

DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X NO ESTUDO
DE IMPUREZAS EM CRISTAIS

Lisandro Pavie Cardoso

Tese apresentada ao Instituto de Física "GLEB WATAGHIN" da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof.Dr. STEPHENSON CATICHA-ELLIS

Campinas - São Paulo - Junho de 1983

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) com o apoio de FAPESP, CNPq e FINEP.

Em especial, agradeço ao Prof.Dr. STEPHENSON CATICHA-
ELLIS pela minha formação científica e pela orientação desta
tese.

AGRADECIMENTOS

Desejo aqui expressar meus agradecimentos aos colegas Shih-Lin Chang e Cícero Campos pelas inúmeras discussões e grande apoio nas várias etapas deste trabalho. Aqueles que compõem o Laboratório de Cristalografia assim como outros que de alguma forma colaboraram na realização desta tese.

À Lúcia, Ramon e Aline
que resistiram ao meu
humor ...

RESUMO

Neste trabalho é utilizada a técnica de difração múltipla de raios-X no estudo da concentração e localização de impurezas na rede cristalina, acrescida da observação fundamental de que as impurezas não podem estar distribuídas com a mesma simetria do grupo espacial do cristal. Isto em princípio, poderia fazer aparecer intensidade espalhada nos nós proibidos da rede recíproca do cristal. Esse efeito foi efetivamente observado em diagramas de difração múltipla, onde através da escolha adequada das reflexões envolvidas, produz-se um reforço na intensidade espalhada nas posições proibidas para o cristal puro, porém observáveis no dopado.

Foi desenvolvida a teoria das refletividades no caso cinemático que leva em conta o espalhamento pelos átomos de impurezas, cuja análise mostrou, em primeira aproximação, que a influência das impurezas pode se dar tanto nas posições permitidas para o cristal puro quanto nas proibidas, sendo que nas primeiras pode-se em princípio, obter informação sobre a posição e nas últimas, sobre a concentração das mesmas.

A aplicação dessa teoria no caso da difração múltipla de raios-X forneceu subsídios para a escolha das posições de medida (reflexões múltiplas). Seu estudo analítico feito em aproximações de segunda e terceira ordens, resultou na escolha de casos de três feixes tipo Bragg-Bragg com ambas reflexões proibidas e com acoplamento forte o caso mais favorável para o estudo da concentração. Ambos os casos Bragg-Bragg e Bragg-Laue, com reflexão secundária permitida são adequados ao estudo da localização das impurezas. Porém a sensibilidade varia muito segundo as reflexões envolvidas.

Além disso, também é apresentada nesse trabalho, uma nova contribuição ao uso da difração múltipla com a escolha de um vetor primário proibido e sem simetria, o que produz várias vantagens, entre elas: discriminação por observação direta dos chamados pares de Bijvoet, desacoplamento dos casos de quatro feixes simultâneos transformando-os em casos de três feixes, uma indexação em forma absoluta usando apenas um espelho de simetria em diagramas de difração múltipla, assim como a possibilidade de se medir numa ou duas experiências a maior parte dos fatores de estrutura já corrigidos por absorção, Lorentz, polarização e extinção, fornecendo assim um método novo para medidas destinadas à resolução de estruturas.

Sendo que a maior dificuldade experimental reside em que é necessário medir intensidades extremamente fracas, é preciso usar fontes geradoras de raios-X de alta potência.

As experiências foram realizadas com um Rotaflex (a nodo rotatório) com alvo de Cu, no qual foram feitas várias adaptações para permitir as medidas pretendidas. Contudo a fonte aconselhável para esta experiência seria um síncroton. As amostras utilizadas foram placas cristalinas de Si puro e dopadas com Au e Sb, cortadas na direção $[111]$ e também rutilo (TiO_2) cortado na direção $[201]$ proibida pelo grupo espacial e sem simetria especial, para usar a nova técnica de desacoplamento.

Os resultados experimentais foram analisados através dos gráficos da relação $R = \frac{(\text{sinal/ruído})_{\text{dop}}}{(\text{sinal/ruído})_{\text{puro}}}$ em função da concentração atômica (Au e Sb) para diferentes posições desses átomos na rede do Si. O fato importante a ser ressaltado é que a cada tipo de posição corresponde uma curva diferente no intervalo de concentrações possíveis, o que possibilita a sua discriminação. No caso do rutilo são mostrados diagramas de difração múltipla mostrando claramente o efeito de desacoplamento e indexação absoluta.

ÍNDICE

<u>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</u>	1
I.1 - Objetivo geral	1
I.2 - Dispersão anômala de raios-X	3
I.3 - Difração múltipla de raios-X	5
<u>CAPÍTULO II - TRATAMENTO TEÓRICO PARA O CRISTAL MOSAICO PURO</u> ..	9
II.1 - Espalhamento de raios-X em cristais mosaicos	9
II.2 - Cálculo das refletividades	10
II.2.1 - Fator geométrico	13
II.2.2 - Fator de polarização	15
II.2.3 - Fator de estrutura	18
II.3 - Solução exata do cálculo das intensidades	19
II.4 - Solução por expansão em série de Taylor do cálculo das intensidades	24
<u>CAPÍTULO III - TRATAMENTO TEÓRICO PARA O CRISTAL MOSAICO "DOPADO"</u>	26
III.1 - Teoria cinemática da influência dos átomos de impu- rezas no espalhamento de raios-X	26
III.2 - Cálculo da concentração de impurezas sob a aproxima- ção cinemática	35
III.3 - Intensidades espalhadas em difração múltipla	37
III.3.1 - Caso Bragg-Laue- Reflexão secundária proibida	37
III.3.2 - Caso Bragg-Bragg. Reflexão secundária proibida	40
III.3.3 - Caso Bragg-Laue. Reflexão secundária permitida	41
III.3.4 - Caso Bragg-Bragg. Reflexão secundária permitida	42

III.3.5 - Validade das aproximações de segunda e terceira ordens	43
III.4 - Cálculo das posições das impurezas na rede cristali- na. Aplicação aos casos do Si e do TiO ₂	46
III.5 - Desacoplamento dos casos de mais de três feixes originados pela simetria do cristal	50
 <u>CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL</u>	58
IV.1 - Montagem experimental	58
IV.2 - Alinhamento da amostra	62
IV.3 - A escolha da reflexão primária	63
 <u>CAPÍTULO V - RESULTADOS EXPERIMENTAIS</u>	65
RESUMO	65
V.1 - Descrição das amostras.....	66
V.2 - Medidas da largura mosaico dos cristais	67
V.3 - Estudo da concentração de impurezas na rede cristalina	71
V.3.1 - Limitações na escolha da reflexão secundária proibida	71
V.3.2 - Dependência da reflexão secundária proibida ($\bar{2}40$) com a perfeição cristalina	73
V.3.3 - Medida da reflexão secundária ($\bar{2}40$) proibida	77
V.4 - Estudo da localização de impurezas na rede cristalina	80
V.4.1 - Escolha da reflexão secundária permitida	80
V.4.2 - Comportamento de reflexões secundárias per- mitidas com a localização de impurezas. Do- pagens com Au e Sb.....	81
V.5 - Medidas com o método de desacoplamento de reflexões múltiplas	87

<u>CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E OUTROS DESENVOLVIMENTOS PREVISTOS</u> ..	92
VI.1 - Conclusões	92
VI.1.1 - Contribuições ao estudo de impurezas	92
VI.1.2 - Contribuições ao estudo da técnica de di- fração múltipla	95
VI.2 - Outras possíveis extensões deste trabalho	97
Bibliografia	99

INTRODUÇÃO

I.1 - Objetivo geral

Neste trabalho é feito um estudo do problema da localização de impurezas num cristal dopado artificialmente por difusão, usando técnicas de difração de raios-X. As tentativas feitas por outros autores, por exemplo Crawford e Wittels (1956), Colella e Merlini (1966), Isherwood e Wallace (1970), Duncan, Freeman e Johnston (1975) e Johnston e Duncan (1975), com diferentes objetivos, não foram muito bem sucedidas, devido sobretudo à baixa intensidade espalhada pelas impurezas em comparação à intensidade espalhada pelo cristal. O problema aparece então como um desafio ao engenho dos cristalógrafos já que ele possui os incentivos de: 1) seu interesse acadêmico, 2) suas possíveis aplicações tecnológicas e 3) as dificuldades inerentes na física do problema.

A tentativa articulada neste trabalho para resolver o problema, consiste em se usar pela primeira vez, em conexão a tal tipo de problema, duas técnicas que como demonstraremos mais adiante, fornecem condições favoráveis que até agora não foram proporcionadas por outros métodos e uma observação baseada na teoria de grupos. Essas técnicas são as de dispersão anômala e de difração múltipla de raios-X, sobre as quais existe ampla experiência neste laboratório e das quais será dado um breve resumo ainda neste capítulo. A observação fundamental baseada na teoria de grupos consiste em que as impurezas não podem estar distribuídas de acordo à simetria do grupo espacial do cristal. Em outros termos, a contribuição da intensidade espalhada pelos átomos de impurezas não deverá obedecer as regras de extinção do grupo espacial do cristal hospedeiro. Isto deverá ter por efeito, fazer aparecer in

tensidade difratada nos n \bar{o} s proibidos da rede rec \bar{i} proca do cristal de valor proporcional a:

$$I \propto \left| \sum_p f_p x_p \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_p) \right|^2 \quad (1)$$

sendo x_p o fator de ocupa \tilde{c} o, isto \tilde{e} , a probabilidade do \tilde{a} tomo p estar situado no lugar \vec{r}_p .

Nos trabalhos feitos at \tilde{e} agora a varia \tilde{c} o de intensidade devida \tilde{a} s impurezas foi determinada sobre reflex \tilde{o} es n \tilde{a} o proibidas, o que significa que o pequeno efeito da impureza \tilde{e} medido tendo como ru \tilde{i} do a reflex \tilde{o} principal, i.e., essas medidas tem inerentemente uma baix \tilde{i} ssima rela \tilde{c} o sinal-ru \tilde{i} do.

Uma medida feita sobre uma reflex \tilde{o} proibida teria, te \tilde{o} ricamente, uma melhor rela \tilde{c} o sinal-ru \tilde{i} do. Entretanto, essas medidas de intensidades muito baixas possuem uma alta incerteza estat \tilde{i} stica.

O uso da t \tilde{e} cnica de difra \tilde{c} o m \tilde{u} ltipla faz intervir outros fatores cuja an \tilde{a} lise detalhada ser \tilde{a} feita no decorrer do trabalho. Esta t \tilde{e} cnica consiste em fazer girar o cristal ao redor da normal a uma fam \tilde{i} lia de planos (vetor prim \tilde{a} rio), previamente escolhida, ocasionando o aparecimento de reflex \tilde{o} es secund \tilde{a} rias simult \tilde{a} neas com a reflex \tilde{o} prim \tilde{a} ria. Estas intensidades multiplamente espalhadas dependem, por um lado, das intera \tilde{c} oes entre os diversos n \tilde{o} s da rede rec \bar{i} proca envolvidos numa situa \tilde{c} o dada, o que j \tilde{a} \tilde{e} bem conhecido; e por outro, do tipo, concentra \tilde{c} o e posi \tilde{c} o das impurezas na rede. Nosso trabalho versar \tilde{a} fundamentalmente sobre o estudo das possibilidades de determinar concentra \tilde{c} o e posi \tilde{c} o das impurezas a partir das medidas das intensidades difratadas multiplamente, em particular nas reflex \tilde{o} es proibidas da rede rec \bar{i} proca.

O uso combinado da dispersão anômala de raios-X utilizada para excitar seletivamente a impureza, através da escolha adequada do comprimento de onda da radiação usada, não revelou praticamente vantagens importantes neste problema.

I.2 - Dispersão anômala de raios-X

A escolha de uma radiação-X de frequência apropriada para excitar a fluorescência de certos átomos, tem sido abundantemente usada para a determinação de estruturas cristalinas e de estruturas absolutas.

A ressonância do átomo produz uma modificação no fator atômico de espalhamento, que passa a ter a seguinte forma:

$$f = f_0 + f' + if'' \quad (2)$$

sendo f_0 o valor "normal", ou seja, aquele para uma frequência muito maior do que as de ressonâncias próprias do átomo, f' e f'' as correções real e imaginária devido à ressonância.

Como se sabe, a expressão (2) determina uma quebra da lei de Friedel ($F_H^* = F_{\bar{H}}$) o que permite diferenciar o plano (hkl) da rede recíproca, do seu oposto $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, possibilitando assim a determinação da estrutura absoluta, ou seja, saber se a estrutura real corresponde a uma certa distribuição atômica, ou a sua imagem especular. Além do mais, a diferença entre as intensidades I_H e $I_{\bar{H}}$ em cristais acêntricos permite a determinação total da estrutura. Já no caso de estruturas centrosimétricas, é necessário obter a medida das intensidades com 2 comprimentos de onda diferentes, de modo a que só um deles excite certo átomo. O tratamento dos conjuntos $F_{H\lambda 1}$ e $F_{H\lambda 2}$ pode conduzir, em muitos casos a solução completa das estruturas.

Esse método é chamado de dispersão anômala de raios-X

e foi iniciado por Bijvoet em 1949 e continuada numa série brilhante de trabalhos (1951 a 1955) da mesma escola, para encontrar as estruturas absolutas de alguns cristais, ver por exemplo bibliografia extensa citada por Caticha-Ellis (1977). A partir de 1955, a descoberta em forma independente de Pepinsky e colaboradores, Ramachandran e Raman e Caticha-Ellis, de métodos que permitiram resolver estruturas utilizando diretamente este fenômeno, aumentaram o interesse nesse campo. Os cálculos da contribuição da dispersão para os fatores atômicos de espalhamento foram feitos por vários autores, Dauben e Templeton (1955), Templeton (1960 e 1962), Cooper (1963), Cromer (1965) e Saravia e Caticha-Ellis (1966) baseados no método devido a Parratt e Hempstead (1954). Posteriormente muitos pesquisadores os empregaram tanto para encontrar a estrutura absoluta de vários cristais, quanto para resolver completamente outras estruturas cristalinas de grande complexidade, incluindo a solução de proteínas, onde o método possui ainda atualmente grande utilidade.

Em alguns problemas físicos em que são utilizados cristais com impurezas adicionadas às suas redes cristalinas, a posição que estas ocupam, joga um papel fundamental (caso da posição do ferro nas turmalinas, do magnésio e ferro na cordierita, do ferro em Al_2O_3 , etc). A inclusão de átomos espúrios nas redes é estudada através de dois métodos físicos que são a Ressonância de spin eletrônico (ESR) e a espectroscopia Mössbauer. Em 1975, Duncan et al. aplicaram métodos de dispersão anômala à determinação de impurezas de ferro nas turmalinas e na cordierita, que permitiram obter com sucesso relativo o grau de ocupação dos sítios possíveis. Entretanto, a precisão obtida naquele trabalho é muito discutível devido a fatores que ficarão claros após a discussão dos princípios desenvolvidos neste trabalho.

I.3 - Difração múltipla de raios-X

Ocorre difração múltipla de raios-X, quando um único feixe incidente na amostra monocristalina, produz dois ou mais feixes difratados simultaneamente. Esse fenômeno foi observado pela primeira vez por Wagner em 1920, como um decréscimo da intensidade refletida (Aufhellung). Porém, o primeiro estudo sistemático da difração múltipla de raios-X foi feito por Renninger em 1937, obtendo picos difratados intensos para uma reflexão que é proibida, a (222) do diamante e flutuações na intensidade para reflexões normais da rede cristalina do diamante e do sal-gema. Aos picos difratados para a (222) ele denominou de Unweganregung.

O problema da intensidade na difração múltipla de raios-X, teve seu primeiro tratamento mais geral feito por Zachariasen em 1945, que escreveu as equações para a variação da potência do feixe incidente quando atravessava uma placa cristalina com uma certa espessura. Este tratamento, no entanto, se restringia a casos de dois feixes. O primeiro estudo para casos de 3 ou mais feixes simultâneos foi feito por Moon e Shull em 1964, que apresentaram o sistema de equações diferenciais, já citados por Zachariasen para 2 feixes, para a variação da potência dos feixes de neutrons envolvidos em um fenômeno de difração múltipla, para uma placa cristalina. O cristal foi considerado mosaico e a potência do feixe primário foi obtida através do desenvolvimento em série de Taylor, sendo portanto, uma solução aproximada.

O número de feixes difratados multiplamente pelo cristal, determina o número de equações diferenciais acopladas que irão compor o sistema, cuja solução é a intensidade desses fei -

xes difratados.

A solução apresentada por Moon e Shull (1964) como válida para ambos os casos de reflexões secundárias transmitidas (Laue) ou refletidas (Bragg), só o é no primeiro caso, ou seja, quando são analisados feixes transmitidos. Estas equações foram reapresentadas por S.Caticha-Ellis em 1969, numa só equação geral, que encontrou a solução exata, para uma placa cristalina, no caso geral, Laue e Bragg ou uma combinação qualquer de ambas reflexões, resolveu exatamente os casos de n feixes e apresentou soluções em forma aproximada por expansão em série de Taylor para n feixes em aproximação de 2ª ordem, com aplicações ao caso de 3 feixes. Em 1974, S.Caticha-Ellis e C.B.R. Parente apresentaram a solução geral iterativa da série de Taylor, dando a possibilidade de se obter aproximações com um número muito grande de termos e qualquer número de feixes.

O fenômeno da difração múltipla de raios-X, pode ser provocado sistematicamente no laboratório, alinhando-se o cristal de maneira a se obter um paralelismo entre uma dada direção cristalográfica e um eixo de rotação acessível ao cristal. Através da escolha adequada dos planos cristalográficos correspondentes a essa direção e do comprimento de onda usados, pode-se fazer com que o extremo do vetor de difusão fique permanentemente sobre a esfera de Ewald, originando pelo menos um feixe difratado, para qualquer posição do cristal ao redor do eixo de rotação. Esse feixe difratado, mostrado na figura 1, é chamado de feixe primário.

Quando o cristal gira ao redor do vetor \vec{H} , gira também toda a rede recíproca do cristal em torno do mesmo eixo de giro; observa-se que os pontos correspondentes à entrada e saída de um certo nó na esfera de Ewald (esfera de reflexão), produzem um feixe de difração simultâneo com o feixe primário. A esse feixe dá-se o nome de feixe secundário. A figura 2 representa a geometria na ocorrência de reflexões múltiplas.

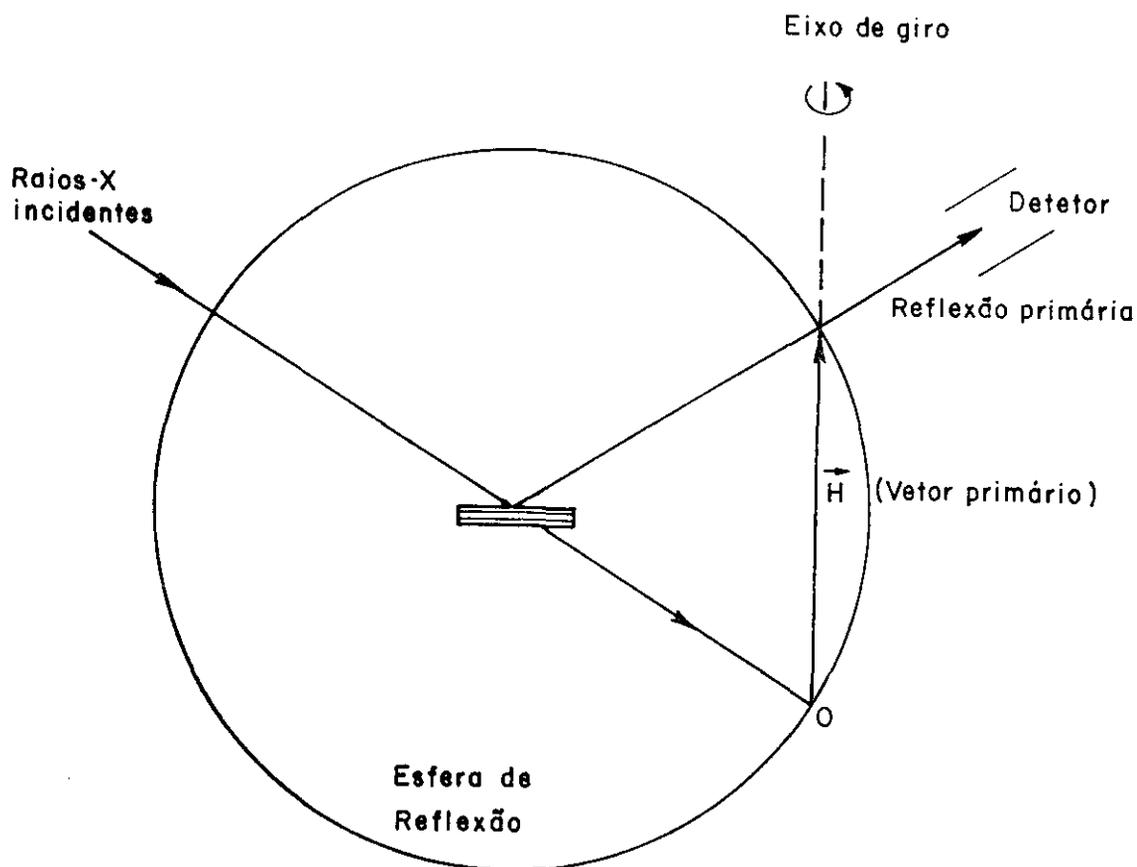


Fig.1 - Reflexão normal de raios-X (Caso Bragg)

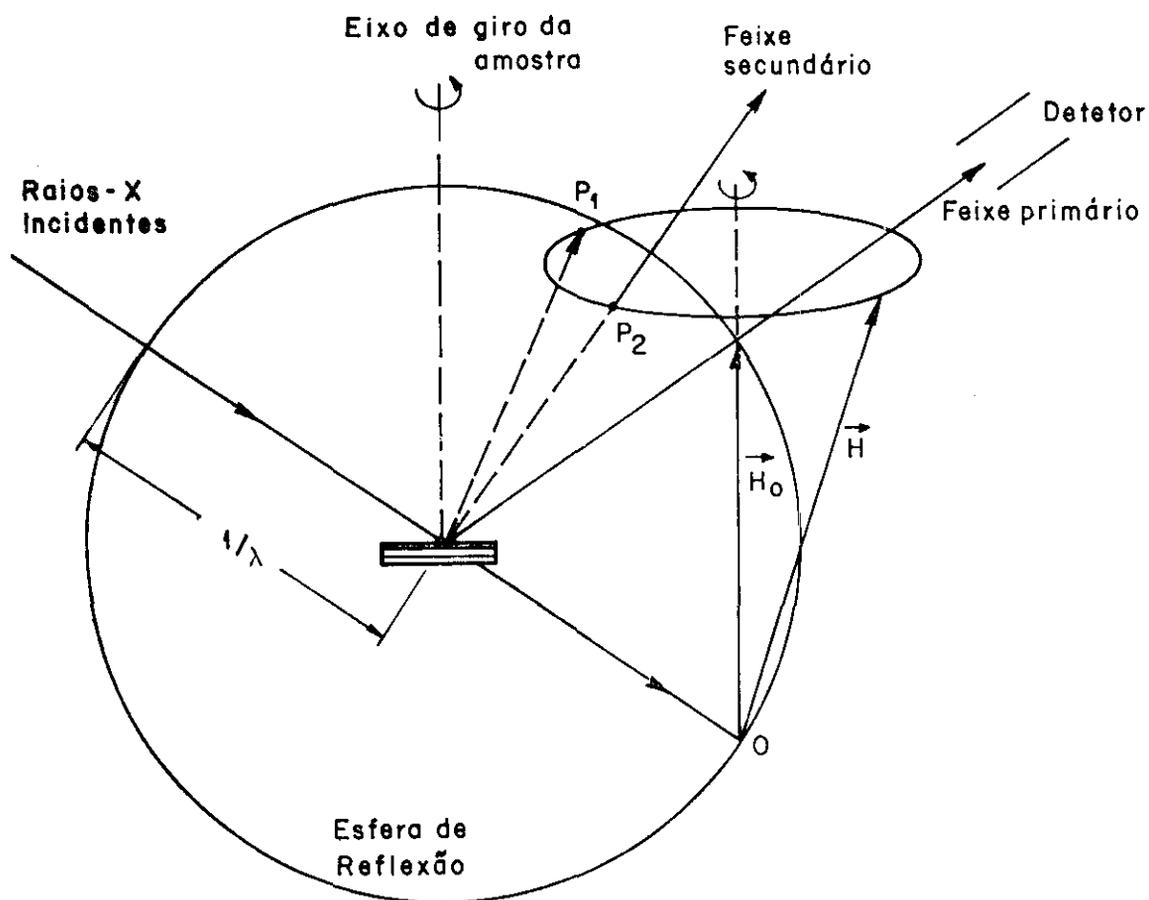


Fig.2 - Geometria da difração múltipla de raios-X. Caso de três feixes. P_1 e P_2 são os pontos de entrada e saída da Esfera de Reflexão do vetor secundário H . H_0 é o vetor primário.

Na experiência, o detetor fica monitorando o feixe primário continuamente enquanto que o cristal gira com velocidade angular uniforme. A intensidade seria constante se não houvesse interação cada vez que outro nó da rede recíproca entra em contato com a esfera de Ewald. Neste caso, aparecem picos positivos ou negativos correspondendo à difração desses outros nós da rede recíproca e a interação citada. Esses acréscimos ou decréscimos da intensidade para o feixe primário, dependem das refletividades dos planos primário \vec{H}_0 secundário \vec{H} e do $\vec{H}-\vec{H}_0$ chamado de acoplamento, assim como da perfeição cristalográfica, da forma do cristal, etc., e são oriundos da redistribuição de energia entre os feixes acoplados. Em alguns casos obtém-se informação importante de um diagrama onde a reflexão primária corresponde a um nó proibido pela simetria do cristal. Nesse diagrama, a radiação de fundo é muito baixa, e os vários picos correspondem à entrada e saída da esfera de Ewald dos outros nós da rede recíproca do cristal, quando este é girado em torno do eixo previamente escolhido.

CAPÍTULO II

TRATAMENTO TEÓRICO PARA O CRISTAL MOSAICO PURO

II.1 - Espalhamento de raios-X em cristais mosaicos

Um cristal é considerado perfeito se apresenta uma estrutura (quase) perfeitamente uniforme e regular em todo o seu volume. Entretanto, esta característica só é atingida por cristais crescidos sob condições especiais muito bem controladas. No entanto, normalmente a rede cristalina apresenta muitas imperfeições, causadas por uma ampla variedade de defeitos que não serão discutidos aqui. Com relação às intensidades difratadas por um cristal, o modelo do "cristal mosaico", isto é, formado por pequenos blocos perfeitos ligeiramente desorientados com relação a uma orientação média, introduzido inicialmente por Darwin, é muito útil pois fornece uma boa aproximação para o cálculo das intensidades espalhadas por um cristal real.

