



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**

**CENTRO DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**FRANCISCO TIAGO LEITÃO MUNIZ**

**ESTUDO DOS PERFIS PELA TEORIA DINÂMICA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

**FORTALEZA – CE**

**Julho de 2012**

FRANCISCO TIAGO LEITÃO MUNIZ

ESTUDO DOS PERFIS PELA TEORIA DINÂMICA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Física do Estado Sólido.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

FORTALEZA

Julho de 2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

---

M935e Muniz, Francisco Tiago Leitão.

Estudo dos perfis pela teoria dinâmica da difração de raios - x / Francisco Tiago Leitão Muniz

2012.

86 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Fortaleza, 2012

Área de Concentração: Física do estado sólido.

Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

1. Ciência dos Materiais. 2. Cristalografia. I. Título.

---

CDD 620.11



Universidade Federal do Ceará

Centro de Tecnologia

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

---

**PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**FRANCISCO TIAGO LEITÃO MUNIZ**

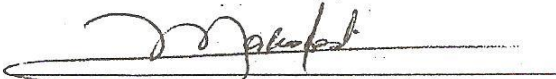
**ESTUDO DOS PERFIS PELA TEORIA DINÂMICA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS - X**

A Comissão de Dissertação composta pelos professores, José Marcos Sasaki, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; Igor Frota de Vasconcelos, da Universidade Federal do Ceará e Sérgio Luiz Morelhão, da Universidade de São Paulo, considera o candidato:

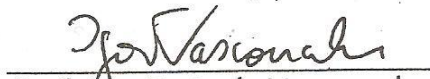
**APROVADO**

**NÃO APROVADO**


Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 20 de julho de 2012.

  
Prof. José Marcos Sasaki

Presidente e Orientador

  
Prof. Igor Frota de Vasconcelos

Membro

  
Prof. Sérgio Luiz Morelhão

Membro

A Deus.

A minha família.

Aos meus amigos.

Aos meus irmãos em Cristo.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida que, até aqui, tem me concedido e por mais esta experiência alcançada em minha caminhada;

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Marcos Sasaki, pela orientação cuidadosa, pelos momentos de discussão, conselhos e pela grande paciência prestada durante este trabalho;

Aos meus pais, Evaldo e Fátima, pelo amor, educação, incentivo, enfim, por tudo que me proporcionaram;

A minha esposa, Renata, pela amizade, pelo amor e pela compreensão que apenas ela tem a oferecer;

Aos meus irmãos, Fábio e Lucas, por toda amizade e companheirismo que construímos no decorrer de nossa vida;

A todos os colegas do laboratório de raios X: Édipo, Joel, Yuri, Paulo Vítor, Núbia, Erandir, Franzé, Fátima, Anderson, Edilan e Tereza, pela amizade e pelo companheirismo;

Aos colegas do grupo de estudo de teoria dinâmica da difração de raios X: Vegner, Diego e Elvis, pelos momentos de discussão, auxílios e pela amizade construída neste intervalo de tempo;

Aos que foram meus professores em disciplinas cursadas: Lindberg, Walmick, Igor, Sasaki, Marcelo Gomes, Paulo de Tarso e Euclimar;

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais como um todo, e por todo o suporte acadêmico que a mim foi oferecido neste intervalo de tempo;

Aos professores que compõem departamento de física da UVA em Sobral, que sempre me incentivaram: Antônio José, Antônio Siqueira, José Filho, Luiz Ozório, Emerson Almeida, Alexandre Magno, Márcio Feijão, Valmir Leite;

Ao ex-aluno de mestrado deste programa de pós-graduação, Francisco Pinto, pelo qual tomei conhecimento deste programa de pós-graduação;

Aos meus amigos que dividiram apartamento neste intervalo de tempo: Cristiano, Maurício, César, Adriano, Ariel e Mourão, pela amizade e pela ótima convivência;

A todos os meus ex-professores da escola de 1º e 2º graus Júlia Catunda;

Aos professores e ex-colegas de trabalho dos colégios Dom Bosco e Paulo Freire em Santa Quitéria;

Aos meus amigos e colegas de trabalho, Jandro e Esmeraldina, que sempre me apoiaram e me motivaram ao prosseguimento nos estudos e na carreira acadêmica;

Aos meus amigos: Fábio Mesquita, Ylfa Ariadne, Joaquim Braga, Maciel Nobre, Humberto Magalhães, Raimundo Bernardo, Jair Vieira, Airton Mendes, Edmar Miranda, Alex Farias, Erimar Lima, Roberto Cléber, professora Martinha, Aurélio e outros cuja amizade fizeram desta caminhada mais repleta de bons momentos e de ótimas recordações;

A todos os professores que aceitam o desafio de exercer sua profissão com afinco, dedicação, comprometimento e com muita seriedade;

A todos que de uma forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho;

A capes pelo suporte financeiro.

## RESUMO

A teoria dinâmica da difração de raios X é uma teoria que ao contrário da teoria cinemática tem sua origem nas equações de Maxwell e na lei de Bragg e com um tratamento físico mais completo e adequado levando em consideração todas as interações entre os campos de onda eletromagnéticos dentro do cristal e logo, leva em conta também, as propriedades físicas do meio cristalino. Estas interações trazem consigo efeitos que são desprezados na teoria cinemática, teoria mais tradicional e mais comumente utilizada quando se trata de difração de cristais pouco espessos. Este trabalho visa calcular os perfis de difração pela teoria dinâmica com o intuito de confirmar e analisar a presença dos efeitos dinâmicos que, por sua vez, se acentuam com o aumento da espessura da amostra. Esses efeitos são a absorção anômala e os efeitos de extinção. Os cálculos foram feitos com o uso da linguagem de programação Fortran 90 aplicados em monocristais de silício, germânio, arseneto de gálio e fosfeto de índio, com o objetivo de estudar a influência da espessura do cristal e da razão entre as partes imaginária e real do fator de estrutura, nos perfis de difração. Por fim, tendo-se a largura a meia altura, determinados pelos gráficos dos perfis, em função da espessura pôde-se concluir que a equação de Scherrer se aplica bem em cristais pouco espessos, região de espessura onde os efeitos dinâmicos são desprezíveis.

**Palavras-chave:** Teoria Dinâmica, difração de raios X, espessura do cristal, perfil de difração.



## ABSTRACT

The dynamical theory of X-ray diffraction is a theory which, unlike the kinematic theory, has its origin in Maxwell's equations and in the Bragg's Law with a more complete and appropriate physical treatment that takes into account all interactions between the electromagnetic wave fields within the crystal and also takes into account the physical properties of the crystal. These interactions bring about effects that are neglected in the kinematic theory, a most traditional and most commonly used theory when it comes to thin crystals diffraction. This study aims to calculate the diffraction profile by using the dynamic theory in order to confirm and evaluate the presence of the dynamic effects which in turn are intensified by increasing the thickness of the sample. These effects are: the anomalous absorption and the effects of extinction. Data were computed and plotted using the programming language Fortran 90 applied on single crystals of silicon, germanium, gallium arsenide and indium phosphide, with the aim of studying the influence of the thickness of the crystal and the ratio of imaginary and real parts of the structure factor, the diffraction pattern. Finally, with the width at half height, determined by the profiles graphics, in function of the thickness it could be concluded that the Scherrer equation fits well when applied to relatively thin crystals, a region where the dynamic effects are negligible.

**Keywords: Dynamic Theory. X ray diffraction. Thickness of the crystal. Diffraction profile.**

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Geometria do feixe quando ocorre a transmissão anômala .....	21
Figura 2.2 - Transmissão anômala. (a) Difração de Laue para cristais finos. (b) Difração de Laue para cristais largos. (c) Intensidade transmitida por um cristal fino na curva acima e para um cristal largo na curva abaixo .....	23
Figura 2.3 - Propagação das ondas estacionárias entre os planos atômicos .....	24
Figura 2.4 - Planos perfeitos dentro de um bloco .....	26
Figura 2.5 - Modelos dos blocos mosaicos .....	27
Figura 3.1 - A parte imaginária do vetor de onda representa a absorção, que é normal à superfície do cristal. A parte real do vetor de onda descreve a propagação da onda .....	38
Figura 3.2 - A esfera de Ewald e a lei de Bragg .....	42
Figura 3.3 - Esfera de Ewald corrigida pelo índice de refração do meio cristalino. L, o ponto Laue é o centro da esfera no vácuo e Q é o centro da esfera no cristal .....	44
Figura 3.4 - Superfícies de dispersão .....	45
Figura 3.5 - Representação geométrica dos parâmetros de dispersão .....	46
Figura 3.6 - Difração em um cristal espesso para o caso Bragg .....	48
Figura 4.1 - Célula unitária de cristais de Silício .....	55
Figura 4.2 - Pico de difração para monocristais de orientação (220) .....	55
Figura 4.3 - Perfil ampliado de monocristais de silício (220) de 10 nm de espessura .....	56
Figura 4.4 - Perfil de difração de monocristais de silício (220) de 30 nm de espessura .....	57
Figura 4.5 - Perfil ampliado de monocristais de silício (220) de 50 nm de espessura .....	57

Figura 4.6 - Perfil ampliado de monocristais de silício (220) de 80 nm de espessura.....	58
Figura 4.7 - Perfil ampliado de monocristais de silício (220) de 100 nm de espessura.....	58
Figura 4.8 - Perfil de difração para monocristais de silício (220) de 10000 nm.....	59
Figura 4.9 - Ampliação perfil para o silício (220) de 10000 nm.....	60
Figura 4.10 - Ampliação do perfil da figura 20.....	60
Figura 4.11 - Perfil para silício (220) de 20000 nm de espessura.....	61
Figura 4.12 - Perfil para silício (220) de 40000 nm de espessura.....	61
Figura 4.13 - Largura a meia altura do pico em função da espessura do cristal.....	63
Figura 4.14 - Largura a meia altura do pico em função da espessura do cristal.....	63
Figura 4.15 - Largura a meia altura em função do produto de $\mu_0 t$ .....	65
Figura 4.16 - Largura a meia altura para os planos (004), (111), (113) e (220).....	66
Figura 4.17 - Largura a meia altura para os planos (004), (111), (113) e (220).....	66
Figura 4.18 - Perfis de difração para os planos do silício: a) (220), b) (113), c) (111) e d) (004) de 10 nm de espessura para radiação de Cobalto.....	67
Figura 4.19 - Perfis de difração para o silício (220), onde em (a), (b) e (c) temos os perfis para radiação de Cobalto e nas figuras (d), (e) e (f) temos os perfis para radiação de Molibdênio.....	68
Figura 4.20 - Célula unitária para cristais de germânio.....	72
Figura 4.21 - Perfil de difração para cristais de germânio (220) de 10 nm de espessura.....	72
Figura 4.22 - Perfil de difração para cristais de germânio (220) de 100 nm de espessura.....	73
Figura 4.23 - Perfil de difração para monocristais de germânio (220) de 10 micrômetros de espessura.....	74
Figura 4.24 - Ampliação do perfil de difração da figura 4.23.....	75

Figura 4.25 - Perfil de difração para monocristais de germânio (220) de 10 micrômetros de espessura.....	76
Figura 4.26 - Largura a meia altura do pico em função da espessura do cristal.....	76
Figura 4.27 - Ampliação da figura 4.26.....	77
Figura 4.28 - Estrutura da célula unitária do InP.....	78
Figura 4.29 - Perfis de difração para cristais de InP para radiação de Cobalto. A espessura em (a) é de 10 nm, em (b) é de 100 nm, em (c) é de 1000 e em (d), (e) e (f) é de 10000 nm.....	79
Figura 4.30 - Estrutura da célula unitária do GaAs.....	80
Figura 4.31 - (a): Perfil de difração para cristal de GaAs (220) de 10 nm de espessura, b) e de 10 micrômetros de espessura.....	80
Figura 4.32 - Largura a meia altura do pico em função da espessura para monocristal de GaAs (220).....	81

## LISTA DE SÍMBOLOS MAIS RELEVANTES

$\vec{E}_0$	Campo elétrico associado à onda incidente;
$\vec{E}_H$	Campo elétrico associado à onda espalhada;
$\omega_0$	Frequência angular característica da onda incidente;
$\vec{K}_0^e$	Número de onda da onda incidente fora do cristal;
$\hat{\mu}$	Vetor que define a direção de propagação fora do cristal;
$\vec{D}$	Deslocamento elétrico no meio cristalino;
$\vec{K}_H$	Vetor da onda incidente dentro do cristal;
$\Delta$	Pequena quantidade muito menor que um;
$\gamma_0$	Cosseno diretor do ângulo de incidência;
$\gamma_h$	Cosseno diretor do ângulo de difração;
$\vec{n}$	Vetor que define a direção normal à superfície do cristal;
$\kappa$	Constante dielétrica do cristal;
$\alpha$	Polarizabilidade por unidade de volume;
$\psi$	Função periódica da posição;
$e$	Carga do elétron;
$m$	Massa do elétron;
$\omega_0'$	Frequência de oscilação de elétron em torno do átomo em seu estado fundamental;
$V$	Volume da célula unitária;
$F_H$	Fator de estrutura do cristal;

$\vec{H}$  Vetor da rede recíproca;

$\rho(\vec{r})$  Densidade de carga elétrica do cristal;

$f_H$  Fator de espalhamento atômico;

$C$  Polarização do cristal;

$\varepsilon_0$  Permeabilidade elétrica do vácuo;

$\vec{M}$  Vetor magnetização;

$K$  Módulo do vetor de onda;

$\xi_0$  e  $\xi_H$  São os chamados '*tie point*', que são as diferenças entre o vetor de onda da onda dentro do cristal e o vetor de onda da onda dentro do cristal corrigido pelo índice de refração;

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Permeabilidade magnética do vácuo;

$\nu$  Frequência de oscilação associada à onda incidente.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
1.1 Introdução geral .....	15
1.2 Objetivos .....	17
1.2.1 <i>Objetivo geral</i> .....	17
1.2.2 <i>objetivos específicos</i> .....	17
<b>CAPÍTULO 2 – ANTECEDENTES HISTÓRICOS E FENOMENOS DA TEORIA DINÂMICA</b> .....	<b>18</b>
2.1 Introdução à problemática .....	18
2.2 O Efeito Borrmann .....	21
2.3 Extinção primária e secundária na teoria dinâmica .....	25
<b>CAPÍTULO 3 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>29</b>
3.1 Introdução ao formalismo matemático .....	29
3.2 A constante dielétrica e sua periodicidade .....	34
3.3 Equação fundamental da teoria dinâmica e equação das superfícies de dispersão .....	37
3.4 Os <i>tie points</i> e as superfícies de dispersão .....	43
3.5 A expressão para a intensidade: caso Bragg simétrico .....	48
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>53</b>
4.1 Metodologia .....	53
4.2 Resultados para o Silício .....	54
4.3 Resultados para o Germânio .....	71

<b>4.4 Resultados para O InP e para o GaAs</b> .....	<b>78</b>
<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>83</b>
<b>SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>84</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>85</b>



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Introdução geral

Quando o assunto em foco é a caracterização de materiais, não podemos deixar de citar a difração de raios X, já que se trata de uma importante técnica que possibilita a obtenção de importantes informações referentes à rede cristalina, tais como a identificação e a quantificação das fases presentes em um sistema policristalino multifásico, análise do tamanho do cristalito e a microdeformação da rede cristalina, análise da ocupação de sítios cristalográficos por dopantes adicionados, a obtenção das distâncias interatômicas e outros fatores referentes à estrutura cristalina. No decorrer da história muitos pesquisadores contribuíram para o desenvolvimento de uma teoria que explicasse a produção, a propagação, bem como a interação desta radiação com a matéria, fundamentando assim a conhecida teoria cinemática da difração de raios X (CULLITY, 1978). Teoria essa que tem por característica possuir um tratamento um tanto geométrico do fenômeno, associando a difração de raios X com a interferência construtiva causada pela diferença de caminho percorrido pelo feixe espalhado pelos planos que contribuem para a difração e também trata o espalhamento de cada elemento de volume da amostra como sendo independente dos outros elementos de volume ao seu redor em cristais imperfeitos. Laue, Knipping e Friedrich demonstraram analiticamente e experimentalmente por meio das três equações de Laue em 1912, que os cristais se comportam como uma rede de difração devido ao fato de que as dimensões da célula unitária serem da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente e que os raios X e de natureza ondulatória. William Henry Bragg e seu filho Laurence Bragg, formularam de forma simples uma lei básica para estudos de difração conhecida como a lei de Bragg, dentre outros que em seus estudos contribuíram para a consolidação desta (WARREN, 1969).

Com o passar do tempo, experimentos realizados indicavam uma falta de concordância com os resultados previstos pela teoria cinemática para cristais com maiores dimensões, chegando até a um longo afastamento do que a teoria previa, levando então a entender que esta teria um domínio de validade apenas para pequenos cristais. Uma destas experiências foi realizada por Borrmann que ao fazer difração em uma amostra girando sob um eixo perpendicular ao seu plano que contém os feixes, notou a presença de um segundo

feixe transmitido pela amostra. Além de não explicar a presença deste feixe, a teoria cinemática também mostrava certas inconsistências físicas para cristais de maiores espessuras, tais como, o fato de que a intensidade da onda espalhada não ser a mesma da onda incidente, a presença de um deslocamento quase imperceptível das posições de máximos dos picos de difração e que como possui uma abordagem puramente geométrica, foi observado que o princípio da conservação da energia também falha neste tratamento.

Estes fatos estão além dos conceitos desenvolvidos pelo escopo da teoria cinemática da difração. Após pesquisas subsequentes, concluiu-se que havia efeitos que poderiam ser desprezados em cristais finos, mas com o aumento da espessura, a parcela de contribuição destes para com os resultados se tornava maior a ponto de não poderem ser desprezados. A consideração destes efeitos, os quais são conhecidos como extinção primária, extinção secundária, absorção, excitação, entre outros, levaram a formulação de uma nova teoria da difração que leva em consideração todas as interações dos campos de onda presentes no interior do cristal, chamada de teoria dinâmica da difração de raios X, que geralmente é utilizada quando se trabalha com a difração em monocristais de alta perfeição na qual, a teoria cinemática é considerada uma aproximação para cristais de pequenas espessuras. Então podemos entender que a validade da teoria cinemática está ligada ao fato de que seu tratamento simplesmente não explica o que ocorre no interior do cristal e o acréscimo dos efeitos anteriormente citados que serão explicados mais detalhadamente no próximo capítulo. Alguns anos depois, desenvolvendo sua abordagem, Ewald notou a grande conveniência de usar os conceitos de superfícies de dispersão tão utilizados nos estudos de eletrodinâmica, já que a difração de raios X também é caracterizada pela presença de uma quantidade de energia que é absorvida durante a propagação das ondas eletromagnéticas no interior do cristal. Logo, o desenvolvimento de uma teoria (teoria dinâmica) que fizesse estas considerações, oferecia uma maior exatidão e uma melhor adequação com os resultados obtidos.

A aplicação desta teoria foi pouco utilizada por um longo tempo, mas com o avanço dos estudos na área da indústria dos semicondutores, devido sua grande viabilidade nas aplicações tecnológicas, onde estes são cristais obtidos através do crescimento de grãos razoavelmente perfeitos, um crescente número de pesquisas tem aparecido com o objetivo de se obter uma análise mais exata quando estamos tratando com cristais espessos.

Neste trabalho foram usados como base para a apresentação da abordagem da teoria dinâmica presente no capítulo 3, os trabalhos de (ZACHARIASEN, 1945), (AUTHIER,

2001) e de (BATTERMANN, 1964). Na seção 3.1, foi usada a notação de (ZACHARIASEN, 1945) para definir os campos de onda dentro e fora do cristal, os vetores de onda e o coeficiente de absorção na direção normal, e também foi usada a notação de (AUTHIER, 2001) para definir o coeficiente de absorção efetivo. Na seção 3.2 até a seção 3.4 foi usada a notação do (BATTERMANN, 1964). Já na seção 3.5 foi usada a notação do (ZACHARIASEN, 1945) devido à maneira conveniente em que a equação que relaciona a razão entre as intensidades difratada e incidente é dependente da espessura do cristal.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 *Objetivo geral***

O objetivo do presente trabalho é de calcular os perfis de difração ponto a ponto, com o uso da linguagem de alto nível Fortran, caso de dois feixes, feixe incidente e difratado; para alguns monocristais e analisar o seu comportamento em função da espessura do cristal bem como confirmar o efeito da espessura.

### **1.2.2 *Objetivos específicos***

- a) Calcularemos os perfis de difração para planos de orientação (220), entre outros planos, de monocristais de Germânio e de Fosfeto de Índio e Arseneto de Gálio;
- b) Através dos pontos obtidos no cálculo da intensidade, plotaremos os gráficos da largura a meia altura do perfil em função da espessura, para comprovar a validade da equação de Scherrer;
- c) Calculo da constantes  $k$  presente na equação de Scherrer para as várias reflexões para cristais de diversas espessuras.

## 2 ANTECEDENTES HISTÓRICOS E FENÔMENOS DA TEORIA DINÂMICA

### 2.1 Introdução a problemática

A teoria cinemática foi o primeiro modelo teórico para explicar como ocorrem os processos de difração de raios X em materiais, bem como a interação entre o feixe monocromático que compõem a radiação incidente e a matéria que constitui a amostra. Entre suas bases encontram-se principalmente a equação de Bragg, as equações de Laue e a abordagem de Ewald para o espaço recíproco. A equação de Bragg fornece de maneira simples uma relação entre o comprimento de onda associado ao feixe incidente com os planos atômicos que constituem o material no qual irá incidir o feixe, e que contribuem para o espalhamento desta radiação. As equações de Laue nada mais são do que uma extensão vetorial da equação de Bragg em três dimensões, introduzindo também o conceito de vetor da rede recíproca como algo peculiar quando a equação de Bragg estiver sendo satisfeita. Já Ewald, utilizou uma esfera para representar os números de onda associado ao feixe incidente e espalhado, onde a diferença destes é dada pelo vetor da rede recíproca e onde o módulo destes três é igual ao raio desta esfera, bem característico do processo onde haveria conservação do número de onda, e logo também da energia.

Em pesquisas posteriores usando estes princípios apresentados, foi possível obter relações entre importantes grandezas deste estudo, como: uma equação que relaciona a intensidade espalhada pelo cristal com o ângulo de espalhamento, o efeito da temperatura nos perfis de difração, uma equação que relaciona a largura do pico à meia altura com a espessura do cristal e também uma relação entre a contribuição da microdeformação da rede nesta largura, entre outros trabalhos. Todo o tratamento desenvolvido nestas abordagens fez da teoria cinemática uma teoria bem sucedida, pois esta fornecia a posição angular e a intensidade dos picos de difração onde a equação de Bragg fosse satisfeita, possibilitando assim uma forte técnica de caracterização para diversos tipos de materiais cristalinos. Em experimentos de difração realizados com cristais, um dos fatores que tem grande importância no estudo deste fenômeno é a intensidade dos feixes de onda incidentes e difratados, onde quando estamos tratando com cristais de espessura pequena foi observado que a teoria cinemática explica bem os resultados obtidos com respeito a estes feixes, já que ambos têm aproximadamente a mesma intensidade. Teoricamente, conforme usamos cristais de maiores

espessuras, nota-se que a intensidade do feixe refletido tende para o infinito e viola assim, um princípio básico que rege toda a física, o princípio da conservação da energia. É neste ponto que surge a necessidade de uma investigação mais apurada do fenômeno para encontrar os fatores que causam tal discrepância.

Logo, pesquisadores notaram que com o aumento da espessura do cristal e consequentemente do caminho percorrido pelo feixe no interior do mesmo, aumentaria o intervalo de tempo em que o feixe se propaga dentro do cristal e assim os átomos que compõem o mesmo iriam interagir mais consideravelmente com esta radiação incidente. Ou melhor, os átomos seriam excitados, pelo fato de que absorvem parte desta radiação e consequentemente parte da energia do feixe, atenuando assim a intensidade do feixe difratado.

Pesquisas posteriores mostraram que assim como a expressão para a intensidade difratada na teoria cinemática que é proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura do cristal (AZÁROFF, 1968), à medida que consideramos os efeitos de absorção analisamos cristais de espessuras cada vez maiores, teremos que a expressão para a intensidade difratada torna-se apenas linearmente proporcional ao módulo do mesmo. Estas considerações estão à primeira instância mostrando a necessidade de uma teoria da difração que englobe tais efeitos. Como a absorção ocorre geralmente em todas as direções de incidência, conforme os raios penetrem no cristal, a intensidade do feixe transmitido pode ser representada por  $I = I_0 \exp(-\mu_0 t)$ , onde  $\mu_0$  é o coeficiente de absorção e  $t$  é a caminho percorrido no interior do cristal. O fato de existir essa absorção nos leva a conclusão de que o campo de ondas incidentes fora do cristal (ondas incidentes externas) é diferente das ondas incidentes dentro do cristal (ondas incidentes internas) e assim como as ondas difratadas no interior deste são diferentes das ondas difratadas fora do cristal. Assim, as ondas incidentes internas e as ondas difratadas presentes no interior do cristal irão interagir entre si (ZACHARIASEN, 1945). Esta variação no campo de ondas ficou bem clara na abordagem de Ewald da teoria dinâmica da difração de raios X, onde ele usou o conceito de superfícies de dispersão para tratar a absorção que ocorre nas ondas presentes no interior do cristal.

Considerando tudo o que foi apresentado, chegou-se à conclusão que ao desenvolver uma teoria geral que leve em conta tais efeitos é de suma importância considerarmos as propriedades elétricas do cristal devido a presença das interações dos campos de onda eletromagnéticos da radiação incidente com os campos intrínsecos da amostra e que assim, diferentemente do tratamento cinemático, surge a necessidade de inserir

no tratamento uma propriedade característica do material que seja periódica com a posição e que depende da densidade eletrônica. Já que quando estamos falando de cristais, estamos falando de uma estrutura formada de átomos espaçados de maneira aproximadamente ordenada, que pode ser tratada de forma periódica e anisotrópica, que por sua vez constituem a rede cristalina e estão vibrando com numa certa frequência de oscilação, também de forma periódica. Uma grandeza que está bem associada às propriedades elétricas do cristal é a constante dielétrica ( $\kappa$ ), onde esta é dependente do tempo pelo fato de estar diretamente relacionada ao movimento dos elétrons no cristal, que por sua vez está associada com a polarizabilidade por unidade de volume ( $\alpha$ ), propriedades estas que tem por característica serem extensivas do meio material. A constante dielétrica assim como a densidade de carga elétrica, por serem periódicas em três dimensões, pode ser convenientemente representada no tratamento matemático como uma série de Fourier (ZACHARIASEN, 1945). Esta função tem um importante papel neste estudo, já que ela traz consigo todas as características elétricas do meio cristalino e assim, quando o campo elétrico associado ao feixe incidente se aproxima da fronteira do cristal, ele irá interagir com os átomos de tal forma a induzir neste uma polarização em todo o meio cristalino, que por sua vez estará associado a um deslocamento elétrico resultante.

