DEMETRIO ARTUR WERNER SOARES

ESTUDO DE MONOCRISTAIS DE SILICIO CZOCHRALSKI PELOS METODOS: PSEUDO-KOSSEL E ESPALHAMENTO DIFUSO DE RAIOS X.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
INSTITUTO DE FISICA
1482
ex. 2

Tese de doutoramento apresentada ao Instituto de Fisica da Universidade de Sao Paulo.

SBI-FUSP
305M810T1482

ORIENTADORA : PROFa. DRa. LIA QUEIROZ DO AMARAL

Defesa em 22/12/88

SAO PAULO
1988

539.758
S Fis
D
e.2

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Soares, Demétrio Artur Werner
Estudo de monocristais de silício Czochralski pelos métodos: pseudo-Kossel e espalhamento difuso de raios-X. São Paulo, 1988.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Experimental
Área de Concentração: Física do Estado Sólido.
Orientador: Profa. Dra. Lia Queiroz do Amaral

Unitermos: 1.Método de pseudo-Kossel; 2.Espalhamento difuso de raios-X; 3.Silício; 4.Deformações.

USP/IF/SBI - 51/88

À Dra. Cecília Alvarenga F. Pimentel
pela minha formação acadêmica.

Aos meus pais,

à Evangelina,

à Raquel (7),

à Catarina (4).

A G R A D E C I M E N T O S

Ao terminar este trabalho desejo expressar meus sinceros agradecimentos

- à Dra. Lia Queiroz do Amaral pela orientação, incentivo e pelas valiosas sujestões;
- à Dra. Vivian Stojanoff pelo estímulo e discussões proveitosas em quase todo o decorrer deste trabalho, especialmente na fase final do mesmo;
- ao Dr. José Roberto Leite pelo apoio e incentivo;
- ao Carlos Alberto Martins de Carvalho, pelas estimulantes discussões que tivemos;
- aos membros do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP pelo fornecimento das amostras;
- ao Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) por ter posto à disposição as facilidades de seu Laboratório de Cristalografia, em particular ao Prof. Yukio Koishi;
- ao Departamento de Física e Química da Escola Federal de Engenharia de Itajubá pòr ter me liberado para este trabalho, e aos colegas deste departamento e do Instituto de Ciências pelo apoio e incentivo;
- aos meus colegas do Grupo de Cristalografia do IFUSP pelo coleguismo e amizade, apoio e colaboração durante a realização do mesmo;
- ao PICD-CAPES pelo apoio financeiro;
- e à todos aqueles que direta ou indiretamente contribuiram para sua realização.

R E S U M O

A determinação do estado de deformação de monocristais planos através da técnica pseudo-Kossel, combinada com o estudo do espalhamento difuso de raios X próximo a uma reflexão de Bragg, permite uma caracterização dos defeitos quanto a sua natureza, tamanho e simetria se houver poucas variedades de defeitos diferentes ou quando ocorrer a predominância de um deles.

Estudamos monocristais de silício Czochralski dopados com antimônio ou com boro, e que também continham oxigênio e carbono devido ao processo de crescimento. Estas amostras apresentam aglomerados de defeitos pontuais com dimensões características em torno de 10^2 - 10^3 nm. Medidas de espaçamentos interplanares mostram que estas são mais fortemente influenciadas pela direção de crescimento que pela concentração de dopantes, e que as maiores alterações ocorrem à medida que o ângulo entre a direção de crescimento e os planos diminui.

A partir das medidas dos espaçamentos interplanares pudemos levantar o estado de deformação dos cristais através do tensor de "strain" e foi possível analisar a configuração "stress-strain". Desta análise obtivemos, além da variação do parâmetro de rede, o tensor de "stress" e dele o tensor momento de dipolo elástico **P**. O tensor **P** pode nos dar informações acerca da simetria do defeito e nos permitiu calcular o espalhamento difuso de raios X próximo de uma reflexão de Bragg. Vimos que algumas amostras estão deformadas numa configuração muito próxima daquela de cisalhamento simples e que a simetria do tensor **P** indica que em praticamente todas as amostras há uma variedade grande de defeitos diferentes.

Uma das amostras, Si com Sb (c_{Sb} = 8.10^{18} dopantes/cm^3) apresenta um tensor **P** próximo daquele gerado por defeito que têm simetria ortorrômbica e, para ela foram construidas curvas de isointensidades em torno do ponto (004) da rede recíproca, calculados a partir das componentes de **P**, e que foram comparadas com as curvas de "rocking" experimentais.

A B S T R A C T

The accurate determination of strain distributions in single crystals through the pseudo-Kossel technique together with the analysis of the diffuse X-ray scattering near a Bragg reflection permits the characterization (nature, size and shape) of predominant defects.

Czochralski silicon single crystals doped by diffusion during growth with antimony and boron were studied. These samples presented clusters of defects of 10^2 - 10^3nm.

Interplanar spacings determined by the pseudo-Kossel method showed a significant dependence on growth direction, planes parallel to growth direction were the most affected. From this measurements the "stress-"strain" configuration was obtained and the dipole tensor P determined. This dipole tensor was employed in the calculation of the diffuse X-ray scattering. For one of the samples Si:Sb **P** presents an orthorrombic simetry. The results for this sample were compared with experimental rocking curves.

I N D I C E

página

CAPÍTULO I

- INTRODUÇÃO 01

CAPÍTULO II

- AMOSTRAS 06

II.1 Crescimento, corte e polimento 06

II.2 Seleção 06

CAPÍTULO III

III.1 Técnica do feixe divergente de raios X 11

III.2 Arranjo experimental 15

III.3 Análise da configuração "stress-strain". 17

III.3.1 Relação entre a deformação média do cristal e o tensor momento de dipolo total. 22

III.3.2 Planos de deformação normal nula e condições para ocorrência de cisalhamento simples 23

III.3.3 Energia elástica associada às tensões e deformações. 26

III.3.4 Relação entre a energia de deformação W e os defeitos. 28

III.4 Resultados 30

III.5 Parâmetro de rede, discussão 40

CAPÍTULO IV

IV.1 Espalhamento difuso de raios X. 45

IV.1.1 Espalhamento elástico de raios X em cristais com defeitos. 45

IV.1.2 Espalhamento difuso 48

IV.1.3 Espalhamento Huang 49

IV.1.4 Simetria dos defeitos pontuais. 52

IV.1.5 Relação entre $I_{Huang}(\vec{K})$ com as intensidades medidas. 57

IV.1.6 A assimetria do espalhamento difuso 69

IV.1.7 Espalhamento difuso de raios X longe da reflexão de Bragg 71

IV.1.8 Espalhamento difuso por agregados("clusters")72

IV.2 Difratometria de raios X. 74

IV.2.1 Equipamento empregado 74

IV.2.2 Centragem e alinhamento 76

IV.2.3 Procedimento experimental na obtenção dos perfis. 77

IV.3 Resultados. 81

CAPÍTULO V

- Conclusão. 102

1. INTRODUCAO

Atualmente o silício é o semicondutor mais utilizado na fabricação de dispositivos semicondutores. A exigência de Cristais altamente perfeitos tornou necessária o desenvolvimento de métodos de crescimento que permitam a produção de monocristais de silício livres de defeitos macroscópicos (geminados, falhas de empilhamento discordâncias, etc.)

A maior parte do silício empregado na indústria eletrônica é crescido pelo método Czochralshi. Neste método uma quantidade de silício policristalino, com alto grau de pureza, é colocada em um cadinho de quartzo. A temperatura é então elevada até a temperatura de fusão do Si por aquecimento resistivo ou indutivo. Uma semente do cristal, orientada adequadamente e presa a uma haste giratória, é colocada em contacto com o material fundido. Para que ocorra o crescimento, a haste em rotação é suspensa lentamente enquanto o cadinho gira em sentido oposto. O monocristal cresce por um congelamento progressivo da interface sólido-líquido. Taxas de puxamento típicas são da ordem de 10μm/s.

O monocristal, um tarugo de dezenas de centimetros de comprimento e de até 12 cm de diâmetro é cortado em lâminas finas com espessuras de poucas centenas de μm. São estas lâminas que após terem recebido tratamentos térmicos, químico-mecânico, etc, servirão de substrato para a fabricação de microcircuitos.

A presença de impurezas no cristal constitui fator fundamental no controle das propriedades elétricas dos dispositivos semicondutores e microcircuitos. Em geral a inserção deliberada de impurezas, dopantes, se dá durante o crescimento por difusão e está intimamente relacionada com a concentração da impureza no silício fundido. Apesar do número de trabalhos sobre processos de difusão de impurezas ter aumentado significativamente, estes processos estão longe de serem compreendidos completamente. A distribuição destas impurezas intencionais é determinada essencialmente pela forma da interface e direção de crescimento. Informações precisas sobre essa distribuição em função da concentração e cinética de formação de precipitados envolvendo estes dopantes ainda é insuficiente. Os dopantes mais utilizados são o B, P e Sb. O primeiro (B), leva ao crescimento de um semicondutor tipo p enquanto que

os outros dois (P e Sb) dão origem a uma condução tipo n. Estas impurezas localizam-se preferencialmente em posição substitucionais da rede, gerando tensões e deformações. Outras impurezas, não intencionais, como o oxigênio e o carbono também estão presentes no cristal. Da mesma forma que para as impurezas intencionais é necessário determinar para estas impurezas não intencionais, a concentração e a posição relativa aos átomos de Si da rede, para que os seus efeitos sobre as propriedades e características do semicondutor possam ser determinadas. Mesmo crescido em atmosfera inerte (argonio) o cristal de silício apresenta na rede concentrações de oxigênio intersticial, que variam de 10^{17} a 10^{18} átomos/cm^3. Isto acontece devido à dissolução da sílica do cadinho no silício fundido. Parte deste oxigênio é eletricamente inativo mas parte dele, na forma de complexos,pode exibir níveis de energia característicos de doadores. A presença do carbono no Si - Czochralski em concentrações que variam de 10^{16} a 10^{17} átomos/cm^3 deve-se essencialmente aos aquecedores de grafite. Ocupando preferencialmente uma posição substitucional na rede o C eletricamente inativo pode em altas concentrações ($\alpha 10^{18}$ átomos/cm^3) causar o colapso prematuro de junções p - n.

Estas impurezas em conjunto com defeitos intrínsecos ao cristal(vacâncias e autointersticiais) podem dar origem a aglomerados, precipitados, etc.. Além destes defeitos, também são observados no silício os chamados microdefeitos ("swirl defects"). A origem, natureza e características desses defeitos ainda é bastante controvertida (Kolbesen 1985).

Os efeitos de distorção da rede resultantes da difusão são de grande interesse para a indústria de semicondutores. As deformações introduzidas por defeitos são devidas essencialmente às diferenças de tamanho e ao grau de ligação dos defeitos com átomos de Si vizinhos. No primeiro caso enquandram-se as vacâncias e os átomos substitucionais e no segundo,defeitos intersticiais. Enquanto defeitos substitucionais podem contrair a rede (B, $R_c(B)/R_c(Si) = 0,98/1,17 < 1$, R_c é o raio covalente) ou expandí-la (Sb, $R_c(Sb)/R_c(Si) = \frac{1.36}{1.17} > 1$),defeitos intersticiais sempre expandirão a rede do Si.

A dependência do coeficiente de difusão de B e Sb com a direção de crescimento ([100] ou [111]) e ambiente de difusão acha-se bem estabelecida (Matsumoto e Ishikawa, 1983). Discrepâncias bastante grandes tanto entre valores experimentais como entre valores teóricos do coeficiente de difusão são observados na literatura; o efeito de campo e mecanismo de geração de vacâncias em excesso faz com que a difusão passe a ser função da concentração da impureza para altas concentrações (Jain & Overstraeten, 1973; Fair (1981); Yoshida (1983); Mathiot e Pfister, (1984a.b)).

Utilizando técnica de raios X, Fukuhara & Takano (1977) confirmaram parte dos resultados de Queisser (1961), verificando a proporcionalidade entre deformação elástica e concentração quando esta é baixa; a partir de um certo valor crítico da deformação, ocorrem defeitos como discordâncias, para relaxar essa deformação, não sendo mais válida essa proporcionalidade quantitativamente. Um valor de deformação local depende não somente da concentração de impurezas naquela região mas também da distribuição de deformações em sua vizinhança. Esses autores encontraram que a razão entre a deformação e a concentração de impurezas é 1,4 vezes maior do que a razão entre a variação do parâmetro de rede e a densidade de impurezas numa dopagem não uniforme. Sugerem que análises quantitativas de deformação por raios X devem ser feitas, bem como o estudo de distribuição de impurezas e medidas de constante de difusão dentro de limites onde ocorre a proporcionalidade entre deformação e concentração de impurezas.

Esses processos de difusão geram discordâncias, potencialmente com efeitos deletérios sobre os parâmetros do dispositivo semicondutor, tendo sido estudadas por diversas técnicas (Prussin, 1961; Cerrutti & Chezzi, 1973). Além disso, podem ser introduzidas nos cristais durante o crescimento (Bardsley, 1960) ou posteriormente devido a defeitos plásticos (Friedel, 1964). O comportamento do coeficiente de difusão do B em Si, face o aumento da concentração, é justificado por Mackawa & Oshida (em Seeger & Chik, 1968) pela formação de "loops" de discordância a partir de pequenos agregados ("clusters") de B. Estudo semelhantes para o Sb são praticamente inexistentes.

Em quase todos os cristais livres de discordâncias, os átomos de impurezas em concentração supersaturada tendem a precipitar-se para formar pequenos agregados ("clusters") (Seeger & Chik,1968); o processo de precipitação inclui a nucleação e crescimento desses pequenos agregados ou precipitados. A cinética desse processo em semicondutores pode ser seguida por medidas elétricas, mas para concentrações muito altas, a interpretação é muito complicada e difícil face a forte interação entre defeitos e impurezas. A observação direta de precipitados tem sido feita empregando-se técnicas de ataque, microscopia de infra vermelho e microscopia eletrônica (Schmith & Stickler, 1964; Joshi & Wilhelm, 1965; Brown, 1972).

O que se depreende da literatura é que não se tem um conhecimento completo sobre o que ocorre quando o boro é difundido na matriz de silício e muito menos o que ocorre para o Sb. São necessários estudos quantitativos sistemáticos de deformação da matriz de Si produzida pela presença de dopantes.

O objetivo deste trabalho é o estudo de defeitos em cristais de silício C7 dopados por difusão durante o crescimento. De uma maneira geral, pretende-se contribuir para o entendimento dos defeitos produzidos pela difusão do Sb e B. Neste estudo serão empregadas os métodos de pseudo-Kossel em retro-reflexão que utiliza um feixe divergente de raios X e os métodos do perfil de linha e espalhamento difuso próximo a uma reflexão de Bragg.

Uma técnica adequada para se determinar com precisão os espaçamentos interplanares, e ângulos entre planos, de monocristais extensos é a técnica pseudo-Kossel. Apesar de conhecido desde 1938, o método do feixe divergente de raios X passou a ser utilizado em maior escala somente nos últimos anos por motivos de ordem técnica e computacionais (Yakowitz, 1967); é um método fotográfico que permite estudo de espaçamento de rede com precisão de duas a três partes por milhão e orientação de cristais com precisão de $0,1^{o}$. Particularmente o método do feixe divergente denominado pseudo-Kossel em retroreflexão apresenta significativa vantagem sobre outros métodos na medida de tensões elásticas por permitir a determinação do tensor de deformação em três di-

mensões (Berg & Hall 1974); é um método não destrutivo e desde que estabelecido e auxiliado por análise de computador pode ser relativamente rápido.

Análise do perfil de linha de reflexão de Bragg (PL) pode dar diversas informações sobre o estado de defeitos. Muito empregada no estudo quantitativo de defeitos em policristais, sua aplicação ao estudo de defeitos em monocristias restringe-se a casos específicos ou a análise qualitativas (Pimentel, 1983).

O método do espalhamento difuso de raios X próximos à reflexão de Bragg é uma técnica muito sensível a fracos campos de deformação de defeitos. Esta técnica pode ser utilizada na obtenção de parametros médios de defeitos pontuais agregados, precipitados, discordâncias etc. (Dederichs, 1973; Ehrhart, 1978). A utilização de difratometro de cristal duplo ou triplo, produzindo feixe de raios x altamente monocromatizado e colimado, possibilita a obtenção de perfis muito estreitos da ordem de segundos de arco. A utilização de arranjos de alta resolução que permitem a obtenção de valores da intensidade difusa em regiões próximas a nós da rede recíproca no estudo de defeitos em silício livre de discordâncias é recente (Lal e Singh, 1977, 1979, 1980, 1981; Lal e Goswami, 1984; Lal e col., 1979, Pimentel e Brito Filho, 1983; Frugolli e Pimentel, 1983; Stojanoff e Pimentel, 1983, Soares e Pimentel, 1983).

No capítulo que se segue descreve-se as amostras estudadas. No capítulo III, descreve-se o método de Pseudo-Kossel e obtém-se a descrição completa do estado de deformação do defeito bem como é feita uma análise "Stress-Strain". No capítulo IV após a apresentação do método de espalhamento difuso é determinada a simetria do campo de deformação médio dos defeitos. Em particular para amostra dopada com Sb obtém-se também o fator de Debye-Waller estático e a concentração de defeitos.

II. AMOSTRAS

II.1 Crescimento, corte e polimento

A amostra de silício estudada faz parte de um conjunto de lâminas fornecido pelo Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, LME. Este conjunto constituia-se de várias lâminas cortadas do bloco cilíndrico monocristalino em diversas regiões ao longo do seu eixo e perpendicularmente a este mesmo eixo. Havia lâminas retiradas de uma região próxima à semente e até de regiões vizinhas à outra extremidade. Para cada lâmina fina, com espessura aproximada de 250,0 μm, acompanhava uma lâmina com 1000,0 μm, provenientes de uma mesma região no monocristal original (lâminas adjacentes). O diâmetro de todas as lâminas era aproximadamente igual a 4,0 cm e a direção axial correspondia à direção cristalográfica [100]. Os cortes foram feitos por meio de uma serra circular com furo central diamantado, sendo que a borda deste furo é que executa a corte. O equipamento empregado para estes cortes foi o da Okamoto Shicing Machine, Model ASM-10B, que permite uma precisão no ângulo de corte de $\pm$ 5 μm.

O LME cresce estas amostra pelo método Czochralski em um forno para crescimento de cristais da Varian INRC, modelo 2848A. Os monocristais estudados foram dopados com antimônio por processo de difusão durante o crescimento.

A fim de serem eliminadas as tensões superficiais introduzidas pelo processo de corte, as lâminas foram polidas por processo químico-mecânico utilizando-se um equipamento da Speedfam Corp. O acabamento da superfície é altamente especular e plano.

II.2. Seleção

Sabemos que (Liaw, 1979) a concentração de dopantes deve variar ao longo do eixo do monocristal cilíndrico e, que a con

centração de dopantes é função da resistividade do cristal. Foram feitas medidas da resistividade com auxílio do medidor de quatro pontos, modelo SR-1000 fabricado pela Siltec Corp. Com este equipamento, do LME, as amostras se mostraram praticamente indistinguíveis e apresentaram resistividade em torno de 0,019Ω. cm que corresponde à uma concentração de antimônio de 2×10^{18} at/ cm^3, com um erro estimado de 10%.

A concentração de Sb numa destas amostras, aquela escolhida para as medidas, foi também determinada a partir de ativação por neutrons (Vasconcelos, 1984). Obteve-se o valor 8×10^{18} $\frac{\text{dopantes}}{cm^3}$ e estima-se o erro neste valor da ordem de 1%. Este valor mais alto da concentração de Sb, K_{Sb}, deve-se provavelmente, ao fato de que esta última técnica de medição leva em conta todas as diferentes configurações do Sb no Si, e que algumas configurações não portadoras de carga não foram consideradas nas medidas de resistividade.

As amostras mais finas se destinavam ao estudo no difratômetro de raios X. Para isso, elas deveriam ser cortadas para adquirirem a forma de um quadrado. Este cuidado é muito importante no momento da centragem e alinhamento da amostra no goniostado do difratômetro.

A presença de oxigênio e do carbono no silício se dá em concentração que chegam a $2,0 \times 10^{18}$ átomos de oxigênio/cm^3 e $5,0 \times 10^{17}$ átomos de carbono/cm^3 (Liaw, 1979). As amostras mais espessas se destinavam a medidas de concentração de carbono e oxigênio através da técnica de espectroscopia de infravermelho. Apesar de estarmos trabalhando com amostras de resistividade muito baixa, o que significa baixo coeficiente de transmissão, foram feitas medidas de absorção de infravermelho a 9 e 16 μm, respectivamente os comprimentos de onda das bandas de absorção do oxigênio intersticial e do carbono substicional no silício. Para estas medidas foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho Unicam SP200 do LME.

Devido à baixa resistividade das amostras e notadamente à resolução do equipamento empregado não se pôde detectar a presença de carbono e oxigênio. Considerando que o carbono e o

oxigênio aparecem em concentrações que dependem das condições de crescimento do monocristal, supomos que as concentrações destes elementos devem ser aproximadamente iguais às daquelas amostras crescidas com os mesmos parâmetros de crescimento mas com dopagem tais que, conduzam a resistividades bem mais altas. Com cristais que obedecem a estas características e utilizando-se de um espectrofotômetro de alta resolução Perkin-Elmer e, ainda usando cristais de referência crescido através da técnica da fusão zonal, com muito alta resistividade (centenas de Ω. cm.), Stojanoff, V. (1984), obteve os seguintes valores para as concentrações de oxigênio e carbono K_o e K_c, respectivamente:

K_o	14,4 (1)
($x10^{17}$ cm^{-3})	7,4 (2)
K_c	0,7 (3)
($x10^{17}$ cm^{-3})	0,6 (4)

Concentração de O e C para valores distintos do coeficiente de calibração (1) e (2) ASTM F 121 - 76, (3) ASTM F 123 - 74, (4) Kolbessen e Kladenovic, 1980).

As características da amostra de Si dopada com Sb estudada neste trabalho bem como as das amostras de Si dopadas com Boro, parcialmente estudadas no mestrado (Soares 1980), estão apresentadas na tabela II.1. Os estudos que haviam sido redigidos correspondiam às determinações de espaçamentos interplanares de diversos planos (h k l) que correspondem, praticamente, a quase todas as linhas pseudo-Kossel que aparecem no filme, tab.II.2. A análise "strain-stress" iniciada naquele trabalho nas amostras de Si: B com a determinação dos tensores de deformação destas amostras, é completada agora neste trabalho.

TABELA II.1 - Características gerais dos cristais de silício estudados.

Amostras	Procedência	Orientação de Crescimento	Espessura $\langle e \rangle \pm \varepsilon_m$	Resistividade	Dopante	Concentração de Dopantes
			(μm)	Ω.cm.		cm^{-3}
Aø	LME	[001]	204,0	0.019	Sb	8×10^{18}
A1	LME	[001]	$200,8 \pm 0,5$	19	B	$7,0 \times 10^{14}$
A2	LME	[001]	$207,0 \pm 0,4$	0,9-1,2	B	$1,6 \times 10^{16}$
A3	LME	[001]	240 ± 5	0,0108	B	$9,6 \times 10^{18}$
A4	LME	[111]	$257,8 \pm 0,1$	9	B	$1,5 \times 10^{15}$
A5	LME	[111]	295 ± 5	0,015	B	$7,0 \times 10^{18}$
A6	TOYO	[111]	$193,2 \pm 0,3$	0,015	B	$7,1 \times 10^{18}$
A7	LME	[111]	$297,0 \pm 0,2$	0,0058	B	$2,0 \times 10^{19}$

LME - Laboratório Microeletrônica da EPUSP

TOYO - Laboratório do Japão

TABELA II.2 - Relação dos planos cristalinos cujas reflexões aparecem nos diagramas, para amostras com as direções <111> e <001> paralelas ao feixe incidente.

FORMA	PLANOS	
	<111>	<001>
{444}		$(\bar{4}44)$ $(4\bar{4}4)$
{533}	(353) (335) (533)	$(\bar{3}35)$ $(\bar{3}\bar{3}5)$ $(3\bar{3}5)$ (335)
{620}	(260) (062) (026) (206) (602) (620)	$(\bar{2}06)$ $(0\bar{2}6)$ (206) (026)
{531}	(351) (153) (135) (315) (513) (531)	$(\bar{3}15)$ $(\bar{3}\bar{1}5)$ $(\bar{1}\bar{3}5)$ $(1\bar{3}5)$ $(3\bar{1}5)$ (315) (135) $(\bar{1}35)$
{440}	(440) (044) (404)	
{511}		$(\bar{1}15)$ $(\bar{1}\bar{1}5)$ $(1\bar{1}5)$ (115)
{333}	(333)	
{242}	(242) (224) (422)	
{004}		(004)

CAPÍTULO III

III.1. TÉCNICA DO FEIXE DIVERGENTE DE RAIOS X

A técnica pseudo-Kossel foi utilizada para a determinação de espaçamentos interplanares com uma precisão da ordem de 0,0005 ($\Delta d_{hk\ell}/d_{hk\ell}$).

O procedimento experimental para a determinação dos d e a discussão dos erros foram, basicamente aqueles apresentados pelo autor em sua dissertação de mestrado (1980) e um artigo publicado em 1983 (Soares & Pimentel, 1983). Foram feitas algumas modificações no procedimento no sentido de aumentar a precisão do método.

Basicamente o método pseudo-kossel em retro-reflexão consiste:

(i) numa fonte puntual de raios X, que emite num ângulo sólido de praticamente 180°;

(ii) na colocação do cristal a ser estudado em frente desta fonte;

(iii) em registrar num filme, colocado na região de retro-reflexão, o padrão de difração.

A interpretação, análise e medidas deste padrão baseia-se na técnica desenvolvida por Newman & Shrier (1970), com alguns aperfeiçoamentos sugeridos por Aristov & Shmytko (1978) e por Koishi & Gilles (1979).

O padrão de difração obtido no filme colocado na região de retro-reflexão consiste nas linhas pseudo-Kossel. A porção do feixe incidente que satisfaz a lei de Bragg tem o formato de um cone. Se o plano cristalográfico (hkℓ) é paralelo à superfície do cristal a correspondente linha registrada no filme é uma cônica, uma elípse: a difração ocorre nas primeiras camadas atômicas próximas à superfície do cristal e por isso podemos imaginar que esta superfície funciona como um espelho para o feixe incidente. No caso de um outro plano cristalográfico que forma um ângulo ϕ com a superfície, a linha pseudo-Kossel resultante é

mais complicada, e é descrita por uma equação de quarto grau. Isto ocorre porque apesar de a difração ainda acontecer próximo à superfície, os ângulos de incidência do raio X com a superfície do cristal variam de $(\theta + \phi)$ até $(\theta - \phi)$ e os ângulos de *reflexão* variam respectivamente de $(\theta - \phi)$ até $(\theta + \phi)$ (Figura III.1). Não podemos, agora, considerar a superfície do cristal como um *espelho*. A superfície formada pelo feixe *refletido* não tem mais a forma de um cone e a interseção deste feixe com o filme não dá uma linha *cônica*.

Determina-se, então, os espaçamentos interplanares $d_{hk\ell}$ correspondentes às linhas pseudo-Kossel pela conjugação de dois métodos:

(i) método dos cossenos diretores (Newman & Shrier, 1970). O filme é exposto duas vezes, ele é colocado na direção da normal à sua superfície de uma distância Δz, que deve ser determinada com precisão. Com a ajuda de uma malha de fios finos de tungstênio, fixa em relação ao feixe de raios X e ao cristal, determina-se a projeção no plano (x, y) de algumas direções de feixes difratados (Koishi & Gilles, 1979). Pode-se achar facilmente os cossenos diretores destas direções. Daí obtêm-se a distância $d_{hk\ell}$ correspondente e as coordenadas (x_I, y_I) e (x_{II}, y_{II}) dos centros (*focos*) das elípses, isto é, das linhas pseudo-Kossel, no filme, Fig.III.2. Os índices I e II indicam respectivamente a primeira e segunda exposição.

(ii) método de Aristov & Shmytko (1978). Com os centros ou *focos* já determinados e utilizando-se do fato que se traçarmos duas retas paralelas passando respectivamente pelos centros (x_I, y_I) e (x_{II}, y_{II}), determinamos os traços, no plano do filme de um plano de incidência. Os traços deste plano de incidência correspondem à primeira e segunda exposição e determinam as direções de dois raios difratados. Usa-se agora o mesmo princípio do método de Debye & Scherrer para a determinação das distâncias interplanares $d_{hk\ell}$.

Este método permite a determinação dos $d_{hk\ell}$ com precisão melhor que 5×10^{-5} $(\frac{\Delta d}{d})$. A segunda parte do método é a

GEOMETRIA DO ARRANJO PSEUDO-KOSSEL EM RETRO-REFLEXÃO

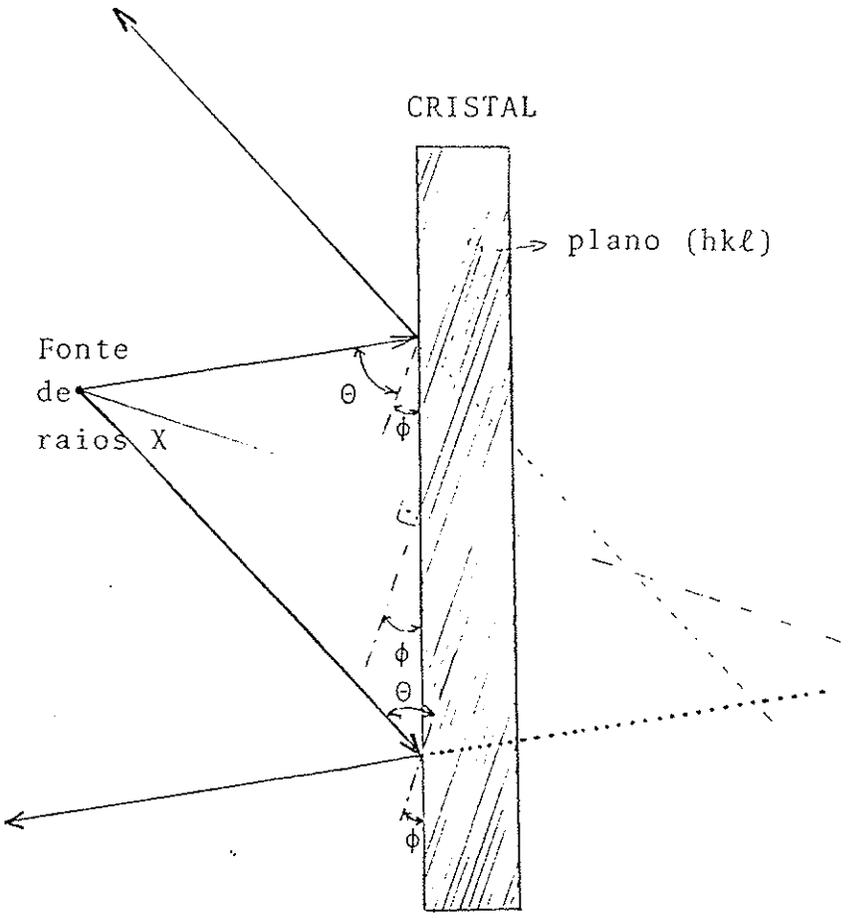


Figura III.1.

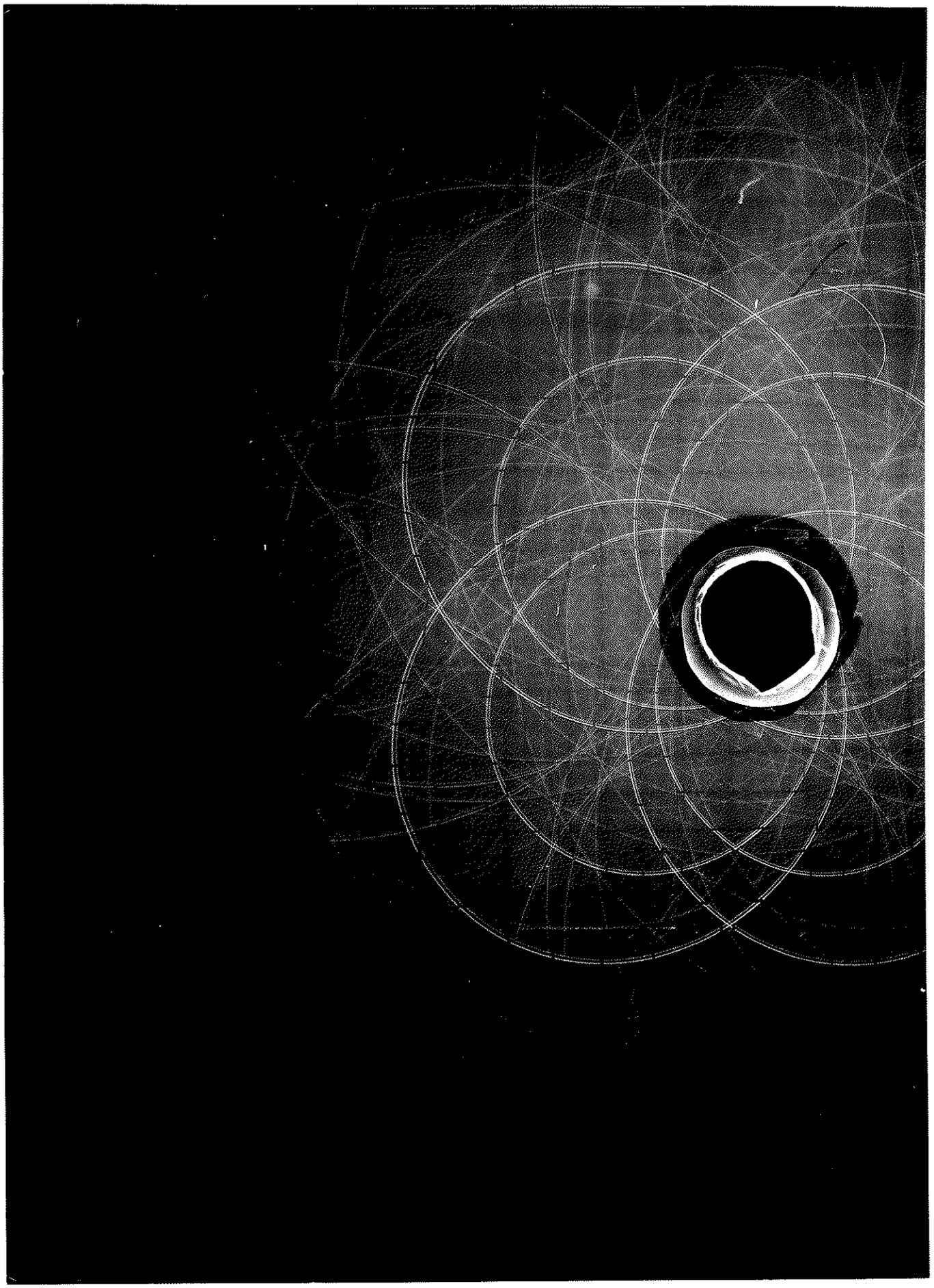


FIGURA III.2

responsável pela atual melhora na precisão. Nota-se que é possível obter-se as distâncias $d_{hk\ell}$ já com o primeiro procedimento, mas com precisão da ordem de 5×10^{-4}. A segunda parte do procedimento permite maior exatidão na determinação dos pares de pontos do filme que correspondem, cada par, a uma dada direção de raios X difratado. No caso deste trabalho, a impossibilidade de se determinar o valor do deslocamento do filme com uma precisão significativamente melhor que 1×10^{-3}, acarretou numa precisão final próxima de 2×10^{-4}.