Assume-se geralmente que a distribuição angular dos blocos é dada pela gaussiana:

$$W(\Delta) = \frac{1}{\eta\sqrt{2\pi}} e^{-\Delta^2/2\eta^2} \quad (1)$$

sendo Δ o desvio angular com relação à média e η o desvio padrão.

Assume-se também geralmente que a desorientação é isotrópica, hipótese que nem sempre corresponde a realidade.

A equação (1) será usada no cálculo das refletividades efetivas do cristal mosaico.

O atual estágio de desenvolvimento na tecnologia do crescimento de cristais permite obter muitos cristais, principalmente os mais usados como os semicondutores Si, Ge, etc., com um estado de perfeição cristalina bastante elevado.

Quando um feixe de raios-X incide em um volume cristalino, formando o ângulo de Bragg com uma certa família de planos, o feixe é espalhado com coerência espacial de fase, sendo atenuado por absorção, extinção primária e secundária e espalhamento inelástico. A teoria desses efeitos é atualmente muito bem conhecida e tratada em numerosos livros de texto. Ela não será repetida aqui.

II.2 - Cálculo das refletividades

Neste ítem vamos resolver o problema do cálculo da refletividade de um plano (i) quando outro (j) está em posição de refletir simultaneamente.

A responsabilidade pela transferência de potência do feixe (i) para o feixe (j), dentro da camada dx a uma profundidade x da superfície do cristal, ou em outras palavras, a responsabilidade pelo acoplamento dos feixes dentro do cristal está na constante $\bar{\sigma}_{ij}$ chamada refletividade linear, pois o produto dela pelo caminho ($d\ell_i$) percorrido pelo feixe (i) dentro da camada dx dá a fração da potência transferida do feixe (i) para o (j), na camada. De acordo com Zachariasen (1945), o poder refletor de uma camada de espessura dx de um cristal, contendo vários blocos mosaicos de modo a se poder atribuir uma mesma função de distribuição $W(\lambda)$ para a orientação desses blocos dentro da camada e do cristal é dado pela razão entre a potência difratada P_{II} e a potência incidente P_0 . Em função do desvio médio da orientação do feixe sobre os planos difratantes do bloco, essa refletividade elementar $\bar{\sigma}$,

$$\frac{P_H}{P_O}(\theta' - \theta_B)$$

desde que a absorção efetiva de cada bloco seja desprezada em virtude da pequena espessura deles.

θ_B é o ângulo de Bragg para a reflexão considerada e θ' é o ângulo que o feixe incidente forma com os planos do bloco. Considerando-se um ângulo θ de incidência médio, pode-se escrever:

$$\frac{P_H}{P_O}(\theta' - \theta_B) = \frac{P_H}{P_O}(\theta - \theta_B + \Delta)$$

onde $\Delta = \theta' - \theta$.

Para uma única camada de blocos mosaicos, o poder refletor é então,

$$\int_{\Delta} W(\Delta) \frac{P_H}{P_O}(\theta - \theta_B + \Delta) \quad (2)$$

$W(\Delta)$ é dada pela expressão (1), e assumiremos que a sua largura na meia altura é bem maior do que a largura na meia altura da função P_H/P_O . Desde que P_H/P_O é diferente de zero somente num estreito intervalo angular em torno de $\theta - \theta_B + \Delta = 0$, pode-se tomar W como constante nesse intervalo e tirá-la do sinal de integral. Daí

$$\int W(\Delta) \frac{P_H}{P_O}(\theta - \theta_B + \Delta) d\Delta \approx W(\theta_B - \theta) R_H^0 \quad (3)$$

que é a equação que define R_H^0 o poder refletor integrado de um bloco mosaico. Se os blocos tem espessura média t_0 , a camada dx contém dx/t_0 camadas simples cada uma com o poder refletor calculado acima.

Para toda a camada,

$$\frac{\bar{Q}}{\bar{Y}_0} dx = W(\theta_B - \theta) R_H^0 \frac{dx}{t_0} \quad (4)$$

onde \bar{Q} é a refletividade para a camada e γ_0 o cosseno diretor do feixe incidente.

Se t_0 é bastante pequeno para que a extinção primária seja desprezível dentro dos blocos mosaicos, temos para a refletividade linear:

$$\bar{Q} = Q W(\theta_B - \theta) \quad (5)$$

onde Q é a refletividade integrada por unidade de volume de um dado bloco mosaico. Isto nos diz que esta expressão depende do cristal sob análise.

A relação entre $\theta_B - \theta$ e o ângulo de rotação $\Lambda\varepsilon$ em torno de um eixo arbitrário é representada de acordo com Zachariasen (1945) por:

$$\theta_B - \theta = \frac{\sin\psi \cos\xi \cos\chi}{\sin 2\theta_B} \Lambda\varepsilon = \Lambda_{ij} \Lambda\varepsilon \quad , \quad (6)$$

onde θ_B é o ângulo de Bragg do plano H_i e ψ, ξ, χ estão representados na figura 1.

De outra forma,

$$W(\theta_B - \theta) = W(\Lambda_{ij} \Lambda\varepsilon) \quad . \quad (7)$$

A função distribuição do mosaico pode ser representada em termos de $W(\Lambda_{ij} \Lambda\varepsilon)$ que normalizada, fica

$$W(\Lambda\varepsilon) = \frac{\Lambda_{ij}}{n\sqrt{2\pi}} \exp\left| -\frac{\Lambda_{ij}^2 \Lambda\varepsilon^2}{2n} \right| \quad . \quad (8)$$

Conforme Zachariasen (1945), a refletividade integrada para uma rotação ao redor de um eixo arbitrário é:

$$\bar{Q}_{ij}^\varepsilon = \left| \frac{r_e}{v_c} F_{ij} \right|^2 P_{ij} \frac{\lambda^3}{\Lambda_{ij} \sin 2\theta_{ij}} \quad (9)$$

onde r_e é o raio clássico do elétron, v_c o volume da célula unitária do cristal, F_{ij} o fator de estrutura correspondente ao

plano cristalográfico $|\vec{H}_j - \vec{H}_i|$, P_{ij} o fator de polarização e λ o comprimento de onda da radiação utilizada.

Finalmente de (5) e (9) tem-se:

$$\bar{Q}_{ij}^\epsilon = \frac{Q_{ij}^\epsilon \Lambda_{ij}}{n\sqrt{2\pi}} \exp\left| -\frac{\Lambda_{ij}^2 \Delta\epsilon^2}{2n^2} \right| \quad (10)$$

Esta expressão dá a refletividade quando o cristal é girado em torno de um eixo arbitrário, ou seja, desviado de $\Delta\epsilon$ do plano $|\vec{H}_j - \vec{H}_i|$. Desde que na posição de pico, $\Delta\epsilon = 0$, $Q_{ij}^\epsilon \Lambda_{ij} = Q_{ij}^0$ e

$$\bar{Q}_{ij}^{\text{pico}} = \frac{Q_{ij}^0}{n\sqrt{2\pi}} \quad (11)$$

II.2.1 - Fator geométrico

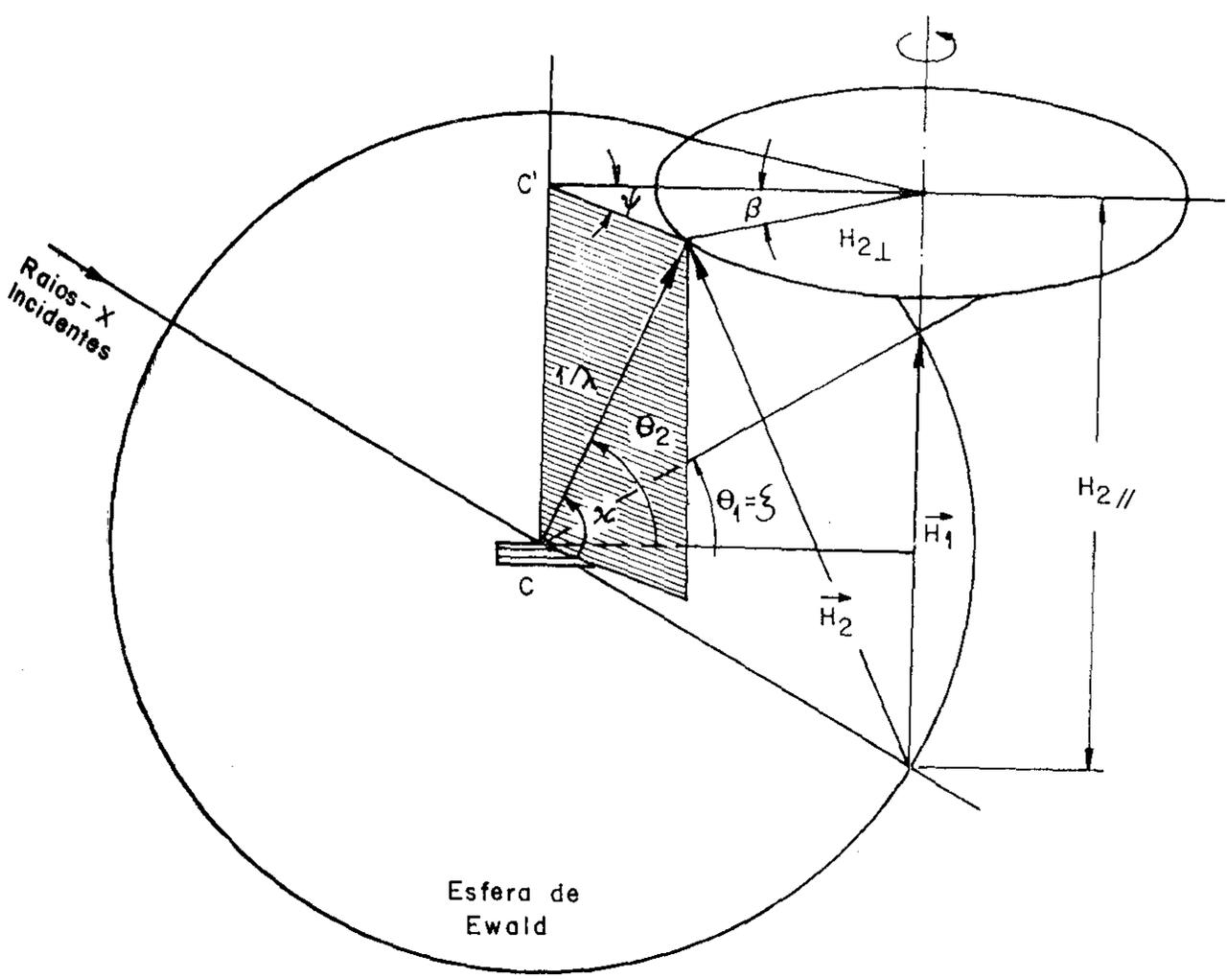
Segundo Zachariasen (1945), o fator geométrico Λ_{ij} é dado por:

$$\Lambda_{ij} = \left(\frac{\text{sen}\psi \cos\xi \cos\chi}{\text{sen}2\theta} \right)_{ij} \quad (12)$$

onde θ_{ij} é o ângulo de Bragg para os planos (j-i) e os ângulos vão mostrados na figura 1, abaixo.

A equação (12) é válida numa interação do feixe incidente (independente de $\Delta\epsilon$) com um plano cristalográfico H_i , quando o cristal gira de um ângulo ϵ , em torno de um eixo arbitrário.

A fig.1 apresenta um esquema ilustrando um caso de 3 feixes simultâneos sendo que ambos os feixes o primário e o secundário são refletidos. Os ângulos envolvidos no fator geométrico são mostrados claramente, e geram obviamente, diferentes fatores para diferentes reflexões secundárias re-



- θ_1 = ângulo de Bragg para a ref. primária
- θ_2 = ângulo de Bragg para a ref. secundária
- $H_{2//}$ = módulo da projeção de H_2 sobre a direção de H_1
- $H_{2\perp}$ = módulo da projeção de H_2 sobre a direção perpendicular a H_1

Fig.1 - Esquema geométrico da difração múltipla para uma reflexão secundária refletida, mostrando os ângulos envolvidos nos cálculos do fator de Lorentz.

fletidas (Bragg) ou transmitidas (Laue).

O fator de Lorentz P_L definido como

$$P_L = (\sin\psi \cos\xi \cos\chi)^{-1}, \quad (13)$$

dá o módulo da velocidade com que um ponto da rede recíproca do cristal passa através da superfície da esfera de Ewald, por conseguinte, fatores de Lorentz grandes acarretam picos de difração múltipla com grandes larguras.

Como está mostrado nas equações (9) e (11), o fator geométrico é utilizado quando se pretende calcular a refletividade integrada.

II.2.2 - Fator de polarização

O fator de polarização, como estamos trabalhando com reflexões simultâneas, deve ser calculado baseado numa dupla reflexão. O feixe de raios-X é refletido por um plano H_i após a reflexão em um outro plano cristalográfico H_j . No entanto, se um monocromador plano é utilizado, e tem-se consequentemente um feixe monocromático emergindo desse monocromador, a polarização deverá levar em conta que o feixe, precedido de uma reflexão, já vem polarizado.

Azãroff (1955), deduziu a correção de polarização para o caso de uma reflexão simples num cristal precedida por reflexão num monocromador. Zachariasen (1965) calculou essa correção no caso de dupla reflexão precedida por feixe não polarizado. Em 1969, S.Caticha-Ellis generalizou o cálculo para o caso de dupla reflexão com o feixe já refletido num monocromador, expressão esta que contém os resultados anteriores como casos particulares.

O resultado obtido por Caticha-Ellis para uma dupla reflexão nos planos i e j precedida por reflexão num monocromador é:

$$P_{ij} = \frac{1}{2} \left\{ \left[1 - \frac{(\cos 2\theta_k - \cos 2\theta_i \cos 2\theta_j)^2}{\sin^2 2\theta_i} \right] \cos^2 2\theta_i (1 - \sin^2 2\alpha \cos^2 \phi) + \left[\frac{(\cos 2\theta_k - \cos 2\theta_i \cos 2\theta_j)^2}{\sin^2 2\theta_i} + \cos^2 2\theta_j \right] (\sin^2 2\alpha \cos^2 \phi + \cos^2 2\alpha) \right\} \quad (14)$$

onde $2\theta_k$ é o ângulo entre o feixe incidente no cristal e o feixe duplamente refletido. O ângulo α é o ângulo de Bragg para os planos refletores do monocromador. O ângulo ϕ depende do arranjo experimental e é o ângulo diédrico entre os planos de incidência do monocromador e da amostra. O arranjo experimental geralmente utilizado tem as normais às faces do monocromador e do cristal analisado num mesmo plano, isto implica em que $\phi=0$.

O fator de correção de polarização P_{ij} é aplicado a cada termo Q_{ij} que compõe o sistema de equações diferenciais e conseqüentemente, ele deve ser calculado em cada situação experimental, levando em conta os diversos planos cristalográficos envolvidos na difração múltipla de raios-X.

A figura 2 apresenta o caso de uma dupla reflexão nos planos H_i e H_j e mostra também o ângulo ϕ , formado entre os planos α de incidência do monocromador e β de incidência na amostra.

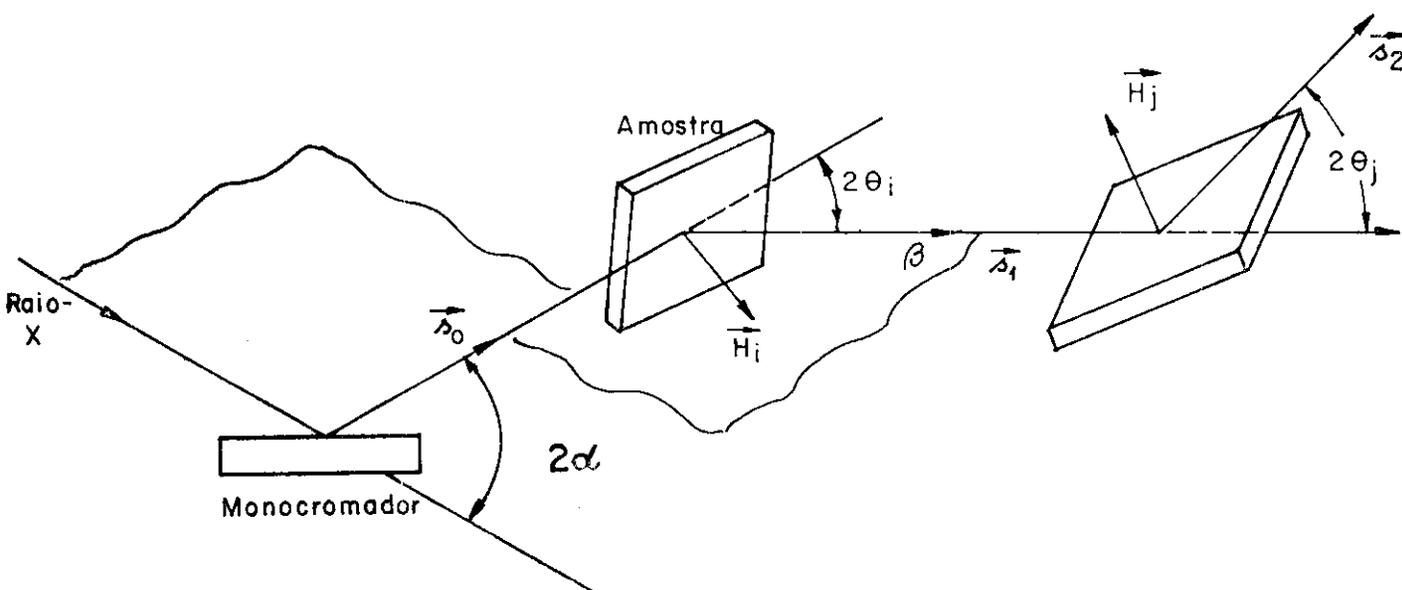


Fig.2 - Representação de um caso de dupla reflexão nos planos H_i e H_j . O ângulo ϕ é o formado entre os planos α de incidência do monocromador e β de incidência na amostra.

Os vetores unitários \vec{s}_0 , \vec{s}_1 e \vec{s}_2 indicam respectivamente as direções do feixe incidente no plano i , do feixe espalhado por i e incidente em j e finalmente, do feixe difratado por j . Os vetores da rede recíproca \vec{H}_i e \vec{H}_j representam as normais aos planos i e j .

O cálculo do fator de polarização para reflexões múltiplas, considerando o feixe incidente não polarizado, foi repetido por Unangst e Melle (1975) por um outro método, operando com produto de matrizes para a rotação espacial do sistema de coordenadas, descrito pelos planos de incidência das reflexões envolvidas e o resultado concorda com o obtido por Cati-cha-Ellis (1969).

II.2.3 - Fator de estrutura

O fator de estrutura F_{hkl} que aparece na refletividade \bar{O}_{ij} é calculado a partir de

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \quad , \quad (15)$$

onde f_j são os fatores atômicos de espalhamento, que quando levamos em consideração a dispersão anômala, são modificados e passam a conter correções devidas à dispersão.

Quando se considera a dispersão anômala de raios-X, o fator de espalhamento tem a seguinte forma, já citada no capítulo I

$$f = f_0 + f' + if'' \quad . \quad (I.2)$$

O fator de estrutura para um cristal com n átomos na sua cela unitária, m deles sendo espalhados anormalmente é:

$$F_H = \sum_{j=1}^{n-m} f_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) + \sum_{k=n-m+1}^n (f_0 + f' + if'') \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_k) \quad (16)$$

onde $\vec{H} = (h, k, l)$, e $\vec{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ e $\vec{r}_k = (x_k, y_k, z_k)$ são as coordenadas dos átomos j e k respectivamente.

Quando não há dispersão anômala, quer dizer, quando o estudo está sendo realizado com um comprimento de onda longe da borda de absorção dos átomos da rede, o fator atômico de espalhamento será função de $(\sin\theta/\lambda)$ e o fator de estrutura apresentará apenas os termos sem componentes f' e f'' .

No caso de um cristal dopado é necessário modificar a expressão (16) na forma indicada no capítulo III.

II.3 - Solução exata do cálculo das intensidades

Para a aplicação das equações a um caso real, deve-se considerar as seguintes hipóteses básicas que se referem ao cristal e às condições experimentais.

1) O cristal é do tipo mosaico, com uma distribuição angular de cristalitos $W(\Delta)$ que é aproximadamente gaussiana e isotrópica

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

onde os parâmetros que aparecem já foram definidos.

2) O feixe incidente é aproximadamente monocromático e bem colimado, tal que sua largura angular é muito menor que aquela associada à distribuição mosaico (η).

3) η é muito maior que a largura a meia altura do perfil refletido por qualquer um dos blocos mosaicos do cristal.

O cálculo das potências envolvidas no fenômeno da difração múltipla de raios-X, pode ser efetuado com base na sua variação total à medida que o feixe atravessa uma camada dx , de uma placa cristalina a uma profundidade x , abaixo da superfície da placa (S.Caticha-Willis, 1969).

$$\frac{dp_i}{dx} = - \frac{P_i}{\gamma_i} \mu + \sum_{j=0}^n \bar{Q}_{ij} \left(\frac{P_j}{\gamma_j} - \frac{P_i}{\gamma_i} \right) . \quad (17)$$

onde γ_i e γ_j são os co-senos diretores dos feixes i e j relativos à normal a superfície da placa, P_j e P_i são as potências correspondentes aos feixes i e j , e, \bar{Q}_{ij} é a refletividade efetiva (eq. 10).

Da análise dos termos separadamente observa-se que:

a) A variação da potência devido a absorção na camada infinitesimal dx , a uma profundidade x é

$$\frac{dp_i}{dx} = - \mu P_i$$

sendo μ o coeficiente de absorção linear que depende do comprimento de onda da radiação usada, da composição química e da densidade da amostra.

b) Sob a difração múltipla tem-se as duas famílias de planos i e j difratando simultaneamente, logo a fração de energia do feixe i que será refletida pelos planos $j-i$ na direção do feixe j , reforçará a energia desse feixe, às custas de um decréscimo de energia na direção i . O último termo descreve matematicamente este fato. A perda de potência do feixe i em x é dada por:

$$\frac{dp_i}{dx} = - \bar{Q}_{ij} P_i$$

Analogamente, para o ganho de energia no feixe j ,

$$\frac{dp_j}{dx} = + \bar{Q}_{ij} P_j$$

e vê-se que \bar{Q}_{ij} a refletividade linear, é o coeficiente da interação entre os dois feixes.

Convencionamos tomar o índice zero para designar o feixe incidente, o 1 para o feixe primário, medido pelo detector, e o índice genérico i para as outras reflexões. No caso de n nós da rede recíproca tocando simultaneamente a esfera de Ewald, obtém-se $(n+1)$ equações acopladas, sendo uma para cada feixe propagando-se no cristal incluindo o feixe incidente. Tem-se assim (Moon e Shull, 1964):

$$\frac{dP_0}{dx} = - \frac{P_0}{\gamma_0} (\mu + \bar{Q}_{01} + \sum_j \bar{Q}_{0j}) + \frac{P_1}{\gamma_1} \bar{Q}_{10} + \sum_j \frac{P_j}{\gamma_j} \bar{Q}_{j0} \quad (18)$$

$$\pm \frac{dP_1}{dx} = \frac{P_0}{\gamma_0} \bar{Q}_{01} - \frac{P_1}{\gamma_1} (\mu + \bar{Q}_{10} + \sum_j \bar{Q}_{1j}) + \sum_j \frac{P_j}{\gamma_j} \bar{Q}_{j1} \quad (19)$$

$$\pm \frac{dP_i}{dx} = \frac{P_0}{\gamma_0} \bar{Q}_{0i} + \frac{P_1}{\gamma_1} \bar{Q}_{1i} - \frac{P_i}{\gamma_i} (\mu + \bar{Q}_{i0} + \bar{Q}_{i1} + \sum_{j \neq i} \bar{Q}_{ij}) + \sum_{j \neq i} \frac{P_j}{\gamma_j} \bar{Q}_{ji} \quad (20)$$

Estas equações são casos particulares da (17).

O sinal + no lado esquerdo aplica-se para o caso de feixes transmitidos (Laue) e o sinal - para feixes refletidos (Bragg).

Mostra-se na figura 3, uma representação dos feixes incidindo e difratando na placa cristalina. São apresentados os casos de 3 feixes Bragg-Laue e Laue-Laue.

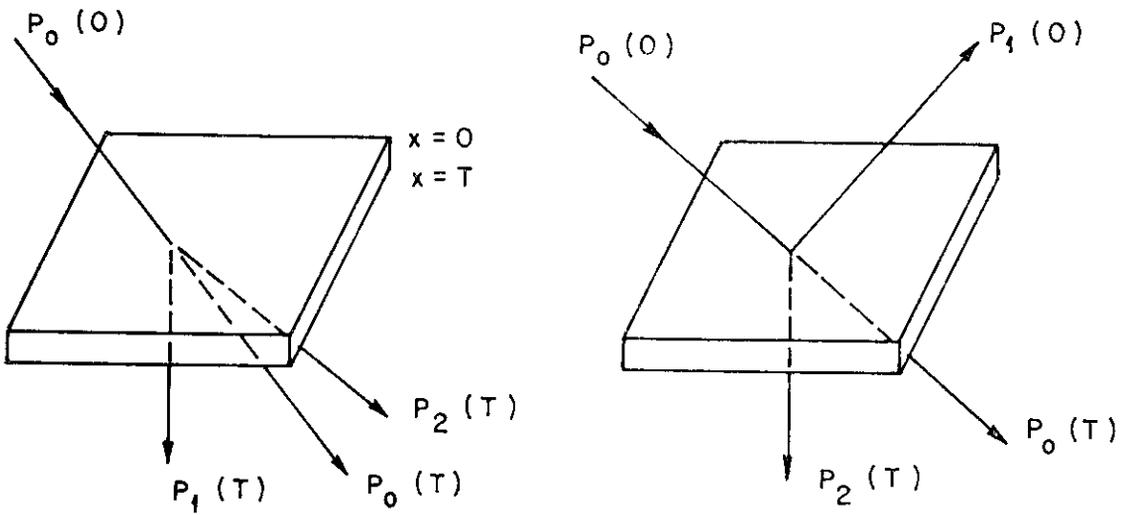


Fig.3 - Feixes de raios-X numa placa cristalina, em condições de difração múltipla. a) Um feixe incidente P_0 e os feixes primário (P_1) e secundário (P_2) são transmitidos (Laue-Laue). b) O feixe primário é refletido enquanto que o secundário é transmitido (Bragg-Laue).

