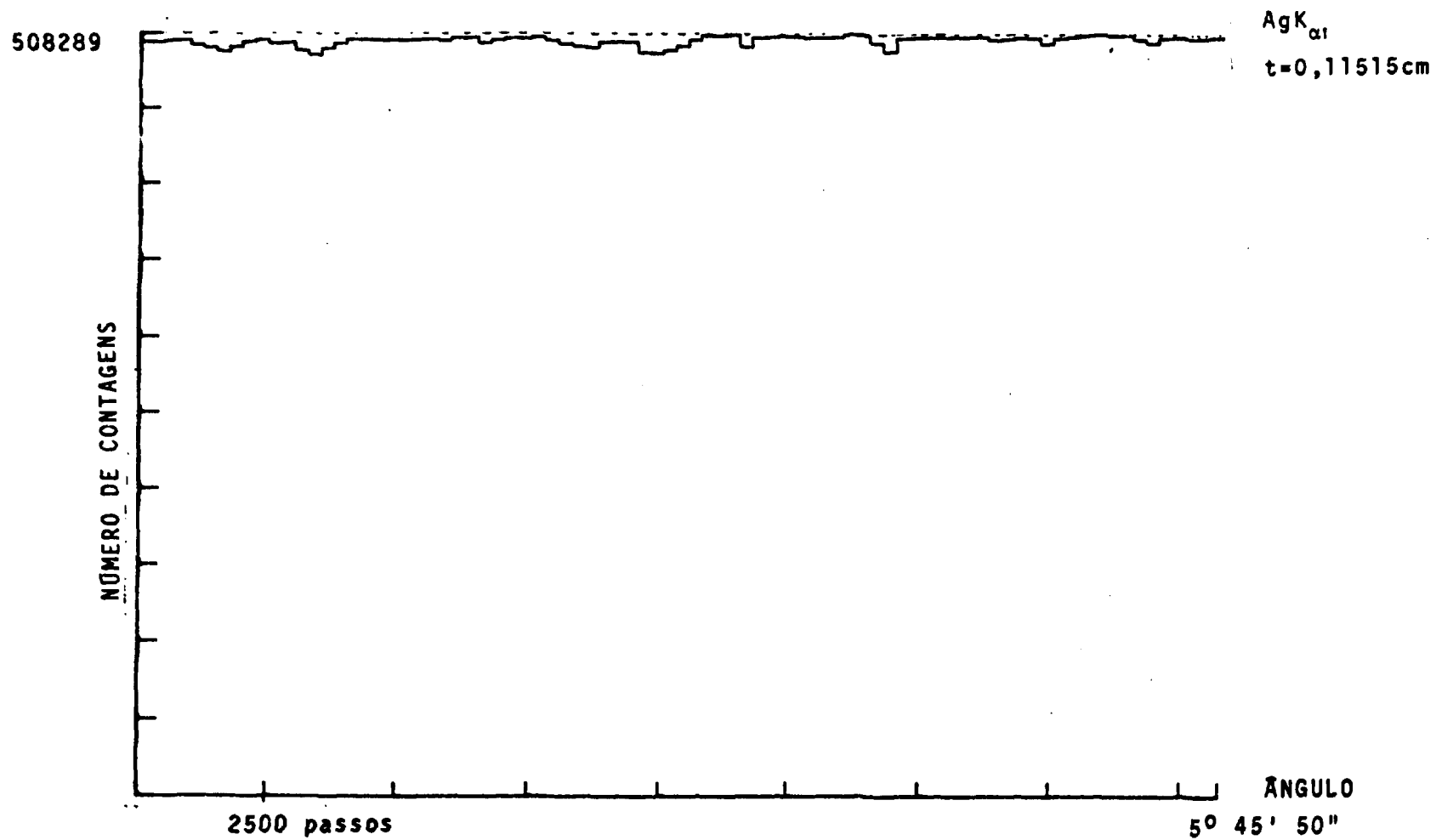


FIGURA IV.11 - Intensidade transmitida medida em função do posicionamento angular da amostra 3 com radiação AgK_{α1}

