UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

"MEDIDAS DE DISPERSÃO ANOMALA DE RAIOS X"

Irineu Mazzaro

۰.

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para obtenção do título de Doutor em Ciências (Física Aplicada).

	VPP / IPOCC / 301	
ì		M.
ì	8-2-000122	- un
λ.	المستحد ورجوني والماحج جاد	

Orientador: Prof.Dr. A. Ricardo D. Rodrigues

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC FÍSICA

Departamento de Física e Ciência dos Materiais São Carlos - 1989

 MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

 Irineu Mazzaro
 APRESENTADA AO INSTITUTO DE

 FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,

 EM
 13
 DE
 janeiro

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Antonio Ricardo Dröher Rodrigues (orientador) Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato L.LLLE. Prof .- Dr. Ireno Denicolo . / Prof. Dr. Aldo Félix Craievich

Prof. Dr.Lia Queiroz do Amaral 4 (**1** 2 - 2 -

والهريد بهجرات العادات المتاتات

Ā

. .

.

Leonor e José Augusto

.

Agradecimentos

Sinceros ao Professor Antonio Ricardo D. Rodrigues, pela constante orientação, apoio e marcante influência em minha formação.

Ao Professor Cesar Cusatis, pelas profícuas discussões e apoio não só durante a realização deste trabalho, mas desde os tempos de iniciação científica.

Ao Dr. D.H. Templeton, do Laurence Berkeley Laboratory, por nos enviar o programa para o cálculo de f'.

Ao Dr. Carlos B. Ramos Parente, do IPEN, pelas amostras de Germânio.

A Liu Lin pela implantação do algoritmo Simplex nos microcomputadores do Laboratório e ao Hélio N. Tolentino pelo corte de um monocromador assimétrico.

Ao Carlos Roberto Scorzato, Francisco da Silva Tavares, Marlio José do C. Bonfin, Carlos Klimpovus, Marcos E. G. da Luz, Carlos Giles e Rosalina R. P. Oliveira, pelo apoio técnico durante as várias etapas de realização deste trabalho.

Ao Edson e Massahiro da Copyterm, pelas deposições de Selênio.

Ao Maurici e Marcos da Oficina de Óptica do Instituto de Física e Química de São Carlos, pelas deposições de filmes.

SUMÁRIO

Resumo	ìii
Abstract	iv
Lista de Tabelas	v
Lista de Figuras	vi
CAPÍTULO I O FATOR DE ESPALHAMENTO ATOMICO	
I.1 Fundamentos Teóricos	1
I.1.1 Espalhamento de Ondas Eletromagnéticas por elétrons	-
I.1.2 Teorias Semi-Clássica para avaliação de f'	6
I.1.3 Teoria Quântica-Relativistica de Cromer e Libermon	0
I.1.4 Críticas aos Resultados de Cromer e Liberman	0 1 1
I.1.5 Cálculo de f'	10
I.2 Revisão das Medidas de f'	12
Referências	10
CAPÍTULO II TEORIA DINÂMICA DA DIFRAÇÃO DE RALOS X	10
II.1 Introdução	10
II.2 Susceptibilidade Elétrica e Fator de Estrutura	20
II.3 Índice de Refração para Raios X	22
II.4 Equação Fundamental da Teoria Dinâmica	23
II.5 Caso de dois Feixes	24
II.6 Amplitudes nos Casos de Laue e Bragg	28
II.7 Refletividade no Caso Bragg -Cristal Espesso-	29
II.8 Refletividade em Caso Laue	32
II.9 Transmissão Anômala no Caso Laue	35
II.10 Interferômetro de Raios X tipo LLL	35
II.11 Variação na Fase dos Feixes O e H	38
Referências	41
CAPÍTULO III TÉCNICAS EMPREGADAS NA FABRICAÇÃO E	
CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS ÓPTICOS	
DE RAIOS X	
III.1 Introdução a Interferômetros de Raios X	42
III.2 Equipamentos para Orientação e Corte de Cristais	44
III.2.1 Orientação de Cristais	44
III.2.2 Máquina de Corte	45
III.3 Caracterização de Cristais usados em	
Interferometria de Raios X	47
III.4 Descrição de um Difratômetro de Duplo Eixo	48
III.4.1 Calibração e Estabilidade	48
III.4.2 Topografia de Duplo Cristal	51
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇ	AO - IFOSC

i

		ii	
III.5	Geração de Franjas de Interferência	54	
III.6	Otimização do Tempo de Polimento Químico do		
	Silício	57	
III.7	Preparação do Dispositivo Bragg-Laue	64	
	Referências	66	
CAPÍ TUL	O IV MEDIDAS DE DISPERSÃO ANOMALA	00	
IV. 1	Introducão		
		67	
	Metodos interierometricos para Medida de f'	67	
17.2.1	Método Direto	68	
IV. 2. 2	Método $\lambda - \lambda/2$	69	
IV.2.3	Método Diferencial	71	
IV. 2. 4	Análise de erros nos três Métodos	72	
IV. 2. 5	Determinação do Contraste em função de μ t		
	da amostra	75	
IV.3	Preparação das Amostras	77	
IV. 3. 1	Amostras usadas com o Método Diferencial	77	
IV.3.2	Amostras usadas com o Método Direto	80	
IV.4	Arranjo Experimental para as Medidas		
	Interferométricas	82	
IV.4.1	Interferômetro de Varredura Elástica	82	
IV.4.2	Resolução de Energia	86	
IV. 4. 3	Deteção de Fótons	89	
IV. 4. 4	Posicionamento da Amostra	89	
IV. 4. 5	Sistema de Aquisição de Dados	92	
IV. 4. 7	Medidas	94	
1V.5	Processamento das Medidas	98	
IV. D. 1	Determinação das Fases	98	
	Determinação de f'	100	
IV 6 1	Apresentação de l'épelo Método Bragg-Laue	107	
IV 6 2	Apresentação do Metodo	107	
IV.6.3	Controle e Aquisição do Dadas	108	
IV. 6. 4	Determinação de f?	108	
	Referências	109	
CAPI TULC	V RESULTADOS E CONCLUSAES	113	
V. 1	Métodos Interferométricos	11 <i>.</i>	
v. 2	Método Bragg-Laue	11Q	
	Referências	120	
APÊNDI CE	E I	121	
APÊNDI CE	E II	127	

RESUMO

Com a crescente disponibilidade de luz síncrotron, tem-se utilizado cada vez mais a dispersão anômala (f') no estudo de materiais. Apesar dos vários métodos já empregados na medida do fator de espalhamento atômico, ainda é pequeno o número de elementos abrangidos.

Este trabalho apresenta uma contribuição à ampliação da gama de elementos mensuráveis através de um Método Interferométrico Diferencial para a determinação experimental de f'. A sua demonstração é feita através de medidas em Selênio, obtendo-se o mesmo nível de precisão do método λ - λ /2 usado em trabalhos anteriores.

Esses dois métodos são criticados quanto ao limite de erro atingível, devido à sua natureza não-absoluta. Uma técnica de preparação de amostras para materiais de baixo ponto de fusão é explorada, permitindo determinar f' absolutamente, com erro de 0,03 elétron.

A medida do fator de espalhamento atômico através do desvio angular entre as reflexões de Bragg e Laue é proposta e testada, com resultados de qualidade bastante inferior às técnicas interferométricas.

A construção de interferômetros de raios X estáveis e de alto contraste é estudada quanto à seleção dos monocristais de silício e tratamento após o corte do dispositivo, atingindo-se contraste de 80% com estabilidade de uma milifranja por hora.

iii

ABSTRACT

The use of anomalous dispersion (f') in the study of materials has been increasing with the availability of synchrotron radiation. Although many methods have been designed for the measurement of the atomic scattering factor, the number of elements the cover is still small.

This work presents a contribuition to the widening of the range of measurable elements through a Differential Interferometric Method for the determination of f'. Its demonstration is achieved by measurements on Selenium, reaching the same level of accuracy obtained by the $\lambda - \lambda/2$ method used in previous work.

This two methods are criticized in terms of the achievable errors due to its non-absolute nature. A technique for the preparation of samples with low melting point materials is developed, allowing the determination of f' absolutely, with an error of 0.03 electron.

The measurement of atomic scattering factor through the angular offset between Bragg and Laue reflections is proposed and tested, with low quality results compared to interferometric methods.

The construction of high stability and good contrast X ray interferometers is studied in terms of silicon single cristal selection and its treatment after device cutting. 80% contrast was achieved with a stability of one milifringe per hour.

iv

Lista de Tabelas

TABELA I.I

Compilação de Resultados Experimentais para f'. 14

TABELA III.I

Comparação do cálculo teórico da largura a meio altura das curvas de reflexão, resultante da correlação entre refletividades dos cristais com os resultados experimentais .