III.2. ARRANJO EXPERIMENTAL

Os padrões em retro-reflexão pseudo-Kossel foram obtidos através de um gerador de raios X de microfoco, marca Microflex, modelo B-3 de Rigaku-Denki do Japão, provido de anticátodo especial para diagrama pseudo-Kossel. Este aparelho faz parte do laboratório de Cristalografia do Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. Este equipamento, empregando a radiação Cu Kα, foi operado com uma alta tensão de 40 kV, com uma corrente eletrônica de 65 μA e tinha um "ponto" focal de diâmetro de 60 μm. A tela de fios de tungstênio (ϕ ~ 0,2 mm) na forma de uma malha quadrada de 20 x 25 cm^2 era colocada entre o cristal e o filme para produzir as "sombras" nos padrões. A distância entre a fonte-foco de raios X e o filme era 55 e 75 mm, respectivamente, na primeira e segunda exposição. Os polimentos químico e químico-mecânico recebidos pelas amostras podem tê-las deixado com bordas mais finas e, consequentemente com curvatura em sua superfície. Por outro lado, para se registrar no filme as linhas correspondentes aos planos {533} e {444} de cristais crescidos nas direções < 1 1 1 > e < 4 4 4 >, respectivamente, a distância amostra-foco deve ser maior que 3,0 mm (o feixe refletido "para trás" é interceptado pelo próprio anticátodo). Para evitar a contribuição das bordas do cristal para os padrões e satisfazer a condição acima, a distância amostra-foco ficou limitada entre 3,0 - 3,5 mm. As amostras foram montadas verticalmente num goniômetro e colocadas paralelas ao cassete com filme. Usamos filmes Kodak e Sakura onde removemos a emulsão num dos

lados.

Vários fatores contribuem para a precisão das medidas e cálculos cuidadosos ou estimativas foram feitas para cada fonte de erro. A temperatura das amostras durante as exposições foram tomadas dentro de $\pm$ 0,2 K e os espaçamentos interplanares medidos correspondem à temperatura de 294 K. Para o silício, uma variação de 0,1 K em torno de 298 K, e com $2\,\theta_B = 157°$ (Hubbard, Swanson & Mauer, 1975), altera este espaçamento interplanar $d_{2\theta}$ por ~ 4×10^{-5}%. Uma variação de $\pm$ 2 K muda os espaçamentos interplanares medidos em cerca de 0,001% ou, explicitamente, muda $d_{(004)}$ e $d_{(444)}$ de $\pm$ 5×10^{-6} Å e $\pm$ 5×10^{-7} Å, respectivamente. Por isso, variações várias vezes maiores que aquela que foi permitida para a temperatura não afetariam os espaçamentos interplanares calculados. O erro devido à curvatura da superfície da amostra (Berg & Hall, 1974) é menor que 10^{-6} Å, desde que o raio de curvatura seja maior que 200 m. Uma das amostras, a de número 4 (Si : B -< 1 1 1 >, $1,5 \times 10^{15}$ cm^{-3}), com um raio de curvatura da ordem de 8 m tem um erro estimado menor que 3×10^{-5} Å. A precisão calculada para o deslocamento z do cassete com filme, entre as duas exposições, e a estimativa dos desvios da posição vertical do filme no cassete mostram que ambos podem introduzir erros em $d_{hk\ell}$ menores que 0,05%. O encolhimento da chapa fotográfica também foi calculado e o erro introduzido, devido ao processo de revelação etc, em $d_{hk\ell}$ está em torno de 0,001%. As medidas no filme foram feitas com um microdensitômetro Enraf-Nonius, modelo Y-874, ao qual adaptou-se uma ocular de telescópio que possui um fator de magnificação 3 x. Estas medidas de coordenadas constituem a principal fonte de erro e são devidas: à incerteza absoluta na leitura ($\pm$ 0,005 mm); ao observador; à largura de linha; às bordas difusas das descontinuidades geradas nas "elípses" pela sombra da tela no filme. Estas últimas duas fontes citadas ocorrem a despeito de serem as linhas bem finas (indicação de homogeneidade na deformação da rede). A fim de se minimizar estes erros, para cada plano (h k ℓ) particular, as coordenadas (x, y) eram medidas para de sete a doze pares de descontinuidades nas linhas de difração.

Para eliminar o problema de bordas difusas nas

descontinuidades, passamos a utilizar o aprimoramento do método dos cossenos diretores sugerido por Aristov et al (1978): as coordenadas (x, y) dos sete a doze pares de pontos são usadas para se determinar somente os "focos" das elípses; em seguida, as retas paralelas são "traçadas" graças às possibilidades de translações no plano (x, y) e de rotação em torno da direção $\hat{z}$, do microdensitômetro utilizado. Pode-se, assim, escolher uma grande quantidade de planos de incidência cujos traços no plano do filme interceptam as linhas de difração em regiões adequadas (transversalmente, longe de descontinuidades etc).

III.3. ANÁLISE DA CONFIGURAÇÃO "STRESS-STRAIN"

O estado de deformação de um sólido é um fenômeno pontual que é descrito completamente quando é dado o tensor de deformação T. Os elementos da diagonal de T são as componentes normais de deformação, e a soma dos pares de elementos simétricos são as componentes de cisalhamento referidas a um sistema ortogonal de eixos através deste ponto.

As nove componentes do tensor deformação são:

$$e_{ii} = \frac{\partial u_i}{\partial x_i}; \quad e_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j}\right); \quad i, j = 1,2,3$$

onde $\vec{u}$ é uma função vetorial pontual que representa a deformação do sólido e $\vec{x}$ são vetores.

Se $\vec{n}$ é um versor, a componente da deformação nornal na direção de $\vec{n}$ é:

$$T_n = \vec{n} \cdot T \cdot \vec{n}$$

e se $\vec{m}$ é um versor perpendicular a $\vec{n}$, a componente de cisalhamento associada com as direções $\vec{m}$, $\vec{n}$ é:

$$T_{mn} = \vec{m} \cdot T \cdot \vec{n}$$

A matriz T representa uma transformação, a deformação, e seus auto valores são as deformações normais nas direções dos auto-vetores desta transformação.

Tomemos a direção $\vec{H}$, um vetor da rede recíproca.

$$\vec{H} = h\,\vec{a}^* + k\,\vec{b}^* + \ell\,\vec{c}^*$$

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \; ; \; \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \; ; \; \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}$$

$\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ são vetores da rede cristalográfica.
$\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ e $\vec{c}^*$ são vetores da rede recíproca.

Num cristal cúbico $|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}| = a$ e, $|\vec{H}| = (h^2 + k^2 + \ell^2)/a^2$.

A deformação normal na direção $\vec{H}$ é dada por

$$T_n = \frac{\vec{H} \cdot T \cdot \vec{H}}{|\vec{H}|^2} \qquad \text{(eq. III.1)}$$

Seja $\overline{PQ}$ um segmento de reta paralelo à direção x_i e $\overline{PQ} = dx_i$ é a distância entre os pontos P e Q. Então, $du_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_i} dx_i = \varepsilon_{ii}\, dx_i$ é o acrésçimo a esta distância.

Para cristais pouco deformados podemos tomar a diferença $\Delta d_{hk\ell}$ como sendo du_i, a deformação normal na direção do vetor $\vec{H} = [h\,k\,\ell]$. Assim, $(\frac{\Delta d}{d})_{hk\ell} = e_{nn}$ mede a expansão por unidade de comprimento da distância $d_{hk\ell}$ entre pontos contidos numa normal ao plano $(h\,k\,\ell)$. Aqui, o índice n indica a direção $[h\,k\,\ell]$.

A equação 1, resolvida para T_n dá:

$$T_n = \frac{\vec{H} \cdot T \cdot \vec{H}}{|\vec{H}|^2} = \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{hk\ell} \qquad \text{(eq. III.2)}$$

Assim, medindo-se com precisão os espaçamentos interplanares de um dado sistema de planos ($h\,k\,\ell$) para o cristal distorcido, a comparação desta medida com a correspondente de um cristal perfeito fornece T_n, a componente de deformação normal na direção de $\vec{n} = \vec{H}$ (neste caso).

As componentes de cisalhamento, T_{mn}, são mais difíceis de serem medidas pois, por estarem associadas à rotações, deveríamos medir com grande precisão pequenas alterações angulares entre pares de diferentes direções cristalográficas.

Se escolhermos adequadamente seis direções $\vec{n}_i$, $i = 1, 2, \ldots 6$ construiremos um sistema de equações que, resolvido, fornece os seis elementos do tensor simétrico T.

Seja $T_{n_i} = T_r$ a variação relativa do espaçamento interplanar dos planos ($h_r\,k_r\,\ell_r$). A equação 2 pode ser reescrita para este plano:

$$|\vec{H}_r|^2 T_r = \vec{\alpha}_r \cdot \vec{\eta} \qquad \text{(eq. III.3)}$$

onde $\vec{\alpha}_r$ e $\vec{\eta}$ são os vetores de seis dimensões cujas componentes são:

$$\vec{\alpha}_r \equiv (h_r^2,\ k_r^2,\ \ell_r^2,\ k_r\ell_r,\ \ell_r h_r,\ h_r k_r)$$

e

$$\vec{\eta} \equiv (e_{11},\ e_{22},\ e_{33},\ 2e_{23},\ 2e_{13},\ 2e_{12})$$

Para determinar-se as seis componentes de $\vec{\eta}$ ou as nove componentes do tensor simétrico T, é necessário medir-se o espaçamento interplanar em seis direções cristalográficas $\vec{H}_r$, $r = 1, 2, 3, \ldots, 6$. Cada medida dá origem a uma equação do tipo da equação 3 e, seis destas equações levam a um sistema de equações representado por:

$$\vec{\beta} = A \cdot \vec{\eta} \qquad \text{(eq. III.4)}$$

onde $\vec{\beta}$ é um vetor hexa-dimensional com componentes $|\vec{H}_r|^2 T_r$, e A é uma matriz 6 x 6 com as componentes de $\vec{\alpha}_r$ como elementos de sua r-ésima linha.

Se escolhermos 6 direções $[h_r\ k_r\ \ell_r]$ que nos levem a seis equações linearmente independentes, a solução do sistema de equações (eq. 4) dá como resultado as componentes do tensor de deformação T. Com o propósito de minimizar erros e obter um valor médio de $\vec{\eta}$, e portanto de T, determina-se N valores de T_r (r, = 1, 2, 3, ..., N) com N > 6 (no nosso trabalho, em geral N = 15) e utiliza-se o método dos mínimos quadrados para obter-se uma solução com as componentes do tensor de deformação médio:

$$\overline{T} = \begin{bmatrix} \overline{e}_{11} & \overline{e}_{12} & \overline{e}_{13} \\ \overline{e}_{12} & \overline{e}_{22} & \overline{e}_{23} \\ \overline{e}_{13} & \overline{e}_{23} & \overline{e}_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \overline{\varepsilon}_{11} & \frac{1}{2}\overline{\varepsilon}_{12} & \frac{1}{2}\overline{\varepsilon}_{13} \\ \frac{1}{2}\overline{\varepsilon}_{12} & \overline{\varepsilon}_{22} & \frac{1}{2}\overline{\varepsilon}_{23} \\ \frac{1}{2}\overline{\varepsilon}_{13} & \frac{1}{2}\overline{\varepsilon}_{23} & \overline{\varepsilon}_{33} \end{bmatrix}$$

Estas componentes estão referidas a um sistema ortogonal de eixos $\hat{x}_1$, $\hat{x}_2$, $\hat{x}_3$. Num cristal cúbico estas direções coincidem com as direções cristalográficas [100], [010] e [001].

Num cristal deformado, a tensão em qualquer ponto está relacionada com a deformação daquele ponto, desde que a deformação seja bem pequena. Esta relação é conhecida como a lei de Hooke.

Como as deformações, as tensões podem ser representadas por um tensor simétrico de segunda ordem, tendo seis componentes independentes. A lei de Hooke pode ser escrita numa forma concisa

$$\sigma_{ij} = C_{ij\,k\ell} \cdot \varepsilon_{k\ell} \qquad \text{(eq. III.5)}$$

σ_{ij} ≡ componente da tensão na direção do eixo x_j atuando no plano cuja normal é paralela a x_i.

$C_{ij\,k\ell}$ ≡ constantes elásticas (de rigidez).

Este conjunto de equações requer a especificação de 81 constantes elásticas. Entretanto o número de constantes independentes pode ser sempre reduzido para 21. Exemplo: como $e_{12} = e_{21} \Longrightarrow C_{ij12} = C_{ij21}$. Quando são escolhidos arbitrariamente os

eixos de referência, qualquer cristal tem 21 constantes elásticas diferentes. Estas constantes são apresentadas numa matriz simétrica com 6 x 6 elementos. Se os eixos de referência estão relatados à estrutura cristalina, os compromissos com a simetria garantem algumas relações entre as constantes, além de anular outras: os eixos $\hat{x}_1$, $\hat{x}_2$ e $\hat{x}_3$ paralelos às direções [100], [010] e [001] são eixos de simetria de rotação de ordem 4 e, por isso, são direções equivalentes de modo que

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}$$

$$C_{12} = C_{23} = C_{31}$$

$$C_{44} = C_{55} = C_{66}.$$

Estas direções são também eixos de rotação de ordem dois e esta simetria implica que todas as outras constantes são nulas.

Introduzindo uma notação contrata, reescrevemos a equação 5:

$$\sigma_i = C_{ij}\,\varepsilon_j$$

$$\sigma_i: (\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{23}, \sigma_{13}, \sigma_{12}) \rightarrow (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6)$$

$$\varepsilon_j: (\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, \varepsilon_{23}, \varepsilon_{13}, \varepsilon_{12}) = (e_{11}, e_{22}, e_{33}, 2e_{23}, 2e_{13}, 2e_{12}) =$$

$$= (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6).$$

Explicitamente, temos:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}$$

Para o cristal de silício, um cristal cúbico como o diamante, uma forma degenerada da estrutura "zincblende", são conhecidas as constantes: $C_{11} = 16{,}57$, $C_{12} = 6{,}39$ e $C_{44} = 7{,}96$ ($X10^{11}$ dinas/cm^2). Estas constantes definem completamente suas propriedades elásticas.

III.3.1. Relação entre a deformação média do cristal e o tensor momento de dipolo total

Para um cristal com uma distribuição estatística de defeitos pontuais (com concentração atômica c = número de defeitos pelo número de sítios da rede) obtêm-se uma expansão homogênea que está relacionada diretamente com o tensor momento de dipolo P_{ij}. Este tensor é definido a partir das forças de "Kanzaki", que inclui as forças exercidas pelo defeito nos seus vizinhos e também contém todas as contribuições decorrentes das variações nas constantes de acoplamento na rede. A densidade deste tensor momento de dipolo $(\frac{c}{V_c})\ P_{ij}$, age como uma tensão média na matriz $\bar{\sigma}_{ij}$, a qual é acoplada através da lei de Hooke aos deslocamentos médios ε_{ij} descrevendo a deformação do cristal. A relação entre estes dois tensores é dada por:

$$\bar{\sigma}_{ij} = \frac{c}{V_c} P_{ij}$$

Onde, V_c = volume da cela elementar.

$$P_{ij} = \frac{V_c}{c} \sum_{k\ell} C_{ijk\ell}\ \bar{\varepsilon}_{k\ell}$$

ou

$$\bar{\varepsilon}_{ij} = \sum_{k\ell} S_{ijk\ell} \frac{c}{V_c} P_{k\ell}$$

$S_{ijk\ell}$ = o inverso do tensor $C_{ijk\ell}$, das constantes elásticas.

A variação relativa do volume de uma cela num cristal cúbico obtêm-se de:

$$\frac{\Delta V}{V_c} = \sum_i \bar{\varepsilon}_{ii} = \frac{c}{V_c} \frac{1}{(C_{11} + 2C_{12})} \sum_i P_{ii}$$

ou

$$\frac{\Delta V}{V_c} = \sum_i \bar{\sigma}_{ii}/(C_{11} + 2C_{12})$$

Portanto, se a rede cristalina sofreu uma expansão homogênea, a mudança no parâmetro de rede devido à deformação elástica é dada por

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \sum_i \bar{\varepsilon}_{ii}$$

Estes resultados são válidos (Dederichs, 1978) para cristais finitos livres de tensões superficiais.

O conhecimento do tensor P_{ij} e da função de Green harmônica da rede ideal permite-nos calcular o campo de deslocamentos dos átomos devido aos defeitos. Este campo de deslocamentos causa o aparecimento do espalhamento difuso de raios X em torno do pico de Bragg, como veremos no próximo capítulo. Apenas o conhecimento dos elementos P_{ij} nos dá a possibilidade de inferir acerca da simetria do defeito pontual majoritário presente no cristal.

III.3.2. Planos de deformação normal nula e condições para ocorrência de cisalhamento simples

Os planos de deformação normal zero são de interesse por serem potencialmente planos sede de defeitos "microtwinning" e de transformações do tipo "martensite", Slade et al (1964). Estes planos costumam ser chamados de planos hábito ("habit").

A deformação normal na direção $\vec{m}$ é dada por

$$\varepsilon_{mm} = \vec{m} \cdot T \cdot \vec{m}$$

Esta deformação sendo zero implica em

$$\lambda_1 m_1^2 + \lambda_2 m_2^2 + \lambda_3 m_3^2 = 0 \qquad \text{(eq. III.5)}$$

λ_1, λ_2 e λ_3 são os autovalores do tensor T.

m_1, m_2 e m_3 são os componentes do vetor $\vec{m}$ em relação ao sistema de eixos de referência formado pelos auto-vetores de T.

A equação 5 se verifica quando $\vec{m}$ é um elemento do cone

$$\lambda_1 x^2 + \lambda_2 y^2 + \lambda_3 z^2 = 0 \qquad \text{(eq. III.6)}$$

Este cone é real se o sinal de um dos λ's difere do sinal dos outros dois. Em particular, se um dos λ's de sinais iguais se anula, o cone se degenera num par de planos. As condições típicas para ocorrência de tais planos são

$$\lambda_2 = 0, \ \lambda_1/\lambda_2 = -p^2$$

Nestas condições o par de planos é:

$$z = \pm px, \ y \text{ arbitrário.}$$

Escolhendo o sinal positivo, a direção normal ao plano hábito é $\vec{\ell}$.

$$\vec{\ell} = \left[\frac{-p}{(1+p^2)^{1/2}}, \ 0, \ \frac{1}{(1+p^2)^{1/2}}\right] \qquad \text{(eq. III.7a)}$$

e as direções $\vec{m}$ no plano hábito são dadas pela família de vetores normalizados e parametrizados com 1 parâmetro:

$$\vec{m} = \left[h, \quad (1-(1+p^2)h^2)^{1/2}, \ ph\right] \qquad \text{(eq. III.7b)}$$

$$|h| \leq 1/(1+p^2)^{1/2}$$

Verificamos facilmente que $\vec{m} \cdot \vec{\ell} = 0$ e $\varepsilon_{mm} = 0$ para todos os valores possíveis de h.

A deformação de cisalhamento associada às direções $\vec{\ell}$ e $\vec{m}$ vale

$$|\varepsilon_{\ell m}| = |2\vec{\ell} \cdot T \cdot \vec{m}| = 2p \ (1+p^2)^{1/2} \ h \ \lambda_3$$

Como $|\varepsilon_{\ell m}|$ depende do parâmetro h, seu valor será máximo quando $|h|$ também for máximo, isto é $|h| = 1/(1+p^2)^{1/2}$ então,

$$|\varepsilon_{\ell m}|_{máx} = 2 \ p \ |\lambda_3| = 2(-\lambda_1\lambda_3)^{1/2}.$$

Pode-se mostrar que (Slade et al, 1964), o plano onde a deformação de cisalhamento máxima é a maior de todas ocorre num plano cuja normal é $\vec{\ell}' = [-1/\sqrt{2},\ 0,\ 1/\sqrt{2}]$ e na direção $\vec{m}' = [-1/\sqrt{2},\ 0,\ -1/\sqrt{2}]$ contida neste plano. Estas componentes estão referidas ao sistema de eixos formado pelos autovetores de T.

Quando ocorrer que $\lambda_1/\lambda_3 = -1 = -p^2$, isto é, $p = \pm 1$, o plano hábito coincide com o plano onde ocorre a maior deformação de cisalhamento máximo: $|\varepsilon_{\ell m}|_{máx} = 2|\lambda_3|$. Isto ocorre com uma das amostras de Silício estudadas, a amostra nº 7, tabela III.1. Os autovalores $(\lambda_1,\ \lambda_2,\ \lambda_3)$ para ela são $(0{,}283, -0{,}015, -0{,}285) \times 10^{-2}$. Os autovalores são também chamados de deformações principais e podemos observar que aqui, $\lambda_2 \simeq 0$. Para esta amostra temos:

$$\vec{\ell} = [-1/\sqrt{2},\ 0,\ 1/\sqrt{2}] \rightarrow [\bar{1}\quad 0\quad 1]$$

$\vec{m} \equiv$ direção do plano hábito na qual ocorre, associada à direção $\vec{\ell}$ a deformação de cisalhamento máxima:

$$\vec{m} = [-1/\sqrt{2},\ 0,\ -1/\sqrt{2}] \rightarrow [\bar{1}\ 0\ \bar{1}]$$

$$(\varepsilon_{\ell m})_{máx} = 2 \times \vec{\ell} \cdot T \cdot \vec{m} = 0{,}0056$$

Para expressarmos o plano hábito e/ou as direções $\vec{\ell}$ e $\vec{m}$ no sistema de eixos cúbicos temos que tomar a matriz A, cujos elementos A_{ij} são

$$A = \begin{pmatrix} r_1 & r_2 & r_3 \\ s_1 & s_2 & s_3 \\ t_1 & t_2 & t_3 \end{pmatrix}.$$

onde r_i, s_i e t_i, $i = 1, 2, 3$, são as componentes dos autovetores do tensor T e correspondem, respectivamente, aos autovalores λ_1, λ_2 e λ_3. As expressões $A^{-1} \cdot \vec{\ell} = \vec{\ell}_C$ e $A^{-1} \cdot \vec{m} = \vec{m}_C$ fornecem as direções $\vec{\ell}$ e $\vec{m}$ referidas aos eixos cúbicos. Isto feito, pode-se verificar que o plano hábito ocorre próximo do $(\bar{1}\ 4\ \bar{1})$

sendo um plano de máximo valor da deformação de cisalhamento e a direção $\vec{m}_c$ é a $[1\ \bar{1}\ \bar{4}]$. O plano $(\bar{1}\ 4\ \bar{1})$ associado com os planos $(\bar{1}\ 1\ \bar{1})$ e $(1\ 0\ 1)$ está envolvidos com a possível existência de "twinning" no silício!

III.3.3. Energia elástica associada às tensões e deformações

A energia elástica W armazenada é calculada através do trabalho realizado sobre o cristal para deformá-lo:

$$W = \int \sigma' \, \delta \varepsilon = \int \varepsilon' C \delta \varepsilon = \frac{1}{2} \varepsilon' C \varepsilon, \qquad \text{(eq. III.8)}$$

onde σ' e ε' são os vetores $(\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{23}, \sigma_{13}, \sigma_{12})$ e $(\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, \varepsilon_{23}, \varepsilon_{13}, \varepsilon_{12})$, com os elementos dos tensores σ e T, respectivamente, e C é a matriz das constantes elásticas.

No caso de um cristal cúbico e com sistema de eixos de referência também cúbicos a integral acima dá o seguinte resultado:

$$W = \frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2 + \varepsilon_{33}^2) + C_{12} (\varepsilon_{22}\, \varepsilon_{33} + \varepsilon_{33}\, \varepsilon_{11} + \varepsilon_{11} \varepsilon_{22})$$

$$+ \frac{1}{2} C_{44} (\varepsilon_{23}^2 + \varepsilon_{31}^2 + \varepsilon_{12}^2).$$

Com o propósito de se assinalar a porção desta energia associada com a deformação de cisalhamento, com a deformação normal e com a parte de acoplamento destas duas parcelas é necessário procurar um sistema de eixos de referência que permite esta partição. Isto acontece quando neste sistema obtêm-se os quocientes:

$\frac{W_s}{W} = 0$, no caso de uma deformação esfericamente simétrica.

$\frac{W_s}{W} = 1$, quando a deformação se configura como de cisalhamento simples.

Aqui, neste sistema de referência, W_s é a energia relatada à deformação de cisalhamento.

O sistema que satisfaz a este quesito é aquele que inclui o plano onde ocorre a maior deformação de cisalhamento máxima. Vimos que o plano onde isto ocorre é o $(-1/\sqrt{2},\ 0,\ 1/\sqrt{2})$, um plano do tipo $(\bar{1}\ \ 0\ \ 1)$. Sua normal é $\vec{\ell} = [\bar{1}\ \ 0\ \ 1]$. Devemos tomar agora duas direções perpendiculares contidas neste plano: aquela onde o cisalhamento é máximo, $\vec{m}_1 = [\bar{1}\ \ 0\ \ \bar{1}]$, e a outra onde é mínimo, $\vec{m}_2 = [0\ \ 1\ \ 0]$. Assim o sistema de eixos será:

$$\vec{\ell} = [-1/\sqrt{2},\ 0,\ 1/\sqrt{2}]$$

$$\vec{m}_2 = [0,\ 1,\ 0]$$

$$\vec{m}_1 = [-1/\sqrt{2},\ 0,\ -1/\sqrt{2}]$$

Repetindo, estes vetores estão referidos ao sistema de eixos principais. Em relação aos eixos cristalográficos podemos efetuar:

$$\vec{\ell}_C = A^{-1}.\ \vec{\ell};\ \vec{m}_{2_C} = A^{-1}.\vec{m}_2;\ \vec{m}_{1_C} = A^{-1}.\ \vec{m}_1.$$

Deveríamos agora calcular W através da fórmula $W = \frac{1}{2}\ \varepsilon'\ C\ \varepsilon$ (eq. 8'). Nesta fórmula as deformações $(\varepsilon_N,\ \varepsilon_S)$, ε_N as componentes normais e ε_S as de cisalhamento, são dadas no mesmo sistema de referência que a matriz C das constantes elásticas, no caso, o sistema de eixos paralelos aos vetores $\vec{\ell}$, $\vec{m}_2$ e $\vec{m}_1$. Não somente as componentes de ε são transformadas como também o são as componentes da matriz C. Neste sistema W pode ser partida na forma

$$W = W_N + W_{NS} + W_S,$$

onde W_N envolve apenas deformações normais,

W_S envolve apenas deformações de cisalhamento e

W_{NS} envolve uma mistura destas componentes de deformação. (Este termo é em geral pequeno).

Esta transformação é apresentada por Slade at all (1964) e o resultado que utilizamos é o seguinte: arranjando os autovalores do modo $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3$ e se os autovetores $\vec{r}$, $\vec{s}$, $\vec{t}$

correspondem aos λ's nesta ordem, podemos calcular W_S pela fórmula

$$W_S = \frac{1}{2}\{C_{44} - \frac{1}{4}\nu[(r_1^2 - t_1^2)^2 + (r_2^2 - t_2^2)^2 + (r_3^2 - t_3^2)^2]\} \times (\lambda_1 - \lambda_3)^2.$$

Um modo simples de inferir o estado de distorção da rede é através da medida de D, um fator geométrico puro.

$$D = \frac{2}{11}\left(\frac{4\ I_1^2 - 11\ I_2 - 3\ I_3^{2/3}}{I_1^2 - 2\ I_2}\right).$$

I_1, I_2 e I_3 são quantidades invariantes e, expressas em termos dos autovalores são

$$I_1 = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

$$I_2 = \lambda_2\lambda_3 + \lambda_3\lambda_1 + \lambda_1\lambda_2$$

$$I_3 = \lambda_1 . \lambda_2 . \lambda_3$$

D, uma medida da distorção da rede, coincide com o quociente $\frac{W_S}{W}$ nos dois casos limites, ou seja D = 0 quando a distorção é esfericamente simétrica e D = 1 no caso de configuração de cisalhamento simples. Como W_S depende do sistema de referência e D não, o quociente $\frac{W_S}{W}$ em geral difere de D.

III.3.4. Relação entre a energia de deformação W e os defeitos

Quando os cristais estão livres de trações externas, as deformações que podem ser observadas são, principalmente de natureza residual. O cálculo feito, nos itens anteriores, é efetivo para estimar a densidade de energia elástica de um cristal se, são satisfeitas as condições: A - dispõe-se de uma amostra referência livre de deformação; B - que as amostras estudadas sejam quase completamente livre de defeitos pontuais, que produzem deformações aleatórias.

A condição A é obedecida se $d_1 : d_2 : \ldots : d_n = r_1^{-1} : r_2^{-1} : \ldots : r_n^{-1}$, d_i é o espaçamento interplanar $d_{h_i k_i \ell_i}$ e $r_i^2 = h_i^2 + k_i^2 + \ell_i^2$.

Esta condição não é suficiente pois uma distribuição de deformações homogênea e isotrópica mantém estas razões, mas tal distribuição é altamente improvável.

A condição B é a mais delicada. Esperávamos para nossas amostras que houvessem apenas defeitos pontuais, que elas fossem livres de discordâncias em linha, de geminados, de falhas de empilhamento e também, de tensões residuais. Veremos que há, pelo menos, planos onde potencialmente podem ocorrer os defeitos "microtwinning" e que se discute a existência de tensões residuais. Quanto aos defeitos pontuais, duas observações são necessárias: a) seu efeito é o de alargar as linhas pseudo-Kossel e elas são, para todas as amostras e reflexões medidas, finas bastante para a resolução do equipamento empregado. b) Certos defeitos pontuais, mesmo com distribuição estatística no cristal, não produzem deformações aleatórias (homogênea e isotrópica). Dederichs (1973 e 1978) mostra que determinados tipos de defeitos produzem, após uma média sobre todas as orientações destes defeitos, um tensor momento de dipolo **P**, e daí o tensor σ, com determinada simetria. Por exemplo: se o defeito tem simetria ortorrômbica e a direção preferencial deste for do tipo $\langle 110 \rangle$, teremos um tensor **P** dado por

$$\begin{Bmatrix} P_{11} & P_{12} & 0 \\ P_{12} & P_{11} & 0 \\ 0 & 0 & P_{33} \end{Bmatrix}$$

indicando uma força dupla de tamanho $P_{11} + P_{22}$ na direção $\langle 110 \rangle$, uma outra com magnitude $P_{11} - P_{22}$ na direção $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ e uma terceira com P_{33} na direção $\langle 001 \rangle$.

III.4. RESULTADOS

A amostra de Si dopada com Sb na concentração de 8×10^{18} dop./cm^3 apresentou os seguintes valores de espaçamentos interplanares:

Plano	d (Å)	$S_{\bar{d}}$ (Å)
$(0\ \bar{2}\ 6)$	0,85805	0,00015
$(2\ 0\ 6)$	0,85832	0,00015
$(0\ 2\ 6)$	0,85858	0,00015
$(\bar{2}\ 0\ 6)$	0,85822	0,00015
$(\bar{3}\ \bar{3}\ 5)$	0,82846	0,00026
$(3\ \bar{3}\ 5)$	0,82861	0,00026
$(3\ 3\ 5)$	0,82777	0,00026
$(\bar{3}\ 3\ 5)$	0,82837	0,00026
$(\bar{1}\ \bar{3}\ 5)$	0,91946	0,00030
$(1\ \bar{3}\ 5)$	0,91846	0,00030
$(1\ 3\ 5)$	0,91704	0,00030
$(\bar{4}\ \bar{4}\ 4)$	0,78388	0,00025
$(4\ 4\ 4)$	0,78400	0,00025

Com estes valores obtivemos o tensor T de deformação

$$T = \begin{bmatrix} -0,084 & -0,060 & -0,0045 \\ -0,060 & 0,298 & -0,037 \\ -0,0045 & -0,037 & -0,042 \end{bmatrix} \times 10^{-2}$$

com componentes referidas aos eixos cúbicos.

Diagonalizando este tensor T obtêm-se:

$$T = \begin{bmatrix} 0,311 & 0 & 0 \\ 0 & -0,095 & 0 \\ 0 & 0 & -0,044 \end{bmatrix} \times 10^{-2}$$

Estas deformações correspondem aos auto vetores:

$$\begin{bmatrix} 1 & \bar{9} & 1 \end{bmatrix} \simeq \begin{bmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} 5 & 1 & 1 \end{bmatrix} \simeq \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} \bar{3} & 1 & 14 \end{bmatrix} \simeq \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Os auto vetores correspondem às direções cristalográficas que não sofreram mudanças de direção devido à deformação.