O sistema de equações diferenciais acopladas (18), (19) e (20) é resolvido colocando-o numa forma mais simples (Caticha-Ellis,1969):

$$\begin{aligned}
 \dot{P}_0 &= a_0 P_0 + a_1 P_1 + \sum_{j=2}^n a_j P_j \\
 \dot{P}_1 &= b_0 P_0 + b_1 P_1 + \sum_{j=2}^n b_j P_j \\
 \cdot & \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 \cdot & \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 \dot{P}_n &= z_0 P_0 + z_1 P_1 + \sum_{j=2}^n z_j P_j \quad \cdot
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

As soluções são do tipo:

$$P_i(x) = F_{i1} \exp(k_1 x) + F_{i2} \exp(k_2 x) + \dots + F_{in} \exp(k_n x) \quad (22)$$

com $i=0,1,2,\dots,n$, sendo os k_i as raízes da equação secular,

$$\begin{vmatrix} a_0^{-k} & a_1 & a_2 & \dots & a_n \\ b_0 & b_1^{-k} & b_2 & \dots & b_n \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ z_0 & z_1 & z_2 & \dots & z_n^{-k} \end{vmatrix} = 0 \quad (23)$$

As $(n+1)^2$ constantes de integração F_{in} são calculadas das $(n+1)^2$ equações lineares, cujos coeficientes dependem das condições de contorno envolvidas. Das eqs. (21), (22) e de suas derivadas sucessivas, obtêm-se o sistema de $(n+1)$ equações que dão essas constantes:

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^n A_{0j} F_{0j} &= C_{0i} \\ \sum_{j=0}^n A_{1j} F_{1j} &= C_{1i} \\ \sum_{j=0}^n A_{nj} F_{nj} &= C_{ni} \end{aligned} \quad (24)$$

A aplicação dessa solução exata no caso de uma placa cristalina também foi feita por Caticha-Ellis (1969), para o caso de 2 e 3 feixes, e, no caso de 4 feixes, por Imakuma (Tese, 1972).

II.4 - Solução por expansão em série de Taylor do cálculo das intensidades

A solução por expansão em série de Taylor foi proposta por Moon e Shull (1964) e S.Caticha-Ellis (1969), e pode ser utilizada quando há uma convergência rápida da expansão, que ocorre quando:

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{ij} \ell_j &\ll 1 \\ \mu \ell_j &\ll 1 \end{aligned}$$

onde ℓ_j é o caminho percorrido pelo feixe i dentro do cristal.

Se essas condições não forem satisfeitas, torna-se necessário tomar muitos termos na expansão. Parente (Tese, 1972) e Parente e Caticha-Ellis (1974a) obtiveram uma fórmula de recorrência para o termo geral da expansão de Taylor:

$$P_i(x) = P_i(0) + \left. \frac{dP_i}{dx} \right|_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2 P_i}{dx^2} \right|_{x=0} x^2 + \dots + \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n P_i}{dx^n} \right|_{x=0} x^n + \dots \quad (25)$$

onde $\left. \frac{d^n P_i}{dx^n} \right|_{x=0} x^n = \sum_k P_k(0) X_{ki}^{(n)}$.

Os coeficientes $X_{ki}^{(n)}$ são obtidos a partir da fórmula de recorrência

$$X_{ki}^{(n)} = \sum_j X_{kj} X_{ki}^{(n-1)} \quad (26)$$

e

$$\begin{aligned} X_{kj} &= s_j \bar{Q}_{kj} x_k && \text{para } k \neq j \\ X_{ji} &= s_j A_j x_j && \text{para } k=j. \end{aligned}$$

Os \bar{Q}_{kj} e A_j são os coeficientes das equações (18) (19) e (20) que compõem o sistema de equações diferenciais

para o cálculo das potências. As refletividades (\bar{O}_{ij}) já foram definidas anteriormente e $\lambda_j = \mu + \sum_{k \neq j} \bar{O}_{kj}$ e $x_k = x/\gamma_k$.

Ainda, os sinais

$$\begin{cases} s_j = +1 & \text{se } j \text{ é um feixe transmitido (Laue)} \\ s_j = -1 & \text{se } j \text{ é um feixe refletido (Bragg)}. \end{cases}$$

As fórmulas de recorrência são particularmente úteis para serem usadas no computador, e com isso, pode-se facilmente obter um número qualquer de termos que se necessite. No caso da difração múltipla de neutrons num monocristal de alumínio, para valores da ordem de $\bar{O}_{ij} \approx 0,8$ e $\mu \approx 0,1$ que tornam a convergência lenta, foi necessário usar 10 termos na série (Parento, Tese, 1972).

CAPÍTULO IIITRATAMENTO TEÓRICO PARA O CRISTAL MOSAICO "DOPADO"III.1 - Teoria cinemática da influência dos átomos de impurezas no espalhamento de raios-X

Para estudar o cristal dopado com impurezas, faremos algumas aproximações úteis no tratamento do problema.

Aproximação 1 - A distorção da rede é desprezível

Entretanto, sendo um efeito bem conhecido que as impurezas deformam a rede, é necessário discutir a validade desta aproximação, já que se ela não for razoavelmente satisfeita os resultados obtidos podem ser totalmente falhos.

O estudo do efeito nas intensidades das deformações pequenas causadas na rede pela introdução de impurezas foi feito por Petrashen (1975) para o caso de um cristal (inicialmente) perfeito, através do estudo dos perfis em varredura ω ("rocking curves") e concluiu que essas deformações podem em princípio, ser obtidas a partir dos perfis. Esses cálculos baseados na teoria dinâmica, usando a relação de Takagi para pequenas deformações foi entretanto usado apenas para um modelo unidimensional limitado a casos de baixa absorção dos raios-X. Petrashen previu além disso, o aparecimento de oscilações nas varreduras e porém não fez qualquer estimativa quantitativa nem a verificação experimental de sua teoria. Ele também concluiu que essas oscilações estavam relacionadas a uma "certa profundidade característica da distribuição de impurezas". No entanto, usando um método bem

mais simples a existência e a espessura dessa camada foram estimadas através da medida da largura mosaico do cristal, usando reflexões de várias ordens numa direção determinada do espaço recíproco (escolhida preferencialmente perpendicular à superfície do cristal) (Caticha-Ellis, 1969), (Cardoso, Campos e Caticha-Ellis, 1983).

Esta última observação justifica até certo ponto o tratamento feito supondo que a distorção da rede é desprezível, já que os efeitos da mesma são levados em conta através da largura mosaico. Este assunto é analisado sob outro ponto de vista no parágrafo V.3.3.

Considera-se uma cela cristalina definida pelos vetores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Toma-se a origem de coordenadas coincidindo com o de uma certa cela, e a partir dela pode-se localizar qualquer cela no cristal pelo vetor $\vec{r}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$ sendo m_1, m_2, m_3 inteiros.

Calcula-se a amplitude espalhada pela cela m_1, m_2, m_3 que por simplicidade chamaremos de m e soma-se sobre todas as celas do cristal para se obter a intensidade espalhada num ponto genérico do espaço recíproco (ξ, η, ζ) :

$$I(\xi, \eta, \zeta) = |\Lambda(\xi, \eta, \zeta)|^2 = \left| \sum_n F_n \exp[2\pi i (\vec{n} \cdot \vec{\mathcal{H}})] \right|^2 = \sum_n \sum_{n'} F_n F_{n'}^* \exp[2\pi i (\vec{n} - \vec{n}') \cdot \vec{\mathcal{H}}]. \quad (1)$$

onde $\vec{\mathcal{H}}$ é o vetor (ξ, η, ζ) do espaço recíproco; quando essas coordenadas assumem valores inteiros, são chamadas de (h, k, l) e o vetor $\vec{H} = (h, k, l)$ define os nós da rede recíproca do cristal.

Na expressão (1) observa-se que o fator exponencial no ponto $\vec{\mathcal{H}}$ é o mesmo para todo par de valores \vec{n}, \vec{n}' cuja diferença \vec{n} seja a mesma.

Substituindo $\vec{n} = \vec{m}' - \vec{n}$, (2)

$$I(\xi, \eta, \zeta) = \sum_m \sum_n F_m F_{m+n}^* \exp(-2\pi i \vec{n} \cdot \vec{\mathcal{H}}) \quad (3)$$

ou ainda,

$$I(\xi, \eta, \zeta) = \sum_n \left(\sum_m F_m F_{m+n}^* \right) \exp(-2\pi i \vec{n} \cdot \vec{\mathcal{H}}) . \quad (4)$$

Portanto, pode-se calcular a soma entre parênteses para cada valor especial de n , ou seja, a soma é feita sobre todos os pares de celas separadas pelo vetor constante:

$$\vec{n} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 = (m'_1 - m_1) \vec{a}_1 + (m'_2 - m_2) \vec{a}_2 + (m'_3 - m_3) \vec{a}_3 . \quad (5)$$

No caso geral é necessário fazer as somas $\sum_n F_m F_{m+n}^*$ para todos os vetores \vec{n} menores que a máxima dimensão dentro do cristal. Esse problema já foi estudado e resolvido pelo método do "fantasma" e basicamente consiste em se deslocar imaginariamente todo o cristal de um vetor \vec{n} . A figura 1 mostra esse deslocamento, com o volume interseção V' contendo os extremos do vetor \vec{n} cuja origem está sobre outra cela, também contida no cristal. (Vide por exemplo o livro de Guinier: *Theorie et technique de la Radiocristallographie*, Dunod 1956). Tem-se assim:

$$Y_n = \sum_n F_m F_{m+n}^* = \frac{V'}{V_c} |F_H|^2 . \quad (6)$$

onde v_c é o volume da cela unitária.

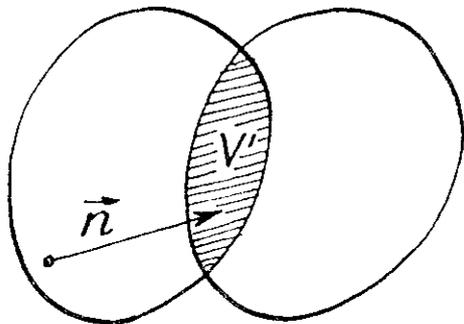


Fig.1 - Esquema ilustrando o método do fantasma.

Para cada n a sonda deve então ser feita sobre os pontos do volume V' correspondente e a intensidade fica:

$$I(\xi, \eta, \zeta) = \sum_n Y_n \exp(-2\pi i \vec{n} \cdot \vec{r}_0) . \quad (7)$$

No caso que nos interessa, devemos calcular a modificação da intensidade nesse mesmo ponto, devido à presença de impurezas em algumas das celas do cristal, distribuídas ao acaso no seio do mesmo. As impurezas intersticiais e substitucionais serão estudadas separadamente.

Caso a: Átomo intersticial.

Num cristal dopado por difusão, a impureza intersticial fica preferencialmente em sítios da rede de baixa energia potencial, cuja posição depende da estrutura cristalina. Isto não acontece quando a impureza é implantada. Limitando-nos ao primeiro caso, uma cela n com impurezas intersticiais terá um fator de estrutura

$$F_m^i = F_m + \sum_p f_p \exp(2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{r}_0) , \quad (8)$$

onde os f_p são os fatores atômicos de espalhamento dos átomos de impurezas situados em posições \vec{r}_p relativas aos eixos da cela.

Aproximação 2 - Considera-se um único tipo de impureza intersticial e só um átomo dela na cela m .

Nesse caso, o fator de estrutura modifica-se para:

$$F_m^i = F_m + f_p \exp(2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{r}_0) . \quad (9)$$

Se a cela m' separada de m por um vetor \vec{n} também contém a impureza, uma expressão semelhante à (4) é ainda válida exceto que os F_m já não são todos iguais aos F_m normais, mas, alguns deles serão dados por (9). A expressão (6), portanto, já não é mais válida.

Por inspeção direta chega-se a conclusão que F_m e F_m^i independem de \vec{n} , então a soma dos produtos $F_m F_{m+n}^*$, deverá conter independentemente da posição das celas com impurezas, termos do tipo

$$|F_m|^2 = |F|^2; F_m \cdot F_m^{i*}; F_m^i \cdot F_m^{i*}.$$

A soma desses termos deve ainda ser feita no volume V' , interseção entre o volume do cristal e do mesmo deslocado de \vec{n} , só que é necessário levar em conta que existe apenas uma pequena fração α de celas com a impureza i na posição \vec{r}_p . Vamos escrever a expressão para a amplitude espalhada pelo cristal, incluindo a probabilidade α da cela ser do tipo i .

$$A(\xi, \eta, \zeta) = \sum_m (1-\alpha) F_m \exp(2\pi i \vec{m} \cdot \vec{\mathcal{H}}) + \alpha \sum_m F_m^i \exp(2\pi i \vec{m} \cdot \vec{\mathcal{H}}) \quad (10)$$

substituindo (9) em (10), tem-se:

$$A(\xi, \eta, \zeta) = \sum_m F_m \exp(2\pi i \vec{m} \cdot \vec{\mathcal{H}}) + \alpha f_p \exp(2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{\mathcal{H}}) \sum_{m''} \exp(2\pi i \vec{m}'' \cdot \vec{\mathcal{H}}). \quad (10')$$

Finalmente chega-se a intensidade:

$$\begin{aligned}
I^i(\xi, \eta, \zeta) = & \sum_m \sum_{m'} F_m \Gamma_m^* \exp[2\pi i(\vec{m}-\vec{m}') \cdot \vec{\mathcal{H}}] \\
& + \alpha f_p \exp(2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{\mathcal{H}}) \sum_{m''} \exp(2\pi i \vec{m}'' \cdot \vec{\mathcal{H}}) \sum_m F_m^* \exp(-2\pi i \vec{m} \cdot \vec{\mathcal{H}}) \\
& + \alpha f_p \exp(-2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{\mathcal{H}}) \sum_{m''} \exp(-2\pi i \vec{m}'' \cdot \vec{\mathcal{H}}) \sum_m F_m \exp(2\pi i \vec{m} \cdot \vec{\mathcal{H}}) \\
& + \alpha^2 f_p^2 \sum_m \sum_{m'} \exp[2\pi i(\vec{m}-\vec{m}') \cdot \vec{\mathcal{H}}] = \text{I+II+III+IV.} \quad (11)
\end{aligned}$$

O primeiro dos quatro t ermos da expressão acima   a intensidade espalhada pelo cristal não dopado. Os t ermos II, III e IV são devidos   dopagem intersticial. Uma inspe o do t ermo IV, mostra que ele será em geral desprezível em pontos quaisquer do espaço recíproco por duas razões: primeiro, porque α   pequeno (10^{-3} no máximo) e portanto α^2 muito menor, e segundo porque os vetores de módulo unitário $\exp(2\pi i \vec{n} \cdot \vec{\mathcal{H}})$, se $\vec{\mathcal{H}}$ não coincide com um nó da rede recíproca, estão dirigidos aleatoriamente em todas as dire es e certamente sua soma será praticamente nula. Todavia, sobre os nós hkl da rede recíproca, todos os vetores ficam em fase, pois $\vec{n} \cdot \vec{\mathcal{H}} = \text{inteiro}$, e a soma será não nula. Como o número de vetores \vec{n} entre celas no volume V   igual ao número de celas no volume V' , que   V'/v_c , o t ermo IV assume, sobre um nó da rede recíproca, a forma:

$$\text{IV)}_i = \alpha^2 f_p^2 \sum_n \frac{V'(n)}{v_c} \quad . \quad (12)$$

Este t ermo poderia ser importante dependendo do valor médio de (V'/v_c) . Este fato poderia tornar possível o aparecimento de intensidade em nós proibidos pelo grupo de simetria do cristal, pois nesses e nos outros nós a condi o de que a soma $\sum \exp(2\pi i \vec{n} \cdot \vec{\mathcal{H}})$ seja não só não nula mas muito grande,   verificada.

Conclui-se da análise acima que o termo $IV)_i$ é não nulo sobre todos os nós da rede recíproca, proibidos ou não, e que a intensidade dos picos extras poderia fornecer em princípio a concentração de celas com impurezas. Permanece contudo o problema prático da detetabilidade desses picos.

Com relação aos termos II e III, nota-se que são complexos conjugados e que ambos contêm o fator $\sum_{m''} \exp(2\pi i \vec{m}'' \cdot \vec{H})$ ou o seu conjugado. Utilizando a mesma argumentação do caso anterior, mostra-se que esses termos são quase nulos fora dos nós da rede recíproca, e que sobre os nós são proporcionais a $\left\langle \frac{V'}{V_C} \right\rangle$.

Portanto, sobre os nós da rede recíproca $\vec{H} = \vec{H}$, a soma dos termos II e III fica:

$$II+III)_i = \alpha \left(\sum \frac{V'}{V_C} \right) f_p \left[\exp(2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{H}) \sum_m F_m^* \exp(-2\pi i \vec{m} \cdot \vec{H}) + \exp(-2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{H}) \sum_m F_m \exp(2\pi i \vec{m} \cdot \vec{H}) \right] \quad (13)$$

Mas $\exp(\pm 2\pi i \vec{m} \cdot \vec{H}) = 1$ e como F_m e F_m^* correspondem a celas normais, são todas idênticas, de forma que a expressão entre parênteses passa a ter a seguinte forma:

$$\left[\exp(2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{H}) F_H^* + \exp(-2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{H}) F_H \right]$$

Portanto,

$$II+III)_i = \alpha \left(\sum \frac{V'}{V_C} \right) f_p \left[F_H \exp(-2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{H}) + F_H^* \exp(2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{H}) \right] \cdot \frac{V}{V_C} \quad (14)$$

A expressão entre parênteses é real e não nula no caso em que $F_H \neq 0$, ou seja, quando a reflexão não é proibida.

Como consequência, a intensidade medida sobre um nó proibido da rede recíproca permite, em princípio, obter a (concentração de impurezas). A variação na intensidade de um pico não proibido, permite em princípio, obter \vec{r}_p , a posição dos átomos de impureza intersticial dentro a cela.

Caso b: Átomo substitucional

Neste caso o vetor \vec{r}_p , localização da impureza, coincide com um dos \vec{r}_j dos átomos normais da estrutura.

Aproximação 3 - Numa cela dada, apenas um átomo será substituído e que existe uma certa posição com maior probabilidade energeticamente, de modo que em todas as celas com substituição, a impureza encontra-se na mesma posição fixada pelo vetor \vec{r}_p em relação aos vetores base da cela.

O fator de estrutura para as celas com substituição é dado por:

$$F_m^S = \sum_j^{n-1} f_j \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{H}) + f_p \exp(2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{H}) \quad (15)$$

ou,

$$F_m^S = F_m + (f_p - f_q) \exp(2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{H}) \quad (15')$$

Para a amplitude espalhada, tem-se:

$$\begin{aligned} A(\xi, \eta, \zeta) &= (1-\alpha) \sum_m F_m \exp(2\pi i \vec{m} \cdot \vec{H}) + \alpha \sum_{m''} F_m^S \exp(2\pi i \vec{m}'' \cdot \vec{H}) \\ &= \sum_m F_m \exp(2\pi i \vec{m} \cdot \vec{H}) + \alpha (f_p - f_q) \exp(2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{H}) \sum_{m''} \exp(2\pi i \vec{m}'' \cdot \vec{H}) \end{aligned} \quad (1b)$$

E finalmente, a intensidade

$$\begin{aligned}
 I^S(\xi, \eta, \zeta) = & \sum_{\vec{m}} \sum_{\vec{m}'} F_{\vec{m}} F_{\vec{m}'}^* \exp \left[2\pi i (\vec{m} - \vec{m}') \cdot \vec{\mathcal{K}} \right] \\
 & + \alpha (f_p - f_q) \exp(-2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{\mathcal{K}}) \sum_{\vec{m}''} \exp(-2\pi i \vec{m}'' \cdot \vec{\mathcal{K}}) \sum_{\vec{m}} F_{\vec{m}} \exp(2\pi i \vec{m} \cdot \vec{\mathcal{K}}) \\
 & + \alpha (f_p - f_q) \exp(2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{\mathcal{K}}) \sum_{\vec{m}''} \exp(2\pi i \vec{m}'' \cdot \vec{\mathcal{K}}) \sum_{\vec{m}} F_{\vec{m}}^* \exp(-2\pi i \vec{m} \cdot \vec{\mathcal{K}}) \\
 & + \alpha^2 (f_p - f_q)^2 \sum_{\vec{m}''} \sum_{\vec{m}} \exp \left[2\pi i (\vec{m}'' - \vec{m}) \cdot \vec{\mathcal{K}} \right] = \text{I} + \text{II} + \text{III} + \text{IV}. \quad (17)
 \end{aligned}$$

Outra vez, o termo I corresponde ao cristal não dopado.

O termo $\text{IV})_s$ não depende da posição \vec{r}_p da impureza, e contém uma soma do mesmo tipo da que obtivemos no termo $\text{IV})_i$, para a impureza intersticial cujo valor é proporcional a $\alpha^2 \left\langle \frac{V'}{V_c} \right\rangle$ quando $\vec{\mathcal{K}} = \vec{H}$ (num nó da rede recíproca), e zero quando $\vec{\mathcal{K}}$ não coincide com nenhum nó.

Então,

$$\text{IV})_s = \alpha^2 (f_p - f_q)^2 \sum_n \frac{V'(n)}{V_c} \quad (18)$$

sobre os nós da rede recíproca sejam eles proibidos ou não.

A equação (18) válida para o cristal com impureza substitucional é análoga à eq. (12) para o caso do átomo intersticial. A diferença essencial é que a intensidade $\text{IV})_s$ que aparecerá em todos os nós da rede recíproca, depende do quadrado da diferença entre os fatores de espalhamento dos átomos substituidor e substituído. O efeito será mais fraco, em geral, que no caso intersticial. Para o caso da impureza substitucional o efeito será tanto maior quanto mais acentuada for a diferença entre os números atômicos dos átomos p e q.

III.2 - Cálculo da concentração de impurezas sob a aproximação cinemática.

A partir da teoria desenvolvida no ítem anterior, pode-se calcular a concentração de impurezas (α) na rede cristalina. Para tanto, desenvolve-se as expressões obtidas para as intensidades devido aos cristais "puro" e "dopado".

Então, no caso de impureza intersticial temos que a intensidade devido à contribuição das impurezas é dada pela expressão:

$$\text{IV) } I_i = \alpha^2 f_p^2 \sum_n \frac{V'(n)}{v_c} \quad (12)$$

No caso da contribuição normal da rede, ou seja, nos nós permitidos da rede recíproca do cristal "puro":

$$\text{I) } = \sum_n y_n \exp(-2\pi i \vec{n} \cdot \vec{H}) \quad (7)$$

onde $y_n = \sum_m F_m F_{m+n}^* = \frac{V'}{v_c} |F_H|^2$ dado em (6).

Substituindo,

$$\text{I) } = \frac{1}{v_c} |F_H|^2 \sum_n V'(n) \exp(-2\pi i \vec{n} \cdot \vec{H}) \quad (19)$$

e como $\vec{n} \cdot \vec{H} =$ inteiro,

$$\text{I) } = |F_H|^2 \sum_n \frac{V'(n)}{v_c} \quad (20)$$

Tomando a relação entre (12) e (20), obtém-se:

$$\frac{\text{IV) } I_i}{\text{I) } |F_H|^2 \sum_n \frac{V'(n)}{v_c}} = \frac{\alpha^2 f_p^2 \sum_n \frac{V'(n)}{v_c}}{|F_H|^2 \sum_n \frac{V'(n)}{v_c}} = \frac{\alpha^2 f_p^2}{|F_H|^2} \quad (21)$$

No caso de impurezas substitucionais, a relação análoga é:

$$\frac{\text{IV)}_s}{\text{I)}} = \frac{\alpha^2 (f_p - f_a)^2}{|F_{II}|^2} \quad (22)$$

Observe-se que a (21) seria válida no caso cinemático. Essa relação é muito pequena para uma reflexão intensa. Por exemplo, no caso de um cristal de silício dopado com 0,1% de Sb, $\alpha = 10^{-3}$, ter-se-ia para a reflexão (111) do Si,

$$\frac{\text{IV)}_i}{\text{I)}} = \frac{10^{-6} \times 30}{1730} \approx 1,7 \times 10^{-8}$$

valor tão baixo que sobre o próprio pico da reflexão (111) seria totalmente imperceptível. Entretanto num nó proibido essa relação pode ser muito maior, mas permanece o fato de que a contagem devido à impureza é extremamente pequena. Esta é a razão pela qual ninguém a viu até hoje.

Entretanto, num diagrama de difração múltipla, em particular feito girando o cristal ao redor de um nó proibido da rede recíproca, as intensidades são proporcionais a produtos de fatores de estrutura das reflexões interagentes, intervindo também o fator de estrutura dos vetores diferença na forma de fatores de acoplamento, que podem ser bastante grandes, produzindo portanto, um reforçamento na intensidade multiplamente espalhada, em virtude da intensidade redirecionada a esse nó.

Esse estudo será feito a seguir, usando a teoria de difração múltipla para cristais mosaicos (Caticha-Ellis, 1969).

III.3 - Intensidades espalhadas em difração múltipla

No caso do cristal mosaico dopado a única modificação a ser introduzida na teoria (Cap.II) consiste em utilizar as refletividades adequadas, que são calculadas de acordo à teoria cinemática desenvolvida para cristais com impurezas. Estudaremos de início os casos de difração múltipla de raios- γ de três feixes, segundo as aproximações de segunda e terceira ordens. As expressões para a potência dos feixes primário e secundário em todos os casos, foram obtidas por Caticha-Ellis (1969).

III.3.1 - Caso Bragg-Laue. Reflexão secundária proibida.

A potência do feixe primário na aproximação de segunda ordem, caso de três feixes, sendo o primário refletido (Bragg) e o secundário transmitido (Laue), é dada por:

$$p_1 = \frac{\bar{Q}_{01}^2 \ell_0 + \frac{1}{2} \bar{Q}_{01} \bar{Q}_{10} (\Lambda_1 \ell_1 - \Lambda_0 \ell_0) + \frac{1}{2} \bar{Q}_{02} \bar{Q}_{21} \ell_0 \ell_2}{1 + \Lambda_1 \ell_1 - \frac{1}{2} (-\Lambda_1^2 \ell_1^2 + \bar{Q}_{10}^2 \ell_0 \ell_1 + \bar{Q}_{12}^2 \ell_1 \ell_2)} \quad (23)$$

$$\text{cnde } \begin{cases} \Lambda_0 = \mu + \bar{Q}_{01} + \bar{Q}_{02} \\ \Lambda_1 = \mu + \bar{Q}_{10} + \bar{Q}_{12} \end{cases} .$$

Se as reflexões primária e secundária são proibidas e apenas a de acoplamento é permitida, observa-se que p_1 é nulo. Se o cristal é dopado com impurezas, por exemplo, intersticiais ou substitucionais, os fatores de estrutura são dados pela (8) ou pela (15'), respectivamente, isto é, as refle-

tividades das reflexões primária e secundária, \bar{Q}_{01} e \bar{Q}_{02} , não são estritamente nulas devido à contribuição das impurezas (Em casos especiais também esta última pode ser nula).

Pode-se então definir as variáveis $x = \bar{Q}_{01}/2\mu$, $y = \bar{Q}_{12}/2\mu$ e $z = \bar{Q}_{02}/2\mu$ e substituindo em (23) no caso de uma reflexão simétrica ($\ell_0 = \ell_{-1} = \ell_2 = 1/2\mu$), obtêm-se:

$$p_1 = \frac{x(1 - \frac{1}{2}z) + (x+z)\frac{y}{2}}{(\frac{13}{8} + \frac{3}{2}x) + (\frac{3}{2} + x)y} \quad (24)$$

Essa expressão está ordenada em y e nota-se que para valores pequenos de y , que é da ordem de 10^{-3} , p_1 é linear e crescente com y , ou seja, a potência é maior quanto maior a reflexão de acoplamento.