Todas estas grandezas físicas que enfim compõem um tratamento mais exato e consistente do fenômeno foram inseridas nos estudos de difração de raios X por Laue em sua abordagem da teoria dinâmica da difração de raios X. Ele iniciou um tratamento usando as equações de Maxwell do eletromagnetismo para dielétricos e teve a grande ideia de representar o cristal pela constante dielétrica onde esta tem por característica ser discreta e tem uma periodicidade tridimensional no espaço.

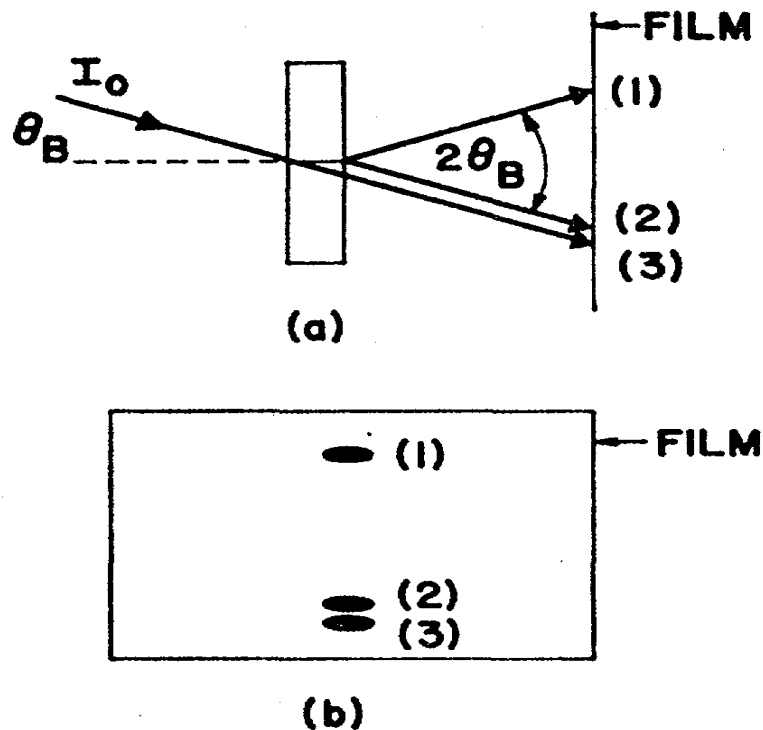
Apesar de todos esses conceitos acrescentados, que por fim, estruturam a teoria dinâmica da difração, os resultados obtidos pela teoria cinemática referentes à direção de difração máxima não serão grandemente afetados, mas os resultados obtidos para as regiões próximas da intensidade máxima sofrerão algumas alterações. Como a teoria cinemática da difração despreza tanto a absorção quanto a extinção, fenômenos cada vez mais acentuados com o aumento da espessura, ela pode ser considerada uma aproximação, para o caso de pequenas espessuras, de uma teoria mais ampla (ZACHARIASEN, 1945). Veremos agora um dos primeiros experimentos que evidenciou a necessidade da formulação de uma teoria mais geral, que explicasse todos esses efeitos que logicamente são desprezados na teoria cinemática

por não terem uma influência notável, mas que ao serem desprezados a grandes espessuras, nos levam a resultados que não tem nenhuma consistência com a teoria. Um desses efeitos, no qual ocorre uma variação nas propriedades do campo de onda incidente e que leva o nome de seu descobridor é o efeito Borrmann.

## 2.2 O Efeito Borrmann

Uma forte evidência da limitação da teoria cinemática está bem representada no experimento ilustrado na Figura (2.1), na qual consiste de um feixe de raios X monocromático que incide sobre um monocristal constituído de planos de átomos que irão espalhar o feixe na direção de um filme fotográfico localizado após do cristal.

Figura 2.1 - a) Direção dos feixes incidente, espalhado, difratado (1) e os transmitidos (2) e (3) em condição de transmissão anômala e b) os feixes revelados no filme.



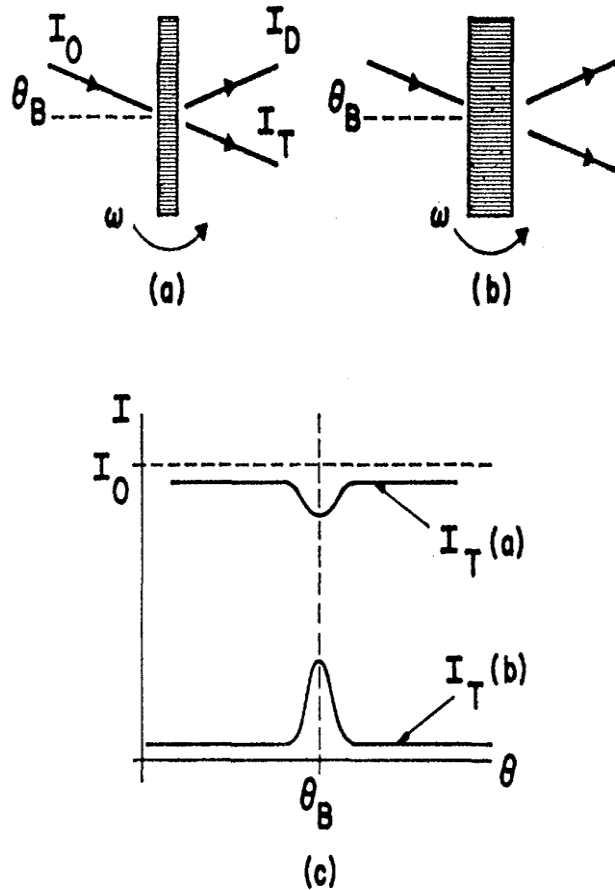
Fonte: (BATTERMANN, 1964).

O filme é colocado com o propósito de receber a radiação transmitida pela amostra e o cristal utilizado por Borrmann nesta experiência foi um cristal espesso de quartzo. A amostra foi colocada em um suporte que irá efetuar rotações com relação a um eixo que é perpendicular a este plano.

Quando o cristal começa girar, em pontos em que lei de Bragg  $\lambda = 2dsen\theta$  não for satisfeita, ou seja, quando  $\theta \neq \theta_B$ , além de não haver picos de difração, a intensidade transmitida é dada pela usual expressão da absorção fotoelétrica:  $I_0 \exp(-\mu_0 t)$ . Já em pontos em que a lei de Bragg for satisfeita,  $\theta = \theta_B$ , como podemos ver em (a) na Figura (2.1), teremos um pico de difração. Durante o experimento, notando que o ângulo entre o feixe incidente e a normal à superfície de incidência é de  $\theta_B$ , percebe-se a formação de três manchas no filme fotográfico que podem ser vistas em (b) na Figura (2.1). Tanto a mancha (1) como a mancha (3), que são separadas por uma distância angular de aproximadamente  $2\theta_B$ , podem ser facilmente compreendidas com base na teoria cinemática, como sendo ondas difratadas e transmitidas respectivamente pela amostra, quando esta é tratada como um cristal de pequenas dimensões. Já a presença da mancha (2), de mesmo escurecimento da mancha (1), é algo totalmente estranho à teoria cinemática da difração e não há nenhuma explicação para seu aparecimento. Sua presença aponta para a necessidade de uma teoria mais geral, que englobe a teoria cinemática como uma boa aproximação, a chamada teoria dinâmica da difração. Levando em conta a propagação das ondas eletromagnéticas associadas ao feixe incidente dentro do cristal, devido este ter uma espessura bem maior do que as comumente tratadas na teoria cinemática, a teoria dinâmica da difração afirma, pela geometria do experimento, que o feixe (2) se origina de um feixe que se propaga dentro do cristal entre os planos atômicos e indica que parte da onda incidente é absorvida pelo cristal, de tal forma que podemos associar a este fenômeno, um coeficiente de absorção  $\mu_0$  e que esta transmissão anômala é realmente um fenômeno de difração (BATTERMAN, 1964). Como o caminho percorrido pelo feixe (3) é maior do que os demais, sua absorção também será maior que as outras e isto explica porque a intensidade da mancha (3) é mais fraca que as demais manchas. Borrmann mostrou também que essa absorção parcial do campo de ondas incidentes está ligada a produção de ondas estacionárias que se propagam no interior do cristal que interagem entre si causando interferências dentro do cristal. Também foi observado no experimento, que a separação entre os centros das manchas (2) e (3) aumenta à medida que utilizamos cristais com espessura maiores, sendo, portanto proporcional à espessura da amostra (BATTERMAN, 1964).



Figura 2.2 - Transmissão anômala. (a) Difração de Laue para cristais finos. (b) Difração de Laue para cristais espessos. (c) Intensidade transmitida por um cristal fino mostrada na curva acima e para um cristal espesso na curva abaixo.



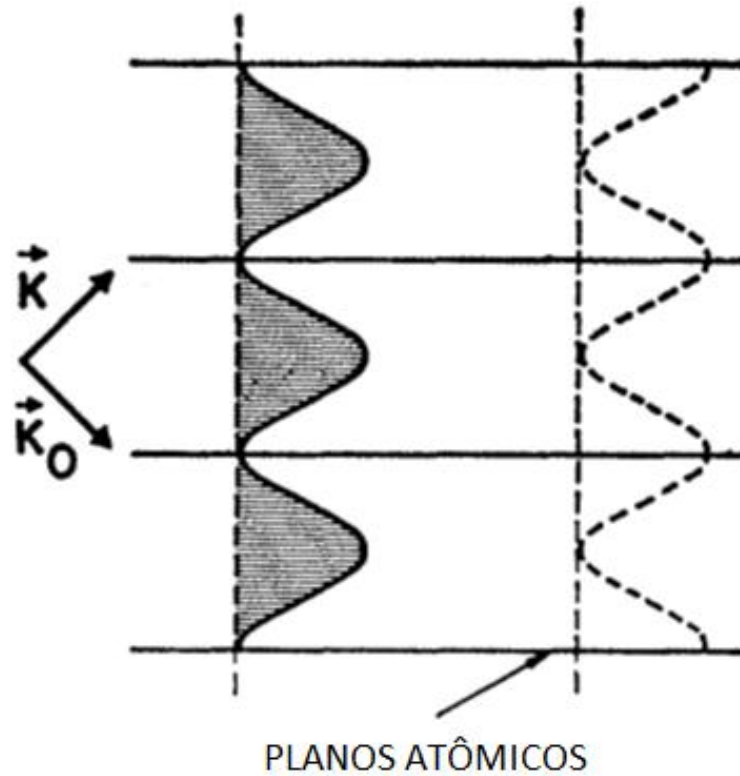
Fonte: (BATTERMAN, 1964).

Através de conceitos dinâmicos, podemos concluir que a mancha (3) é mais fraca que a outras devido ao fato de que o seu caminho percorrido no interior do cristal é maior e logo a absorção pelos átomos que compõem o cristal, também será maior, atenuando assim sua intensidade e fazendo com que fique mais clara que as demais. Logo o efeito Borrmann não aparece em cristais finos, já que quando reduzimos a espessura da amostra, a influência dos efeitos dinâmicos pode ser desprezada devido ao caminho percorrido pelo feixe no interior do cristal e as interações entre os campos de ondas das ondas incidentes e transmitidas serem muito pequenas.

Na Figura (2.2) vemos inicialmente em (a) como ocorre difração em um cristal fino e em (b) ocorre difração em um cristal de maior espessura. Em (c) temos o gráfico da

intensidade difratada em função do ângulo  $\theta$  para um cristal fino na parte superior e para cristal espesso na parte inferior da figura. Podemos notar que em (c) que apesar de

**Figura 2.3 - Propagação das ondas estacionárias entre os planos atômicos.**



Fonte: (BATTERMAN 1964).

não haver mudança na posição do ângulo de espalhamento, a intensidade transmitida por um cristal de maior espessura é maior, e isso pode ser explicado pelo fato de que nesta intensidade difratada estão sendo somadas as intensidades dos feixes que originam as manchas (2) e (3).

Há trabalhos que supõem algum mecanismo operando, de tal forma que mantém a energia perdida pelo feixe incidente nos átomos do cristal. Podemos entender como isso acontece se pensarmos na radiação se propagando no interior do cristal formado de planos atômicos paralelos, como um feixe de luz passando por espelhos paralelos com uma certa inclinação, que sofre sucessivas reflexões para cima e para baixo pelos espelhos horizontais até atingir a outra extremidade do cristal gerando franjas de interferência e tendo um fluxo de energia que está direcionado a outra extremidade do cristal até sair do meio cristalino (BATTERMAN, 1964).

Essas sucessivas reflexões são responsáveis pela produção das ondas estacionárias, ilustradas na Figura (2.3), que se propagam paralelamente aos planos atômicos no interior do cristal, que são representados por planos nodais, que caracterizam assim a absorção parcial da energia da onda incidente (AUTHIER, 2001). Este efeito pode ser observado desde que a intensidade da onda difratada pelos planos atômicos seja proporcional a  $\exp(-10)$ , onde na Figura (2.2) se trata do caso (b), e é região na qual os efeitos dinâmicos se tornam apreciáveis. Logo essa transmissão anômala, do ponto de vista cinemático, presente no experimento citado, também pode ser considerada um fenômeno de difração melhor explicado pela teoria dinâmica. Este experimento foi realizado em 1941 por Borrmann quando trabalhava como assistente de Max V. Laue, então vice-diretor do instituto de física de Berlim. Na continuidade veremos detalhadamente outro efeito dinâmico de suma importância quando estamos tratando de difração por cristais espessos, chamado de extinção.

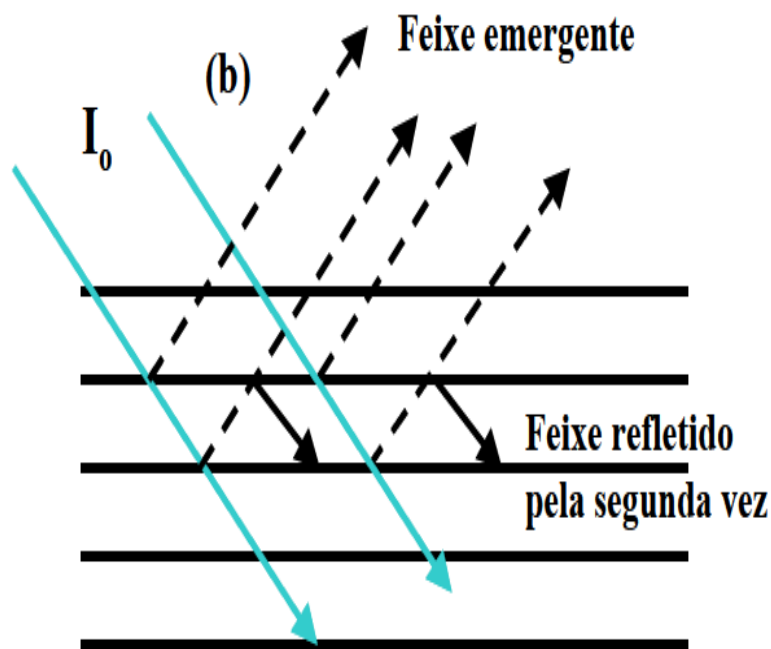
### **2.3 Extinções primária e secundária na teoria dinâmica**

Um dos efeitos responsáveis pela atenuação da intensidade da onda difratada é a extinção, que pode ocorrer de duas maneiras: através da extinção primária e da extinção secundária. A extinção primária ilustrada na Figura (2.4) aparece geralmente quando estamos tratando com cristais constituídos por blocos grandes, conhecidos por cristais perfeitos, que por sua vez são formados por planos que se encontram bem orientados, que faz com que eles difratem coerentemente.

Quando o feixe incidente se aproxima da fronteira do cristal formada pelo primeiro plano atômico do mesmo, uma parte desse feixe incidente será refletida pelos átomos que o compõem, por estar em condição de difração e retornará para o meio proveniente. A outra parte do feixe incidente conseguirá penetrar no cristal de tal forma que será refletido pelos planos atômicos do interior do cristal e seguirá a mesma direção dos feixes refletidos na superfície, mas na sequência, uma fração destes sofrerá uma segunda reflexão por planos superiores de tal forma que ficará com a mesma orientação do feixe incidente. Estes feixes deveriam interferir-se construtivamente, o que não ocorre devido a uma defasagem de fase de  $180^\circ$  geradas pelas duas reflexões sucessivas. Assim eles irão se interferir destrutivamente. Logo a onda incidente que já havia sofrido uma perda de energia devido à primeira reflexão,

terá sua intensidade reduzida ainda mais devido à segunda reflexão. Concluimos assim que a onda será atenuada muito mais rapidamente do que era de se esperar, caracterizando assim existência da extinção primária, que se trata de um processo de difração ocorrendo em um meio cristalino perfeitamente periódico em três dimensões.

Figura 2.4 - Planos perfeitos dentro de um bloco.

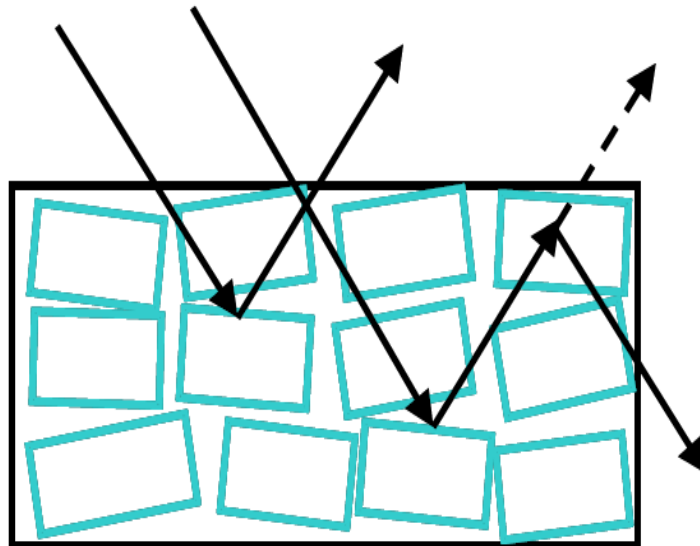


Fonte: (ALMEIDA, 2007).

À medida que começamos a tratar com cristais cada vez mais desorientados, portanto menos perfeitos, percebe-se que a parcela de contribuição da extinção primária para com os resultados se tornava cada vez menor, devido ao aparecimento de imperfeições no meio cristalino, que causam perturbações nas interações dinâmicas consideradas anteriormente, evidenciando assim outro efeito de extinção que deve estar diretamente ligado ao crescimento destas imperfeições no cristal, chamado de extinção secundária. Podemos entender como se dá estas imperfeições se tratarmos o cristal como sendo constituído de blocos identicamente perfeitos que se encontram ligeiramente desorientados, como aparecem na Figura (2.5), que podem ou não ter constantes de rede iguais. Estas imperfeições nos sugerem tratar estes blocos como que constituídos por cristais que são perfeitos, mas de constantes de rede diferentes dos blocos vizinhos. Uma vez que os deslocamentos atômicos

variam dependendo do tipo de imperfeição presente no material, não é fácil calcular as amplitudes de espalhamentos para diferentes imperfeições.

**Figura 2.5 - Modelo dos blocos mosaicos.**



Fonte: (ALMEIDA, 2007).

Em cristais reais onde geralmente as maiores imperfeições são discordâncias, deslocamentos e impurezas, há a presença de tensões não homogêneas que realmente afetam o processo de difração. E assim, como geralmente não podemos dizer que um cristal real é idealmente perfeito, nem idealmente imperfeito, podemos afirmar que as extinções primárias e secundárias são inseparáveis, mesmo havendo contribuição bem maior de uma que da outra e os raios X difratam com uma intensidade ficando em algum lugar entre os dois valores esperados pelas extinções. Na extinção secundária temos por principal característica o fato de que quando o feixe incidente penetra no cristal, de forma a interagir com os planos atômicos de um bloco, a uma certa profundidade da interface, as intensidades dos feixes incidentes e difratados serão atenuados ainda mais, pela difração de outro bloco vizinho a este, de profundidade diferente, fazendo que o feixe seja novamente espalhados em uma direção diferente do feixe incidente (AUTHIER, 2001). É importante notar que na extinção secundária tratamos de cristais imperfeitos e logo a periodicidade espacial translacional invariante não pode ser mantida, ou seja,  $f(\vec{r}) \neq f(\vec{r} + \vec{l})$ , onde  $\vec{l}$  é o vetor da rede, o que exige um tratamento mais sofisticado, onde as amplitudes dos coeficientes de Fourier da

expansão da densidade eletrônica de carga elétrica são funções que variam no tempo (KUYAMA, M.; MIYAKAMA, T. 1970).

A importância de considerarmos os efeitos de extinção pode ser exemplificada quando estamos lidamos com topografia de cristais por difração de raios X. Onde quando analisamos uma região na qual há a presença de imperfeições como defeitos, discordâncias ou impurezas obtêm-se manchas ou linhas escurecidas, ou melhor, é visto uma perda de uniformidade num padrão devido ao efeito de extinção secundária em blocos ditos mosaicos e já para regiões com alta perfeição temos uma maior claridade e uniformidade indica a presença de extinção primária que é característico de cristais com um certo grau de perfeição. A obtenção destas informações é de suma importância quando estamos fazendo uma análise das propriedades mecânicas de diversos materiais (KURYAMA, M.; MIYAKAMA, T. 1970).

### 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 Introdução ao formalismo matemático

A teoria cinemática da difração considera que as ondas de raios X incidentes não sofrem alterações significativas ao entrar no cristal, já que o tempo gasto para que essa radiação se propague no interior deste é muito curto para sofrer alguma variação considerável em suas características físicas (ZACHARIASEN, 1964). Logo a expressão que representa tanto o campo de ondas incidentes no interior como no exterior do cristal é dada por

$$\vec{E}_0 e^{i\omega_0 t - i2\pi \vec{K}_0^e \cdot \vec{r}}, \quad (3.1)$$

onde nesta equação, o número de onda  $\vec{K}_0^e$  da onda incidente fora do cristal está relacionado com o vetor que define a direção de propagação da onda fora do cristal  $\hat{\mu}_0$  através da equação  $\vec{K}_0^e = (1/\lambda)\hat{\mu}_0$ , e onde  $\lambda$  é comprimento de onda característico do feixe incidente (ZACHARIASEN, 1945). É interessante observar que o fato de que esta equação seja considerada válida tanto para fora como para dentro do cristal, leva-nos a concluir que a contribuição física deste para com o campo eletromagnético resultante em seu interior, que constitui das ondas eletromagnéticas geradas pelos elétrons pertencentes aos átomos que compõem a sua rede cristalina e que interagem com esta radiação incidente, é totalmente desprezada, que por sua vez é uma característica peculiar da teoria cinemática.

Mas quando levamos em conta as interações entre as ondas incidentes e difratadas dentro do cristal, o que é o caso da teoria dinâmica, essa expressão só poderá ser usada fora do cristal, visto que dentro do mesmo já haverá interação entre os campos de ondas. Como a onda incidente tem um campo elétrico associado a ela, quando esta onda se aproxima no interior do cristal irá induzir neste uma pequena polarização. Assim, temos que a expressão da onda para o interior do cristal deve incluir deslocamento elétrico causado pela onda incidente externa, que logo ficaria escrita como:

$$\vec{D}_0 e^{i\omega t - i2\pi \vec{K}_H \cdot \vec{r}}, \quad (3.2)$$

onde  $\vec{D}_0$  é o vetor deslocamento elétrico e  $\vec{K}_H$  é o vetor de onda da onda presente no interior do cristal. Determinaremos  $\vec{D}_0$  e  $\vec{K}_H$  a partir do fato de que a onda incidente externa deve estar associada à onda incidente interna e que as ondas incidentes e difratadas internas devem formar um conjunto auto consistente (ZACHARIASEN, 1945).

Em uma situação hipotética, considera-se que o índice de refração seja ligeiramente maior do que um, ou seja, igual a  $1 + \delta$ , onde  $\delta$  é suposto ser muito menor do que um. Logo, como o índice de refração do meio cristalino é muito próximo de um, podemos concluir que o feixe incidente sofrerá apenas um pequeno desvio da direção de incidência. Assim, podemos obter facilmente através da geometria do problema que:

$$K_H^2 = K_0^2(1 + \delta_0) \approx K_0^2(1 + 2\delta_0). \quad (3.3)$$

Ao fazer uma análise nas bordas, as funções exponenciais em (3.1) e (3.2) devem se igualar na superfície, ou seja, em  $\vec{n} \cdot \vec{r} = 0$ , o que só acontecerá fisicamente, segundo a lei de Snell, se  $\vec{K}_H = \vec{K}_0 + \Delta\vec{n}$ , que nos leva a uma variação  $\Delta = K_0\delta_0 / \gamma_0$  e, portanto chegamos a:

$$\vec{K}_H = \vec{K}_0 + (K_0\delta_0 / \gamma_0)\vec{n}, \quad (3.4)$$

onde  $\gamma_0$  é o cosseno do ângulo entre a direção de incidência fora do cristal e a normal a superfície do cristal, e o índice de refração é definido como sendo  $1 + \delta_0$ , onde  $\delta_0$  é uma pequena quantidade diferente de zero (ZACHARIASEN, 1945). Como estamos tratando de um fenômeno eletromagnético em uma interface de um cristal, devemos levar em consideração as condições de contorno para materiais dielétricos, que é dada pela continuidade da componente normal do vetor deslocamento elétrico e da componente tangencial do vetor campo elétrico. Assumindo que a constante dielétrica é aproximadamente um, temos que:

$$\vec{D}_0 \approx \vec{E}_0. \quad (3.5)$$

Já a constante dielétrica  $\kappa$  e a polarizabilidade por unidade de volume  $\alpha$  estão relacionadas pela seguinte equação:



$$\kappa = 1 + 4\pi\alpha / (1 + 4\pi\alpha / 3) \approx 1 + 4\pi\alpha, \quad (3.6)$$

onde a aproximação é justificada pelo fato de que  $\alpha$  é muito menor que um já no tratamento cinemático e como dissemos anteriormente, a constante dielétrica é uma função periódica da posição. Introduzindo  $\psi$  que representará a função  $4\pi\alpha$ , onde devido esta ser periódica podemos escrevê-la como uma série de Fourier dada por:

$$\psi = 4\pi\alpha = \sum_H \psi_H \exp(-2i\pi\vec{K}_H \cdot \vec{r}), \quad (3.7)$$

e onde, de resultados da teoria cinemática temos que:

$$\psi_H = -4\pi e^2 F_H / m\omega^2 V, \quad (3.8)$$

onde  $F_H$  é o fator de estrutura do material,  $m$ ,  $e$  e  $\omega$  são respectivamente, a massa, a carga e a frequência angular do elétron e  $V$  é o volume da célula unitária do cristal. Como o índice de refração pode ser escrito em função da constante dielétrica, ele também será uma função da posição e da Equação (3.8) podemos concluir que o mesmo será complexo devido à presença do fator de estrutura do meio cristalino. O fato de este ter uma parte complexa implica diretamente que a difração é acompanhada por absorção. Assim, podemos separar a parte real da parte imaginária da função periódica obtendo que  $\psi = \psi' + i\psi''$  e a parte imaginária do índice de refração está associada ao coeficiente de absorção, que é escrito como:

$$\mu_0 = -2\pi\psi'' / \lambda_0 \quad (3.9)$$

É bom lembrar que ao considerarmos a absorção que ocorre no processo, estamos indo além do que a teoria cinemática previa, pois foi justamente neste ponto em que ela falhou com o princípio da conservação da energia. Em outras palavras, na teoria cinemática foi assumido que as ondas eletromagnéticas que compõem à radiação incidente não eram afetadas pela presença do meio cristalino. Afirmação esta que expressa muito bem às limitações de sua abordagem no estudo do fenômeno. Na realidade, o feixe incidente sofrerá absorção ao atravessar o meio material, ou seja, haverá um desvio do fluxo de energia do feixe incidente conforme este feixe se propague no meio material, devido o fato de que acontecerão

interações físicas entre os campos eletromagnéticos provenientes da radiação incidente e os intrínsecos do cristal.