Assim temos que na direção normal à superfície do cristal, [0 0 1] houve uma pequena contração da rede cristalina e, numa direção perpendicular, paralela à superfície, na [0 1 0] houve uma expansão na rede (0,30%).

Podemos calcular também a variação relativa do volume de uma cela, $\frac{\Delta V_c}{V_c}$.

$$\frac{\Delta V_c}{V_c} = \sum_i \varepsilon_{ii} = 0{,}00172$$

Este resultado parece mostrar que o efeito final da presença de impurezas no cristal de Si, o Sb proposital, O e C não propositais, foi de expandir a rede. O Sb entra na rede substituindo um átomo de Si. O Sb tem um raio covalente tetraédrico maior que o do Si (1,36 Å e 1,18 Å). A maioria do exigênio presente no cristal se combina com o silício na forma de grandes "árvores" de SiO_2 (1μm de diâmetro) e, alguns oxigênios ficam em sítios intersticiais, na forma de complexos de Si_2O. Ambos, o Sb e o oxigênio, devem expandir a rede do Si pois formam defeitos com campos de deslocamentos do tipo compressão (empurram para fora os seus vizinhos). Já o carbono, formando complexos silício-carbono na forma de microprecipitados, que tem um raio tetraédrico menor (0,77 Å), deve contrair a rede.

Estas impurezas, Sb, O e C se encontram neste cristal de Si nas concentrações 8×10^{18} átomos/cm^3, 10^{17} cm^{-3} e 10^{18} cm^{-3}, respectivamente. O efeito da presença do Sb na rede do Si, altamente puro, foi observado por Becker e Col.(1984), mostrando que para esta concentração de Sb, as variações relativas nos parâmetros interplanares são iguais a $\frac{\Delta d}{d} = 2 \times 10^{-5}$. Obtivemos variações bem maiores e, além disto, com valores diferentes

conforme a direção. Por exemplo, para algumas direções <1 1 1> obtivemos:

$$\frac{\Delta d}{d}_{(1\,1\,1)} = -1{,}0 \times 10^{-4}; \quad \frac{\Delta d}{d}_{(\bar{1}\,\bar{1}\,1)} = 4{,}5 \times 10^{-4}$$

$$\frac{\Delta d}{d}_{(\bar{1}\,1\,1)} = 7{,}5 \times 10^{-4} \text{ e } \frac{\Delta d}{d}_{(1\,\bar{1}\,1)} = 1{,}2 \times 10^{-3}$$

A presença de outras impurezas além do Sb, as condições de crescimento deste cristal, o corte das lâminas, o tratamento químico-mecânico sofrido pela superfície destas lâminas e outros fatores produziram um estado de deformação maior e anisotrópico.

Outros cristais de Si foram analisados, todos eles com concentrações de oxigênio e carbono semelhantes (10^{17} e $10^{18} cm^{-3}$), que dependem essencialmente das condições de crescimento das amostras, mas com concentrações variadas de boro. O boro tem um raio tetraédrico igual a 0,88 Å e segundo Becker, P. (1984), sua presença em sítios da rede deve, para concentrações altas maiores que 10^{18} átomos/cm^3, contrair a rede e, para baixas concentrações há uma expansão da rede, para qualquer dopante B, P, Sb ou As. Obtivemos os seguintes resultados: Tabela III.2.

Vemos nestas duas tabelas que o espaçamento interplanar dos planos cuja normal coincide com a da superfície, pouco muda e que a maior variação se dá numa direção aproximadamente perpendicular a esta normal. Novamente vemos deformações diferentes para direções diferentes. Becker, P. mediu um $\frac{\Delta d}{d} \cong 3 \times 10^{-5}$ para o Si com B na concentração de 7×10^{18} cm^{-3} e observou expansão nos parâmetros de rede quando a concentração de dopante caia abaixo de 10^{18} cm^{-3}. Observamos também um aumento do volume da cela média, ou seja, maiores parâmetros médios de rede para concentrações menores do dopante.

Usando a relação $\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \sum_i \varepsilon_{ii}$, obtêm-se uma boa avaliação do parâmetro médio de rede de um cristal deformado homogeneamente. Usando-se o valor de Aristov (1978) como referência, obtido também com a técnica pseudo-Kossel e para um cristal de silício

altamente perfeito, a_o = 5,43073 Å (a = 0,00005 Å), obtivemos os seguintes resultados conforme a tabela III.3.

Com o propósito de se avaliar o estado de deformação das amostras estudadas calculamos, para cada uma delas, o parâmetro geométrico D e o quociente W_S/W_T, sendo calculados para a obtenção deste quociente os valores das energias elásticas armazenadas devido à deformação, associadas às deformações de cisalhamento e total, respectivamente. Os resultados se encontram na tabela III.4. A concentração de dopantes corresponde àquelas da tabela anterior, na mesma ordem.

As amostras crescidas na direção <1 1 1> são aquelas que se apresentam, independente da concentração de dopantes, configuração mais próxima da de cisalhamento simples. Convém ressalvar que a amostra 6, Si : B na concentração de $7,1 \times 10^{-18} cm^{-3}$ apresenta-se bem mais deformada, com energias associadas também mais altas, que a 5ª amostra, que possui concentração do dopante B semelhante, $7,0 \times 10^{18}$ cm^{-3}. É que esta amostra, a 6ª tem origem diversa das outras, foi fornecida pelo laboratório Toyo, Japão e não conhecemos seus parâmetros de crescimento.

Um fato marcante nesta tabela é a existência de uma amostra, a de nº 7, Si : B à concentração de $2,0 \times 10^{19}$ dopantes/cm^3, apresentando-se na configuração de cisalhamento simples: $D \simeq \frac{W_S}{W_T} = 1,00$. Neste caso ocorre o plano "habit" e nele a deformação de cisalhamento máxima é a maior no cristal. O tensor de deformação T referido aos eixos que inclui a normal a este plano hábito é dado por

$$T \cong \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0,28 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0,28 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times 10^{-2}$$

Este cristal está na condição de cisalhamento simples de magnitude ~0,0056, a qual ocorre próximo ao plano $(\bar{1}\ 4\ \bar{1})$ e numa direção em torno de $[0\ \bar{1}\ \bar{4}] \simeq [1\ \bar{1}\ \bar{4}]$ (tomamos os índices de Miller simples mais próximos). Como já havíamos afirmado, o plano $(\bar{1}\ 4\ \bar{1})$ está relacionado com a possível existência de defeitos "micro twinning" no silício.

TABELA III.1 - VALORES MÉDIOS DAS DEFORMAÇÕES PORCENTUAIS NOS CRISTAIS DE SILÍCIO, DOPADOS CO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE B OU Sb, EM RELAÇÃO AOS EIXOS CÚBICOS E PRINCIPAIS (N É O NÚMERO DE PLANOS INDEPENDENTES QUE CONTRIBUIRAM A ESSE CÁLCULO).

Amostra/dop. direção concentração (dop./cm³)	EIXOS CÚBICOS deformação (%)		EIXOS PRINCIPAIS			N
	Normal	Cisalhamento	Auto Vetores	Índices de Miller	Deformação(%)	
Aϕ : Si : Sb <1 0 0> 8×10^{18} LME	[100] $\bar{\varepsilon}_{11}$ = -0,084 [010] $\bar{\varepsilon}_{22}$ = 0,298 [001] $\bar{\varepsilon}_{33}$ = -0,042	$\bar{\varepsilon}_{23}$ = -0,074 $\bar{\varepsilon}_{13}$ = -0,009 $\bar{\varepsilon}_{12}$ = -0,120	$\begin{bmatrix} -0,130 & 0,990 & -0,100 \\ -0,210 & 0,069 & 0,970 \\ 0,970 & 0,170 & 0,200 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \bar{1} & 9 & \bar{1} \\ \bar{3} & 1 & 14 \\ 5 & 1 & 1 \end{bmatrix}$	0,311 -0,044 -0,095	1
A_1 : Si : B <1 0 0> $7,0 \times 10^{14}$ LME	[100] $\bar{\varepsilon}_{11}$ = 0,775 [010] $\bar{\varepsilon}_{22}$ = 0,118 [001] $\bar{\varepsilon}_{33}$ = -0,008	$\bar{\varepsilon}_{23}$ = 0,128 $\bar{\varepsilon}_{13}$ = 0,152 $\bar{\varepsilon}_{12}$ = 0,222	$\begin{bmatrix} 0,805 & 0,522 & 0,284 \\ -0,573 & 0,808 & 0,140 \\ -0,156 & -0,275 & 0,949 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 3 & 2 & 1 \\ \bar{4} & 6 & 1 \\ \bar{1} & \bar{2} & 6 \end{bmatrix}$	$\bar{\lambda}_{max}$ = 0,324 $\bar{\lambda}_{int}$ = 0,050 $\bar{\lambda}_{min}$ = -0,039	12
A_2 : Si : B <1 0 0> $1,6 \times 10^{16}$ LME	-0,090 -0,205 0,016	-0,122 0,092 0,148	$\begin{bmatrix} 0,248 & -0,164 & 0,955 \\ 0,863 & 0,485 & -0,141 \\ -0,441 & 0,859 & 0,261 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 3 & \bar{2} & 12 \\ 6 & 3 & \bar{1} \\ \bar{5} & 10 & 3 \end{bmatrix}$	0,038 -0,056 -0,261	13
A_3 : Si : B <1 0 0> $9,6 \times 10^{18}$ LME	-0,167 -0,064 -0,044	0,135 -0,029 0,014	$\begin{bmatrix} -0,035 & 0,650 & 0,759 \\ 0,289 & 0,734 & -0,615 \\ 0,957 & -0,198 & 0,213 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \bar{1} & 19 & 22 \\ 2 & 6 & \bar{5} \\ 5 & \bar{1} & 1 \end{bmatrix}$	0,014 -0,118 -0,171	16
A_4 : Si : <1 1 1> $1,5 \times 10^{15}$ LME	-0,127 0,186 0,158	-0,751 0,172 0,137	$\begin{bmatrix} -0,016 & 0,718 & -0,695 \\ 0,815 & 0,412 & 0,408 \\ -0,580 & 0,560 & 0,592 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & \bar{1} \\ 2 & 1 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \end{bmatrix}$	0,548 -0,050 -0,281	16
A_5 : Si : B <1 1 1> $7,0 \times 10^{18}$ LME	-0,125 -0,072 -0,016	0,016 0,267 -0,192	$\begin{bmatrix} 0,600 & -0,321 & 0,733 \\ -0,170 & 0,844 & 0,509 \\ 0,782 & 0,430 & -0,451 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 6 & \bar{3} & 7 \\ \bar{1} & 5 & 3 \\ 7 & 4 & \bar{4} \end{bmatrix}$	0,089 -0,048 -0,255	16
A_6 : Si : B <1 1 1> $7,1 \times 10^{18}$ Toyo	-0,463 -0,440 0,200	-0,753 -0,121 1,480	$\begin{bmatrix} 0,458 & 0,585 & -0,669 \\ 0,572 & 0,382 & 0,726 \\ 0,680 & -0,716 & -0,160 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 4 & 5 & \bar{6} \\ 3 & 2 & 4 \\ 9 & \bar{9} & \bar{2} \end{bmatrix}$	0,571 -0,046 -1,227	12
A_7 : Si : B <1 1 1> $2,0 \times 10^{19}$ LME	-0,032 -0,137 0,153	-0,463 0,114 0,097	$\begin{bmatrix} 0,086 & -0,473 & 0,877 \\ 0,959 & 0,277 & 0,056 \\ -0,269 & 0,836 & 0,478 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & \bar{5} & 10 \\ 17 & 5 & 1 \\ \bar{4} & 12 & 7 \end{bmatrix}$	0,283 -0,015 -0,285	15

LME - Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da UPS

Toyo - Laboratório Toyo, Japão.

TABELA III.2

Deformações nas direções	AMOSTRAS: Si crescido na direção [0 0 1], superfície (0 0 1) e dopadas com B nas concentrações		
	$9,6 \times 10^{18}$	$1,6 \times 10^{16}$	$7,0 \times 10^{14}$ (cm^{-3})
[0 0 1]	-0,0004	+0,0002	-0,0001
[1 0 0]	-0,0017	-0,0021	+0,0022
[0 1 0]	-0,0006	-0,0009	+0,0012
$\frac{\Delta V}{V}$	-0,00275	-0,00279	+0,00335

Deformações nas direções	AMOSTRAS: Si crescido na direção [1 1 1], superfície paralela ao (1 1 1) e dopadas com B nas concentrações		
	$2,0 \times 10^{19}$	$7,0 \times 10^{18}$	$1,5 \times 10^{15}$ (cm^{-3})
[1 1 1]	-0,0009	-0,0004	-0,0008
[0 1 $\bar{1}$]	+0,0024	0,0000	0,0055
[2 1 1]	-0,0003	0,0002	-0,0005
$\frac{\Delta V}{V}$	-0,00016	-0,00213	+0,00217

TABELA III.3

AMOSTRAS (dopante e direção de crescimento)	CONCENTRAÇÃO DE DOPANTE (cm^{-3})	a (Å)
1 - Si : B, <1 0 0>	$7,0 \times 10^{14}$	5,4368
2 - Si : B, <1 0 0>	$1,6 \times 10^{16}$	5,4257
3 - Si : B, <1 0 0>	$9,6 \times 10^{18}$	5,4258
4 - Si : B, <1 1 1>	$1,5 \times 10^{15}$	5,4347
5 - Si : B, <1 1 1>	$7,0 \times 10^{18}$	5,4269
6 - Si : B, <1 1 1>	$7,1 \times 10^{18}$	5,4180 (Toyo)
7 - Si : B, <1 1 1>	$2,0 \times 10^{19}$	5,4304
ϕ - Si : B, <1 0 0>	8×10^{18}	5,4338

TABELA III.4

AMOSTRAS	D	W_S(dinas/cm^2)	W_T(dinas/cm^2)	W_S/W_T
1 - Si : B, <1 0 0>	0,76	$0,420 \times 10^7$	$1,041 \times 10^7$	0,40
2 - Si : B, <1 0 0>	0,66	$0,277 \times 10^7$	$0,685 \times 10^7$	0,40
3 - Si : B, <1 0 0>	0,47	$0,105 \times 10^7$	$0,491 \times 10^7$	0,21
4 - Si : B, <1 1 1>	0,91	$0,265 \times 10^8$	$0,297 \times 10^8$	0,89
5 - Si : B, <1 1 1>	0,76	$0,456 \times 10^7$	$0,684 \times 10^7$	0,67
6 - Si : B, <1 1 1>	0,90	$1,224 \times 10^8$	$1,489 \times 10^8$	0,82
7 - Si : B, <1 1 1>	0,96	$0,116 \times 10^8$	$0,116 \times 10^8$	1,00
ϕ - Si : Sb,<1 0 0>	0,86	$0,450 \times 10^7$	$0,678 \times 10^7$	0,67

TABELA III.5

AMOSTRAS	Tensor $\bar{\sigma}_{ij}$ referido aos eixos cúbicos (dinas/cm^2)
A.1 Si : B; < 1 0 0 >; $7{,}0 \times 10^{14}$ cm^{-3}	$\begin{bmatrix} 0{,}444 & 0{,}177 & 0{,}121 \\ 0{,}177 & 0{,}334 & 0{,}102 \\ 0{,}121 & 0{,}102 & 0{,}206 \end{bmatrix} \times 10^{10}$
A.2 Si : B; < 1 0 0 >; $1{,}6 \times 10^{16}$ cm^{-3}	$\begin{bmatrix} -0{,}270 & -0{,}118 & -0{,}073 \\ -0{,}118 & -0{,}387 & -0{,}096 \\ -0{,}073 & -0{,}096 & -0{,}162 \end{bmatrix} \times 10^{10}$
A.3 Si : B; < 1 0 0 >; $9{,}6 \times 10^{18}$ cm^{-3}	$\begin{bmatrix} -0{,}345 & 0{,}011 & -0{,}023 \\ 0{,}011 & -0{,}241 & 0{,}107 \\ -0{,}023 & 0{,}107 & -0{,}221 \end{bmatrix} \times 10^{10}$
A.4 Si : B; < 1 1 1 >; $1{,}5 \times 10^{15}$ cm^{-3}	$\begin{bmatrix} 0{,}009 & 0{,}108 & 0{,}137 \\ 0{,}108 & 0{,}328 & -0{,}597 \\ 0{,}137 & -0{,}597 & 0{,}299 \end{bmatrix} \times 10^{10}$
A.5 Si : B; < 1 1 1>; $7{,}0 \times 10^{18}$ cm^{-3}	$\begin{bmatrix} -0{,}264 & -0{,}153 & 0{,}212 \\ -0{,}153 & -0{,}210 & 0{,}013 \\ 0{,}212 & 0{,}013 & -0{,}154 \end{bmatrix} \times 10^{10}$
A.6 Si : B; < 1 1 1 >; $7{,}1 \times 10^{18}$ cm^{-3}	$\begin{bmatrix} -0{,}920 & 1{,}179 & -0{,}096 \\ 1{,}179 & -0{,}897 & -0{,}600 \\ -0{,}096 & -0{,}600 & -0{,}245 \end{bmatrix} \times 10^{10}$
A.7 Si : B; < 1 1 1 >; $2{,}0 \times 10^{19}$ cm^{-3}	$\begin{bmatrix} -0{,}044 & 0{,}077 & 0{,}091 \\ 0{,}077 & -0{,}150 & -0{,}369 \\ 0{,}091 & -0{,}369 & 0{,}144 \end{bmatrix} \times 10^{10}$
A.ϕ Si : Sb; < 1 0 0 >; 8×10^{18} cm^{-3}	$\begin{bmatrix} 0{,}023 & -0{,}089 & -0{,}008 \\ -0{,}089 & 0{,}413 & -0{,}060 \\ -0{,}008 & -0{,}060 & 0{,}067 \end{bmatrix} \times 10^{10}$

TABELA III.6

AMOSTRAS/DIREÇÃO DE CRESCIMENTO	$[\varepsilon_{\ell m}]_{máx.}$	$\vec{\ell}_c$	$\vec{m}_c$
Si : Sb $^{\phi}$ <1 0 0>	0,0041	[0,778; -0,580; 0,212] $\simeq[4\ \bar{3}\ 1] \sim [1\ \bar{1}\ 0]$	[-0,594; -0,820; -0,071] $\simeq[\bar{3}\ \bar{4}\ 0] \sim [\bar{1}\ \bar{1}\ 0]$
Si : B ^{1} <1 0 0>	0,0036	[-0,680; -0,564; 0,470] $\simeq[\bar{7}\ \bar{6}\ 5] \sim [\bar{1}\ \bar{1}\ 1]$	[-0,459; -0,175; -0,872] $\simeq[\bar{3}\ \bar{1}\ \bar{5}]$
Si : B ^{2} <1 0 0>	0,0030	[-0,487; 0,723; -0,491] $\simeq[\bar{5}\ 7\ \bar{5}] \sim [\bar{1}\ 1\ \bar{1}]$	[0,136; -0,591; -0,860] $\simeq[1\ \bar{4}\ \bar{6}] \sim [0\ \bar{1}\ \bar{2}]$
Si : B ^{3} <1 0 0>	0,0018	[0,701; -0,600; -0,386] $\simeq[\bar{7}\ \bar{6}\ \bar{4}] \sim [\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}]$	[-0,652; -0,320; -0,687] $\simeq[\bar{2}\ \bar{1}\ \bar{2}] \sim [\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}]$
Si : B ^{4} <1 1 1>	0,0083	[-0,399; -0,112; 0,910] $\simeq[\bar{4}\ \bar{1}\ 8] \sim [\bar{1}\ 0\ 2]$	[0,421; -0,904; 0,073] $\simeq[1\ \bar{2}\ 0]$
Si : B ^{5} <1 1 1>	0,0034	[0,129; 0,531; -0,837] $\simeq[1\ 4\ \bar{6}] \sim [0\ 1\ \bar{2}]$	[-0,977; 0,077; -0,199] $\simeq[\bar{5}\ 0\ \bar{1}]$
Si : B ^{6} <1 1 1>	0,0180	[0,157; 0,920; -0,586] $\simeq[1\ 6\ \bar{4}] \sim [0\ 2\ \bar{1}]$	[-0,805; 0,093; 0,586] $\simeq[\bar{4}\ 0\ 3] \sim [\bar{2}\ 0\ 1]$
Si : B ^{7} <1 1 1>	0,0057	[-0,251; 0,926; -0,280] $\simeq[\bar{1}\ 4\ \bar{1}]$	[0,129; -0,255; -0,959] $\simeq[1\ \bar{2}\ \bar{8}] \sim [0\ \bar{1}\ \bar{4}]$

Obs.: aproximações de até aproximadamente 10°

A tabela III.1 apresenta para todas as amostras estudadas, os elementos de deformação $\bar{\varepsilon}_{ij}$ referidos aos eixos cúbicos, em relação aos eixos principais e mostra também as direções dos eixos principais. O tensor médio $\bar{\sigma}$, das tensões foi calculado em relação aos eixos cúbicos, para todas as amostras, tabela III.5. Com os seus elementos $\bar{\sigma}_{ij}$ pode-se calcular, conforme o capítulo IV, o espalhamento de raios X em torno de reflexões de Bragg.

No caso da amostra 7, que está deformada numa configuração de cisalhamento simples, o tensor $\bar{\sigma}$ com seus elementos referidos aos eixos que inclui a normal ao plano "hábito" é dado por:

$$\bar{\sigma} \simeq \begin{pmatrix} 0{,}048 & 0{,}017 & 0{,}409 \\ 0{,}017 & -0{,}012 & 0{,}001 \\ 0{,}409 & 0{,}001 & -0{,}086 \end{pmatrix} \times 10^{10} \text{ dinas/cm}^2.$$

Isto é, para manter esta configuração de cisalhamento simples há esta distribuição de tensões no sistema de coordenadas $(\vec{\ell}, \vec{k}, \vec{m})$, onde $\vec{\ell}$ é a normal ao plano hábito e, $\vec{k}$ e $\vec{m}$ são vetores paralelos a este plano, sendo $\vec{m} = \vec{\ell} \times \vec{k}$ a direção que com $\vec{\ell}$ dá o cisalhamento máximo, $|\bar{\varepsilon}_{\ell m}|_{máx}$.

Calculamos o plano onde ocorre a maior deformação de cisalhamento e determinamos a direção no plano onde esta deformação é máxima: o valor limite de $|\varepsilon_{\ell m}|_{máx.}$ é dado por $|\lambda_3 - \lambda_1|$, se arranjamos os λs na forma, $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$. Este plano é sempre do tipo (1 0 1), em relação ao sistema de referência dos eixos principais. Assim se $\vec{\ell} = [-1/\sqrt{2}\ ,\ 0,\ 1/\sqrt{2}]$ é o versor normal ao plano, $\vec{m} = [-1/\sqrt{2}\ ,0,\ -1/\sqrt{2}]$ é a direção associada a $\vec{\ell}$ onde há a máxima deformação de cisalhamento. Na tabela III.6 as componentes destes vetores estão referidas aos eixos cúbicos ($\vec{\ell}_c$ e $\vec{m}_c$).

A maioria das amostras apresentaram condições aproximadas para a existência de planos "hábito": $\lambda_2 \simeq 0$ e $\lambda_1/\lambda_3 = -p^2$, p é um número qualquer. Para cada uma delas e para uma escolha do sinal de p obtivemos a direção $\vec{\ell}_c$, da normal ao dito plano e a direção $\vec{m}_c$ correspondente à deformação $|\bar{\varepsilon}_{\ell m}|_{máx.}$, neste plano mostrado na Tabela III.7. Lembremos que todas as deformações normais neste plano são *nulas*, isto é, $\varepsilon_{nn} = 0$, onde $\vec{n}$ é uma direção qualquer do plano hábito.

Vemos nesta tabela que $\vec{\ell}_c$, a normal ao plano hábito, é quase perpendicular à direção de crescimento, então, devemos esperar que o plano cuja normal coincide com esta direção deva ter variações pequenas nos espaçamentos interplanares, isto é, a deformação normal na direção de crescimento deve ser pequena. Isto foi verificado e podemos ver isto na tabela III.8. Nesta tabela anotamos em primeiro lugar a direção correspondente à máxima deformação normal e em seguida a deformação normal na direção de crescimento do cristal.

Relativamente, o plano paralelo à superfície tem uma deformação normal pequena. A maior deformação normal se dá próximo de uma direção perpendicular à direção de crescimento.

III.5 - Parâmetros de rede, discussão.

Quando comparamos as medidas de parâmetro de rede da tabela III.3 com os valores encontrados na literatura para o silício altamente puro, encontraremos grandes diferenças. O estado de deformação de nossas amostras é grande.

Medidas precisas de parâmetro de rede que foram feitas em silício ultrapuro, por M. Ando e colaboradores (1978), mostraram que a cela unitária estava ligeiramente deformada e que os cálculos baseados no conhecimento de somente um espaçamento interplanar não dá resultado correto. Mais recentemente Siegert e colaboradores (1984), realizaram medidas precisas com todos os planos {220}: $(0\bar{2}2)$, $(\bar{2}20)$, $(20\bar{2})$, (220), (022) e (202) e obtiveram que os planos paralelos à direção de crescimento, a direção [111], concordam dentro de poucas vezes 10^{-8} com outras medidas que se conhece para cristais altamente puros (Becker, P. et al, 1981, Becker, P., Seyfried, P. e Siegert, H. 1982). Os demais planos, inclinados cerca de 35° com o eixo de crescimento diferem significativamente um do outro, indicando um comportamento que deve ser causado pelo processo de crescimento. O método usado para a obtenção dos resultados acima, é um método diferencial, usa dois tubos de raios X e mais uma amostra usada como referência e, o que é medido é o desvio relativo do pico de Bragg entre as amostras. A amos

tra de referência teve seus parâmetros medidos por um método "absoluto", descrito nos trabalhos de Becker e colaboradores (1981 e 1982).

Nossas amostras, com concentração de defeitos pontuais que podem chegar a 10^{19} $\frac{\text{defeitos}}{\text{cm}^3}$ tiveram seus espaçamentos interplanares determinados por uma técnica que, por razões geométricas, não permitia medir todos os planos de uma família e, além disto, praticamente todos os planos medidos estavam orientados em relação à direção de crescimento com ângulos em torno de 35°, podendo consequentemente estarem afetados pelo processo de crescimento.

Assim, se procurarmos uma relação entre os espaçamentos interplanares e o parâmetro de rede a, mesmo usando uma função de extrapolação adequada para a técnica psendo-Kossel (Aristov, 1978), obtemos um gráfico como o da figura III.3, válido para a amostra Aø. Ali, a reta cheia foi obtida fazendo-se uma regressão linear ponderada com o inverso do quadrado dos desvios padrões de cada média. Foram usad s os planos das famílias {620},{533},{531} e {444},listados no item III.4. Como os planos {531} apresentam-se muito diferentes entre si, a barra de erro é enorme. Para a linha tracejada não foi usada a ponderação. O valor extrapolado (para $\Theta = 0^{o}$) de a é a=(5,4323 ± 0,0016) Å. Como na análise "strain-stress" dispomos do tensor σ, e é ele que dá informação adequada para o estado de deformação do cristal, achamos melhor calcular o parâmetro a a partir da relação $\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3} \varepsilon_{ii}$, e obter os resultados da tabela III.3, onde vemos para esta amostra em questão, a = 5,4338 Å.

Outro aspecto que corrobora a idéia de serem os processos crescimento as maiores causas das grandes variações nos espaçamentos interplanares são as medidas de distorção da rede do silício induzidas por B e Sb (Becker, P. e Scheffler, M. 1984) mostrando que: a) o boro na rede do silício na concentração de $2,0 \times 10^{19}$ $\frac{\text{átomos}}{\text{cm}^3}$ contrai esta rede, dando um $\frac{\Delta d}{d}$=-0,00011. b) O antimônio expande a rede e $\frac{\Delta d}{d}$ =0,000022. Além disto, num trabalho onde se obtem $\frac{\Delta d}{d}$ em função da concentração de oxigênio e carbono (Ando, M. e colaboradores, 1978), vê-se que os valores de $\frac{\Delta d}{d}$ serão, para as concentrações de O e C que temos em nossas amostras,

$$\frac{\Delta d}{d}^{(O)} \approx 8 \times 10^{-6} \text{ e } \frac{\Delta d}{d}^{(C)} \approx -3 \times 10^{-6}$$

Estas impurezas isoladas realmente não devem produzir o efeito observado. Não devemos desprezar a formação de complexos, agregados etc. mas estamos certo que as condições de crescimento desempenham papel fundamental para justificar estes resultados.

TABELA III.7

AMOSTRAS	$\vec{\ell}_c$	$\vec{m}_c$	$\varepsilon_{\ell m}$
Aϕ Si : Sb [0 0 1]	[0,59; -0,78; 0,19] [3 $\bar{4}$ 1] ~ [1 $\bar{1}$ 0]	[-0,77; -0,63; -0,12] ≃ [$\bar{6}$ $\bar{5}$ $\bar{1}$] ~ [$\bar{1}$ $\bar{1}$ 0]	0,0035
A2 Si : B [0 0 1]	[-0,50; 0,86; -0,10] ≃ [$\bar{5}$ 8 $\bar{1}$] ~ [$\bar{1}$ 1 0]	[-0,07; -0,15; -0,98] ≃ [0 0 1]	0,0020
A4 Si : B [1 1 1]	[-0,32; -0,26; 0,91] ≃ [$\bar{1}$ $\bar{1}$ 3]	[0,48; 0,87; -0,08] ≃ [1 2 0]	0,0078
A5 Si : B [1 1 1]	[0,37; 0,53; -0,76] ≃ [2 3 $\bar{4}$]	[-0,91; 0,06; -0,40] ≃ [$\bar{2}$ 0 $\bar{1}$]	0,0030
A6 (Toyo) Si : B [1 1 1]	[0,30; -0,92; 0,24] ≃ [1 $\bar{3}$ 1]	[0,76; -0,08; -0,64] ≃ [1 0 1]	0,0167
A7 Si : B [1 1 1]	[-0,25; 0,93; -0,28] ≃ [$\bar{1}$ 4 $\bar{1}$]	[0,13; -0,26; -0,96] ≃ [1 $\bar{2}$ $\bar{8}$] ~ [0 $\bar{1}$ $\bar{4}$]	0,0057

TABELA III.8

AMOSTRAS, dopante e direção de crescimento	Direção → deformação máxima Direção simples próxima → deformação.	Deformação normal na direção de crescimento
Aϕ Si : Sb - [0 0 1]	[1 9 $\bar{1}$] → 0,311 [0 1 0] → 0,30	[0 0 1] - 0,04
A2 Si : B - [0 0 1]	[5 10 3] → -0,261 [$\bar{1}$ 1 0] → -0,22	[0 0 1] + 0,02
A4 Si : B - [1 1 1]	[0 1 $\bar{1}$] → +0,548	[1 1 1] - 0,08
A5 Si : B - [1 1 1]	[7 4 $\bar{4}$] → -0,255 [2 1 $\bar{1}$] → -0,255	[1 1 1] - 0,04
A6 (Toyo) Si : B - [1 1 1]	[9 $\bar{9}$ $\bar{2}$] → -1,23 [1 $\bar{1}$ 0] -1,19	[1 1 1] - 0,03
A7 Si : B - [$\bar{1}$ 1 1]	[1 $\bar{5}$ 10] → +0,283 [0 $\bar{1}$ 2] → +0,28	[1 1 1] - 0,09

Obs.: Deformações percentuais.

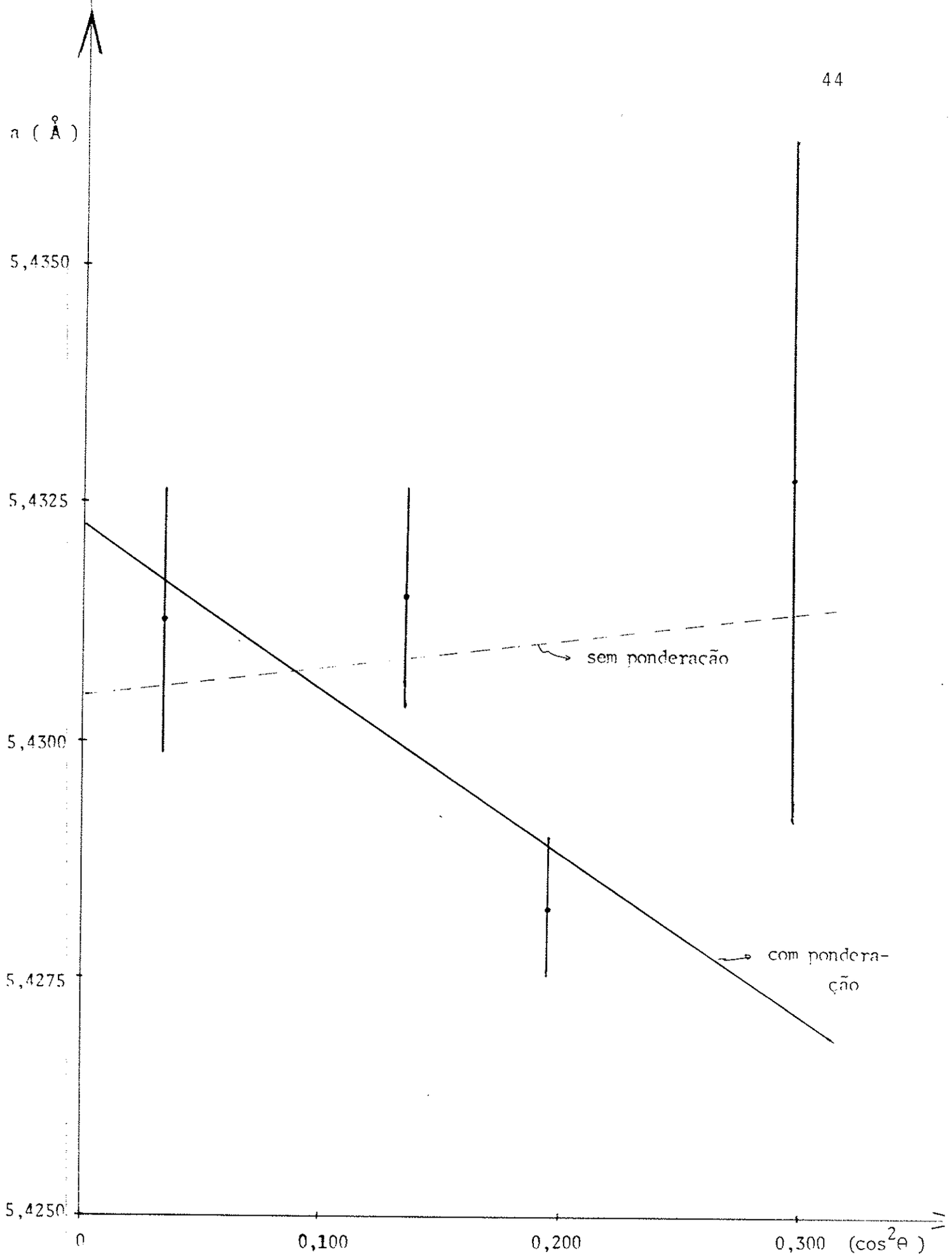

a (Å)
5,4350
5,4325
5,4300
5,4275
5,4250
0
0,100
0,200
0,300
(cos²θ)
sem ponderação
com ponderação

FIGURA III.3

CAPÍTULO IV

IV.1. ESPALHAMENTO DIFUSO DE RAIOS-X

IV.1.1. Espalhamento elástico de raios-X em cristais com defeitos

Num cristal ideal a intensidade de Bragg é dada pela expressão:

$$I = \left[\sum_m^N \sum_n^N f_m f_n \, e^{i \vec{K} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_n)} \right] \qquad \text{(eq. IV.1)}$$

onde, $N \cong 10^{23}$, f_m e f_n são os fatores de forma atômico dos m e n-ésimo átomos, $\vec{K}$ e o vetor transferência de momentum, e $\vec{r}_m$ e $\vec{r}_n$ são as posições dos átomos m e n respectivamente.