49

v

TABELA III.II Sequência de Polimento Químico que foram submetidos os Interferômetros rígidos especificados por A até H. 59

TABELA IV.I Resultados Experimentais e Teóricos de f'para o elemento Gálio. 106

TABELA IV.II Resultados de f' para vários comprimentos de onda obtidos com o Método Bragg-Laue. 112

Lista de Figuras

Figura II.1 Relações geométricas entre os vetores de onda no vácuo para os casos de difração Bragg e Laue. 27 Figura II.2 Perfis de refletividade típicos para os casos Bragg e Laue. 33 Figura II.3 Componentes do Interferômetro LLL. 38 Figura II.4 Medida da Intensidade do feixe O de um interferômetro de Raios X, em função da posição da lâmina analisadora. 40 Figura III.1 Curvas de estabilidade do difratômetro de duplo eixo. 50 Figura III.2 Topografias de Silício (FZ) livre de deslocações no arranjo de duplo cristal (a) e (b). Padrões de Moiré de um interferômetro rígido abservados durante sequência de polimento químico (c), (d) e (e). 52 Figura III.3 Arranjo experimental utilizado para obtenção das topografias mostradas na Figura III.2. 54 Figura III.4 Esquema mostrando o posicionamento dos blocos que originaram os interferômetros A-H (a), cortados como indica em (b). 59 Figura III.5 Comportamento do contraste em função do tempo de polimento químico (feixe na região central do analisador). 61

vi

vii Figura III.6 Comportamento do contraste em função do tempo de polimento químico (feixe mais próximo a borda do analisador). 62 Figura III.7 Distribuição normalizada do contraste em função do tempo de polimento químico. 63 Figura III.8 Esquema ilustrativo do dispositivo Bragg-Laue. 65 Figura IV.1 Posicionamento da amostra depositada sobre um substrato usada no Método Diferencial. 71 Figura IV.2 Contraste do Interferômetro de Raios X em função de μ t da amostra inserida em um dos feixes. 76 Figura IV.3 Suporte de fixação da amostra usada no Método Diferencial. 79 Figura IV.4 Estação de Interferometria montada para a realização deste trabalho. 83 Figura IV.5 Esquema ilustrativo de um interferômetro tipo LLL de varredura elástica. 83 Figura IV.6 (a) Interferômetro LLL e sistema de varredura elástica. (b) Interferômetro LLL e sistema de proteção. 85 Figura IV.7 Esquema ilustrativo do arranjo experimental. 88

> SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC FÍSICA

Figura IV.8 Diagrama em bloco mostrando as conecções entre módulos dos sistema SCOPE periféricos de controle e do experimento. 93 Figura IV.9 Fluxograma do programa usado para aquisição dos dados experimentais. 96 Figura IV.10 Interferôgramas típicos para o fundamental e primeiro harmónico com e sem amostra . 97 Figura IV.11 Interferógramas típicos para o fundamental e primeiro harmônico. Sobre os pontos experimentais foram ajustados funções cossenóides. 99 Figura IV.12 Resultados de f' com o Método Diferencial, amostra de Se sobre Kapton (50µm). 101 Figura IV.13 Resultados de f' com o Método Diferencial, amostra de Se sobre Mylar (12µm). 102 Figura IV.14 Resultados de f' com o Método Diferencial, amostra de Se sobre Mylar (6µm).(primeiro conjunto de medidas). 103 Figura IV.15 Resultados de f' com o Método Diferencial, amostra de Se sobre Mylar (6µm).(segundo conjunto de medidas). 104 Figura IV.16 Resultados de f' com o Método $\lambda - \lambda/2$, amostra de Se. 105 Figura IV.17 Arranjo experimental usado nas medidas com o dispositivo

Bragg-Laue.

109

viii

Figura IV.18 Fluxograma da programação usada na aquisição de dados com o dispositivo Bragg-Laue. 110 Figura IV.19 Perfis da reflexão Bragg e Laue, obtidos com dispositivo de Si, (333) e radiação Cuka. 111 Figura IV.20 Resultados de f'obtidos com o Método Bragg-Laue e dispositivo de Ge. 111 Figura V.1 Curvas de refletividade para cristais em Caso Laue, Bragg e a correlação entre elas. 120

 $\mathbf{i}\mathbf{x}$

CAPITULO I

O FATOR DE ESPALHAMENTO ATOMICO

I.1 Fundamentos Teóricos

I.1.1 Espalhamento de Ondas Eletromagnéticas por Elétrons.

A principal unidade espalhadora de Raios X na matéria é o elétron que no caso real está sujeito à força resultante da interação com o núcleo e com outros elétrons que compõem o átomo.

Por simplicidade considera-se a onda incidente descrita pelo seu vetor campo elétrico \vec{E} , no instante t e posição \vec{r} , onde encontra-se um elétron pertencente a um átomo,

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_{axp(iwt - 2\pi i \vec{k}, \vec{r})},$$
 I.1

onde \vec{E}_{0} é a amplitude, w a frequência e \vec{K} o vetor da onda $(1/\lambda = |\vec{K}|)$.

O átomo considerado inicialmente é constituido de apenas um elétron em torno de um núcleo onde se encontra concentrada a carga positiva. Como esta tem massa muito maior que a do elétron, pode-se considerar que o núcleo permanece em repouso para as frequência de Raios X.

A força restauradoura entre o núcleo positivo e um determinado elétron é de origem eletrostática e vale aproximadamente

$$\vec{F}_r = -k'(\vec{r} - \vec{r}_c)$$
 I.2

Enquanto que a força sobre o elétron devido a onda incidente é

onde \vec{v} é a velocidade do elétrons assumida como pequena

comparada com a da luz, assim a interação com o campo magnético pode ser desprezada .

A equação de movimento deste elétron é então

$$m\vec{r} + k'(\vec{r} - \vec{r}) = -e\vec{E}(\vec{r}, t)$$
, I.4

cuja solução é idêntica a de um oscilador harmônico com frequência de ressonância w = $\sqrt{k'/m}$, isto é,

$$\vec{r} = \vec{r}_{o} + \frac{\vec{e} \vec{E}(\vec{r}_{o}, t)}{m(w^{2} - w^{2})}$$
 I.5

A teoria eletromagnética mostra que um elétron acelerado dá origem a uma onda eletromagética com amplitude⁽¹⁾

$$\vec{E} = \frac{e}{c^2} \hat{n} \times (\hat{n} \times \vec{v} - \vec{v}/c \times \vec{v}) / ((1 - \hat{n} \cdot \vec{v}/c)R) , I.6$$

onde R é a distância do elétron ao ponto de observação, considerada muito grande comparada com a amplitude de movimento do elétron. $\hat{n} = \vec{R} \cdot R$. \vec{R} ' é o vetor posição do ponto de observação. $\vec{R} \cong \vec{R}' - \vec{r}$.

Usando (I.1) e (I.4) para obter \vec{v} e \vec{v} , substituindo-as em (I.6) o campo de radiação espalhado na direção de n, na aproximação não relativistica é

$$\vec{E}_{s}(\vec{R}',t) = \frac{-e^{2}w_{s}^{2}(\hat{n}\times(\hat{n}\times\vec{E}_{s}))}{mc^{2}R(w_{s}^{2}-w^{2})} \exp(-2\pi i\vec{R}_{s},\vec{r}_{s})$$
I.7
$$x \exp(iw_{s}t -2\pi i\vec{R}_{s}(\vec{R}'-\vec{r})),$$

onde, $\vec{K}_{s} = \lambda^{-1}\hat{n} = |\vec{K}_{o}|\hat{n}$ é o vetor de onda da radiação espalhada e o índice s refere-se ao vetor espalhamento

$$\vec{S} = \vec{K}_{S} - \vec{K}_{O}$$
. I.8

Quando a frequência da radiação incidente é próxima da frequência de vibração do elétron deve-se também levar em consideração à força de amortecimento proporcional a velocidade adquirida pelo elétron. Assim a equação (I.4) é reescrita como:

$$\vec{r} + w^2(\vec{r} - \vec{r}_{o}) + \gamma \vec{r} = -\frac{e}{m} E(\vec{r}, \vec{t})$$
 I.9

onde γ é o fator de amortecimento. E a solução desta equação para o estado estacionário é:

 $\vec{r} = \vec{r}_{o} + \frac{e}{m} (w_{o}^{2} - w_{o}^{2} - i\gamma w_{o})^{-1} \vec{E}(\vec{r}_{o}, t)$ I.10

A amplitude da radiação espalhada no ponto \vec{R} ' é dada por:

$$\vec{E}_{g}(\vec{R}',t) = \frac{-e^{2}w_{g}^{2}(\hat{n}x(\hat{n}x\vec{E}_{g}))}{mc^{2}(w_{g}^{2}-w^{2}-i\gamma w_{g})R} \exp(-2\pi i\vec{R}_{g}\cdot\vec{r}_{g}).$$
I.11
$$exp(iw_{g}t-2\pi i\vec{R}_{g}(\vec{R}'-\vec{r}_{g}).$$

De (I.11) pode-se verificar que a amplitude de espalhamento para um elétron livre é:

$$\vec{E}_{e}(\vec{R}',t) = - \frac{e^{2}}{mc^{2}R} (\hat{n} \times (\hat{n} \times \vec{E}_{o})) \cdot \exp(iw_{o}t - 2\pi i\vec{K}_{o}, \vec{R}') \cdot \exp(2\pi i\vec{S}, \vec{r}_{o})$$
I.12

O fator de espalhamento atômico é definido como a razão entre a amplitude da radiação coerente espalhada pelo átomo e aquela espalhada pelo elétron livre no mesmo ângulo e medido a grande distância do átomo, quando comparada com sua dimensão. Para o caso deste átomo monoeletrônico tem-se:

$$f_{ao} = \frac{w_o^2}{(w_o^2 - w^2 - i\gamma w_o^2)}$$
. I.13

Desta equação verifica-se que quando $w_{o} \gg w$, $f_{a} \gg 0$ aproxima-se de 1, isto é, na direção de incidência a onda espalhada está em antifase com o campo incidente. Se $w_{o} \ll w$, $f_{a} < 0$ implica que a onda espalhada está em fase com a incidente. Na vizinhança de w_{o} este fator é descrito por uma quantidade complexa, significando que a amplitude e a fase da radiação espalhada dependem da frequência incidente.

Como cada elétron no átomo pode ser visto como um conjunto de osciladores clássicos com uma distribuição de frequência natural continua desde a frequência da borda de absorção a infinito. Representa-se por $(dg/dw)_j$ dw o número desses osciladores, associados ao elétron j, no intervalo de frequência dw, onde (dg/dw) é chamado de densidade do oscilador.

A soma para todas as frequências desta densidade de oscilador é chamada força do oscilador ("oscillator strength") e dado por:

$$g_{j} = \int_{w_{b}}^{\infty} \left(\frac{dg}{dw} \right)_{j} dw, \qquad I.14$$

onde w_b é a frequência da borda de absorção para o elétron j. Com frequências menores que w_b , o $(dg/dw)_i = 0$.

Cada eletron j que compõem o átomo "a", tem a ele associada uma função de onda $\psi_j(\vec{r}-\vec{r}_a)$ para um determinado estado de energia e $|\psi_j(\vec{r}-\vec{r}_a)| dr^3$ é interpretado como a probabilidade do j-ésimo elétron ser encontrado num volume dr³ neste estado.

A densidade de oscilador do elétron j-ésimo pertencente ao átomo a-ésimo é (dg/dw)_{ja} dw , sendo interpretado como a probabilidade de transição do estado fundamental para outro com energia entre hw e hw+dw.