Uma evidência da ocorrência desta interação é a atenuação da propagação dos raios X no meio material. Três principais efeitos contribuem para esta absorção: absorção fotoelétrica, na qual a energia da radiação incidente é convertida em energia cinética de elétrons ejetados mais a energia potencial dos átomos excitados, espalhamento inelástico por efeito Compton em outras direções e por espalhamento inelástico de energia em outras direções devido o espalhamento térmico difuso. Logo o coeficiente de absorção é uma soma dos coeficientes destes três efeitos que ocorrem no meio material. Como explicaremos no capítulo 4, o fator de estrutura calculado, quando estamos considerando as interações dinâmicas presentes no fenômeno, deverá ser acrescentado de dois termos de correção que estão presentes na página [http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS\\_periodic.html](http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS_periodic.html), um termo real e outro complexo. A parte complexa como já foi comentado é o termo que explica o fenômeno de absorção presente no fenômeno. Na medida em que a radiação penetra, numa incidência normal a superfície, no meio material com coeficiente de absorção  $\mu$  uma distancia  $dx$ , a intensidade do feixe incidente decai de  $dI$  de maneira que podemos escrever que:

$$\frac{dI}{I} = -\mu dx. \quad (3.10)$$

E assim, escrever que:

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (3.11)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente na superfície do cristal e  $x$  é a profundidade de penetração.

Como será mencionado mais detalhadamente nas seções posteriores, há duas possibilidades de caminho percorrido pelo feixe no interior do cristal: na primeira ele atravessa o meio cristalino retornando então ao meio proveniente pela mesma face na qual ele penetrou no cristal (caso Bragg), e na outra o feixe atravessa todo o meio cristalino retornando então ao meio proveniente pela outra face paralela à primeira (caso Laue). A influência do efeito de absorção devido o aumento da espessura do cristal é mais bem definida no caso

Laue, pois neste caso, além de termos o valor da distância percorrida pelo feixe dentro do cristal em função da espessura mais precisamente, a expressão que define a intensidade difratada é uma função da exponencial do negativo do produto do coeficiente de absorção pela espessura do cristal como mostra (ZACHARIASEN, 1945, p. 121). Quando se trata de cristais de baixa absorção e de espessura muito pequena o produto  $\mu t$  pode assumir um valor muito menor que um, ou seja,  $I \approx I_0$  e logo, os efeitos dinâmicos que consistem de: absorção e extinção podem ser desprezados, e assim, temos que a teoria cinemática se mostra como um bom limite da teoria dinâmica para cristais pouco espessos. Mas a equação para o coeficiente de absorção definido pela Equação (3.9) é válida apenas para o caso em que temos transmissão do feixe através do cristal, e assim esta é acompanhada pela absorção normal, como geralmente ocorre no caso Laue. Ou melhor, a fração do feixe incidente que penetra no meio cristalino se propaga na direção normal a superfície de separação entre os dois meios. Já para o caso Bragg, onde a radiação se propaga obliquamente usamos uma equação mais geral. A equação geral para o cálculo do coeficiente de absorção efetivo é escrita como se segue:

$$\mu_{ef} = \mu_0 \left[ \frac{(1+b^{-1})}{2} \mp \frac{\eta_r(1-b^{-1}) + 2\sqrt{b^{-1}}|C\chi_{ih}\chi_{i0}|\cos\varphi}{2\sqrt{1+\eta_r^2}} \right]. \quad (3.12)$$

onde  $C$  é o fator de polarização do campo de onda, e que como iremos estudar o caso Bragg para polarização tem-se que  $C = 1$ ,  $b$  é a razão entre os cossenos diretores e é escrito como sendo  $b = \gamma_H / \gamma_0$ ,  $\chi$  é a polarizabilidade,  $\varphi$  é a diferença de fase entre as polarizabilidades  $\chi_{ih}$  e  $\chi_{rh}$ . Já o  $\eta_r$  pode ser escrito como:

$$\eta_r = \frac{\Delta\theta \text{sen}(2\theta_B) + \chi_0(1-b)/2}{|C|\sqrt{|b|}\sqrt{\chi_h\chi_{\bar{H}}}}, \quad (3.13)$$

onde  $\Delta\theta$  é a diferença entre o ângulo de incidência dos raios X e o ângulo de Bragg para a respectiva reflexão. Mas uma vez, como estudaremos o caso Bragg, faremos  $b = -1$  e  $\Delta\theta = 0$  (AUTHIER, 2001). Assim, para o cálculo do coeficiente de absorção efetivo, para o caso Bragg, temos que a Equação (3.12) fica:

$$\mu_{ef} = \mu_0 \left( \frac{\eta_r + |F_{ih} / F_{i0}|}{\sqrt{1 + \eta_r^2}} \right). \quad (3.14)$$

Como podemos perceber, o coeficiente de absorção do cristal depende da razão entre a parte imaginária e a parte real do fator de estrutura do cristal. Logo, é de se esperar que embora tenhamos cristais que possuam mesma estrutura, mas com elementos diferentes, obteremos perfis cada vez mais distintos para maiores espessuras. Logo, podemos notar que a teoria dinâmica oferece uma maior consistência física do estudo do fenômeno e maior exatidão na obtenção dos resultados obtidos experimentalmente para cristais de quaisquer espessuras (AUTHIER, 2001).

### 3.2 A constante dielétrica e sua periodicidade

Na teoria da difração de raios X, os cristais são constituídos de distribuições periódicas de matéria, de tal forma que todas as suas propriedades físicas também são periódicas no espaço, podendo assim ser representadas por séries de Fourier (BATTERMAN, 1964). Um dos fatores que tem importância quando se trata de difração de raios X é a densidade eletrônica, já que essa está diretamente ligada à forma de como a matéria que constitui o cristal reage à incidência dos campos de onda que constituem os feixes, podendo assim tornar possível uma melhor análise do comportamento destes feixes difratados.

Também foi frisado da necessidade de inserirmos a constante dielétrica neste estudo, já que se trata de uma propriedade extensiva do meio material e que também é periódica no espaço, assim como a densidade eletrônica. Definindo a densidade eletrônica como:

$$\rho(\vec{r}) = (1/V) \sum_H F_H \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}), \quad (3.15)$$

Onde  $V$  é o volume da célula unitária e  $\vec{H}$  é o vetor da rede recíproca, que é dado pela expressão  $\vec{H} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ , onde  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$  são os vetores base da rede recíproca e  $h, k$  e  $l$  são os índices de Miller. Na Equação (3.15),  $F_H$  é o fator de estrutura do cristal, que é definido como sendo:

$$F_H = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) dV. \quad (3.16)$$

No presente modelo os átomos se comportam como esferas rígidas e são desprezadas quaisquer vibrações devido a efeitos térmicos. O fator de estrutura do cristal  $F_H$  também pode ser escrito como:

$$F_H = \sum_n f_n \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}), \quad (3.17)$$

onde  $f_n$  é o fator de espalhamento atômico dos  $n$ -ésimos elementos presentes na estrutura e o somatório se estende sobre todos os átomos presentes na célula unitária. Do eletromagnetismo clássico o vetor deslocamento elétrico  $\vec{D}$  pode ser escrito em termos do campo elétrico incidente sobre o meio material e da polarizabilidade  $\vec{P}$ , na qual este está sendo sujeito como:

$$\vec{D} = \kappa \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (3.18)$$

sendo  $\kappa$  a constante dielétrica e  $\epsilon_0$  é a permeabilidade elétrica no vácuo. Da Equação (3.18) podemos chegar facilmente no seguinte resultado:

$$\kappa = 1 + \frac{|\vec{P}|}{\epsilon_0 |\vec{E}|}. \quad (3.19)$$

Considerando que todo cristal é constituído por átomos, que possuem elétrons ligados que irão interagir com o campo de ondas incidente  $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$ , e que esses elétrons estão vibrando com uma frequência de oscilação natural  $\omega_0$ , temos que a equação que governa o movimento dos elétrons, com  $\vec{E}$  na direção  $x$ , é dada por:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -m\omega_0^2 x + eE_0 \exp(i\omega t). \quad (3.20)$$

A solução para esta equação pode ser facilmente encontrada se supusermos uma solução na forma de  $x(t) = Ae^{i\omega t}$ , onde fazendo as derivadas e substituindo na equação diferencial obtemos o valor de  $A$ . Assim, temos que a solução é dada por:

$$x(t) = [eE_0 / m(\omega_0^2 - \omega^2)] \exp(i\omega t). \quad (3.21)$$

Para o caso em que  $\omega$  for muito maior que  $\omega_0$ , a frequência natural de oscilação, a polarização que pode ser escrita como  $P = \rho ex$ , fica sendo expressa por:

$$P = -\rho(\vec{r})e[eE_0 / m\omega^2] \exp(i\omega t), \quad (3.22)$$

onde  $e$  é a carga do elétron e  $\omega$  pode ser expresso por:

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi c / \lambda, \quad (3.23)$$

onde  $\nu$  é a frequência de oscilação do feixe incidente. Assim para a equação da polarização, substituindo a Equação (3.23) na Equação (3.20) temos:

$$P = -\rho(\vec{r})(e^2 E_0 \lambda^2 / 4\pi^2 mc^2) \exp(i\omega t). \quad (3.24)$$

Substituindo o resultado encontrado na Equação (3.22) na Equação (3.16), obtemos que:

$$\kappa = 1 - [(e^2 / mc^2)(\lambda^2 / 4\pi^2 \epsilon_0)] \rho(\vec{r}), \quad (3.25)$$

onde o termo  $(e^2 / 4\pi\epsilon_0 mc^2)$  é o raio clássico do elétron  $r_e$ , e é igual a  $2,818 \times 10^{-13}$  cm. Assim temos que:

$$\kappa = 1 - r_e (\lambda^2 / \pi) \rho(\vec{r}). \quad (3.26)$$

Definindo  $\Gamma$  como sendo:

$$\Gamma = r_e \lambda^2 / \pi V = (e^2 / 4\pi\epsilon_0 mc^2) \lambda^2 / \pi V . \quad (3.27)$$

Utilizando a Equação (3.15) e substituindo o resultado encontrado em (3.27) na equação (3.26), obtemos finalmente que:

$$\kappa(\vec{r}) = 1 - \Gamma \sum_H F_H \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}), \quad (3.28)$$

onde podemos ver claramente que a expressão para a “constante” dielétrica, obtida acima também é uma função do tempo se levarmos em consideração as vibrações da rede.

### 3.3 Equação fundamental da teoria dinâmica e equação das superfícies de dispersão

Considerando que a condutividade do cristal seja zero para a faixa de frequências de raios X incidente poderemos desprezar os efeitos térmicos como perda de calor, e assim tratar o meio cristalino como sendo o vácuo, ou seja, sem perda de calor (BATTERMAN, 1964). Assim, usando as equações de Maxwell para encontrar os campos de ondas que são possíveis no meio cristalino, temos:

$$\nabla \times \vec{E} = \partial \vec{B} / \partial t, \quad (3.29)$$

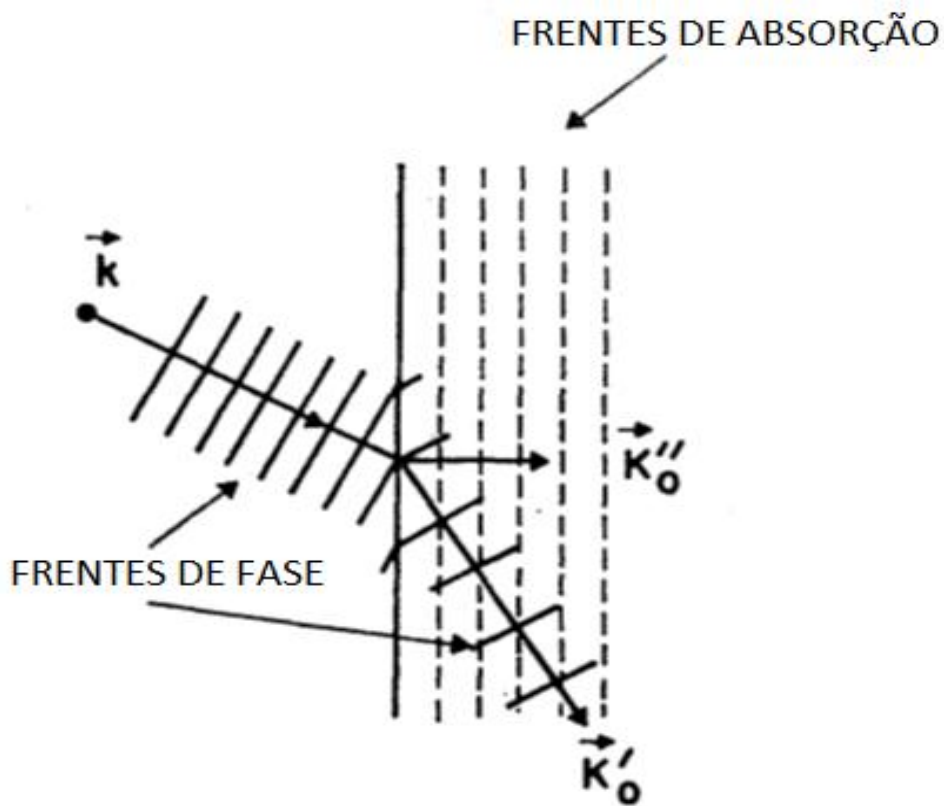
$$\nabla \times \vec{M} = \partial \vec{D} / \partial t, \quad (3.30)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0. \quad (3.31)$$

Supondo que o vetor de onda da onda difratada possua características semelhantes as do vetor de onda da onda incidente e a onda incidente é espalhada pelas componentes de Fourier da densidade de carga com periodicidade  $\vec{H}$ , então o vetor da onda espalhada é dado por  $\vec{K}_H = \vec{K}_0 + \vec{H}$ . Pelo fato de levarmos em conta a absorção, é necessário assumir que o

vetor de onda seja uma entidade complexa, expresso por  $\vec{K} = \vec{K}' - i\vec{K}''$  onde  $\vec{K}'$  e  $\vec{K}''$  são reais e representam respectivamente termos relacionados com a propagação e absorção pelo cristal e sua representação é facilmente compreendida e visualizada com o auxílio da Figura (3.1). O sinal negativo está associado ao fato de ocorrer absorção, pois este termo dará origem a uma exponencial complexa negativa, que ocorrerá uma atenuação conforme a onda se propaga dentro do cristal.

**Figura 3.1** - A parte imaginária do vetor de onda representa a absorção, que é normal à superfície do cristal. A parte real do vetor de onda descreve a propagação da onda



Fonte: (BATTERMAN, 1964).

Assumindo que os vetores  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$  e  $\vec{M}$  possam ser expressos como uma superposição de ondas planas e sendo  $\vec{H}$  o vetor da rede recíproca, temos que:

$$\vec{D} = e^{2\pi i \nu t} \sum_H \vec{D}_H e^{-2i\pi \vec{k}_H \cdot \vec{r}}, \quad (3.32)$$

onde o vetor campo elétrico e o vetor campo magnético também podem ser expressos de maneira análoga. Ao fazer as derivadas destas funções obtemos que:



$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = 2\pi i \nu \exp(2\pi i \nu t) \sum_H \vec{D}_H \exp(-2i\pi \vec{K} \cdot \vec{r}), \quad (3.33)$$

$$\nabla \times \vec{D} = -2\pi i \exp(2\pi i \nu t) \sum_H \vec{D}_H \times \vec{K}_H \exp(-2\pi i \vec{K}_H \cdot \vec{r}). \quad (3.34)$$

Para os outros campos teremos formas idênticas. Ao substituirmos os resultados encontrados nas equações de Maxwell, obteremos que:

$$\vec{K}_H \times \vec{E}_H = \mu_0 \nu \vec{M}_H, \quad (3.35)$$

$$\vec{K} \times \vec{M}_H = -\nu \vec{D}_H. \quad (3.36)$$

As equações obtidas podem ser resolvidas da seguinte maneira. Primeiramente fazemos o produto vetorial da Equação (3.34) por  $\vec{K}_H$ , que resulta em:

$$\vec{K}_H \times (\vec{K}_H \times \vec{E}_H) = -\mu_0 \nu^2 \vec{D}_H, \quad (3.37)$$

onde através de uma análise entre o campo elétrico e o deslocamento elétrico usando  $\vec{K}$  e as funções de Bloch, temos que:

$$\begin{aligned} \sum_H \vec{D}_H \exp(-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}) &= \varepsilon_0 [1 - \Gamma \sum_H F_H \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r})] \sum_p \vec{E}_p \exp(-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}) \\ &= \varepsilon_0 \sum_p \vec{E}_p \exp(-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}) - \varepsilon_0 \Gamma \sum_H \sum_p F_H \vec{E}_p \exp[-2\pi i (\vec{H} + \vec{K}) \cdot \vec{r}], \end{aligned} \quad (3.38)$$

e agora precisamos selecionar apenas as ondas que satisfazem a lei de Bragg, que por sua vez darão origem ao feixe difratado. Usando a lei de Bragg na forma vetorial, temos que  $\vec{K}_H = \vec{K}_p + \vec{H}$ , lembrando que  $\vec{H}$  é o vetor da rede recíproca e daí, fazemos  $\vec{K}_p + \vec{H} = \vec{K}_{H+p}$ .

Logo o último somatório da Equação (3.38) pode ser expresso por:

$$\begin{aligned}
\sum_H \sum_p F_H \vec{E}_p e^{-2\pi i(\vec{H}+\vec{K})\cdot\vec{r}} &= F_0 \sum_p \vec{E}_p e^{-2\pi i\vec{K}\cdot\vec{r}} + \sum_{H \neq p} \sum_p F_H \vec{E}_p e^{-2\pi i\vec{K}\cdot\vec{r}} \\
&= F_0 \sum_H E_H e^{-2\pi i\vec{K}\cdot\vec{r}} + \sum_{H \neq p} \sum_p F_H \vec{E}_p e^{-2\pi i\vec{K}\cdot\vec{r}}.
\end{aligned} \tag{3.39}$$

Agora substituindo a equação obtida acima na Equação (3.38), trazendo todos os termos para o primeiro membro, de forma a igualar o coeficiente do somatório obteremos que:

$$\vec{D} = \varepsilon_0(1 - \Gamma F_0) \vec{E}_H - \varepsilon_0 \Gamma \sum_{H \neq p} F_{H-p} \vec{E}_p \tag{3.40}$$

onde o termo  $(1 - \Gamma F_0)$  é o primeiro termo da Equação (3.28), na qual define a constante dielétrica como sendo uma série de Fourier. Podemos também afirmar que este termo se trata do valor médio da constante dielétrica, pois todos os outros termos restantes do somatório têm contribuições cada vez menores, contribuindo assim cada vez menos. Essas observações nos fazem concluir que o deslocamento elétrico pode ser expresso por  $\kappa \varepsilon_0 \vec{E}$ , o que já tínhamos suposto anteriormente e que a constante dielétrica do cristal tem valor bem próximo de 1 para os raios X. Utilizando a equação obtida na relação (3.35) e usando a seguinte identidade:

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$$

encontramos um sistema de equações lineares fundamentais da teoria dinâmica que fornecem os campos de onda que se propagam dentro do cristal e que satisfazem as equações de Maxwell e a lei de Bragg. Lembrando que  $\varepsilon_0 \mu_0 v^2 = k^2$ , temos que:

$$[k^2(1 - \Gamma F_H) - (\vec{K}_H \cdot \vec{K}_H)] \vec{E}_H - k^2 \Gamma \sum_{p \neq H} F_{H-p} \vec{E}_p + (\vec{K}_H \cdot \vec{E}_H) \vec{K}_H = 0, \tag{3.41}$$

onde para cada valor dos índices  $\vec{H} = (h, k, l)$  onde  $\vec{H}$  pode ser escrito como  $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ , essas equações são complexas e não se pode separar a parte real da parte imaginária sem antes achar suas soluções explicitamente. Das equações iniciais (3.35) e (3.36) podemos perceber que os vetores  $\vec{D}$ ,  $\vec{K}$  e  $\vec{M}$ , são mutuamente ortogonais e pela Equação

(3.37) temos que os vetores  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$  estão praticamente na mesma direção, logo podemos afirmar que o termo  $(\vec{K}_H \cdot \vec{E}_H)\vec{K}_H = 0$ , pois a componente longitudinal de  $\vec{E}$  pode ser desprezada. Para facilitar a análise, estamos considerando a existência de apenas uma onda difratada é produzida, logo tomamos duas equações, nas quais os índices são H e 0 e após 0 e H, respectivamente. Assim obtemos:

$$[k^2(1-\Gamma F_0) - (\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0)]\vec{E}_0 - k^2\Gamma C F_H \vec{E}_H = 0 \quad (3.42)$$

$$-k^2\Gamma C F_H \vec{E}_0 + [k^2(1-\Gamma F_0) - (\vec{K}_H \cdot \vec{K}_H)]\vec{E}_H = 0 \quad (3.43)$$

onde  $P$ , é o valor que corresponde aos dois possíveis estado de polarização, que podem ser 1 ou  $\cos(2\theta)$ , respectivamente para a polarização  $\sigma$  ( $\vec{E}_\sigma$  é perpendicular ao plano de incidência) ou para a polarização  $\pi$  ( $\vec{E}_\pi$  estando no plano de incidência) (AUTHIER, 2001). Para que o sistema de equações lineares homogêneas tenha solução é necessário que o determinante da matriz 2x2 seja nulo, o qual irá restringir os possíveis valores para os vetores de onda ( $\vec{K}_0$  e  $\vec{K}_H$ ) no meio cristalino. Assim, temos que:

$$\begin{vmatrix} k^2(1-\Gamma F_0) - (\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0) & -k^2\Gamma C F_H \\ -k^2\Gamma C F_H & k^2(1-\Gamma F_0) - \vec{K}_H \cdot \vec{K}_H \end{vmatrix} = 0 \quad (3.44)$$

onde  $k$  é o módulo do vetor de onda no vácuo e desejamos encontrar também os valores de  $\vec{E}_0$  e  $\vec{E}_H$ , que são os auto vetores de equação. Os autovalores  $\xi_0$  e  $\xi_H$  do determinante são as diferenças entre os dois vetores de onda, fora e dentro do cristal de modo que coincidam com o centro da esfera de Ewald. Com o objetivo de abreviar as equações, definindo os fatores  $2k\xi_0$  e  $2k\xi_H$

$$2k\xi_0 = \vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0 - k^2(1-\Gamma F_0), \quad (3.45)$$

$$2k\xi_H = \vec{K}_H \cdot \vec{K}_H - k^2(1-\Gamma F_0), \quad (3.46)$$

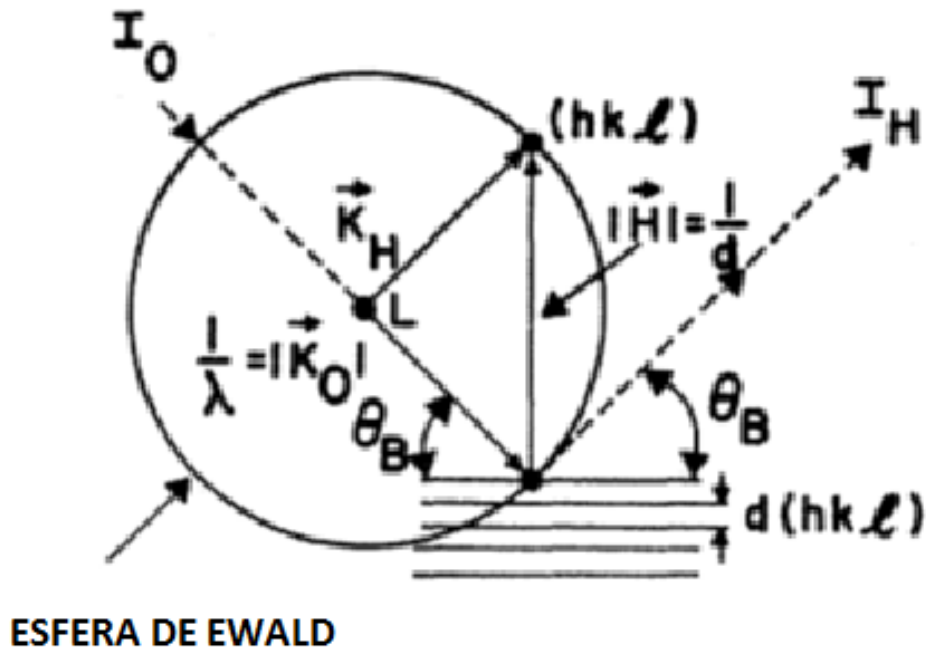
onde  $\xi_0$  e  $\xi_H$  são as diferenças entre os módulos do vetor de onda das ondas dentro do cristal e o módulo do vetor de onda das ondas no vácuo corrigido pelo índice de refração. Escrevendo a Equação (3.45) como um produto da soma pela diferença

$$2k\xi_0 = [(\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0)^{1/2} - k(1 - \Gamma F_0)^{1/2}][(\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0)^{1/2} + k(1 - \Gamma F_0)^{1/2}], \quad (3.47)$$

que por sua vez o termo  $(1 - \Gamma F_0)^{1/2}$ , que representa a raiz do valor médio da constante dielétrica, pode ser substituído por uma série de Taylor, (considerando apenas os dois primeiros termos da série) e reescrita da seguinte forma:

$$2k\xi_0 = [(\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0)^{1/2} - k(1 - \frac{\Gamma F_0}{2})][(\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0)^{1/2} + k(1 - \frac{\Gamma F_0}{2})]. \quad (3.48)$$

Figura 3.2 - Esfera de Ewald e a lei de Bragg.