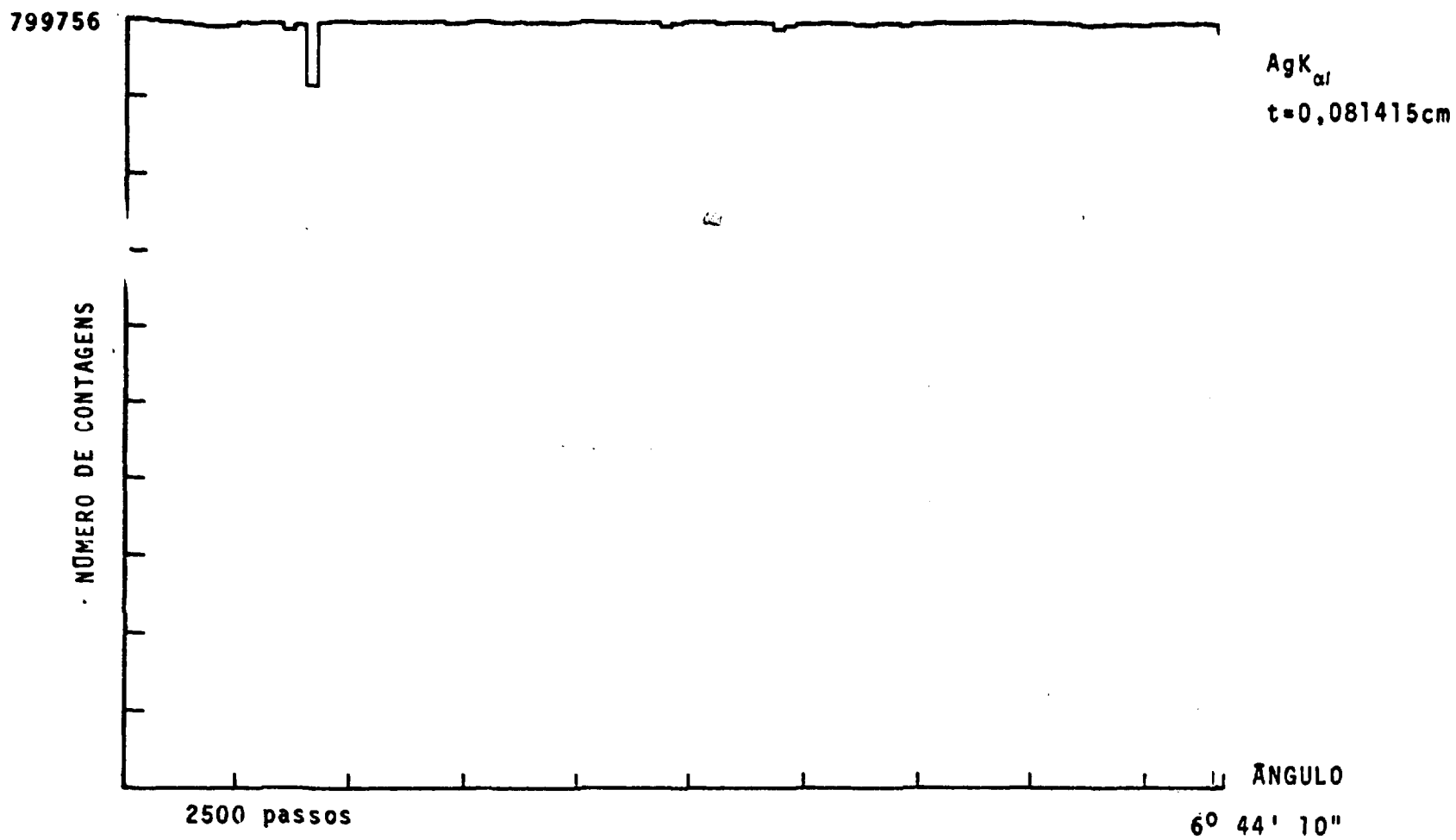


FIGURA IV.12 - Gráfico idêntico ao da Figura IV.11, para a amostra 2.

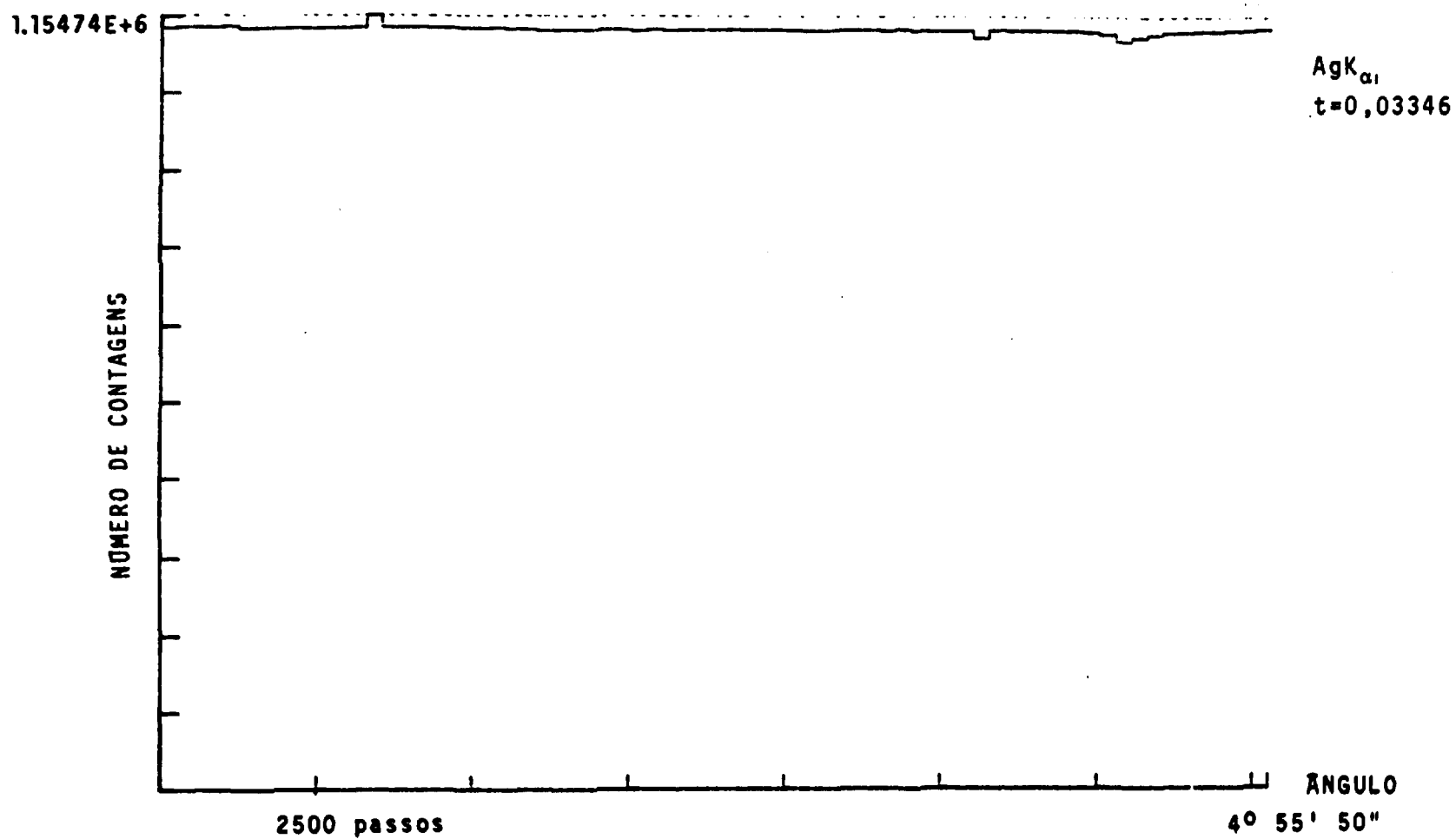


FIGURA IV.13 - Gráfico idêntico ao da figura IV.12, para a amostra 1.