Esta intensidade é igual a zero a menos que

$$\vec{K} \cdot \vec{r}_m = n \cdot 2\pi,$$

ou seja $\vec{K}$ deve ser um vetor da rede recíproca t.q. $\vec{K} = \vec{H}$ e

$$|\vec{K}| = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{sen}\theta.$$

Quando consideramos um cristal real, a expressão para a intensidade espalhada se torna

$$I(\vec{K}) = \left\langle \left[\sum_{m,n} f_m f_n \, e^{i \vec{K} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_n)} \right] \right\rangle \qquad \text{(eq. IV.2)}$$

Neste cristal as posições atômicas $\vec{r}_m$ podem ser expressas como a soma $\bar{\vec{r}}_m + \vec{u}_m$, onde $\bar{\vec{r}}_m$ é a posição atômica média do n-ésimo átomo numa rede que foi, em razão da existência de defeitos pontuais distribuídos aleatoriamente pelo cristal, homogeneamente expandida e $\vec{u}_n$ é o desvio em relação a esta posição média. A presença de um defeito num certo sítio da rede modifica o fator de forma atômica deste sítio. A média na equação 2 deve ser tomada sobre todas as configurações possíveis dos defeitos microscópicos. No trabalho de Eisenriegler (1971) é feita uma discussão do efeito do movimento térmico e é mostrado que o espalhamento térmico difuso é muito pouco modificado devido aos defeitos

por isto, neste trabalho este efeito será desprezado.

A intensidade de Bragg para este cristal obtêm-se a partir das médias sobre m e n em separado, considerando as posições da rede m e n não correlatas uma com a outra, isto é, nos casos onde os sítios m e n permanecem distantes um do outro.

$$I_{Bragg}(\vec{K}) = \left| < \sum_m f_m \exp(i\,\vec{k}\,.\,\vec{r}_m) > \right|^2 \qquad \text{(eq. IV.3)}$$

Levando-se em conta somente o espalhamento pelos átomos da rede, expandida devido aos defeitos, a expressão obtida para a intensidade de Bragg é:

$$I_{Bragg}(\vec{K}) = |f|^2 \exp(-2L_{\vec{K}})\, N^2 \frac{V_c}{(2\pi)^3} \sum_H \delta\,(\vec{K} - \vec{H}),$$

eq.IV.4

onde V_c é o volume da cela elementar, N o número de átomos no cristal. A exponencial indica uma redução na intensidade, em relação a um cristal ideal, que é causada pelas flutuações dos deslocamentos estáticos $\vec{u}_m = \vec{r}_m - \bar{\vec{r}}_m$. Este fator, calculado por Krivoglaz (1969) é análogo ao fator de Debye-Waller térmico; os deslocamentos $\vec{u}_m$ são obtidos supondo que os campos de deslocamentos dos diferentes defeitos localizados nos sítios m' podem ser superpostos:

$$\vec{u}_m = \sum_{m'} \vec{t}_{m-m'}.$$

Seu resultado, para uma distribuição de defeitos aleatória, é:

$$L_{\vec{K}} = -\sum_{n'} \ell_n \{1 - c(1 - \cos\vec{K}\,.\,\vec{t}_{n'})\} = c\sum_{n'} (1 - \cos\vec{K}\,.\,\vec{t}_{n'}),$$

sendo a concentração de defeitos pontuais, c << 1. A soma é feita sobre todas as possíveis posições n' do defeito e $\vec{t}_{n'}$ e o deslocamento do átomo localizado na origem devido ao defeito em n'.

Uma outra diferença importante mostrada na equação 4, é que os picos de Bragg, em relação a um cristal ideal, sofrem

uma mudança em sua posição, causada pela expansão da rede: $\vec{H} = \vec{H}_o + \Delta\vec{H}$, onde $\vec{H}_o$ é o vetor da rede recíproca ideal.

Vimos no capítulo anterior que defeitos na rede expandem-na (ou a contraem), e que a deformação média $\bar{\varepsilon}_{ij}$ está relacionada através do tensor $S_{ijk\ell}$ às forças exercidas nos átomos devido ao defeito, pela fórmula.

$$\bar{e}_{ij} = \frac{c}{V_c} \sum_{k,\ell=1}^{3} S_{ijk\ell} \, P_{k\ell}. \qquad \text{(eq. IV.5)}$$

$P_{k\ell}$ é o tensor momento de dipolo e, sendo $\vec{P}^m$ a força exercida no átomo m devido a um defeito centrado na origem, temos: $P_{k\ell} = P_{\ell k} = \sum_m P_k^m X_e^m$. X_e^m é a componente ℓ do vetor de posição $\vec{r}_m$ do átomo m.

Vimos que a expressão

$$\frac{\delta d}{d^o_{hk\ell}} = \frac{\vec{H} \cdot \mathbf{T} \cdot \vec{H}}{H^2} \qquad \text{(eq. IV.6)}$$

é a deformação normal na direção $\vec{H} \equiv [h\,k\,\ell]$. Sabemos que $d_o = \frac{2\pi}{H^o}$, então $\delta d = \frac{-2\pi}{(H^o)^2} \cdot \delta H$. Efetuando estas substituições na equação 6 e escrevendo o segundo membro explicitamente, temos:

$$\frac{\sum_{i=1}^{3} H_i^o \left(\sum_{j=1}^{3} \bar{e}_{ij} H_j^o \right)}{(H^o)^2} = - \frac{(\delta H) H^o}{(H^o)^2}$$

Como se trata de deformação normal, no segundo membro temos $(\delta H)\, H^o = \delta\vec{H} \cdot (\vec{H}^o)$. Observando o primeiro membro concluímos que o termo

$$\sum_j \bar{e}_{ij} H_j^o = - \delta H_i,$$

é a i-ésima componente da variação do vetor da rede recíproca. A dilatação da rede real corresponde a uma contração na rede recíproca e, em termos da equação 5, temos:

$$\delta H_i = - \sum_j \bar{e}_{ij} H_j^o = \frac{c}{V_c} \sum_{k,\ell,j} S_{ijk\ell} P_{k\ell} H_j^o .$$

IV.1.2. Espalhamento difuso

Subtraindo-se a intensidade de Bragg da intensidade total (equação 2 - equação 3) obtêm-se, para uma concentração pequena de defeitos pontuais, a seguinte equação: (Dederichs,1973)

$$I_{difuso}(\vec{K}) = c\, N\, |F(\vec{K})|^2 \qquad \text{(eq. IV.7)}$$

onde c é a concentração atômica de defeitos, N é o número de átomos da rede e,

$$F(\vec{K}) = f^D_{\vec{K}} + f_{\vec{K}} \sum_n \exp(i\vec{K} \cdot \bar{\vec{r}}_n) \{\exp(i\vec{K} \cdot \vec{t}^n) - 1\} \qquad \text{(eq. IV.7a)}$$

O fato da concentração de defeitos ser pequena, juntamente com a hipótese de que eles estão arranjados aleatoriamente pelo cristal espalhando ondas completamente fora de fase, justifica o resultado que a intensidade é proporcional ao número de defeitos cN.

A intensidade é também proporcional ao quadrado de $|F(\vec{K})|$, um fator de estrutura do defeito que consiste de duas parcelas: a 1ª parcela é o fator de espalhamento atômico do próprio defeito, localizado na origem; a 2ª parcela é a contribuição dos átomos da rede situados nos arredores do defeito. Estes átomos estão nas posições $\vec{r}_n = \bar{\vec{r}}_n + \vec{t}^n$. Para cada tipo de defeito temos um valor de $f^D_{\vec{K}}$. Para os tipos mais comuns temos:

$$f^D_{\vec{K}} = \begin{cases} f^I_{\vec{K}} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}^I) \rightarrow \text{uma impureza intersticial localizada no interstício definido pelo vetor de posição } \vec{R}^I. \ f^I_{\vec{K}} \text{ é o fator de espalhamento atômico desta impureza.} \end{cases}$$

$$f^D_{\vec{K}} = \begin{cases} f^I_{\vec{K}} - f_{\vec{K}} \rightarrow \text{uma impureza substitucional. Substitui-se o átomo da rede de posição zero pela impureza de fator de espalhamento atômico } f^I_{\vec{K}} . \end{cases}$$

$$f^{D}_{\vec{K}} = \begin{cases} -f_{\vec{K}} \rightarrow \text{uma vacância. Simplesmente tira-se da origem um átomo da rede.} \end{cases}$$

$$F^{D}_{\vec{K}} = \begin{cases} f_{\vec{K}}\,(2\cos \vec{K}\,.\,\vec{R}^{I} - 1) \rightarrow \text{intersticiais do tipo: "split interstitials". Um átomo excedente da rede vem localizar-se no interstício de posição } \vec{R}^{I} \text{ deslocando o átomo da origem para a posição } -\vec{R}^{I}. \end{cases}$$

Para se calcular $\vec{t}^{n}$ é necessário conhecer-se a função harmônica de Green da rede ideal e o tensor momento de dipolo P_{ij} do defeito. Para grandes distâncias do defeito, o tratamento feito é o da teoria do contínuo. Dederichs (1969) calcula a função elástica de Green para cristais cúbicos anisotrópicos. O comportamento assintótico da função de Green é proporcional a $\frac{1}{r}$ o que implica na variação dos campos de deslocamentos com $\frac{1}{r^2}$. A dependência angular é determinada pela simetria do tensor momento de dipolo e pela anisotropia do cristal. Como estamos interessados no silício, um cristal do sistema cúbico, a função de Green calculada junto com os nossos P_{ij} obtidos através das componentes do tensor médio de "stress" ($\bar{\sigma}_{ij}$), nos permite calcular a intensidade do espalhamento difuso perto de uma reflexão de Bragg, o espalhamento Huang.

IV.1.3. Espalhamento Huang

O espalhamento perto do pico de Bragg corresponde ao vetor de espalhamento $\vec{K}$ bem próximo do vetor da rede recíproca $\vec{H}$ de modo que $\vec{K} - \vec{H} = \vec{q}$. Onde $\vec{q}$ é bem pequeno, $|\vec{q}| << |\vec{H}|$, e mede o desvio em relação à reflexão de Bragg. Sendo $\vec{q}$ pequeno podemos fazer algumas substituições na equação 7a:

$$\exp\,(i\,\vec{k}\,.\,\vec{\bar{r}}^{n}) = \exp[i(\vec{H} + \vec{q})\,.\,\vec{\bar{r}}^{n})] = \exp[i\,\vec{q}\,.\,\vec{\bar{r}}^{n}]\,;$$

$$\exp(i\,\vec{k}\,.\,\vec{\bar{t}}^{n}) = \exp[i(\vec{H} + \vec{q})\,.\,\vec{t}^{n}] \simeq \exp[i\,\vec{H}\,.\,\vec{\bar{t}}^{n}],$$

pois podemos desprezar a parcela $\vec{q}\,.\,\vec{t}^{n}$ quando comparada com $\vec{H}\,.\,\vec{t}^{n}$.

$$F(\vec{K}) \simeq f^{D}_{\vec{H}} + f_{\vec{H}} \sum_n \exp(i\,\vec{q}\,.\,\vec{r}^{\,n})\ \{\exp(i\,\vec{H}\,.\,\vec{t}^{\,n}) - 1\} \qquad \text{(eq. IV.8)}$$

Separando-se as partes real e imaginária da exponencial $\exp(i\,\vec{H}\,.\,\vec{t}^{\,n})$, obtém-se, facilmente:

$$F(\vec{K}) \cong f^{D}_{\vec{H}} - f_{\vec{H}} \sum_n \exp(i\,\vec{q}\,.\,\vec{r}_n)\ \{1 - \cos(\vec{H}\,.\,\vec{t}_n)\} +$$

$$+\ i\ f_{\vec{H}} \sum_n \exp(i\,\vec{q}\,.\,\vec{r}_n)\ \mathrm{sen}(\vec{H}\,.\,\vec{t}_n) \qquad \text{(eq. IV.9)}$$

Para grandes distâncias do defeito, $\vec{t}_n$ é bem pequeno e se comporta como $\frac{1}{r^2}$. Podemos escrever as aproximações

$$\mathrm{sen}(\vec{H}\,.\,\vec{t}_n) \simeq \vec{H}\,.\,\vec{t}_n.$$

e

$$i f_{\vec{H}} \sum_n \exp(i\vec{q}\,.\,\vec{r}_n)\ \vec{H}\,.\,\vec{t}_n \simeq i f_{\vec{H}} \frac{\vec{H}}{V_c}\,.\int d^3r\ e^{i\vec{q}\,.\,\vec{r}}\ \vec{t}(\vec{r})$$

Identificamos esta integral como a transformada de Fourier $\tilde{\vec{t}}(\vec{q})$ do campo de deslocamentos $\vec{t}(\vec{r})$:

$$\tilde{t}_i(\vec{q}) = \frac{1}{V_c}\int d^3r\ e^{i\vec{q}\,.\,\vec{r}}\ t_i(\vec{r}). \qquad \text{(eq. IV.10)}$$

Devido ao comportamento do tipo $\frac{1}{r^2}$ de $t_i(\vec{r})$ para grandes distâncias e pequeno q, esta integral diverge como $\frac{1}{q}$.

Se reescrevermos a equação 9 substituindo estas aproximações e desprezando termos proporcionais a q na 2ª parcela, obtemos:

$$F(\vec{K}) \cong f^{D}_{\vec{H}} - f_{\vec{H}} \sum_n (1 - \cos(\vec{H}\,.\,\vec{t}_n) + i f_{\vec{H}}\ \vec{H}\,.\,\tilde{\vec{t}}(\vec{q}). \qquad \text{(eq. VI.11)}$$

O campo de deslocamentos elásticos $\vec{t}(\vec{r})$ é calculado usando-se a teoria do contínuo e, através da fórmula:

$$t_i(\vec{r}) = - \sum_{\ell,j} \frac{\partial G_{ij}}{\partial x_\ell} P_{j\ell} \qquad \text{(eq. IV.11a)}$$

onde $P_{j\ell}$ é o tensor momento de dipolo do defeito e é dado por $P_{j\ell} = P_{\ell j} = \sum_m P_j^m \cdot x_\ell^m$. Aqui, $\vec{P}^m$ é a força exercida no m-ésimo átomo devido ao defeito e x_ℓ^m é a componente ℓ do vetor de posição deste átomo. Na equação 12, G_{ij} é a função elástica de Green da rede. Dederichs (1969) calcula esta função para cristais cúbicos, no sistema de coordenadas cúbicas, e obtêm o resultado da integral da eq. 10 que dá a transformada de Fourier de $\vec{t}(\vec{r})$:

$$\tilde{t}_i(\vec{q}) = \frac{i}{q \cdot V_c} \sum_{j,\ell} \tilde{g}_{ij}(\vec{\kappa})\, \kappa_\ell\, P_{j\ell} \qquad \text{(eq. IV.12b)}$$

onde $\vec{\kappa} = \frac{\vec{q}}{q}$, $|\vec{\kappa}|^2 = 1$,

e $\tilde{g}_{ij}$, o inverso do tensor $\sum_{k,\ell} C_{ikj\ell}\, \kappa_k\, \kappa_\ell$, é dado por:

$$\tilde{g}_{ij} = (\vec{\kappa}) = \frac{\delta_{ij}}{c_{44} + d\,\kappa_j^2} - \frac{\kappa_i\, \kappa_j\, (c_{44} + c_{12})}{(c_{44} + d\kappa_i^2)(c_{44} + d\kappa_j^2)\{1 + \sum_{\ell=1}^{3} [(c_{44} + c_{12})/(c_{44} + d\kappa_\ell^2)]\kappa_\ell^2\}}$$

$d = c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$.

O último termo da equação 11 é o termo dominante, isto mostra que a região distorcida da rede ao redor do defeito exerce maior influência no espalhamento de raios X próximo de uma reflexão de Bragg, em q pequeno, que o próprio defeito. Assim, a intensidade do espalhamento Huang é dada por

$$I_{Huang}(\vec{K}) = cN|f_{\vec{H}}|^2\, |\vec{H} \cdot \vec{\tilde{t}}(\vec{q})|^2 \qquad \text{(eq. IV.13)}$$

ou

$$I_{Huang}(\vec{K}) = cN|f_{\vec{H}}|^2 \cdot \left(\frac{h}{q}\right)^2 \left| \frac{1}{V_c} \sum_{i,j,\ell} \hat{H}_i \tilde{g}_{ij}(\vec{\kappa}) \kappa_\ell\, P_{j\ell} \right|^2,$$

onde $\vec{H} = \hat{H}\, H$ e $\hat{H}^2 = 1$.

Observe que $\vec{t}(\vec{r}) = -\vec{t}(\vec{r})$ e que a transformada de Fourier $\tilde{t}(\vec{q})$ também tem esta simetria de inversão. A intensidade Huang, em consequência disto, também mostra esta simetria em torno de uma reflexão de Bragg: $I_{Huang}(\vec{H} + \vec{q}) = I_{Huang}(\vec{H} - \vec{q})$.

Na equação 12 vemos que a intensidade de espalhamento Huang é proporcional a $\frac{1}{q^2}$ e ao quadrado dos momentos de dipolo $P_{j\ell}$. A anisotropia do cristal está contida em $\tilde{g}_{ij}$ e a simetria do defeito pode ser inferida a partir dos $P_{j\ell}$. A intensidade difusa sendo proporcional a $|P_{j\ell}|^2$ e estes à expansão da rede e consequentemente à variação do volume da cela, implica em que as intensidades de espalhamento difuso para intersticiais seja maior do que para vacâncias. Cálculos realizados para se avaliar a mudança de volume de uma cela que recebe um átomo intersticial ou que fica com uma vacância, revelam um aumento apreciável no volume para átomos intersticiais, ΔV_i de 1,4 a 2,2 vezes o volume V_c e, uma diminuição pequena para a vacâncias, (ΔV_i entre $-0,1 \cdot V_c$ e $-0,5 \cdot V_c$); estes resultados são válidos para o cobre (Seeger et al, 1962; Johnson e Brown, 1962).

Além da simetria de inversão do espalhamento difuso, a intensidade é nula no ponto da rede recíproca e num plano nodal através deste ponto. Podemos calcular $\tilde{t}(\vec{q})$ para defeitos pontuais isotrópicos ou anisotrópicos e obter as curvas de isointensidades num plano e ao redor de um ponto da rede recíproca correspondente a uma dada reflexão $[h\,k\,\ell]$. Vamos discutir estas curvas em termos dos perfis de linha e espalhamento difuso de raios X obtidos por nós no difratômetro de cristal duplo do laboratório de Cristalografia do IFUSP.

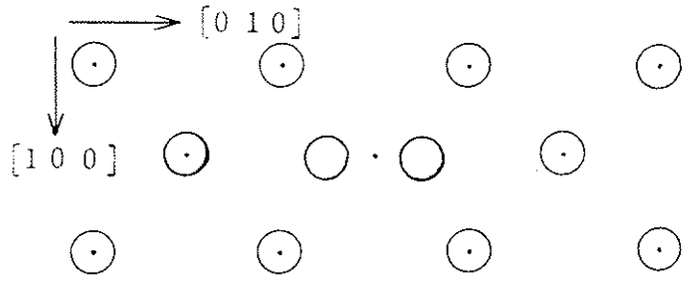
IV.1.4. Simetria dos defeitos pontuais

A deformação que um defeito pode produzir deve ser consistente com a simetria do defeito. A simetria do defeito é definida da seguinte maneira: toma-se um cristal infinito contendo um único defeito; determina-se as operações de simetria do grupo pontual presentes no centro do defeito; o grupo de elementos de simetria encontrado define a simetria do defeito. É impossível para uma deformação macroscópica homogênea, provocada por

uma dispersão uniforme de um defeito com uma dada orientação, ter uma simetria menor que o próprio defeito pelo simples motivo que a simetria do defeito é limitada pelos deslocamentos dos átomos ao seu redor, os quais por sua vez determinam a deformação do cristal. A simetria da deformação pode, portanto, ser maior que a do defeito. Por exemplo: uma deformação homogênea é inerentemente centrosimétrica mas o defeito que a produziu pode não ter centro de simetria.

Pode-se facilmente conhecer quais são as deformações possíveis produzidas por um defeito, examinando tabelas do tipo de IV.1, Kelly and Groves (1970), que dão as limitações nas componentes de um tensor simétrico de 2ª ordem, que representa uma propriedade física do cristal em função do sistema cristalino, leia-se no lugar de sistema cristalino , sistema do defeito.

Quando num cristal ocorrem defeitos anisotrópicos eles se distribuem igualmente pelas diversas orientações equivalentes do cristal. Por exemplo: o defeito chamado "split interstitial" pode se orientar em cristais "f.c.c." na direção [0 1 0] no plano (0 0 1) conforme a figura



- os pontos representam os sítios da rede,
- as circunferências representam a localização dos átomos.

Esta orientação é equivalente à [1 0 0] ou à [0 0 1], ou melhor àquelas <1 0 0 >. O plano do diagrama é da família de planos equivalentes {0 0 1}. Como a equação IV.13 se refere a um só tipo de defeito, devemos obter uma equação 12 que considera uma média sobre todas as orientações equivalentes do defeito possíveis. Como a intensidade Huang depende da orientação do defeito, o resultado desta média dá três tipos de curvas de isointensidade topologicamente diferentes: a) os planos nodais correspondentes às diversas orientações são diferentes e obtemos intensidades não nulas em toda a volta do ponto da rede recíproca. O tipo de superfície de isointensidade

obtida costuma ser chamada de "single bubble" (figura 1.a) (Trinkaus, 1972); b) por razões de simetria ocorre que todos os planos nodais dos diferentes defeitos têm uma intersecção comum, uma linha nodal, e a superfície de isointensidade tem a forma do tipo de uma "maçã" (figura 1.b); c) finalmente, quando todos os planos nodais coincidem obtemos uma figura tipo "double drop" (figura 1.c).

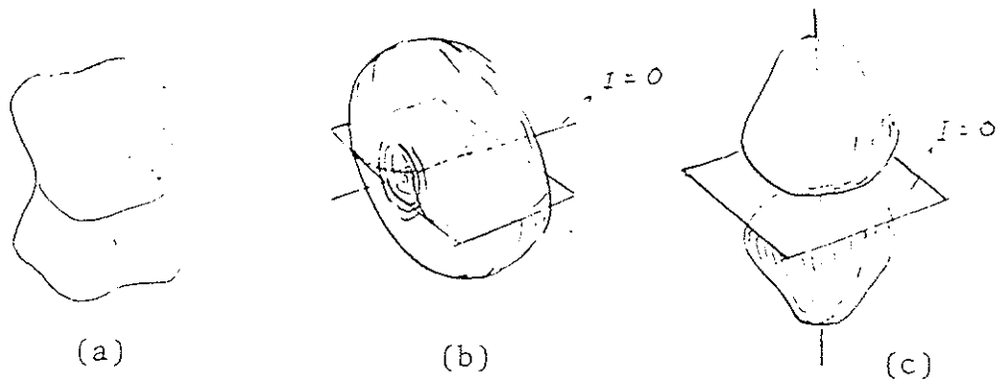


Fig.IV.1 (a) "single bubble" - sem superfície de intensidade zero.
(b) "maçã" ("apple shaped") - com uma linha de intensidade nula.
(c) "double drop" - com um plano nodal de intensidade zero.

A intensidade Huang sobre todas as orientações possíveis é dada por: (Dederichs, 1973)

$$I_{Huang}(\vec{K}) = cN|f_{\vec{H}}|^2 \left(\frac{H}{q}\right)^2 \frac{1}{V_c^2}\left(\gamma^{(1)}(\vec{\kappa})\Pi^{(1)} + \gamma^{(2)}(\vec{\kappa})\Pi^{(2)} + \gamma^{(3)}(\vec{\kappa})\Pi^{(3)}\right) \qquad \text{(eq. IV.1)}$$

onde, $\Pi^{(1)}$, $\Pi^{(2)}$ e $\Pi^{(3)}$ são sempre positivos e dados em termos dos P_{ij}:

$$\Pi^{(1)} = \frac{1}{3}(P_{11} + P_{22} + P_{33})^2$$

$$\Pi^{(2)} = \frac{1}{6}\{(P_{11} - P_{22})^2 + (P_{22} - P_{33})^2 + (P_{33} - P_{11})^2\};$$

$$\Pi^{(3)} = \frac{2}{3}(P_{12}^2 + P_{23}^2 + P_{31}^2),$$

e $\gamma^{(1)}(\vec{\kappa})$, $\gamma^{(2)}(\vec{\kappa})$ e $\gamma^{(3)}(\vec{\kappa})$ dependem da simetria do cristal, de suas constantes elásticas e são dados por:

$$\gamma^{(1)}(\vec{\kappa}) = \frac{1}{3}\,(T_{11} + T_{22} + T_{33})^2$$

$$\gamma^{(2)}(\vec{\kappa}) = \frac{1}{3}\,\{(T_{11} - T_{22})^2 + (T_{22} - T_{33})^2 + (T_{33} - T_{11})^2\}$$

$$\gamma(3)_{(\vec{\kappa})} = \frac{1}{2}\,\{(T_{12} + T_{21})^2 + (T_{23} + T_{32})^2 + (T_{13} + T_{31})^2\}$$

com $T_{ij} = \sum_{\ell} \hat{H}_{\ell}\tilde{g}_{\ell i}(\vec{\kappa})\ \kappa_j$.

Os $\Pi^{(i)}$ dependem do tensor momento de dipolo. Através de medidas de intensidade Huang obtêm-se estes três parâmetros e, em função da simetria do defeito, algumas relações entre as componentes do tensor de dipolo. O tensor completo não pode ser obtido apenas dos parâmetros $\Pi^{(1)}$, $\Pi^{(2)}$ e $\Pi^{(3)}$. Obtêm-se mais informações acerca deste tensor com cálculos usando modelos teóricos da rede, determinando os deslocamentos dos átomos situados próximos ao defeito, juntamente com uma análise do espalhamento Huang, sua assimetria e o sinal da expansão da rede por exemplo. Como veremos adiante, a natureza das medidas que efetuamos não nos permite estudo detalhado do espalhamento difuso ao redor do nó da rede recíproca, pois as intensidades medidas são "intensidades integradas" e por isso a simetria do defeito (informação contida nos P_{ij}) se perde, pelo menos em parte.

Relembrando a relação entre o tensor momento de dipolo P_{ij} e o tensor de "stress" médio $\overline{\sigma}_{ij}$, $\overline{\sigma}_{ij} = (\frac{c}{V_c})P_{ij}$, vemos que podemos inferir qual é a simetria do defeito observando quais são as orientações preferenciais mostradas pelo tensor $\overline{\sigma}_{ij}$.

A tabela abaixo apresenta a forma do tensor $\overline{\sigma}_{ij}$ para defeitos com simetria, ou orientação preferencial <1 0 0 >, <1 1 0> e < 1 1 1 >.

Simetria do defeito (orientação preferencial)		$\overline{\sigma}_{ij}$
tetragonal <1 0 0 >	$\longrightarrow$	$\begin{Bmatrix} \overline{\sigma}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \overline{\sigma}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \overline{\sigma}_{22} \end{Bmatrix}$

trigonal $\longrightarrow$ $\begin{Bmatrix} \bar{\sigma}_{11} & \bar{\sigma}_{12} & \bar{\sigma}_{12} \\ \bar{\sigma}_{12} & \bar{\sigma}_{11} & \bar{\sigma}_{12} \\ \bar{\sigma}_{12} & \bar{\sigma}_{12} & \bar{\sigma}_{11} \end{Bmatrix}$

<1 1 1 >

ortorrômbica $\longrightarrow$ $\begin{Bmatrix} \bar{\sigma}_{11} & \bar{\sigma}_{12} & 0 \\ \bar{\sigma}_{12} & \bar{\sigma}_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\sigma}_{33} \end{Bmatrix}$

<1 1 0 >

cúbico $\longrightarrow$ $\begin{Bmatrix} \bar{\sigma}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{\sigma}_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\sigma}_{11} \end{Bmatrix}$ (tabela IV.1)

(isotrópico)

Para estas simetrias do defeito apresentamos as formas das curvas de isointensidades: (Trinkaus 1972).

Simetria do defeito	Reflexão		
	[h00]	[hh0]	[hhh]
Cúbico (isotrópico)	$P \perp [100]$	$P \perp [110]$	$P = \perp [111]$
Tetragonal <100>	$P \perp [100]$	$L \parallel [001]$	-
Trigonal <111>	-	$L \parallel [1\bar{1}0]$	
Ortorrômbica<110>	-	-	-

(tabela IV.2)

Onde $P \perp [100]$ quer dizer que há um plano de intensidade nula perpendicular à direção [100], $L \parallel [110]$ significa que temos uma linha de intensidade nula paralela à direção [110]. No caso de defeito com simetria ortorrômbica, não existe superfície ou linha nodal e há intensidade em todas as direções em torno de $\vec{H}$.

Se conhecermos o tensor P_{ij}, determinado das componentes de $\bar{\sigma}_{ij}$ que foram obtidas pela técnica pseudo-Kossel, podemos: 1º - verificar se sua forma coincide com aquela que corresponde à simetria de algum tipo de defeito; 2º - se tivéssemos medidas de intensidade Huang com resolução suficiente para determinar os

parâmetros $\Pi^{(1)}$, $\Pi^{(2)}$ e $\Pi^{(3)}$, verificar através destas medidas se a simetria do tensor P_{ij} medido está em concordância com as medidas de espalhamento difuso; 3º - calcular o espalhamento difuso $I(\vec{K})$, em função da concentração de defeitos, através da equação 13. Sendo a concentração de defeitos também obtida como resultado pois, no caso de um defeito isotrópico por exemplo, a intensidade difusa é dada por $I_{Dif} \propto c\, P^2$ e a expansão da rede é proporcinal a P, $\frac{\Delta a}{a} \propto c\, P$. Aqui, $P = P_{11} = P_{22} = P_{33}$ e $P_{12} = P_{23} = P_{13} = 0$.

IV.1.5. Relação entre $I_{Huang}(\vec{K})$ com as intensidades medidas

A equação 13 é válida para todas as orientações equivalentes do defeito, um só tipo de defeito. Dá a intensidade para um dado vetor do espaço recíproco $\vec{K}$ e graças a isto, pode-se obter curvas de isointensidades como aquelas da figura 1. Nossas medidas foram obtidas no difratômetro de cristal duplo, descrito no item IV.2.1. As curvas de "rocking", ou os perfis de linha, obtidas com este tipo de espectrômetro que usa um detector com uma larga janela, dão a intensidade total espalhada na vizinhança de uma reflexão de Bragg em função do ângulo de "rocking", $\delta\theta = \theta - \theta_B$. Então, para cada ângulo θ, a intensidade observada corresponde à intensidade $I_{\vec{H}}(\vec{q})$ integrada sobre todos os $\vec{q}$ que tocam a esfera de Ewald. Considerando que $q \ll H$ e é da ordem de $\frac{1}{r_o}$, r_o significa aqui uma distância grande ao defeito, podemos substituir aquela região da esfera de Ewald por um plano que a tangencia no ponto correspondente à reflexão de Bragg (Fig. IV.2). Nesta figura observamos que a intensidade de raios X espalhados corresponde às direções dos vetores $\vec{K} = \vec{H} + \vec{q}$, e que o vetor $\vec{q}$ é todo aquele que, com origem no ponto da rede recíproca, atinge o plano tangente à esfera de Ewald. O menor $\vec{q}$ é o vetor normal ao plano e é igual a $\vec{q}_o$ com módulo $q_o = H\, \delta\theta_B \cos\theta_B$. Um vetor $\vec{q}$ genérico pode ser escrito como sendo a soma $\vec{q} = \vec{q}_o + \vec{q}\,'$, onde $\vec{q}\,'$ é um vetor do tal plano tangente. Devemos agora integrar a equação sobre todos os vetores $\vec{q}\,'$ para obter

$$I_{\vec{H}}(\vec{q}_o) = \int_{\vec{q} \perp \vec{q}_o} I_{\vec{H}}(\vec{q}_o + \vec{q}\,')\, d\vec{q}\,'. \qquad \text{(eq. IV.15)}$$

INTENSIDADE HUANG ($I_H(\vec{K})$) E INTENSIDADE MEDIDA ($I_H(\vec{q}_o)$):

DEFINIÇÃO GEOMÉTRICA DE $\vec{q}_o$.