Tomando por simplicidade $x = z$, desde que as reflexões \bar{Q}_{01} e \bar{Q}_{02} são ambas proibidas, pode-se calcular o coeficiente angular da reta p_1 em função de y , e obtêm-se o valor $m_1 = 0,6 z$, que é pequeno, em geral.

Se ordenarmos (24) em função de z ,

$$p_1 = \frac{x(1 + \frac{1}{2}y) + (y-x)\frac{z}{2}}{(\frac{13}{8} + \frac{3}{2}x) + (\frac{3}{2} + x)y} \quad (25)$$

Vemos que p_1 decresce linearmente com z , pois $y \ll 1$. Pode-se concluir destas duas análises, simplesmente que quanto mais forte for a reflexão secundária, representada por z , menor será a potência na direção do feixe primário, pois esse feixe estará cedendo potência para o feixe secundário. A dependência de p_1 com y mostra o retorno da potência para a direção do feixe primário, ou seja, quanto maior a reflexão de acoplamento, mais potência será redirecionada da direção do feixe secundário para a direção do feixe primário. Consequentemente p_1 aumenta com y . Convém verificar se estas conclusões são mantidas analisando o problema na terceira aproximação.

Nesse caso, a potência do feixe primário é

$$P_1 = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{D}}$$

$$\begin{aligned} \text{onde } \mathcal{N} = & \bar{O}_{01} \ell_0 + \frac{1}{2} \left[\bar{O}_{01} \ell_0 (\Lambda_1 \ell_0 - A_0 \ell_0) + \bar{O}_{02} \bar{O}_{21} \ell_0 \ell_2 \right] + \frac{1}{6} \left[-\Lambda_0^2 \bar{O}_{01} \ell_0^3 \right. \\ & - A_0 A_1 \bar{O}_{01} \ell_0^2 \ell_1 - A_0 \bar{O}_{02} \bar{O}_{12} \ell_0^2 \ell_2 + \Lambda_1^2 \bar{O}_{01} \ell_0 \ell_1^2 - \bar{O}_{01}^3 \ell_0^2 \ell_1 + \bar{O}_{01} \bar{O}_{02}^2 \ell_0^2 \ell_2 \\ & \left. - \bar{O}_{12}^2 \bar{O}_{01} \ell_0 \ell_1 \ell_2 + \Lambda_1 \bar{O}_{21} \bar{O}_{02} \ell_0 \ell_1 \ell_2 - \Lambda_2 \bar{O}_{21} \bar{O}_{02} \ell_0 \ell_2^2 \right] \\ \text{e } \mathcal{D} = & 1 + A_1 \ell_1 + \frac{1}{2} (\Lambda_1^2 \ell_1^2 - \bar{O}_{01}^2 \ell_0 \ell_1 - \bar{O}_{12}^2 \ell_1 \ell_2) + \frac{1}{6} \left[(\Lambda_0 \ell_0 - 2\Lambda_1 \ell_1) \bar{O}_{01}^2 \ell_0 \ell_1 \right. \\ & \left. - 2\bar{O}_{01} \bar{O}_{02} \bar{O}_{12} \ell_0 \ell_1 \ell_2 + \Lambda_1^3 \ell_1^3 - 2\Lambda_1 \bar{O}_{12}^2 \ell_1^2 \ell_2 + \Lambda_2 \bar{O}_{12}^2 \ell_1 \ell_2^2 \right] \end{aligned} \quad (26)$$

$$\text{com } \begin{cases} A_0 = \mu + \bar{O}_{01} + \bar{O}_{02} \\ A_1 = \mu + \bar{O}_{10} + \bar{O}_{12} \\ A_2 = \mu + \bar{O}_{20} + \bar{O}_{21} \end{cases} .$$

Nota-se que no cristal puro sendo ambas as reflexões primária e secundária proibidas, a potência se anula, a por conseguinte, não haveria intensidade refletida.

Considerando agora o cristal dopado, os fatores de estrutura não mais se anulam e usando as mesmas definições da segunda aproximação para x, y e z , tem-se:

$$\begin{aligned} \mathcal{N} = & \left(\frac{23}{24}x - \frac{3}{4}xz - \frac{x^2z}{2} - \frac{x^3}{3} \right) + \left(\frac{7}{12}x - \frac{5}{12}z - \frac{xz}{6} + \frac{x^2}{6} - \frac{z^2}{6} \right) y \\ \mathcal{D} = & \left(\frac{79}{48} + \frac{13}{8}x + \frac{5}{12}x^2 + \frac{x^2z}{6} \right) + \left(\frac{13}{8} + \frac{3}{2}x + \frac{x^2}{6} - \frac{xz}{3} \right) y + 1 + (x+z) \frac{y^2}{6} . \end{aligned} \quad (27)$$

Desprezando os termos pequenos, levando-se em conta que $x, z \sim 10^{-6}$ e $y \sim 10^{-3}$, a expressão para a potência do feixe primário ordenada em y , no início, aproxima-se à reta,

$$P_1 = \frac{\frac{23}{24}x + (7x-5z)\frac{y}{12}}{\frac{79}{48}}$$

com coeficiente angular, para $x \sim z$, $m_2 \sim 0,1 z$. Este valor difere bastante de $0,6z$ obtido na segunda aproximação. Mais adiante ficará evidente que neste caso, a segunda aproximação é melhor que a terceira (Vide parágrafo 3.5).

III.3.2 - Caso Bragg-Bragg. Reflexão secundária proibida.

Para o caso de 3 feixes sendo ambas as reflexões primária e secundária, refletidas (Bragg-Bragg), a potência na aproximação de segunda ordem tem a forma:

$$P_1 = \frac{a_1 b_2 + b_1 c_2}{c_1 c_2 - a_1 a_2} \quad (28)$$

$$\text{onde } a_1 = \bar{O}_{12} \ell_2 + \frac{1}{2} (\bar{O}_{01} \bar{O}_{02} \ell_0 \ell_2 + \Lambda_1 \bar{O}_{21} \ell_1 \ell_2 + \Lambda_2 \bar{O}_{21} \ell_2^2)$$

$$b_1 = \bar{O}_{01} \ell_0 \left[1 + \frac{1}{2} (\Lambda_1 \ell_1 - \Lambda_0 \ell_0) \right] - \frac{1}{2} \bar{O}_{20} \bar{O}_{21} \ell_0 \ell_2 \quad (28')$$

$$c_1 = 1 + \Lambda_1 \ell_1 + \frac{1}{2} (\Lambda_1^2 \ell_1^2 - \bar{O}_{10}^2 \ell_0 \ell_1) + \frac{1}{2} \bar{O}_{12}^2 \ell_1 \ell_2$$

Os termos a_2, b_2 e c_2 são obtidos de (28') trocando entre si os índices 1 e 2.

A expressão final completa é:

$$\left. \begin{aligned} a_1 b_2 + b_1 c_2 &= \left(\frac{13}{8}x + \frac{3}{16}xz - \frac{x^2 z^2}{16} \right) + \left[\frac{29}{16}x + \frac{11}{16}z + \frac{3}{4}xz - \frac{1}{2}xz(x+z) \right] y + \\ &+ \frac{1}{4} (5z+x-xz-z^2-x^2) y^2 + \frac{1}{4} (3z-x) y^3 \\ c_1 c_2 - a_1 a_2 &= \left[\left(\frac{13}{8} \right)^2 + \frac{13}{8} (x+z) + xz - \frac{1}{2}xz^2 \right] + \frac{13}{4} \left(1 + \frac{x+z}{2} + xz - \frac{2}{13}xz^2 \right) y + \\ &+ \left[\frac{3}{8} - \left(\frac{x+z}{2} \right)^2 \right] y^2 - \left(2 + \frac{x+z}{2} \right) y^3 - \frac{3}{4} y^4 \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Nesta expressão da potência, quando as reflexões primária e secundária são proibidas e o acoplamento é forte, nota-se que, no início p_1 cresce com y , e é praticamente linear, obtendo-se após desprezar termos de segundo grau em x e z :

$$P_1 = \frac{\frac{13}{8}x + (\frac{29}{16}x + \frac{11}{16}z)y}{(\frac{13}{8})^2} \quad (30)$$

O cálculo do coeficiente angular da reta de p_1 com y leva ao valor $m_3 = \frac{160}{169} z \approx z$.

Desses resultados obtidos para os coeficientes angulares nos casos Bragg-Laue e Bragg-Bragg com reflexão secundária proibida, pode-se concluir que este último caso é mais sensível à concentração de impurezas do que o primeiro, além do fato de que a reflexão de acoplamento deve ser escolhida a mais forte possível. Entretanto, observa-se que os valores com os quais estamos trabalhando, são na verdade, muito pequenos (pois $\alpha \sim 10^{-3}$, $z \sim 10^{-6}$), e isto faz com que se obtenha altas intensidades, mas sem no entanto perder a resolução necessária para as experiências de difração múltipla de raios-X.

III.3.3 - Caso Bragg-Laue. Reflexão secundária permitida.

Neste caso quando a reflexão primária é proibida, porém a secundária é permitida, deve-se analisar a expressão completa para a potência em aproximação de segunda ordem, caso Bragg-Laue (eq.24).

Dai, obtêm-se que a potência no início da curva, (valores pequenos de y) cresce linearmente com y , tendo o coeficiente angular o valor $m_4 \approx 0,3 z$, desde que despreza-se x

em relação a z ($x \sim 10^{-6}$ enquanto que z e $y \sim 10^{-3}$).

III.3.4 - Caso Bragg-Bragg. Reflexão secundária permitida.

A expressão analítica completa para a potência na aproximação de segunda ordem, caso Bragg-Bragg, foi dada na eq.29. Usando raciocínio análogo ao tratamento do caso anterior, chega-se a que a potência cresce linearmente com y para valores pequenos deste. Desprezando termos de segundo grau em y , obtém-se o coeficiente angular da reta p_1 em função de y

$$m_5 = \frac{\frac{29}{16}x + \frac{11}{16}z + \frac{3}{4}xz - \frac{1}{2}xz^2}{\frac{64}{169}}$$

onde todos os termos são desprezíveis frente ao termo em z .

Logo, $m_5 \approx \frac{44}{169} z = 0,3 z$.

A conclusão que se pode extrair da análise dos coeficientes angulares de p_1 em função de y , nos casos Bragg-Bragg com reflexão secundária permitida, é que não há um caso que apresente maior sensibilidade, em princípio, na variação com a concentração. No entanto, permanece a idéia que a reflexão de acoplamento deve ser a mais forte possível.

III.3.5 - Validade das aproximações de segunda e terceira ordens.

Cabe aqui ainda mostrar que realmente o estudo analítico da potência em função das variáveis, no caso $\gamma = \theta_{12}/2\mu$ é válido, ou seja, que a aproximação em terceira ordem já é suficiente para se poder tirar conclusões válidas.

Para isto, utilizou-se o método iterativo (Parente e Caticha-Ellis, 1974) para o cálculo da potência em série de Taylor, no caso de três feixes (000) (222) ($\bar{2}40$), num cristal de Si. Então, temos uma reflexão primária refletida (222) proibida pelo grupo espacial do cristal, que no entanto, apresenta o fator de estrutura não nulo devido à distribuição de elétrons nas direções de ligações químicas. Nos cálculos tomamos $F_{222} = 1,54$ valor medido por Colella e Merlini, 1966, porém outros autores também mediram esse fator de estrutura, por exemplo, Renninger, 1960; Matsushita e Kohra, 1974, etc. Neste caso o acoplamento é forte ($4\bar{2}2$), o que corresponde a um caso analisado anteriormente.

A figura 2 mostra o gráfico da largura mosaico em função de gama que é a razão sinal-ruído $\left[(I_{\bar{2}40} - I_{222}) / I_{222} \right]$ quando são tomadas sucessivas aproximações no desenvolvimento em série de Taylor. Nele estão traçadas apenas as aproximações de primeira até a quarta ordem, pois esta já apresenta um bom acordo com a solução exata, que aqui poderíamos tomar como a obtida com 21 termos na série que foi calculada para efeito de comparação.

Na figura 3 é mostrado o comportamento de n como função de gama para o caso em que a reflexão primária é a (222) (Bragg) e a secundária a (331) também Bragg. Nota-se que a aproximação de segunda ordem nesse caso é melhor que a de terceira (praticamente paralela à solução com 21 termos,

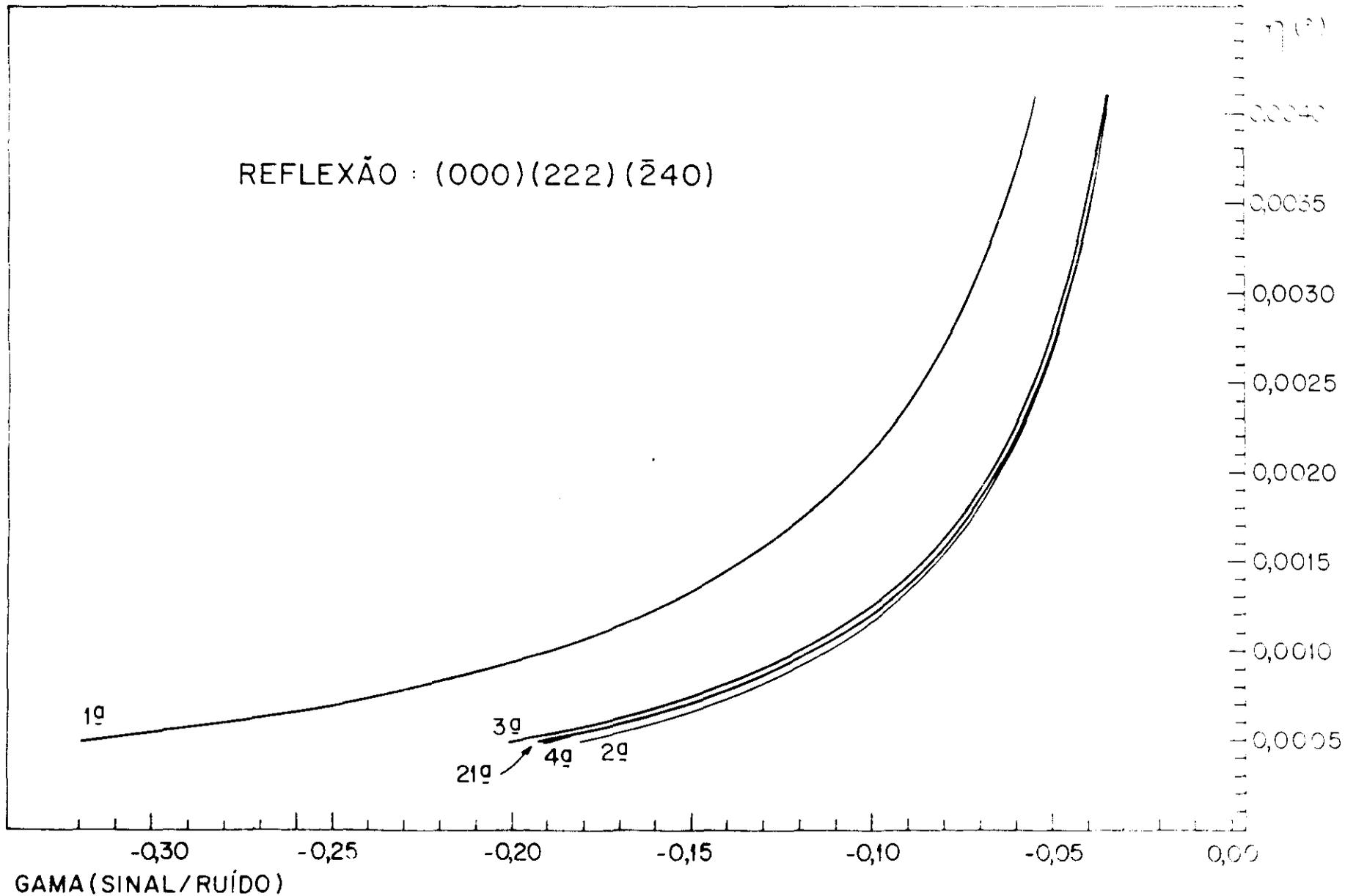


FIG. 2 - Dependência da largura mosaico (η) com gama (sinal/ruído) para sucessivas aproximações em série de Taylor reflexão: (000) (222) ($\bar{2}$ 40)

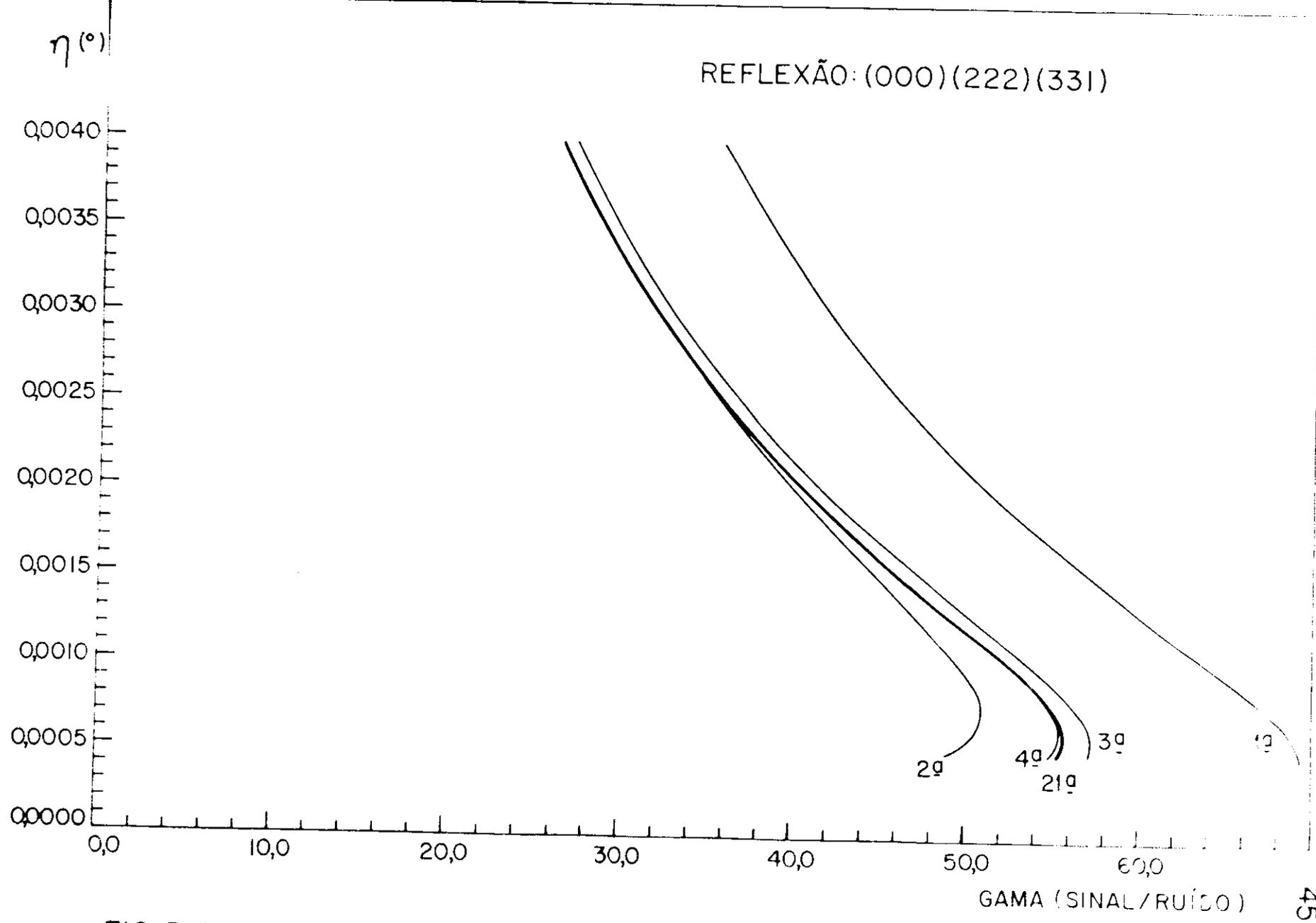


FIG. 3-Dependência da largura mosaico (η) com gama (sinal/ruido) para sucessivas aproximações em série de Taylor reflexão: (000) (2 2 2) (3 3 1).

considerada exata).

É interessante notar que as curvas para as aproximações sucessivas alternam-se em torno da solução exata, aparecendo as soluções com número par de termos de um lado e ímpar, de outro. Esta conclusão foi obtida pela primeira vez por Parente (Tese, 1972). Em geral a média entre duas aproximações sucessivas é uma aproximação melhor do que qualquer uma delas em separado.

III.4 - Cálculo das posições das impurezas na rede cristalina. Aplicação aos casos do Si e do TiO_2 .

As posições que as impurezas ocupam na rede cristalina podem ser em princípio, determinadas, a partir do estudo de reflexões secundárias permitidas, conforme foi concluído da teoria cinemática desenvolvida. A eq.11 do Cap.II dá a expressão completa para a intensidade de um cristal com impurezas distribuídas na rede cristalina. Seguindo a análise do termos, chega-se a que II e III que são complexos conjugados, sobre os nós da rede recíproca somados dão:

$$(II+III)_i = \alpha \left\langle \frac{V'}{V_c} \right\rangle^2 f_p \left[F_{II} \exp(-2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{H}) + F_{II}^* \exp(2\pi i \vec{r}_p \cdot \vec{H}) \right].$$

Já vimos que a expressão entre parênteses é real e não nula quando $F_{II} \neq 0$, ou seja, para reflexões permitidas, e que a variação na intensidade dos picos permitidos deve dar em princípio, informação sobre a posição dos átomos de impureza dentro da cela.

Um cristal de Si, sistema cúbico, grupo espacial $Fd\bar{3}m$, tem na sua cela unitária átomos nas posições: $(0,0,0)$, $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$ e $(0,1/2,1/2)$. Observa-se 2 tipos de sítios possíveis para impurezas intersticiais (Weiser,1962). Um sítio de coordenadas $(1/2,1/2,1/2)$ denominado tetraedral (T), que é caracterizado por apresentar 8 vizinhos mais próximos nos vértices de dois tetraedros girados entre si a uma distancia de $0,433 a_0$ ($a_0=5,43095 \text{ \AA}$) do centro, e 6 segundos vizinhos a uma distancia de $1/2 a_0$. O outro sítio intersticial de coordenadas $(3/8,3/8,5/8)$, denominado hexagonal (H) (fig.4) cujo centro está localizado a uma distancia $0,415 a_0$ dos 6 vizinhos mais próximos e $0,649 a_0$ de 8 segundos vizinhos. A posição tetraedral que chamaremos de α possui uma multiplicidade 8 ocupando as posições especiais \underline{b} (Int. Tables, vol I) do grupo $Fd\bar{3}m$ (Nº227). As posições hexagonais que chamaremos β tem multiplicidade 16 estando nas posições especiais \underline{d} do grupo.

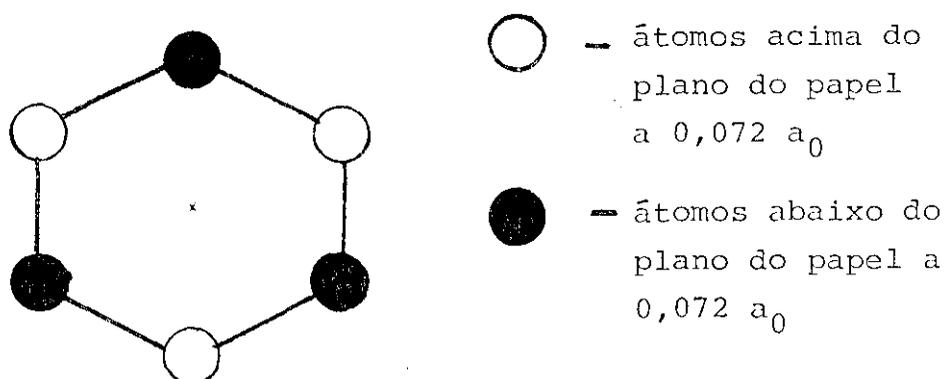


Fig. 4 - Disposição dos átomos de Si no sítio hexagonal. O plano do papel é normal à direção $[111]$.

As impurezas substitucionais (que chamaremos γ) podem entrar, com a mesma probabilidade, em qualquer uma das 8 posições atômicas da cela que estão nas posições especiais \underline{a} do grupo.

Também foi analisado o caso do rutilo (TiO_2), sistema tetragonal, grupo espacial $P4_2/mnm$, com parâmetros de rede $a=4,59373 \text{ \AA}$ e $c=2,95812 \text{ \AA}$. Os átomos de Ti ocupam as posições $(0,0,0)$ e $(1/2,1/2,1/2)$, e os de Oxigênio $\pm(u,u,0)$ e $\pm(u+1/2, 1/2-u,1/2)$ onde $u=0,3053$.

Foi construído um modelo deste cristal para se observar os canais de difusão que sua estrutura possui na direção c e as possíveis posições de impureza na cela. Fotografias deste modelo aparecem nas figuras 5,6 e 7, inclusive mostrando as posições intersticiais ocupadas por esferinhas de cor narrom. As coordenadas dos 4 sítios intersticiais equivalentes são $(1/2,0,1/2)$ e $(0,1/2,1/2)$, isto é, os centros das faces (101) e (011) da cela unitária e os $(0,1/2,0)$ e $(1/2,0,0)$ centros das arestas a e b . Estas quatro posições são as posições equivalentes c do grupo espacial $P4_2/mnm$ (Nº136) e em consequência devem possuir a mesma probabilidade de ocupação. Existe ainda a possibilidade de se ter posições substitucionais em que o átomo de Ti seja substituído por outro átomo, por exemplo, Fe. O átomo de Ti ocupa as posições a desse grupo espacial com multiplicidade 2, que tem então a mesma probabilidade de serem substituídas.

A dificuldade principal no estudo do rutilo por difração múltipla é que os canais de difusão estão orientados na direção c e este é um eixo de simetria de ordem quatro, o que torna todos os casos de difração múltipla que acontecem, no mínimo, em casos de quatro feixes. Esta conclusão se refere a situação em que a reflexão primária é a (001) ou qualquer outra paralela ao eixo c . Isto impede a utilização dos casos analisados (três feixes): ademais, a reflexão secundária proibida aparece sempre junto com outra secundária permitida, tornando impraticável a separação dos efeitos da contribuição das impurezas.

Fig.5 - Modelo de um cristal de TiO_2 . As esferas brancas representam átomos de O_2 e as amarelas os de Ti . Direção $[110]$. Canais de difusão são observados na estrutura.