Com a presença da radiação incidente o átomo torna-se um meio polarizado, cuja densidade de polarização devido ao j-ésimo elétron é:

$$\vec{P}_{aj} = -\frac{e^2}{m} |\psi_j(\vec{r} - \vec{r}_a)|^2 dr^3 \int_0^\infty \frac{(-\frac{dg}{dw})_{ja}}{(w_o^2 - w_o^2 - i\gamma w_o)} \vec{E}(\vec{r}, t) \quad I.15$$

A amplitude da onda espalhada pelo elemento de volume dr³ centrado em \vec{r} , devido ao j-ésimo elétron é obtido de (I.11) fazendo $\vec{r}_{0} = \vec{r}$.

$$\delta \vec{E}_{s}(\vec{R}',t) = -\frac{e^{2}}{mc^{2}R} (\hat{n} \times (\hat{n} \times \vec{E}_{o}) \exp(iw_{o}t - 2\pi i\vec{R}_{s}, \vec{R}')$$

$$\exp(2\pi i\vec{S}, \vec{r}) |\psi_{j}(\vec{r} - \vec{r}_{a})|^{2} dr^{3}$$

$$\int_{0}^{\infty} \frac{w_{o}^{2} (\frac{dg}{dw})_{ja}}{(w_{o}^{2} - w^{2} - i\gamma w_{o})} dw . I.16$$

O fator de espalhamento atômico para uma dada direção de \vec{S} é obtido de (I.16) fazendo a soma sobre todo o espaço, para todos o elétrons que constituem o átomo e dividindo o resultado pela amplitude da onda espalhada por um elétron clássico livre que se encontra na mesma posição do átomo (\vec{r}_a), o que resulta:

$$f_{as} = \sum_{j} \int |\psi_{j}(\vec{r} - \vec{r}_{a})|^{2} \exp(2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_{a})) dr^{3}$$

$$\int_{0}^{\infty} \frac{w_{o}^{2} \left(\frac{dg}{dw}\right)_{ja}}{\left(w_{o}^{2} - w^{2} - i\gamma w_{o}\right)} dw \qquad . \qquad I.17$$

Esta quantidade complexa é geralmente separada em suas partes real e imaginária. Para o espalhamento na direção de incidência adota-se a notação convencional,

$$f_{ao} = f_{o} + f' + if'' \qquad I.18$$

onde:

$$f_{o}+f' = \sum_{j o} \int_{0}^{\infty} \left\{ (\frac{dg}{dw})_{j} - \frac{(\frac{dg}{dw})_{j} \left[w^{2}(w^{2}-w_{o}^{2}) + \gamma^{2}w_{o}^{2} \right]}{(w^{2}-w_{o}^{2})^{2} + \gamma^{2}w_{o}^{2}} \right\} dw$$
I.19

$$f'' = \sum_{j=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\left(\frac{dg}{dw}\right)_{j} \gamma w_{o}^{3}}{\left(w^{2} - w_{o}^{2}\right)^{2} + \gamma^{2} w_{o}^{2}} dw \qquad \text{I.20}$$

A equação (I.19) expressa apenas quantidades reais. O primeiro termo pode ser avaliado considerando que

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{dg}{dw} \right)_{j} dw = \sum_{j=1}^{\infty} g_{j} = Z , \qquad I.21$$

isto é, a soma de todos possíveis osciladores do átomo é igual ao número de elétrons. O segundo termo, f'é chamado correção da dispersão anômala.

No que precede foi apresentado apenas uma descrição não muito rigorosa, semi-clássica do processo de espalhamento. Muitos trabalhos teóricos tem sido feito sobre o assunto e uma revisão bastante detalhada se encontra no texto de James.⁽²⁾ Mas deve-se ressaltar que a avaliação da densidade de oscilador (dg/dw) é a quantidade fundamental para a obtenção de f' e f''.

I.1.2 Teorias Semi-Clássica para Avaliação de f'

Dois trabalhos teóricos para a avaliação de f' e f'' na aproximação semi-clássica são constatemente citados na literatura: Hönl⁽²⁾ e Parratt e Hempstead.⁽³⁾

Cálculo de Hönl.

Pode-se mostrar que a força do oscilador é proporcional ao quadrado do módulo dos elementos de matrizes⁽²⁾ de coordenadas. Hönl usou funções de ondas hidrogênicas para avaliar esses elementos de matrizes, por serem as mais bem conhecidas até aquela data . Considerou o efeito de blindagem sobre o outro elétron na camada K ((2-0,3) diminuindo a carga nuclear). Considerou ainda o efeito dos elétrons de outras camadas adicionando um têrmo constante no potencial, e com tôdas as transições para o estado final de energias positivas.

Os resultados de Hönl são bons para átomos leves no intervalo de frequência não muito próximo a borda K. Para outra bordas e mesmo para átomos com número atômico maiores existem grandes discrepâncias quando comparadas com teorias mais modernas como a de Cromer e Liberman¹⁵¹ que consideram funções de ondas relativisticas.

Cálculo de Parratt e Hempstead.

Uma das maneiras de avaliar a densidade de osciladores é através da absorção fotoelétrica do átomo. O coeficiente de absorção fotoelétrica do átomo μ_a é definido como a razão entre a energia absorvida pelos osciládores do átomo e a energia por centímetro quadrado da radiação incidente.^[2] Sua relação com a densidade de osciladores é dada por:

Uma fórmula empírica que relaciona μ_a com a frequência da onda incidente para uma borda particular k, é

$$\mu_{a}(w) = \begin{cases} \left(\frac{w_{k}}{w}\right)^{n} \cdot \mu(w_{k}) & p \neq w \neq w_{k} \\ 0 & p \neq w \neq w_{k} \end{cases}$$
I.23

onde w é a frequência da borda, μ (w) o coeficiente de

absorção desta borda, n um valor em torno de 3 que depende da borda e do número atômico do átomo.

Parratt e Hempstead⁽³⁾fizeram a integração de (I.19) para vários valores de n, usando μ_a (w) definido por (I.22) e mostraram que o termo de amortecimento γ é necessário ser levado em consideração apenas em frequências próximas a da borda da absorção.

I.1.3 Teoria Quântica-Relativística de Cromer e Liberman

Cromer^[4]em 1965 calculou a força do oscilador usando funções de ondas relativísticas de Dirac para calcular μ_a (w) juntamente com a expressão empírica (I.23) para obter f'e f''.

Cromer e Liberman ⁽⁵⁾(CL), recalcularam f e f'' na faixa do Raios-x, com melhores fundamentações teóricas, e estes tem sido os valores mais utilizados nas recentes comparações com resultados experimentais.

Partindo da expressão que fornece a amplitude de espalhamento de luz por um elétron ligado, de acordo com a teoria quântica relativística, Cromer e Liberman escreveram:

$$f = mc^{2} \sum_{n} \frac{\langle 2 | \vec{e}_{.}\vec{a} \exp(-i\vec{k}_{.}\vec{r}) | n^{+} \rangle \langle n^{+} | \vec{e}_{.}\vec{a} \exp(i\vec{k}_{.}\vec{r}) | 1 \rangle}{\varepsilon_{1} - \varepsilon_{n} + + hw_{1}}$$

$$+ \frac{\langle 2 | \vec{e}_{.}\vec{a} \exp(i\vec{k}_{.}\vec{r}) | n^{+} \rangle \langle n^{+} | \vec{e}_{.}\vec{a} \exp(-i\vec{k}_{.}\vec{r}) | 1 \rangle}{\varepsilon_{1} - \varepsilon_{n} + - hw_{2}} \rightarrow$$

$$+ \sum_{n} (\frac{\langle 2 | \vec{e}_{.}\vec{a} \exp(-i\vec{k}_{.}\vec{r}) | n^{-} \rangle \langle n^{-} | \vec{e}_{.}\vec{a} \exp(i\vec{k}_{.}\vec{r}) | 1 \rangle}{\varepsilon_{2} + |\varepsilon_{n} - | + hw_{2}}$$

$$\frac{\langle 2|\vec{e},\vec{a} \exp(i\vec{k}_{1},\vec{r})|n^{-} \langle n^{-}|\vec{e},\vec{a} \exp(-i\vec{k}_{2},\vec{r})|1\rangle}{\varepsilon_{2} + |\varepsilon_{n}| - hw_{1}}$$

onde:

f é o fator de espalhamento atômico parcial devido ao elétron j.

 $\vec{e}_1 = \vec{e}_2$ são os vetores de polarização. $\vec{k}_1 = \vec{k}_2$ são os vetores de onda incidente e espalhada. $w_1 = w_2$ são as frequências correspondentes aos $\vec{k}_1 = \vec{k}_2$. \vec{ca} é o operador de Dirac. 1 e 2 são os estados inicial e final. n^{\dagger} e n⁻estados intermediários de energia + e - determinados

pela solução da equação de Dirac com campo auto-consistente. A soma em n é sobre todos os estados intermediários de energias + e - exceto aqueles estados de energia positivos ocupados por outro elétron.

Para manter a expressão acima na forma tradicional CL escreveram:

$$f = f_{0} + (f - f_{0}),$$
 I.25

onde

$$f_{0} = \vec{e}_{1} \cdot \vec{e}_{2} \langle 2 | exp(i(\vec{k}_{1} - \vec{k}_{2}), \vec{r}) | 1 \rangle$$
 I.26

sendo este o termo de maior contribuição para o fator de espalhamento atômico na região dos Raios X. E o resultado de (I.26) é obtido fazendo a soma sobre todos os $n^+ e n^-$ incluindo todos os estados possíveis e substituindo o denominador por $2mc^2$.