Fonte: (BATTERMAN, 1964).

Com uma boa aproximação podemos fazer o termo da soma igual a  $2k$  e logo obtemos para  $\xi_0$

$$\xi_0 = (\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0)^{1/2} - k(1 - \frac{\Gamma F_0}{2}), \quad (3.49)$$

e de maneira análoga obtemos para  $\xi_H$

$$\xi_H = (\vec{K}_H \cdot \vec{K}_H)^{1/2} - k(1 - \frac{\Gamma F_0}{2}), \quad (3.50)$$

e assim temos que o valor do determinante em termos de  $\xi_0$  e  $\xi_H$  resulta em:

$$\xi_0 \xi_H = (k^2 C^2 \Gamma^2 F_H F_{\bar{H}}) / 4, \quad (3.51)$$

que corresponde a uma equação de dispersão e que leva a definir uma superfície de dispersão (AUTHIER, 2001; BATTERMAN, 1964).

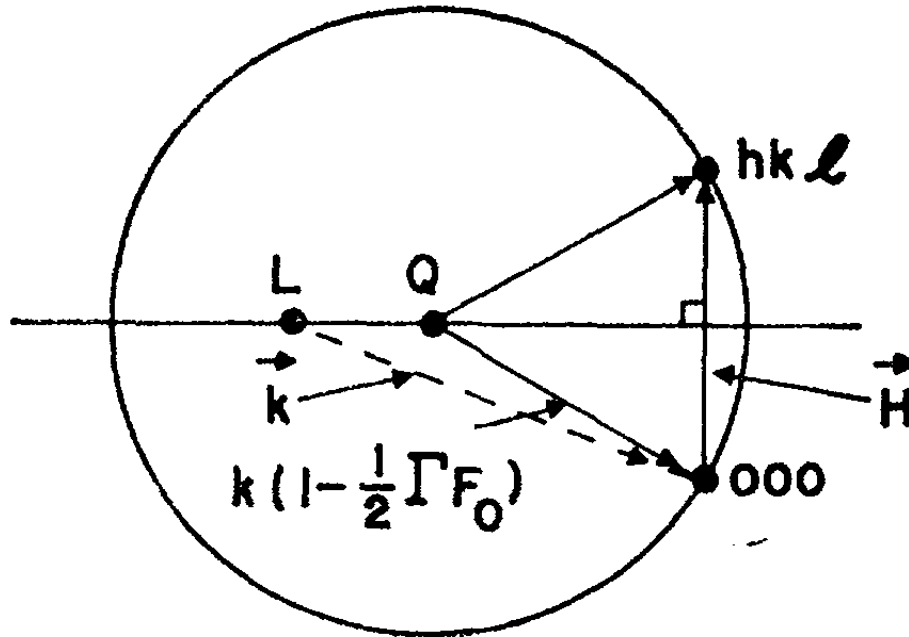
### 3.4 Os *tie points* e as superfícies de dispersão

Devemos agora interpretar geometricamente as condições estabelecidas pela Equação (3.49) a respeito dos vetores de onda. Desde que  $\xi_0$  e  $\xi_H$  são valores complexos, por estarem ligadas ao fator de estrutura, geralmente apenas suas partes reais são expostas no espaço recíproco e estão ligadas a variação no vetor de onda incidente e difratada, devido a refração. Assim, a parte real é a diferença entre o módulo do vetor de onda da onda que se propaga dentro do cristal e da onda que se propaga no vácuo, corrigida pelo índice de refração e da Equação (3.49) corresponde matematicamente a equação que descreve uma superfície hiperbólica enquanto que a parte imaginária está relacionada à absorção.

Na Figura (3.3) é mostrada a construção da esfera de Ewald na teoria cinemática da difração. Como nesta teoria a influência da espessura do cristal na expressão da intensidade não é considerada, ou seja, não se considera as interações que ocorrem entre os campos de onda, o uso dela é adequado apenas caso o feixe não penetre no interior do cristal, pois uma

vez que o feixe penetre no cristal, irá interagir com os elétrons e ocorrerá absorção parcial da intensidade do feixe incidente. Note que a cauda do vetor de onda da onda incidente, no vácuo, coincide com o centro da esfera (ponto L), chamado de ponto Laue. Isso indica claramente que, já que o vetor da onda espalhada também tem o mesmo tamanho que o vetor da onda incidente, esses vetores praticamente diferem entre si apenas na direção e, portanto suas demais características que não estejam relacionadas com a direção de propagação permanecem inalteradas.

**Figura 3.3 - Esfera de Ewald corrigida pelo índice de refração do meio cristalino. L, ponto Laue é o centro da esfera considerando o vácuo como meio e Q é o centro da esfera considerando o meio. H é o vetor da rede recíproca.**



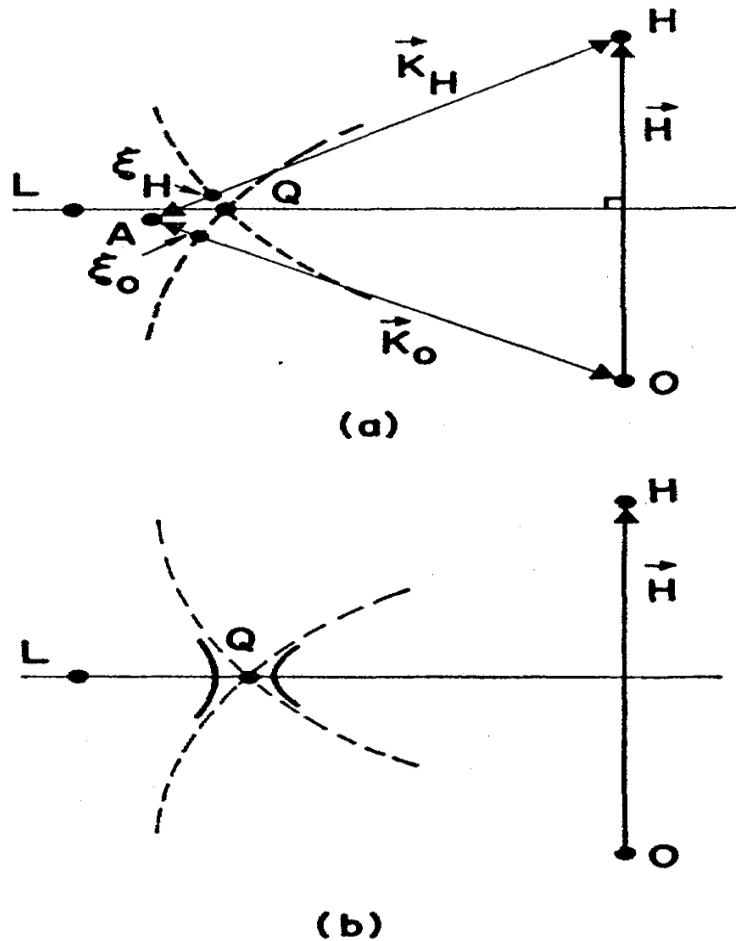
Fonte: (BATTERMAN, 1964).

O fato de o raio da esfera permanecer constante indica que não há dispersão de energia. Já para o caso da onda que entra no interior do cristal, que interage não só geometricamente, mas também ocorrem interações de modo que algumas de suas características físicas alteraram-se devido levarmos em conta o índice de refração, o vetor de onda da onda incidente dentro do cristal pode ser aproximado por  $k[1 - (1/2)\Gamma F_0]$ , ou seja, o centro da esfera sofre um ligeiro deslocamento gerado por outra esfera centrada em Q,

também conhecido como ponto de Lorentz, como é ilustrado na Figura (3.4), onde  $L$ , que seria o centro da esfera no vácuo e  $\vec{H}$  é o vetor da rede recíproca.

Deve ser mencionado que na figura a distância de  $L$  a  $Q$  foi exagerada, com respeito ao raio da esfera para obtermos uma melhor visualização. Além do deslocamento da esfera podemos perceber que há também uma redução do valor do tamanho de seu raio de  $(1/2)\Gamma F_0$ , indicando assim que o módulo do feixe incidente dentro do cristal sofre esta mesma redução, que já foi mencionado anteriormente e que pode ser visto na Figura (3.4).

Figura 3.4 - Superfícies de dispersão



Fonte: (BATTERMAN, 1964).

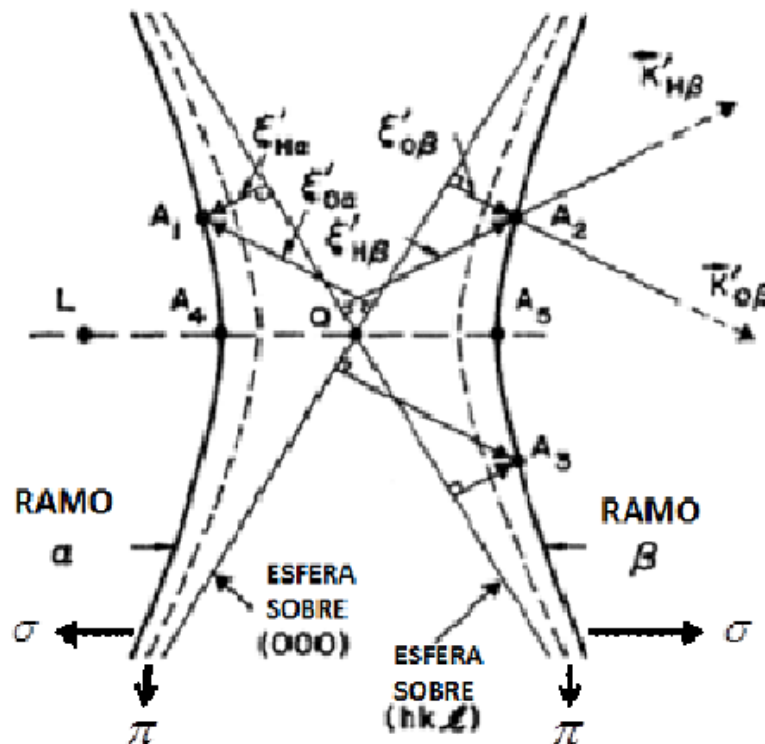
Essa redução no módulo do vetor de onda implica um aumento no comprimento de onda dos fótons com a consequente diminuição da energia, o que leva a concluir, a existência de absorção no interior do cristal (BATTERMAN, 1964). Assim, pode-se notar

que a presença do meio cristalino influencia diretamente o processo de difração, trazendo consigo fenômenos que estão totalmente fora do escopo da teoria cinemática.

Munido dessas definições e notando a representação geométrica dos da parte real dos parâmetros de dispersão  $\xi_0$  e  $\xi_H$  na Figura (3.5), o ponto A que se encontra na região entre os centros das esferas de Ewald no vácuo e no cristal, representa uma solução permitida. Pode-se ver que na Figura (3.5) temos dois ramos, ramo ( $\alpha$ ) e ramo ( $\beta$ ), cada qual com dois estados de polarização, polarização ( $\pi$ ) e polarização ( $\sigma$ ).

Na medida em que o feixe penetra no interior do cristal mudanças irão surgir, dentre elas sua direção, podemos perceber, pela Figura (3.5), que as quantidades  $\xi_0$  e  $\xi_H$  são exatamente as quantidades necessárias a serem acrescentadas aos números de onda da onda incidente e da onda refletida, para que a lei de Bragg seja sempre satisfeita. Em outras palavras, temos que estas quantidades são relacionadas à variação do vetor de onda por considerar o meio cristalino, e assim, seu índice de refração. Chamamos pontos semelhantes ao ponto A, que tem por característica satisfazer a lei de Bragg pelo mesmo processo, de *tie points*.

Figura 3.5 - Representação geométrica dos parâmetros de dispersão.



Fonte: (BATTERMAN 1964).



A região ou superfície onde esses pontos podem se encontrar é chamada de uma superfície de dispersão, que pode ser vista na Figura (3.5). Para regiões muito próximas do ponto Q, as esferas que se encontram centradas em O e H formam assíntotas para as hipérbolas ou superfícies de dispersão como são mostradas na Figura (3.5). Essas hipérbolas são mostradas como linhas fortes na Figura (3.5). Por questão de definição, chamamos a hipérbole situada a esquerda de ramo  $\alpha$  e a hipérbole a direita de ramo  $\beta$ . É interessante notar que com o aumento, por exemplo, do índice de refração do cristal, a distância entre L e D também aumenta. Como o vetor campo elétrico da onda incidente, expresso por  $\vec{E}_0 = E_0\hat{\sigma} + E_0\hat{\pi}$ , possui dois possíveis estados de polarização, onde as linhas hiperbólicas sólidas na Figura (3.5) representam o estado de polarização  $\hat{\sigma}$ , assim como as linhas hiperbólicas tracejadas representa a polarização  $\hat{\pi}$ . Estes estados de polarização nos dão as frações de propagação nos respectivos planos desta onda para cada um dos ramos presentes na Figura (3.5), ramo  $\alpha$  e ramo  $\beta$ . Consideremos, por exemplo, o ponto A<sub>2</sub>.  $\vec{K}'_{0\beta}$  e  $\vec{K}'_{H\beta}$  são as partes reais dos vetores de onda dos feixes incidente e difratado permitidos pela superfície de dispersão do ramo  $\beta$ , onde  $\xi'_{0\beta}$  é a diferença entre o vetor de onda dentro e fora do cristal para o feixe incidente  $\vec{K}'_{0\beta}$  e  $\xi'_{H\beta}$ , é a diferença entre o vetor de onda fora e dentro do cristal para o feixe difratado  $\vec{K}'_{H\beta}$ , de forma a satisfazer a lei de Bragg. Para os *tie points* que estão situados sobre a linha QL, A<sub>4</sub> e A<sub>5</sub>, onde que  $\xi_0 = \xi_H$ . Esses dois pontos definem um diâmetro da hipérbole que é associada a equação (3.51) e que resultará numa largura de reflexão total no caso Bragg levando em consideração que o cristal seja perfeito e não absorvedor.

Os parâmetros  $\xi_0$  e  $\xi_H$  são entidades complexas nas quais sua parte real está ligada, como vimos anteriormente, a variação do comprimento de onda sofrida no cristal, assim como a parte imaginária está ligada ao fenômeno de absorção. Com tudo isso, a superfície de dispersão está diretamente ligada à perda de energia do feixe incidente devido às interações presentes do meio cristalino. E além de descrever as propriedades direcionais e de absorção, os *tie points* também fornecerão a razão entre os módulos das amplitudes dos campos  $|\vec{E}_H|/|\vec{E}_0|$ , que pode ser encontrada facilmente através da substituição de (3.49) e (3.50) no determinante dado em (3.44), que obtemos:

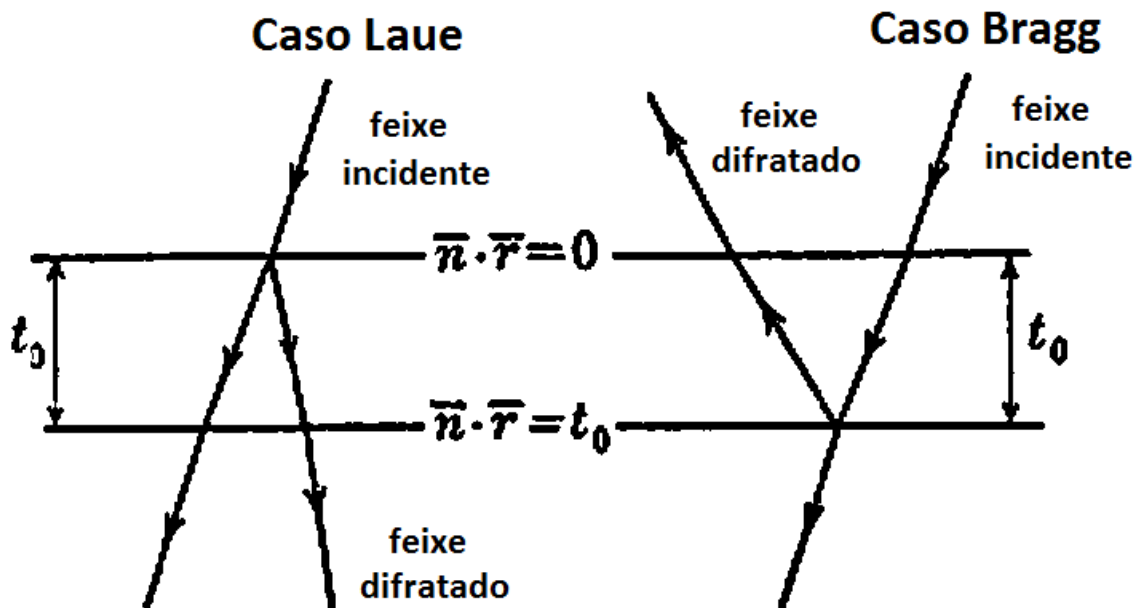
$$\frac{\vec{E}_H}{\vec{E}_0} = -\frac{2\xi_H}{kCF_H} = -\frac{kCF_H}{2\xi_0} \quad (3.52)$$

Que pode ser obtida da razão entre as intensidades refletida e incidente.

### 3.5 A expressão para a intensidade: caso Bragg simétrico

É de suma importância obter uma expressão que relacione as intensidades refletida e incidente, a fim de podermos fazer uma análise mais profunda dos efeitos dinâmicos presentes no fenômeno de difração, por exemplo, a absorção da energia e da excitação dos átomos na rede cristalina, e assim estudar como esses efeitos se acentuam e variam com o aumento da espessura e com mudanças dos elementos espalhadores.

Figura 3.6 - Difração em um cristal para os casos Bragg e Laue.



Fonte: (ZACHARIASEN, 1945).

Assumindo o caso em que temos um cristal de espessura  $t_0$  em que sua superfície de incidência seja constituída de planos paralelos a mesma e onde às equações nas bordas são:  $\vec{n} \cdot \vec{r} = 0$  e  $\vec{n} \cdot \vec{r} = t_0$ , temos que a onda incidente entra no cristal através do plano  $\vec{n} \cdot \vec{r} = 0$  e a onda espalhada na superfície  $\vec{n} \cdot \vec{r} = 0$  e a onda transmitida na superfície  $\vec{n} \cdot \vec{r} = t_0$ . Para o caso em que os feixes emergirão pela superfície  $\vec{n} \cdot \vec{r} = 0$  é chamado caso Bragg (ZACHARIASEN,

1945). Logo, como teremos condições de contorno diferentes para cada borda, torna-se necessário distinguir os possíveis casos, ilustrados na Figura (3.6). É importante definir um parâmetro, que chamamos de  $b$ , que relacione os cossenos diretores dos ângulos que fornecem as direções de propagação das ondas dentro e fora do cristal. O cosseno diretor para o feixe incidente é definido por  $\gamma_0$  e para o feixe difratado de  $\gamma_H$ . Logo temos a seguinte equação dada por  $b = \gamma_0 / \gamma_H$ . Se  $b$  for positivo a onda difratada emerge através do plano  $\vec{n} \cdot \vec{r} = t_0$  e chamamos este caso de caso Laue, ou também conhecido como o caso onde haverá a transmissão geométrica. Se  $b$  for negativo, que se tratará do caso Bragg, teremos que a onda difratada emergirá através da borda  $\vec{n} \cdot \vec{r} = 0$ , ou melhor, este é o caso onde ocorrerá a reflexão geométrica e é este o caso que será estudado no presente trabalho. No caso Laue simétrico, os planos atômicos pertencentes ao cristal são perpendiculares a superfície do mesmo, e o  $b$  será igual a 1; já no caso Bragg simétrico, caso onde os planos atômicos do cristal são paralelos a superfície do cristal, o valor de  $b$  é igual a  $-1$ . Este último será o caso estudado neste trabalho.

Como já dito anteriormente, devido à interação da onda incidente com o meio cristalino, as ondas incidentes externas são diferentes das ondas incidentes internas. Das condições de contorno do problema, a onda incidente do interior do cristal é dada por:

$$E_0' = e^{(i\omega t - 2\pi\vec{K}_0 \cdot \vec{r})} (\vec{D}_0' e^{-i\varphi_1 t} + \vec{D}_0'' e^{-i\varphi_2 t}) \quad (3.51)$$

e para a onda difratada no interior do cristal, temos:

$$E_0'' = e^{i\omega t - 2\pi(\vec{K}_0 + \vec{B}_H) \cdot \vec{r}} (x_1 \vec{D}_0' e^{-i\varphi_1 t} + x_2 \vec{D}_0'' e^{-i\varphi_2 t}) \quad (3.52)$$

onde:

$$\varphi_1 = \frac{2\pi K_0 \delta_0'}{\gamma_0} \quad \text{e} \quad \varphi_2 = \frac{2\pi K_0 \delta_0''}{\gamma_0} \quad (3.53)$$

$\varphi_1$  e  $\varphi_2$  são parâmetros relacionados com os *tie points*. Já os termos  $\delta_0'$  e  $\delta_0''$  utilizados na

notação do Zachariasen são equivalentes na notação do Battermann aos  $\xi_0$  e  $\xi_H$ , e estes podem ser expressos da seguinte maneira:

$$\delta_0' = \frac{1}{2}(\psi_0 - z + \sqrt{q + z^2}) \quad (3.54)$$

e

$$\delta_0'' = \frac{1}{2}(\psi_0 - z - \sqrt{q + z^2}) \quad (3.55)$$

e  $q = b\psi_H\psi_{\bar{H}}$ , onde o parâmetro  $b$  será igual a -1. Já o parâmetro  $z$  pode ser expresso como sendo

$$z = \frac{1-b}{2}\psi_0 + \frac{b}{2}\alpha. \quad (3.56)$$

A variável  $\alpha$  está associada com o desvio angular em torno do ponto de difração máximo, no ângulo de Bragg e pode ser expressa como sendo

$$\alpha \approx 2(\theta_B - \theta)\sin(2\theta_B). \quad (3.57)$$

Na superfície de entrada  $\vec{n} \cdot \vec{r} = 0$ , a onda incidente externa deve ser igual à onda incidente interna, formando assim um conjunto consistente. Por esta condição de contorno, usando as Equações (3.51) e (3.52) temos que:

$$D_0' + D_0'' = E_0^e. \quad (3.58)$$

Particularmente em nossos estudos a onda difratada na superfície  $\vec{n} \cdot \vec{r} = t_0$ , deve ser igual à zero, de maneira que toda onda retornará ao meio proveniente. Por esta condição de contorno, a Equação (3.52) fica:

$$c_1 x_1 D_0' + c_2 x_2 D_0'' = 0, \quad (3.59)$$

onde chamamos  $e^{i\varphi_1 t}$  de  $c_1$  e  $e^{i\varphi_2 t}$  de  $c_2$ . Através das equações (3.57) e (3.58) encontramos os valores de  $D_0'$  e de  $D_0''$ , que são dados por:

$$D_0' = \frac{c_2 x_2}{c_2 x_2 - c_1 x_1} E_0^e \quad \text{e} \quad D_0'' = \frac{c_1 x_1}{c_2 x_2 - c_1 x_1} E_0^e \quad (3.60)$$

e após definirmos estes parâmetros, podemos usá-los de modo a obter uma expressão para a razão entre as intensidades difratada e incidente. Sabendo que a razão entre as intensidades é proporcional ao quadrado da razão dos respectivos campos elétricos, temos que:

$$\frac{I_H}{I_0^e} = \left| \frac{E_H}{E_0^e} \right|^2. \quad (3.61)$$

Da expressão acima e usando as equações anteriores, considerando todas as condições de contorno do problema, temos que a expressão para a razão entre as intensidades pode ser desenvolvida de maneira que possa ser escrita como:

$$\frac{I_H}{I_0} = \frac{b^2 |\psi_H|^2 \{ \text{sen}^2 a\nu + \text{senh}^2 a\omega \}}{|q + z^2| + \{|q + z^2| + |z|^2\} \text{senh}^2 a\omega - \{|q + z^2| - |z|^2\} \text{sen}^2 a\nu + \frac{1}{2} \{ |q + z^2| + |z|^2 \}^2 - |q|^2 \}^{\frac{1}{2}} \text{senh} |2a\omega| + \frac{1}{2} \{ |q + z^2| - |z|^2 \}^2 - |q|^2 \}^{\frac{1}{2}} \text{sen} |2a\nu|} \quad (3.62)$$

onde tem-se que os cossenos diretores estão relacionados com a espessura média do cristal pela seguinte equação:

$$t \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_H} \right) t_0. \quad (3.63)$$

Na equação acima  $t_0$  é a espessura do cristal perpendicular a sua superfície e  $t$  é o caminho médio percorrido pelo feixe no interior do cristal. A variável  $a$  na Equação (3.62) é a variável

que carrega consigo a dependência com a espessura do cristal e pode ser escrita da seguinte maneira:

$$a = \frac{\pi k t_0}{\gamma_0} . \quad (3.64)$$

Enfim, através do uso da equação geral no caso Bragg para cristais absorvedores e de espessura arbitrária, (3.62) pode ser obtido o perfil de difração via teoria dinâmica da difração. Logicamente a razão entre elas deve ser menor que um, já que estamos considerando os efeitos dinâmicos citados no decorrer do desenvolvimento deste trabalho, como a absorção, excitação e as possíveis extinções que podem estar presentes no cristal, haverá uma forte atenuação desta para grandes valores de espessura. Isto ocorre, é claro, devido o fato de que com o aumento do caminho percorrido pelo feixe no interior do cristal, maior será a absorção parcial dos feixes incidentes.

Uma das vantagens deste estudo consiste justamente em poder visualizar os perfis de difração fazendo variar a espessura do cristal, e assim, poder visualizar a faixa de valores de espessura nos quais a assimetria do perfil começa a se acentuar. É claro que há outros fatores, que não são objetivo de estudo deste trabalho, que influenciam o perfil de difração como: o formato do cristal, a razão entre os eixos da célula unitária e os ângulos definidos pela direção do feixe difratado e os eixos da célula unitária, assim como também a largura a meia altura do perfil tem uma dependência com o fator de polarização, fator de estrutura, entre outras variáveis (ROSSMANITH, E. 2001). Também é bom notar que esta região de transição de um perfil simétrico a um perfil assimétrico dependerá do elemento presente na rede cristalina, da estrutura da célula unitária, entre algumas outras variáveis.