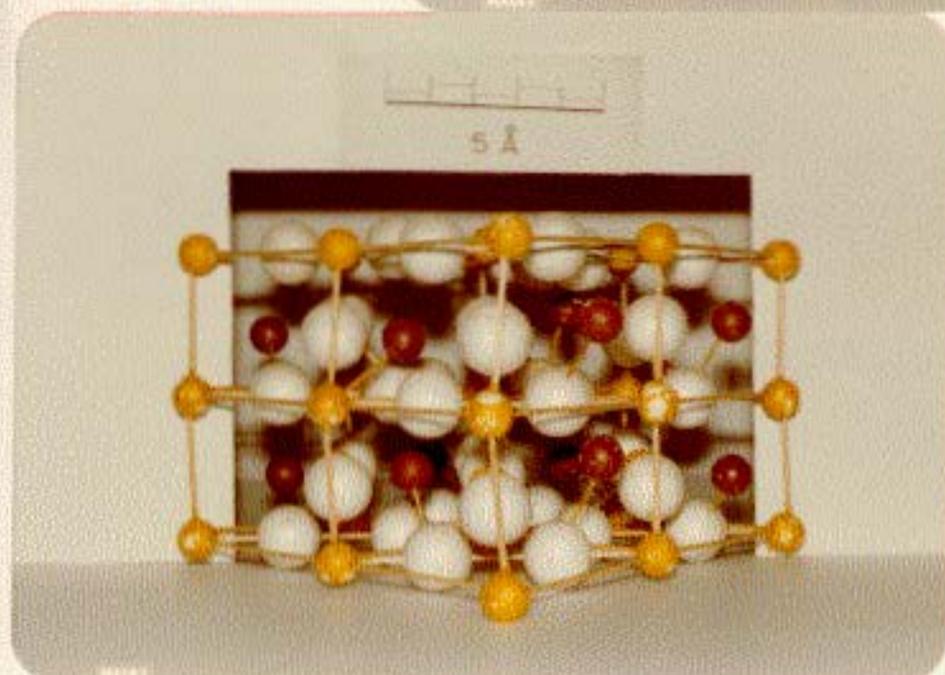
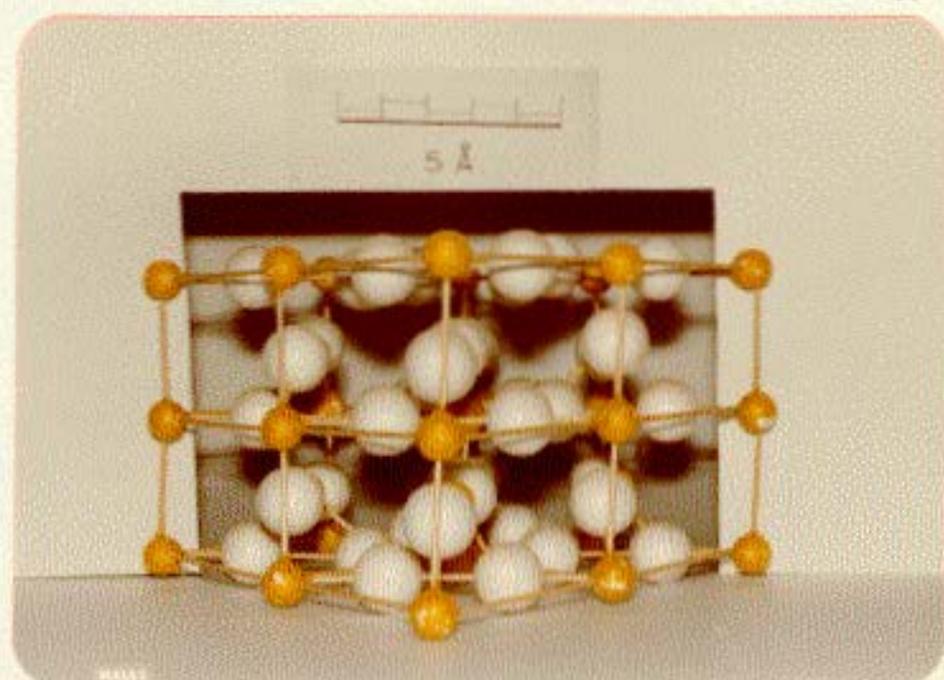
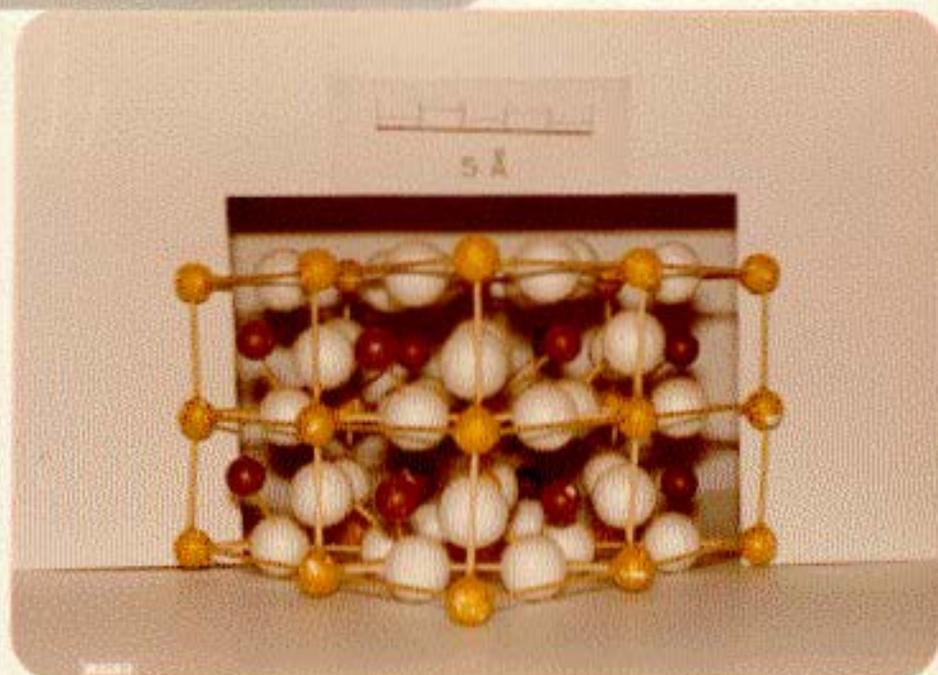


Fig.6 - Modelo do TiO_2 Direção $[110]$. As esferas marrons representam átomos de impureza ocupando o sítio intersticial $(0,1/2,1/2)$.

Fig.7 - Modelo do TiO_2 . Agora os átomos de impureza ocupam o sítio intersticial $(1/2,0,1/2)$



Essa dificuldade foi eliminada usando como primária uma reflexão que não possua nenhuma simetria, o que produz o de desacoplamento dos feixes nos casos citados acima. Esta tentativa resultou numa técnica muito frutífera cuja primeira análise é feita a seguir.

III.5 - Desacoplamento dos casos de mais de três feixes originados pela simetria do cristal.

Nos parágrafos anteriores foi discutido o uso das intensidades difratada múltiplamente no estudo das impurezas. Uma observação que pode ser formulada é que o cálculo resultaria muito difícil se tentássemos aplicá-lo a casos de mais de três feixes. Entretanto, geralmente o eixo de giro escolhido coincide com um eixo de simetria do cristal embora isto não seja absolutamente necessário nem para a teoria nem para a medida.

Por exemplo, no caso do rutilo, grupo espacial $P4_2/mnm$, girando ao redor do eixo c como já vimos, só são produzidas reflexões múltiplas de quatro feixes devido ao fato evidente de que se a reflexão primária H_0 é do tipo $(00l)$ quando um outro nó (hkl) da rede recíproca H está sobre a esfera de Ewald simultaneamente estará o nó definido por $(h-h_0, k-k_0, l-l_0)$. Os vetores de acoplamento serão $(h-h_0, k-k_0, l-l_0)$ e $(h-2h_0, k-2k_0, -l)$ respectivamente. Então, sendo $h_0=k_0=0$, o segundo nó secundário será o $(h, k, l-l_0)$ e os vetores de acoplamento: $(h, k, l-l_0)$ e $(h, k, -l)$. Este raciocínio é aplicável a qualquer cristal com rede triortogonal quando o eixo de rotação é um desses três eixos.

Com o objetivo de evitar essa complicação é necessário usar um outro eixo qualquer do cristal sem nenhuma simetria. Nesse caso a tendência será a de se ter difrações múltiplas de três feixes, sendo que poderão eventualmente haver casos de maior multiplicidade devido a uma combinação fortuita de índices, parâmetros de rede e comprimento de onda.

Este método pode então ser usado para, dada a orientação dos eixos básicos da rede, obter a indexação do diagrama em forma absoluta.

A figura 8 mostra a geometria que envolve os acoplamentos na difração múltipla de raios-X, para o rutilo quando a reflexão primária é do tipo (00ℓ) .

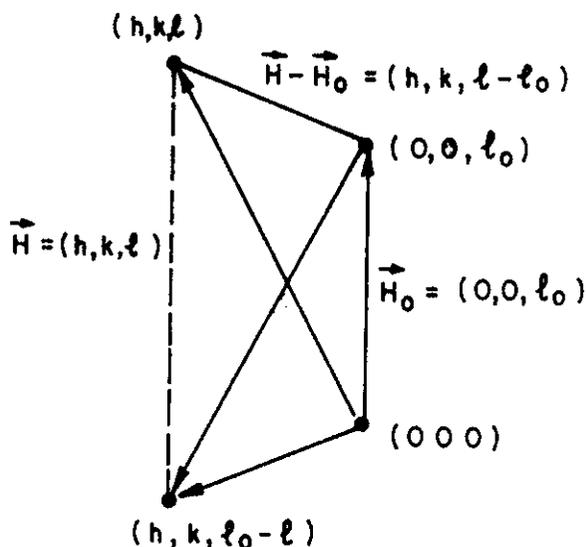


Fig.8 - Esquema geométrico para os acoplamentos na difração múltipla do TiO_2 , quando uma reflexão do tipo (00ℓ) é tomada para primária.

Este procedimento vai acarretar uma quebra de simetria no diagrama de difração múltipla, que só terá um plano de simetria. O abandono da simetria do eixo de reflexão primária permite então a identificação das reflexões espalhadas múltiplamente, produz a quebra de simetria no diagrama e o desacoplamento dos casos de mais de três feixes.

Às vezes ocorre que reflexões secundárias importantes para alguma medida desejada, aparecem no diagrama, mascaradas pela presença de outras reflexões simultaneamente espalhadas e indesejáveis, em casos de quatro ou mais feixes. Usando-se como primária uma reflexão proibida pelo grupo espacial do cristal puro, e que não corresponda a nenhum eixo de simetria dele, a não ser em casos fortuitos, praticamente todas as interações aparecerão como casos de três feixes e a reflexão desejada será assim desacoplada de outras. Nas interações em que estejam presentes pontos equivalentes da rede recíproca as intensidades resultantes será diferentes, devido às diferentes interações com a reflexão primária. Quer dizer, como $I_{hkl} \neq I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$, a indexação do diagrama de difração múltipla permite distinguir (hkl) de $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ ou de qualquer outro dos seus equivalentes, sempre que os vetores de acoplamento não sejam equivalentes.

Esses pares ou conjuntos de reflexões equivalentes que em cristais não centrosimétricos podem ser distinguidos por meio da dispersão anômala, e que recebem o nome de pares de Bijvoet, podem agora ser distinguidos sem o uso da dispersão anômala tanto em cristais sem centro de simetria como nos centrosimétricos.

Alguns casos são tão favoráveis à distinção, que, nem todas as interações da família (hkl) podem aparecer no diagrama e as que aparecem possuem intensidade muito diferentes.

Para ilustrar o exposto acima, vamos tomar o caso do rutilo (TiO_2) que possui simetria tetragonal. Como reflexão primária vamos escolher a (201) proibida pelo grupo espacial do cristal. O alinhamento é feito usando a reflexão (402) de ordem superior e permitida. Vamos observar todas as interações da reflexão secundária e bastante intensa difratadas pelos planos (211) com a reflexão primária. A partir dessa observação obtêm-se os seguintes casos de três feixes escritos na ordem, feixe incidente, reflexão primária, secundária/ acoplamento:

$$(000) (201) (211) / (0\bar{1}0)$$

$$(000) (201) (2\bar{1}1) / (010)$$

$$(000) (201) (21\bar{1}) / (0\bar{1}2)$$

$$(000) (201) (2\bar{1}\bar{1}) / (012)$$

$$(000) (201) (\bar{2}11) / (4\bar{1}0)$$

$$(000) (201) (\bar{2}\bar{1}1) / (410)$$

$$(000) (201) (\bar{2}1\bar{1}) / (4\bar{1}2)$$

$$(000) (201) (\bar{2}\bar{1}\bar{1}) / (412).$$

Para que um caso de três feixes simultâneos apareça num diagrama de difração múltipla, é necessário e suficiente que pelo menos dois dos feixes envolvidos (primário, secundário e acoplamento), sejam não nulos, o que não ocorre nos quatro primeiros casos. Em outras palavras, as reflexões secundárias (211), ($2\bar{1}1$), ($21\bar{1}$) e ($2\bar{1}\bar{1}$) não devem aparecer no diagrama obtido para a reflexão primária (201) do rutilo. Quanto aos outros quatro, ($\bar{2}11$) e ($\bar{2}\bar{1}1$) possuem igual intensidade pois os acoplamentos respectivos ($4\bar{1}0$) e (410) são equivalentes, porém aparecem em posições geométricas diferentes; o mesmo comentário se aplica às reflexões ($\bar{2}1\bar{1}$) e ($\bar{2}\bar{1}\bar{1}$) (Vide diagrama na fig.8 do Cap.V).

Uma desvantagem deste método consiste em que para usar o cálculo das intensidades é necessário cortar uma placa

cristalina na direção escolhida.

O corte do cristal numa direção não usada normalmente, pode ser feito de uma maneira relativamente simples e com a precisão exigida usando o método de difração múltipla, para um bom alinhamento, com uma serra de disco de diamante simples e sem ajustes angulares como realizaram Cícero Campos, Lisandro Cardoso e S. Caticha-Ellis (1983). Neste trabalho mostra-se que é possível alinhar precisamente (erro de aproximadamente 0,01%) um cristal em um difratômetro de monocristal, e transferir a precisão deste alinhamento para uma serra de disco de diamante sem ajustes angulares. Uma breve descrição deste método é feita a seguir. O cristal é alinhado na direção do plano cristalográfico escolhido com erro já mencionado (0,01%). Posiciona-se o detetor na direção da normal ao plano escolhido, e depois ele é substituído por uma peça de aço em forma de V, projetada e construída para ser encaixada exatamente nesse lugar (fig.9). A geometria desse método vai mostrada na figura 10. Um cilindro de aço é apoiado na peça em V com seu eixo na horizontal e coincidente com a aresta do canal em V, e que pode deslizar sobre ela. O suporte da amostra para corte na serra de diamante, é adaptado no extremo do cilindro de forma a poder se aproximar do cristal alinhado. Este, é colado usando-se uma cola rápida. Logo depois, libera-se o cristal da cabeça goniométrica e faz-se um molde envolvendo o cristal, que é preenchido com resina ou uma cola que possa posteriormente ser dissolvida, de forma a segurá-lo durante o corte na serra (fig.11). Através de deslocamentos perpendiculares à direção de corte, feitos com o parafuso micrométrico da serra, pode-se obter fatias de espessura variada do cristal orientado.

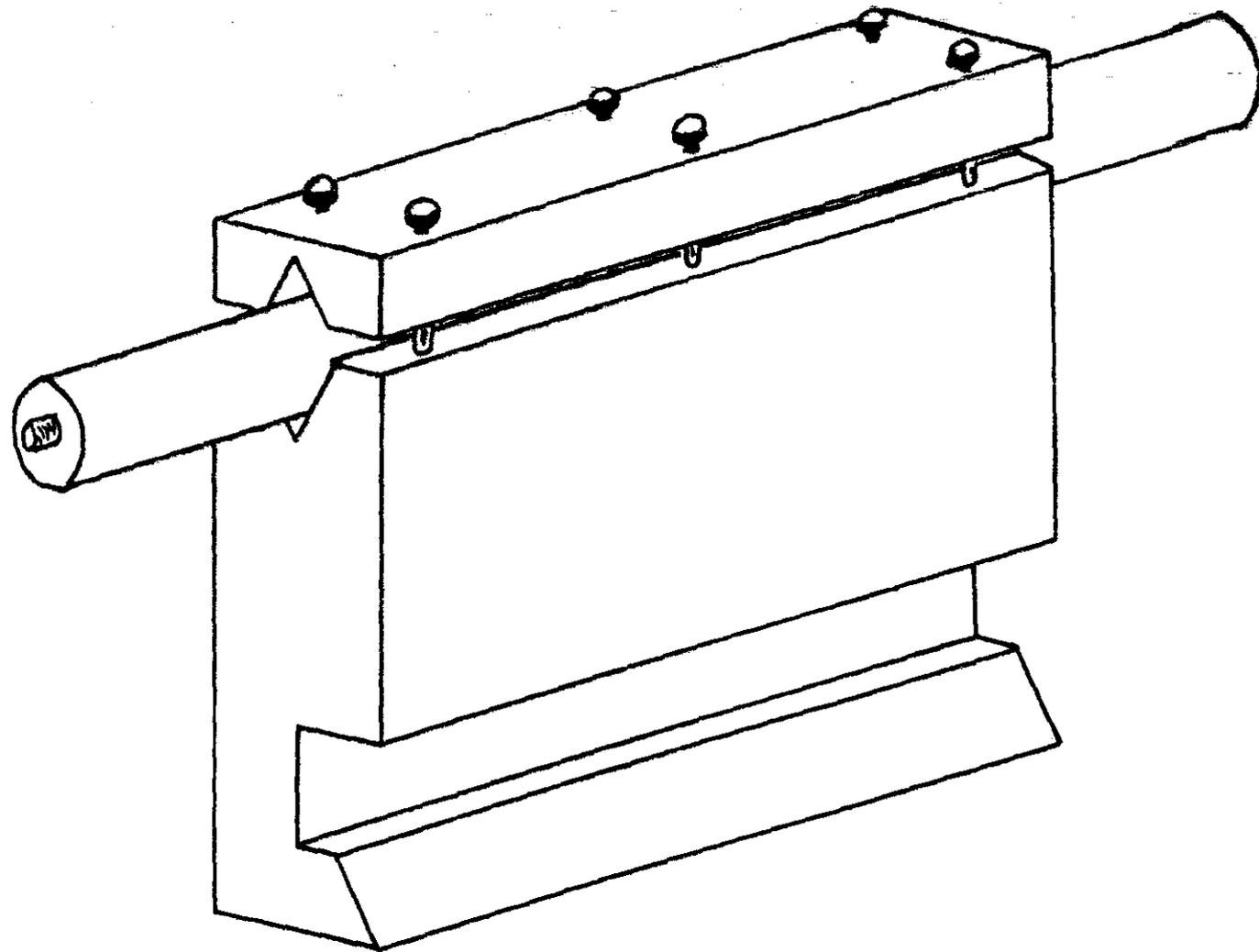


Fig.9 - Peça de aço com canaleta em forma de V, que permite transferir a precisão do alinhamento feito no goniômetro de monocristais para a serra de diamante.

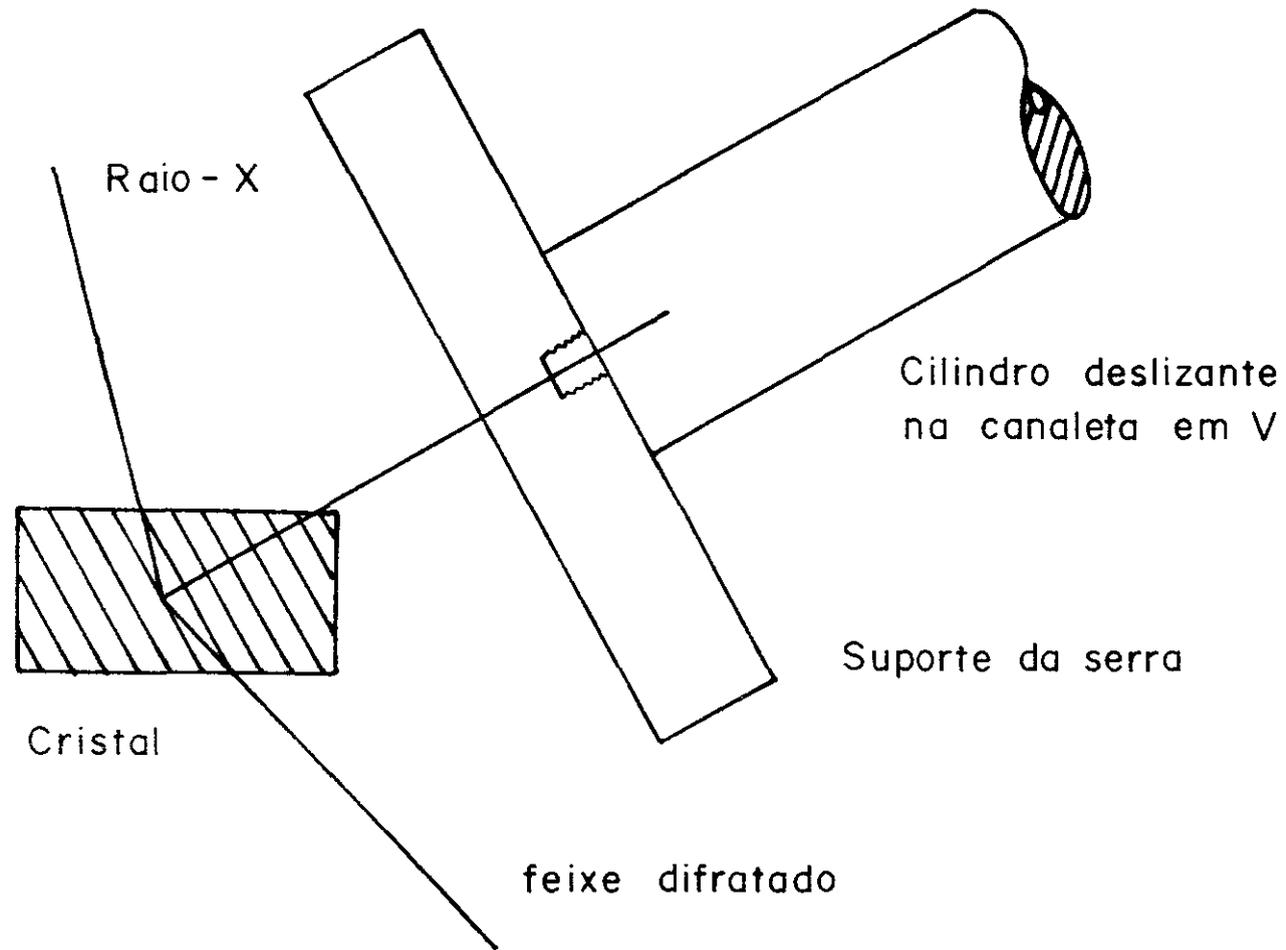
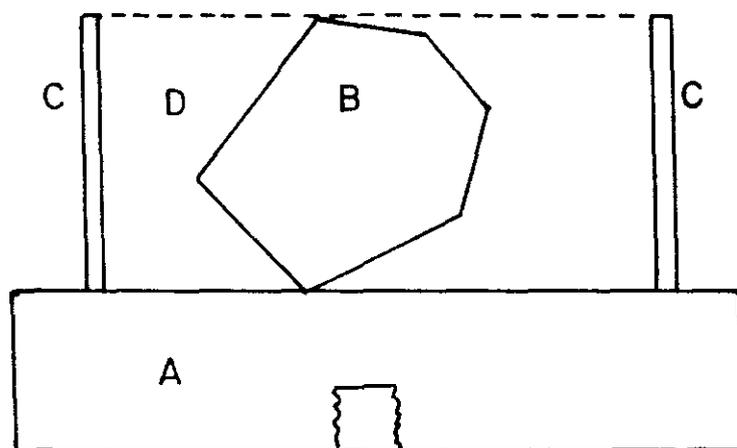


Fig.10 - Geometria do método de cortar cristais.



- A - Suporte de amostra
- B - Cristal
- C - Molde
- D - Cêra

Fig.11 - Vista do cristal dentro do molde feito com cêra, para o corte na serra.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 - Montagem experimental

A montagem experimental exigida pelo problema, como já foi comentado no capítulo anterior, necessita de uma boa resolução e uma alta intensidade, dois requisitos que normalmente se opõem. Para satisfazer estes requisitos utilizou-se nas experiências de difração múltipla de raios-X, um gerador de anodo rotatório (Rotaflex RU-200) com potência máxima de saída de 12 kW (60kV-200mA), para o foco normal de dimensões no alvo de $0,5 \times 10 \text{ mm}^2$, isto com alvos de Cu, Mo ou Ag.

Fizemos a opção pelo foco fino de tamanho efetivo $0,2 \times 0,2 \text{ mm}^2$, alvo de cobre, que mesmo tendo a potência máxima limitada a 1,9 kW, permite um alto valor para a razão potência/área. Com isto e uma geometria simples, consegue-se a boa resolução e alta intensidade necessárias.

Foram adaptados a esse gerador, um goniômetro horizontal (SG-8) com goniostato de círculo completo para monocristais e um painel eletrônico de controle. O goniostato fornece as possibilidades necessárias para a experiência, ou seja, as rotações em torno dos seus quatro eixos θ, ω, ϕ e χ .

O conjunto completo é constituído por: gerador de raios-X de anodo rotatório, goniômetro horizontal com goniostato e detetor de cintilação com painel eletrônico de contagem, todos esses equipamentos são de fabricação Rigaku (fig.1).

A montagem experimental é mostrada na figura 2 e pode-se observar a torre com o anodo rotatório onde são gerados os raios-X, um colimador de latão com 310 mm de comprimento com fenda circular de 0,25 mm de diâmetro na saída do feixe,



Fig.1 - Vista do conjunto completo para as medidas de difração múltipla de raios-X.

o goniostato de quatro eixos para monocristais sobre o goniômetro e o detetor de cintilação. Esta geometria limita a divergência angular em aproximadamente quatro minutos para o feixe incidente no cristal, suficiente para produzir uma resolução muito boa, i.e., que discrimina picos de difração múltipla separados por alguns centésimos de grau. O cristal é fixo num suporte, numa cabeça goniométrica, colocada no goniostato, de modo a ficar no centro do mesmo.

O monocristal pode ser girado nos ângulos já citados anteriormente em forma independente através do goniostato (fig.3) o que permite alinhar a amostra para se obter a reflexão desejada. O detetor de radiação é colocado no ângulo 2θ de Bragg que forma o feixe incidente com o difratado.

No arranjo experimental a varredura contínua em χ é obtida através da adaptação de motores síncronos ao goniostato de monocristais. O goniômetro horizontal (SG-8) foi modificado para permitir varredura por passos em torno do eixo χ . Esta opção de varredura passo a passo é muito importante para medidas de intensidade de pico e foi adaptada utilizando-se o próprio painel de controle, transformando a varredura originalmente feita pelo equipamento em 2θ para uma em χ . São utilizados dois motores síncronos com velocidade diferentes, uma para movimentar a amostra e outro para acionar uma fotocélula que comanda o reinício das contagens. Com este sistema e os motores disponíveis, pode-se obter passos de $0,01^\circ$; $0,02^\circ$; $0,05^\circ$ e $0,1^\circ$. Quanto à varredura contínua temos quatro velocidades disponíveis: $0,1$; $0,2$; $1/2$ e $1^\circ/\text{min}$.