A soma sobre n⁻ é chamada de f⁻ enquanto que sobre n⁺ de f⁺. Do mesmo modo subdividi-se f_o em $f_o = f_o^+ + f_o^-$. Reescrevendo (I.25),

$$f = f_{o} + f_{o}^{+} - f_{o}^{+} + (f_{o}^{-} - f_{o}^{-})$$
 I.27

CL avaliaram separadamente cada termo na condição de espalhamento coerente na direção de incidência e para a polarização média, na aproximação dipolar, obtendo :

$$f_{o}^{+} = \frac{2}{3mc^{2}} <\phi_{1} | p^{2}/2m | \phi_{1} >$$
 I.28

$$f - f_{o} = -\frac{1}{mc^{2}} \langle \phi_{1} | p^{2} / 2m | \phi_{1} \rangle$$
 I.29

Somando a contribuição de todos os elétrons com energia cinética $\langle \phi_i | p^2 / 2m | \phi_i \rangle$ resulta na Energia total do átomo (E____).

$$-(f_{o}^{\dagger})_{total} = \frac{2}{3} \frac{E_{total}}{mc^2}$$
 I.30

$$(f^{-}f_{0})_{total} = -\frac{E_{total}}{mc^{2}}$$
 I.31

$$(-f_{o}^{+} + (f_{o}^{-} - f_{o}^{-}))_{\text{total}} = \frac{5}{3} \frac{E_{\text{total}}}{mc^{2}} \qquad \text{I.32}$$

O principal termo que contribui para a dispersão anômala é o f^+ , que leva em conta as contribuições de estados desocupados e de estados contínuos. A contribuição destes estados ligados são pequenas e na avaliação de f^+ por CL foram desprezados, resultando:

$$f^{+} = mc^{2} \int_{mc^{2}}^{\infty} |\langle \varepsilon^{+}| \vec{e}, \vec{a} \exp(i\vec{k}, \vec{r}) |1 \rangle |^{2}$$

$$x \{ (\varepsilon_{1} - \varepsilon^{+} + hw)^{-1} + (\varepsilon_{1} - \varepsilon^{+} - hw)^{-1} \} d\varepsilon^{+}$$

$$I.33$$

Sempre que hw for maior que a energia de ligação do elétron considerado ($\varepsilon_1 < 0$), o primeiro termo de (I.33) apresenta uma singularidade. A integração é feita escolhendo um contorno de forma apropriada, resultando:

$$f^{+} = mc^{2} \left\{ P \int_{mc^{2}}^{\infty} \frac{2(\varepsilon^{+} - \varepsilon_{1}) |\langle \varepsilon^{+}| \dot{e}. \dot{a} \exp(ik.rJ)|1 \rangle|^{2}}{(hw)^{2} - (\varepsilon^{+} - \varepsilon_{1})^{2}} d\dot{e} \right\}$$

$$I.34$$

$$+ i\pi |\langle \varepsilon_{1}^{+} + hw| \dot{e}. \dot{a} \exp(i\vec{k}.rJ)|1 \rangle|^{2} \left\} ,$$

onde P indica o valor principal da integral .

Em f⁺ tem-se então a contribuição da parte imaginária da dispersão anômala, f''. A seção de choque fotoelétrica tem os mesmos elementos de matriz daqueles do segundo termo da equação (I.34).

$$\sigma(hw) = \left(\frac{4\pi^2 e^2 m}{c w}\right) mc^2 |\langle \varepsilon_1 + hw| \vec{e}, \alpha^{\dagger} \exp(i\vec{k}, \vec{r}) |1\rangle|^2 \qquad \text{I.35}$$

e portanto,

$$f'' = f_{i}^{+} = \left(\frac{mc}{4\pi he^{2}}\right) hw o(hw) . \qquad I.36$$

A contribuição real de f⁺ é escrita como :

$$f_{r}^{+} = \frac{mc}{2\pi^{2}h e^{2}} P_{mc}^{2} \frac{(\varepsilon^{+} - \varepsilon_{1}) \sigma(\varepsilon^{+} - \varepsilon_{1})}{(hw)^{2} - (\varepsilon^{+} - \varepsilon_{1})^{2}} d\varepsilon^{+}.$$
 I.37

Nos resultados de CL ^[5]a seçção de choque fotoelétrica foi calculada com programa de Brysk e Zerby^[6], usando funções de onda relativísticas de Dirac-Slater. E a integração (I.37) realizada com o método de Gauss-Legendre, com algumas mudanças de variáveis para facilitar o processo numérico de integração.

Siddons^(d) verificou que seus resultados experimentais eram sistematicamente diferentes dos resultados de CL⁽⁵⁾ isto devido ao processo numérico de integração. Uma solução para este problema foi dado por D.P. Siddons e posteriormente também por Cromer e Libermann⁽⁸⁾.

I.1.4 Críticas aos resultados de Cromer e Liberman.

Jensen ⁽⁹⁾ mostrou que na avalição dos termos $f^- f_0^- e f_0^+$ deve ser levado em conta o espalhamento dos momentos magnéticos dos elétrons. Com isto adicionou uma correção nos resultados de CL, isto é,

$$-f_{o}^{+} + (f_{o}^{-} - f_{o}^{-}) = \frac{5}{3} \frac{E_{total}}{mc^{2}} - \frac{1}{2} Z(hw/mc^{2})^{2} . I.38$$

Recentemente Smith,^[10]afirmou que a correção devido a Jensen (segundo termo de (I.38)) esta incorreta, pois para grandes frequências este termo diverge. E apresenta um resultado equivalente aos três termos não dependentes da energia do fótons (I.32), dado por:

onde E_{total} é a energia total de ligação e mc²a energia de repouso do elétron. Para obter este resultado foram considerados na avaliação de - f_{o}^{+} + (f^{-} - f_{o}^{-}), termos de retardação e de quadrupolo elétrico, os quais são da mesma ordem de grandeza da correção relativistica na aproximação dipolar.

Embora ainda existam divergências quanto à consideração, ou não, de termos de alta ordem na avaliação da matriz espalhamento, o que torna mais significativo quanto maior a energia (Smith⁽¹⁰⁾), o método de CL é na prática, o mais utilizado na avaliação de f' e f''. Como vimos estes métodos tratam o átomo de forma isolada, não levando em conta um fato mais real que na matéria, em geral, este átomo está sujeito a interações com vizinhos. Tais interações produzem efeitos muito pronunciados principalmente próximo a borda de absorção do lado de altas energias.

I.1.5 Cálculo de f'

Os valores de f' teóricos usados neste trabalho foram obtidos do programa originado por Cromer⁽¹¹⁾ e adaptado para o microcomputador PC-IBM por Lieselotte Templetom da U.C. Berkeley.

O programa calcula f', f'' e μ/ρ para um comprimento de onda arbitrário fazendo a integração (I.37). A seção de choque para o comprimento de onda desejado é obtida fazendo a interpolação de 5 seções de choques que foram calculadas previamente usando funções de cnda Dirac-Slater e programa de Brysk & Zaby ⁽⁶⁾. O programa também fornece resultados incluindo o termo dependente da energia total e aquele introduzido por Jensen.⁽⁹⁾

I.2 Revisão das Medidas de f'

As técnicas empregadas nas medidas de f', tiveram grandes progressos nos últimos 20 anos, principalmente em função dos avanços tecnológicos que possibilitaram o desenvolvimento de detectores com alta resolução em energia, monocristais de grande perfeição e mais recente com a disponibilidade de utilização de Luz Sincroton.

Entre as técnicas de medidas, cada qual com dificuldades inerentes a si, não se encontrou uma dentre elas, que possa ser aplicada a um grande número de elementos da tabela periódica. Além disto, para alguns elementos, com diferentes métodos, tem-se encontrado resultados contraditórios. Isto mostra a necessidade de avanços no sentido de encontrar novos métodos ou procedimentos experimentais que permitam aumentar a precisão e o número de elementos.

Na Tabela I.I apresenta-se um conjunto de métodos mais empregados nas medidas de f'. Ela não pode ser considerada completa, mas especifica os principais trabalhos realizados na área, para vários elementos e em sua maioria próximo a borda de absorção, seja utilizando fontes convencionais de geração de Raios X ou radiação Sincroton.

Uma das técnicas que permite obter menor erro experimental faz uso de um prisma e difratômetro Laue-laue, para a medida do desvio angular do feixe refratado. A precisão atingida depende fortemente da medida do ângulo entre faces do prisma.

A outra técnica com igual capacidade de obter-se alta precisão em f' é a Interferométrica, mas até agora a sua limitação tem sido a determinação da espessura de amostras no método direto, ou a teoria empregada no método $\lambda-\lambda/2$. Estes pontos são discutidos nos capítulos IV e V.

Tabela I.I

Compilação de resultados experimentais de f'.

1 1 1	Tecnica	i I Elemento I	l I Energia I	 f-linha 	Erro baixa /alta energia	 Autores
1 1 1	Interferometrica Direta: 1 med. direta da espessura 1 varredura elastica	I Si I I	i NoKal I AgKal	0.0863 0.0568	0.0018 0.0026	<pre>!Cusatis & Hart: in Anomalous Scattering, eds. ! S.Ramasesham e S. Abrahams, Munksgaard, ! Copenhagen, 1975.</pre>
1 	Interferometrica Direta: I med. direta da espessura I determinacao da fase com cunha e filme		CuKa1 NoKa1 AgKa1 AgKb	0.099 0.020 0.014 0.000	1 0.009 1 0.007 1 0.006 1 0.006	: Creagh & Hart:Phys. Stat.Solidi 37, p. 753, 1970.
	IInterferometrica Direta: 1 med. direta da espessura 1 interferometro rigido 1 determinacao da fase com cunha e filme 1 uso de luz sincrotron	1 Ni 1 1 1	faixa de 2keV proximo a borda K resolucao de 2 eV	, (a) 	і (b) і і	Bonse & Materlik:Z. Physik B24, p. 189, 1976.
1 	Interferometrica Lambda-lambda/2: interferometro rigido varredura com lamina paralela uso de luz sincrotron	i Cu i Se i I i	faixa de 100 eV proximo a borda K resolucao de 1 eV	(a) (a) 	і (b) і 0.3 і	Bonse et al.:Nucl.Instr. and Meth., vol.208, p.603, 1983. Iidem,vol. 172, p.223, 1980.
, ! 1 ! ! !	<pre>!Interferometrica Lambda-lambda/2: ! varredura elastica ! radiacao branca de tubo ! !</pre>		15.765 16.986 17.479 17.651 17.823 18.184 18.557 19.611	-1.52 -2.17 -2.83 -3.41 -4.00 -3.63 -2.61 -1.26	1 0.12 1 0.07 1 0.06 1 0.06 1 0.06 1 0.26 1 0.14 1 0.20	Cusatis & Hart:Proc. Royal Soc.London,vol A35 p. 291, 1977.