Esta assimetria no perfil é algo bem característico e peculiar de cristais considerados espessos e assim, nesta faixa de valores, que varia de elemento a elemento, não há mais conveniência em continuar usando a teoria cinemática para a interpretação dos resultados obtidos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tendo apresentado o embasamento teórico da teoria dinâmica da difração de raios X que se faz necessário para uma análise do perfil de difração de monocristais, especificamente para o caso Bragg, podemos agora utilizar a equação:

$$\frac{I_H}{I_0} = \frac{b^2 |\psi_H|^2 \{ \text{sen}^2 a\nu + \text{senh}^2 a\omega \}}{|q + z^2| + \{|q + z^2| + |z|^2\} \text{senh}^2 a\omega - \{|q + z^2| - |z|^2\} \text{sen}^2 a\nu + \frac{1}{2} \{ \{|q + z^2| + |z|^2\}^2 - |q|^2 \}^{\frac{1}{2}} \text{senh} |2a\omega| + \frac{1}{2} \{ \{|q + z^2| - |z|^2\}^2 - |q|^2 \}^{\frac{1}{2}} \text{sen} |2a\nu|}$$

para traçar o perfil e analisar a influência dos efeitos dinâmicos. Mas primeiramente é bom lembrar que a razão entre as intensidades refletida e incidente, a equação (3.62), tem uma dependência do tamanho ou a espessura do cristal ao longo do vetor  $\vec{S} - \vec{S}_0$ . Fato este que sabemos não ser verdadeiro, pois é conhecido que o perfil de difração de uma amostra cristalina também sofre variações devido à presença de microdeformações na rede cristalina da amostra.

Neste trabalho trataremos de simular os perfis de difração e analisar algumas estruturas constituídas de elementos diferentes com o objetivo de analisar a influencia do fator de estrutura, bem como a do coeficiente de absorção no perfil dos picos de difração. Os cristais escolhidos de simetria cúbica foram: Silício, Germânio, GaAs (Arseneto de Gálio) e InP (Fosfeto de Índio).

### 4.1 Metodologia

Neste trabalho, para simular os perfis de difração os programas foram escritos na linguagem de alto nível Fortran e o compilador Force 2.0. Através do uso desta linguagem podemos controlar devidamente o passo, e assim, aumentar ou diminuir o número de pontos no gráfico e alterar o intervalo angular de maneira que possamos ter uma melhor visualização do perfil, tendo em vista que, pela equação de Scherrer, os perfis tenderem a serem muito

estreitos para cristais espessos (espessuras da ordem de  $10^{-2}$  cm) (ZACHARISEN, 1964). As microfichas dos cristais, com extensão .cif foram extraídas da página <http://www.crystallography.net/result.php> onde podem ser obtidos importantes informações referentes a estrutura como por exemplo: os ângulos entre os eixos cristalinos, o volume da célula unitária, os parâmetro da célula, a distância interplanar, a posição do ângulo de Bragg, o fator de estrutura, etc. Mas é bom lembrar que alguns dados que se encontram as microfichas, foram calculados com o uso das equações básicas da teoria cinemática da difração de raios X, e assim, valores como: altura máxima, valor do fator de estrutura e a posição do pico de difração, sofrem algumas alterações por não considerarem os efeitos dinâmicos presentes no fenômeno. Por exemplo, o fator de espalhamento atômico deverá ser acrescido por seus termos de correções, que constituem de uma parte real e de uma parte imaginária e que são intrínsecos do elemento e que podem ser obtidos pelo site “X-Ray Absorption Edges”, cuja página pode ser acessada pelo endereço eletrônico: [http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS\\_periodic.html](http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS_periodic.html). Nota-se que a parte imaginária envolve a absorção parcial da intensidade do feixe. Pelo fato de que o fator de espalhamento atômico é um número complexo o módulo do fator de estrutura terá um aumento.

## 4.2 Resultados para o Silício

Como foi dito anteriormente, cristais de silício podem ser arranjados de tal modo que as imperfeições em sua rede cristalina possam ser desprezadas. A célula unitária para a estrutura pode ser visualizada na Figura (4.1). Trata-se de uma estrutura que pertence ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , com simetria cúbica e que possui um parâmetro de rede de 5,4307 Å, e assim, o volume da célula unitária é de  $160,16 \text{ \AA}^3$ . Pode-se notar claramente na Figura (4.1) que a estrutura possui oito átomos por célula unitária. Já para uma radiação de um dado comprimento de onda fixo, temos suas respectivas reflexões e estas, acompanhadas de suas respectivas distâncias interplanares.

Utilizando radiação de cobalto, com comprimento de onda de 1,788965 Å, a *rocking curve* para o plano (220) do cristal de silício com espessura de 10 nanômetros usando a rotina desenvolvida neste programa, pode ser observada na Figura (4.2).



Figura 4.1 - Célula unitária de cristais de Silício.

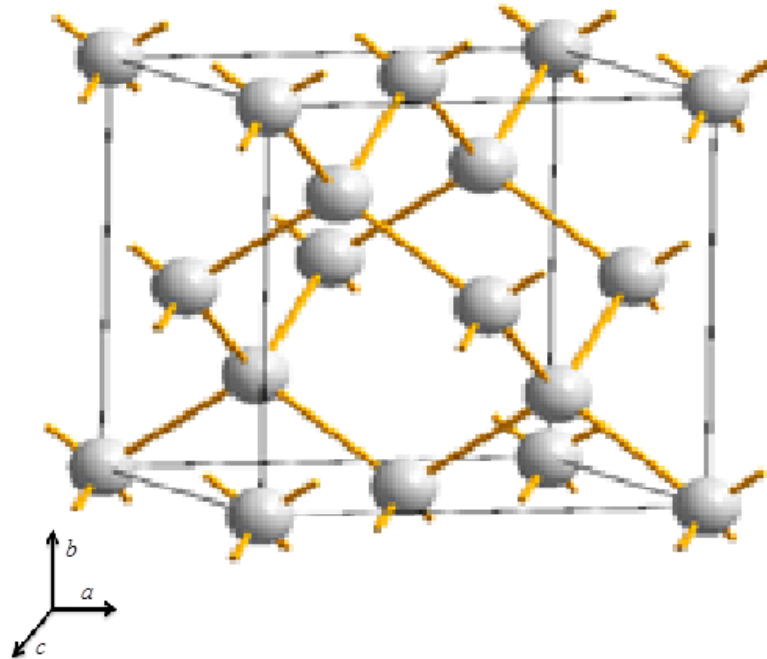
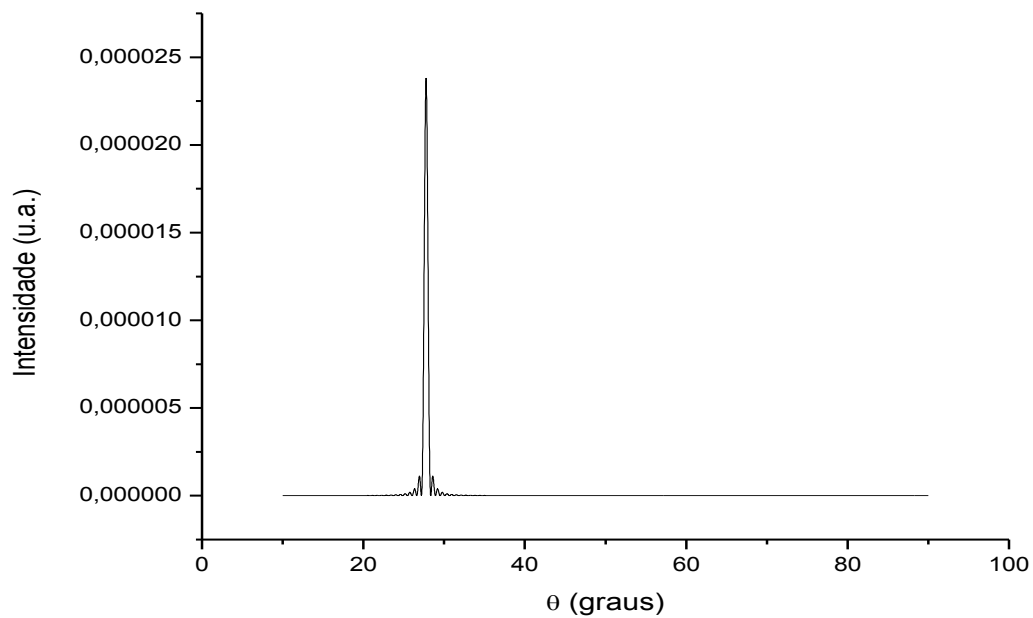


Figura 4.2 - Intensidade calculada para o monocristal de silício (220) de 10 nanômetros de espessura.

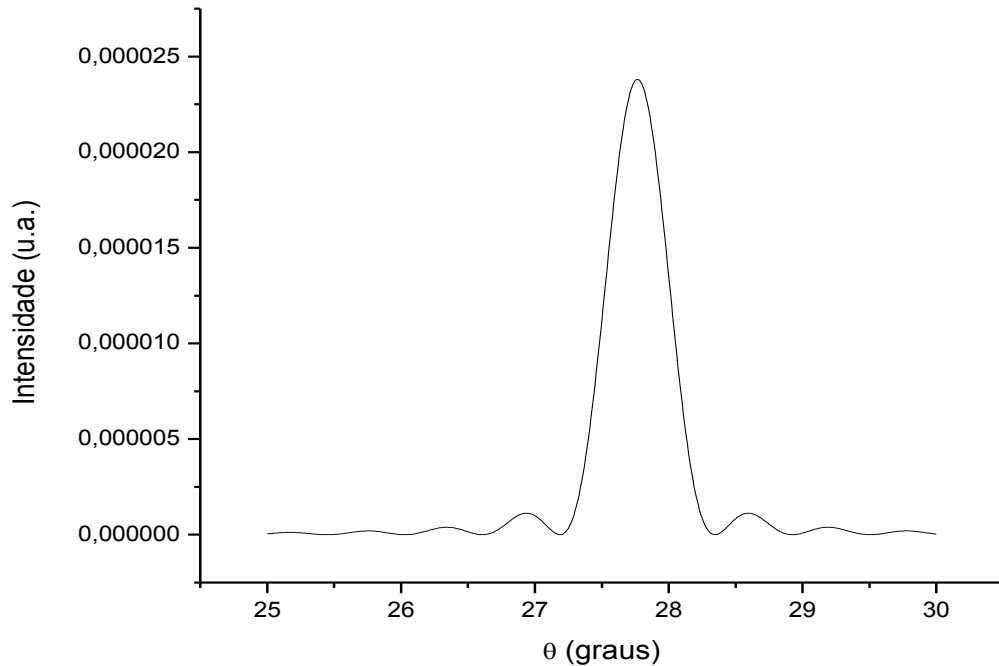


Fonte: (MUNIZ, 2012).

A primeira informação relevante que podemos obter deste gráfico é que o pico de difração está em uma posição entre 20° e 30°, o que realmente concorda com a posição clássica obtida experimentalmente e interpretada usando o tratamento cinemático da difração

de raios X. Para observá-lo com mais detalhes reduz-se o intervalo angular na qual a função está atuando e aumenta-se o passo para obtermos uma melhor resolução, obtendo assim o gráfico descrito na Figura (4.3).

**Figura 4.3 - Intensidade calculada para o monocristal de silício (220) de 10 nanômetros de espessura.**

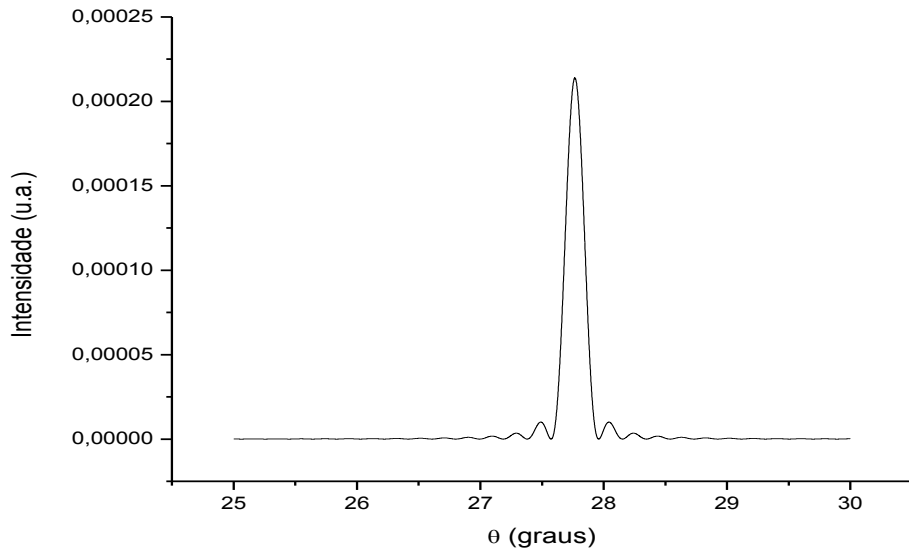


**Fonte: (MUNIZ, 2012)**

A posição do pico de difração que é de aproximadamente  $27,767^\circ$ , concorda com os resultados experimentais citados na literatura. Isto já era de se esperar para cristais de pequenas espessuras, pois é conhecido que para espessuras cristais cuja espessura possam ser desprezada, da ordem de algumas dezenas de nanômetros, os efeitos dinâmicos são minimizados, e assim, estamos no intervalo de validade da teoria cinemática da difração. Mantendo a mesma variação angular de  $25^\circ$  a  $30^\circ$  graus e mudando o valor da espessura do cristal do silício para 30, 50 80 e 100 nanômetros obtêm-se os seguintes perfis de difração mostrados nas Figuras (4.3), (4.4), (4.5) e (4.6). Pode-se observar que com o aumento sucessivo da espessura do cristal a largura do pico a meia altura sofre uma constante redução. Este fato também concorda com os resultados obtidos pela teoria cinemática, ou mais especificamente com a equação de Scherrer (AZÁROFF, 1968), que relaciona à largura a meia altura do pico com o comprimento de onda da radiação incidente, a espessura do

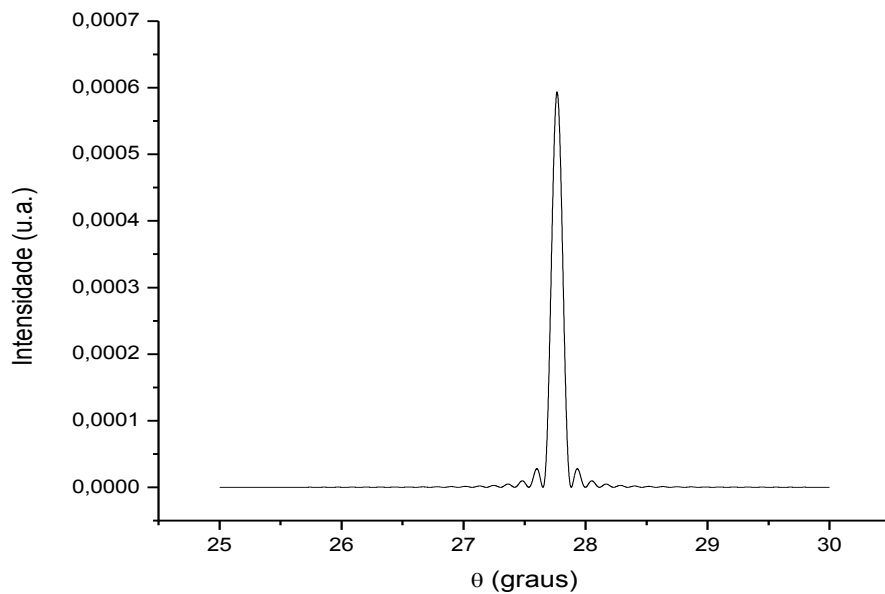
crystal, o cosseno do ângulo de Bragg e uma constante relacionada com a simetria da rede cristalina, reflexão, forma do cristal, etc. (JAMES, 1962; ROSSMANITH, 2001).

**Figura 4.4 - Intensidade calculada para o monocristal de silício (220) de 30 nanômetros de espessura.**



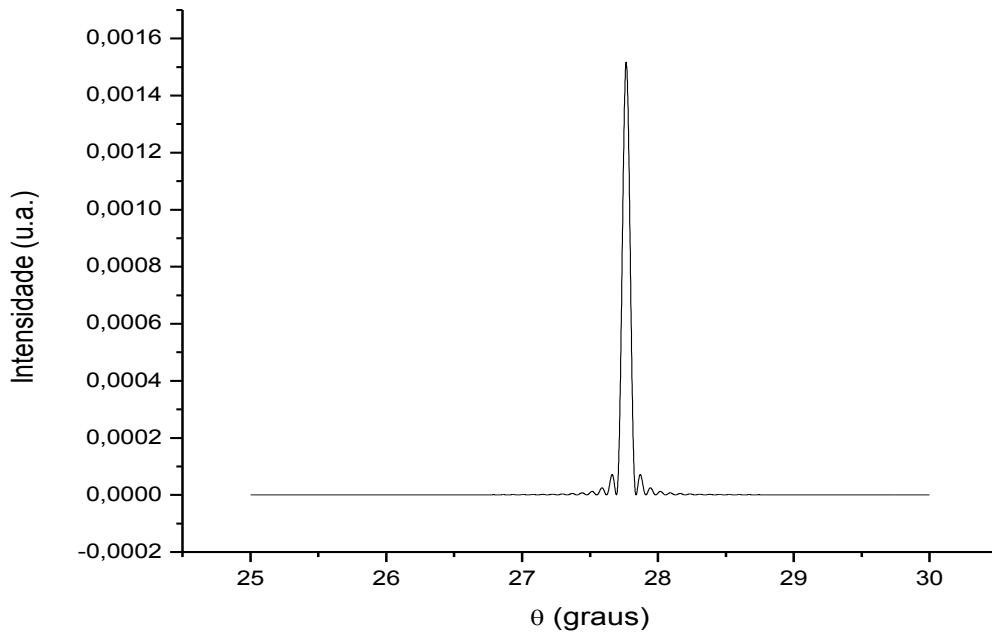
Fonte: (MUNIZ, 2012).

**Figura 4.5 - Intensidade calculada para o monocristal de silício (220) de 50 nanômetros de espessura.**



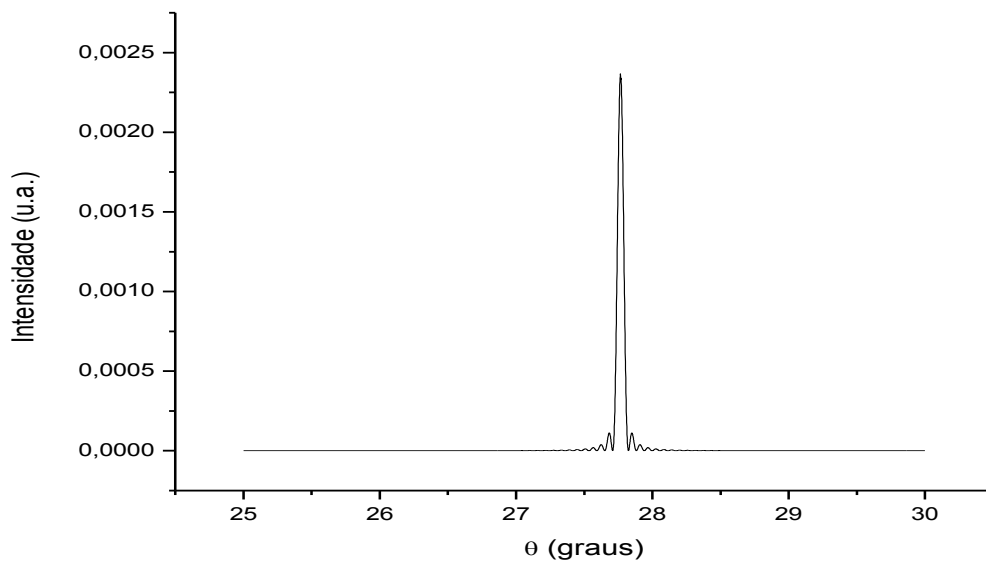
Fonte: (MUNIZ, 2012).

**Figura 4.6 - Intensidade calculada para o monocristal de silício (220) de 80 nanômetros de espessura.**



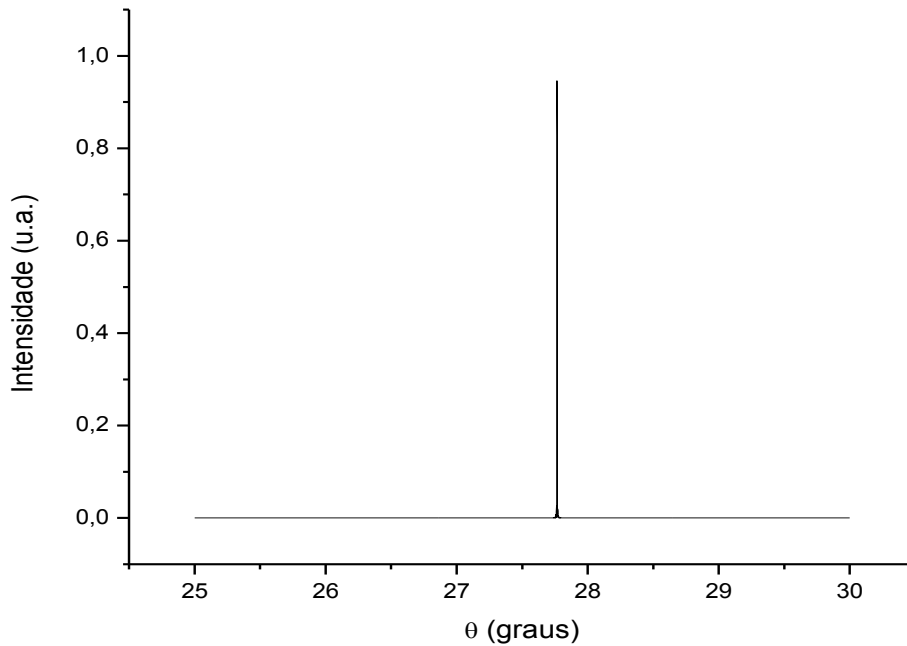
**Fonte: (MUNIZ, 2012).**

**Figura 4.7 - Perfil ampliado de monocristais de silício (220) de 100 nanômetros de espessura.**



**Fonte: (MUNIZ, 2012).**

**Figura 4.8 - Perfil de difração para monocristais de silício (220) de 10000 nanômetros.**

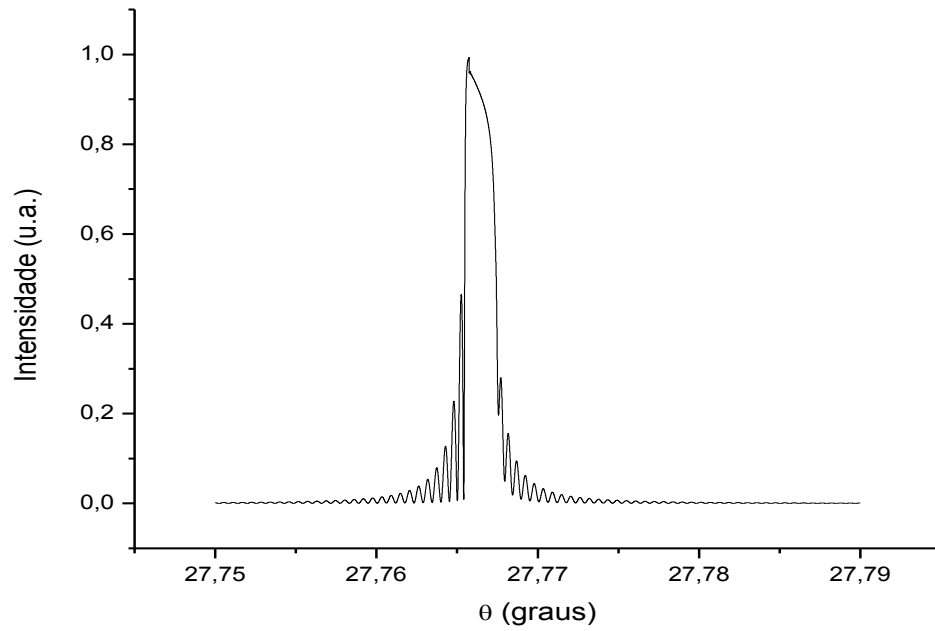


**Fonte: (MUNIZ, 2012).**

Para um cristal de 10000 nanômetros de espessura a intensidade é mostrada na Figura (4.8). Fazendo menor o intervalo de variação angular para obtermos uma melhor visualização do perfil de difração, como temos na Figura (4.9), podemos claramente observar a considerável redução da largura a meia altura no perfil do pico de difração. Percebe-se que a redução da largura do pico é acompanhada pelo surgimento de uma assimetria bem pronunciada no topo do pico que é característica do efeito da absorção anômala, prevista pela teoria dinâmica da difração (ZACHARIASEN, 1964). Além desse fenômeno, franjas de interferências são perfeitamente visíveis em ambos os lados do pico de difração, pois os efeitos de interferência ocorrem dentro do cristal, que são devido às interações eletromagnéticas entre os campos de onda incidente e difratado no interior do cristal.