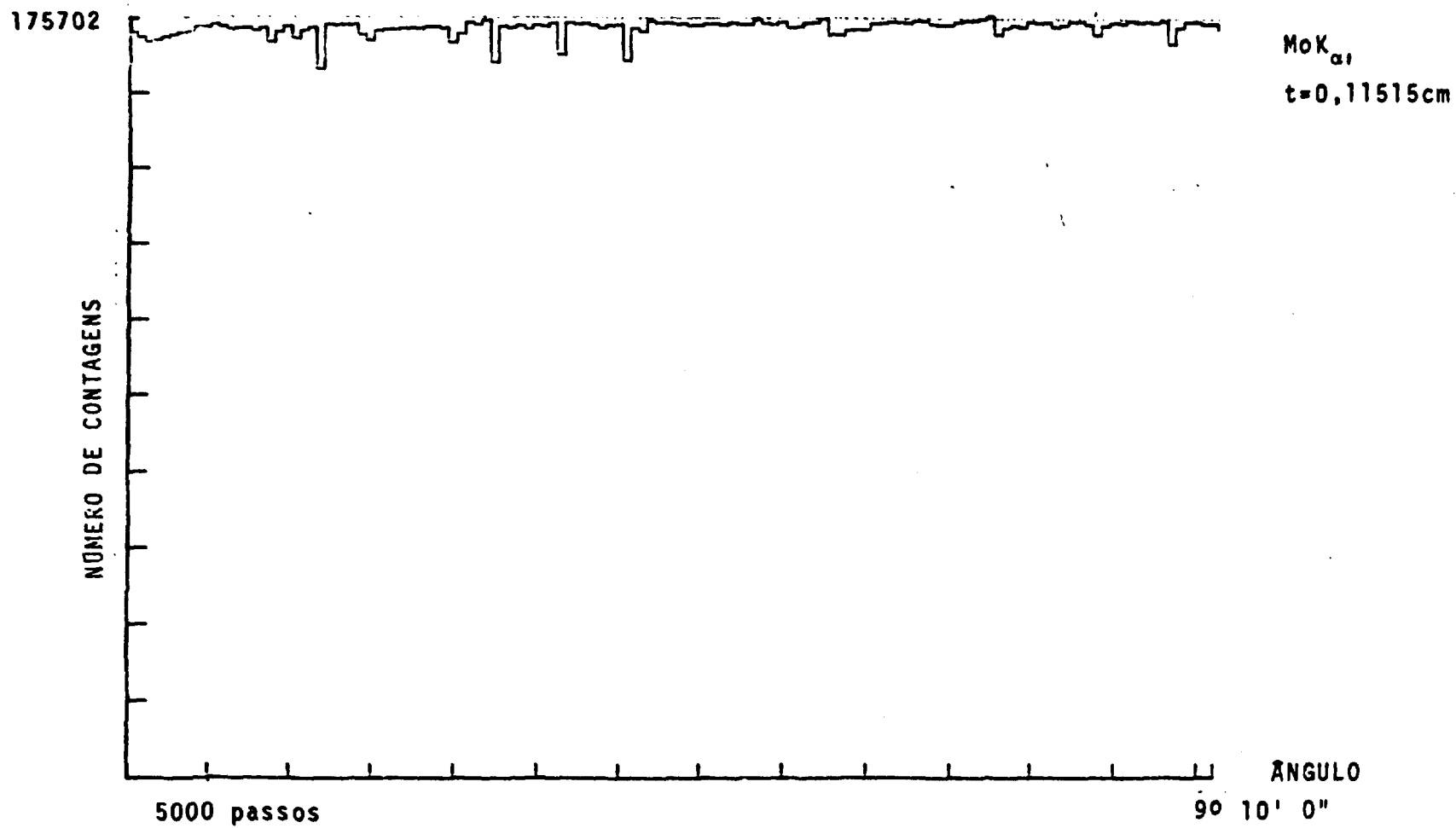


FIGURA IV.14 - Intensidade transmitida medida em função do posicionamento angular da amostra 3, com radiação $\text{MoK}_{\alpha 1}$.

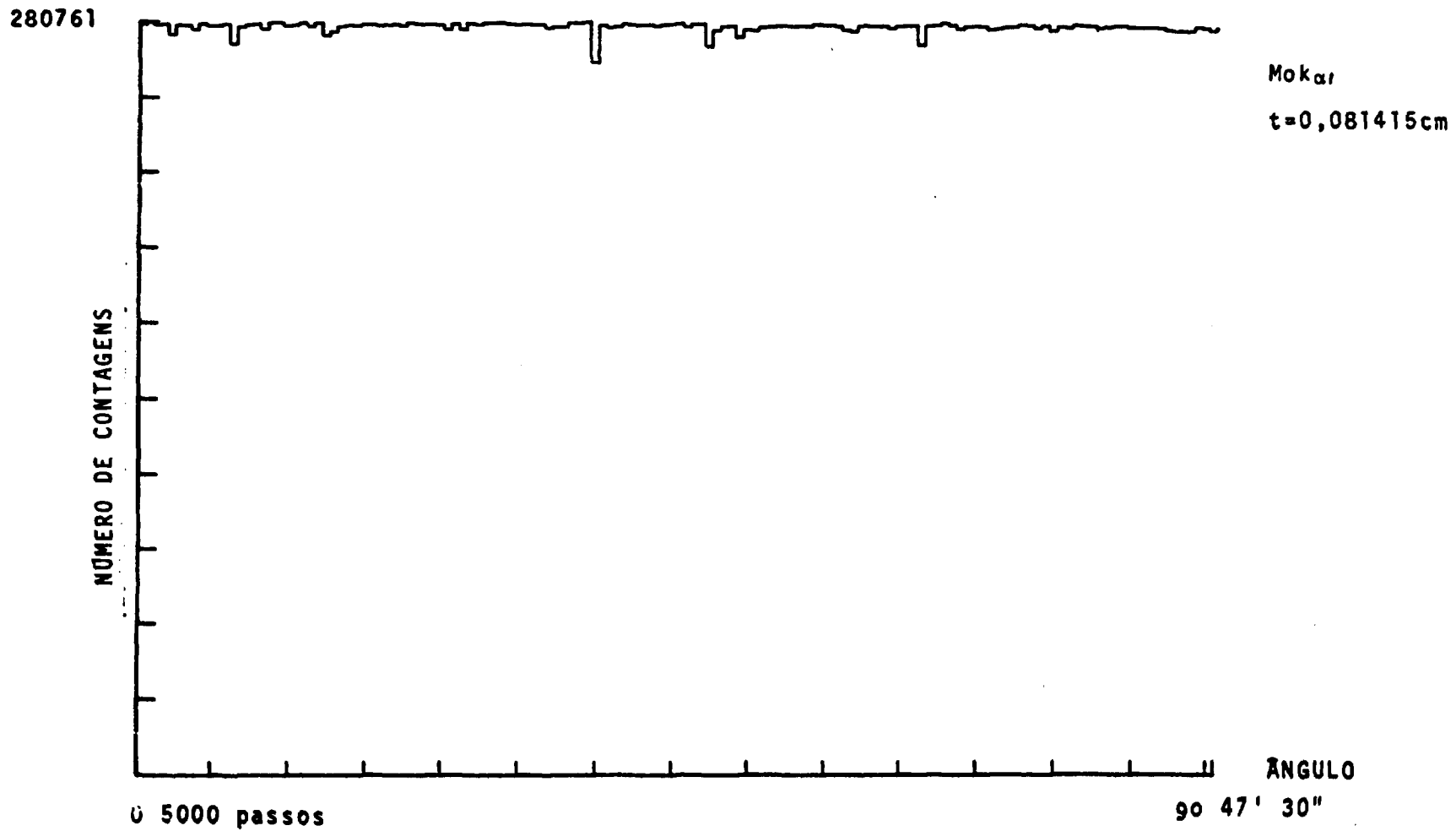


FIGURA IV.15 - Gráfico idêntico ao da Figura IV.14, para a amostra 2.