Tabela I.I (continuação)

Tecnica	 Elemento	i Energia	 f-linha	Erro baixa /alta	l Àutores
1 	 	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	! 		
1 1 Interferometrica Lambda-Tambda/2:		i Ialxa de 2 KV	i (a) i (a)		Londron 1979
i i varredura elastica	i AD	tem torno da borda K	(a) ()		t Lonares, 15/5.
	1 10	i resoltaprox. to ev		1 0.0270.1	1
1 Interferometrica Lambda-lambda/2:	/ Se.Zn.Cu	faixa de 2 kV	, (a)	, I (b)	Beoun et al.:Acta Cryst. vol A42. p. 456.1986
varredura elastica	Ni.Co.Fe	i em torno da borda	(a)	(b)	l
radiacao sincrotron	IV borda L	I resol.aprox. 1 eV	(a)	l (b)	1
1 1	IAu borda L		(a)	(b)	1
	1	I		1	1
1 2 Refracao em prisma:	I Si	l Kokal	0.0847	1 0.0018	iDeutsch & Hart:Phys. Rev.B, vol.30/2,p.640 / I
medida usando difracao Laue-Laue	l Si	l AgKat I	0.0537	0.0025	I 1984.
1 1	l LiF	i KoKal i	0.0217	0.0015	t I
	I LiF	i AgKai I	0.0133	0.0022	1 1
ł 1	1			ł	t
2 Refracao em prisma:	l Ga	faixa de 300 eV	(a)	0.1 /(b)	Fontaine et al.:Phys. Rev. B, vol.31/6,p.3599+
i i medida direta do angulo entre feixe refletido	(em GaAs)	lem torno da borda K l		1	1 1985.
totalmente e refratado.	I	resol.aprox. 0.2 eV		1	1
l radiacao sincrotron.	I	i i		!	1
i prisma clivado em angulo reto.	1	i i		ł	1
1	1	!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!		ł	1
2 Refracao em prisma:	I Ge	faixa de 1.5 keV	(a)	i (b)	<pre>Katoh et al.:J.Phys.Soc.Japan, vol.54/3</pre>
1 medida do angulo entre feixe refletido	1	lem torno da borda K l	i	i i	i p.881, 1985.
l totalmente e refratado com difratometro.	1	resol.aprox. 0.6 eV 1	1	1 !	1
l radiacao sincrotron.	1		1	1	l
1	1			1 :	1
3 Medida do angulo critico:	l Cu	faixa de 120 eV l	(a)	0.5 /0.5	Fukamachi et al.:Jap.J.Appl.Phys. 17, p. 326,1
l radiacao sincrotron.	1	em torno da borda K	1	1	1978. I
	ł	resol.aprox. 0.5 eV 1	í	1	l I

Tabela I.I (continuação)

Tecnica	i Elemento 	l Energia I I Energia I	Erro f-linha ibaixa /alta energia		al Autores	
4 Par de Friedel:	! Ga	1 faixa de 50 eV 1	(a)	1 0.4 /0.4	Fukamachi & Hosoya:Acta Cryst. A31,p215,1975.	
l radiacao branca de tubo de raio X	I (em GaP)	lem torno da borda K l		1		
	l l	iresol.aprox. 2 a Jevi		1	1	
5 Medidas de intensidades absolutas no metodo de	po: Ni	1 8042 a 8329 eV 1	-3.0	1	, Suortti et al.:Acta Cryst. A41, p.417,1985.	
l radiacao sincrotron.	• •	I abaixo da borda K I	а	1 0.3	1	
1	ł	Iresol.aprox. 2 a 3eVI	-6.9	ł	1	
l 6 iVedidas de atenuação e transformação de Kramers	- Cu	I 8900 a 9050 I	(a)	1 02	l Hovt et al	
I Kroning	I Ti	1 4900 a 5100 I	(a)	1 a)	
l radiacao sincrotron.	l Ni	8250 a 8450 l	(a)	0.3	1	
 6 Vedidae de atenuação e transformação de Kramers	 - Cu.7n	 faiva de 17beV	(2)	l 1 (b)	 Draier et al · [Phys C-Solid State Phys 17	
8 Theurous de atendadas e cransion madas de mamers 1 Propina	I Ni 7r	iregal aprov 2 a 3eVi	(4)	1 (5)	i n 3123 1984	
l radiacao sincrotron	Pt. Au	1 faixa de 1.2keV 1	(2)	։ լ (հ)		
	I Ta.U	resol.aprox. 2 a 3eV		1	•	
1	(borda L)	1			1	
	 			1		
/ Merinamento de estruturas:	I ID	1 8535.5 !	-21.2	0.2	Will et al.:Acta Cryst. A43, p.677, 1987.	
l radiacao sincrotron.	1	I 8922.6 I	-19.5			
l metodo do po:			-10.0	0.2		
	1		-13./	1 0.2		
7 iRefinamento de estruturas:	I Gd.Sm	· · ·	1		Templeton et al.:Acta Cryst. 12. p.48. 1982	
radiacao sincrotron.	(borda L3)	· ·				
i metodo do po:	1	l i				
•	1			1 1		
1	1		ł	1 1		

Tabela I.I (continuação)

mento de estruturas: acao sincrotron. acao em mono-cristais metalorganicos.	1 Cs 1(borda L) 1 Co 1 Co 1 Co	4960 a 5760 1 1 8040 1 8019	(a) -2.36	0.2 a 1.1 0.02	
acao sincrotron. acao em mono-cristais metalorganicos.	I (borda L) I Co I Co I Co I Co	1 1 8040 1 8019	1 -2.36	1	l
acao em mono-cristais metalorganicos.	I Co I Co I Co	1 8040 1 8019	1 -2.36	1 0 02	
	I Co I Co	8019			Templeton et al.:Acta Cryst. A36, p.436, 1980
	I Co		-2.7	0.4	
	1 0-	//63	1 -5.7	0.5	
		I 7725	1 -7.0	1 0.3	
	I Co	1 7715	-7.5	0.3	
	l Co	7705	1 -7.4	0.4	
	I Co	1 7682	! -4.9	0.3	
	I.	1	1	1	
	1	1	ł	}	
	t	1	1	1 1	
	I	1	1	1 1	
	1	1	ł	1	!
	1	ł	1 I	1 1	
	I	1	1	1 1	· ·
	1	1	l	1 1	
	1	1	t	1	
	1	1	1	1 1	
	I	1	1	1 1	
	ł	1	1	1 1	
	1	ł	1	i I	
	1	1	1	1 1	
	1	ł	1	1 1	
	t	1	1	.	
					1 1 1 1 1 1

b)Nao apresentados. c)Estimados a partir de grafico.

Os valores de f' obtidos a partir das medidas de atenuação e transformação de Kramers-Kroning, não são medidas absolutas para f' e a técnica apresenta dois problemas que afetam a precisão. Um deles é de caráter experimental durante a medida da atenuação (erros sistemáticos devido a possível ocorrência de difração da amostra, espalhamento incoerente)^[12]. Outro ponto é a necessidade de se adicionar a f_r^{\dagger} , obtido apartir da relação de dispersão ⁽¹³⁾, uma quantidade constante cujo valor ainda é questionado teoricamente ^(9,10).

Referências

1)	Grandy,	₩. T.	,:	"Intr	oduction	n to	Electrodynamics	and
	Radiation	n",	Aca	demic	Press,	(197	0).	

- 2) James, R.W.,: "The Optical Principles of the Diffraction of x-ray, G.Bell & Sons Ltd , London, (1948).
- 3) Parratt, L.G. e Hempstead C.F., Phys. Rev., 98,1593, (1954).
- 4) Cromer D.T., : Acta Cryst., 18,17,(1965).
- 5) Cromer, D.T. e Liberman, D.,: J.Chem. Phys., 53,1891, (1970).
- 6) Brysh H. & Zerby C.D., Phys. Rev, 171, 292, (1968).
- 7) Siddons D.P. : Tese de doutorado, University of London King's College, (1980)
- 8) Cromer, D.T e Liberman ,D.,: Acta Cryst. A37, 267, (1981)
- 9) Jensen M.S.,: Phys Lett., 74A, 41, (1979).
- 10) Smith, D.Y., Phys Rev., 35A, 3381, (1987).
- 11) Cromer, D.T.,: J. Appl. Cryst., 16, 437, (1983).
- 12) Cusatis, C,: Tese de Titular, UFPR, Curitiba, (1987).
- 13) Dreier P., Rabe., P., Malzfeldt, W. e Niemann W.,: J.Phys C, Solid Stat Phys, 17, 3123,(1984).

CAPITULO II TEORIA DINÂMICA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

II.1 Introdução.

O problema da interação de ondas eletromagnéticas na faixa do Raios X com o meio cristalino perfeito, foi equacionado por Ewald (1916), Laue (1931), na aproximação de ondas planas. O modelo de Laue, amplamente empregado hoje, aplica as equações de Maxwell a um meio caracterizado por uma constante dielétrica que é periódica com a posição e varia com a frequência da onda incidente, dando origem à chamada Teoria Dinâmica de Difração.

Com os avanços da tecnologia de novos materiais, para a obtenção de cristais perfeitos e das técnicas experimentais, muitos dos resultados elegantes advindos desta teoria foram verificados, entre os quais cita-se:

> a) Franjas de "pendellösung" que é resultante da interferência de dois vetores de onda ligeiramente diferentes que propagam-se dentro do cristal.

> b) Efeito Borrmann, fenômeno que ocorre próximo a condição de Bragg, onde os Raios X são transmitidos pelo cristal com atenuação bastante inferior a normal.

> c) Distribuição espacial de intensidade nas topografias de secção, para os feixes refletido e transmitido, em função de μ t.

d) Perfis das curvas de reflexão, obtidos com duplo cristal, quando a posição angular de um deles é alterada, resultado da convolução das funções refletividades destes cristais.

Os fundamentos da Teoria Dinâmica e Aplicações são discutidos em artigos de revisão ou textos encontrados na literatura, como por exemplo, Batterman e Cole⁽¹⁾ e

Pinsker.^[2] Mostrar-se-á apenas parte da Teoria relevante para os dispositivos ópticos realizados neste trabalho. Foi adotado a notação apresentada por Rodrigues^[3]. A partir das Equações de Maxwell, obtem-se a Equação Fundamental e desta as amplitudes das ondas difratadas em casos Bragg e Laue e as respectivas intensidades .Finalmente serão discutidos os fundamentos que mostram o funcionamento de um interferômetro tipo LLL.