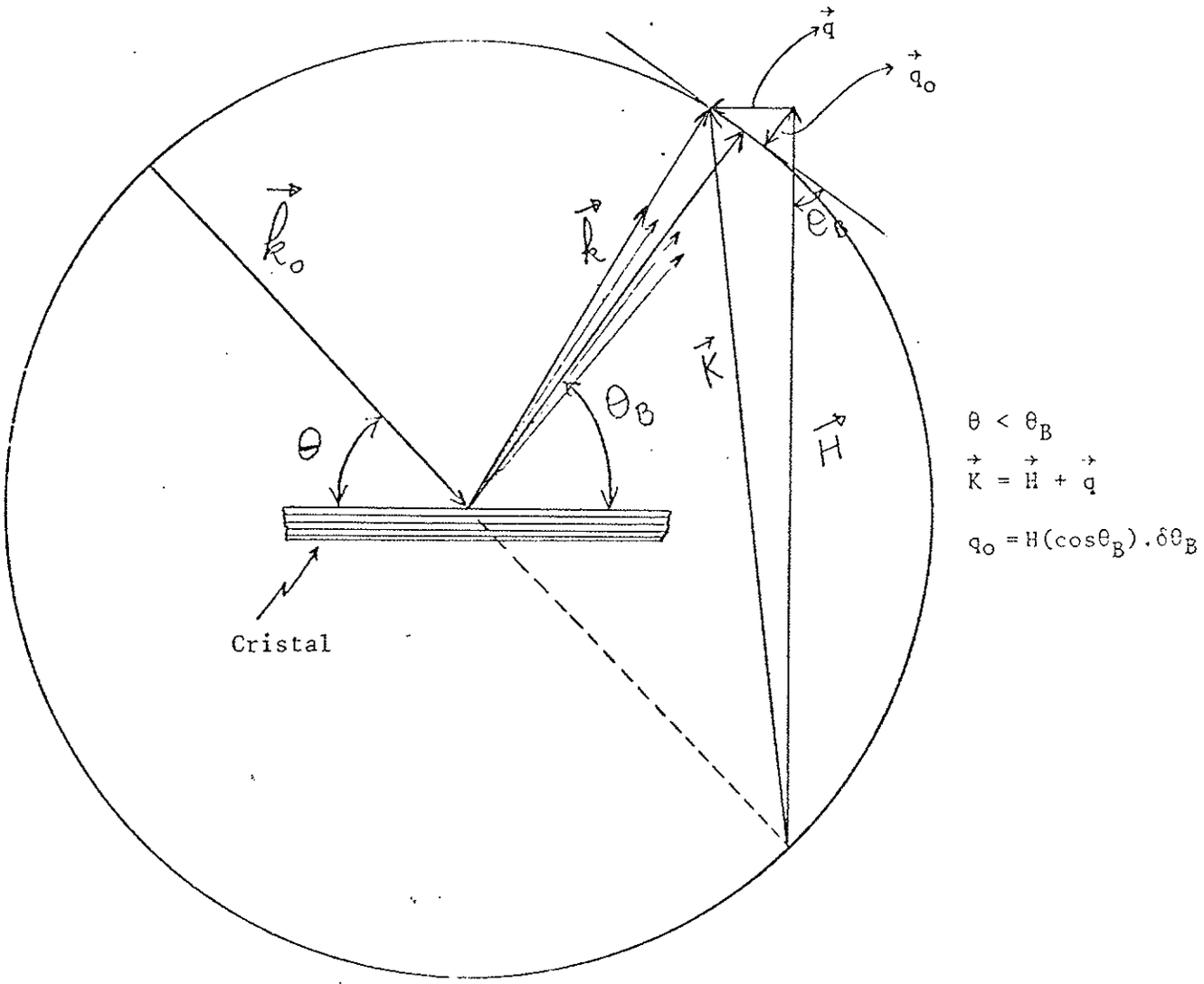


Figura IV.2

O integrando, a equação 14, é do tipo

$$I_{\vec{H}}(\vec{q}) \;\alpha\; \frac{\Pi^{(1)}\,\gamma^{(1)}_{(\kappa)}}{q^2} + \frac{\Pi^{(2)}\,\gamma^{(2)}_{(\kappa)}}{q^2} + \frac{\Pi^{(3)}\,\gamma^{(3)}_{(\kappa)}}{q^2}$$

com: $q = (q_o^2 + q'^2)^{1/2}$,

$$\vec{q} = q' \cos\xi\,\hat{x} + [q_o \cos\theta_B + q' \operatorname{sen}\xi \operatorname{sen}\theta_B]\,\hat{y} + $$
$$+ [q_o \operatorname{sen}\theta_B - q' \operatorname{sen}\xi \cos\theta_B]\,\hat{z},$$

onde tomamos o seguinte sistema de eixos coordenados: $\hat{x}$ é a direção perpendicular ao plano de incidência, perpendicular a $\vec{H}$; $\hat{y}$ é é perpendicular a $\vec{H}$ e está contido no plano de incidência; $\hat{z}$ é paralelo a $\vec{H}$. Neste sistema ξ é o ângulo entre a direção $\vec{q}'$ e $\hat{x}$. Neste sistema o versor $\vec{\kappa}$ tem as seguintes componentes:

$$\kappa_1 = \frac{q' \cos\xi}{(q_o^2 + q'^2)^{1/2}} \qquad \kappa_2 = \frac{[q_o \cos\theta_B + q' \operatorname{sen}\xi \operatorname{sen}\theta_B]}{(q_o^2 + q'^2)^{1/2}}$$

$$\kappa_3 = \frac{[q_o \operatorname{sen}\theta_B - q' \operatorname{sen}\xi \cos\theta_B]}{(q_o^2 + q'^2)^{1/2}} \qquad \text{(eq. IV.16)}$$

O elemento de superfície, do plano tangente, $d\vec{q}'$ é dado por $q'\,d\xi\,dq'$.

Antes de efetuarmos estas substituições na equação 14, vamos expressá-la para uma reflexão do tipo $\vec{H} = [0\ 0\ h]$. Com tal $\vec{H}$, $\hat{H}^2 = 1 \Longrightarrow \hat{H}_1 = 0$, $\hat{H}_2 = 0$ e $\hat{H}_3 = 1$, as componentes do tensor T_{ij} se tornam:

$$T_{11} = \tilde{g}_{31}\,\kappa_1; \quad T_{22} = \tilde{g}_{32}\,\kappa_2; \quad T_{33} = \tilde{g}_{33}\,\kappa_3;$$
$$T_{12} = \tilde{g}_{31}\,\kappa_2; \quad T_{21} = \tilde{g}_{32}\,\kappa_1; \quad T_{23} = \tilde{g}_{32}\,\kappa_3;$$
$$T_{13} = \tilde{g}_{31}\,\kappa_3; \quad T_{31} = \tilde{g}_{33}\,\kappa_1; \quad T_{32} = \tilde{g}_{33}\,\kappa_2.$$

Substituindo-se estes elementos de tensor em $\gamma^{(1)}$ obtêm-se facilmente:

$$\gamma^{(1)}(\vec{\kappa}) = \frac{\kappa_3^2}{3\,.\,(C_{44} + d\kappa_3^2)^2} \cdot \frac{1}{\left\{1 + (C_{44} + C_{12})\left[\frac{\kappa_1^2}{C_{44} + d\kappa_1^2} + \frac{\kappa_2^2}{C_{44} + d\kappa_2^2} + \frac{\kappa_3^2}{C_{44} + d\kappa_3^2}\right]\right\}^2}$$

Se definirmos uma função $A(\vec{\kappa})$ como

$$A(\vec{\kappa}) = \frac{\kappa_3(C_{44} + C_{12})}{(C_{44} + d\kappa_3^2)\left\{1 + (C_{44} + C_{12})\left[\frac{\kappa_1^2}{C_{44} + d\kappa_1^2} + \frac{\kappa_2^2}{C_{44} + d\kappa_2^2} + \frac{\kappa_3^2}{C_{44} + d\kappa_3^2}\right]\right\}}, \qquad \text{(eq. IV.17)}$$

podemos escrever $\gamma^{(1)}$, $\gamma^{(2)}$ e $\gamma^{(3)}$ das seguintes maneiras:

$$\gamma^{(1)} = \frac{1}{3} \cdot \frac{A^2}{(C_{44} + C_{12})^2} ;$$

$$\gamma^{(2)} = \frac{1}{3}\left[\left(\frac{A\,C_{44}(\kappa_2^2 - \kappa_1^2)}{(C_{44} + d\kappa_2^2)(C_{44} + d\kappa_1^2)}\right)^2 + \left(\frac{A\,C_{44}(\kappa_3^2 - \kappa_2^2)}{(C_{44} + d\kappa_3^2)(C_{44} + d\kappa_2^2)} - \frac{\kappa_3}{(C_{44} + d\kappa_3^2)}\right)^2 + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{A\,C_{44}(\kappa_1^2 - \kappa_3^2)}{(C_{44} + d\kappa_1^2)(C_{44} + d\kappa_3^2)} + \frac{\kappa_3}{(C_{44} + d\kappa_3^2)}\right)^2\right];$$

$$\gamma^{(3)} = \frac{1}{2}\left\{\left[A\kappa_1\kappa_2\left(\frac{1}{C_{44} + d\kappa_1^2} + \frac{1}{C_{44} + d\kappa_2^2}\right)\right]^2 + \left[A\kappa_2\kappa_3\left(\frac{1}{C_{44} + d\kappa_2^2} + \frac{1}{C_{44} + d\kappa_3^2}\right) - \right.\right.$$

$$\left. - \frac{\kappa_2}{C_{44} + d\kappa_3^2}\right]^2 + \left[A\kappa_1\kappa_3\left(\frac{1}{C_{44} + d\kappa_1^2} + \frac{1}{C_{44} + d\kappa_3^2}\right) - \right.$$

$$\left.\left. - \frac{\kappa_1}{C_{44} + d\kappa_3^2}\right]^2\right\} \qquad \text{(eq. IV.18)}$$

A integral da equação 14 pode ser escrita como a soma de três integrais, a primeira delas é:

$$I^{(1)}(\vec{q_o}) = c\,N\,|f|^2 \left(\frac{H}{V_c}\right)^2 \Pi^{(1)} \int_{\vec{q}' \perp \vec{q}_o} \frac{1}{q'^2 + q_o^2} \cdot \frac{[A'(\xi, q')]^2}{(C_{44} + C_{12})^2}\, q' d\xi dq'.$$

$\vec{q}' \perp \vec{q}_o$ significa integrar em ξ de 0 a 2Π e em q' de 0 a ∞.

$A'(\xi, q')$ é obtida diretamente de $A(\vec{\kappa})$, equação 17, através das equações 16. Observemos que esta função $A'(\xi, q')$ depende de q' e de ξ de modo complicado, além de ser uma expressão bem extensa. Nestas três integrais o integrando é proporcional ao quadrado de $A'(\xi, q')$, simplesmente, ou depende dela de modo ainda mais complicado. Por isso, obter uma expressão analítica para esta integral é quase impossível (Dederichs, 1971) mas, podemos efetuá-la numericamente num computador. Com isto, variando-se q_o ($q_o = H \cos \theta_B\, \delta\theta_B$) podemos obter a função intensidade "integrada" $I_{Huang}(\vec{q_o})$ ou $I_H(\delta\theta_B)$ e comparar com os dados experimentais. A partir do comportamento de $I_{Huang}(\vec{q})$ para pequenos $\vec{q}$ onde o termo dominante diverge como $\frac{1}{q^2}$, obtém-se a intensidade "integrada" $I_{Huang}(\vec{q_o})$ divergindo logaritmamente com pequenos q_o. Isto é a integral da equação 15 dá um resultado que se comporta como $\ell n\, q_o$.

A equação 11 produz além do termo que varia como $1/q^2$ perto da reflexão de Bragg, o espalhamento Huang, outro termo que se comporta como $1/q$ e dá origem a assimetria do espalhamento difuso, conforme veremos adiante. Quando este último termo é integrado em $\vec{q}' \perp \vec{q}_o$ esta assimetria desaparece à medida que q_o fica menor (Dederichs, 1971).

Podemos calcular a intensidade Huang mais facilmente através da equação 14 quando as reflexões $\vec{H}$ e as direções $\vec{\kappa}$ escolhidas forem aquelas de maiores simetrias. A tab. VI.3 fornece os valores da soma $\gamma^{(1)}\,\Pi^{(1)} + \gamma^{(2)}\,\Pi^{(2)} + \gamma^{(3)}\,\Pi^{(3)}$ para algumas reflexões e para diversas direções de $\vec{\kappa}$.

Com o auxílio desta tabela podemos estimar a forma das curvas de isointensidades, em torno do nó da rede recíproca correspondente à reflexão (0 0 4), em diversos planos do espaço recíproco: planos (0 0 1), (0 1 0), (1 0 0), (1 1 0) e (1 $\bar{1}$ 0). Figuras 3. Estas curvas correspondem a intersecções destes planos com as

VALORES DA SOMA $\gamma^{(1)}\,\Pi^{(1)} + \gamma^{(2)}\,\Pi^{(2)} + \gamma^{(3)}\,\Pi^{(3)}$ PARA AS DIREÇÕES DE MAIS ALTAS SIMETRIAS E PARA DIFERENTES REFLEXÕES

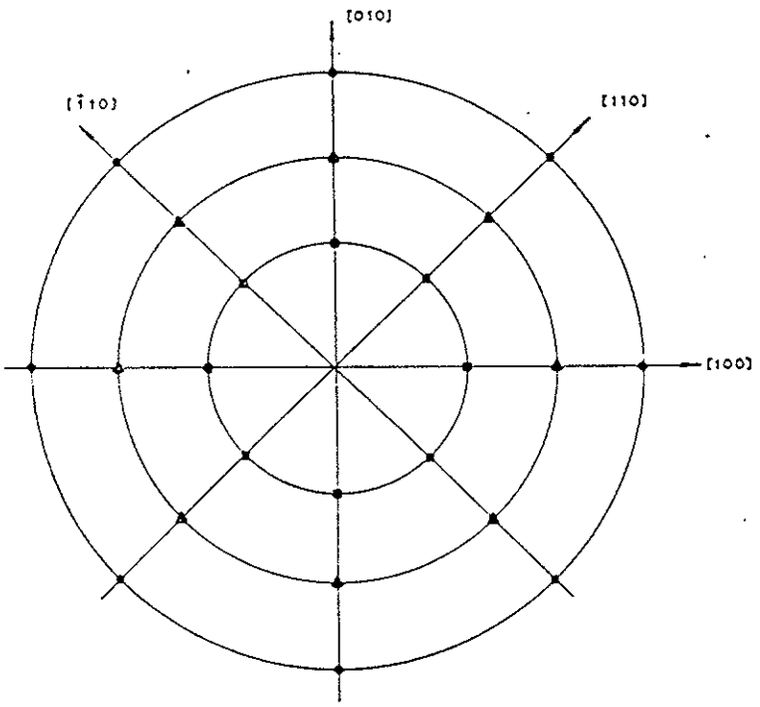
Reflexão \ Direções de $\vec{\kappa}$	[1 0 0]	[0 1 0]	[0 1 1]	[1 0 1]
[1 0 0]	$\frac{1}{3}(\Pi^{(1)} + 2\Pi^{(2)})/C_{11}^2$	$\frac{1}{2}\,\Pi^{(3)}/C_{44}^2$	$\frac{1}{2}\,\Pi^{(3)}/C_{44}^2$	$\frac{\Pi^{(1)}/6 + \Pi^{(3)}/4}{(C_{11} - \frac{d}{2})^2} + \frac{\Pi^{(2)}}{3} \cdot \left[\frac{3}{4(C_{44} + \frac{d}{2})^2} + \frac{1}{4(C_{11} - \frac{d}{2})^2} \right]$
[1 0 0]	$\frac{\Pi^{(1)}/6 + \Pi^{(3)}/4}{(C_{11} - \frac{d}{2})^2} + \frac{\Pi^{(2)}}{3} \left[\frac{3}{4(C_{44} + \frac{d}{2})^2} + \frac{1}{4(C_{11} - \frac{d}{2})^2} \right]$	$\frac{\frac{1}{6}\,\Pi^{(1)} + \frac{1}{4}\,\Pi^{(2)}}{(C_{11} - \frac{d}{2})^2} + \frac{\Pi^{(3)}}{3} \cdot \left[\frac{3}{4(C_{44} + \frac{d}{2})^2} + \frac{1}{4(C_{11} - \frac{d}{2})^2} \right]$	$\frac{1}{2}\,\Pi^{(3)}/C_{44}^2$	$\frac{\Pi^{(1)}/9}{(C_{11} - \frac{2}{3}d)^2} + \frac{2\Pi^{(2)}/9}{(C_{44} + \frac{d}{3})^2} + \frac{\Pi^{(3)}}{(C_{44} + \frac{d}{3})^2} \cdot \left[\frac{2\,(C_{44} + C_{12})^2}{9\,(C_{11} - \frac{2}{3}d)^2} + \frac{1}{3} - \frac{4(C_{44} + C_{12})}{9\,(C_{11} - \frac{2}{3}d)} \right]$
[1 1 0]	$\frac{(\frac{1}{3}\Pi^{(1)} + \frac{1}{6}\Pi^{(2)} + \frac{1}{4}\Pi^{(3)})}{(C_{11} - \frac{1}{2}d)^2}$	$\frac{1}{2}\,\Pi^{(2)}/(C_{44} + \frac{1}{2}d)^2$	$\frac{1}{2}\,\Pi^{(3)}/C_{44}^2$	———
[1 1 1]	$\frac{(\frac{1}{3}\,\Pi^{(1)} + \frac{2}{3}\,\Pi^{(3)})}{(C_{11} + \frac{2}{3}d)^2}$	$\frac{2\Pi^{(2)}}{(C_{44} + \frac{d}{2})^2} + \frac{\Pi^{(3)}}{6\,C_{44}^2}$	———	———

Tabela IV.3.

Plano (0 0 1) do espaço recíproco

Reflexão [0 0 4]

Direções de $\vec{q}$: [100] , [1 1 0] , [$\bar{1}$ 1 0] , [0 1 0]



• $\frac{I}{I_0} = 3{,}08 \times 10^{-16}$

▲ $\frac{I}{I_0} = 6{,}04 \times 10^{-16}$

■ $\frac{I}{I_0} = 1{,}68 \times 10^{-15}$

Figura IV.3a

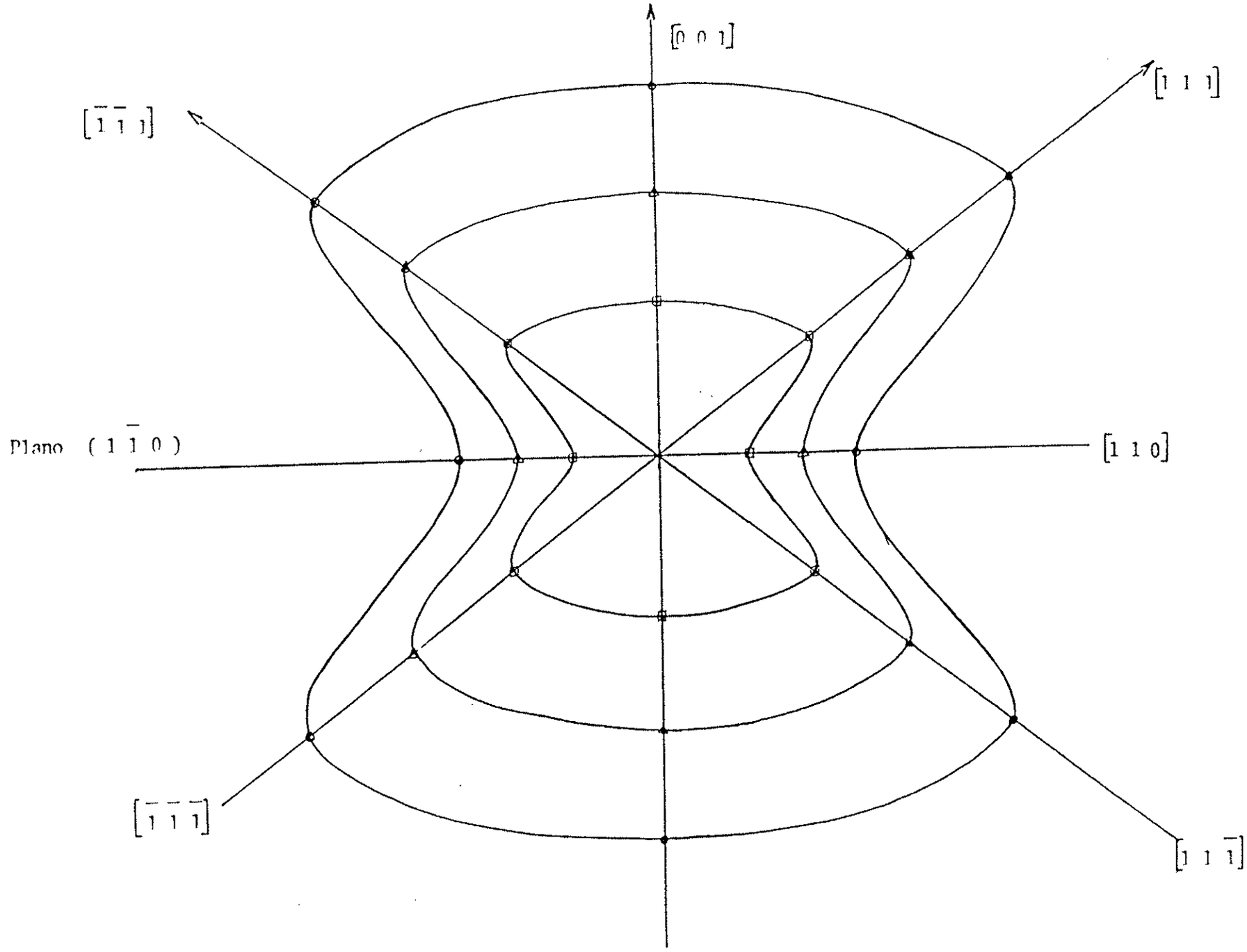


Figura IV.3b

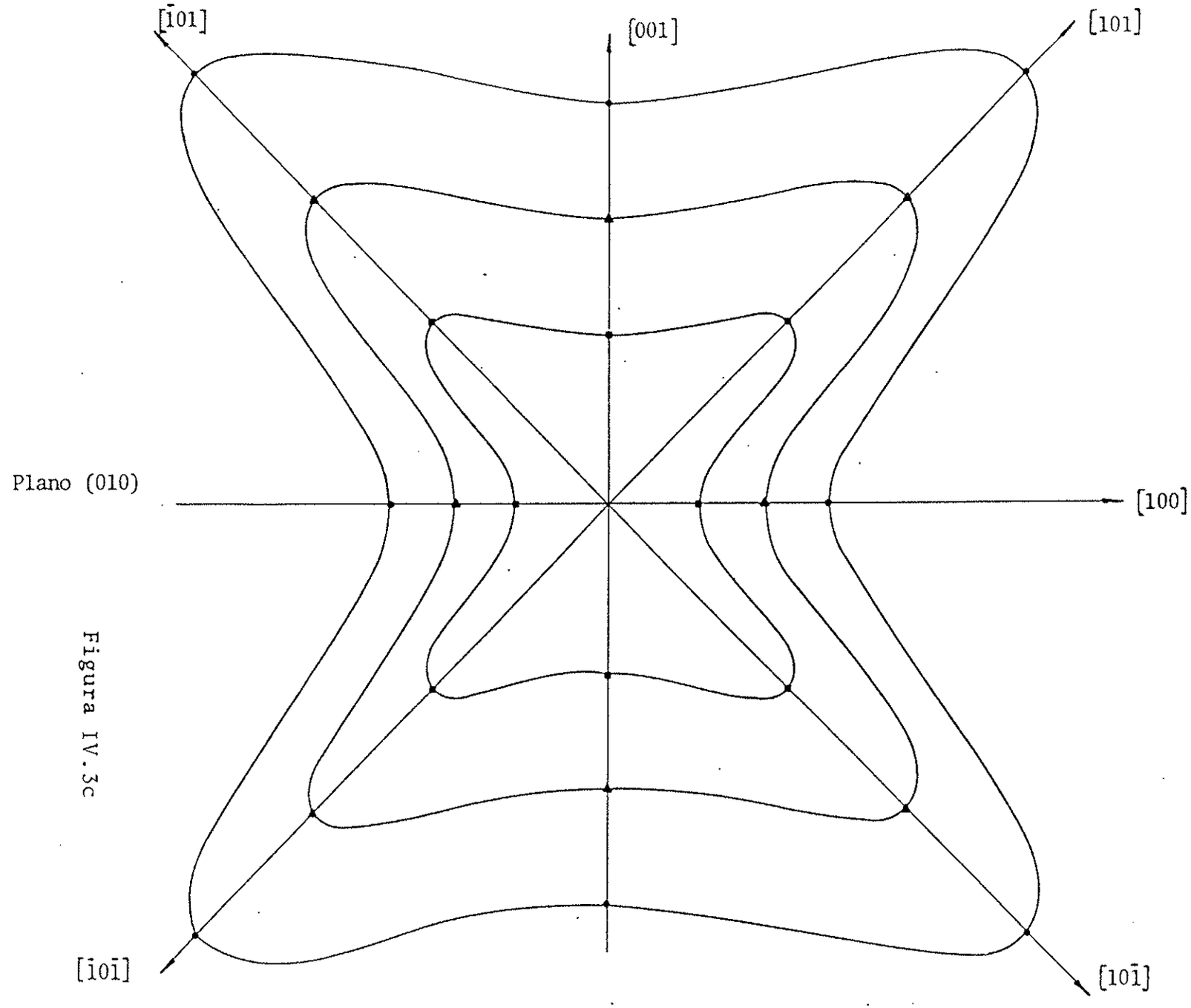


Figura IV.3c

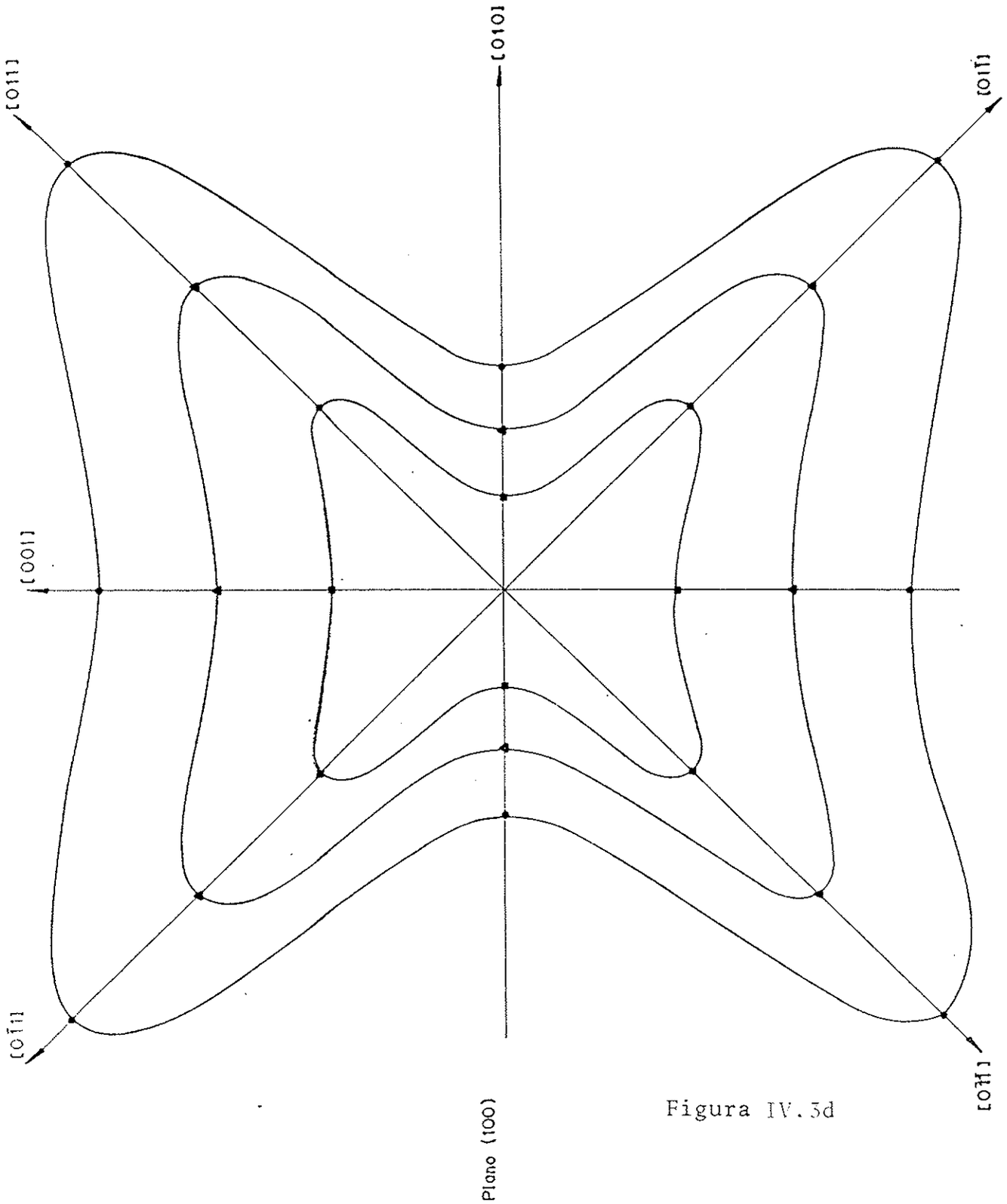


Figura IV.3d

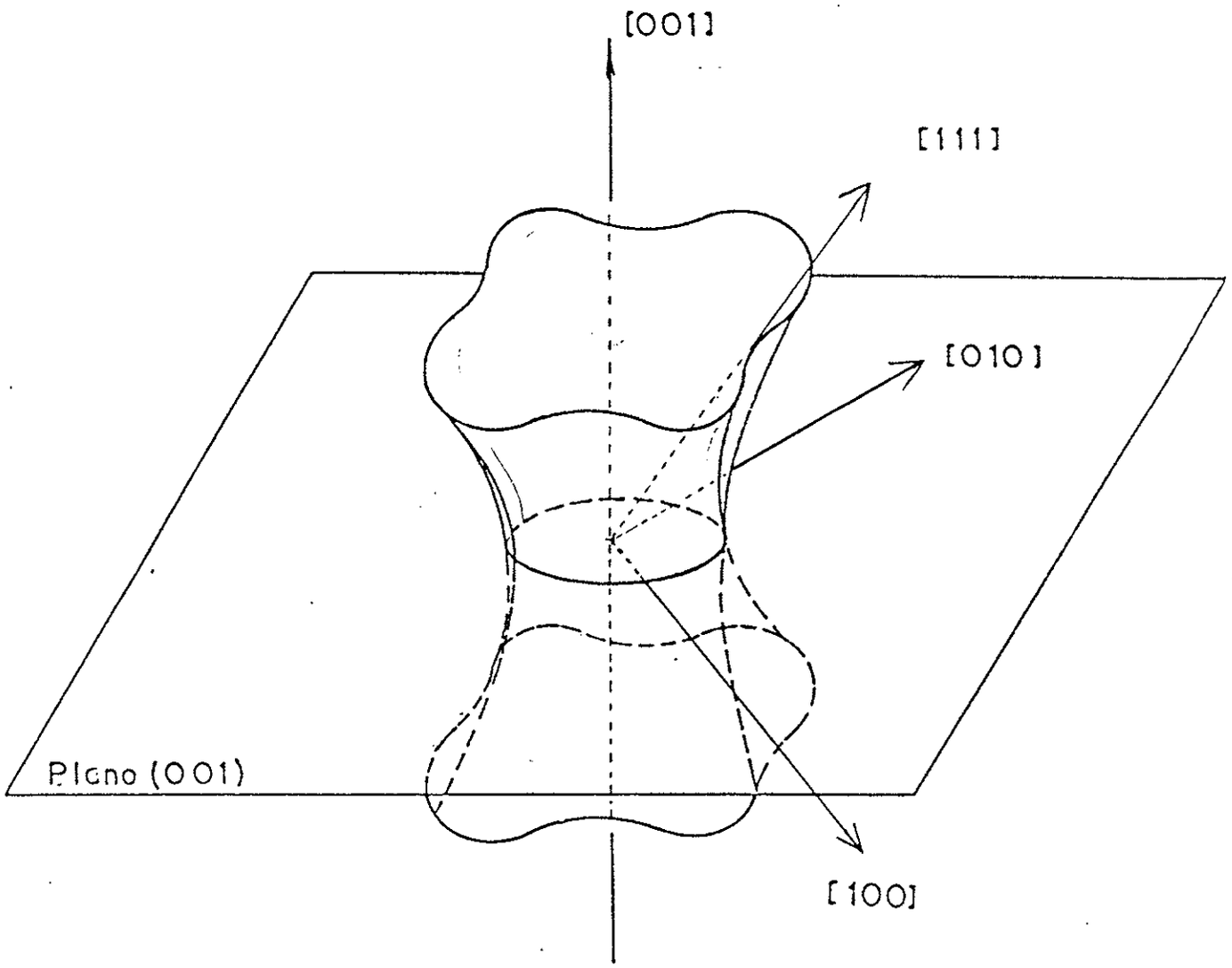


Figura IV.3e

superfícies de isointensidades e obtivemos como mostra a figura uma superfície do tipo daquele da figura 1.a. Os valores de $\Pi^{(1)}$, $\Pi^{(2)}$ e $\Pi^{(3)}$ foram calculados a partir dos $\bar{\sigma}_{ij}$ obtidos na análise "stress-strain" do capítulo III. Naturalmente que estas superfícies de isointensidades estão relacionadas com os perfis de linha obtidas pelo difratômetro. Faremos uma discussão acerca desta relação no item que apresenta os resultados.