587839

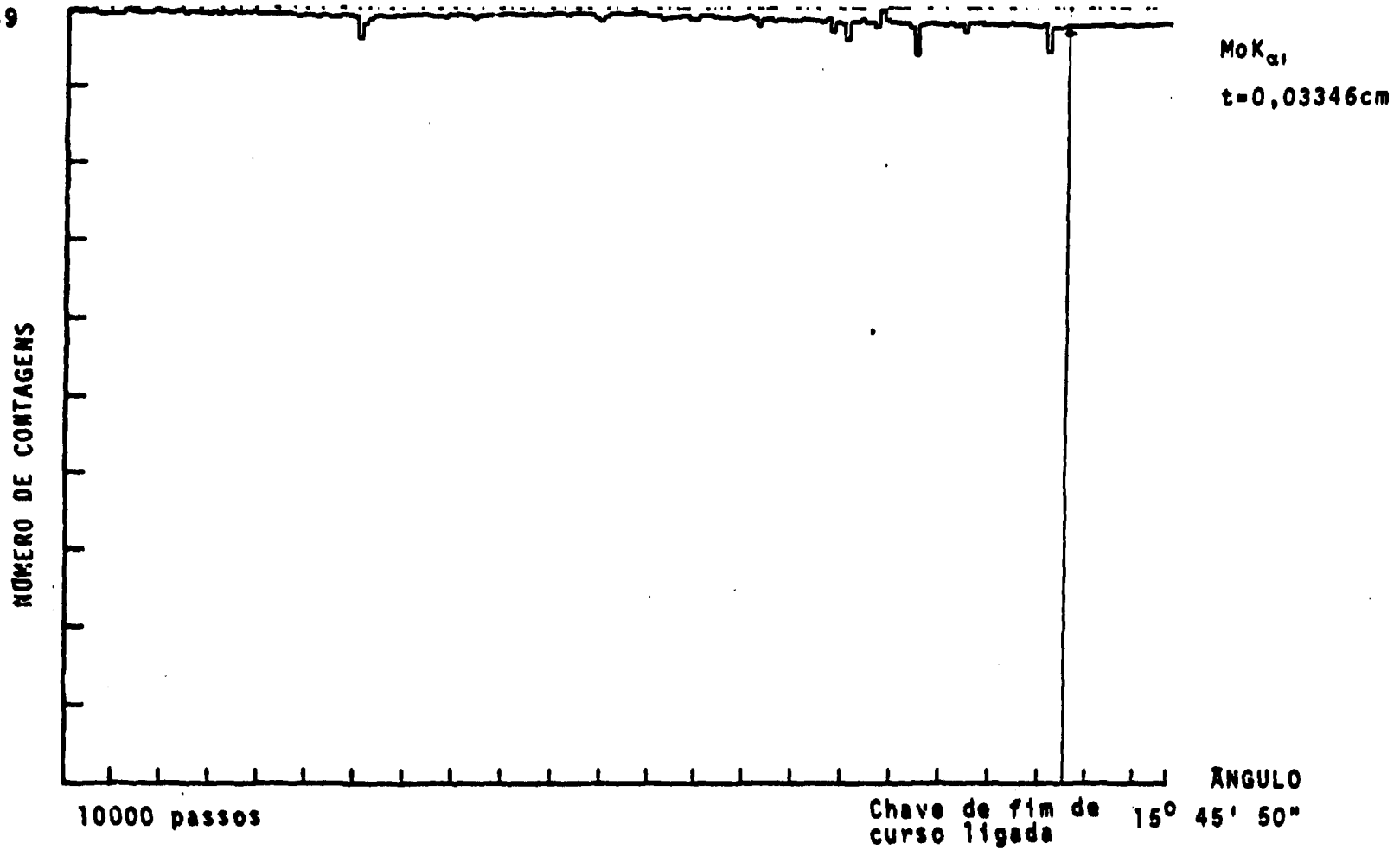


FIGURA IV.16 - Gráfico idêntico ao da Figura IV.15, para a amostra 1.



FIGURA IV.17 - Número de contagens em função do posicionamento angular da amostra 1, com a radiação CuK α 1.