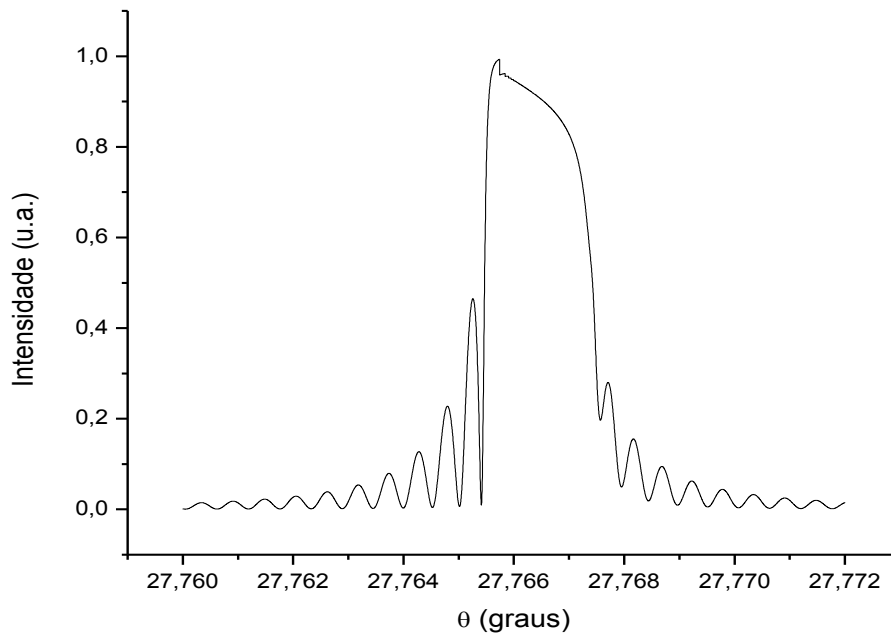
Outro detalhe muito importante é percebido quando a espessura do cristal é alterada para 10 micrômetros, a largura a meia altura do pico não sofre variações consideráveis, que pode ser notado nos gráficos das Figuras (4.11) e (4.12) para espessura de 20000 e 40000 nanômetros. Este efeito está de acordo com a teoria cinemática da difração onde a equação de Scherrer, Equação (4.1) expressa bem esta relação pra cristais, onde a largura a meia altura do pico de difração  $\beta$  varia inversamente com  $D_{hkl}$ .

**Figura 4.9 - Ampliação perfil para o silício (220) de 10000 nanômetros.**



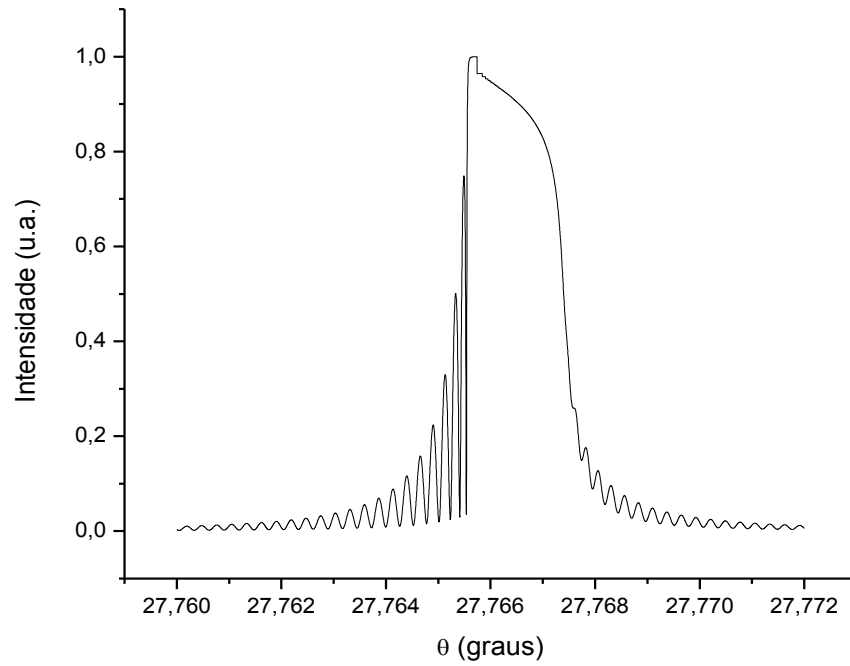
**Fonte: (MUNIZ, 2012).**

**Figura 4.10 - Ampliação do perfil da figura 20.**



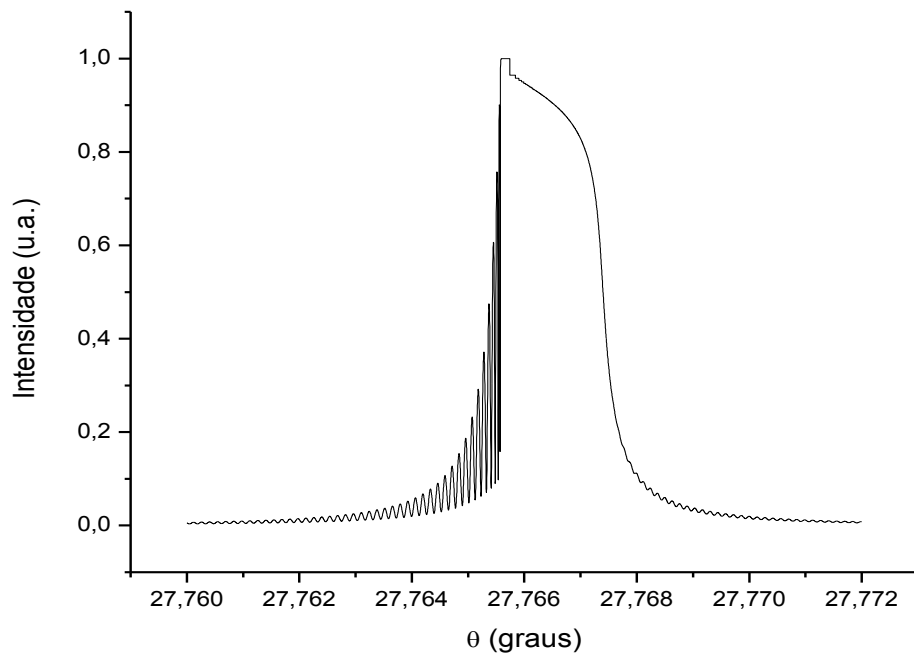
**Fonte: (MUNIZ, 2012).**

**Figura 4.11 - Perfil para silício (220) de 20000 nanômetros de espessura.**



Fonte: (MUNIZ, 2012).

**Figura 4.12 - Perfil de difração para silício (220) de 40000 nanômetros de espessura.**



Fonte: (MUNIZ, 2012).

$$\beta = \frac{k\lambda}{D_{hkl} \cos(\theta_B)} \quad (4.1)$$

Logo, pelos gráficos já analisados podemos claramente perceber que a influência dos efeitos dinâmicos é intensificada com o aumento da espessura do cristal, através das franjas de interferência e da assimetria presente principalmente no topo do pico de difração. É fácil perceber que pelos gráficos que para valores pequenos de  $D$  temos que  $\beta$  varia inversamente com a espessura. Através do uso da rotina desenvolvida neste trabalho foi possível obter computacionalmente os valores da largura a meia altura, subtraindo os dois ângulos correspondentes à metade da intensidade máxima do pico de difração.

**Tabela 4.1 - Valores para o silício (220).**

$D$ (nm)	$\theta_1$ (radianos)	$\theta_2$ (radianos)	$\theta_2 - \theta_1$ (radianos)	$\mu_0 \cdot t$
10	0.48013905	0.4890417	0,00890265	0,0009034529
15	0.4816313	0.48760208	0,00597078	0,00135531435
20	0,4823748	0.4868582	0,0044834	0,0018070858
30	0.48312634	0.4861067	0,00298036	0,0027106287
40	0.48349705	0.48573613	0,00223908	0,0036141716
50	0.48372075	0.48551233	0,00179158	0,0045177145
60	0.48386997	0.48536298	0,00149301	0,0054212574
70	0.48397654	0.4852564	0,00127986	0,0063248003
80	0.4840565	0.48517644	0,00111994	0,0072283432
90	0.4841186	0.48511434	0,00099574	0,0081318861
100	0.48416832	0.48506463	0,00089631	0,009035429
200	0.48439175	0.48484105	0,00040187	0,018070858
300	0.4844659	0.48476684	0,00030094	0,027106287
400	0.48450288	0.48472974	0,00022686	0,036141716
500	0.48452485	0.48470768	0,00018283	0,045177145
600	0.48453936	0.48469308	0,00015372	0,054212574
700	0,48454958	0,48468277	0,00013319	0,063248003
800	0,48455718	0,48467505	0,00011787	0,07228342
900	0,48456302	0,48466915	0,00010613	0,081318861
1000	0.48456758	0.48466447	0,00009689	0,09035329
2500	0,4845898	0,4846415	0,0000517	0,225885725
5000	0,48459563	0,48463583	0,0000402	0,451777145
7500	0,48459777	0,484634	0,00003623	0,677657175
10000	0.48459885	0.48463303	0,00003418	0,9035429

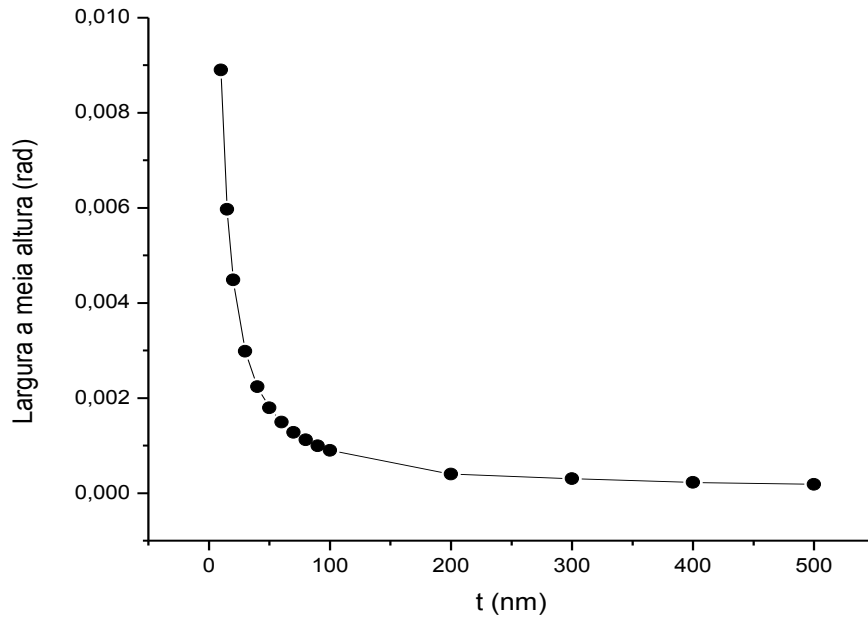
**Fonte: (MUNIZ, 2012).**

Os valores da espessura, as posições dos ângulos e com o valor do produto do coeficiente de absorção pela espessura, se encontram na Tabela (4.1) acima. Nesta tabela os



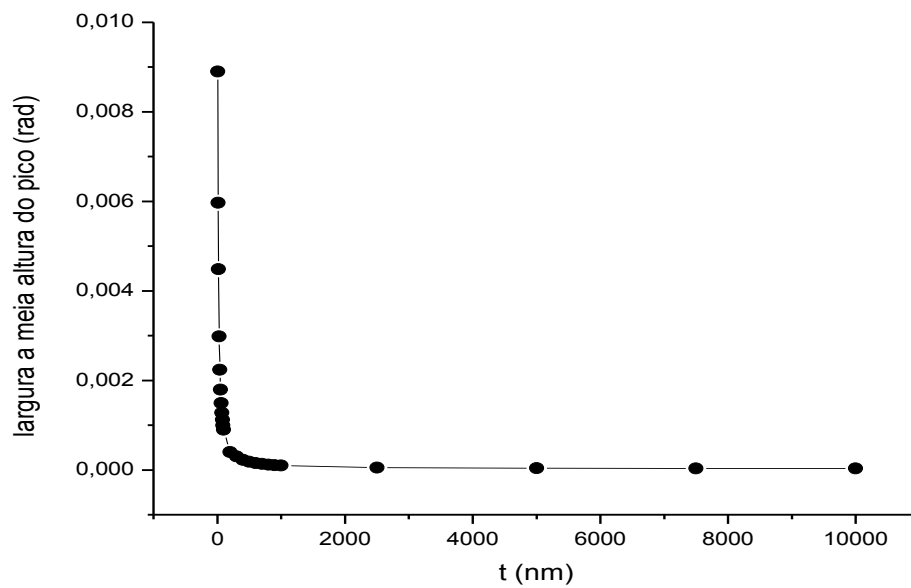
valores de  $\theta_1$  tendem a se aproximar do ângulo de Bragg pela esquerda e que  $\theta_2$  tende a se aproximar pela direita, estreitando assim, o pico de difração.

**Figura 4.13 - Largura a meia altura do pico em função da espessura do cristal.**



Fonte: (MUNIZ, 2012).

**Figura 4.14 - Largura a meia altura do pico em função da espessura do cristal.**

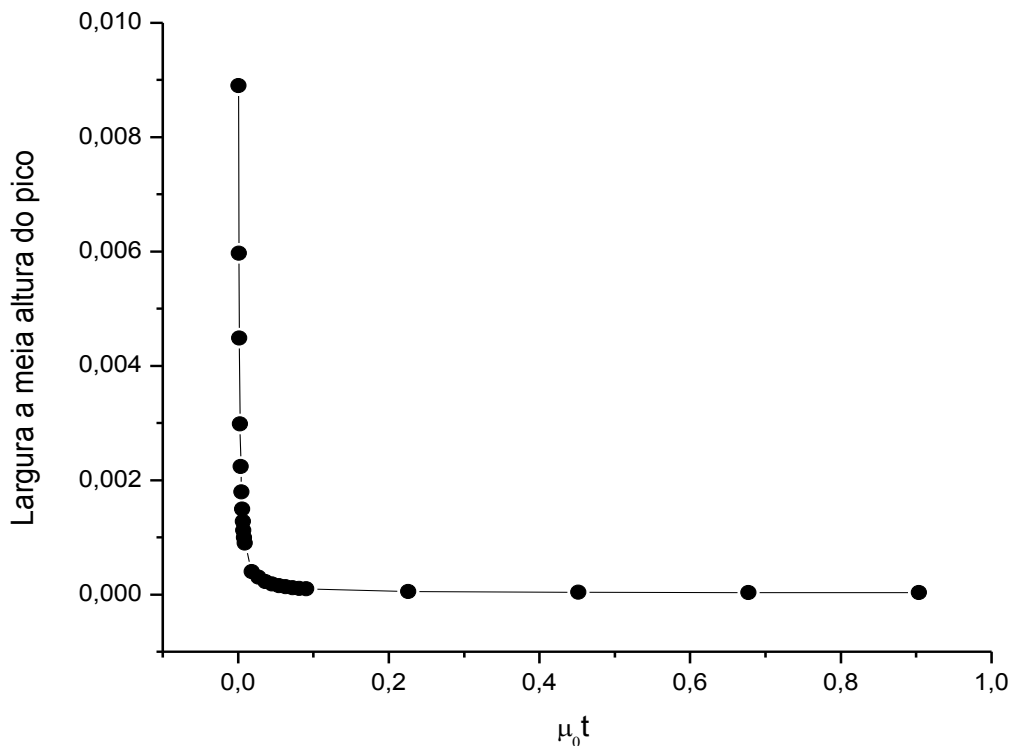


Fonte: (MUNIZ, 2012).

Os gráficos da largura a meia altura em função da espessura nas Figuras (4.13) e (4.14) mostra claramente uma relação inversa da largura do pico a meia altura com a espessura do cristal, comprovando assim a validade da equação de Scherrer, Eq. (4.1) para pequenos valores de  $D$ . Mas estendendo um pouco mais esta região, como mostrado na Figura (4.14), pode-se notar que esta largura a meia altura tende a atingir um valor limite diferente de zero.

Uma explicação física para a largura a meia altura do perfil de difração estabilizar em um valor constante é que um aumento da espessura do cristal vem acompanhado de um aumento do caminho percorrido pelo feixe no interior do mesmo, e logo, a intensidade do feixe terá uma maior atenuação quanto maior for a espessura do cristal na direção de propagação do feixe incidente. Logo existirá uma determinada distancia de profundidade máxima em que os raios X não conseguirão mais atravessar todo o cristal, chamada de profundidade de penetração máxima (AUTHIER, 2001).

**Figura 4.15 - Largura a meia altura em função do produto de  $\mu_0 t$ .**



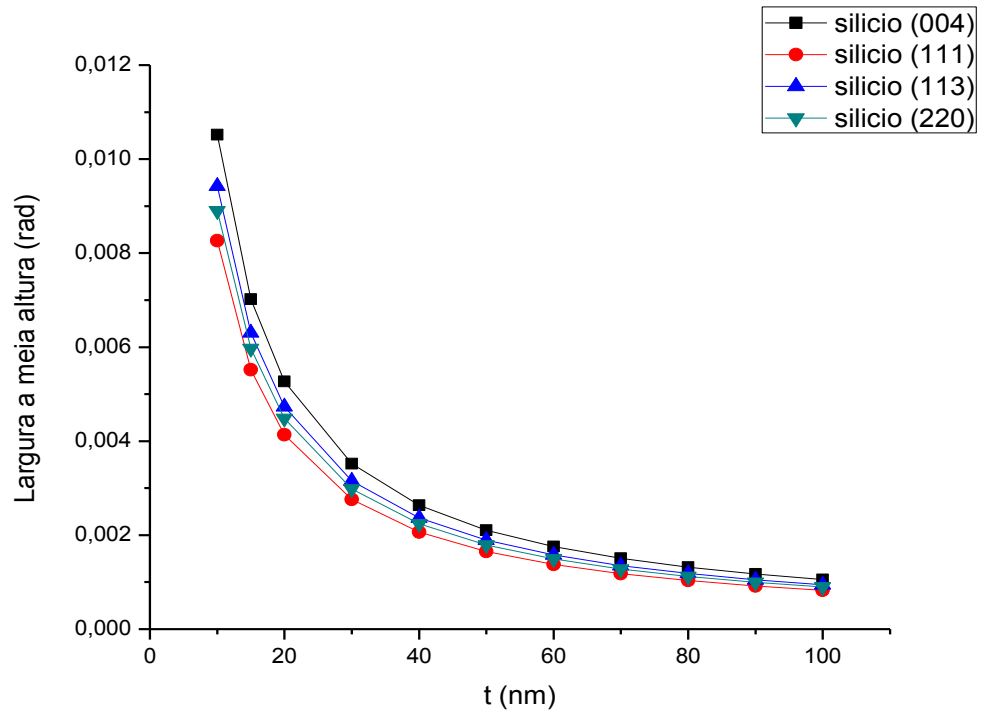
Fonte: (MUNIZ, 2012).

No gráfico da Figura (4.15) temos a largura à meia altura do perfil de difração em função do produto da espessura do cristal pelo coeficiente de absorção normal do meio cristalino. É bom lembrar que quando falávamos do efeito Borrmann, observado no caso Laue, foi escrito que a largura a meia altura em função do produto  $\mu_0 t$  porque está ocorrendo transmissão normal do feixe, e esta é acompanhada de absorção normal. Para o caso Bragg o feixe que penetra no meio cristalino percorre uma trajetória oblíqua, e assim, deveríamos usar o coeficiente de absorção efetivo do cristal, mas a título de comparação dos resultados citados na literatura também escreveremos a largura a meia altura do pico em função de  $\mu_0 t$ , como fez também Authier em seu trabalho (AUTHIER, 2001). Para cristais de silício temos que o coeficiente de absorção normal calculado pelo programa desenvolvido foi de  $22321,59 \text{ m}^{-1}$ .

É importante obter este gráfico para comparar a região na qual a largura a meia altura do perfil possui um comportamento mais inverso com produto de  $\mu_0 t$ . E podemos notar que este comportamento é mais acentuado na região de  $\mu_0 t$  é menor do que 0,2. É outra diferença razoável do caso Bragg para o caso Laue, pois já que no caso Bragg, a distância percorrida pelo feixe é maior que a distância percorrida pelo feixe no caso Laue, e assim, os efeitos dinâmicos se manifestaram em um intervalo de  $\mu_0 t$  relativamente menor do que o intervalo calculado para o caso Laue, que no caso é de  $\mu_0 t$  maior que 10 (BATTERMAN, 1964). Assim, para o caso em que a espessura é de 10 micrômetros temos que  $\mu_0 t$  menor que 1, já estamos em uma faixa de valores para cristais consideravelmente espessos.

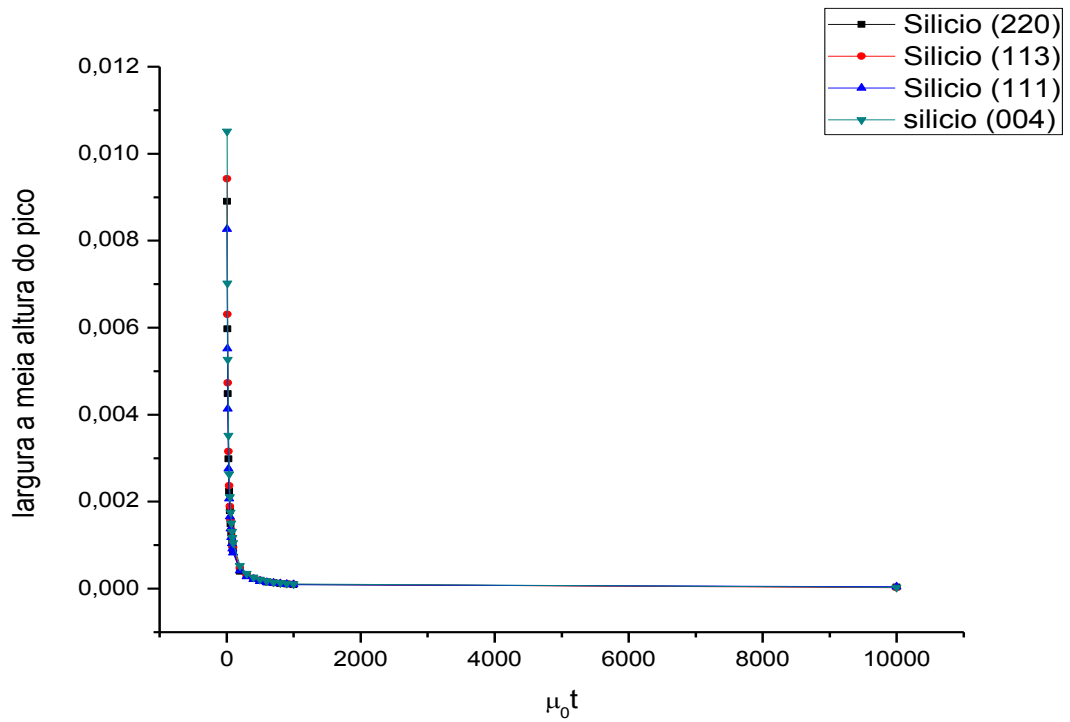
Todos estes resultados obtidos com relação ao perfil de difração para o plano (220) de cristais de silício podem ser obtidos semelhantemente para os demais planos presentes no padrão de difração. Os resultados permanecem concordando com as previsões estabelecidas pela teoria dinâmica, bem como a queda acentuada da largura a meia altura do perfil em função da espessura e do produto  $\mu_0 t$ . Na Figura (4.16) temos o gráfico que relaciona às larguras a meia altura do pico de difração para os respectivos planos do silício e podemos observar o mesmo comportamento que o já apresentado anteriormente. Podemos ver claramente que para cada pico de difração temos uma largura inicial característica da respectiva reflexão. Na Figura (4.17) temos a mesma função sob uma maior região de  $\mu_0 t$ .

Figura 4.16 - Largura a meia altura para os planos (004), (111), (113) e (220).



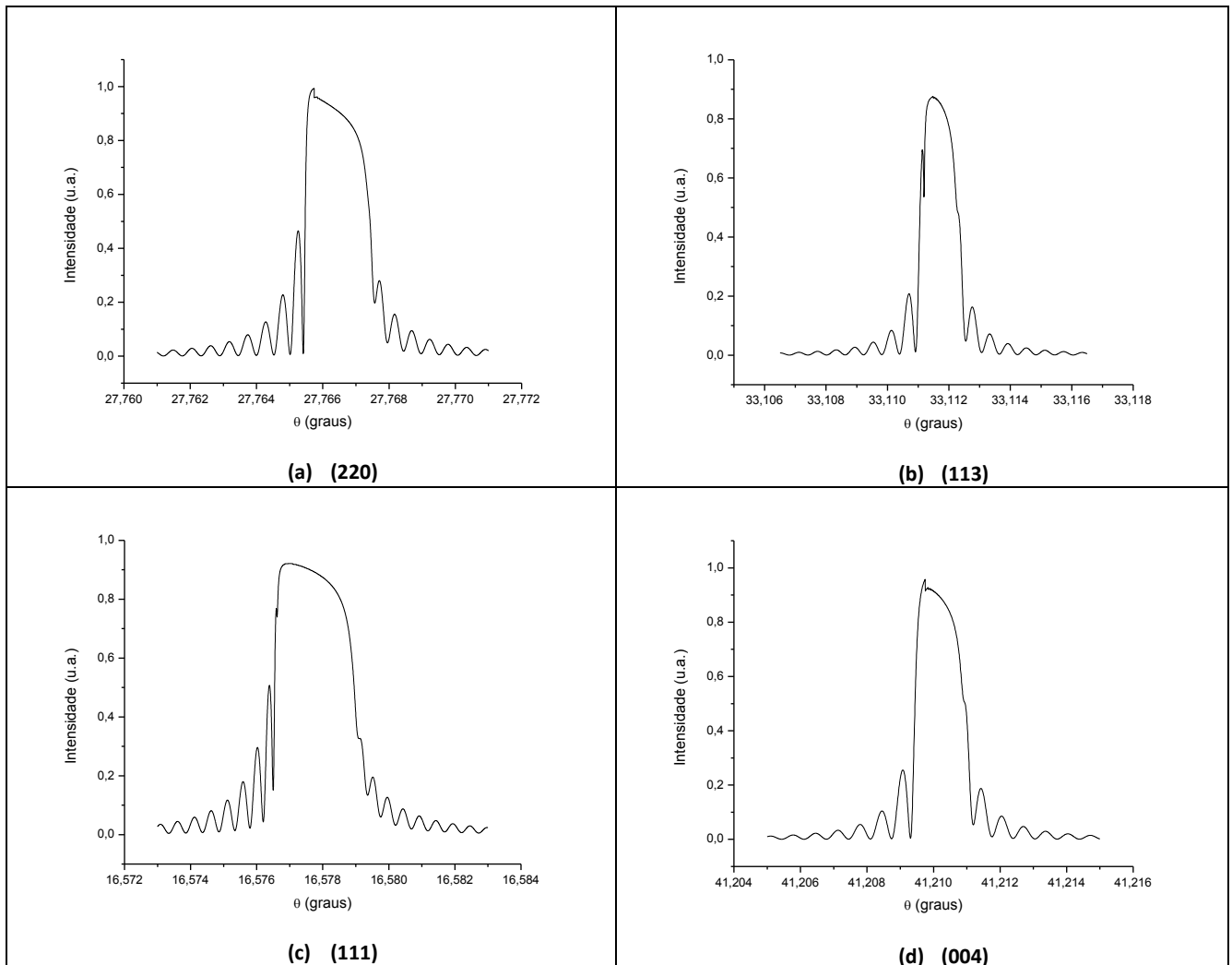
Fonte: (MUNIZ, 2012).