Como afirmamos anteriormente, a partir do espalhamento Huang podemos obter algumas relações entre os elementos do tensor momento de dipolo P_{ij}. Se informações adicionais forem disponíveis, a expansão da rede, o sinal e a magnitude da assimetria do espalhamento difuso etc, podemos calcular os P_{ij}. Podemos calculá-los completamente através das medidas do tensor de deformação médio T, cujos elementos $\bar{e}_{ij}$ estão relacionados aos elementos do tensor de "stress" $\bar{\sigma}_{ij}$. Estes dão os P_{ij}, se são conhecidos os valores da concentração atômica de defeitos pontuais e o volume da cela unitária, c e V_c respectivamente.

Se os $\Pi^{(1)}$, $\Pi^{(2)}$ e $\Pi^{(3)}$ forem calculados em termos dos $\bar{\sigma}_{ij}$ as somas da tabela 3 ficam proporcionais a $(\frac{c}{V_c})^2$ e por isso a intensidade Huang, equação 14, será proporcional a 1/c: (da equação 13)

$$I_{Huang}(\vec{q}) = \frac{N|f_{\vec{H}}|^2}{c} \left(\frac{H}{q}\right)^2 \left(\gamma^{(1)} \Pi^{(1)}(\sigma) + \gamma^{(2)} \Pi^{(2)}(\sigma) + \gamma^{(3)} \Pi^{(3)}(\sigma)\right)$$

As medidas de deformação, com a técnica pseudo-Kossel, dão a expansão da rede e o estado de deformação da rede, daí os elementos $\bar{\sigma}_{ij}$. As medidas de espalhamento Huang determinam os quocientes $\Pi^{(1)}/c$, $\Pi^{(2)}/c$ e $\Pi^{(3)}/c$. Portanto temos, deste modo, condições de determinar a concentração atômica de defeitos pontuais.

Se, por outro lado, forem obtidos os elementos do tensor P_{ij} a partir das intensidades Huang e de cálculos adicionais do tipo daqueles a pouco citados, isto é, sem usar a relação com os σ_{ij}, ainda assim pode-se obter a concentração atômica de defeitos c das relações

$$I_{Huang}(\vec{q}) \propto cP^2$$

e

$$\frac{\Delta a}{a} \propto c\ P.$$

Aqui, por simplicidade, consideramos o tensor P isotrópico ($P_{11} = P_{22} = P_{33}$).

Nestas condições, com a posse de resultados para os elementos P_{ij} e para c, independentes das medidas dos elementos do tensor $\bar{e}_{ij}$, estaríamos em condições de obter medidas do tensor $C_{ijk\ell}$, das constantes elásticas.

IV.1.6. A assimetria do espalhamento difuso

O último termo da equação 11 é que dá o espalhamento dos átomos mais afastados do defeito e, divergindo como 1/q para pequenos $\vec{q}$, é o termo dominante no espalhamento perto da reflexão de Bragg, o espalhamento Huang,

$$I_{Huang}(\vec{K}) \cong cN\ |f_{\vec{H}}|^2\ |\vec{H}\ .\ \vec{t}(\vec{q})|^2.$$

Em seguida, ainda válido para pequenos $\vec{q}$, aparece na equação,

$$I_{Dif.}(\vec{K}) = cN\ |F(\vec{K})|^2,$$

uma parcela que é anti-simétrica em torno do ponto da rede recíproca com respeito a $\vec{q}$:

$I(\vec{H} + \vec{q}) = -\ I(\vec{H} - \vec{q})$, e é igual a

$$I_{anti}(\vec{K}) = -2\ cN\ \{Re\ f^D_{\vec{H}} - f_{\vec{H}} \sum_n (1 - \cos\vec{H}\ .\ \vec{t}^n)\} \times f_{\vec{H}}\ \vec{H}\ .\ \vec{t}(\vec{q}). \qquad \text{(eq. IV. 19)}$$

É anti-simétrica porque depende linearmente de $\vec{t}(\vec{q})$, que tem simetria de inversão. Esta assimetria é devida à interferência entre os espalhamentos provenientes das regiões onde estão: os átomos mais distantes ao defeito; os átomos mais próximos ao defeito e, o próprio defeito.

O fator compreendido entre chaves é constituído de duas parcelas, a primeira está relacionada ao espalhamento direto no defeito e a segunda ao espalhamento nos átomos da rede distorcida próxima ao defeito. Esta soma em n é igual ao fator de Debye-Waller $L_{\vec{H}}$ dividido pela concentração c, definido no início do capítulo IV. $L_{\vec{H}}/c$ pode ser interpretado como sendo o número de átomos na vizinhança ao defeito que de tão deslocados de suas posições na rede espalham completamente fora de fase com onda espalhada ($\cos \vec{H} \cdot \vec{t} = 0$).

Se o campo de deslocamentos é fraço a soma $L_{\vec{H}}/c << 1$ e ela pode ser negligenciada na equação 18.

$$I_{anti}(\vec{K}) = -2cN(\mathrm{Re} f^{D}_{\vec{H}}) f_{\vec{H}} \vec{H} \cdot \vec{t}(\vec{q}) \qquad \text{(eq. IV.12)}$$

Neste caso a assimetria do espalhamento difuso pode permitir a determinação do tipo de defeito. Por exemplo: se lacuna, usando-se que $\mathrm{Re}\, f^{D}_{\vec{H}} = - f_{\vec{H}}$; se intersticial, usando-se que $\mathrm{Re}\, f^{D}_{\vec{H}} = f^{I}_{\vec{H}} \cos(\vec{H} \cdot \vec{R}^{I})$ e aqui, a $I_{anti}(\vec{K})$ nos dá uma informação direta da posição R^{I} do intersticial.

Para campos de deslocamentos maiores ou/e reflexões de altas ordens temos $(L_{\vec{H}}/c) >> 1$. Agora o espalhamento nos átomos da região distorcida, vizinha ao defeito, é mais importante que o espalhamento no defeito e a equação 19 com o campo de deslocamento dado pela equação 12.b se torna

$$I_{anti}(\vec{K}) = 2cN\{|f_{\vec{H}}|^2 \frac{L_{\vec{H}}}{c} \frac{H}{q \cdot V_c} \sum_{ij\ell} \hat{H}_i \bar{g}_{ij}(\vec{\kappa})\, \kappa_\ell\, P_{j\ell}\} \qquad \text{(eq. IV.21)}$$

Como temos na equação $L_{\vec{H}}/c$ sempre positivo, o sinal desta contribuição para o espalhamento difuso dependerá do produto $(\hat{H} \cdot \vec{\kappa})$ e do próprio campo de deslocamento. Vacâncias são defeitos que foram centros de dilatação, seus campos de deslocamentos são dirigidos no sentido fora→dentro do defeito, os campos são negativos e se $(\hat{H} \cdot \vec{\kappa} < 0)$, as intensidades de espalhamento difuso serão maiores para ângulos menores que o de Bragg. Para centro de compressão, os intersticiais por exemplo, as intensidades maiores se dão no outro lado da reflexão de Bragg, quando $(\hat{H} \cdot \vec{\kappa} > 0)$ ou seja, quando

θ é maior que θ_B. De maneira geral se verifica que para fortes campos de deslocamentos o centro do espalhamento difuso está deslocado para uma posição no sentido contrário à variação $\delta\vec{H}$ da reflexão de Bragg devido à expansão da rede.

Uma consequência importante da linearidade da equação 19 em $\tilde{t}(\vec{q})$ é que $I_{anti}(\vec{K})$ também tem um plano nodal sempre coincidindo com o plano nodal do espalhamento Huang e por isso, a posição do plano nodal da intensidade Huang não é perturbada por este termo e mais, a forma das curvas de isointensidades permanece praticamente inalterada até que para q maiores elas são puxadas para fora de um lado da reflexão e comprimidas do outro lado.

IV.1.7. Espalhamento difuso de raios X longe da reflexão de Bragg

À medida que $\vec{K}$ se distancia do vetor da rede recíproca $\vec{H}$, isto é, quando passamos a ter valores grandes de q, estes valores correspondem no espaço real, a pequenos valores de r e, por conseguinte, a regiões internas do defeito ou a sua vizinhança imediata. Para esses valores maiores de q, a intensidade de espalhamento difuso pode ser obtida por uma aproximação assintótica e será proporcional a q^{-4}. Este espalhamento é o chamado espalhamento de Stokes-Wilson e o comportamento assintótico é dado por

$$I_{SW}(\vec{K}) \simeq cN\,|f_{\vec{K}}|^2\,\frac{1}{q^4}\,\phi(\vec{\kappa}),$$

onde $\phi(\vec{\kappa})$ representa a dependência angular e envolve o fator de fase.

Em regiões onde os deslocamentos dos átomos da rede são grandes, I_{SW} pode apresentar, em determinadas direções, 2 comportamentos: 1) $I_{SW} \propto q^{-(10/3)}$ para regiões próximas a região do espalhamento Huang; 2) $I_{SW} \propto q^{-4}$ para as demais regiões.

IV.1.8. Espalhamento difuso por agregados ("clusters")

Quando cN defeitos pontuais se agrupam formando um agregado, há uma concentração mais baixa de novos defeitos dada por $c_{c\ell} = c/n_{c\ell}$, onde $n_{c\ell}$ é o número de defeitos pontuais no "cluster". Se $N_{c\ell}$ é o número de defeitos, de "clusters", devemos esperar que seus campos de deslocamentos sejam bem mais fortes. A teoria supõe válido o princípio da superposição: os campos de deslocamentos dos defeitos pontuais que se agrupam, se superpõem; os centros dos "clusters" estão distribuidos aleatoriamente e que estes "clusters" têm simetria esférica, *por exemplo*, uma esfera de raio $R_{c\ell}$ com densidade constante em seu interior.

Para este modelo de superposição nós temos $\vec{t}^{c\ell} = n_{c\ell}\ \vec{t}^{pt}$ ($\vec{t}^{pt}$ é a transformada de Fourier do campo de deslocamento de um defeito pontual).

A intensidade Huang para um cristal com defeitos formando agregados ("clusters") é dada por

$$I_{Huang} = cN\ n_{c\ell}\ |f_{\vec{H}}|^2\ |\vec{H}\ .\ \vec{t}^{pt}(\vec{q})|^2, \qquad \text{(eq. IV.22)}$$

ao invés da equação 13. Ou seja, a intensidade aumenta devido à formação de agregados por um fator de $n_{c\ell}$. Então, o comportamento assintótico, para pequenos q, também é como $1/q^2$. As curvas de isointensidades são bem semelhantes àquelas do caso de defeitos pontuais. Cálculos com modelos em forma de "loops" permitem obter informações acerca da simetria do "cluster" (Trinkaus, 1972).

Analogamente ao caso de defeitos pontuais, a intensidade perto da reflexão de Bragg também tem um termo que diverge como 1/q e dá origem a assimetria do espalhamento difuso para pequenos q. Para "clusters" de intersticiais temos maiores intensidades para ângulos maiores que o de Bragg, enquanto que para "clusters" de lacunas as intensidades são maiores para ângulos menores que o de Bragg. Assim basta analisar a assimetria do perfil de linha para decidir o tipo de "cluster" que está presente.

Para valores grandes de q, uma aproximação equivalente a de Stokes & Wilson (1944), usando um campo de deslocamento

assintótico que tem uma forma geral igual a

$$\vec{t}(\vec{r}) = \left(\frac{A^{(c\ell)}}{r^2}\right) \vec{\tau}(\vec{r}/r),$$

obtem-se a intensidade difusa:

$$I_{SW}(\vec{K}) = c_{c\ell}\, N\, f^2_{\vec{H}} \frac{1}{V_c^2} \frac{H\,|A^{c\ell}|}{q^4} \phi(\vec{\kappa}) \qquad \text{(eq. IV.23)}$$

Com q grande ou $\vec{r}$ pequeno, $\vec{r}$ dentro ou próximo do cluster, campos de deslocamentos do tipo $A\vec{r}/r^2$ não valem mais, por isso é necessário a função $\vec{\tau}(\hat{r})$. A função $\phi(\vec{\kappa})$ que dá a dependência angular pode ser avaliada em alguns casos particulares. Vemos na equação 22 que a intensidade decresce muito rápido, com $1/q^4$. Desde que $A^{c\ell} = n_{c\ell} \times A^{pt}$, a intensidade Stokes & Wilson, diferentemente da intensidade Huang, é somente proporcional a $c = c_{c\ell} \cdot n_{c\ell}$. Outro resultado da teoria importante é que devemos obter intensidade em todos os lugares em torno do ponto da rede recíproca e ainda mais, se $\vec{q}$ tem a direção e sentido contrário de $\vec{H}$, a intensidade cai como $(1/q)^{10/3}$ (Trinkaus, 1971).

A transição entre a região Huang, de dependência com q^{-2}, para a região Stokes-Wilson que cai com q^{-4} permite a determinação de um valor de $q = q_{cr}$ e um raio crítico $R_{cr} = 1/q_{cr}$. Este valor R_{cr} indica a distância ao centro do defeito, a partir da qual a influência do defeito e da região mais fortemente deformada nas cercanias do defeito deixa de ser dominante no espalhamento difuso e o termo dominante passa a ser aquele que corresponde a pequenos q, isto é, os átomos distantes ao defeito, deslocados de suas posições na rede, devido à ação de longo alcance do campo de deslocamentos do defeito. Este raio crítico, R_{cr} é aproximadamente igual ao raio do "cluster" para reflexão de baixa ordem.

As curvas de "rocking" obtidas pelo difratômetro de duplo cristal são intensidades integradas, integrais do tipo da equação 15. A parte simétrica daquela integral dá (Dederichs, 1971 1973, Larson 1973):

$$I_S(q_o) \sim A\, \ell n(e^{1/2}/R_o q_o) \quad \text{para } |q| \leq 1/R_o \quad \text{(eq. IV.24a)}$$

$$I_S(q_o) - C\ [1/R_o^2 q_o^2] \qquad \text{para } |q| > 1/R_o \qquad \text{(eq. IV.24b)}$$

onde A inclui o tamanho e o número de "clusters" e o comprimento de onda da radiação; e, C inclui o tamanho do "cluster" e os índices (hkℓ) da reflexão usada. Para obter a parte simétrica do espalhamento difuso considera-se a média das diferentes (Larson et al 1973, Patel, J.R., 1975) intensidades medidas para iguais q_o ou $\Delta\theta$, num e noutro lado do centro do pico de Bragg. Para $q < 1/R_o$, o gráfico de $I_S(q_o)$ vs. $\ell n\ q_o$ deverá ser linear e, a reta extrapolada intercepta ($I_S(q_o) = 0$) o eixo horizontal dos q em $q_o = e^{1/2}/R_o$ (eq. IV.25a). R_o é proposto como sendo o raio médio do "cluster" (Dederichs, 1971):

$$R_o = e^{1/2}\ d_{hk\ell}/(2\pi\Delta\theta\ \cos\theta_B). \qquad \text{(eq. IV.25b).}$$

O gráfico de log $I_S(q_o)$ vs. log q_o deve ser linear com inclinação m = -2 para $q < 1/R_o$. Para $q > 1/R_o$ podemos ainda ter linearidade mas com inclinação $m \simeq -4$. O valor de q correspondente à intersecção destas duas retas permite calcular R_{cr}:

$$R_{cr} = d_{hk\ell}/2\pi\Delta\theta = 1/q_{cr}. \qquad \text{(eq. IV.26)}$$

IV.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

IV.2.1. Equipamento empregado

Para a obtenção dos perfis de linha empregou-se um difratômetro de raios X com goniostato de três eixos para monocristal, marca Rigaku Denki, produzido no Japão.

O anticátodo do tubo (foco fino) gerador de raios X utilizado foi o cobre. Este tubo doi operado com 50 kV de tensão e 30 mA de corrente eletrônica.

O feixe de raios X assim produzido é policromático. A fim de obter-se um feixe monocromático e bem colimado utilizou-se um cristal monocromador plano. Este cristal acoplado ao difratômetro convencional constitue o denominado espectrômetro de cristal duplo.

Este monocromador foi projetado e construido por Brito Filho (1981) e de adapta a uma das janelas do tubo de raios X do difratômetro. Utilizando-se como cristal monocromador um monocristal

de silício, praticamente livre de discordâncias e com sua superfície paralela ao plano cristalográfico (111), com corte simétrico portanto, montou-se, alinhou-se e centrou-se o monocromador conforme os passos descritos na tese de Brito Filho, 1981.

Este espectrômetro está disposto especialmente de modo a obter-se o arranjo paralelo. Figura IV.4.

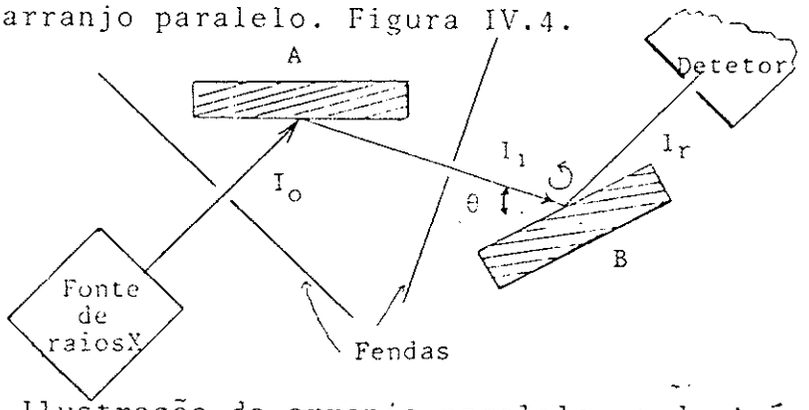


Figura IV.4 - Ilustração do arranjo paralelo, onde A é o cristal monocromador e B a amostra.

I_o ≡ intensidade incidente no cristal monocromador A;

I_1 ≡ itensidade refletida por A e que incide em B;

I_r ≡ intensidade difratada por B e que emerge do sistema.

O feixe emergente do monocromador e que incide no cristal a ser estudado tem uma divergência máxima esperada de $4,5 \times 10^{-4}$ rad na horizontal e de $7,1 \times 10^{-4}$ rad na vertical. O monocromador pode ser ajustado de modo que somente a linha $K\alpha_1$ do Cu esteja presente. A largura espectral esperada é de $(4,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ Å (Brito Filho, 1981).

A detecção do feixe de raios X é obtida através de um detector proporcional acoplado a um sistema analisador e discriminador de pulsos. Efetuou-se uma discriminação de altura de pulso, fazendo-se o feixe de raios X emergente do monocromador incidir diretamente no detector A discriminação do sistema de detecção foi feita impondo-se que 90% da intensidade incidente do detector fosse capaz de passar pela janela do discriminador de pulso.

Outros equipamentos acessórios do difratômetro: um registrador gráfico, utilizado para o levantamento preliminar dos perfis, registradores de pulsos digital visual e com impressora

em fita de papel, usados no levantamento ponto a ponto dos perfis de linha.

IV.2.2. Centragem e alinhamento

Com o feixe emergente do monocromador, colimado e dirigido ao centro do goniostato do difratômetro deve-se centrar e alinhar a amostra neste goniostato.

Um cristal está centrado e alinhado quando: estiver fixo sobre uma cabeça goniométrica adaptada ao goniômetro do difratômetro de tal modo que sua superfície livre contenha o centro do goniômetro e tenha sua normal coincidente com o eixo $\vec{\phi}$, eixo perpendicular à base da cabeça goniométrica. Os movimentos do goniômetro permitem rotações da amostra em torno do eixo $\vec{\phi}$, do eixo horizontal $\vec{\psi}$ e do eixo vertical $\vec{\omega}$. O eixo $\vec{\phi}$ é sempre perpendicular a $\vec{\psi}$ mas pode formar qualquer ângulo com o eixo $\vec{\omega}$. A cabeça goniométrica permite, para ajustes, deslocamentos limitados do cristal: translações em direções mutuamente perpendiculares ($\vec{x}$, $\vec{y}$) contidas num plano paralelo à base e rotações em torno destes eixos ($\vec{x}$ e $\vec{y}$). O cristal pode se mover limitadamente ao longo da normal à base gracas a um mecanismo existente no suporte da cabeça goniométrica.

As operações de centragem e de alinhamento estão descritas pormenorizadamente no trabalho de tese de Frugolli, P.A, 1981 e podem ser resumidas assim:

- centragem óptica:

  a) ajuste e focalização da luneta.

  a.1. O eixo da luneta deve ser constrangido a coincidr com a direção horizontal, perpendicular ao eixo vertical do goniostato.

  a.2. O cruzamento do retículo da objetiva da luneta deve coincidir com o centro do goniostato.

  a.3. A posição do cristal e/ou da luneta devem ser ajustadas de modo que arestas de faces paralelas do cristal estejam em foco.

b) Ajuste do perpendicularismo entre a placa monocristalina e o eixo vertical do goniostato.

c) Ajuste da altura do cristal.

• Centragem com raios X

Girando-se o cristal em torno do eixo $\vec{\omega}$, coloca-se o mesmo na condição de Bragg para um plano cristalino perpendicular ao eixo $\vec{\phi}$. Faz-se incidir sobre ele raios X. Com muito cuidado ajusta-se a posição do cristal, através dos movimentos da cabeça goniométrica, de tal forma que o cristal sofra rotações de até 2π radianos em torno do eixo $\vec{\phi}$ sem que haja, em nenhum instante, queda apreciável na intensidade de raios X difratada. Para a reflexão (400), plano paralelo à superfície nas amostras crescidas na direção [100], não é difícil conseguir-se uma centragem e alinhamento tais que a intensidade difratada não caia mais que 10% de seu valor máximo, de pico.

IV.2.3. Procedimento experimental na obtenção dos perfis

Os perfis de linha foram obtidos a partir do cumprimento de duas estapas:

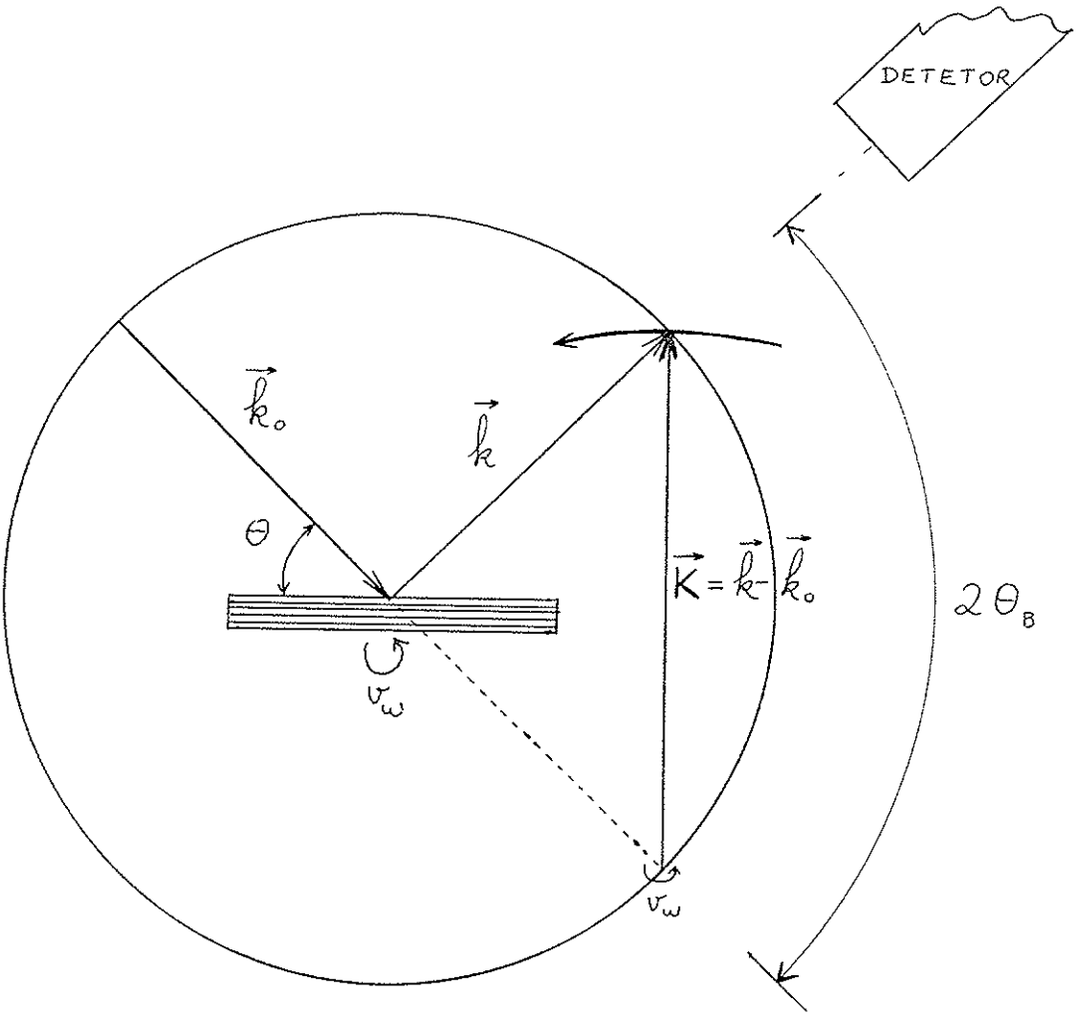
I. Varredura automática com auxílio de registrador gráfico.

Com o cristal centrado e alinhado no goniostato, com o conhecimento do ângulo de Bragg θ_B da reflexão (hkℓ) desejada e da orientação relativa deste plano (hkℓ) e a normal à superfície da amostra, eram realizadas rotações em torno de $\vec{\phi}$, $\vec{\psi}$ e $\vec{\omega}$ de tal modo que o vetor do espaço recíproco $<hk\ell>$ ficasse contido no plano de incidência, o plano horizontal. Se isto é conseguido somente realizando rotações em torno de $\vec{\phi}$ e $\vec{\psi}$, o valor de ω correspondente à intensidade difratada máxima ω_o é igual a θ_B. Se não, $\omega_o \neq \theta_B$.

Iniciando com um ω menor que ω_o alguns graus, ativa-se o sistema de varredura automática com registrador gráfico. Esta operação pode ser descrita assim: (Figura IV.5)

a) O sistema de detecção está fixo de modo a formar com a direção do feixe de raios X incidente, ângulo igual a $2\theta_B$.

GEOMETRIA DO ARRANJO PARA A OBTENÇÃO DOS PERFIS.



$$|\vec{K}| = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{sen}\theta \qquad |\vec{k}| = |\vec{k}_o| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\vec{H} = \langle h\, k\, \ell \rangle$$

$|\vec{H}| = |\vec{K}| \Longrightarrow$ Na varredura em ω, o vetor de espalhamento $\vec{K}$ é constrangido a entrar na esfera de Ewald sem que o seu módulo mude. (O detector está fixo em $2\theta_B$).

Figura IV.5

b) O cristal gira em torno de $\vec{\omega}$ com velocidade angular v_ω e a intensidade difratada é registrada em papel que se move com velocidade V. Escolhe-se uma escala para o papel de modo que a intensidade de pico seja bem próxima do fundo de escala. A velocidade V, do papel é determinada em função da largura à meia altura do pico. Finalmente, a velocidade de varredura v_ω é escolhida de modo que a produto $v_\omega \times \tau$ seja o menor possível. (Parrish et al, 1965) τ é a constante de tempo da eletrônica e não pode ser escolhida arbitrariamente pequena sem que hajam flutuações exageradas e indesejáveis da pena. Uma escolha típica utilizada foi de:

$$\text{Reflexão (331)} \begin{cases} v_\omega = (\frac{1}{32})^\circ/\text{min} \\ V = 40 \text{ mm/min} \\ \tau = 0{,}5 \text{ s} \\ R = 100 \text{ CPS (fundo de escala)} \end{cases}$$

O perfil de linha assim obtido é utilizado para dar as diretrizes do procedimento seguinte e para fazer uma avaliação preliminar e qualitativa dos parâmetros do perfil.

II. Varredura manual, ponto a ponto.

Se fizermos $v_\omega = 0$ o produto $v_\omega \times \tau = 0$ se torna mínimo e teremos maior fidelidade no perfil. Assim, iniciando-se com um $\omega << \omega_0$, registra-se em papel a intensidade integrada para um intervalo de tempo Δt. Incrementa-se ω e repete-se o processo.

O incremento $\Delta\omega$ escolhido variava de modo que se tornava mínimo, $\Delta\omega = 2{,}5 \times 10^{-4}$ graus, quando a intensidade sofria maiores variações. O intervalo de tempo Δt dependia da intensidade de pico difratada. Para reflexões fortes era de 10 s e, para as reflexões mais fracas, de 40 s. Na verdade, para todos os perfis, antes de se incrementar o ω, repetia-se a contagem de intensidades 2 ou 3 vezes.

Reflexões estudadas: (111); (333); (220); (422); (440); (311); (331); (511) e (400).

A fim de se obter curvas de isointensidades em torno do nó (400) da rede recíproca, levantou-se perfis de linha desta

reflexão ao longo de diversas direções: no plano perpendicular ao vetor da rede recíproca <100>, nas direções <010> ,...., <011> , ..., <001>, ... até a direção $<0\bar{1}0>$, girando o cristal em torno da direção <100>, paralelo ao eixo ϕ, de 15 em 15 graus.

IV.3. RESULTADOS

Uma das diferenças entre a intensidade de Bragg de um cristal real e a de um cristal ideal é que em um cristal real a intensidade é reduzida por um fator, o fator de Debye-Waller estático.

$$\frac{I_r^p(\vec{H})}{I_i^p(\vec{H})} = e^{-2L_{\vec{H}}} \qquad \text{(eq. IV. 27)}$$

Aqui, I_r^p é a intensidade de pico para um cristal real e I_i^p é esta intensidade no cristal ideal.

O fator de Debye-Waller é dado por

$$L_{\vec{H}} = c \sum_n (1 - \cos \vec{K} \cdot \vec{t}^n).$$

Esta soma, como já vimos, dá o número de átomos fortemente deslocados dos seus sítios da rede devido à presença do defeito. O fator $L_{\vec{H}}$ pode ser estimado para campos isotrópicos e para meios isotrópicos, $\vec{t} = A\vec{r}/r^3$ e $A = P_0/4\pi c_{11}$, através da expressão

$$L_{\vec{H}} \cong \frac{1}{6} H^2 \left(\frac{c\ 4\pi\ A^2}{V_c} \left(\frac{1}{d_c}\right)\right), \qquad \text{(eq. IV. 28a)}$$

onde d_c = raio iônico.

Quando há formação de agregados, as correlações entre os defeitos pontuais e as flutuações dos campos de deslocamentos aumentam muito, provocando um aumento do fator de Debye-Waller, $L_{\vec{H}}$. Se a densidade dos defeitos não é muito grande no "cluster", obtêm-se (Dederichs, 1970) para um campo de deslocamento isotrópico,

$$L_{\vec{H}} \cong \frac{1}{6} H^2 \left[\frac{c\ 4\pi\ A^2}{V_c} \left(\frac{1}{d_c}\right)\right] \left[1 + n_{c\ell} \left(\frac{d_c}{R_{c\ell}}\right)\right]$$

(eq. IV.28 b)

Nesta equação, $n_{c\ell}$ é o número de defeitos no "cluster" de raio

médio $R_{c\ell}$. Este número de defeitos é dado, para um cluster esférico com densidade ρ_o de defeitos pontuais constante no seu interior, por

$$n_{c\ell} = \rho_o \left(\frac{4\pi}{3}\right) R_o^3/V_c \qquad \text{(eq. IV.29)}$$

R_o é o raio do "cluster" e $5/6\ R_o = R_{c\ell}$ é o raio médio deste "cluster" (Dederichs, 1970).

Se os defeitos pontuais não formam aglomerados, "cluster", podemos calcular $L_{\vec{H}}$ pela equação IV.28a no caso de campos de deslocamentos isotrópicos e num meio isotrópico. O parâmetro d é zero para meios isotrópicos e, no silício ele vale

$$d = C_{11} - C_{12} - 2C_{44} = (16,57 - 6,39 - 2 \times 7,96) \times 10^{11} =$$

$$d = 5,74 \times 10^{11} \text{ dinas/cm}^2.$$

Apesar disto, apenas para fazer uma estimativa de c, usaremos esta expressão (eq. IV.28a) pois ela permanece válida para meios anisotrópicos com uma constante A um pouco modificada.

Além desta expressão usaremos também a expressão que dá a expansão da rede,

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \frac{c}{V_c} \sum_{i=1}^{3} P_{ii}/(C_{11} + 2C_{12}).$$

Se usarmos a hipótese de defeito isotrópico esta equação pode ser escrita como:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{c}{V_c} \frac{p_o}{(C_{11} + 2C_{12})} \qquad \text{(eq. IV.30)}$$

A amostra Aϕ, Si dopado com Sb na concentração de 8×10^{18} cm^{-3}, tem os seguintes parâmetros determinados a partir da tabela III:

$a = 5,4338$ Å; $a_o = 5,43073$ Å (parâmetro de referência)

$$\frac{\Delta a}{a} = 5,65 \times 10^{-4}; \; V_C = 160,4 \times 10^{-24} \; cm^3$$

$d_C = 1,18 \times 10^{-8}$ cm ≡ usamos o raio tetraédrico do Si.

$C_{11} = 16,57 \times 10^{11}$; $C_{12} = 6,39 \times 10^{11}$(dinas/cm^2).