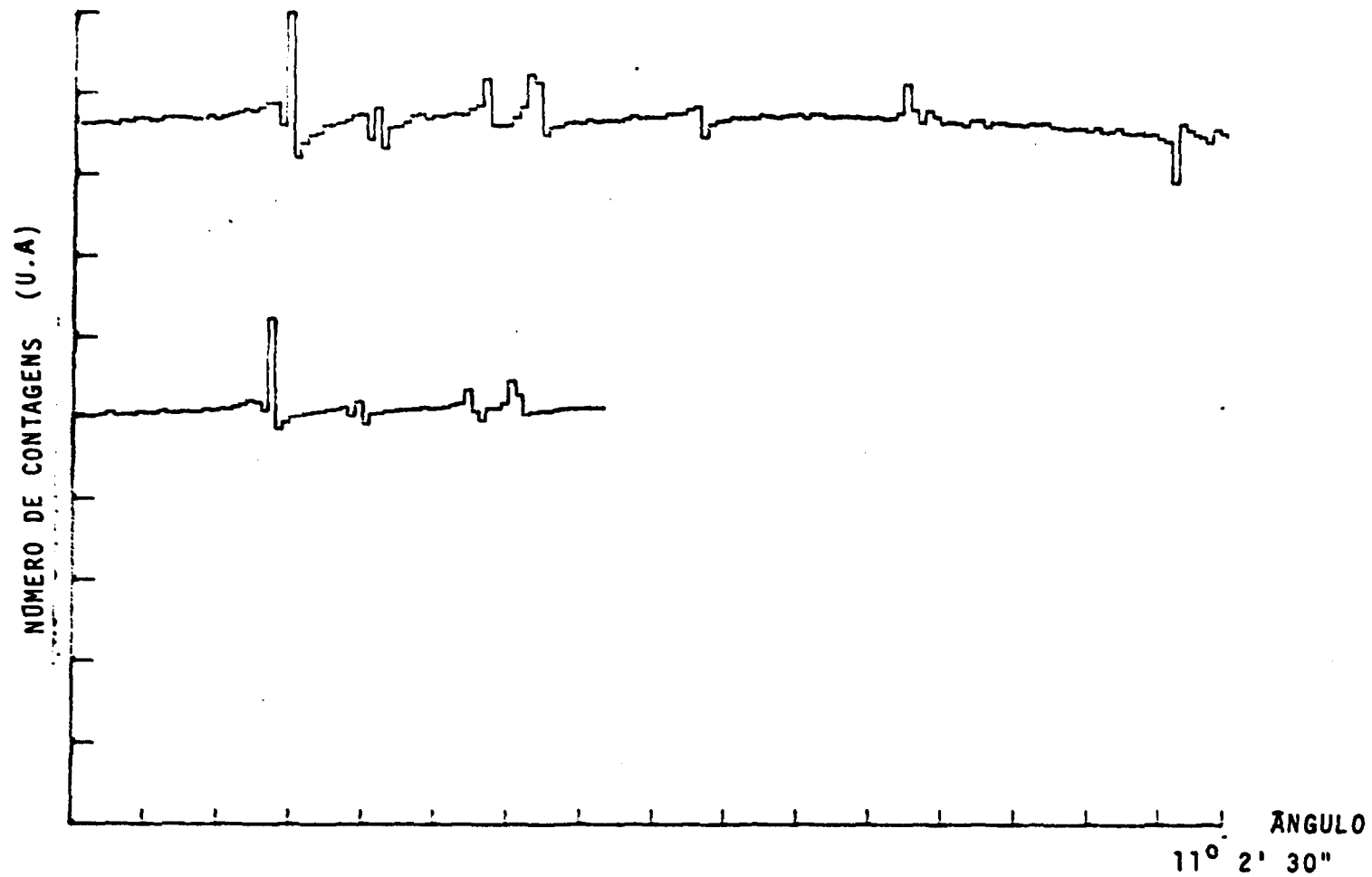


FIGURA IV.18 - Intensidade transmitida medida em função do posicionamento angular da amostra 1 com radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$: varredura anti-horária (inferior) e em seguida, horária (superior, deslocada verticalmente de quantidade arbitrária).

598842

NÚMERO DE CONTAGENS

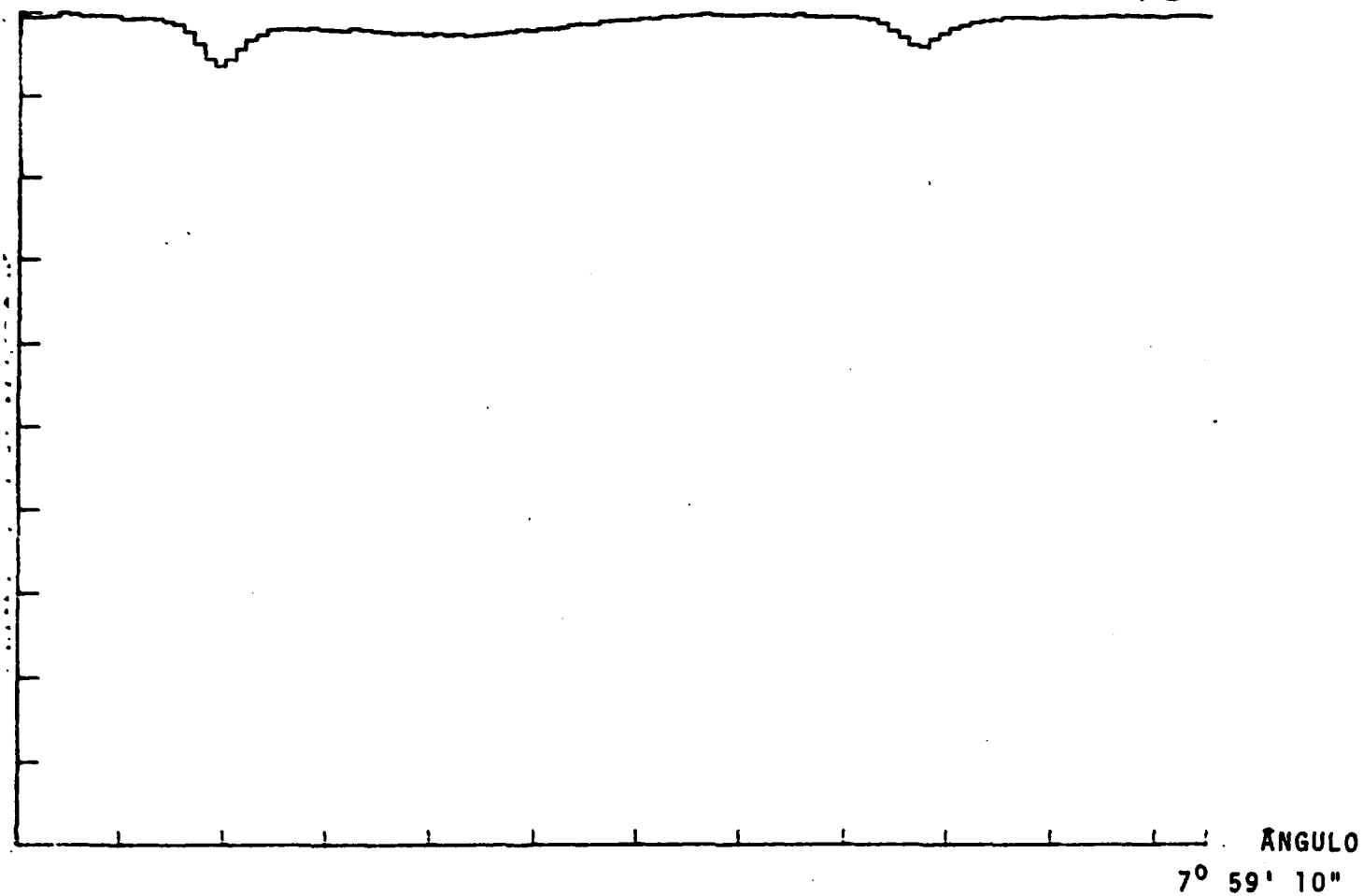


FIGURA IV.19 - Número de contagens em função do posicionamento angular.