Figura 4.17 - Largura a meia altura para os planos (004), (111), (113) e (220).



Fonte: (MUNIZ, 2012).

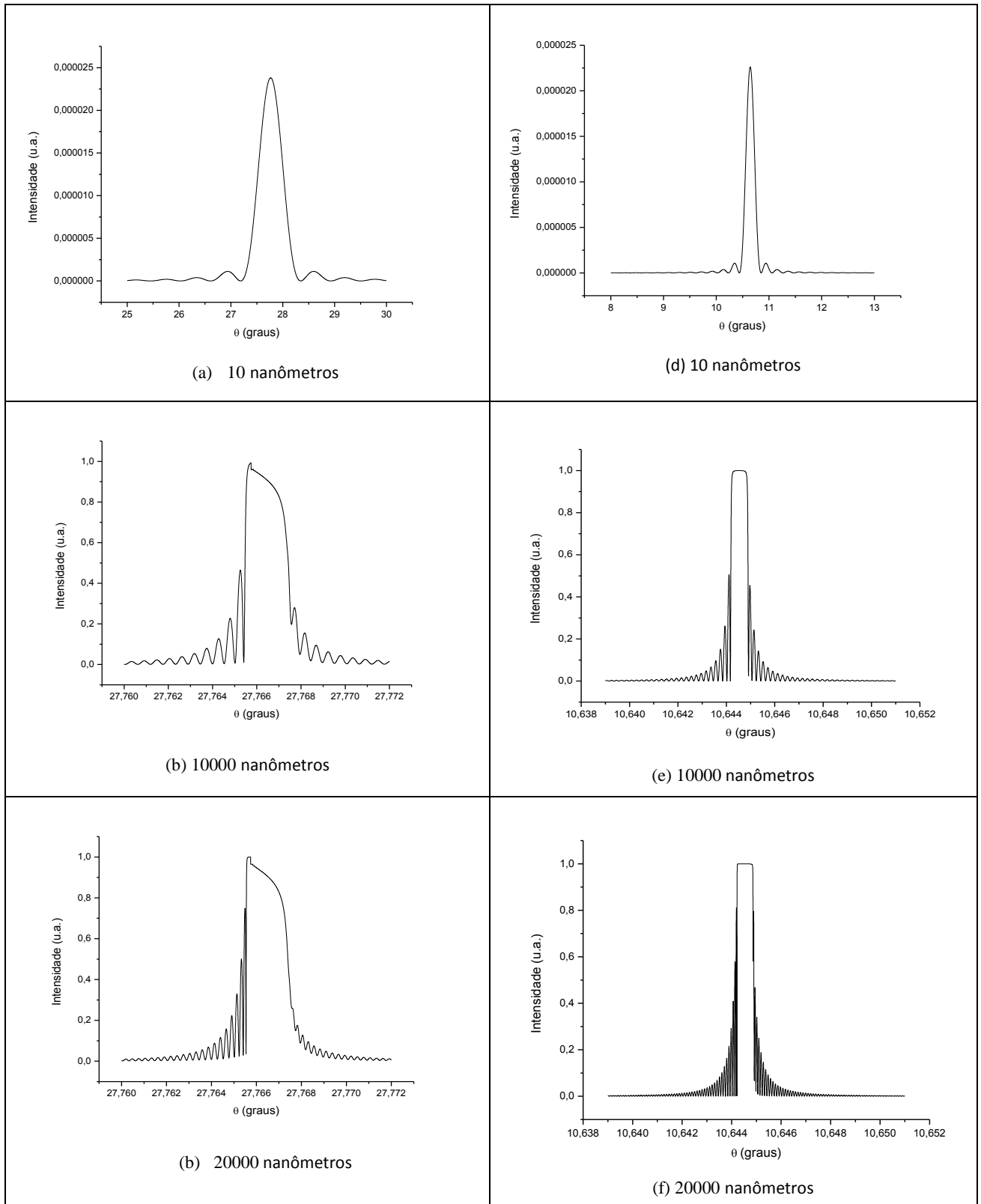
**Figura 4.18 - Perfis de difração para os planos do silício a) (220), b) (113), c) (111) e d) (004) de 10 nanômetros de espessura para radiação de Cobalto.**



Fonte: (MUNIZ, 2012).

Na Figura (4.18 a, b, c e d) temos os perfis de difração para todos os quatro planos para o cristal de silício quando este é calculado com radiação de Cobalto. Sabe-se que para cada plano cristalino, tem-se uma determinada distância interplanar associada, um ângulo de Bragg característico, e assim, um fator de estrutura distinto. Isso implica que para cada plano, tem-se um pico de difração com uma intensidade máxima e uma largura a meia altura distinta das demais, como se pode ver na Figura (4.16). Mas apesar de o fator de estrutura ser diferente para cada plano, os coeficientes de absorção de cada plano, que por sua vez dependem apenas da parte imaginária do respectivo fator de estrutura, serão iguais. Assim, as assimetrias presentes em cada perfil de difração possui uma dependência com a ordem da reflexão. Além disso, pode-se notar também que a densidade média de franjas de interferência, para um mesmo intervalo angular, não sofre grandes variações de plano a plano, já que está mantendo-se fixa a espessura do cristal e estas pequenas diferenças é devido o fato

**Figura 4.19 - Perfis de difração para o silício (220), onde em (a), (b) e (c) temos os perfis para radiação de Cobalto e nas figuras (d), (e) e (f) temos os perfis para radiação de Molibdênio.**



Fonte: (MUNIZ, 2012).

de que há planos com maior concentração de átomos.

Como já foi mencionado, existem duas grandezas físicas que estão associadas à simetria do perfil difração, e logo com a definição de cristal fino ou espesso. Estas são o coeficiente de absorção e a espessura do cristal. Nos perfis observados anteriormente pudemos notar claramente a influência da espessura do cristal. Já para analisar a influência do coeficiente de absorção nos perfis de difração, através da Equação (9) pode-se fazer isto de duas maneiras: fazer variar a parte imaginária do fator de estrutura ou variar o comprimento de onda da radiação incidente. Como o fator de estrutura é uma grandeza intrínseca do material, sua mudança se dá escolhendo outros materiais como foi feito nas seções posteriores. Então, com a mudança do comprimento de onda da radiação incidente muda-se o coeficiente de absorção, foram calculados os perfis de difração para os cristais de silício (220) com a escolha da radiação de molibdênio de comprimento de onda  $\lambda = 0,9073187$  angstroms. Pode-se ver claramente na Figura (4.19) os perfis para cristais de silício para radiação de cobalto em (a), (b) e (c), cujo razão entre as partes imaginária e real é de  $F''/F' = 0,04914$ , e com radiação de molibdênio em (d), (e) e (f), onde  $F''/F' = 0,00803$  para as mesmas espessuras. Pode-se notar que com o aumento da razão  $F''/F'$  temos que a assimetria se torna mais acentuada, que está de acordo com os trabalhos de (AUTHIER, 2001).

Como a equação de Scherrer foi obtida a partir de cálculos usando expressões da teoria cinemática da difração, ou seja, a expressão é uma boa aproximação para cristais de pequenas espessuras, podemos usá-la para espessuras onde os efeitos dinâmicos são desprezíveis e calcular os valores da constante  $k$  para os respectivos planos cristalinos. É claro que é esperado que esta “constante” comece a variar com o aumento da espessura, devido os efeitos dinâmicos se tornarem cada vez mais relevantes. Logo, o fato de que esta constante varie com a espessura nos informa apenas que realmente a equação de Scherrer tem um domínio de validade como já esperávamos. Usando uma espessura de 10 nanômetros, radiação de cobalto ( $\lambda = 1,788965$  A) como fonte de radiação,  $\beta = 0,008902$  radiano se sabendo que o  $\cos(\theta_B) = 0,884864$  para o plano (220) do silício temos que

$$k = \frac{\beta d \cos(\theta_B)}{\lambda} = 0,44031.$$

Este resultado é aproximadamente o mesmo obtido por (ROSSMANITH, 2001). Como podemos ver no gráfico da Figura 4.16 devido termos larguras a meia altura diferente para

reflexões diferentes, esta constante varia de plano a plano. Como esta equação não leva em consideração os efeitos dinâmicos que se acentuam com o aumento da espessura, temos que a validade desta equação está restrita a uma certa região de pequenas espessuras. Uma maneira de comprovar esta evidência está em calcularmos valores de  $k$  para espessuras diferentes e é de se esperar, que a constante deixe de ser a mesma para espessuras diferentes. Isto se deve ao fato que para pequenas espessuras os efeitos dinâmicos não terão uma contribuição significativa para os resultados, mas para espessuras de maiores valores os efeitos dinâmicos tornar-se-ão mais acentuados de maneira que o valor da constante irá variar, de modo que isto evidencia a limitação da equação de Scherrer, e também, da abordagem da teoria cinemática da difração para cristais relativamente espessos ( $D$  da ordem de  $10^{-6}$  m). Fazendo uma tabela de valores para esta constante para a reflexão (220) obtemos a seguinte tabela.

**Tabela 2 - Valores de  $k$  em função da espessura do cristal para a reflexão (220).**

<b>t (nm)</b>	<b>K (220)</b>
10	0,44031
20	0,44351
30	0,44224
40	0,4430
50	0,44307
60	0,44308
70	0,44313
80	0,44315
90	0,44326
100	0,44333
200	0,44446
300	0,44655
400	0,44884
500	0,45215
600	0,4562
700	0,46115
800	0,4664
900	0,472449
1000	0,47924
2500	0,6393
5000	0,99419
7500	1,34401
10000	1,6906

**Fonte: (MUNIZ, 2012).**

A partir dos valores que se encontram na tabela pode-se realmente confirmar o que foi previsto anteriormente. Pode-se notar que de 10 até próximo de 100 nanômetros o



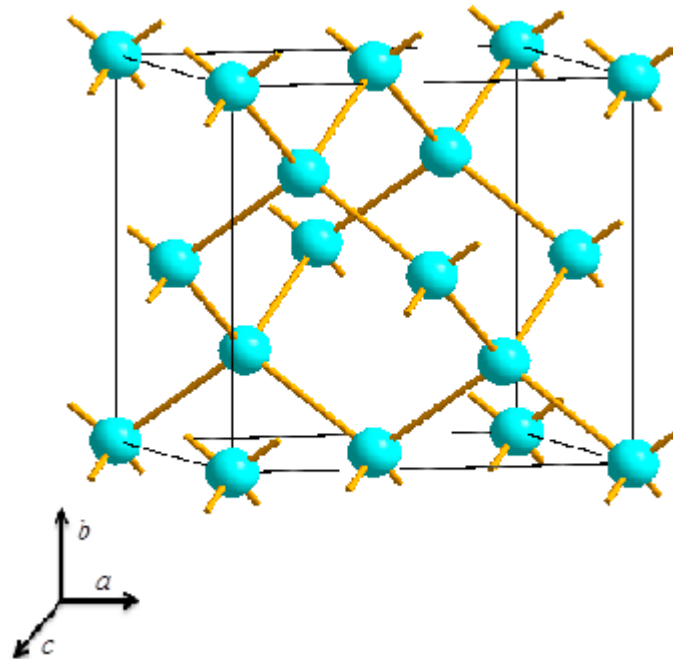
valor de  $k$  sofre apenas algumas leves flutuações em torno de 0,44. Mas para valores acima de 100 nanômetros percebe-se que  $k$  varia significativamente, de maneira que já não pode ser tratado como uma constante. Isto se deve ao fato que usando uma equação que é limitada a uma dada região, quando ultrapassarmos esta região, os parâmetros que deveriam permanecer constantes deverão variar devido o fato de haver termos presentes que não estão sendo levados em consideração. Isto exemplifica a validade da equação de Scherrer para valores de espessura abaixo de  $10^{-6}$  cm (ZACHARIASEN, 1945). Estes resultados apresentados para o silício (220) podem também ser confirmados para os demais planos, apenas fazendo as devidas substituições.

Como os fatores de correção para o fator de espalhamento atômico variam apenas com a energia associada à radiação do feixe incidente, o coeficiente de absorção normal permanece inalterado para as demais reflexões da amostra cristalina, uma vez que mantemos fixo o comprimento de onda da radiação. Logo, um estudo sobre o efeito do coeficiente de absorção ou da razão entre as partes imaginária e real do fator de estrutura da amostra cristalina sob o perfil, é preciso ter cristais com outros elementos presentes em sua rede. Com este objetivo, as mesmas análises que foram feitas para o silício serão feitas para cristais de germânio, InP e GaAs.

#### **4.3 Resultados para o Germânio**

Como já foi dito anteriormente, também foi calculado o perfil de difração para cristais de germânio com o objetivo de analisarmos a influência da razão entre a parte imaginária e a parte real do fator de estrutura e do coeficiente de absorção sobre o perfil de difração. Antes de tudo, é bom citar que o germânio foi o elemento usado como referência para a elaboração equacionamento do coeficiente da absorção da rotina, onde foi usado o coeficiente de absorção calculado no artigo (BATTERMAN, 1964, p.685) para conferir a exatidão do cálculo efetuado pela rotina desenvolvida. Uma vez confirmada, também foi conferido o produto de  $\mu_0 t$  para silício feito por (AUTHIER, 2001, p.187) obtendo os mesmos resultados.

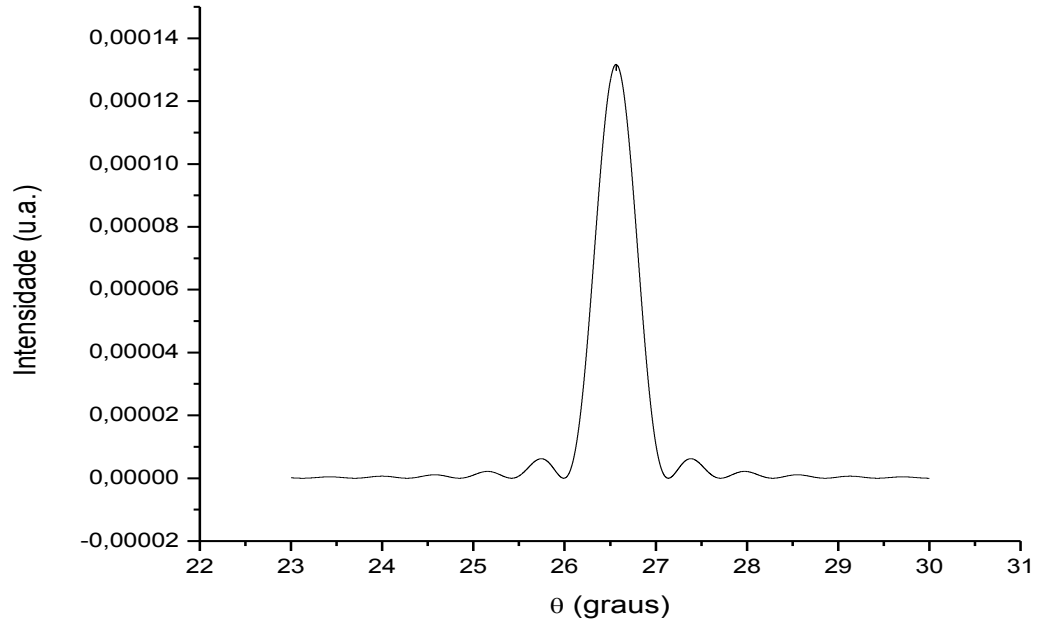
Figura 4.20 - Célula unitária para cristais de germânio.



Podemos visualizar a estrutura da célula unitária do cristal de germânio na Figura (4.20) e perceber que ela, assim como o cristal de silício analisado anteriormente, tem o grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  e também possui estrutura cúbica onde o valor da aresta da célula unitária é de 5,6578 angstroms. Mas como o germânio em seu estado natural além de possuir mais elétrons que o silício, este possui também um maior coeficiente de absorção. Ou melhor, o coeficiente de absorção na incidência normal do silício é de  $22321,59 \text{ m}^{-1}$ , enquanto o do germânio é de  $51970,59 \text{ m}^{-1}$  devido a maior quantidade de elétrons presente na estrutura do germânio. Para a razão entre a parte imaginária pela parte real do fator de estrutura para a reflexão (220), temos que para o silício esta razão é de  $F''/F' = 0,049$  e para o germânio é de  $F''/F' = 0,0506$ . Logo, é de se esperar que haja pouca diferença entre a assimetria apresentada no perfil para cristais espessos de silício e de germânio.

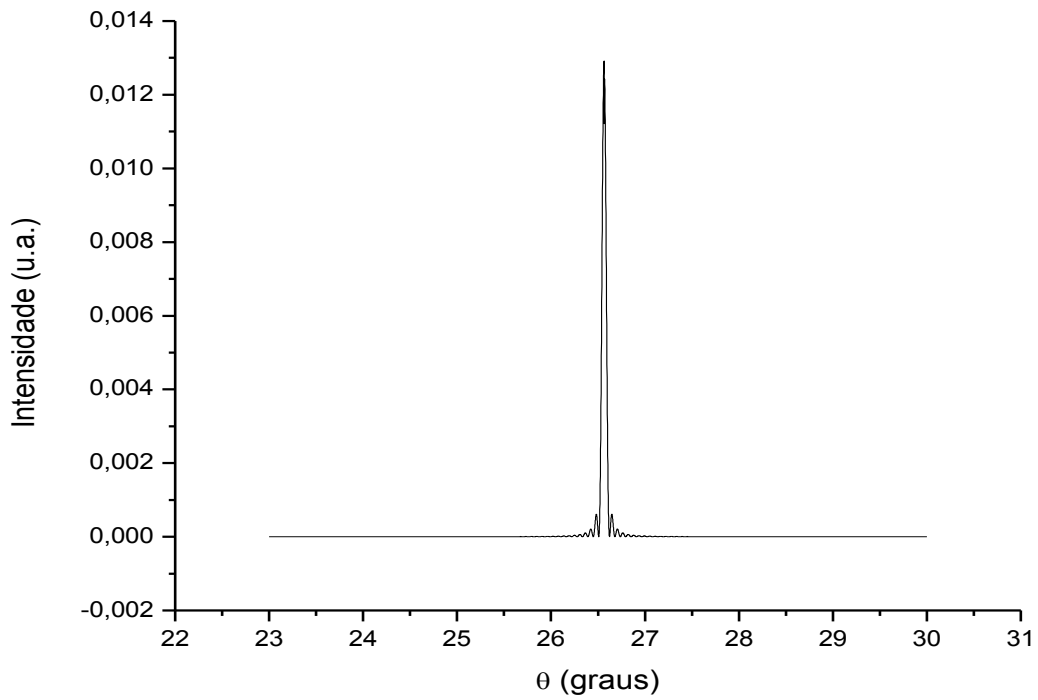
Os dados obtidos pela rotina desenvolvida neste trabalho, como: distância interplanar, volume da célula unitária, posição do ângulo de Bragg, entre outros, estão sendo os mesmos encontrados na literatura. É bom lembrar que para a teoria dinâmica, o fator de estrutura da amostra, será um pouco maior do que os já estabelecidos pela teoria cinemática devido levar em consideração os termos de correção para o fator de espalhamento atômico.

**Figura 4.21 - Perfil de difração para cristais de germânio (220) de 10 nanômetros de espessura.**



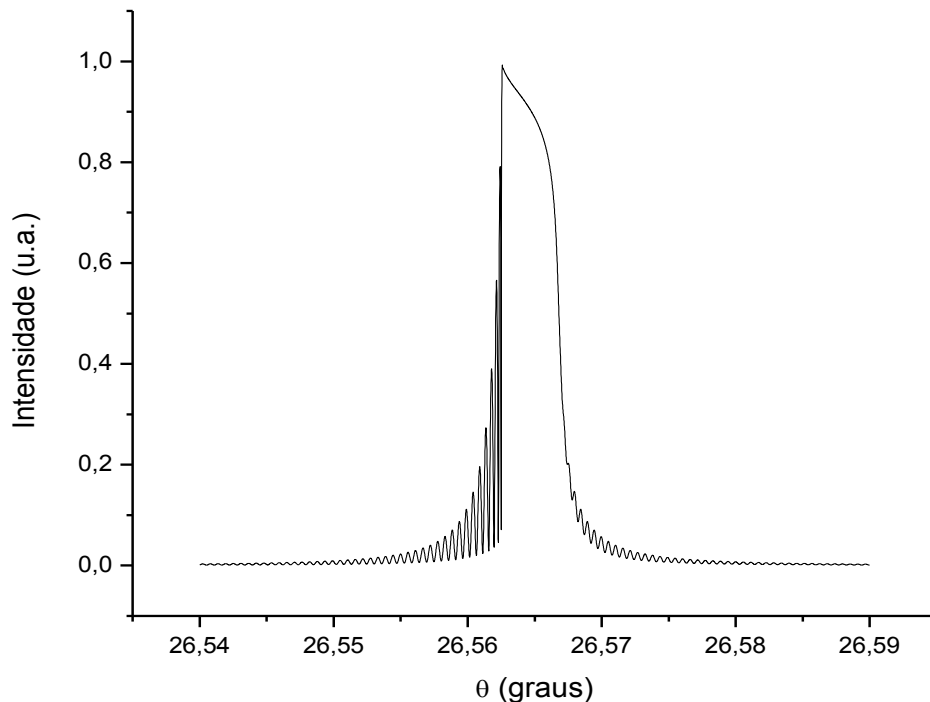
Fonte: (MUNIZ, 2012)

**Figura 4.22 - Perfil de difração para cristais de germânio (220) de 100 nanômetros de espessura.**



Fonte: (MUNIZ, 2012).

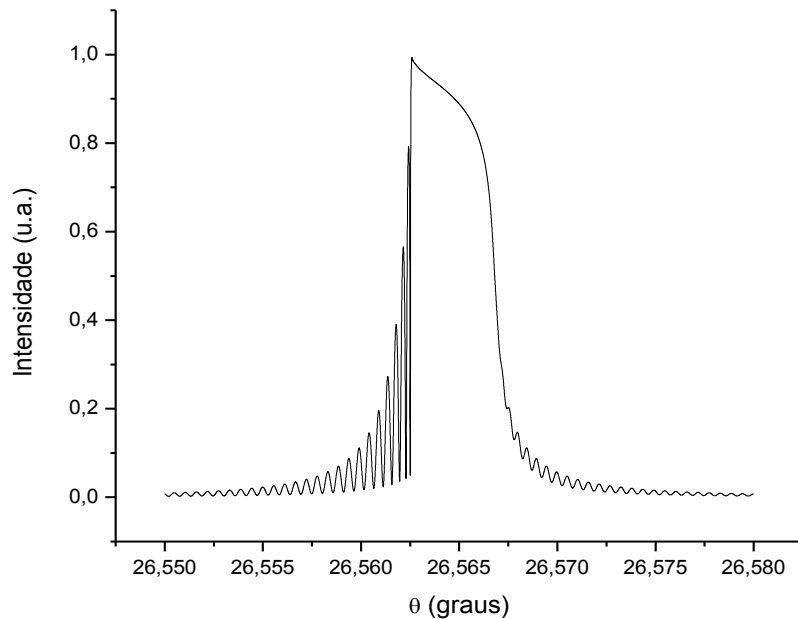
**Figura 4.23 - Perfil de difração para monocristais de germânio (220) de 10 micrômetros de espessura.**



**Fonte: (MUNIZ, 2012).**

Na Figura (4.21) tem-se o perfil de difração para monocristais de germânio de espessura de 10 nanômetros e como era previsto pela teoria dinâmica, pode-se notar a simetria do perfil, já que se trata de um cristal de espessura da ordem de  $10^{-9}$  m. Já para a Figura (4.22) temos o perfil para monocristais de silício de 100 nanômetros de espessura e podemos observar uma considerável redução na largura à meia altura do perfil como previsto pela teoria dinâmica. Outro detalhe importante é o aumento na intensidade do feixe difratado, que pode ser explicado pelo fato de que, com o aumento da espessura do cristal tem-se que a quantidade de matéria, e logo, de elétrons que irão interagir espalhando esta radiação será maior de tal maneira a causar este aumento na razão entre as intensidades difratada e incidente e, por conseguinte, uma redução na intensidade do feixe transmitido. Este aumento que pode ser melhor observado na Figura (4.23), onde a quantidade de matéria que irá interagir com a radiação incidente é tal que a fração da radiação que é transmitida pelo cristal é uma fração muito pequena. Também tem-se que a largura a meia altura do perfil é reduzida de modo que é necessário uma redução do intervalo angular do gráfico para uma melhor visualização.

**Figura 4.24 - Ampliação do perfil de difração da figura 4.23.**

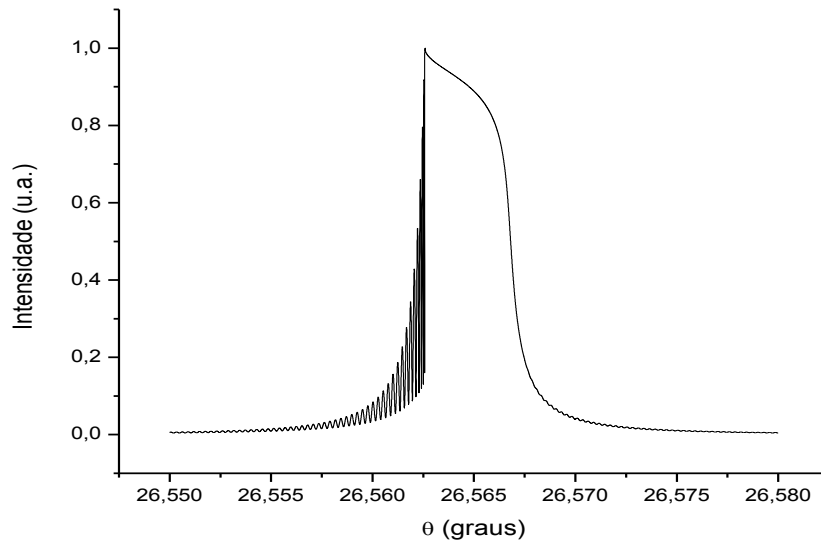


**Fonte: (MUNIZ, 2012).**

Logo, pode-se perceber que com o aumento da espessura do cristal ocorre: uma redução da largura a meia altura do perfil de maneira que esta tende a um valor constante para grandes espessuras ( $D$  da ordem de  $10^{-6} m$ ), o aumento da razão entre a intensidade difratada e a intensidade incidente e o surgimento da assimetria presente no perfil, que é devida a forte efeito de absorção pelo meio cristalino. E esta assimetria, como já foi dito, é acompanhada por franjas de interferências que pode ser bem observada nas Figuras (4.23), (4.24) e (4.25).