II.2 Susceptibilidade Elétrica e Fator de Estrutura

O meio cristalino é representado por um arranjo periódico de átomos, cuja entidade mínima com a qual pode obter-se todo o cristal após sucessivas translações é a cela unitária.

Define-se o fator de Estrutura, como a soma dos fatores de espalhamento atômicos de todos os átomos que compõem a cela unitária, multiplicados pelos termos de fase, determinados pelo vetor de espalhamento (\vec{S}) e posições dos átomos na cela unitária (\vec{r}_{2}),

$$F_{s} = \sum_{\substack{atomos\\c,u}} f_{as} \exp(2\pi i S.r_{a}) . \qquad II.1$$

Considera-se que as amplitudes dos campos Elétricos e Magnéticos da onda incidente são pequenos de modo a escrever-se que a densidade de Polarização Elétrica e Magnética são proporcionais aos respectivos campos, É e Ħ

$$4\pi \vec{P} = \chi \vec{E}$$
 e $4\pi \vec{M} = \chi_m \vec{R}$, II.2

onde χ e $\chi_{\rm m}$ são as Susceptibilidades Elétrica e Magnética do meio.

A densidade de polarização do cristal é obtida de (I.15), somando-se a contribuição de todos elétrons dos átomos "a" do cristal e portanto a suceptibilidade elétrica é uma função de posição dada por:

$$\chi(\vec{r}) = -\frac{4\pi e^2}{mw_o^2} \sum_{j,a} |\psi_j(\vec{r}-\vec{r}_a)|^2 \int \frac{w_o^2(\frac{dg}{dw})_{ja}}{(w_o^2-w^2-i\gamma w_o)} dw$$

II.З

$$\chi(\vec{r}) = -\frac{4\pi e^2}{mw_0^2} G(\vec{r})$$

 $G(\vec{r})$ é chamada densidade eletrônica generalizada, e é função da posição \vec{r} , portanto periódica para todo o cristal e pode ser expandida como uma série de Fourier sobre todo o espaço recíproco, assim como, a susceptibilidade elétrica $\chi(\vec{r})$. Quando o vetor de espalhamento \vec{s} , coincide com um vetor \vec{h} da rede recíproca, pode-se mostrar que os coeficientes de Fourier destas séries satisfazem a relação:

$$x_{\rm h} = -\frac{r_{\rm o}\lambda^2}{\pi V} F_{\rm h} , \qquad \text{II.4}$$

onde $r = e^{2}mc^{2}$ é o raio clássico do elétron (igual a 2.818×10⁻¹³ cm) e V o volume da cela unitária.

É importante notar que F e também χ são quantidades complexas e dependem da escolha da origem do vetor posição \vec{r} dentro da cela unitária. Deslocando-se a origem de uma quantidade \vec{r} , tal que $\vec{r}_a = \vec{r}_a + \vec{r}$, então,

$$F_{h}(\vec{r}') = \sum_{a} f_{a} \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_{a}) \left[\exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}') \right]. \qquad \text{II.5}$$

$$\underbrace{\text{atomos}}_{c.u.}$$

Como se verá, isto implica na alteração da fase da onda difratada, fato essencial no funcionamento de interferômetros.

II.3 Indice de Refração para Raio X.

Da definição de vetor deslocamento elétrico e aproximações utilizadas no item anterior, escreve-se

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} = \varepsilon \vec{E} \qquad \varepsilon = 1 + \chi
\vec{H} = \vec{B} + 4\pi \vec{M} = \frac{1}{\mu} \vec{B} \qquad e \qquad \text{II.6}
\mu = 1 + \chi_{\text{m}}$$

O indice de refração de um meio é:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{1 + \chi} , \qquad II.7$$

onde considera-se $\mu=1$, desprezando-se assim a interação do campo magnético com a matéria.

Usando-se as equações (II.3) e (II.4) obtem-se:

$$n \simeq 1 - \frac{r_{o}\lambda^{2}}{2\pi V} F_{o} = 1 - \frac{r_{o}\lambda^{2}}{2\pi V} \sum_{a} N_{a}(Z_{a}+f_{a}'+if_{a}')$$
 II.8

onde N é o número de átomos do tipo "a" presentes na cela unitária.

Para o meio não cristalino com densidade ρ constituido de apenas um tipo de átomo, escreve-se o índice de refração como:

$$n = 1 - \frac{r_{\bullet} \lambda^2 \rho N_o}{2\pi A} (Z + f' + if'') \qquad II.9$$

onde No é o número de Avogrado, A é o peso atômico do único tipo de átomo presente na amostra.

22

II.4 Equação Fundamental da Teoria Dinâmica.

A equação fundamental da teoria dinâmica de difração é obtida com a aplicações das equações de Maxwell ao meio com as suposições:

- a) A condutividade elétrica devido ao movimento macroscópicos de cargas é nulo.
- b) A permeabilidade magnética é igual a 1.

No o sistema de unidades CGS as equações de Maxwell para ondas dentro do cristal são:

rot
$$\vec{H} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$
, II.10b

div
$$\vec{D} = 0$$
, II.10c

$$div \vec{H} = 0 , II.10d$$

cuja solução proposta é uma superposição de ondas planas dada por :

$$\vec{D}(\vec{r},t) = \tau \sum_{h} \vec{D}_{h} \exp(-2\pi i \vec{k}_{h} \cdot \vec{r}) , \qquad \text{II.11a}$$

$$\vec{H}(\vec{r},t) = \tau \sum_{h} \vec{H}_{h} \exp(-2\pi i \vec{k}_{h},\vec{r}) \quad . \quad II.11b$$

Onde:

 $\vec{D}_h = \vec{H}_h$ são as amplitudes da onda. $\tau = \exp(iw_o t)$, sendo $w_o \in$ frequência da onda. $\vec{k}_h = \vec{k}_l - \vec{L} + \vec{h}$, sendo $\vec{h} = \vec{L}$ dois vetores da rede recíproca.

Na equação (II.10a), adota-se a aproximação

$$\frac{1}{\varepsilon(r)} = 1 - \chi(r) , \qquad \text{II.12}$$

pois $|\chi(r)| \ll 1$

.

Resolvendo (II.10) para as soluções propostas
(II.11), obtem-se

$$K^{2} \vec{D}_{h} = \sum_{p} \chi_{h-p}^{*} (\vec{D}_{p}, \vec{k}_{h}) \vec{k}_{h} - \vec{k}_{h}^{2} \vec{D}_{p} , \quad \text{II.13}$$

onde $K = \lambda^{-1} = \frac{w_o}{2\pi c}$, é o módulo do vetor de onda no vácuo e

$$\chi'_{l} = \begin{bmatrix} \chi_{0} - 1 & \text{se } l = 0 \\ \chi_{l} & \text{se } l \neq 0 \end{bmatrix}$$

(II.13) é chamada de equação fundamental da teoria dinâmica para o Raio X, ela limita os vetores de onda \vec{k} para o caso dos pfeixes que possam estar presentes durante a difração.

II.5 Caso de Dois Feixes.

O caso de interesse é aquele em que existem apenas 2 feixes com aplitudes $\vec{D}_{o} \in \vec{D}_{h}$ e vetores de onda $\vec{k}_{o} \in \vec{k}_{h}$ que propagam-se na direção de incidência e direção de difração, relacionados pela equação de Laue $\vec{k}_{h} = \vec{k}_{o} + \vec{h}$. Neste caso o sistema de infinitas equações (II.13) reduz-se

$$(K^{2} + \chi_{o}, \vec{k}_{h}^{2})\vec{D}_{h} + \chi_{h}, \vec{k}^{2}\vec{D}_{o} = \chi_{h}, (\vec{D}_{o}, \vec{k}_{h})\vec{k}_{h}$$
 II.14a

$$(K^{2} + \chi_{o}, \vec{k}_{o}^{2})\vec{D}_{o} + \chi_{h}, \vec{k}_{o}^{2}\vec{D}_{h} = \chi_{h}(\vec{D}_{h}, \vec{k}_{o})\vec{k}_{o}, \text{ II.14b}$$

onde

$$\vec{k}_{0}^{2} = \vec{k}_{0} \cdot \vec{k}_{0}$$
 e $\vec{k}_{h}^{2} = \vec{k}_{h} \cdot \vec{k}_{h}$

A amplitude da onda incidente e difratada podem ser escritas como:

$$\vec{D}_{o} = D_{o} \cdot \hat{d}_{o}$$
 e $\vec{D}_{h} = D_{h} \cdot \hat{d}_{h}$

 $\hat{d}_{o} = \hat{d}_{h}$ são vetores unitários, reais e perpendiculares a \vec{k}_{o}

e a \vec{k}_h . D_o e D_h são amplitudes complexas.

Para os casos especiais de polarização :

$$C = \hat{d} \quad \hat{d}_{h} = 1 , \text{ para o estado de polarização } \sigma$$
$$C = \hat{d}_{o} \quad \hat{d}_{h} = \cos 2 \Theta_{B} , \text{ para o estado } \pi,$$

onde Θ_B é o ângulo definido pela Lei de Bragg

$$\lambda = \frac{2}{|\vec{h}|} \sin \theta_{\rm B} , \qquad \text{II.15}$$

 $\operatorname{com} \vec{k}_{h} = \vec{k}_{o} + \vec{h} \quad e \quad |\vec{k}_{h}| = |\vec{k}_{o}| \stackrel{\sim}{=} K = \frac{w_{o}}{2\pi c} = \frac{1}{\lambda} \quad .$

Fazendo o produto escalar de (II.14a) e (II.14b) por $\hat{d}_{h} = \hat{d}_{o}$ respectivamente, obtem-se

$$(K^{2} + (\chi_{0} - 1) \vec{k}_{h}^{2}) D_{h} + C \chi_{h} \vec{k}_{h}^{2} D_{o} = 0$$
 II.16a

$$C \chi_{-h} \vec{k}_{0}^{2} D_{h} + (K^{2} + (\chi_{0} - 1) \vec{k}_{0}^{2}) D_{0} = 0$$
 II.16b

E admite soluções não triviais quando:

$$\begin{vmatrix} K^{2} + (\chi_{0}^{-1})\vec{k}_{h}^{2} & C \chi_{h}\vec{k}_{h}^{2} \\ C \chi_{-h}\vec{k}_{0}^{2} & K^{2} + (\chi_{0}^{-1})\vec{k}_{0}^{2} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{II.17}$$

A equação (II.17) é chamada de relação de dispersão, e relaciona os possíveis vetores de onda dentro do cristal com àquele da radiação incidente. Como veremos, ela mostra que existe no interior do cristal perfeito, correspondendo às direções O e H, duas ondas com respectivos vetores ligeiramente diferentes . Esta equação pode ainda ser representada geometricamente através de dupla-superfície definida por um hiperbolóide de revolução, tendo como eixo o vetor \vec{h} , caracterizando a chamada superfície de dispersão. Ela é muito usada para clarear os significados das quantidades envolvidas comparando-os com parâmetros

geométricos da superfície. Neste trabalho não se tem necessidade de invocar tal representação.