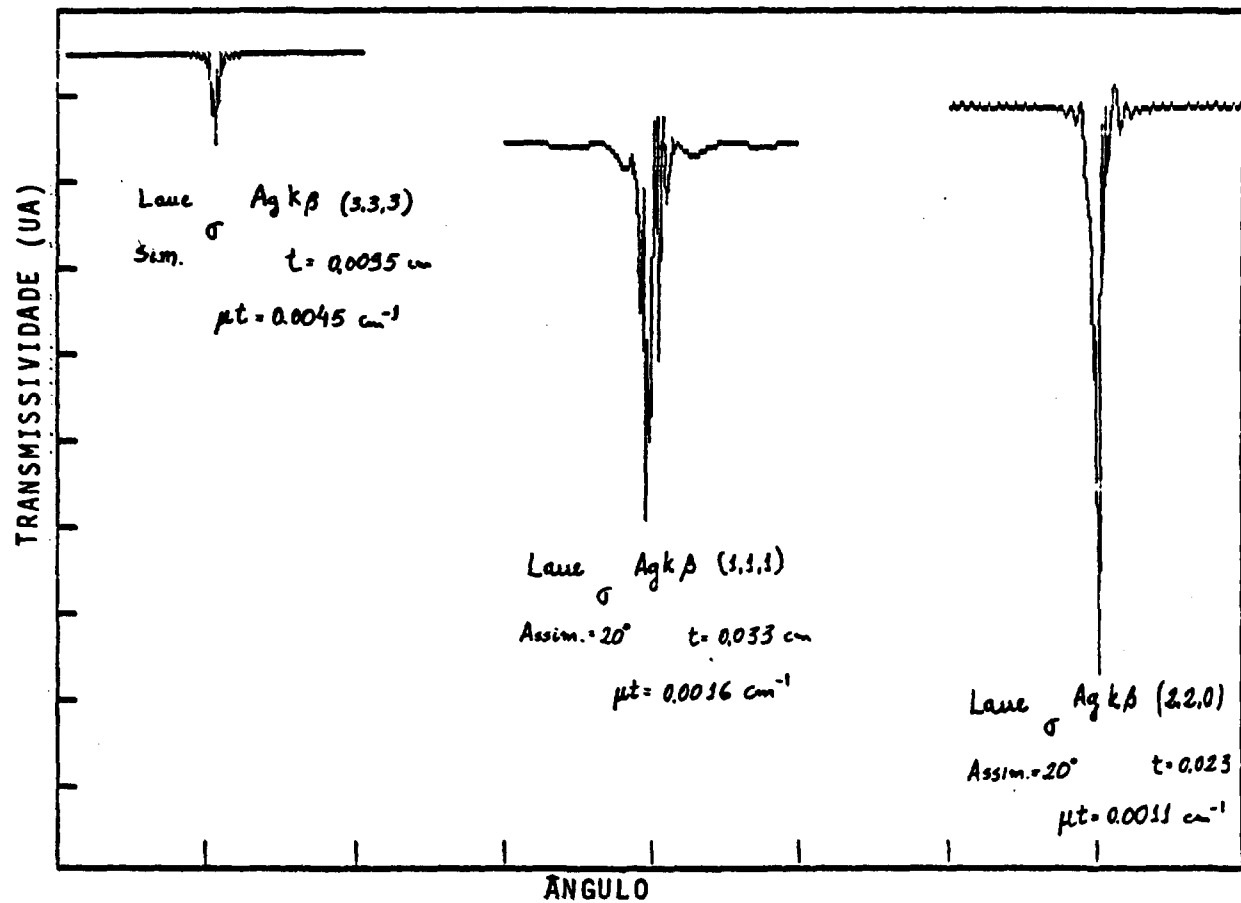


FIGURA IV.20 - Transmissividade calculada em função do ângulo de rotação da amostra com radiação característica Ag $k\beta$; diferentes planos e espessuras e caso Laue.