Estes valores substituidos na equação IV. 30 dão

$$c \; P_o = 2,66 \times 10^{-13} \text{ dinas . cm} \qquad \text{(eq. IV.31)}$$

O quociente da equação IV. 27 foi obtido para esta amostra, para a reflexão [0 0 4], a partir de dez curvas de "rocking" experimentais, cada uma delas correspondendo a uma dada orientação da amostra no goniômetro: a direção normal ao plano (0 0 4) sempre no plano horizontal, o de incidência, mas o ângulo entre, por exemplo, a direção [1 0 0] e a vertical mudava de uma curva para outra. A posição relativa e o "movimento" do espaço recíproco em relação à esfera de Ewald em cada curva era diferente. Estas intensidades foram comparadas com uma curva teórica calculada com uso da teoria Dinâmica de Raios X e usou os mesmos parâmetros experimentais usados por nós nos levantamentos de nossas curvas experimentais. Este perfil teórico foi calculado por Carlos A.Carvalho 1985 por ocasião da realização de sua tese de mestrado e a validade de seus resultados para as nossas amostras nos foi demonstrada numa comunicação particular. Carlos afirma que apesar do fato de nossas amostras estarem expandidas, por exemplo esta amostra Aϕ tem um $\frac{\Delta V}{V} = 0,00172$, não terão um espalhamento de Bragg muito diferente daquele de uma amostra ideal, pelo contrário, a largura à meia altura, por exemplo, difirirá de apenas 0,2%.

Calculamos dez valores do quociente da eq. IV. 27 e com sua média obtivemos $L_{\vec{H}} = 0,0443$. Para a reflexão [0 0 4], $H = 4,63 \times 10^8$ cm^{-1}. Resolvendo a equação IV. 28a para o produto $c \; P_o^2$ obtemos:

$$c \; P_o^2 = 8,10 \times 10^{-23} \text{ (dinas . cm)}^2 \qquad \text{(eq. IV.32)}$$

A solução do sistema de equações IV.31 e IV.32 fornece $P_o = 3{,}04 \times 10^{-10}$ dinas·cm e $c = 8{,}74 \times 10^{-4}$, ou $cN = 4{,}37 \times 10^{19}$ defeitos pontuais/cm^3.

Vale ressaltar que o resultado $c\,P_o = 2{,}66 \times 10^{-13}$ pode ser obtido diretamente dos elementos do tensor σ_{ij} usando a relação $\bar{\sigma}_{ij} = \frac{c}{V_c} P_{ij}$ e fazendo a seguinte aproximação: não sendo o tensor σ isotrópico usamos

$$\bar{\sigma}_o \simeq \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{3} \sigma_{ii} = 0{,}167 \times 10^{10} \text{ dinas/cm}^2,$$

então, $c\,P_o \simeq \bar{\sigma}_o \times V_c = 2{,}68 \times 10^{-13}$ dinas . cm.

Analisando-se a eq. IV.28b podemos perceber que a atenuação na intensidade devida ao fator $L_{\vec{H}}$ pode ser causada por uma concentração de defeito menor, desde que tenha havido a formação de agregados, pois o fator $[1 + n_{c\ell}(\frac{d_c}{R_{c\ell}})]$ que aparece devido à formação de "cluster", permite que se tenha o mesmo produto $L_{\vec{H}}$ com um c menor no primeiro fator da equação IV.28b.

Considerando agora a formação de agregados, "cluster", verificamos que a equação IV.30 continua válida pois, se substituirmos c pela concentração de agregados $c_{c\ell}$, que é igual a $\frac{c}{n_{c\ell}}$, por outro lado $P_o^{c\ell}$, no modelo da superposição deve ser $n_{c\ell} \times P_o^{c\ell}$, $c_{c\ell}\,P_o^{c\ell} = c\,P_o$. A equação IV28.b, escrita para cristais com agregados, está expressa em termos do campo de deslocamentos de um defeito com $A = \frac{P_o}{4\pi C_{11}}$. Dividindo-se a eq. IV28.b pela equação IV.30, têm-se:

$$\frac{L_H \times a}{\Delta a} = \frac{1}{6} \frac{H^2 P_o}{4\pi C_{11}^2} (C_{11} + 2C_{12}) \left(1 + n_{c\ell} \left(\frac{d_c}{R_{c\ell}}\right)\right) \qquad \text{eq. IV.33}$$

Onde, $R_c = \frac{5}{6} R_o$ e R_o, o raio do "cluster", foi determinado através do procedimento que levou à equação IV.25a. O resultado obtido para esta amostra Aϕ, reflexão [004], foi $R_o = 1{,}665 \times 10^{-4}$ cm.

Apenas para exemplificar o efeito do "clustering", vamos avaliar c usando o modelo de "cluster" com ρ_o constante e com densidade apenas um pouquinho maior que o c encontrado acima, na hipótese de não formação de agregados: $\rho_o \approx 3 \times 10^{-3}$. O valor de $n_{c\ell}$ é então obtido através da equação IV.29, com $R_o = 1{,}665 \times 10^{-4}$ cm e lembrando que a cela unitária do silício tem oito sítios, temos

$$n_{c\ell} = 2{,}9 \times 10^{9}$$

Substituindo todos estes valores na equação IV.33 obtemos P_o

$$P_o = 1{,}05 \times 10^{-7} \text{ dinas. cm.}$$

Finalmente, este valor em IV.30, fornece $c = 2{,}6 \times 10^{-6}$ defeitos por sítio da rede, ou em outras palavras $cN = 2{,}6 \times 10^{-6} \times 5 \times 10^{22} = 1{,}3 \times 10^{17}$ defeitos pontuais por cm^3.

Comparando-se este valor, válido se houvesse tal tipo de agregados, com $c = 8{,}7 \times 10^{-4}$ ou $4{,}4 \times 10^{19}$ defeitos/cm^3 podemos concluir: a) a avaliação feita usando a hipótese da não ocorrência de agregados dá um valor máximo para a concentração de defeitos; b) ocorrendo agregados, como é o caso desta amostra, esta avaliação fica sujeita a uma estimativa mais precisa de $n_{c\ell}$ pois os campos de deslocamentos dos agregados são muito sensíveis ao estado de agregação dos defeitos.

Analogamente à equação IV.30 a relação $\bar{\sigma}_{ij} = \frac{c}{V_c} P_{ij}$ não muda quando ocorrem agregados. A equação IV.22

$$I_{Huang}(\vec{q}) = n_{c\ell}\, cN\, \frac{H^2}{q^2} \left[\gamma^{(1)}\Pi^{(1)}(P) + \gamma^{(2)}\Pi^{(2)}(P) + \gamma^{(3)}\Pi^{(3)}(P) \right] \cdot \left| \vec{f_H} \right|^2$$

em termos dos elementos do tensor σ é

$$I_{Huang}(\vec{q}) = n_{c\ell}\, N \frac{H^2}{q^2} \cdot \frac{\left|\vec{f_H}\right|^2}{c} \left[\gamma^{(1)}\Pi^{(1)}(\sigma) + \gamma^{(2)}\Pi^{(2)}(\sigma) + \gamma^{(3)}\Pi^{(3)}(\sigma) \right] \text{, eq.IV.34}$$

onde os $\Pi^{(i)}$, i = 1,2,3 são calculados com os elementos do tensor σ, ao invés de P.

Vamos estimar o valor de $I_H(\vec{q})$ para um valor de q na região de espalhamento Huang, para a reflexão [004] da amostra A ϕ, na direção $\vec{\kappa}$ = [100] e a 30cm da amostra, com os dados:

$\delta\Theta = 10{,}0'' \rightarrow \delta\Theta = 4{,}85 \times 10^{-5}$rad.; $d_{(004)} = 1{,}3584$ Å

$q = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \cdot \delta\Theta = 2{,}24 \times 10^{4}\ cm^{-1}$; $n_{C\ell} \simeq 3 \times 10^{9}$; $c \simeq 3 \times 10^{-6}$;

$$I/I_o = \frac{(3 \times 10^{9}) \times (5 \times 10^{22}) \times (3{,}81 \times 10^{-28})^2 \cdot (4{,}63 \times 10^{8})^2 \cdot (2{,}132 \times 10^{-6})}{(2{,}24 \times 10^{4})^2 \times (3 \times 10^{-6})}$$

$$I = 7 \times 10^{-15}\ I_o.$$

I_o é a intensidade do feixe primário, considerado não polarizado.

As intensidades obtidas para se traçar as curvas de isointensidades, mostradas nas figuras IV.3a até IV.3e são intensidades relativas. A concentração de defeitos por sítio da rede usada foi de $c \simeq 10^{-14}$, pequena quando comparada com os resultados da discussão deste item. $|f_{\vec{H}}| = 7{,}65$ em unidades eletrônicas, foi obtido da Tabela Internacional para Cristalografia de Raios X. Na tabela IV.5 apresentamos os valores das somas

$(\frac{c}{V_c})^2(\gamma^{(1)}\Pi^{(1)} + \gamma^{(2)}\Pi^{(2)} + \gamma^{(3)}\Pi^{(3)})$ para as direções e reflexões correspondentes às fórmulas fornecidas na tabela IV.3.

As figuras IV.4a e IV.4b mostram algumas intersecções entre o plano tangente Ptg à esfera de Ewald e os planos (100) e $(1\bar{1}0)$, respectivamente. A primeira figura corresponde à orientação da amostra quando a curva de "rocking" é feita com $\phi = 0^{o}$, isto é, com a direção [100] paralela à direção $\hat{x}$, normal ao plano de incidência. Na segunda figura, a direção [100] rodou de $\phi = 45^{o}$ em torno da direção [001], a direção $\hat{z}$. Imaginemos que ao invés de variarmos $\delta\Theta_B$, é a esfera de Ewald, e portanto o plano que a

SOMA: $(\gamma^{(1)}\ \Pi^{(1)} + \gamma^{(2)}\ \Pi^{(2)} + \gamma^{(3)}\ \Pi^{(3)})/(\frac{V_c}{c})^2$

Reflexão	Direções de $\vec{\kappa}$			
[1 0 0]	[1 0 0] $2,132 \times 10^{-6}$	[0 1 0] $6,664 \times 10^{-7}$	[0 1 1] $6,664 \times 10^{-7}$	[1 0 1] $4,906 \times 10^{-6}$
[1 0 0]	[1 1 0] $4,906 \times 10^{-6}$	[1 $\bar{1}$ 0] $4,906 \times 10^{-6}$	[0 0 1] $6,664 \times 10^{-7}$	[1 1 1] $3,284 \times 10^{-6}$
[1 1 0]	[1 1 0] $1,005 \times 10^{-6}$	[1 $\bar{1}$ 0] $8,751 \times 10^{-6}$	[0 0 1] $6,664 \times 10^{-7}$	
[1 1 1]	[1 1 1] $2,090 \times 10^{-6}$	[1 $\bar{1}$ 0] $3,523 \times 10^{-5}$		

Tabela IV.5

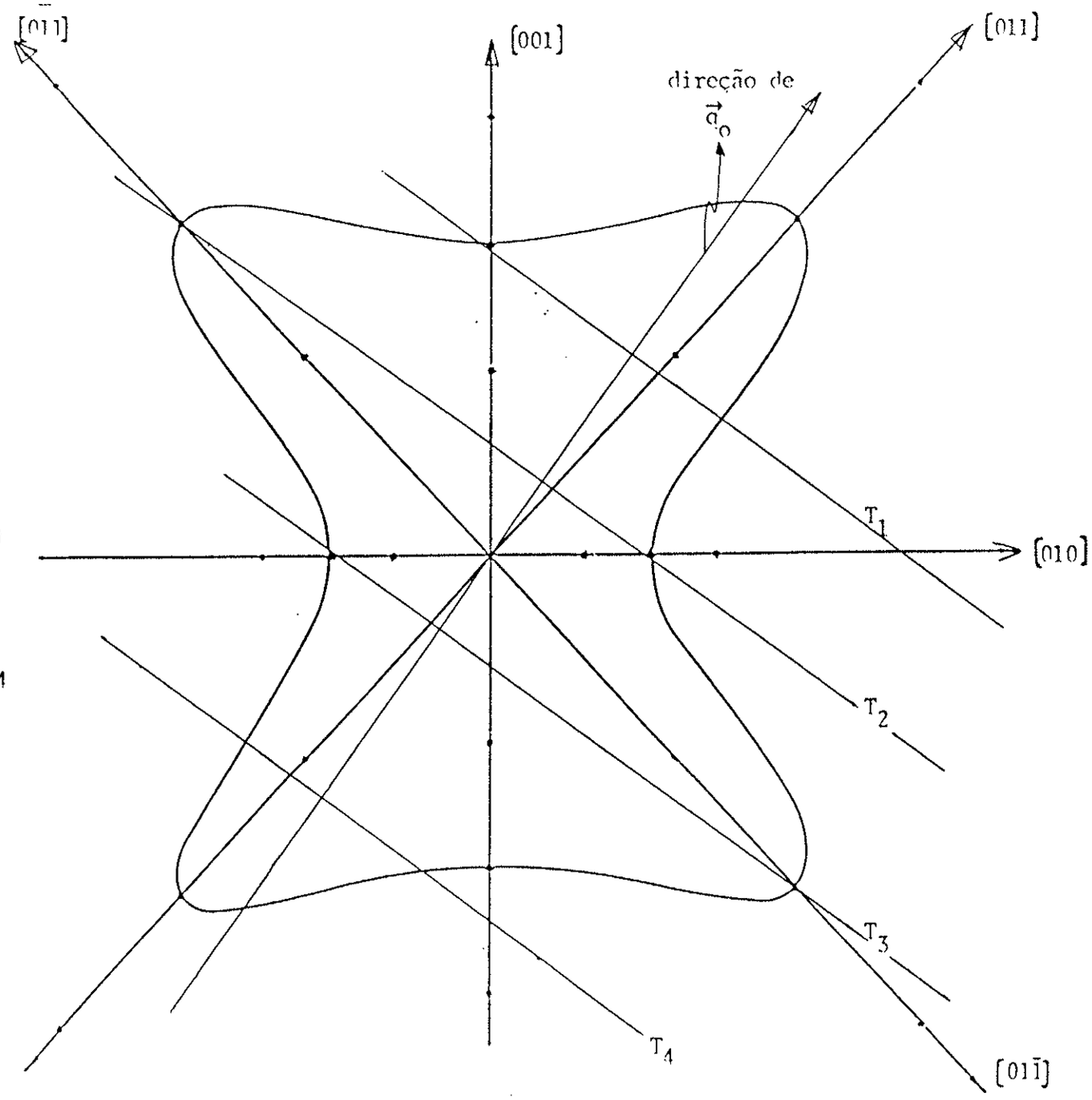


Figura IV.4a - T_1, T_2, T_3 e T_4 são traços do plano Ptg à esfera de Ewald. $\phi = 0°$. T_1 e T_2 correspondem a α's com $\delta\theta_B > 0$.

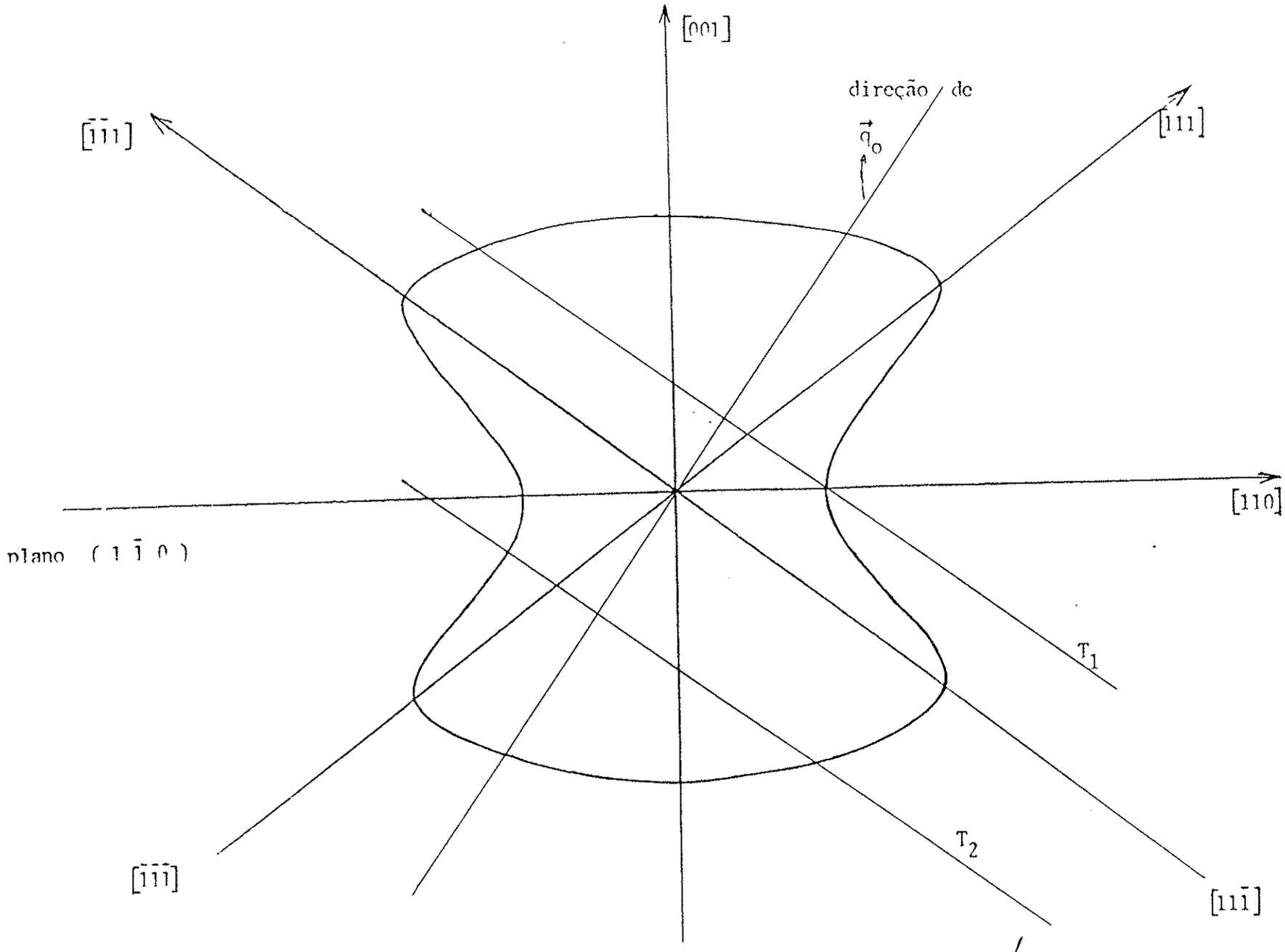


Figura IV.4b: T_1 e T_2 - traços do Ptg à esfera de Ewald. Orientação da amostra: ϕ=45°.
$T_1 \rightarrow \delta\theta_B > 0$; $T_2 \rightarrow \delta\theta_B < 0$.

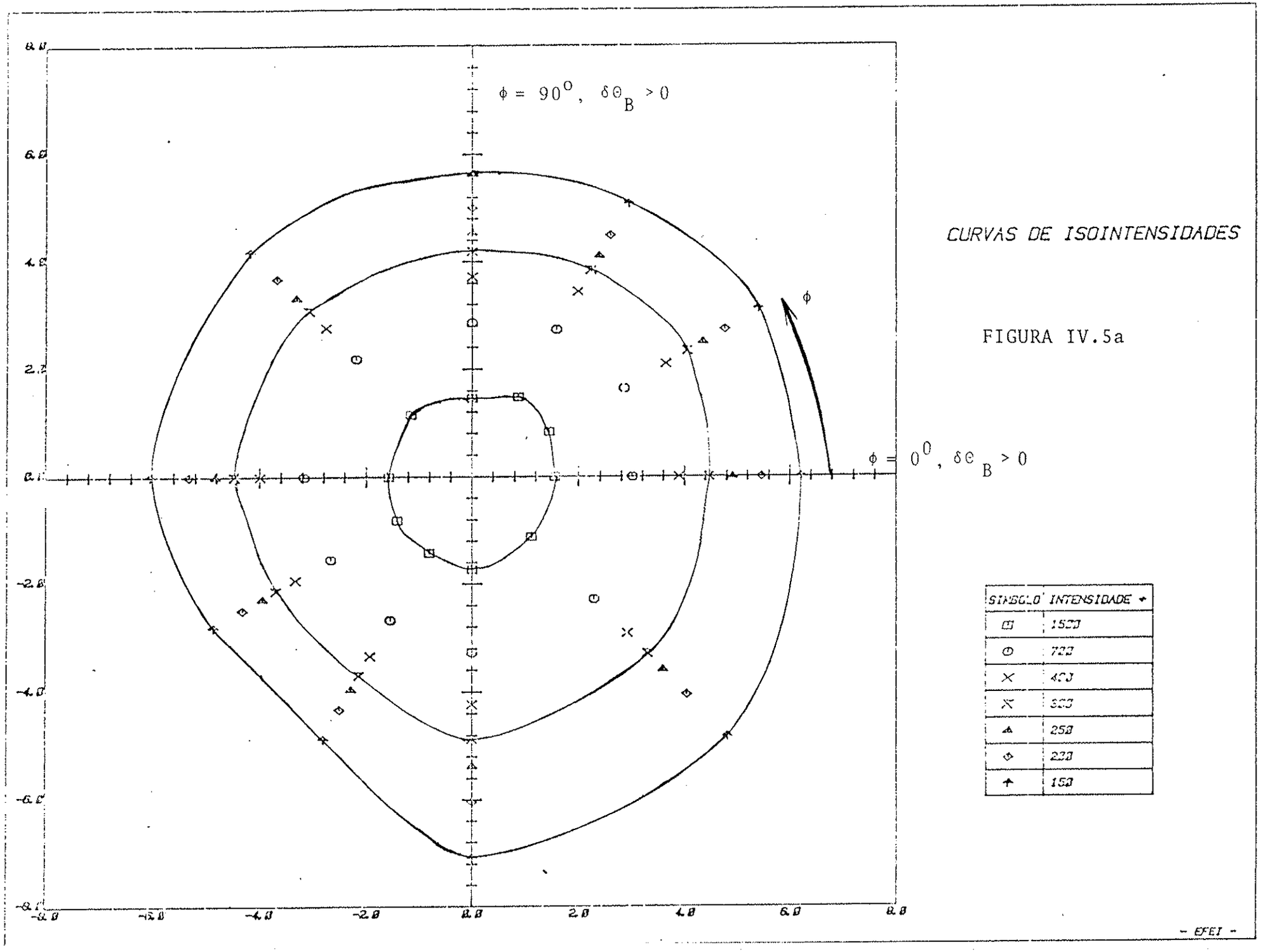
tangencia, que se move de cima para baixo. $\vec{q}_o$ é o vetor cujo módulo dá a distância do ponto da rede recíproca ao plano Ptg e, se $\vec{q}_o > 0$, $\delta\Theta_B > 0$ e quando $\vec{q}_o < 0$, $\delta\Theta_B < 0$. Quando os Ptgs passam perto do ponto de rede, suas interseções com as superfícies de isointensidades devem se assemelhar com uma cônica, elípses ligeiramente achatadas nas extremidades do eixo maior. À medida que $|\vec{q}_o|$ aumenta estas cônicas se deformam e, para $\phi = 0^o$, a forma destas curvas muda , com o eixo maior da "elípse" se alongando como se fosse reproduzir o contorno da foto da nossa galáxia, a Via Láctea e finalmente este eixo maior colapsa, e a forma da curva passa a ser parecida com a de um "bumerangue". Quando $\phi = 45^o$, a "cônica" passa a assumir a forma de um retângulo com vértices arredondados e o que era o eixo maior da "elípse" fica cada vez menor. Os contornos de isointensidades correspondem à mesma intensidade nas duas figuras e por isso, deveríamos esperar espalhamento difuso mais intenso para q maiores na primeira orientação quando comparada com a segunda pois, o espalhamento difuso na direção [011] do espaço recíproco tem uma "cauda" mais longa que aquela correspondente á direção [111], e $\vec{q}_o$ está próximo de uma e da outra direções respectivamente.

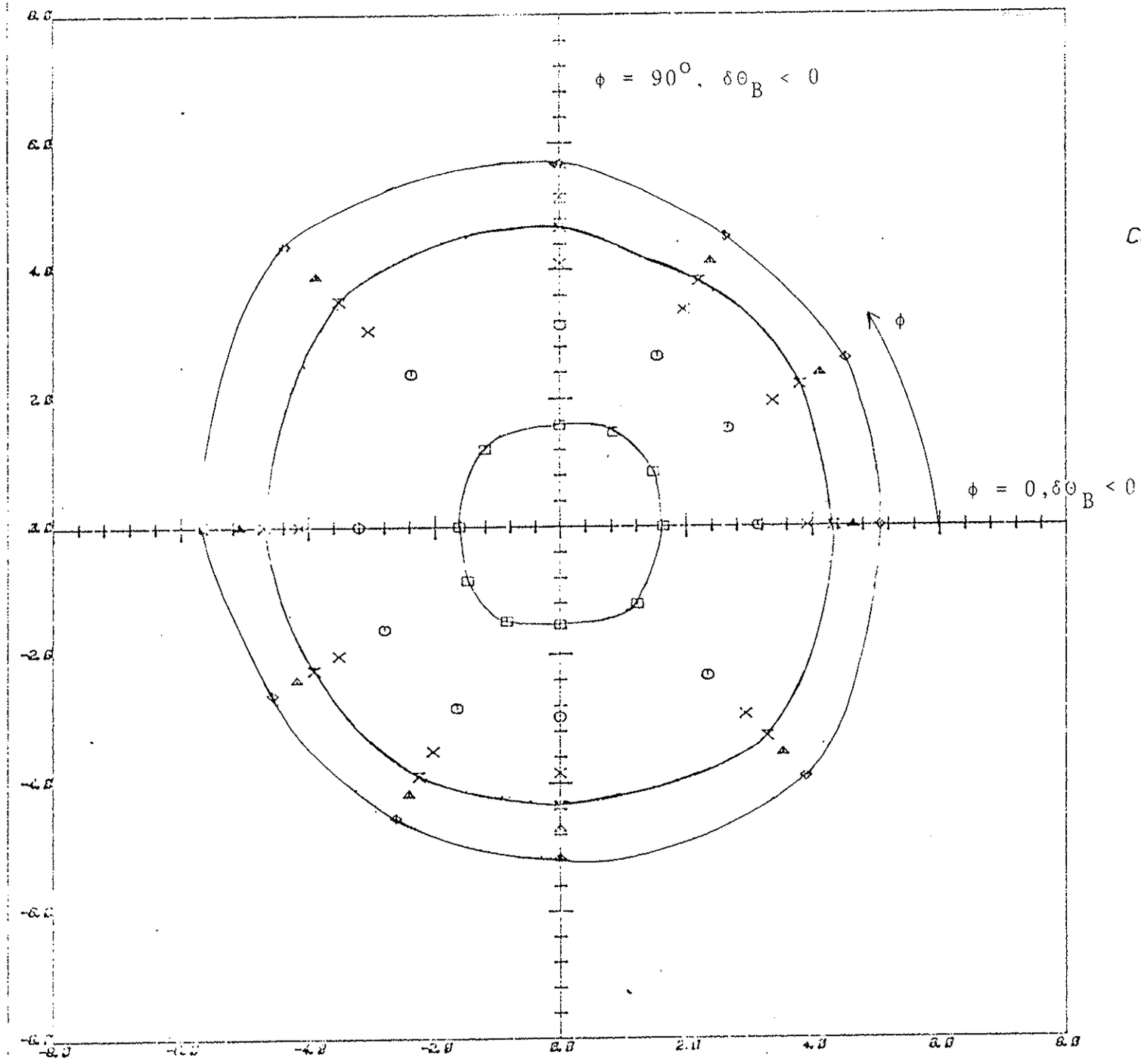
As figuras IV.5 mostram curvas de isointensidades experimentais onde cada orientação do cristal é determinada pelo ângulo ϕ, entre a direção $\hat{x}$ normal ao plano de incidência e a direção [100] do cristal. As figuras IV.5.a e b correspondem a q's bem pequenos, regiões bem próximas à reflexão de Bragg; as outras duas figuras, para regiões com q_o um pouco maiores; IV.5a e IV.5c valem para $q_o > 0$, isto é, para ângulos maiores que o de Bragg e as figs. IV.5b e d são válidas para ângulos menores que o de Bragg. Com o propósito de se comparar estes resultados experimentais com as figuras calculadas IV.3a,b,c,d,e que dão curvas de isointensidades na região Huang sem considerar o termo assimétrico, devemos anular a assimetria dos PL tomando, numa aproximação simples, as médias entre os q's de mesma intensidade para cada PL, ou seja cada ϕ. Se isto for feito para as curvas de isointensidades das figuras IV.5 a e b obtemos praticamente circunferências, o que seria esperado pois estamos bem perto da reflexão

de Bragg. Fizemos isto para uma das curvas das figuras IV.5 c e d, onde a simetria dos campos de deslocamento se faz presente. O resultado é mostrado na figura IV.6 ($I \approx 30$ CPS e $q \approx 2{,}3 \times 10^4$ cm^{-1}). Nela vemos que quando o cristal está orientado de modo que o ângulo $\phi = 135^o$, uma das orientações do cristal onde o módulo do vetor $\vec{q}_o$ está variando numa direção próxima à <111>, o espalhamento difuso é maior mais longe do ponto de rede. Por outro lado, nas orientações da amostra que correspondem a $\phi = 45^o$, 225° e 315° esta intensidade se dá mais perto do ponto da rede do que nas quatro orientações ($\phi = 0^o$, 90°, 180° e 270°) onde o vetor $\vec{q}_o$ está variando próximo da direção <011> . Este último resultado concorda com as nossas espectativas a partir da análise das curvas de isointensidades calculadas mas a "cauda" mais comprida do espalhamento difuso próximo à reflexão [004] e apenas numa das direções <111> , não era esperada. Vale ressaltar que a estimativa do erro da intensidade feita ($\Delta I \propto \sqrt{I}$), leva a uma imprecisão na determinação do ponto deste gráfico (IV.6) bem menor que a alteração observada. Este tipo de resultado já foi observado para o silício por J. Harada e K.Wakamatsu (1978) quando media o espalhamento difuso em torno das reflexões [111]e [220] , tendo também obtido intensidades difusa maiores numa direção <111> que noutra. No seu artigo Harada e Wakamatsu afirma que o defeito encontrado deve ter alguma relação com o processo de crescimento do cristal.

Na tabela IV.6 são mostradas algumas características dos agregados nos monocristais de silício dopados com boro ou antimônio. Os resultados apresentados correspondentes às amostras dopadas com boro foram obtidos por Pimentel e Brito Filho (1983). Para a amostra de Si:Sb ($A\phi$) analisamos além das reflexões (1 1 1) e (3 3 3), a reflexão (4 0 0). Para a análise desta reflexão (400) dispomos de um monocromador operando nesta reflexão. Com este arranjo paralelo, o perfil estudado é pouco afetado pela dispersão. Na reflexão (333) a dispersão não é desprezível (monocromador na reflexão (111)) mas, sendo uma reflexão de ordem mais alta, é mais sensível aos defeitos.