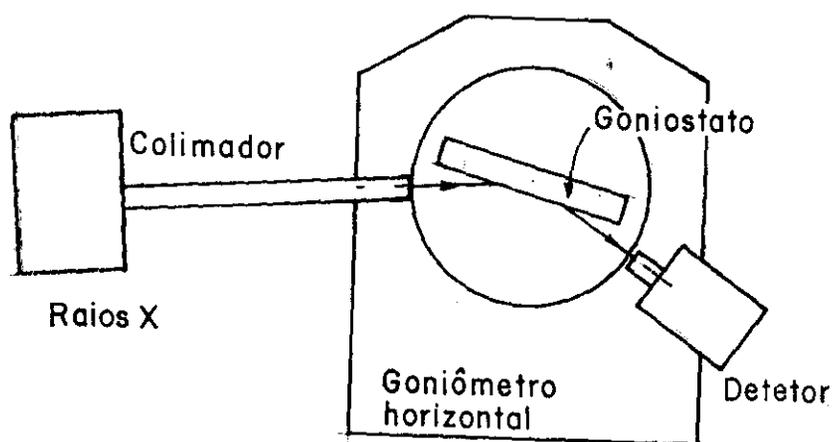


Fig.2 - Esquema da montagem experimental usada na difração múltipla de raios-X.

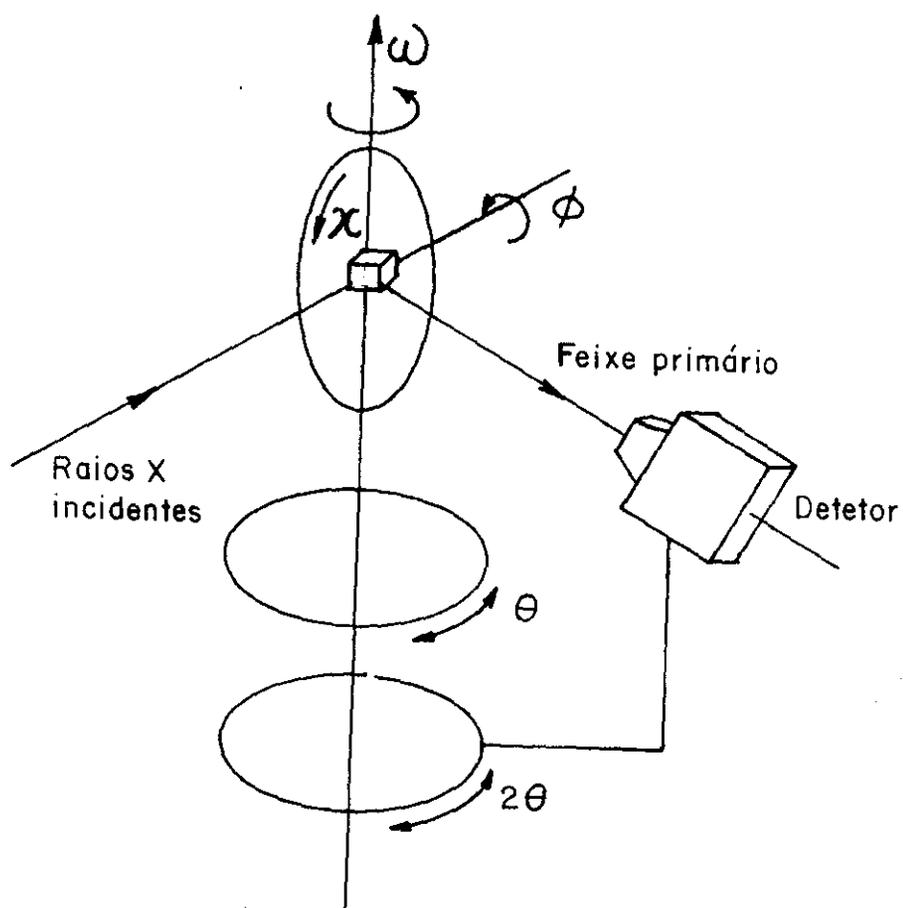


Fig.3 - Montagem do cristal no goniostato de quatro eixos.

IV.2 - Alinhamento da amostra

O processo de alinhamento que descrevemos a seguir é geral e pode ser usado em qualquer experiência de difração múltipla de raios-X.

O cristal é montado na cabeça goniométrica do goniostato de quatro eixos, de tal forma que a sua superfície de corte fique paralela aos planos dos arcos da cabeça, e, a direção escolhida coincidindo o melhor possível com o eixo χ do goniostato. Posiciona-se o detetor no valor calculado para o ângulo 2θ da reflexão e o cristal é levado até θ . Para esta parte χ deve estar em 0° o que implica que a direção ω é coincidente com a direção ϕ e obtém-se o máximo da intensidade através do giro em torno de ϕ , com θ fixo no ângulo calculado ($\theta = \theta_0$). O cristal é levado para $\chi = 180^\circ$ e ajustado o máximo da intensidade nessa posição, portanto fica determinado o valor do máximo para $\theta = \theta_{180}$. Ajusta-se θ no valor médio $\theta_m = (\theta_0 + \theta_{180})/2$ e com ϕ faz-se com que o máximo da intensidade ocorra em θ . Esta etapa é repetida várias vezes até que se consiga $\theta_0 = \theta_{180} = \theta_m$.

A seguir leva-se a amostra até $\chi = 90^\circ$ deixando θ fixo no valor encontrado na primeira parte do alinhamento. Agora o ajuste do máximo é feito com o arco da cabeça goniométrica perpendicular à superfície da amostra. Obtém-se o valor de $\theta = \theta_{90}$ e depois $\theta = \theta_{270}$. Calcula-se o valor médio e repete-se o processo até que $\theta_{90} = \theta_{270}$. O alinhamento estará concluído quando o máximo de intensidade ocorrer em $\theta_0, \theta_{90}, \theta_{180}$ e θ_{270} .

Em termos da rede recíproca o alinhamento da amostra corresponde a fazer coincidir o vetor recíproco da reflexão primária \vec{H}_0 e a direção do eixo de rotação χ .

Quando se escolhe como primária uma reflexão proibida, deve-se alinhar então a reflexão de ordem superior não proibida, cuja direção do vetor recíproco é a mesma que a da proibida. Feito o alinhamento com boa precisão, pois quanto maior o ângulo de Bragg da reflexão primária melhor a precisão no alinhamento, acopla-se θ e 2θ e a amostra e o detetor são levados juntos para o ângulo de Bragg da reflexão proibida.

IV.3 - A escolha da reflexão primária

A reflexão primária nas experiências de difração múltipla, é continuamente monitorada com o detetor de radiação. O vetor primário no cristal alinhado coincide com o eixo de rotação do cristal ficando assim permanentemente sobre a esfera de Ewald, portanto em condição de difração. Os outros nós da rede recíproca do cristal quando girados ao redor deste eixo de rotação, ao entrar em contato com a esfera de Ewald geram feixes secundários difratados simultaneamente com o feixe primário e acarretam acréscimos ou decréscimos na sua intensidade. Essas modificações dependem da relação entre as refletividades dos planos primário e secundários, da perfeição cristalográfica, da forma do cristal, etc.

No nosso caso, é fundamental escolhermos uma reflexão primária proibida ou pelo menos com fator de estrutura quase nulo. Isto facilita a observação da contribuição dos átomos de impureza na rede cristalina analisada, haja visto que ela será então medida num ponto onde só a radiação de fun

do (que será a reflexão primária) estará presente. Obviamente devem ser usadas todas as condições que tendam a aumentar esse efeito, melhorando a relação sinal-ruído.

Também é importante notar na escolha da reflexão primária a simetria do eixo de rotação escolhido. Os casos de três feixes simultâneos são os mais indicados para o estudo das impurezas, em particular quando as reflexões primária e secundária envolvidas não são permitidas para o cristal puro. Conseqüentemente chega-se a uma situação em que a escolha de ve recair sobre um eixo de baixa simetria, preferencialmente proibido pelo grupo de simetria espacial do cristal, pois as suas interações com as demais reflexões acarretam geralmente casos de três feixes.

No caso de um cristal de Silício, a reflexão (222) que é proibida pelo grupo espacial, produz reflexões secundárias (caso de três feixes) bastante intensas facilitando a in dexação.

Já no caso do rutilo, usando o eixo quaternário, produzem-se sempre casos de pelo menos quatro feixes. Nestes casos deve ser escolhido um eixo primário correspondente a uma direção não coincidente com um eixo de simetria (por ex. (201)).

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

RESUMO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos a partir da análise dos cristais de Si puro e dopados com Au e Sb, usando a difração múltipla de raios-X. A montagem experimental já foi descrita no capítulo anterior e deve-se apenas salientar que a divergência angular obtida com aquela montagem é de quatro minutos, apresentando portanto, uma resolução boa dos picos de difração múltipla com intensidades razoáveis. Este é um caso em que o uso da radiação sincrotrônica produziria resultados muito melhores devido a sua alta intensidade e baixa divergência.

É descrita uma maneira bem simples para medida da largura mosaico de cristais (V.2) desenvolvida em nosso Laboratório e cujos resultados apresentaram um acordo muito bom, quando comparados com os valores obtidos por outros métodos. (L.P. Cardoso, Cícero Campos e S.Caticha-Ellis, 1983)

São descritos os fatores que influenciaram na escolha das reflexões secundárias a serem medidas; é estudada a influência das posições das impurezas e sua concentração nas intensidades espalhadas multiplamente, tanto para reflexões secundárias proibidas (V.3) quanto permitidas (V.4) pela estrutura cristalina do Si; é também analisado o papel da perfeição cristalina.

Ainda são apresentados neste capítulo, os resultados experimentais obtidos para um cristal de rutilo (TiO_2) (V.5) quando é utilizado o método de desacoplamento de reflexões múltiplas para obter a indexação absoluta de diagramas.

V.1 - Descrição das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho, tanto na parte referente ao estudo das impurezas na rede cristalina, quanto na outra parte que se refere à indexação de diagramas de difração múltipla com baixa simetria são descritas a seguir. As concentrações superficiais foram obtidas das curvas de solubilidade (Trumbore, 1960).

1. Silício puro - Amostra com forma triangular, área superficial de 120 mm^2 e espessura de 0,22 mm. Orientação $|111|$.
2. Si+Au (20min) - forma circular, diametro de aproximadamente 50mm e espessura de 0,26 mm. Nesta amostra a difusão de Au foi feita à temperatura de 896 °C mantida durante 20 min. Concentração superficial da ordem de 5×10^{15} átomos/cm³.
3. Si+Au (75 min) - forma trapezoidal, área superficial de 125 mm^2 e espessura de 0,87 mm. O Au foi difundido a 1000°C durante 75 min. Concentração superficial é da ordem de 10^{16} átomos/cm³.
4. Si+Au (5 h) - forma circular, com diametro de aproximadamente 50 mm e espessura de 0,34 mm. O Au foi difundido a 1000 °C durante 5 horas. A superfície da amostra mostrou-se bastante danificada. Concentração na superfície da ordem de 10^{16} átomos/cm³.
5. Si+Sb - forma circular, diametro de 50 mm e espessura de 0,38 mm. O Sb foi difundido sobre um substrato homogêneo cortado na direção 111 a uma temperatura de 1250 °C. Concentração superficial de aproximadamente 8×10^{19} átomos/cm³.
6. TiO₂ - forma triangular, área superficial de 120 mm^2 e espessura de 1,8 mm. Cristal cortado na direção 201 pelo método descrito em III.5. Sua superfície depois de cortada foi polida na forma usual, sendo o último polimento feito com lixa nº 600.

V.2 - Medidas da largura mosaico dos cristais

Uma variável importante quando se utiliza o programa para o cálculo iterativo das intensidades de pico difratadas multiplamente é a largura mosaico do cristal sob exame, pois Q_{ij}^{pico} é proporcional a $1/\eta$.

Neste trabalho para as medidas das larguras mosaico foi utilizado um método simples de medida direta, desenvolvido em nosso Laboratório (L.P.Cardoso, C. Campos e S.Caticha-Ellis, 1983). Este método consiste em se utilizar um feixe fino de raios X com uma pequena divergência e fazê-lo refletir sucessivamente em pontos alinhados na superfície do cristal, separados entre si por décimos de milímetro. Em cada ponto de medida, o valor de θ para o máximo da intensidade é ajustado com precisão e medido. Os desvios angulares ponto a ponto em θ , correspondem ao desalinhamento dos blocos cristalinos, de tal maneira que seu desvio padrão dá a medida da largura mosaico, para uma distribuição Gaussiana.

O cristal é montado na cabeça goniométrica de uma câmara de Lang, e o feixe de raios-X usado provem de um gerador de foco divergente (Microflex) com 50 μm de tamanho de foco efetivo. A câmara de Lang é requitada por fornecer condições indispensáveis às medidas : ajustes angulares em θ com precisão de 0,0019, fenda ajustável (10 μm) para que o feixe seja fino e tenha baixa divergência, e, permitir a translação do cristal montado na cabeça goniométrica depois de devidamente alinhado. Desloca-se o cristal perpendicularmente em relação à normal aos planos escolhidos, usando a translação da câmara (passos por exemplo de 0,1 mm).

Os resultados obtidos por este método foram comparados aos obtidos por outros métodos de medida da largura mosaico, e o acordo foi muito bom (Cardoso et al, 1983).

A tabela 1 mostra os resultados obtidos das medidas de largura mosaico para as diferentes amostras utilizadas neste trabalho.

Com o intuito de testar o método e o cálculo de intensidades difratadas multiplamente, foi obtido um diagrama de difração múltipla de uma amostra de Silício puro, com radiação $\text{CuK}\alpha_1$ e geometria descrita na parte experimental, através da varredura contínua (velocidade $1^\circ/\text{min}$) em torno da normal aos planos (222), escolhidos como primários (Figura 1). A indexação do diagrama foi feita na forma usual e foram medidas as intensidades de pico gama (Γ) (razão sinal/ruído) de algumas reflexões, casos de três feixes. Essas intensidades foram normalizadas para a secundária transmitida (Laue) ($31\bar{3}$) e o resultado é apresentado na tabela 2. Foi usado nos cálculos o valor $\eta=0,0012^\circ$ medido com o método já descrito.

O valor calculado para a reflexão ($11\bar{3}$) que apresenta a maior discrepância relativa é devido ao fato de que essa reflexão forma um ângulo de 10° com a superfície do cristal, isto corresponde a uma região com um valor de η muito mais alto que o usado no cálculo.

O acordo entre os valores teórico e experimental é muito bom e sugere uma forma alternativa para a medida de fatores de estrutura utilizando apenas um ou mais diagramas de difração múltipla com a vantagem de que o número de correções a serem feitas nos valores experimentais é menor que o necessário pelos métodos clássicos.

TABELA 1
Medidas das larguras mosaico das amostras utilizadas
neste trabalho

AMOSTRA	REFLEXÃO	RADIAÇÃO	η (%)
Si -puro	(333)	Cuka	0,0012
Si+ Au (20')	(333)	Cuka	0,0017
Si+ Au (75')	(333)	Cuka	0,0025
Si+ Au (5h)	(333)	Cuka	0,0017
Si+ Sb			0,0019 (*)
TiO ₂	(402)	Cuka	0,0110

(*) Este valor poderá ser objeto de confirmação posterior.

As amostras de Si(Au) foram fornecidas pelo Dr. Atsuo Iida, da Universidade de Tóquio.

TABELA 2
Comparação entre Gama (sinal/ruído) calculadas e medidas
depois de normalizadas para $I_{31\bar{3}}$.

Reflexão secundária	$\frac{I_{hkl}}{I_{31\bar{3}}}$ (teórico)	$\frac{I_{hkl}}{I_{31\bar{3}}}$ (experim)
(15 $\bar{3}$) + (33 $\bar{1}$)	3,50	3,63
(331)	9,10	10,16
($\bar{3}$ 31)	1,00	0,97
($\bar{3}$ 5 $\bar{1}$)	1,24	1,08
(11 $\bar{3}$)	3,13	2,13
(35 $\bar{3}$)	1,71	1,39
($\bar{1}$ 11)	16,94	15,39
(31 $\bar{3}$)	1,00	1,00
($\bar{1}$ 51)	0,93	0,92
(311)	15,03	15,32

V.3 - Estudo da concentração de impurezas na rede cristalina

V.3.1 - Limitações na escolha da reflexão secundária proibida

Como já foi visto no Capítulo III, espera-se obter informação sobre a concentração de impurezas, estudando a intensidade espalhada multiplamente na posição de um nó proibido da rede recíproca do cristal.

Vamos enumerar agora, os requisitos impostos naquele Capítulo, e que vão orientar nossa escolha.

- 1) Serão estudados apenas casos de três feixes simultâneos;
- 2) A reflexão primária é proibida pelo grupo espacial do cristal e sua intensidade quase nula ($F_{222}=1,54$);
- 3) A reflexão secundária também é proibida pelo grupo espacial do cristal;
- 4) A reflexão de acoplamento é permitida;
- 5) Além de permitida, exige-se que a reflexão de acoplamento seja a mais intensa possível;
- 6) Os casos Bragg-Bragg são pouco mais sensíveis que os Bragg-Laue.

A partir desses comentários, deve-se em primeiro lugar fazer a análise da indexação de um diagrama de difração múltipla de raios-X para o Si, tomado com radiação $\text{Cu}\alpha_1$, para a reflexão primária (222) proibida e usando o vetor de referência $(\bar{1}10)$, para a escolha das eventuais posições de medida.

Como primeiro resultado observa-se que todos os casos que satisfazem as seis exigências anteriores aparecem, ou em interferência ($\Delta\chi \sim 0,03\varphi$) com outro caso de três feixes,

ou em casos de quatro ou mais feixes. Portanto, estão descartados os casos Bragg-Bragg e conseqüentemente a exigência nº 6 não pode ser cumprida.

No intervalo angular $0^\circ \leq \chi \leq 90^\circ$ aparecem 9 posições B-L de medida que obedecem aos quatro primeiros requisitos. Quando exige-se o cumprimento do nº 5, esses casos Bragg-Laue ficam limitados a apenas dois: $(000)(222)(\bar{2}40)/(4\bar{2}2)$ em $\chi=63,796^\circ$ e $(000)(222)(40\bar{2})/(\bar{2}24)$ em $\chi=77,991^\circ$. Escolheu-se o primeiro por estar próximo ($1,92^\circ$) a uma reflexão secundária bem intensa (311) , o que possibilitaria uma boa referência para o processo de medida.

V.3.2 - Dependência da reflexão secundária proibida ($\bar{2}40$) com a perfeição cristalina

Seguindo no estudo da reflexão secundária ($\bar{2}40$) foram feitos cálculos da intensidade de pico para essa reflexão como função da largura mosaico (η) do cristal, para o Si puro e com diferentes dopagens de Au e Sb. Nos cálculos foram utilizadas três concentrações de impurezas diferentes 0,0001%, 0,001% e 0,01% para o caso do Au e 0,001%, 0,01% e 0,1% para o Sb. Em ambos os casos foi levado em conta que as impurezas ocupavam posições diferentes na rede cristalina do Si, discriminadas abaixo:

Posições	{	intersticiais	{	sítio tetraedral	-	α
				(posição especial <u>b</u>)		
				sítio hexagonal	-	β
				(posição especial <u>d</u>)		
		substitucionais	{	átomos nas oito posi-		
				ções especiais <u>a</u>		

As situações imaginadas para o conseqüente estudo foram:

- 1) Todos os átomos de impureza ocupando a posição α ;
- 2) Todos os átomos de impureza ocupando a posição β ;
- 3) Todos os átomos de impureza com igual probabilidade de substituir os átomos normais (γ).

Na figura 2 mostra-se o resultado dos cálculos de $\Gamma_{\bar{2}40}^-$ (relação sinal/ruído) como função de η . Esse cálculo foi feito pelo método iterativo usando 21 termos, para os valores da

concentração (c) de impurezas já discriminados.

O cálculo mostrou que a curva $\Gamma = \Gamma(\eta)$ independe da concentração de impurezas e de sua localização na rede cristalina. Entretanto, variando \underline{c} deformações da rede são produzidas que alteram o valor de η , isto é, existe uma dependência

$$\eta = \eta(c) \quad (1)$$

função, que no entanto não é conhecida.

O resultado acima mostra que quando calculamos a dependência de Γ em função de η ela independe de c , o que realmente significa que Γ depende de \underline{c} através da (1), isto é:

$$\Gamma = \Gamma(\eta(c)) \quad (2)$$

Este fato justifica o tratamento matemático feito no qual foi admitido de início que a distorção da rede, dentro de certos limites, está levada em conta através da largura mosaico.

A análise do gráfico permite ainda concluir que a intensidade de pico dessa reflexão é maior para valores de η menores, o que significa, cristais de Si mais perfeitos. Em outras palavras, quanto mais imperfeito for o cristal de Si, menor será a intensidade de pico da reflexão secundária proibida ($\bar{2}40$). Isto é devido a que para esse reflexão há um decrescimo na intensidade de base (Aufhellung) ou seja, $\Gamma < 0$. Aumentando o teor de impurezas, como a contribuição destas é positiva, o pico de "Aufhellung" terá menor valor absoluto. Pode-se imaginar que aumentando bastante a concentração poder-se-ia obter um pico positivo (unweganregung) o que não acontece em ambos os casos Si (Au) e Si(Sb) porque antes é atingido o limite de solubilidade.

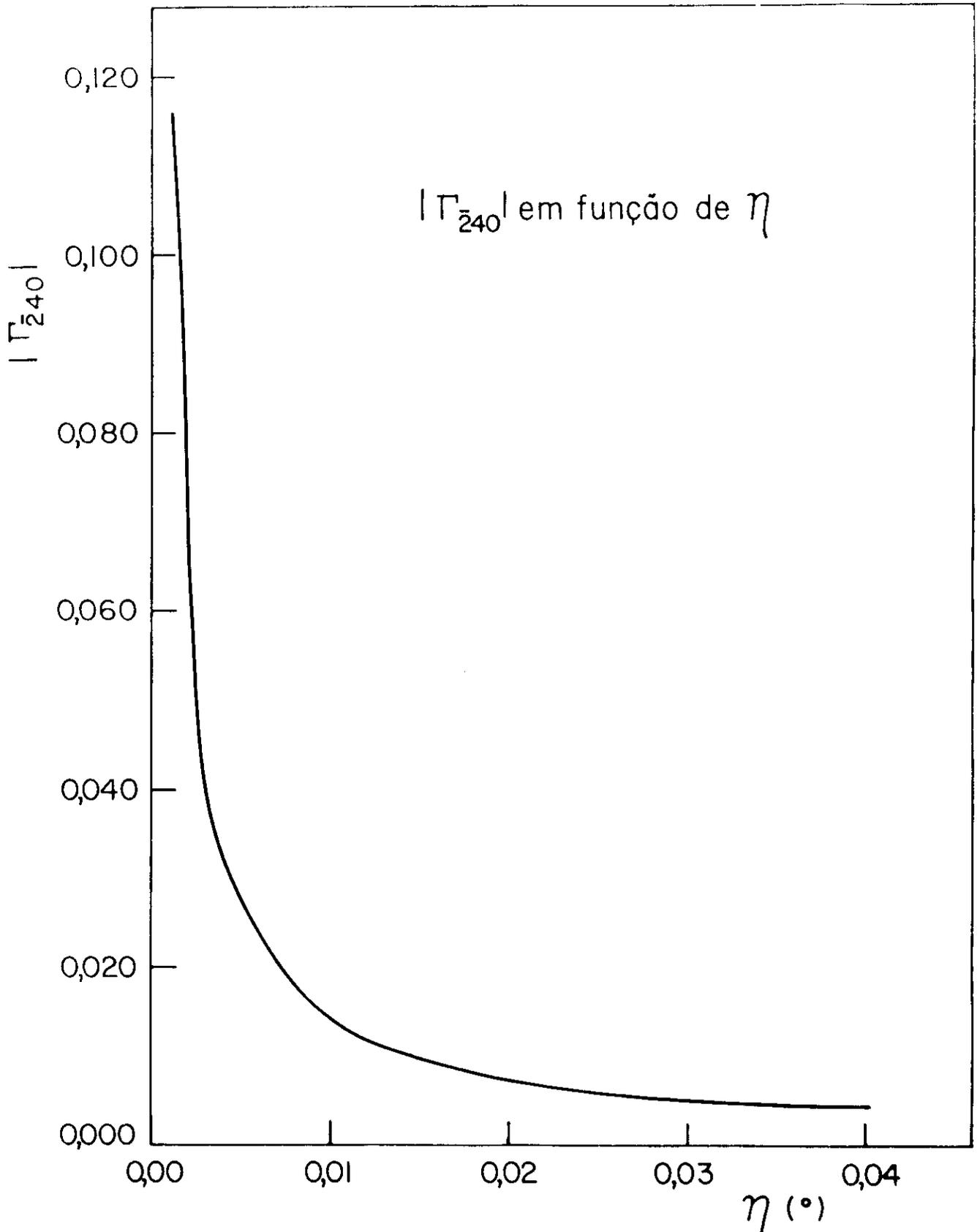


FIG. 2 - Dependência de $|\Gamma_{240}|$ em função da largura mosaico (η).

Encontra-se assim, que o valor de Γ para a reflexão $(\bar{2}40)$ é praticamente insensível à posição e a concentração de impurezas (variações na quarta casa decimal), entanto que depende muito do valor da largura mosaico η .

A medida desta reflexão secundária proibida pelo grupo espacial aparece como um desafio pois, até agora ao nosso conhecimento, não foi feita. Tentativas feitas por outros autores (por exemplo, Colella e Merlini, 1966) tanto em cristais puros como em dopados com B, falharam.

V.3.3 - Medida da reflexão secundária ($\bar{2}40$) proibida

Foram feitos cálculos da intensidade de pico para essa reflexão no cristal puro. No caso, já sabemos que ela aparece como um decréscimo de intensidade com relação à intensidade de base fornecida pela reflexão (222) cujo fator de estrutura como é sabido, não é estritamente nulo.

O valor calculado da relação sinal/ruído foi

$$\Gamma_{\text{teórico}} = -0,1003 ,$$

usando-se o valor medido de $\eta=0,00129$, para o Si puro. A realização da medida é extremamente difícil devido as baixas intensidades envolvidas, apesar de termos usado um gerador Rotaflex em montagem de foco fino, o qual admite uma carga de potência de $\frac{1,9 \text{ kW}}{0,04 \text{ mm}^2} = 47,5 \text{ kW/mm}^2$.

O efeito foi medido em dois cristais de Si considerados "puros". (Vide figura 3 que reproduz um diagrama no qual está assinalada a presença desta reflexão e a figura 4 que reproduz em varredura lenta a região que contém a reflexão ($\bar{2}40$)).

O valor medido para a relação sinal/ruído foi:

$$\Gamma_{\text{med}} = -0,13 \pm 0,03$$

o qual deve-se considerar em excelente acordo com o valor teórico.