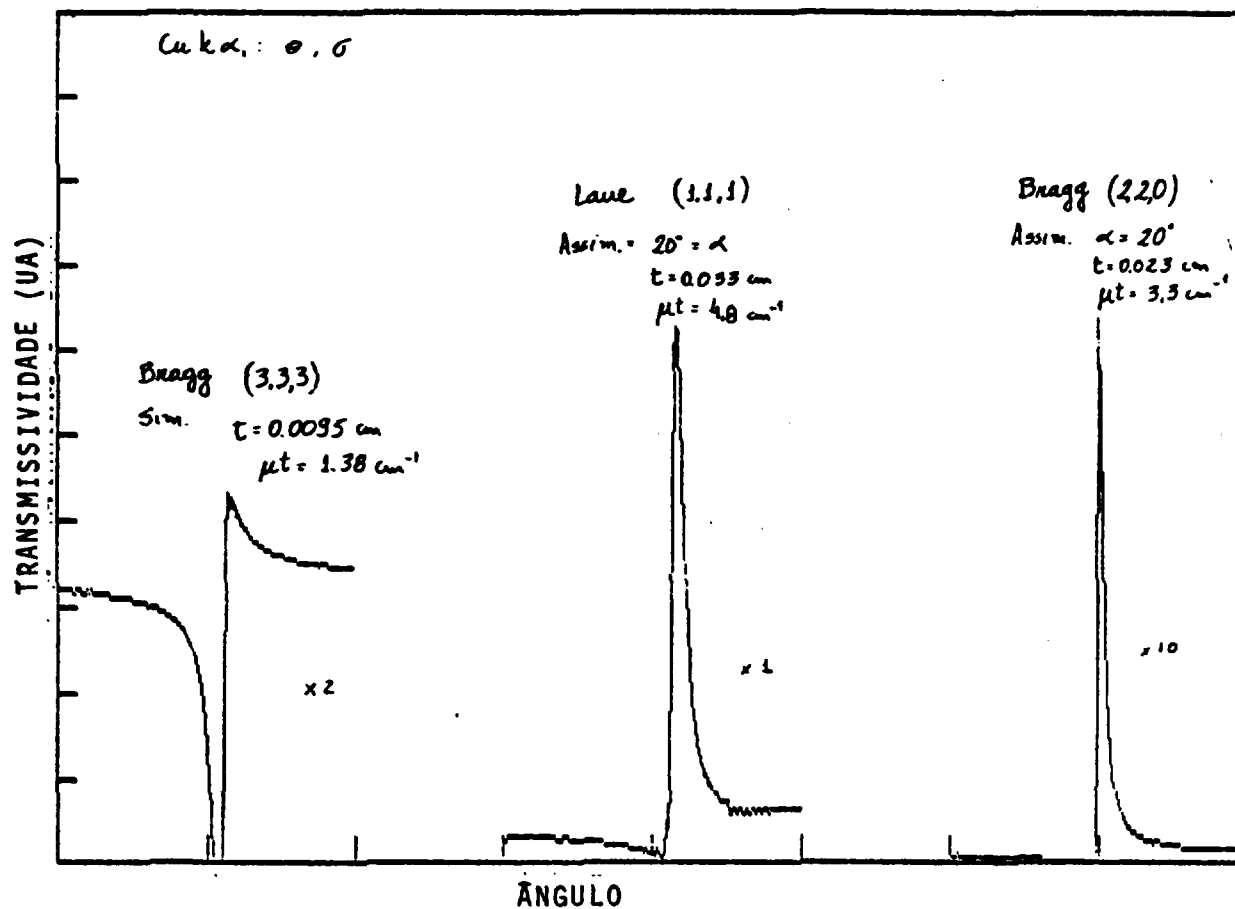


FIGURA IV.21 - Gráficos idênticos ao da Figura IV.20, com radiação $CuK\alpha_1$; casos Laue e Bragg.

IV.6 RESULTADOS E CONCLUSÕES

Medidas de atenuação de raios-x em Si foram feitas nos comprimentos de onda das raias características K_{α_1} e K_{β_1} dos alvos Cu, Mo e Ag, para uma amostra no caso da radiação do Cu e para 3 amostras no caso do Mo e Ag. Os resultados estão na Tabela IV.1.

Os valores médios dos coeficientes da atenuação com os respectivos desvios padrão estão na primeira coluna da Tabela IV.2. Na segunda coluna estão os valores publicados por Creagh [IV.5] e na terceira coluna as diferenças percentuais.

Na Tabela IV.3 os valores de μ_{inco} e μ_{coer} usados para o cálculo de μ_a da segunda coluna, estão na primeira coluna e são da Tabela 3 do artigo de Creagh. Na última coluna estão os respectivos valores da parte imaginária da dispersão anômala.

O desvio padrão em 3 dos casos em que pode ser calculado, foi menor que 0,1% e no caso de MoK_{α_1} , foi de 0,17%, nos valores obtidos para μ .

O problema da comparação dos valores de μ medidos neste trabalho com os de Creagh que são bastante atuais (1987), é que o autor não especifica como os seus números foram obtidos. A diferença para menos nos seus valores é esperada pois se as medidas foram feitas sem preocupação com a difração então os seus valores de μ deveriam ser menores, pois a transmissão anômala tende a aumentar a intensidade transmitida e di

minuir o μ aparente, pelo menos em amostras espessas.

Evidentemente as medidas de μ feitas com amostras polícrystalinas estarão sempre difratando e conseqüentemente estarão sempre afetadas de erro sistemático, como no caso de Begim et al. [I.6], se não for feita a correção para a difração [II.19]. Também na obtenção de espectros de EXAFS/XANES, durante a varredura em energia, se uma família de planos de Bragg pára ou inicia subitamente a difração ($\text{sen}\theta > 1$ ou $\text{sen}\theta < 1$), o espectro estará deformado. Os valores de f'' da Tabela IV.3 tem precisão suficiente ($\sim 0,1\%$) para incentivar uma tentativa de melhoria nos valores obtidos teóricamente.

O método aqui descrito e utilizado será útil para a medida de qualquer monocristal "perfeito". No caso de monocristal mosáico, a mosaicidade irá determinar a possibilidade do uso deste método. Talvez neste caso seja melhor medir com amostra policristalina e fazer o desconto para a difração.

Seria interessante fazer a medida de μ para o silício policristalino, descontar a difração prevista e comparar com os resultados aqui obtidos. Mas talvez a falta de possibilidade da determinação com a precisão necessária na espessura efetiva da amostra policristalina impeça resultados possíveis de comparação.

TABELA IV. 1

		K_{α_1}	$\mu_{K_{\alpha_1}} (\text{cm}^{-1})$	K_{β_1}	$\mu_{K_{\beta_1}} (\text{cm}^{-1})$
		contagens		contagens	
<u>Cu</u>	I	37106		69390	
	I_0	490461	145,97	261242	108,48
Amostra 1	I	2832150		1450900	
	I_0	4631100	14,697	1483450	10,445
Amostra 2	I	1399250		632350	
	I_0	4615850	14,660	1484150	10,479
Amostra 3	I	860100		445565	
	I_0	4616500	14,593	1486950	10,466
<u>Ag</u>	I	2273750		637100	
	I_0	2904500	7,317	758050	5,194
Amostra 2	I	1600300		495925	
	I_0	2906600	7,330	759350	5,233
Amostra 3	I	1204900		415455	
	I_0	2802400	7,330	759350	5,237

Resultados das medidas de I e I_0 para as radiações características α_1 e β_1 de Cu, Mo e Ag e respectivos coeficientes de atenuação para cada amostra.

TABELA IV.2

	$\mu(\text{cm}^{-1})$ presente trabalho	$\mu(\text{cm}^{-1})$ Creagh	$\mu(\text{cm}^{-1})$ Cromer(Tab. III.1 e III.2) ($\rho_{\text{Si}}=2,3290$)	$\Delta\mu(\%)$ ($\mu_{\text{presente tr.}}$ $-\mu_{\text{Creagh}}$)
<u>Cu</u>				
$K_{\alpha 1}$	145,97	144,6(6)	143,2	+ 0,9
$K_{\beta 1}$	108,48	107,5(6)	106,4	+ 0,9
<u>Mo</u>				
$K_{\alpha 1}$	14,650(25)	14,60(2)	14,0	+ 0,3
$K_{\beta 1}$	10,458(9)	10,38(4)	9,8	+ 0,8
<u>Ag</u>				
$K_{\alpha 1}$	7,327(4)	7,18(2)	6,8	+ 0,2
$K_{\beta 1}$	5,221(5)	5,18(4)	4,7	+ 0,6

Valores médios do coeficiente de atenuação μ medidos e comparação com os determinados por Creagh e calculados com o programa de D. Cromer . Entre parêntesis os erros ou desvio padrão.