Podemos notar nesta tabela que a dependência da intensidade com q^{-4} , região de Stokes-Wilson, não foi observada na refle

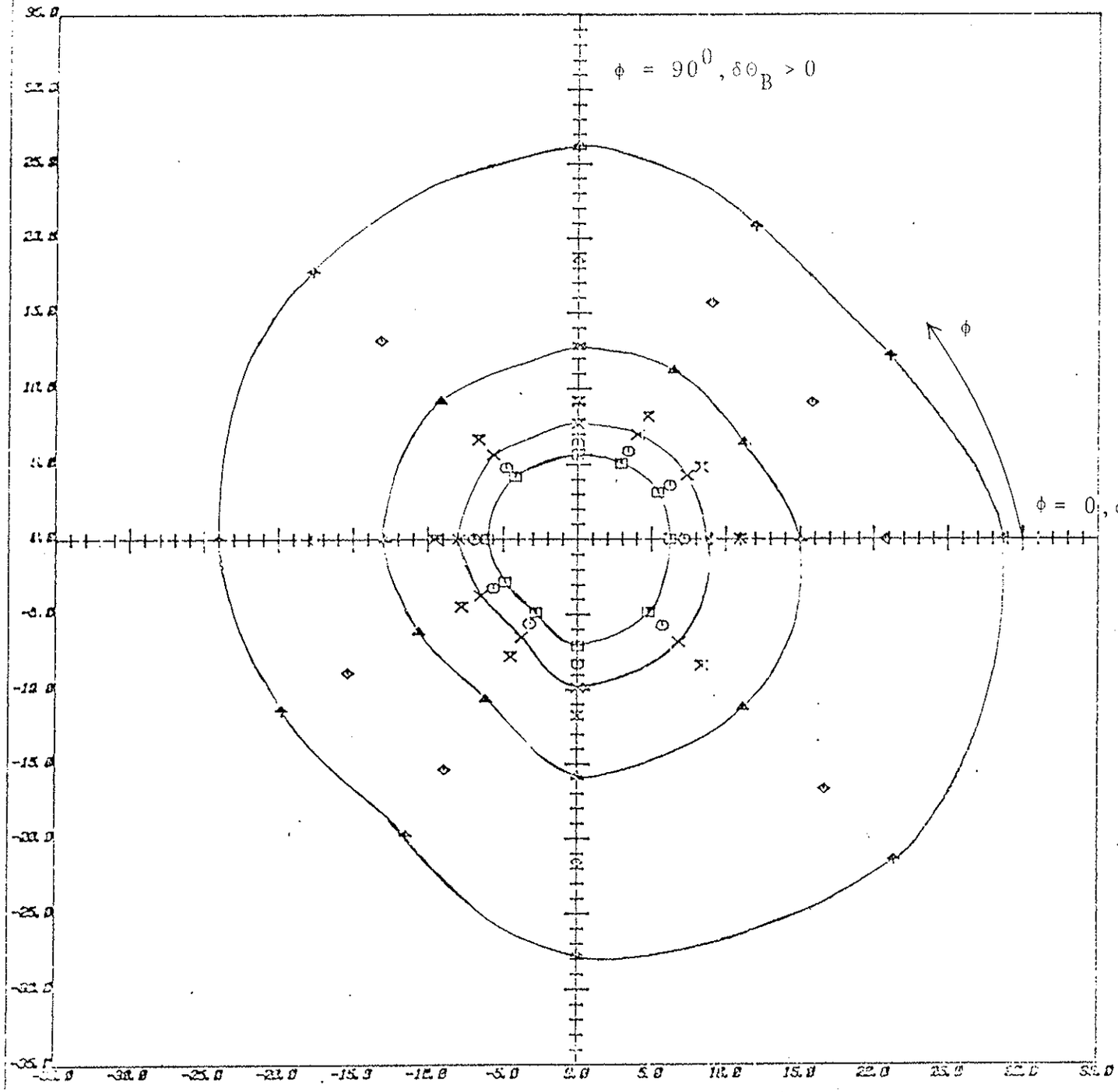

$\phi = 90^0$, $\delta\theta_B > 0$
$\phi = 0^0$, $\delta\theta_B > 0$
ϕ
CURVAS DE ISOINTENSIDADES
FIGURA IV.5a
SIMBOLO INTENSIDADE
1500
700
400
300
250
200
150
- EFEI -



CURVAS DE ISOINTENSIDADES

FIGURA IV.5b

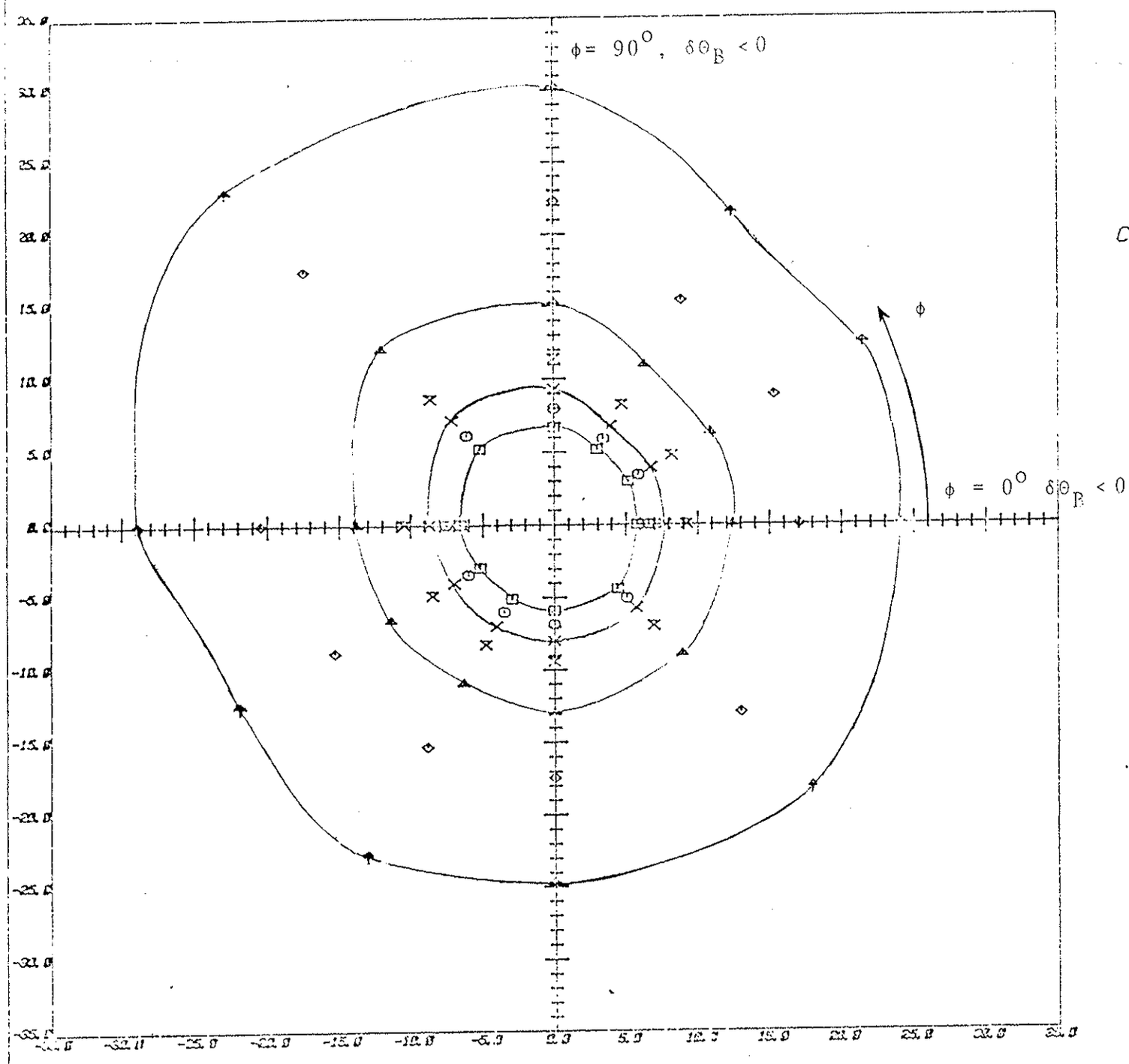
SIMBOLO	INTENSIDADE
⊡	1500
⊏	700
×	400
⋊	300
▲	250
◇	200



CURVAS DE ISOINTENSIDADES

FIGURA IV.5c

SIMBOLO	INTENSIDADE
□	150
⊙	110
×	80
✕	55
△	30
◇	15
+	0



CURVAS DE ISOINTENSIDADES

FIGURA IV,5d

SIMBOLO	INTENSIDADE -
⊡	150
⊙	120
X	80
X	55
▲	30
◇	15
✦	8

- EFEI -

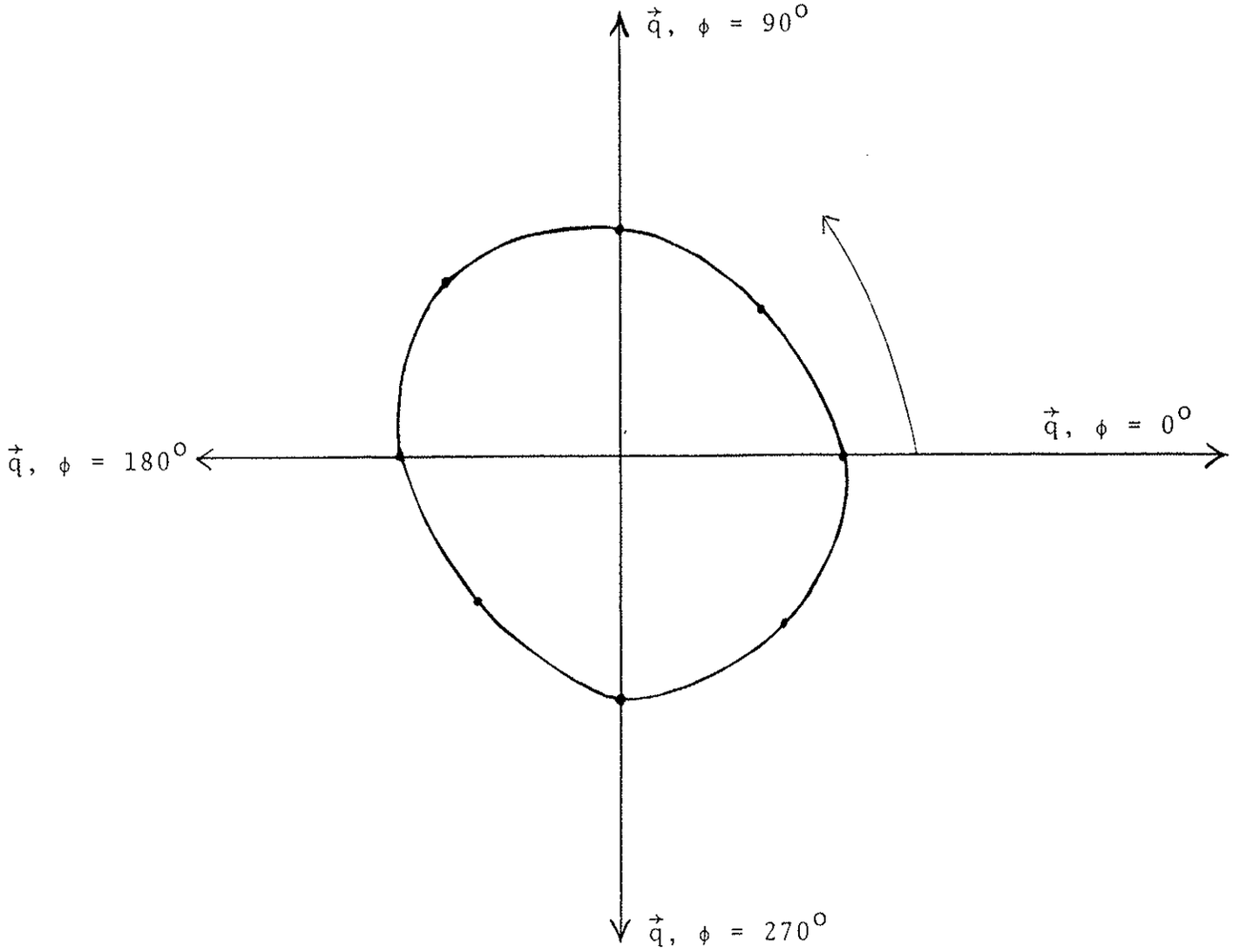


FIGURA IV.6

TABELA IV.6 Características dos agregados nos monocristais de silício dopados com B ou Sb: os tamanhos médios dos "clusters" (R_{Cr} e R_o); a natureza intersticial (I) ou vacância (V). O valor da inclinação m do gráfico log ($\delta\theta_B$) vs. log (Int.) correspondentes as regiões Huang (H) e Stokes-Wilson (SW). ($\theta > \theta_B$: d; $\theta < \theta_B$: e; perfil sem assimetria: NA)

Amostras	Inclinação (- m)						Tamanho médio do "cluster"						Natureza do "cluster"					
	(400)		(111)		(333)		R_o (nm) X 10			R_{Cr} (nm)			(400)		(111)		(333)	
dopante/conc. (cm^{-3})	H	SW	H	SW	H	SW	(400)	(111)	(333)	(400)	(111)	(333)	H	SW	H	SW	H	SW
A ϕ, Sb 8×10^{18}	e1,9 d2,0	2,3 2,2	2,0	2,5 3,5	1,9 2,0	4,3 3,2	$(16\pm2)\times10$	$(16\pm2)\times10$	11 ± 5	e 8,8x10 d 33x10	14 x10 81 x10	26 27	~NA	V	I	I	I	I
A 1, B $1,4 \times 10^{14}$			2,0	~ 2	~2	4,0 3,8		$(11\pm1)\times10$	$9,2\pm5$			33 ± 5 20 ± 3			~NA	NA	I	V
A 2, B $1,6 \times 10^{16}$			2,0	~2	~ 2 1,7	~4		35 ± 4	$9,5\pm5$			20 ± 3 24 ± 4			~NA	NA	I	V
A 4, B $1,5 \times 10^{15}$			2,1	~ 2	~ 2	3,4 4,0		33 ± 3	$11,3\pm6$			36 ± 5 25 ± 4			NA	NA	~I	V
A 5, B $7,0 \times 10^{18}$			1,5 1,2	1,5 1,6	2,0 1,5	2,9 2,4		$7,8\pm0,8$	$5,7\pm3$						I	V	I	V
A 7, B $2,0 \times 10^{19}$			1,4 1,6	1,7 1,8	2,0 1,8	2,5 2,5		$7,8\pm0,8$	$5,2\pm3$						V	I	I	I

xão (4 0 0) da amostra Aϕ, entretanto para a reflexão (111) esta região de espalhamento apresentou uma dependência próxima de q^{-4} apenas para um lado do perfil, isto é, para $\theta > \theta_B$. Assim o raio R_{Cr} calculado corresponde às intersecções das retas com inclinações $m \approx -2$ e $m \approx -2,3$. Os raios de "clusters" estimados, R_o e R_{Cr}, são grandes e a interferência entre o espalhamento devido aos átomos distantes ao defeito e aquele devido à região próxima ou interna ao "cluster" deve ser a causa desta inclinação $|m|$ menor.

Nos estudos anteriores que fizemos com medidas precisas de espaçamentos interplanares (Soares, 1983), encontramos que o processo de difusão de boro no silício altera diferentemente os planos cristalográficos e que o plano (3 3 3) em particular, se contrai de modo mais pronunciado quando as concentrações de boro (c_B) passam acima de 10^{18} cm^{-3}. Nestas amostras (Pimentel e Brito Filho, 1983) foram observadas a tendência geral de alargamento do perfil de linha de reflexões de Bragg com o crescimento de c_B, sendo a reflexão (1 1 1) a mais afetada, mostrando comportamento semelhante ao da variação de parâmetro, ou seja, o alargamento de linha aumenta muito quando c_B passa de $10^{18} cm^{-3}$. Na amostra Aϕ, Si dopado com Sb à concentração de 8×10^{18} cm^{-3} obtivemos uma largura à meia altura $\beta_{1/2} = 9,5''$, que é igual à $\beta_{1/2}$ da reflexão (1 1 1) do silício usado como monocromador, neste caso. Este efeito mostra que o Sb altera menos a rede do silício que o B, isto concorda com os resultados obtidos por Scheffler (1984) e com o que obtivemos, onde o plano (1 1 1) medido pode ter sido um dos que menos foi deformado. A maior ou menor deformação dos planos {1 1 1} , que estão bem inclinados em relação à direção de crescimento <0 0 1>, devem-se, provavelmente, mais aos processos de crescimento que ao antimônio.

As figuras IV.7 e IV.8 mostram os gráficos: Ln ($\delta\theta_B$) vs. Intensidade e Log ($\delta\theta_B$) vs. Log(Intensidade). Os pontos que têm a forma I e que casualmente são os que estão à esquerda, correspondem ao lado esquerdo do perfil, isto é, a ângulos θ menores que o θ_B.

Na figura IV.8 traçamos duas retas com inclinações $m \approx -2$. A existência destas duas retas indica uma distribuição de "clusters" de dois tamanhos médios distintos. Há um acréscimo da

intensidade difusa na região onde $\mathrm{Log}\,\delta\theta_B = -3{,}872$ ou, num $R = 370$ nm, isto é, para q maiores que $1/R = 1/370\ \mathrm{nm}^{-1}$ a intensidade difusa é maior por um fator $10^{1,44}/10^{1,17} = 1{,}85$.

Como a intensidade Huang é proporcional a $n_{C\ell} \times I_H^{Pt}$, supondo válido o modelo de superposição, a intensidade Huang para uma distribuição de "clusters" de dois tamanhos médios diferentes será:

$$I_H^{C\ell} = (n_{C\ell_1} + n_{C\ell_2})\ I_H^{Pt}\ ,$$

onde a soma $n_{C\ell_1} + n_{C\ell_2}$ deve ser igual a $1{,}85\ n_{C\ell_1}$. Aqui, $n_{C\ell_1}$ é o número de defeitos no "cluster" maior, cuja ação se observa na reta da esquerda, em valores de q menores. $n_{C\ell_2}$ é o número de defeitos no "cluster" menor, com raio aproximado determinado pela quebra da "reta" q^{-2}. Assim, obtemos os dois "tamanhos" de "clusters":

$$R_{Cr_1} = 1{,}7 \times 10^3\ \mathrm{nm}$$

$$R_{Cr_2} = 3{,}7 \times 10^2\ \mathrm{nm}.$$

E o número de defeitos $n_{C\ell_2}$ no "cluster" dois (2) é dado por

$$n_{C\ell_2} = 0{,}85\ n_{C\ell_1}.$$

Se substituirmos o valor estimado anteriormente de $n_{C\ell_1} = 3 \times 10^9$, obtêm-se

$$n_{C\ell_2} = 2{,}6 \times 10^9$$

defeitos por "cluster", aqueles de raios médios iguais a 370 nm.

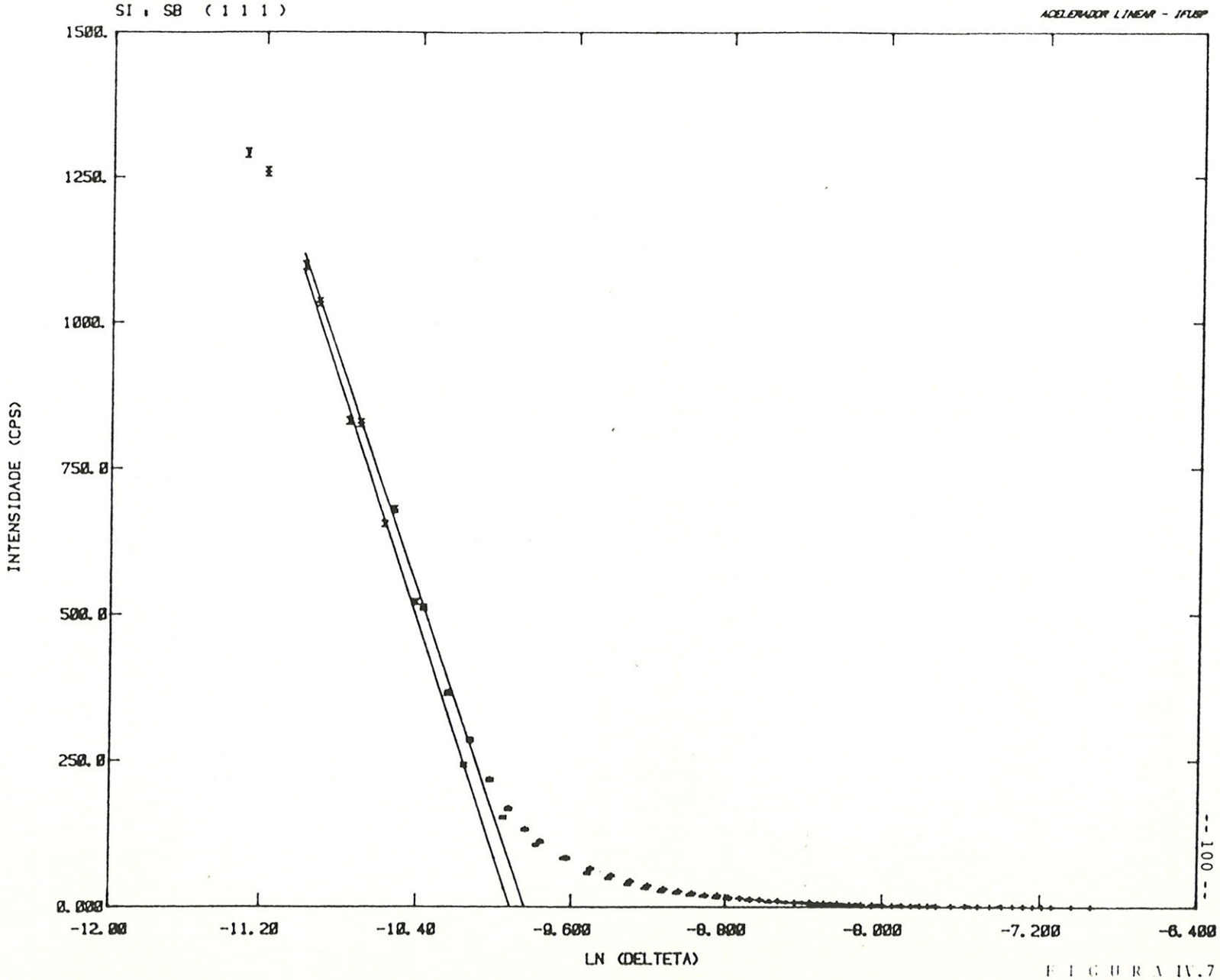
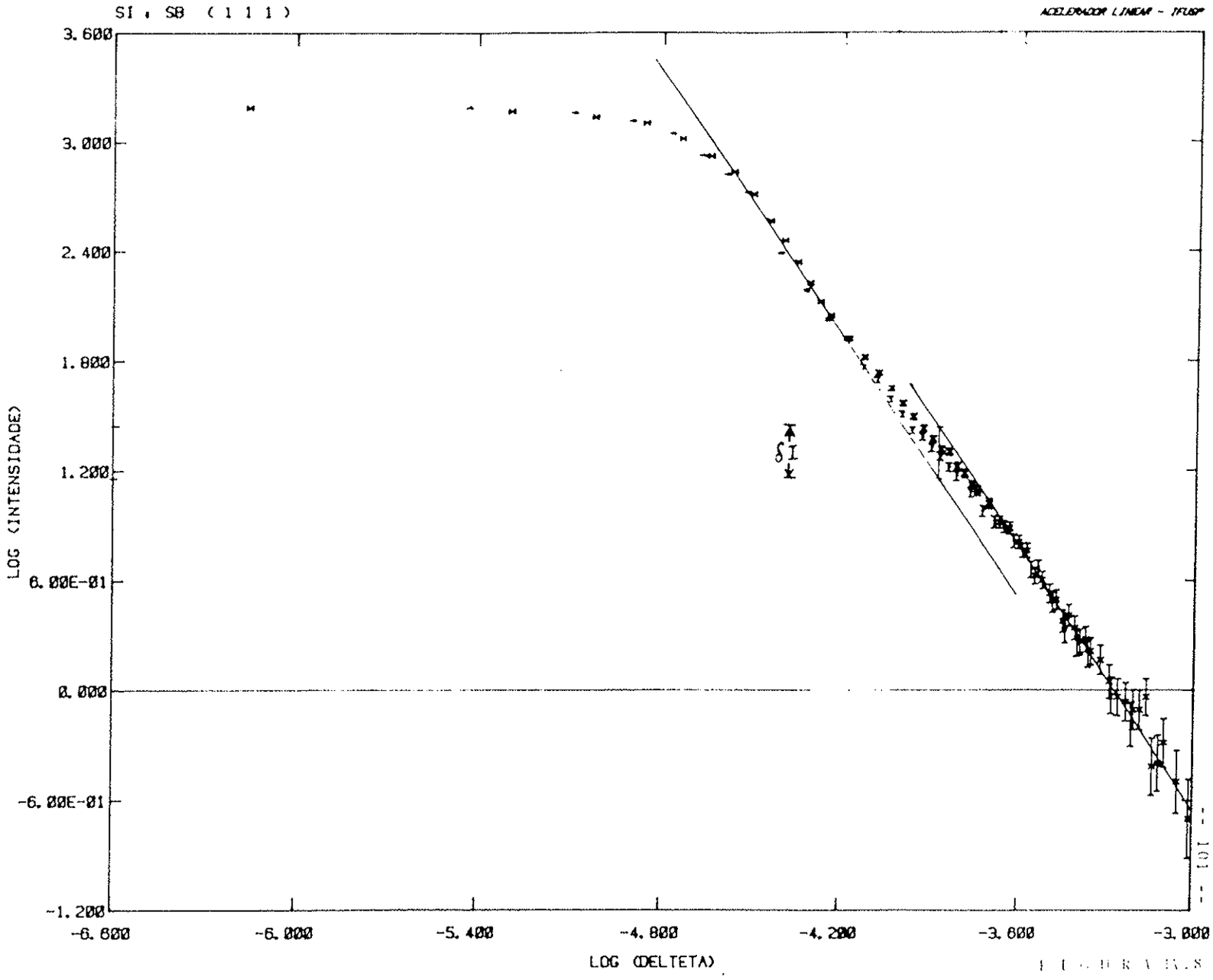


FIGURA IV.7

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FISICA
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1982
R. 2


SI , SB (1 1 1)
ACELERADOR LINEAR - IFUSP
3.600
3.000
2.400
1.800
1.200
6.00E-01
0.000
-6.00E-01
-1.200
LOG (INTENSIDADE)
δI
-6.600
-6.000
-5.400
-4.800
-4.200
-3.600
-3.000
LOG (DELTETA)

V. CONCLUSÃO

Neste trabalho procuramos correlacionar os resultados ob por duas técnicas de raios X distintas, a técnica de pseudo-Kossel e a do espalhamento difuso de raios X em torno de uma reflexão de Bragg.

O estudo do espalhamento difuso requer o conhecimento do valor da expansão da rede mas, além deste valor obtivemos também através da primeira técnica, os elementos do tensor P, momento de dipolo elástico, necessário para se calcular a intensidade de espalhamento Huang e daí, as curvas de isointensidades ao redor de um ponto da rede recíproca. Fizemos uma comparação qualitativa entre estas curvas calculadas e as curvas experimentais obtidas.

Em síntese realizou-se:

- o cálculo da expansão da rede $\Delta a/a$, obtendo-se os parâmetros de rede a;

- o levantamento completo da configuração "stress-strain" de todas as amostras e, investigou-se a existência de um estado de cisalhamento simples, ocorrido com a amostra A7, Si:B ($\sim 10^{19}$ cm^{-3}).

- a partir dos tensores de "stress" , ou P, e suas simetrias, a verificação de que todas as amostras apresentam uma mistura de defeitos diferentes, sendo que a AØ, Si:Sb ($\sim 10^{19}$ cm^{-3}), por exemplo, exibe um tensor com simetria aproximada àquela gerada por defeitos com simetria ortorrômbica;

- a montagem das equações integrais que dão a intensidade Huang em função do vetor $\vec{q}_0$, a partir do tensor σ, para a reflexão (400) e que estão diretamente relacionadas com as curvas de "rocking" experimentais;

- a comparação entre as curvas de isointensidades experimentais com as curvas teóricas, para a reflexão (400);

- a verificação de que o espalhamento difuso de raios X numa das direções <111> é maior do que em outras, reforçando a hipótese de que os processos de crescimento desempenham papel importante no estado final da amostra;

- uma estimativa da concentração c de defeitos pontuais, do raio de "cluster" R_o e do número de defeitos no agregado. Estas estimativas seriam precisas se dispuséssemos de resolução para calcular o espalhamento Stokes-Wilson para esta amostra e reflexão pois, aí teríamos:

$$I_{Huang} \alpha\ n_{Cl}\ c\ N\ P^2,$$

$$I_{SW} \alpha\ c\ P^2$$

e junto com $\Delta a/a \alpha cP$ encontraríamos as três quantidades n_{Cl}, c e P.

Como complementação a este estudo, temos dois aspectos a considerar, a parte teórica e a parte experimental. Em relação a teoria, vemos uma necessidade de desnvolvimento de teorias que levem em conta uma variedade de diferentes defeitos nos cristais. Atualmente é muito difícil analisar resultados experimentais quando se trata de amostras com muitos defeitos diferentes. Larson e col. (1981) examinaram amostras com presenças de intersticiais e vacâncias e propuseram um método para distinguir entre eles.

Em relação à parte experimental, é necessário um investimento na resolução do difratômetro: na parte do monocromador e, principalmente na detecção. Para que hajam melhoras apreciáveis há a necessidade de dectetores sensíveis a posição afim de que se possam levantar curvas de isointensidade difusa em qualquer direção do espaço recíproco. No trabalho de Larson e col. a pouco citado, a resolução alcançada permite a observação de defeitos com tamanhos da ordem de nm (.375 a 2.0). Com cristais tão perfeitos, pouco deformados, há também a necessidade de se medir suas deformações com outras técnicas. Siegert e colaboradores (1984) descrevem um método que permite obter $\Delta d/d \sim 10^{-8}$ onde, naturalmente, o controle de temperatura deve ser muito rigoroso (~0.01 K). A combinação de duas técnicas onde, por um lado se obtém a deformação de cristais com pequena variedade de defeitos distintos, e por outro lado, a análise do espalhamento difuso, permite investigar defeitos muito pequenos, que podem ser estudados por microscopia eletrônica de altíssima resolução.

REFERÊNCIAS:

- Ando, M.; Bailey, D.; Hart, M., - Acta Crys., A34 (1978) 484.

- Aristov, V.V.; Shmytko, I.M., - J. Appl. Cryst., 11 (1978) 662.

- Bardsley, W., W.; - "Progress in Semiconductors" John Wiley and Sons, Inc. New York - vol. 4, 160 (1960).

- Becker, R.; Dorenwendt, K.; Ebeling, G.; Lauer, R., Lucas, W.; Probst, R.; Rademacher, H.R.; Reim, G.; Seyfried, P., Siegert, H., Phys. Rev. Lett, 46 (1981) 1540.

- Becker, P.; Seyfried, P.; Siegert, H., Z. Phys. B., - Condensed Matter 48 (1982) 17.

- Becker, P. e Scheffler, M., Suplemento de Acta Crystallographica, A40 (1984) C-341.

- Berg, H.M.; Hall, E.L., Advances in X-Ray Analysis, 18 (1974) 454.

- Brito Filho, B.C., Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP (1981).

- Brown, L.C., J. Appl. Phys. 43 (1972) 4443.

- Carvalho, C.A., Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP (1985).

- Cerruti, A.; Chezzi, C., Phys. Stat, Sol. 17 (1973) 237.

- Dederichs, P.H.; Leibfried, G., Physical Review 188 3 (1969) 1175.

- Dederichs, P.H., Physical Review B 1 4(1970) 1306.

- Dederichs, P.H., Physical Review B 4 4 (1971) 1041.

- Dederichs, P.H., J. Phys. F: Metal Phys. 3 (1973) 471.

- Dederichs, P.H.; Lehmann C.; Schober, H.R.; Scholz A. e Zeller R., Journal of Nuclear Materials 69 & 70 (1978) 176.

- Ehrhart, P., J. Nucl. Mater 69 & 70 (1978) 200.

- Eisenriegler, E., 2 (1971) 181.

- Fair, R.B., Impurity Doping Process in Silicon, ed. F.F. Y. Wang, North - Holland (1981) 317-442.

- Friedel, J. - Dislocations - Pergamon Press, New York (1964) 427.

- Frugolli, P.A., Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP (1981).

- Frugolli, P.A. e Pimentel, C.A., Phys. Stat. Sol. (C) 117 (1983) 549.

- Fukuhara, A.; Takano, Y., Acta Cryst. A33 (1977) 137.

- Harada, J. e Wakamatsu, K., Appl. Phys. Lett. 32 (5) (1978) 271.

- Hubbard, C.R., Swanson, H.E. e Mauer, F.A., J. Appl. Cryst. 8 (1975) 45.

- Jain, R.K.; Overstraeten, R. Van, J. Appl. Phys. 44 (1973) 2437.

- Johnson, R.A. e Brown, W., Phys. Rev. 127 (1962) 446.

- Joshi e Welhelm - J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 185.

- Kelly, A. e Groves, G.W., "Crystallography and Crystal Defects" Addison - Wesley (1970).

- Koishi, Y. e Gillies, D.C.,Am. Mineralogist 64 (1979) 211.

- Kolbesen, B.O., 2a. Escola Brasileira de Física de Semicondutores - SÃO PAULO - (1985).

- Kolbesen, B.O. e Kladenović, T., Kristal und Techik 15 (1980) K1-K3.

- Krivoglas, M.A., Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals, Plenum, N.Y. (1969).

- Lal, K. e Singh, B.P., Solid State Comm. 22 (1977) 71.

- Lal, K. e Singh, B.P., Indian J. Phys. 53A (1979) 72.

- Lal, K. e Singh, B.P., Acta Cryst. A36 (1980) 178.

- Lal, K. e Singh, B.P., J. Crystal Growth 54 (1981) 493.

- Lal, K. Goswami, S.N.N., Proc. of htc XIIIth International Congress of Crystallography, Hamburg Germany, 1984.

- Larson, B.C. e Barhorst, J.F., Defects in Semiconductors, eds. J. Narayan e T.Y. Tan, North-Holland, Ind. (1981) 151-162.

- Larson, B.C. e Young Jr., F.W., Z. Naturfors. 28A (1973) 626.

- Liaw, H.M., Semiconductor International (1979) 71-82.

- Mathiot, D. e Pfister, J.C., J. Appl. Phys. 55 (1984) 3518.

- Mathiot, D. e Pfister, J.C., XIII Int. Conf. on Defects in Semiconductors, Colorado/USA, 1984.

- Matsmoto, S. e Ishikawa, Y., J. Appl. Phys. 54 (1983) 5049.

- Newman, B.A. e Shrier, A.,J. Appl. Cryst. 3 (1970) 280.

- Parrish, W.; Taylor, J. e Mack, M., X-Ray Analysis Papers - Centrex Publishing Company, Eindhoven (1965) 161.

- Patel, J.R. - J. Appl. Cryst. 8 (1975) 186.

- Pimentel, C.A., Tese de Livre Docência, Instituto de Física da USP (1983).

- Pimentel, C.A. e Brito Filho, B.C., J. Crystal Growth 62 (183) 129.

- Prussin, S., J. Appl. Phys. 32 (1961) 1876.

- Queisser, H.J. - T. Appl. Phys. 32 (1961) 1776.

- Schmith e Stickler - J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1188.

- Seeger, A.; Mann, E. e van Jan, R., J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 639.

- Seeger, A. e Chick, K. P., Phys. Stat. Sol. 29 (1968) 455.

- Siegert, H., Becker, P. e Seyfried, P., Z. Phys. B. - Condensed Matter 56 (1984) 273.

- Slade, J.J.; Weissman, S.; Nakajima e Hirabayashi, M., Journal of Appl. Phys. 35 (1964) 3373.

- Soares, D.A.W., Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica - S.J. Campos (1980).

- Soares, D.A.W. e Pimentel, C.A., J. Appl. Cryst. 16 (1983) 486.

- Stojanoff, V. e Pimentel, C.A., 1a. Escola Brasileira de Física de Semicondutores; Rev. Brasileira de Fis., volume especial (1983).

- Stojanoff, V., Tese de Doutoramento, Instituto de Física da USP (1984).

- Stokes, A.R. e Wilson, A.J.C., Proc. Phys. Soc. 56 (1944) 174.

- Trinkaus, H., Z. Angew. Phys. 31 (1971) 229.

- Trinkaus, H., Phys. Stat. Sol. B51 (1972) 307.

- Vasconcelos, M.B.A., Comunicação particular (1984).

- Yakowitz, H. - Advances in Electronics and Electron Physics. Suppl. 6 (1967) 361.

- Yoshida, M., Jap. J. Appl. Phys. 22 (1983) 1404.