Resta ainda dizer que, no cálculo teórico foi admitido que o fator de estrutura da reflexão ($\bar{2}40$) é estritamente nulo o que, como no caso da (222) pode não ser rigorosamente exato. A medida feita aqui, repetida com maior precisão permitir-nos-á obter, pela primeira vez, um valor de $F_{\bar{2}40}$ que poderia quiçá, não ser nulo.

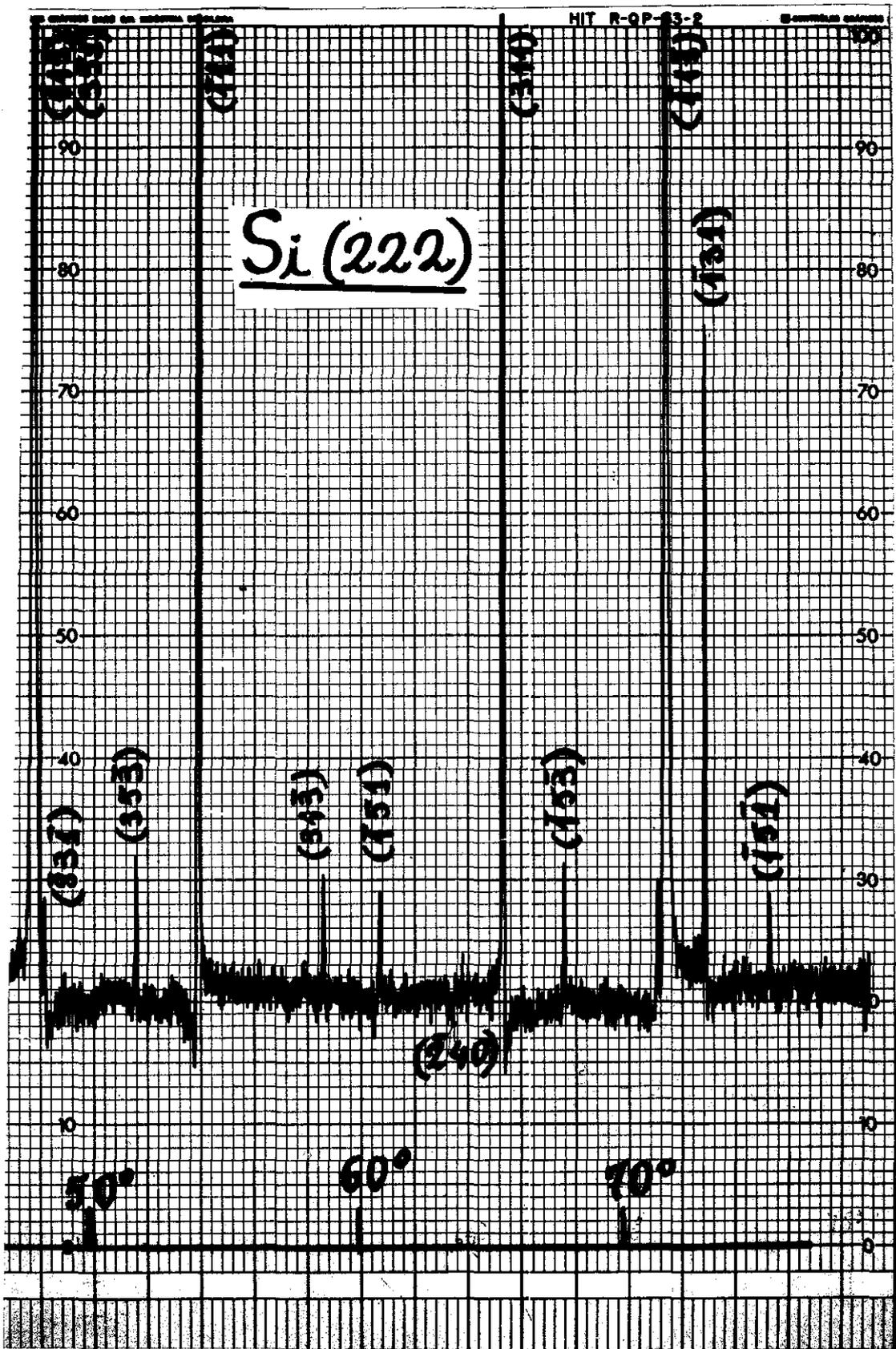


Fig. 3 - Diagrama de Difração múltipla de raios-X para o Si (222). A reflexão secundária (240) proibida está assinalada.

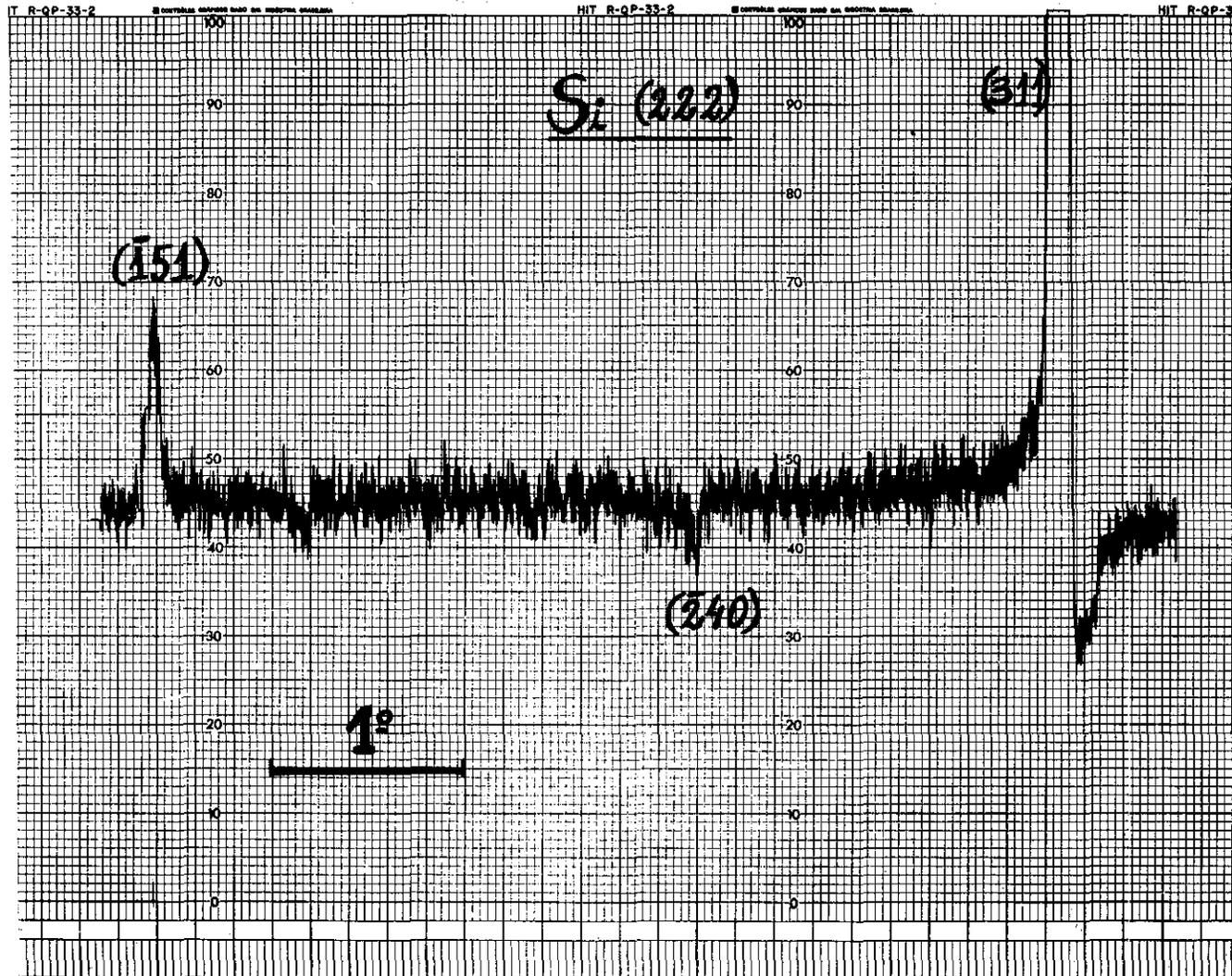


Fig. 4 - Diagrama mostrando em varredura lenta a reflexão (000) (222) ($\bar{2}40$).

V.4 - Estudo da localização de impurezas na rede cristalina

V.4.1 - Escolha da reflexão secundária permitida

No Capítulo III foram feitos os cálculos e discutiu-se os casos de três feixes simultâneos, para a reflexão primária proibida e as secundárias permitidas, que seria o caso favorável ao estudo da localização de impurezas. Foram analisados os casos Bragg-Bragg e Bragg-Laue, e chegou-se à conclusão que a potência do feixe primária cresce linearmente com $y = \bar{Q}_{12}/2\mu$, ou seja, com a intensidade da reflexão de acoplamento, e o coeficiente angular desta reta, em ambos os casos é aproximadamente o mesmo e da ordem de $0,3 z = 0,3 \bar{Q}_{02}/2\mu$. (Vide parágrafo III.3) Este resultado significa que, nesse caso, a variação da potência do feixe primário com y será, pelo menos, duas ordens de grandeza mais sensível que no caso da reflexão secundária proibida, pois a variável z é da ordem de 10^{-3} para o caso do Si dopado. Entretanto, pode-se notar que para outros cristais analisados esse valor varia, permitindo eventualmente obter casos mais favoráveis para o estudo.

Tendo em vista o exposto acima, fizemos a escolha para o caso do Si dopado com Au da reflexão secundária $(31\bar{3})$, apenas para confirmação pelos cálculos teóricos, da possibilidade ou não do estudo da localização de impurezas, mesmo que estivessem em jogo concentrações bem baixas. Duas outras reflexões secundárias foram escolhidas, sendo uma caso Laue $(\bar{3}31)$ e outra Bragg (331) , no caso do Si dopado com Sb.

V.4.2 - Comportamento de reflexões secundárias permitidas com a localização de impurezas. Dopagens com Au e Sb.

Foram feitos os cálculos das intensidades de pico e conseqüentemente se chegou ao valor de Γ para a reflexão secundárias (31 $\bar{3}$) do Si dopado com Au (amostra n $^{\circ}$ 4). Os valores de $R = \Gamma(\text{dopado})/\Gamma(\text{puro})$ foram calculados para diferentes localizações das impurezas em função das concentrações c , de impurezas correspondentes às encontradas normalmente na amostras de Si com dopagem de Au. Os cálculos foram feitos com valores constantes de η , iguais ao medido em cada cristal. Como foi dito anteriormente, $\eta = \eta(c)$ e o seu valor deveria ser considerado como variável.

Os casos escolhidos para a localização são os que chamamos de α , β e γ , com a concentração variando até $2 \times 10^{-5}\%$ de Au, que corresponde ao seu limite de solubilidade (Trumbore, 1960).

O valor de R só varia na 4^a casa decimal para as diferentes localizações e concentrações. Isto significa que é impraticável a medidas nas condições experimentais usadas em nosso trabalho, pois dispomos só de geradores convencionais.

Optamos então, pelo estudo do Si dopado com Sb, que apresenta uma solubilidade atômica bem maior; o efeito da dispersão anômala não é importante para a radiação usada, mais é levada em conta no cálculos.

O resultado dos cálculos de R para o Si(Sb) é mostrado nas figuras 5 e 6 para as reflexões (000)(222)(331) e (000)(222)($\bar{3}31$), casos Bragg-Bragg e Bragg-Laue respectivamente. Observa-se que os gráficos mostram o mesmo comportamento de R com a localização para o intervalo de concentrações escolhido,

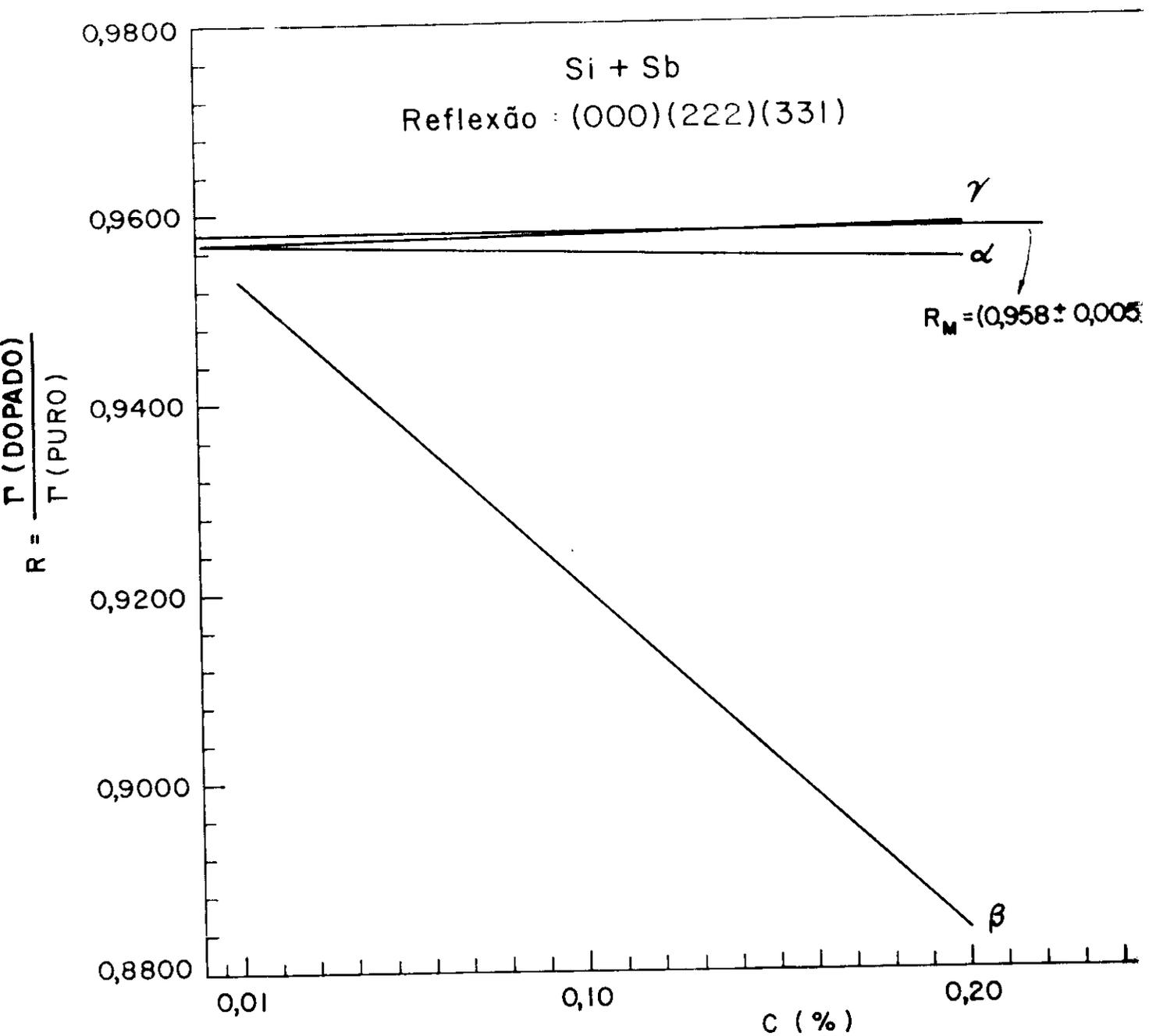


FIG. 5 - Dependência de R em função da concentração C para Reflexão (000)(222)(331)

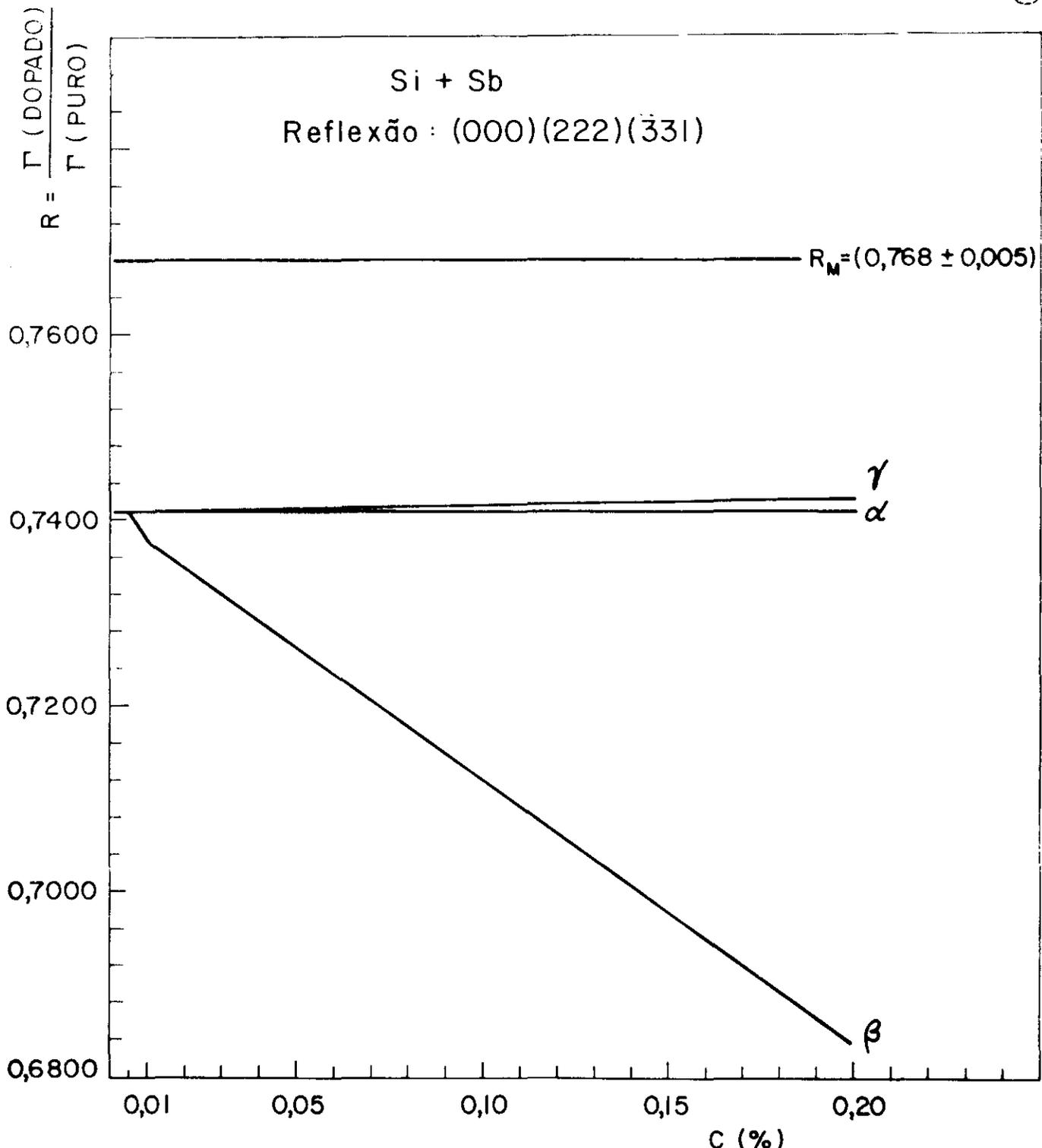


FIG.6 - Dependência de R em função da concentração C para Reflexão (000)(222)($\bar{3}$ 31)

encontrando-se as curvas na mesma ordem.

Foram obtidos diagramas de difração múltipla para o Si dopado com Sb, com radiação $\text{CuK}\alpha$ usando a geometria já de talhada no Capítulo IV. A figura 7 mostra um desses diagramas para a reflexão primária (222) e uma varredura onde aparecem os planos de simetria situados a $0^\circ, 30^\circ$ e 60° . Este diagrama tem sua indexação feita em forma absoluta, pois discriminamos a ambiguidade entre as reflexões que aparecem como casos Bragg-Bragg em 30° (000) (222) (133) e Bragg-Laue (000) (222) ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) usando o método de Chang e Caticha-Ellis (1978). Para tanto, posiciona-se o detetor para receber a reflexão secundária (133) com o cristal devidamente alinhado e posicionado para refleti-la, levantando assim a ambiguidade. Nesta figura estão assinaladas as reflexões secundárias sobre as quais foram medidas as intensidades de pico.

A partir dos valores experimentais de Γ calculou-se R_{med} , cujos valores foram $R_{331} = (0,958 \pm 0,005)$ e $R_{\bar{3}\bar{3}\bar{1}} = (0,768 \pm 0,005)$ onde a precisão está principalmente limitada pela estatística das contagens já que a intensidade da reflexão primária é muito baixa. Foram usados tempos de contagem de 100 s em cada máximo tendo sido feitas de 3 a 5 medidas independentes em cada um.

É importante notar que as figuras 5 e 6 dependem muito do valor de η usado no cálculo, ao extremo de que uma mudança de 1×10^{-4} em η produz uma variação de 8×10^{-3} em R . Isto significa que as conclusões eventualmente tiradas destes diagramas devem ser pesadas criticamente e apontam mais uma vez para a necessidade de se trabalhar com fontes de muito maior intensidade, o que permitiria obter valores mais confiáveis para R_{med} . Provavelmente trabalhando com cristais mais imperfeitos, o problema dos erros em η e R_{med} não seja tão crítico.

Como se observa nas figuras 5 e 6, as retas que aparecem correspondem às posições α, β e γ . A concentração medida nesse caso é a superficial (c_s).

No caso do Silício, o fato de existirem três posições possíveis para as impurezas é o fator que complica o problema, pois além da combinação linear entre as retas α, β e γ (duas equações e três incógnitas) deve-se ter mais uma condição física para resolver o problema. Entretanto, se o cristal analisado apresentar apenas duas posições possíveis na sua cela unitária para os átomos de impureza, por exemplo o TiO_2 (parágrafo III.4), a solução usando uma combinação linear das duas retas pode ser aplicada ao problema. No rutilo os sítios intersticiais são todos equivalentes e têm igual probabilidade de ocupação, o mesmo acontecendo com as posições substitucionais. Logo, estabelece-se as equações das retas combinações lineares das posições intersticial e substitucional, e a partir da solução do sistema obtido de duas equações e duas incógnitas, obtêm-se as concentrações em cada posição através dos coeficientes da combinação linear. O intervalo de concentração em cada caso seria determinado, se fossem marcados nos gráficos (R vs. c) as retas correspondentes aos valores experimentais influenciados pelos seus desvios.

A reflexão secundária (331) no diagrama de Si(222) (fig.5) pode servir para ilustrar como colocar os átomos nas distintas localizações. Supondo que $c_\beta = 0$, o que parece muito possível, a combinação linear entre as retas α e γ conduz a

$$\begin{aligned} c_\alpha &= 0,06 c_s \\ c_\gamma &= 0,94 c_s \end{aligned} ,$$

o que indicaria predomínio das posições substitucionais sobre as intersticiais neste caso. Este resultado contudo, deve ser considerado apenas como preliminar e medidas obtidas com sincrotron poderão melhorá-lo.

V.5 - MEDIDAS COM O MÉTODO DE DESACOPLAMENTO DE REFLEXÕES MÚLTIPLAS

Foram obtidos vários diagramas de difração múltipla de raios-X para o rutilo (TiO_2), com a reflexão primária (201) que não possui simetria e é proibida pelo grupo espacial do cristal, tomados com a radiação $\text{Cu}\alpha_1$.

Pode-se observar nos diagramas apresentados nas figuras 8, 9 e 10 para diferentes intervalos angulares, que a maioria dos picos que aparecem correspondem a casos de três feixes simultâneos, o que demonstra a validade do método no desacoplamento das reflexões múltiplas. Os dois primeiros diagramas cobrem um intervalo angular de 30° a 180° e mostram os dois planos de simetria diferentes a 90° e 180° , sendo que neste último apenas aparecem as reflexões que se encontram no intervalo já citado. O terceiro diagrama compreende o intervalo de 210° a 300° e mostra o plano de simetria em 270° que é a repetição daquele que aparece a 90° .

Várias conclusões podem ser extraídas dos diagramas como por exemplo:

1) A reflexão secundária (011) que aparece na fig. 8 em $\chi=32,469^\circ$ é aproximadamente 6 vezes mais intensa (do diagrama) que a secundária (0 $\bar{1}\bar{1}$) que está em $\chi=82,146^\circ$ neste mesmo diagrama. Este fato é devido às reflexões de acoplamento envolvidas, a ($\bar{2}10$) e ($\bar{2}\bar{1}\bar{2}$), que possuem diferentes intensidades, sendo a primeira mais forte que a segunda; este mesmo efeito aparece para outras reflexões secundárias, por exemplo, (210), (211), etc.

2) Reflexões secundárias da mesma família, como por exemplo, a (111), aparecem algumas acopladas com outra secundária em casos de quatro feixes (1 $\bar{1}$ 0)(111) outras desacopladas, em casos de três feixes, (1 $\bar{1}\bar{1}$). Também existem casos como as (421) que

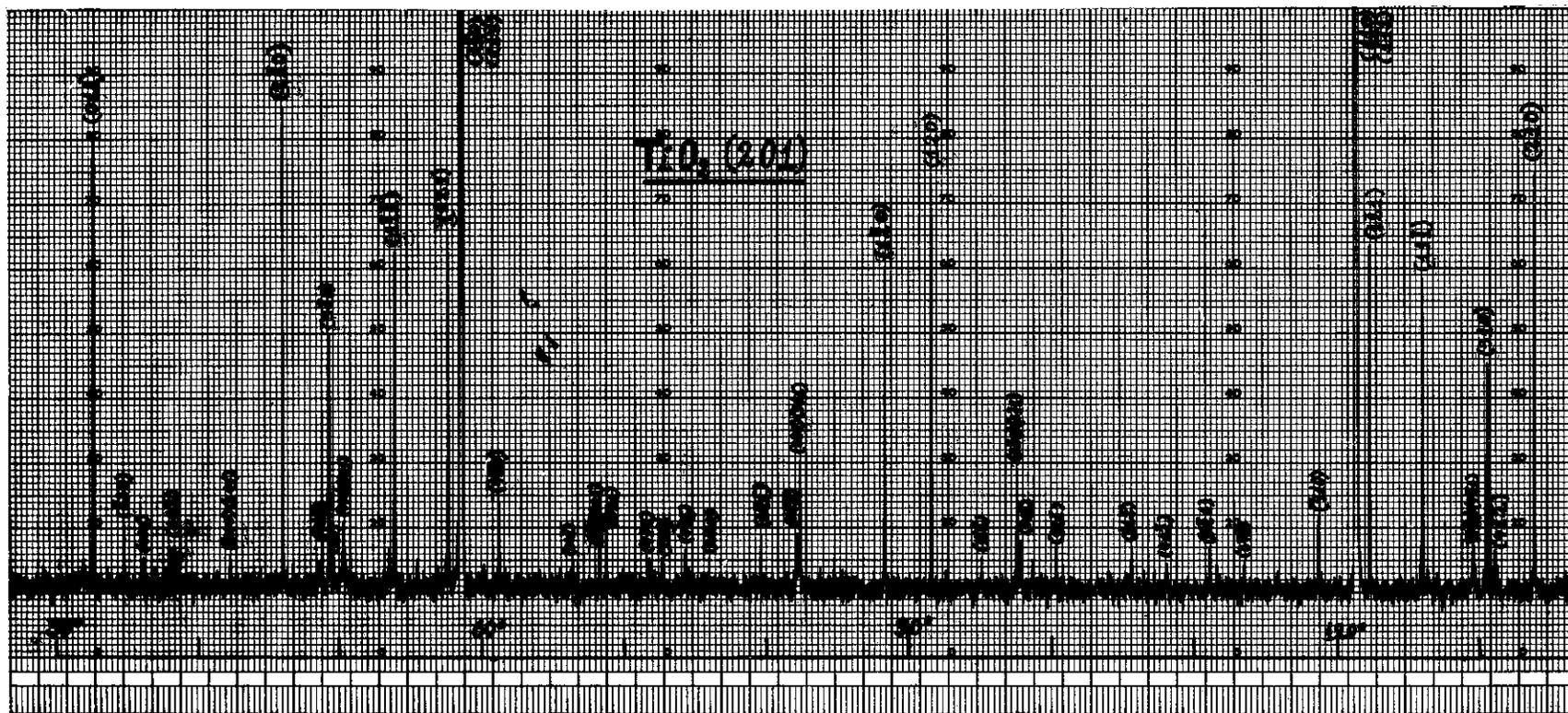


Fig.8 - Diagrama de difração múltipla de raios-X para o TiO_2 (201). Região entre 30° e 130° . Método de desacoplamento de reflexões múltiplas.