É suposto que o meio cristalino acha-se delimitado no vácuo por um plano, com um vetor, n, normal a superfície dirigido para seu interior. A condição de contorno imposta é que haja continuidade das componentes tangenciais dos vetores $\vec{D} = \vec{H}$, em qualquer ponto sobre a superfície. Isto implica que as componentes tangenciais dos vetores de onda sejam iguais:

$$(k_{0})_{t} = (k_{h})_{t} = (K_{0})_{t}$$

Enquanto as componentes normais,

$$(\vec{k}_{1} - \vec{k}_{2}) \cdot \hat{n} = aK$$

isto é, os vetores de onda dentro e fora do cristal se relacionam por:

$$\vec{k}_{0} = \vec{k}_{0} - a K \hat{n}$$
 II.18

onde a deve ser determinado pela relação de dispersão e equação de Laue ($\vec{k}_{h} - \vec{k}_{c} = \vec{h}$).

No caso de 2 feixes em caso Laue ou Bragg e com a notação da Figura II.1 , escreve-se:

$$\vec{k}_{hB} = \vec{k}_{oB} + \vec{h} = |\vec{k}_{hB}| = |\vec{k}_{oB}| = K$$

sendo que \vec{k}_{o} se relaciona com \vec{k}_{oB} , através de um vetor \vec{d} (que representa o desvio da exata condição de Bragg),

$$\vec{R}_{o} = \vec{R}_{oB} - \vec{a}$$

cujo módulo é $d = K (\Delta \Theta) = K (\Theta - \Theta_B).$

Os cossenos diretores dos vetores de onda \vec{k}_{o} e \vec{k}_{hB} se ralacionam como : $\gamma_{o} \cdot \gamma_{h} < 0$, para o caso Bragg e $\gamma_{o} \cdot \gamma_{h} > 0$, para o caso Laue . (Veja a Figura II.1).



a) CASO BRAGG

Figura II.1

٦

Os esquemas ilustram as relações geométricas entre os vetores de onda no vácuo para os casos de difração Bragg (a) e Laue (b), na condição de dois feixes.

Substituindo-se (II.18) na equação de dispersão tem-se duas soluções para a :

$$\begin{bmatrix} a_{1} \\ a_{2} \end{bmatrix} = -\frac{\chi_{0}}{2\gamma_{0}} - \frac{1}{4\gamma_{h}} (u^{2} + v^{2})^{1/2}) \quad \text{II.19}$$

onde

$$u = 2\Delta \Theta \sin(2\Theta_{\rm B}) + \chi_{\rm o}(1 - \frac{\gamma_{\rm h}}{\gamma_{\rm o}}) \qquad \text{e} \qquad \text{II.20}$$

$$x = 2 \left(\frac{\gamma_{h}}{\gamma_{o}}\right)^{1/2} C \left(\chi_{h} \chi_{-h}\right)^{1/2}$$
 . II.21

Significando, de acordo com (II.18), que existem duas soluções para cada direção de propagação das ondas dentro do cristal, para cada estado de polarização. A solução com sinal (+) antes da raiz quadrada está associada ao campo altamente absorvido dentro do cristal, enquanto a de sinal (-) ao contrário.

A razão das amplitudes

$$c_{j} = \frac{D_{hj}}{D_{oj}}$$
 II.22

com j = 1,2 é obtido de (II.16) e resulta :

$$c_{j} = -\frac{\kappa^{2}(1-\chi_{o}) \vec{k}_{o}^{2}}{C \chi_{-h} \vec{k}_{o}^{2}} \cong \frac{\chi_{o} + 2 \gamma_{o} a_{j}}{C \chi_{-h}} . \qquad \text{II.23}$$

28

Substituindo-se os valores obtidos para a de (II.19):

$$\begin{vmatrix} c_{1} \\ c_{2} \end{vmatrix} = \left(\frac{\gamma_{0}}{\gamma_{h}}\right) \left(\frac{\chi_{h}}{\chi_{-h}}\right)^{1/2} \left(\frac{u}{v} + \left(\frac{u}{v}\right)^{2} + 1\right)^{1/2} \right) \qquad \text{II.24}$$

II.6 Amplitudes nos Casos Laue e Bragg.

Conhecendo-se as amplitudes das ondas no meio cristalino, determina-se a amplitude das ondas externas, em função da amplitude da onda incidente D^e, para os casos Laue e Bragg, em lâminas como representadas na Figura II.1 .

As amplitudes das ondas dentro do cristal podem ser escritas como:

$$D_{pj}(\vec{r},t) = D_{pj} \tau \exp(-2\pi i \vec{k}_{p}, \vec{r}) \cdot \exp(2\pi i K_{aj} \vec{r}, \hat{n}) \qquad \text{II.25}$$

onde j=1,2; p=0,h ; $\vec{k}_{h} = \vec{k}_{o} + \vec{h}$ e \vec{r} é um ponto dentro do cristal tomando a origem sobre a superfície. Está explicito em (II.25), o termo na fase devido a diferença das componentes normais, que passará a ser denotado como:

$$\phi_j(\vec{r}) = \exp(2\pi i Ka_j \vec{r}, \hat{n})$$
 II.26

Aplicando a condição de continuidade do vetor deslocamento elétrico na superfície de incidência e no verso da mesma, para os casos de Laue e de Bragg, tem-se: a) Caso Laue b) Caso Bragg Na superfície de incidência $(\vec{r}, \hat{n} = 0)$

$$D_{o}^{e} = D_{o1} + D_{o2}$$

$$D_{o}^{e} = D_{o1} + D_{o2}$$

$$II.27$$

$$0 = D_{h1} + D_{h2}$$

$$D_{h}^{e} = D_{h1} + D_{h2}$$

$$II.27$$

Na superfície de verso $(\vec{r}, \hat{n} = t_{o})$

$$D_{h}^{e} = \phi_{1}D_{h1} + \phi_{2}D_{h2} \qquad \phi_{1}D_{h1} + \phi_{2}D_{h2} = 0$$

$$D_{t}^{e} = \phi_{1}D_{o1} + \phi_{2}D_{o2} \qquad D_{t}^{e} = \phi_{1}D_{o1} + \phi_{2}D_{o2}$$
II.28

Como os c's relacionam as amplitudes das ondas no meio cristalino, obtem-se para as amplitudes externas:

a) Caso Laue $D_{h}^{e} = \frac{c_{1}c_{2}(\phi_{2}-\phi_{1})}{c_{1}-c_{2}}D_{0}^{e}$ $D_{h}^{e} = \frac{c_{1}c_{2}(\phi_{1}-\phi_{2})}{c_{1}\phi_{1}-c_{2}\phi_{2}}D_{0}^{e}$ II.29 $D_{t}^{e} = \frac{c_{1}\phi_{2}(c_{1}-c_{2})}{c_{1}-c_{2}}D_{0}^{e}$ $D_{t}^{e} = \frac{\phi_{1}\phi_{2}(c_{1}-c_{2})}{c_{1}\phi_{1}-c_{2}\phi_{2}}D_{0}^{e}$ II.30

II.7 Refletividade no Caso Bragg-Cristal Expesso

A refletividade é definida como a razão da intensidade do feixe difratado pela intensidade do feixe incidente.

$$R(\Theta) = \frac{|\gamma_h|}{\gamma_0} \left| \frac{D_h^{\Theta}}{D_0^{\Theta}} \right|^2$$
 II.31

onde γ_0 e $|\gamma_h|$ relacionam as seções transversais dos feixes envolvidos.

O cristal e caracterizado como expesso quando exp $(-\mu t)$ << 1. Neste caso pode ser mostrado que, quando μt torna-se grande, a razão ϕ_2 / ϕ_1 em (II.30b) tende a zero.

Isto significa que um dos feixes, aquele de índice 1 (possui sinal + antecedendo a raiz na equação (II.24)) é altamente absorvido dentro do cristal não contribui para o feixe externo difratado. E portanto,

$$R(\Theta) = \frac{|\gamma_h|}{|\gamma_0|} |c_2|^2 \qquad \text{II.32}$$

Substituindo-se (II.24) na equação acima e reescrevendo-a de modo que não dependa da raiz quadrada de números complexos, fica-se com

$$R(\Theta) = \left| \frac{x_{h}}{x_{-h}} \right| \quad (E - (E^{2} - 1)^{1/2}), \quad \text{II.33}$$
$$E = \left| \frac{u}{y} \right|^{2} + \left| (\frac{u}{y})^{2} + 1 \right|$$

onde

$$E = \left|\frac{u}{v}\right|^{2} + \left|\frac{u}{v}\right|^{2} + 1 \qquad \text{II.34}$$

u e v são quantidades complexas dada por (II.20) e (II.21).