Para um cristal de espessura de 20000 nanômetros temos o gráfico da Figura (4.25), onde se pode mais uma vez verificar que para espessuras da ordem de micrômetros, a largura do perfil a meia altura não sofrerá variações consideráveis, evidenciando assim mais uma limitação da equação de Scherrer, como já tínhamos visto para o caso de cristal de silício. Assim conclui-se que a equação de Scherrer, tem sua validade apenas para cristais finos, pode ser entendida como o resultado de uma aproximação de uma equação geral englobando a teoria dinâmica da difração.

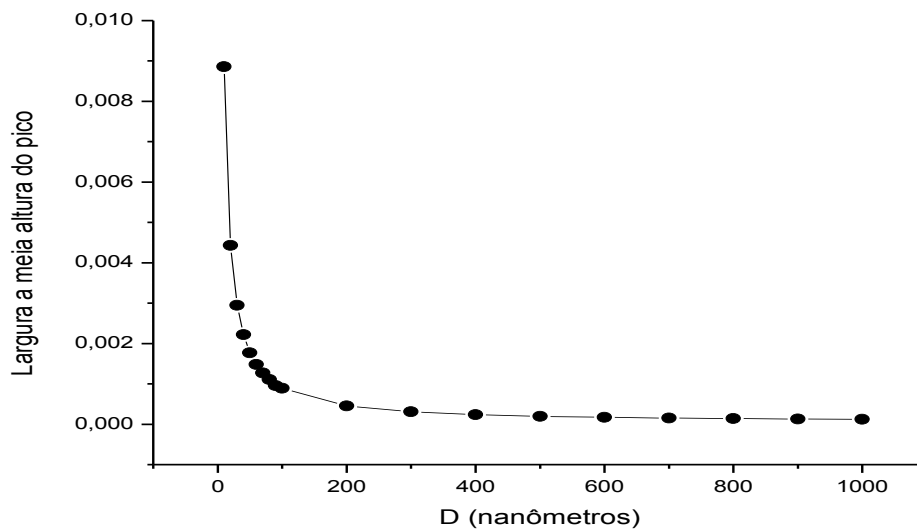
**Figura 4.25 - Perfil de difração para monocristais de germânio (220) de 20 micrômetros de espessura.**



**Fonte: (MUNIZ, 2012).**

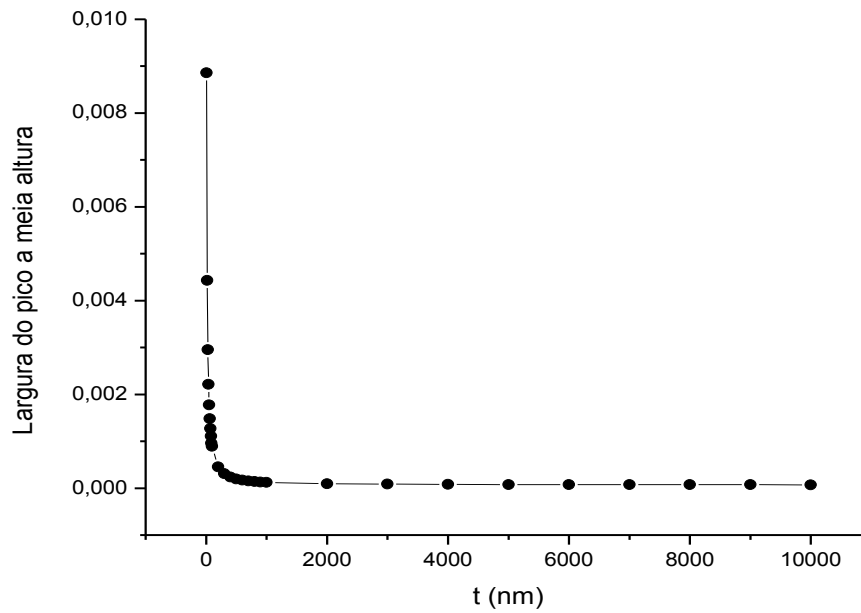
Nas Figuras 4.26 e 4.27 temos os gráficos da largura à meia altura do perfil de difração em função da espessura do cristal, onde se pode notar mais uma vez a relação inversa entre estas grandezas e a tendência da largura a meia altura de atingir um valor constante para espessuras da ordem de micrômetros.

**Figura 4.26 - Largura a meia altura do pico em função da espessura do cristal.**



**Fonte: (MUNIZ, 2012).**

Figura 4.27 - Ampliação da figura 4.26.



Fonte: (MUNIZ, 2012).

Tabela 3 – Tabela de valores para o cristal de germânio.

D (nm)	Imáx	Largura	$u_0t$	K
10	1.316953E-4	0,00886016	0,0005197	0,44290
20	5,260281E-4	0,00443003	0,0010394	0,44298
30	0,001181678	0,0029544	0,0015591	0,44314
40	0,002097040	0,00221682	0,0020788	0,44334
50	0,003270208	0,00177384	0,0025985	0,44344
60	0,004699287	0,0014792	0,0031182	0,44374
70	0,006381641	0,00126871	0,0036379	0,44403
80	0,008314753	0,00111072	0,0041576	0,44427
90	0,010495629	0,00098821	0,0046773	0,44467
100	0,012921316	0,00089015	0,005197	0,44505
200	0,04980466	0,00045126	0,010394	0,45124
300	0,10630815	0,00030759	0,015591	0,46136
400	0,17680144	0,00023764	0,020788	0,47526
500	0,2553435	0,00019705	0,025985	0,49260
600	0,33650124	0,000171	0,031182	0,51297
700	0,4158891	0,00015321	0,036379	0,53621
800	0,49036604	0,00014051	0,041576	0,56201
900	0,5580096	0,00013107	0,046773	0,58979
1000	0,6179176	0,00012393	0,05197	0,61962
2500	0,9242077	0,0000893	0,129925	1,116205
5000	0,97069883	0,00007813	0,25985	1,95317

7500	0,9821431	0,00007574	0,389775	2,84013
10000	0,9875509	0,0000755	0,5197	3,77484

Fonte: (MUNIZ, 2012)

Na Tabela 3 são apresentados os valores obtidos pela rotina, referentes à espessura do cristal, intensidade máxima do pico, largura a meia altura do pico, produto do coeficiente de absorção na direção normal pela espessura do cristal e o valor da constante  $k$  para as diferentes espessuras. Pode-se notar mais uma vez que o aumento da espessura do cristal é seguido de: aumento da intensidade do pico de difração, redução da largura a meia altura do pico de difração e o valor da constante  $k$  começam a variar consideravelmente, a ponto de não poder mais ser considerado uma constante, e assim, invalidando a equação de Scherrer para grandes espessuras. Estes resultados concordam com os obtidos para o silício e com as previsões da teoria dinâmica da difração.

#### 4.4 RESULTADOS PARA O InP E PARA O GaAs

Na Figura (4.28) pode-se visualizar a célula unitária para o fosfeto de índio, bem como o fato de que os átomos estão posicionados nas mesmas posições nas estruturas estudadas anteriormente. Considerando os dados intrínsecos do cristal, como os parâmetros de rede e posições dos átomos na célula unitária, com o uso da rotina escrita, obtêm-se todos os dados concernentes à estrutura previstos pela teoria dinâmica, como distância interplanar, posição do ângulo de Bragg, o valor do fator de estrutura, coeficiente de absorção, etc.

Figura 4.28 - Célula unitária do InP.

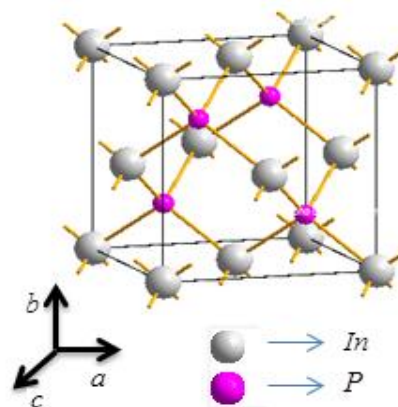
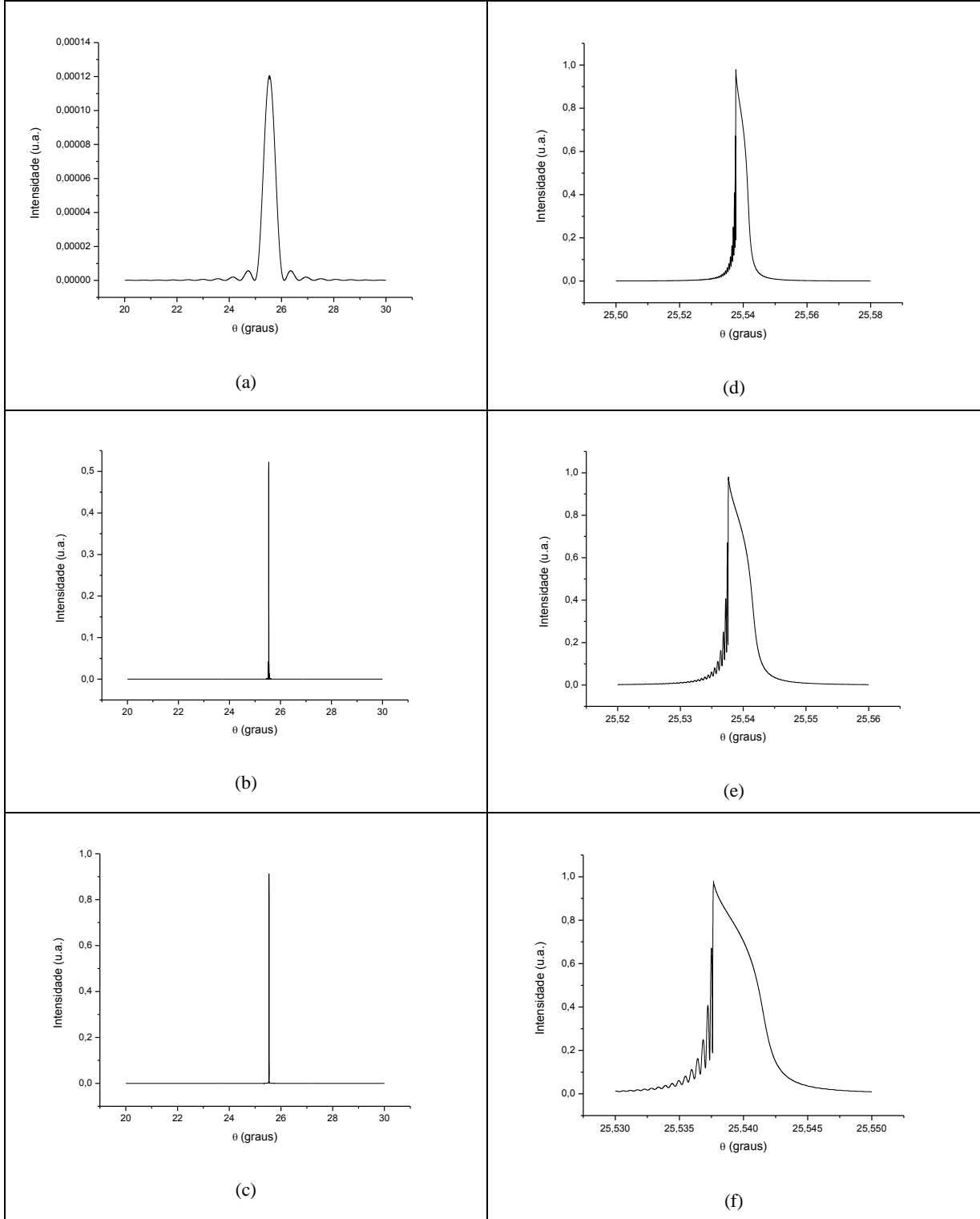




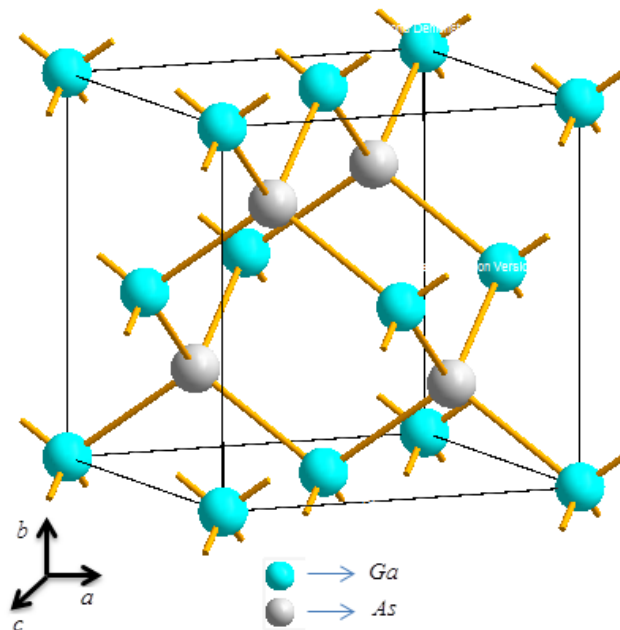
Figura 4.29 - Perfis de difração para cristais de InP para radiação de Cobalto. A espessura em (a) é de 10 nm, em (b) é de 100 nm, em (c) é de 1000 e em (d), (e) e (f) é de 10000nm.



Fonte: (MUNIZ, 2012)

Através da Figura (4.29) pode-se perceber que todos os efeitos visualizados anteriormente para o silício e para o germânio podem ser confirmados para o InP . Nesta figura, em (a), (b) e (c) pode-se confirmar o efeito de aumento da intensidade máxima do pico de difração juntamente com a redução da largura a meia altura do pico com o aumento da espessura do cristal, onde, como já foi dito, tende a um valor constante para cristais da ordem de micrômetros. Em (d), (e) e (f), tem-se a ampliação do perfil de difração para cristal de espessura de 10 micrômetros e nota-se a o surgimento das franjas de interferência e da assimetria no pico de difração. Assimetria esta bem mais acentuada que as demais estudadas nos casos anteriores, devido o fato de que a razão  $F''/F' = 0,1511$ , um número bem maior que os casos estudados anteriormente. Isto concorda com os trabalhos realizados por (AUTHIER, 2001, p.176) e (ZACHARIASEN, 1945, p.143).

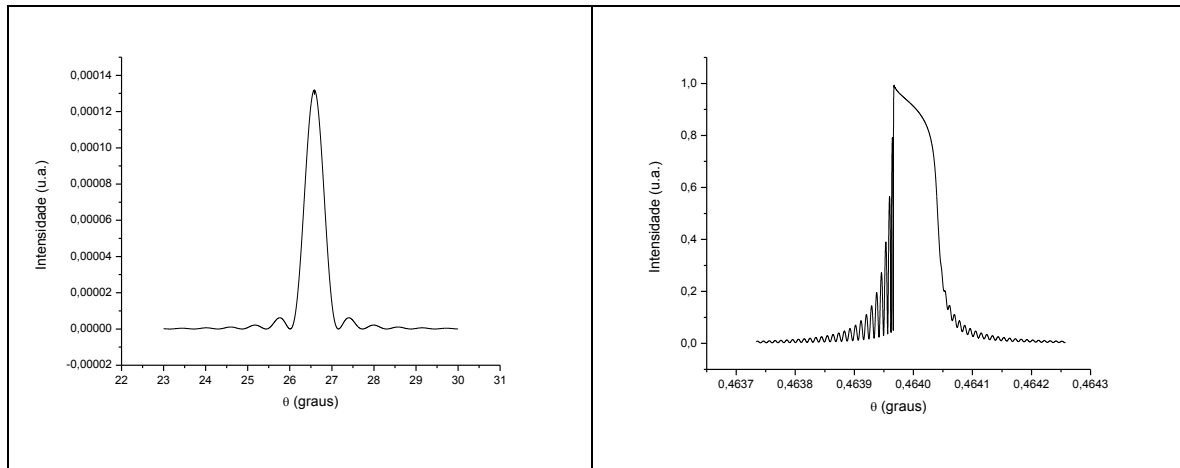
**Figura 4.30 - Célula unitária do GaAs.**



Já na Figura (4.30) temos a célula unitária para cristal de GaAs. Com o uso de radiação de Cobalto, para o plano (220) de um cristal de 10 micrômetros de espessura, temos que o perfil de difração pode ser visualizado na Figura (4.31) tem-se os perfis de difração para monocristais de GaAs de orientação (220) de 10 nanômetros e de 10 micrômetros de espessura. Pode-se notar que a presença dos efeitos dinâmicos para a espessura de 10 micrômetros através da assimetria no perfil de difração. Como foi dito anteriormente e comparado pelos cristais já analisados, a assimetria do perfil presente em cristais espessos sofre influência da razão entre as partes imaginária e real do fator de estrutura. Para o caso o

plano (220) do GaAs, tem-se que esta razão é de  $F''/F' = 0,05101$ , aproximadamente o mesmo valor do silício e do germânio e isso justifica a semelhança entre a assimetria presente nos perfis destes cristais para o mesmo plano.

**Figura 4.31 - (a): Perfil de difração para cristal de GaAs (220) de 10 nanômetros de espessura, (b): Perfil de difração para cristal de GaAs (220) de 10 micrômetros de espessura.**

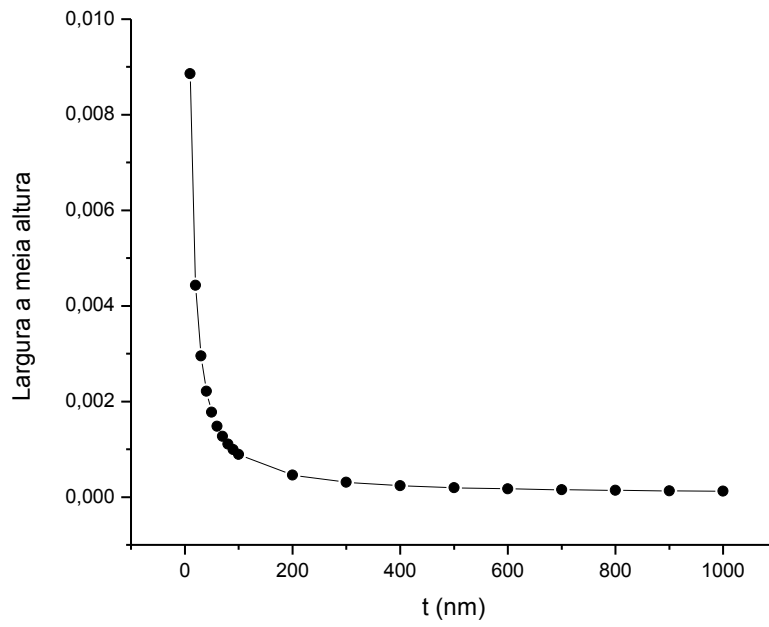


**Fonte: (MUNIZ, 2012).**

Já na Figura (4.30) temos a célula unitária para cristal de GaAs. Com o uso de radiação de Cobalto, para o plano (220) de um cristal de 10 micrômetros de espessura, temos que o perfil de difração pode ser visualizado na Figura 4.31 tem-se os perfis de difração para monocristais de GaAs de orientação (220) de 10 nanômetros e de 10 micrômetros de espessura. Pode-se notar que a presença dos efeitos dinâmicos para a espessura de 10 micrômetros através da assimetria no perfil de difração. Como foi dito anteriormente e comparado pelos cristais já analisados, a assimetria do perfil presente em cristais espessos sofre influência da razão entre as partes imaginária e real do fator de estrutura. Para o caso o plano (220) do GaAs, tem-se que esta razão é de  $F''/F' = 0,05101$ , aproximadamente o mesmo valor do silício e do germânio e isso justifica a semelhança entre a assimetria presente nos perfis destes cristais para o mesmo plano.

Na Figura (4.32) tem-se o gráfico que relaciona a largura à meia altura do pico de difração em função da espessura, onde novamente pode-se notar a relação inversa entre estas grandezas. O resultado obtido também concorda com os apresentados anteriormente para os demais cristais e com as previsões da teoria dinâmica da difração de raios X.

Figura 4.32 - Largura a meia altura do pico em função da espessura para monocristal de GaAs (220).



Fonte: (MUNIZ, 2012).

## CONCLUSÃO

Através do estudo realizado pela rotina desenvolvida no presente trabalho usando as equações da teoria dinâmica da difração de raios X para o caso Bragg, pôde-se observar que para os cristais de Si, Ge, InP e GaAs pouco espessas, os perfis calculados na reflexão geométrica são simétricos, exatamente como prevê a teoria cinemática da difração de raios X. Notou se também que o aumento da espessura dos cristais analisados era acompanhado por um aumento na intensidade difratada juntamente com uma redução da largura a meia altura do pico de difração, confirmado pela equação de Scherrer. Portanto a teoria cinemática da difração é uma boa aproximação da teoria dinâmica da difração para cristais de pequenas espessuras, já que os efeitos dinâmicos podem ser desprezados. Mas quando se analisa cristais de espessuras da ordem de micrômetros os efeitos dinâmicos, como absorção e extinção, afetam fortemente o perfil, que além deste se tornar assimétrico, franjas de interferência aparecem próximo dos picos de difração. Logo, a teoria dinâmica realmente fornece uma abordagem mais completa por considerar as interações entre os campos de onda. Também foi confirmado que o efeito da razão  $F''/F'$  sobre os perfis de difração pode ser observado dentro do efeito da absorção e que o perfil se torna mais assimétrico com o aumento desta.

## SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar a rotina desenvolvida a cristais de outras estruturas e de outros grupos espaciais, bem como analisar a influência da geometria do cristal nos perfis de difração;
- Estudar a influência da micro deformação nos perfis de difração da teoria dinâmica;
- Construir um programa de refinamento baseado nas equações básicas da teoria dinâmica da difração;
- Tentar equacionar uma relação da largura a meia altura do pico em função da espessura do cristal para a teoria dinâmica;

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, B. W., Time-dependent Takagi-Taupin eikonal theory of X-ray diffraction in rapidly changing crystal structures, 2004, **Acta Cryst.**, A60, p. 120-133.
- ALMEIDA, J. M. A. Propriedades Estruturais de L-ArgilinaHClH<sub>2</sub>O pura e dopada com Fe usando difração de raios-x de n-feixes. Tese (doutorado), Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, 2007.
- ANDRADE, A. V. C. Análise estrutural, nanoestrutural e quantitativa de fases em materiais cerâmicos de interesse tecnológico, utilizando difração de raios-x pelo método do pó. Tese (doutorado), Universidade Federal do Ceará, 2003.
- AUTHIER, A. **Dynamical Theory of X-Ray Diffraction**. Oxford Science Publications, IUCr, 2001.
- AUTHIER, A; MALGRANGE, C. Diffraction Physics, **Acta Cryst.** 1998. A54, p. 806-819.
- AUTHIER, A. Optical properties of X-rays – dynamical diffraction, **Acta Crystallographica Section A**, 2011, p. 40-56
- AZÁROFF, L. D., **Elements of X-Ray Crystallography**. McGraw-Hill Book Company. 1968.
- BATTERMANN, B. W.; COLE, H. **Reviews of Modern Physics**, 1964, p. 681-716.
- BERGMANN, J.; KLEEBERG, R. **Improving the Accuracy of size Micro Stain Estimation by First Principles Monte Carlo Raytraced Fundamental Parameter Profiles**
- BOWEN, D. K., TANNER, B. K. **High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography**. Taylor e Francis, 2001.
- CATICHA, A.; CATICHA, N. Phenomenological quantum electrodynamics in periodic dielectric media. **Physical Review B**, 1992, v. 46, p. 479-482.
- CATICHA, A. Diffraction of X rays at the far tails of the Bragg peaks. **Physical Review B**, 1993, v. 47, p. 76-82.
- CATICHA, A. Diffraction of X Ray at the Bragg Peaks. II. Darwin Theory Dynamical. **Physical Review B**, 1994, v. 49, p. 33-38.
- CULLITY, D. B. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing company inc, 1978.
- DURBIN, S. M. Dynamical diffraction of x rays by perfect magnetic crystals, **Physical Review B**, 1987, v. 36, p. 639-643.
- FRANCESCANGELI, O.; MELONE, S.; R. De LEO. Dynamical diffraction of microwaves by periodic dielectric media, **Physical Review A**, 1989, v. 40, p. 4988-4996.

GORFMAN, S. V.; TSIRELSON, V. G.; PIETSCH, U. X-ray diffraction by a crystal in a permanent external electric field: general considerations, **Acta Cryst A**, 2005, A61, p. 387-396

HU J. J.; CHUKHOVSKII, F. N.; MARKS, L. D. Statistical dynamical direct methods. I. The effective kinematical approximation, **Acta Cryst. A**, 2000, A56, p. 458-469.

JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**, 3. ed. John Wiley and Sons, New York, 1999.  
JAMES, R. W. **The Optical Principles of the Diffraction of X-Ray. London G Bell and Sons LTD**, 1962.

KATO, N. **Ray Theories in X-Ray Diffraction and Memories on the Borrmann Effect**, Cryst. Res. Technol. 1998, v. 4, p. 583-592.

KURYAMA, M., MIYAKAMA, T. **Primary and Secondary Extinctions in the Dynamical Theory for an Imperfect Crystal**, Acta Cryst. 1970. A26, p.667-673.

MOLODKIN V.B.; OLIKHOVSKII S.I.; KISLOVSKII E.N.; LEN E.G.; PERVAK E.V. Bragg Diffraction of X-Rays by Single Crystals with Large Microdefects I. Generalized Dynamical Theory, **phys. stat. sol. (b)** 227, 2001 No. 2, p. 429–447.

MORI, M.; KASHIWASE, Y.; KOGISO, M.; USHIDA, K; MINOURA, M. Anomalous transmission of x rays scattered by phonons through germanium crystals: A high-angular-resolution study. **Physical Review B**, 1992, p. 9583-9589.

PAVLOV, K. M.; PUNEGOV, V. I. Statistical dynamical theory of X-ray diffraction in the Bragg case: application to triple-crystal diffractometry, **Acta Cryst.**, 2000, A56, p.227-234.

ROSSMANITH, E. Concerning Intensity Profiles. **Acta Cryst.** 2002, A58, p. 12-20.

SANCHES del Rio M., Ferrero C., Freund A. K. Pendellösung Suppression in the Diffraction Pattern of a Set of Thin Perfect Crystals in a Bonse-Hart Camera. **American Institute of Physics**, 1995.

THORKILDSEN, G.; LARSEN, H. G. Nonsymmetrical X-ray Diffraction in a perfect rectangular  $t \times l$  crystal. Extinction and absorption, **Acta Cryst.** 1999, A55, p.1-13.

WARREN, B. E. **X-Ray Diffraction**. Dover Publications, Inc., 1969.

ZACHARIASEN, W. **Theory of X-Ray Diffraction in Crystals**. Dover Publications, Inc., 1945.