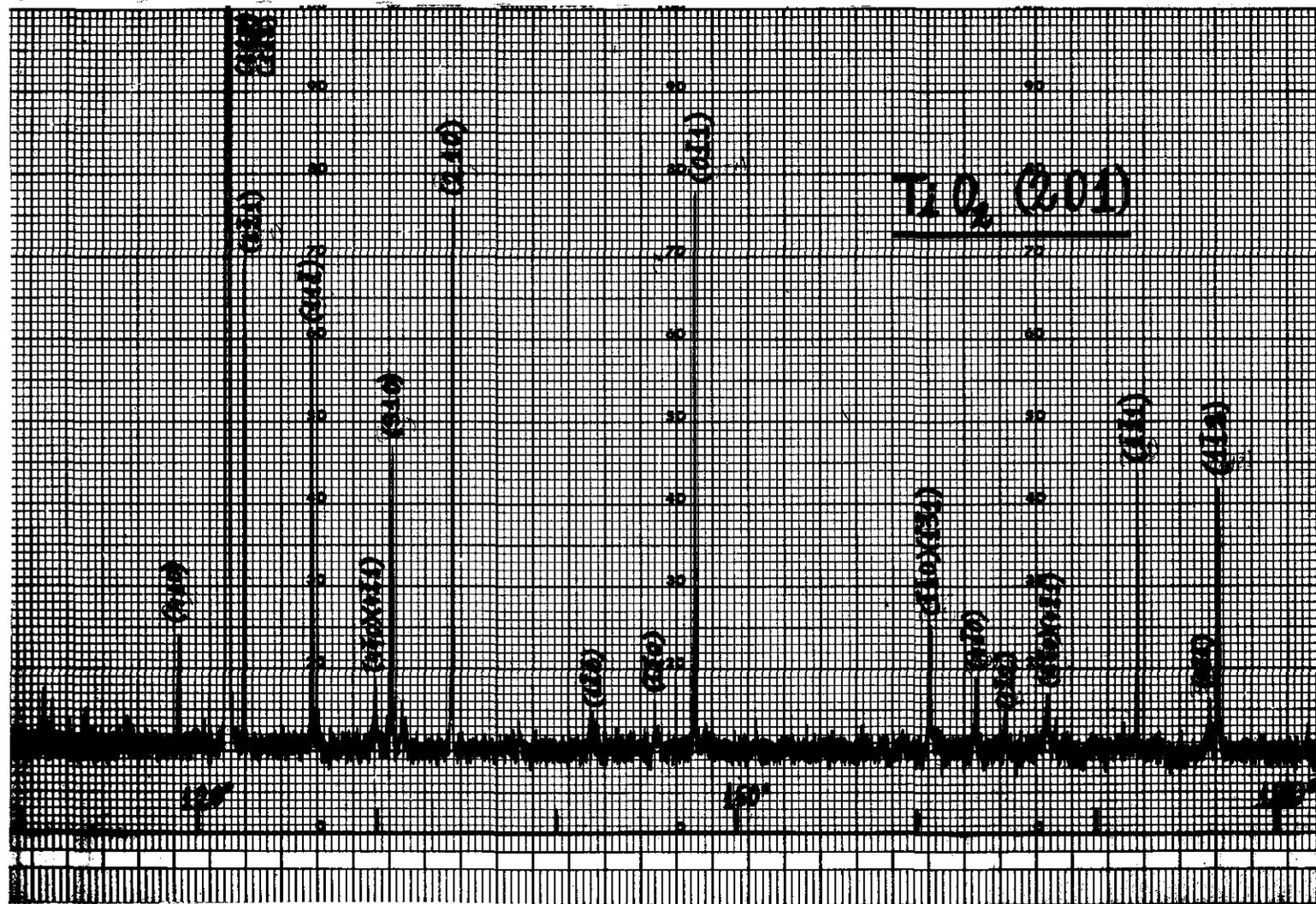


Fig.9 - Diagrama de difração múltipla de raios-X para o $\text{TiO}_2(201)$. Região entre 110° e 180° .

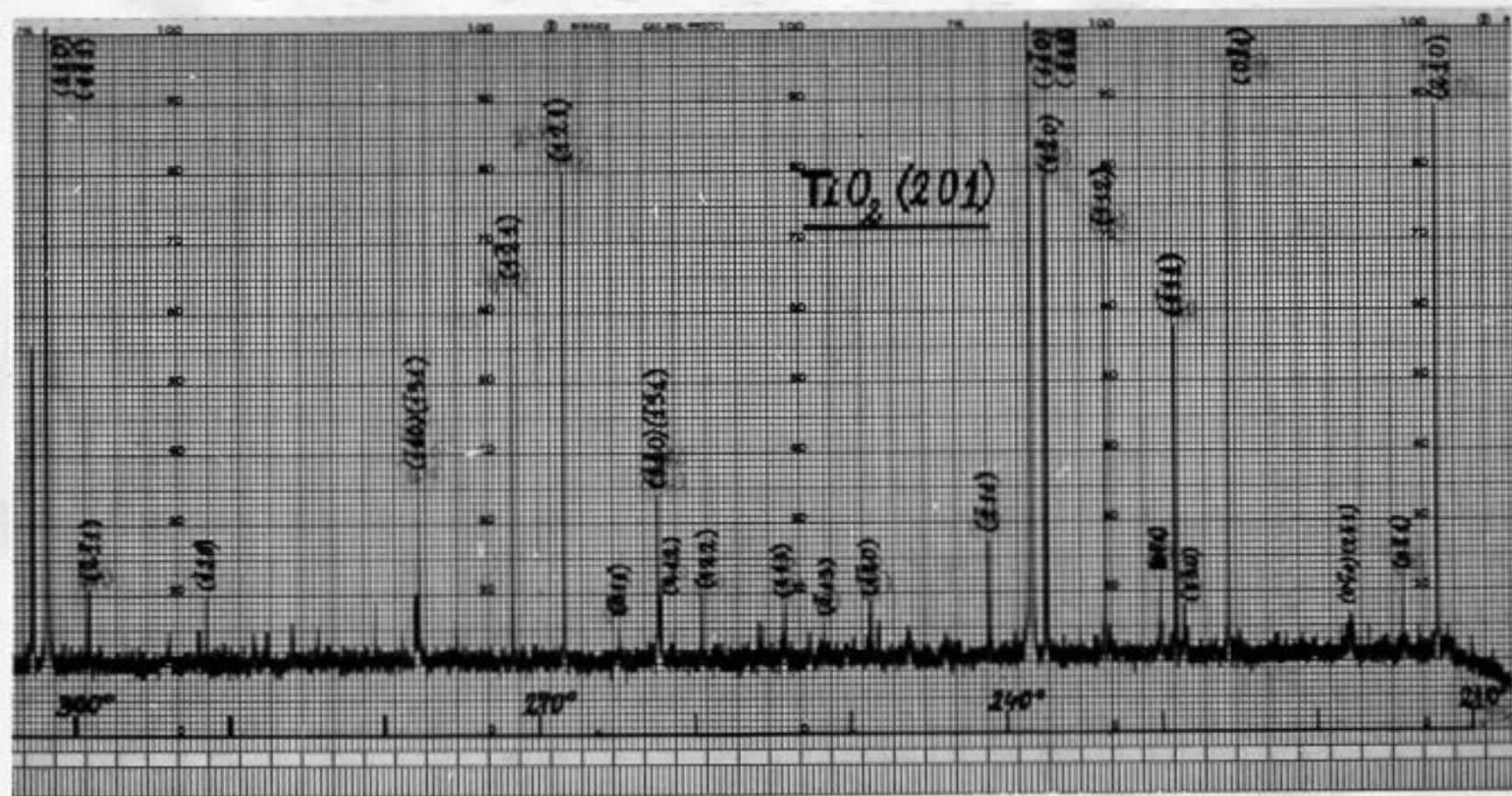


Fig.10 - Diagrama de difração múltipla de raios-X para TiO_2 (201). Região entre 210° e 300° .

aparecem como casos de quatro feixes acopladas à (040) em $\chi=42,199^\circ$ e acopladas à (440) em $\chi=50,209^\circ$. Quer dizer, são 2 casos de quatro feixes em que uma mesma reflexão secundária, no caso a (421) aparece envolvida produzindo picos de diferentes intensidades.

3) A indexação deste diagrama feita na forma usual torna-se absoluta, a partir da escolha do vetor de referência, pois como já foi explicado no parágrafo III.5, para uma mesma família de reflexões secundárias permitidas, algumas produzem reflexões de acoplamentos permitidas pela interação com a primária (201) e portanto aparecem no diagrama. Outras produzem acoplamentos proibidos e não devem aparecer no diagrama.

Com o intuito de verificar a indexação, foram feitos cálculos das intensidades de pico para algumas reflexões secundárias, usando o valor medido para $\eta=0,011^\circ$ (Tabela 1). Tomou-se a relação com $I_{(\bar{1}20)}$ para fins de normalização, e obteve-se os resultados que vão mostrados abaixo.

	(120)	($\bar{1}\bar{2}0$)	(011)	(0 $\bar{1}\bar{1}$)	($1\bar{2}1$)
$\frac{I_{h1\ell}}{I_{\bar{1}20}}$	5,267	5,195	5,641	1,003	4,254

Comparando-se os valores calculados acima, com os correspondentes aos picos registrados nos diagramas apresentados (figs.8,9 e 10) nota-se um bom acordo entre os valores.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E OUTROS DESENVOLVIMENTOS PREVISTOS

VI.1 - Conclusões

Neste trabalho usamos a técnica da difração múltipla de raios-X no estudo da concentração e localização de impurezas na rede cristalina e os resultados obtidos podem ser divididos em dois tipos: o primeiro constitui a parte fundamental da Tese e o segundo, talvez não menos importante, apareceu como subproduto da pesquisa. A saber:

- 1) Contribuição ao estudo de impurezas na rede cristalina, quanto à concentração e localização;
- 2) Desenvolvimento na própria técnica da difração múltipla que poderão eventualmente contribuir na resolução de outros problemas como indicados mais abaixo.

VI.1.1 - Contribuições ao estudo de impurezas na rede.

1) Foi feito o cálculo cinemático da influência dos átomos de impureza nas refletividades de diferentes planos cristalinos para os raios-X, mostrando que sempre que a distorção da rede seja pequena, as impurezas tanto intersticiais quanto substitucionais contribuem só para a intensidade nos nós da rede recíproca do cristal.

2) A análise da intensidade obtida da teoria desenvolvida, mostra que as intensidades dos picos correspondentes aos nós permitidos da rede recíproca do cristal, em princípio, podem dar informação da localização das impurezas. Enquanto que os nós proibidos contém informação sobre a concentração dessas impurezas.

3) Também foi apresentada uma maneira de calcular, usando a difração múltipla com reflexão primária proibida, a fração (α) de celas com impurezas, desde que uma reflexão secundária proibida seja medida, tomando a relação entre as intensidades de um $n\bar{o}$ proibido e outro permitido, eliminando-se os fatores de escala. Esta relação de intensidades é igual a $\frac{I_{\text{proibida}}}{I_{\text{permitida}}} = \left(\frac{\alpha f_p}{|F_H|} \right)^2$ onde f_p é o fator de espalhamento atômico da impureza, e F_H o fator de estrutura da reflexão permitida para o caso de impureza intersticial. Para impureza substitucional substitui-se f_p por $(f_p - f_q)$ onde f_q é o fator de espalhamento para o átomo normal da rede.

4) A aplicação da teoria ao caso de três feixes difratados simultaneamente, proporcionou várias conclusões usando as aproximações de segunda e terceira ordens, para as intensidades quando foram estudados casos Bragg-Bragg e Bragg-Laue sendo a reflexão primária proibida e as secundárias proibidas e permitidas. Foram feitas análises do comportamento da potência do feixe primário com as reflexões de acoplamento. Chegou-se a conclusão que para o estudo da concentração com reflexões primária e secundária proibidas, convém utilizar para três feixes, casos Bragg-Bragg que é mais sensível. No caso de reflexão secundária permitida não há diferença entre os casos Bragg-Bragg e Bragg-Laue. Porém em todos os casos sempre deve-se escolher a reflexão de acoplamento a mais forte possível.

5) Como foram estudadas apenas aproximações de segunda e terceira ordens, a validade deste estudo foi confirmada através das curvas de η em função de Γ (relação sinal/ruído) para os 2 casos Bragg-Laue e Bragg-Bragg, com reflexões secundárias proibida e permitidas respectivamente. Nessas curvas, observa-se que as soluções em aproximações sucessivas em série de

Taylor, aparecem distribuídas as de número par de termos de um lado da solução considerada exata (21 termos) e as de número ímpar do outro lado, o que concorda com o resultado encontrado por Parente e Caticha-Ellis, 1974. As aproximações em segunda ordem apresentaram uma boa concordância com a solução considerada exata, o que torna válido o estudo analítico das potências (Ver figs. III.2 e 3).

6) Foram calculadas teoricamente as razões R entre os gamas no caso dopado e puro, para Au e Sb e Si puro, em função da concentração atômica de impurezas e a localização das mesmas na rede. A conclusão extraída para o caso da reflexão secundária proibida foi que o estudo analítico em segunda ordem apresentou como casos mais favoráveis os de três feixes Bragg-Bragg. Entretanto, todas as reflexões secundárias Bragg aparecem em casos de quatro feixes ou em 2 casos de três feixes indistinguíveis para a geometria normal usada em difração múltipla, pois a separação é de apenas $0,028^\circ$. Portanto não há caso de três feixes Bragg-Bragg bons para se medir, e a opção ficou para o caso Bragg-Laue (000) (222) ($\bar{2}40$) cujo acoplamento é forte ($4\bar{2}2$). No entanto já foi mostrado que o efeito seria menor ainda nesse caso, o que tornou impraticável a medida da concentração usando reflexões proibidas no caso do Si e possivelmente também em estruturas similares, embora a separação dos dois picos citados poderia ser maior possibilitando a medida.

7) Do estudo das secundárias permitidas foram obtidas as curvas de R em função da concentração atômica para diferentes posições do átomos de impureza. Foram estudadas as reflexões secundárias (331) Bragg e ($\bar{3}31$) Laue, no caso do Si(Sb) e a ($31\bar{3}$) para o Si(Au). É óbvio que os intervalos de concentração atômica são muito diferentes pois os limites de solubilidade também o são. No caso da dopagem com Au, não há variação perceptí-

vel de R com a concentração nas experiências realizadas, mas eventualmente poder-se-ia encontrar casos mais favoráveis. Para o Si(Sb) foram feitas medidas de R para as duas reflexões secundárias (331) e ($\bar{3}$ 31) sendo que a primeira permitiu obter valores preliminares da distribuição de impurezas. O fato importante a ser enfatizado é que cada tipo de localização produz uma curva R(c) diferente.

8) O uso das curvas R(c) para cada localização depende do valor medido para a concentração, o que deveria ser feito usando as reflexões proibidas. No caso do Si isto não foi possível pelas razões já analisadas. Porém o método para extrair os valores de c_α , c_β e c_γ foi esboçado no texto.

VI.1.2 - Contribuições ao estudo da técnica de difração múltipla

9) Um fator que complica os cálculos no caso do Si e estruturas similares, provém do fato de existirem dois tipos diferentes de sítios intersticiais possíveis cada um constituído por um conjunto de posições equivalentes do grupo espacial e mais um grupo de posições substitucionais, equivalente entre si. Isto faz aparecer três curvas diferentes R(c) sendo uma para cada tipo de localização. O problema é mais simples quanto menor o número de localizações possíveis, por exemplo, no caso do rutilo só existe um conjunto de intersticiais e outro de substitucionais, isto é, duas curvas R(c) o que simplifica muito o cálculo da distribuição das impurezas entre ambas as posições.

10) Um parâmetro importante nos cálculos da difração múltipla de raios-X, principalmente quando se trabalha com intensidade de pico é a largura mosaico (η). Existem 2 métodos para o cálculo de η que são: através da largura a meia altura da varredura ω (rocking curve) ou através da medida de picos de difração

múltipla tomando a razão entre as intensidades de reflexões difratadas multiplamente e a primária, método desenvolvido por S. Caticha-Ellis em 1969. No entanto, os 2 métodos apresentam algumas dificuldades pois, se na varredura ω é necessário obter o perfil intrínseco do cristal sem os fatores instrumentais o que é difícil, no segundo método é necessário obter bons diagramas de difração múltipla e indexá-los, o que leva algum tempo.

Durante a realização deste trabalho, foi desenvolvido um terceiro método, cujos resultados foram comparados com os obtidos pelos outros dois já descritos (Lisandro P. Cardoso, Cícco Campos e S. Caticha-Ellis, 1983). Os requisitos para esse método são: obtenção de um feixe fino e uma translação da amostra perpendicular ao feixe de raios-X o que pode ser obtido por exemplo, com uma câmara de Lang. A medida de η é obtida diretamente das leituras dos valores de θ , ajustados para o máximo de intensidade, após cada translação do cristal perpendicularmente ao feixe.

11) Foi desenvolvida durante este trabalho a idéia de usar como primária uma reflexão proibida pelo grupo espacial do cristal que não coincida com um eixo de simetria do mesmo. Este fato acarreta um sem número de novas possibilidades, pois desde que o eixo de rotação não é mais um eixo de simetria, os acoplamentos entre as reflexões secundárias e a primária podem resultar reflexões proibidas ou permitidas para uma mesma família de planos, permitindo com isso, discriminar os pares de Bijvoet (hkl) e $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ sem o uso da dispersão anômala.

12) Uma outra aplicação da idéia acima, resulta numa indexação absoluta dos diagramas de difração múltipla, pois as intensidade de picos correspondendo a uma mesma família apare-

cem no diagrama com valores diferentes, devido aos diferentes acoplamentos, indicando a posição correta dos espelhos de reflexão. Como exemplo, foi cortado um cristal de TiO_2 tetragonal, na direção (201) que não tem simetria e cuja reflexão é proibida pelo grupo espacial. No diagrama de difração múltipla obtido girando ao redor do vetor (201) observa-se que reflexões como a (011) e a $(0\bar{1}\bar{1})$ que são equivalentes apresentam intensidades em que a primeira é aproximadamente 7 vezes maior que a segunda, devido a que os acoplamentos respectivos $(\bar{2}10)$ e $(\bar{2}\bar{1}\bar{2})$ são muito diferentes.

13) Um outro achado, que foi necessário para executar as medidas ligadas à idéia acima, corresponde ao corte de cristais em direções arbitrárias como a citado no item anterior (201) do TiO_2 . Foi assim desenvolvido no nosso Laboratório, um método novo e simples para o corte de cristais em qualquer direção desejada com boa precisão, da ordem de 0,2%, utilizando para isso, uma serra de disco de diamante sem ajustes angulares (Cícero Campos, Lisandro P. Cardoso e S. Caticha-Ellis, 1983).

VI.3 - Outras possíveis extensões deste trabalho

14) No cálculos realizados observa-se que algumas reflexões secundárias somente são afetadas pelas impurezas de uma certa localização. Isto é devido a que as extinções das posições especiais que ocupam não coincidem nem com as que ocupam os átomos nem com as outras posições substitucionais. O estudo dessas reflexões poderia, em princípio, determinar em separado a concentração na posição hexagonal β , simplificando então o cálculo das outras.. No Si, Ge ou diamante as intersticiais α afetam as mesmas reflexões que as substitucionais γ embora de forma diferente.

Este tipo de aplicação requer o uso de fontes de radiação muito mais poderosas do que as que dispomos. A experiência deverá ser feita com um sincrotron.

15) O aparecimento de intensidade em lugares correspondentes a reflexões secundárias proibidas dá a possibilidade de calcular em forma elegante os fatores de estrutura, que mesmo proibidos pelo grupo espacial, caso do 222 no Si, Ge e diamante, não são estritamente nulos devido à contribuição dos elétrons distribuídos nas ligações covalentes. Só foi medida por vários autores até o momento, a reflexão (222). Numa segunda etapa será realizado, com esta nova técnica de desacoplamento dos casos de muitos feixes, a medida de outros fatores de estrutura do mesmo tipo, que possuem acoplamentos fortes, caso de ($\bar{2}40$) que foi observado (Cap. V). Essas medidas poderão fornecer informações, até agora nunca obtidas, sobre a distribuição dos elétrons nas ligações covalentes.

16) A técnica de desacoplamento, junto com os programas de cálculo que foram preparados, permitirá obter em forma bastante simples a medida dos fatores de estrutura já corrigidos por fatores tais como absorção, Lorentz-polarização e extinção. Cada diagrama permite a medida de um certo fator F_H várias vezes independentemente com apenas uma experiência de D.M., i.e. girando sobre um vetor da rede recíproca. A solução de estruturas cristalinas teria a sua parte experimental bastante simplificada e se obteria de início a estrutura absoluta. Por outro lado, é bom lembrar que a própria técnica de D.M. permite obter algumas fases dos F_H , em número suficiente para resolver o problema das fases (Post, 1977, Chang, 1981). O desacoplamento poderia ainda ser mais uma forma de determinar as fases.

BIBLIOGRAFIA

- Azároff, L.V. (1955)- Acta Cryst. 8, 701
- Bijvoet, J.M. (1949)- Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. 52, 313
- Bijvoet, J.M. (1954)- Nature, 173, 888
- Bijvoet, J.M. (1955)- Endeavour, 14, 71
- Campos, Cícero, Cardoso, Lisandro P. e Caticha-Ellis, S. (1983)- Aceito p/ publicação em J. Appl. Cryst.
- Cardoso, Lisandro P., Campos, Cícero e Caticha-Ellis, S. (1983)- Subme tido à publicação em Acta Cryst.
- Caticha-Ellis, S. (1962)- Acta Cryst., 15, 863
- Caticha-Ellis, S. (1969)- Acta Cryst., A25, 666
- Caticha-Ellis, S. (1977)- Pamphlet Series of Teaching Comission-I.U.Cr.
- Chang, Shih-Lin e Caticha-Ellis, S. (1978)- Acta Cryst., A34, 825
- Chang, Shih-Lin (1981) - Phys. Rev. Lett., 48, 163
- Colella, R. e Merlini, A. (1966)- Phys. Stat. Sol., 18, 157
- Cooper, M.J. (1963)- Acta Cryst., 16, 1067
- Crawford Jr, J.H. e Wittels, M.C. (1956)- Proc. Internat. Conf. on Peacefull uses of Atomic Energy, United Nations, 7, 659
- Cromer, Don T. (1965)- Acta Cryst., 18, 17
- Dauben, Carol H. e Templeton, D.H. (1955)- Acta Cryst., 8, 841
- Duncan, J.F., Freeman, A.G. e Johnston, J.H. (1975)- em "Anomalous Scattering", Ed. Ramaseshan e Abrahms, pp. 163
Copenhagen: Munksgaard
- Guinier, A. (1956) - Theorie de la Radiocristallographie- Dunod
- Imakuma, Kengo (1972) - Tese de doutoramento, I. Física - USP
- International Tables for X-ray Crystallography (1969), Vol. I
Birmingham: Kynoch Press
- Isherwood, B.J. e Wallace, C.A. (1970)- Acta Cryst., 3, 66
- Johnston, J.H. e Duncan, J.F. (1975)- J. Appl. Cryst., 8, 469

- Matsushita, T. e Kohra, K. (1974)- *Phys. Stat. Sol.*, 24, 531
- Moon, R.M. e Shull, C.G. (1964)- *Acta Cryst.*, 17, 805
- Okaya, Y., Saito, Y. e Pepinsky, R. (1955)- *Phys. Rev.*, 98, 1857
- Parente, Carlos B.R. (1972)- Tese de doutoramento-I.Física (USP)
- Parente, Carlos B.R. e Caticha-Ellis, S. (1974a)- *Japan. J. Appl. Phys.*, 13, 1501
- Parente, Carlos B.R. e Caticha-Ellis, S. (1974b)- *Japan. J. Appl. Phys.*, 13, 1506
- Parratt, L.G e Hempstead, C.F. (1954)- *Phys. Rev.*, 94, 1593
- Peerdeman, A.F., von Bommel, A.J. e Bijvoet, J.M. (1951)- *Nature London*, 165, 271
- Peerdeman, A.F., von Bommel, A.J. e Bijvoet, J.M. (1951)- *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.*, 54, 16
- Petrashen, P.V. (1975)- *Sov. Phys. Solid State*, 16, 1417
- Post, Ben (1977)- *Phys. Rev. Lett.*, 39, 760
- Ramachandran, G.N. e Raman, S. (1956)- *Current Sci. (India)*, 25, 348
- Renninger, M. (1937)- *Z. Phys.*, 106, 141
- Renninger, M. (1960) - *Z. Krist.*, 113, 99
- Saravia, Luis e Caticha-Ellis, S. (1966)- *Acta Cryst.*, 20, 927
- Templeton, D.H. (1960)- *Univ. of Calif. Lawrence Rad. Lab.*, Berkeley Report UCRL 9146, March.
- Templeton, D.H. (1962)- *Em Int. Tables of X-ray Crystallography*, Vol. III, Birmingham: Kynoch Press
- Trommel, J. e Bijvoet, J.M. (1954)- *Acta Cryst.*, 7, 703
- Trumbore, F.A. (1960)- *Bell Syst. Tech. J.*, 39, 205
- Unangst, U. e Melle, W. (1975)- *Acta Cryst.*, A31, 234
- von Bommel, A.J. (1953)- *Proc. Roy. Soc. Amsterdam*, 56, 268
- Wagner, E. (1920)- *Phys. Z.*, 21, 632
- Weiser, K. (1962)- *Phys. Rev.*, 126, 1427
- Zachariasen, W.H. (1945)- *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*, New York: Dover
- Zachariasen, W.H. (1965)- *Acta Cryst.*, 18, 705