TABELA IV.3

	TDS+COMPTON (cm^{-1})	μ_a (cm^{-1})	f''
<u>Cu</u>			
$K_{\alpha 1}$	0,433	145,54	0,3357
$K_{\beta 1}$	0,451	108,03	0,2758
<u>Mo</u>			
$K_{\alpha 1}$	0,471	14,129	0,07078
$K_{\beta 1}$	0,468	9,990	0,05630
<u>Ag</u>			
$K_{\alpha 1}$	0,431	6,896	0,04380
$K_{\beta 1}$	0,400	4,821	0,03452

Valores de μ_{inco} (Compton) e μ_{coer} (TDS) usados para o cálculo de μ_a e valores resultantes para μ_a e f'' .

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [I.1] Stratton, J.A., "Electromagnetic Theory, McGraw Hill, New York, 1941.
- [I.2] Hecht, E. e Zajac, A., "Optics", Addison-Wesley Mass , 1974.
- [I.3] Dreier, P., Rabe, P., Mazfeldt, W. e Niemann, W., J. Phys. C, 17, 3123, 1984.
- [I.4] Jensen, M.S., J. Phys. B, 13, 4337, 1980.
- [I.5] Smith, D.Y., no prelo.
- [I.6] Begun, R., Hart, M., Lea, K.R., Siddons, D.P., Acta Cryst., A42, 456, 1986.
- [I.7] Suortti, P., Acta Cryst., A34, 142, 1978.
- [II.1] Compton, A.H. e Allison S.K., "X-Rays in Theory and Experiment", D. Van Nostrand, Princeton, 1936.
- [II.2] Azároff, L.V. et al. "X-Ray Diffraction", McGraw Hill, New York, 1974.
- [II.3] James, R.W., "The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays", London, 1948.
- [II.4] Cromer, D.T. e Liberman, D.A., Acta Cryst., A37, 267 1981.

- [II.5] Wagenfeld, H., Phys. Rev., 144, 216, 1966.
- [II.6] Hildebrandt, G., Stephenson, J.D. e Wagenfeld, H. ,
Z. Naturforsch, 28a, 588, 1973.
- [II.7] Hildebrandt, G., Stephenson, J.D. e Wagenfeld, H. ,
Z. Naturforsch, 30a, 697, 1975.
- [II.8] Stephenson, J.D., Z. Naturforsch, 30a, 1133, 1975.
- [II.9] Storm, E. e Israel, H., Nucl. Data Tables. A7, 565,
1970.
- [II.10] Gerward, L. e Thuesen, G., Z. Naturforsch, 32a, 588,
1977.
- [II.11] Gerward, L., Thuesen, G., Jensen, M.S., Alstrup, I.
Acta Cryst., A35, 852, 1979.
- [II.12] Saka, T. e Kato, N., Acta Cryst., A42, 469, 1986.
- [II.13] Aldred, P.J.E. e Hart, M., Proc. R. Soc. Lond. A. 332,
239-254, 1973.
- [II.14] Teworte, R. e Bonse, U., Phys. Rev. B, 4, 2102-2108,
1984.
- [II.15] Saka, T. e Kato, N., Acta Cryst., A43, 252, 1987.
- [II.16] Hart, M. & Siddons, D.P., Proc. R. Soc. Lond. A376,
465, 1981.
- [II.17] Deutsch, M. e Hart, M., Acta Cryst., A41, 48, 1985.
- [II.18] Deutsch, M. e Hart, M., Phys. Rev., B30, 640, 1984.

- [II.19] DeMarco, J.J. e Suortti, P., Phys. Rev. B, 4 1028, 1971.
- [II.20] International Tables for X-Ray Crystallography, vol. IV, eds., Ibers, J.A. e Hamilton W.C., 48, 1974.
- [II.21] Dreier, P., Rabe, P., Matzfeldt, W. e Niemann, W., J. Phys. C , 17, 3125, 1984.
- [II.22] Fontaine, A., Warburton, W.K. e Ludwig, Jr. K.F. , Phys. Rev. B, 31, 3599, 1985.
- [II.23] Cusatis, C. e Hart, M., Proc. R. Soc. Lond., A, 354, 1970.
- [II.24] Hazell, A.C. em "Anomalous Scattering", ed. Ramaseshan, S. e Abrahams S.C., Munksgaard, 41, 1975.
- [II.25] Templeton, D.H. e Templeton, K.L., Acta Cryst., A42, 478, 1985.
- [II.26] Szmulowics, F. & Pease, D.M., Phys. Rev. B, 17, 3341, 1978.
- [II.27] Shah, A. e Gutman, S.J., X-Ray Spectrometry, 11, 2, 1982.
- [III.1] Cusatis, C., Hart, M. e Siddons, D.P., Acta Cryst., A39, 199, 1983.
- [III.2] Cusatis, C., Fontaine, A., Tolentino, H.C.N., Raoux, D e Silva, J.; Projeto aprovado pelo L.U.R.E., Laboratoire pour L'Utilization du Rayonnement Electro -

magnetique, Orsay, França, a ser executado no início do ano de 1988.

- | III.3| Cusatis, C., Hart, M., X International Congress of Crystallography, Amsterdam, 1975.
- | III.4| Lawrence, J.L., Acta Cryst., A33, 343, 1977.
- | III.5| Hildebrandt, G., Acta Cryst., A35, 696, 1979.
- | IV.1| Rodrigues, A.R.D., Mazzaro, I., Cusatis, C., no prelo.
Rodrigues, A.R.D., Mazzaro, I., Cusatis, C. e Bicalho, H.A., S.B.P.C., Supl. Ciênc. e Cult., 38, 357, 1986.
- | IV.2| Rodrigues, A.R.D., Scorzato, C.R., Cusatis, C., S.B.P.C., Supl. Ciênc. e Cult., 38, 428, 1986.
- | IV.3| Cusatis, C. e Hart, M., em "Anomalous Scattering", ed. Ramaseshan, S., e Abrahams, S.C., Munksgaard, 56, 1975.
- | IV.4| Chipman, D.R., Acta Crystl., A25, 209, 1969.
- | IV.5| Creagh, D.C., Nucl. Instr. & Meth., A255, 1, 1987.