Quando a estrutura cristalina é centro-simétrica $x_{\rm h}^{=}x_{\rm -h}$. Para este caso especial de interesse, que envolve os monocristais de Silício e Germânio, a refletividade é dada por:

$$R(\Theta) = E - (E^2 - 1)^{1/2}$$
 II.35

onde (II.34) é reescrita usando as quantidades assim especificadas:

$$E = A^{-2}(f^{2} + d^{2} + \sqrt{2A^{2}(f^{2} - d^{2}) + A^{4} + (f^{2} + d^{2})^{2}}) II.36$$
$$A = (1 + (x - x^{2})^{2})^{-1}$$

$$II.37$$

$$d = -\frac{1}{|C|} \frac{16}{|x_{rh}|} \frac{16}{x_{rh}} + y$$
 II.38

$$f = -\frac{\Gamma}{|C|} \frac{\chi_{io}}{|\chi_{rh}|} - \frac{\chi_{ih}}{\chi_{rh}} y$$
 II.39

$$\Gamma = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{|\gamma_{h}|}{\gamma_{0}} \right)^{1/2} + \left(\frac{|\gamma_{0}|}{|\gamma_{h}|} \right)^{1/2} \right)$$
 II.40

$$y = \frac{1}{|C x_{rh}|} \left(\left(\frac{\gamma_0}{|r_h|} \right)^{1/2} \operatorname{sen}(2\theta_{B}) \Delta \theta + \Gamma x_{ro} \right)$$
 II.41

De (II.41), nota-se que y é a única variável proporcional ao desvio angular e envolve apenas quantidades reais.

É oportuno verificar como fica a equação (II.33) para o caso de cristal não absorvente, onde as quantidades complexas possuem a parte imaginária nula, e a refletividade é apenas função da variável y.

$$E = y^{2} + |y^{2} - 1|$$

$$R (y) = 1, \quad \text{se } y^{2} < 1$$

$$R (y) = 2 y^{2} - 1 - 2|y| \sqrt{y^{2} - 1} \quad \text{se } y^{2} > 1$$

O intervalo -1< y< 1 corresponde de forma aproximada àquele na escala angular na qual ocorre a reflexão total, isto é,

portanto,

$$\Omega = \sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_o}} \frac{2|C|}{\operatorname{sen}(2\Theta_R)} \cdot \operatorname{II.43}$$

Em y=o tem-se o centro da curva de refletividade, que corresponde ao ângulo $\Theta_{\rm B}$. Deve-se notar que este ângulo é ligeiramente superior daquele usado na definição da Lei de Bragg. Aquele que satisfaz a equação (II.15) é redefinido como $\Theta_{\rm L}$. E a diferença entre ângulos é obtida de (II.41) fazendo y=0.

$$\Theta_{\rm B} - \Theta_{\rm L} = -\sqrt{\frac{|\gamma_{\rm h}|}{\gamma_{\rm o}}} \cdot \Gamma \frac{\chi_{\rm ro}}{\text{sen}(2\Theta_{\rm B})} \cdot \text{II.44}$$

Na Figura II.2 mostra-se curvas de refletividades típicas para cristais perfeitos com e sem absorção (equações (II.35) e (II.42)) .

9- Refletividade em caso Laue

A refletividade em caso Laue, geral, para qualquer espessura pode ser obtida de (II.31) e (II.29a).

$$R(\Theta) = \frac{|c_{1}|^{2} |c_{2}|^{2}}{|c_{1r} - c_{2r}|^{2} + |c_{1i} - c_{2i}|^{2}} \frac{\gamma_{0}}{\gamma_{h}} \exp(-\frac{\mu_{0}t}{2}(\frac{1}{\gamma_{0}} + \frac{1}{\gamma_{h}}))$$

$$\times \left[\exp\left(-\pi Kt_{o} \frac{\Psi_{i}}{\gamma_{h}}\right) - \exp\left(\pi Kt_{o} \frac{\Psi_{i}}{\gamma_{h}}\right) - \cos(\pi Kt_{o} \frac{\Psi_{r}}{\gamma_{h}}) \right]$$

II.45

onde $W_r \in W_i$ são as partes real e imaginária de $\sqrt{u^2 + v^2}$

$$e \quad \mu_{o} = -2\pi \chi_{oi} / \lambda$$

O têrmo entre colchetes descreve a contribuição dos dois campos e suas interferências. A dependência em 0 embora não explicita está contida nos c's e W's .

O caso de interesse é aquele de cristal espesso $(\mu_{o}, 0)$ 4), quando um dos campos (aquele de índice 1) é. altamente atenuado para ambos os estados de polarização. E reflexões simétricas em cristal que apresenta centro de simetria . Sob estas condições a equação (II.45) é simplificada^(1 e 2):

$$R_{L}(y) = \frac{1}{4(1+y^{2})} \exp\left(\frac{\mu t_{0}}{\gamma_{0}}\left(1 - \frac{\epsilon}{(1+y^{2})^{2}}\right)\right), \quad \text{II.46}$$

onde y' = $\frac{\Delta \Theta \operatorname{sen}(\Theta_{B})}{C |x_{hr}|}$ e \in = $\frac{|x_{hi}|}{|x_{oi}|}$.

Esta curva é simétrica em relação a Θ_L . (Veja Figura II.2).



Figura II.2

Perfis de refletividade típicos para os casos Bragg e Laue. As curvas continuas são obtidas de (II.35) e (II.46). A curva tracejada é para o caso Bragg sem absorção obtida com a equação (II.42).

II.9 Transmissão Anômala no Caso Laue

Quando um feixe de Raio X satisfaz a condição de Laue, tem-se no interior do cristal quatro ondas cujas amplitudes são expressas pela equação (II.25) . Com reflexão simétrica e de cristal com centro de simetria, c, e c, tomam valores aproximadamente de +1 e -1, respectivamente, para ambos os estados de polarização σ e π . O coeficiente de absorção para cada um destes estados dependem de c e c $\begin{bmatrix} 11 \\ 1 \end{bmatrix}$. Para uma dada reflexão a onda com c_i= +1, sofre uma absorção que é aproximadamente o dobro da absorção fotoelétrica normal para as duas polarizações, enquanto a onda com c $_{2}$ = -1 e polarização σ tem absorção reduzida da ordem de décimos de seu valor normal. Então, com lâminas espessas (μ_{o} t >1) pode-se afirmar que sobrevive e chega a atingir a outra face apenas o campo dado para c $_2$ -1 e polarização o.

As ondas no meio são aquelas com amplitudes D_{oz} e D_{hz} propagando-se nas direções de O e h respectivamente, com essas amplitudes relacionadas por:

$$c_{2} = \frac{D_{h2}}{D_{o2}}, \qquad II.47$$

resultando numa superposição com amplitude:

 $|D|^{2} = D_{02}^{2} (1 + c_{2}^{2} + 2 c_{2} \cos(2\pi \vec{h}.\vec{r}))$. II.48

Que é a equação representativa do campo de onda estacionária no interior do cristal, formada durante a reflexão, modulado pela distância interplanar e seu mínimo coincide sempre sobre um plano atômico. Próximo a superfície externa também existe o campo de onda estacionário, resultado da superposição espacial dos campos coerentes $D_{+}^{e} = D_{b}^{e}$.

Da razão entre as amplitudes
$$D_t^e e D_h^e$$
 obtem-se:

$$\frac{D_h^e}{D_t^e} = c_2 = \frac{\chi_0 + 2\gamma_0 a_2}{C \chi_{-h}}.$$
II.49

Uma translação \vec{u} na lâmina implica que cada ponto da rede passa a ser $\vec{r}_{a} + \vec{u}$ e portanto,

т т

$$\frac{D_{h}^{11}}{D_{0}^{1}} \stackrel{\sim}{=} \left(\frac{\chi_{0} + 2\gamma_{0}a_{z}}{C\chi_{-h}} \right) \exp(2\pi i \vec{h}.\vec{u}) . \qquad \text{II.50}$$

Isto mostra que qualquer deslocamento da região sobre a lâmina, onde ocorre difração, implica numa diferença de fase dada por $\vec{h}.\vec{u}$. Embora este efeito esteja presente em todas as reflexões tipo Laue ou Bragg, ele não pode ser detectado com apenas uma reflexão em uma lâmina , sendo necessário duas ou mais, como no caso do Interferômetro LLL.

II.10 Interferômetro de Raios X tipo LLL

O interferômetro de Raios X tipo LLL, inventado por Bonse e Hart^[4] é constituido de três lâminas paralelas de cristal de alta perfeição . Estas lâminas chamadas de Separador (SD, Espelho (ED, e Analisador (A), difratam em caso Laue os Raios X incidente de modo que, dois dos feixes originados no espelho, se superpõem sobre o analisador.(Figura II.3).

Os fundamentos da óptica para a explicação do funcionamento deste interferômetro é encontrado na Teoria Dinâmica de Difração para cristais perfeitos e foi dada por Bonse e Hart⁽⁵⁾ na aproximação de ondas planas e lâminas expessas. Petrascheck e Folk⁽⁶⁾ apresentaram a teoria deste interferômetro no caso de absorção arbitrária no contexto de ondas esféricas, enquanto Bauspiess et al ⁽⁷⁾ calcularam a distribuição de intensidade devido à presença simultânea dos dois campos existentes no caso de baixa absorção e as consequências no contraste devido aos erros de geometria. Bonse e Graeff⁽⁸⁾ fizeram uma revisão sobre os interferômetros para Raios X e Neutrons.

No que segue, deseja-se discutir alguns aspectos do funcionamento do interferômetro de Raios X, com base na Teoria Dinâmica de Difração, na aproximação de ondas planas.

Para encontrar as amplitudes das ondas que deixam o interferômetro, assume-se que a onda incidente tenha amplitude D_0^{e} , toma-se a origem sobre a superfície de entrada do Separador (Veja Figura II.3), aplica-se as condições de contorno na superfície de entrada para obter-se as amplitudes dos campos internos: D_{o1} , D_{o2} , D_{h1} e D_{h2} . Novamente aplica-se as condições de contorno na superfície de saída com $\vec{r}.\hat{n}=t_{s}$, supondo que apenas os campos fracamente absorvidos chegam a atingir esta face, obtendo-se exatamente as amplitudes previstas por (II.29a) e (II.30a) com $\phi_{i} = 0$. Isto é:

$$D_0^{I} = D_0^{e} \frac{c_1}{c_1 - c_2} \exp(2\pi i ka_2 t_3)$$

II.51

$$D_{h}^{II} = D_{o}^{e} \frac{\frac{c_{1} \cdot c_{2}}{c_{1} - c_{2}}}{c_{1} - c_{2}} \exp(2\pi i Ka_{2}^{2} ts)$$

onde:

$$\vec{k}_{o2} - \vec{K}_{o} = -a_2 K \hat{n}$$

$$\vec{k}_{hz} - \vec{K}_h = -a_z K \hat{n} .$$

Os dois feixes D_o^{I} e D_h^{II} coerentes entre si e espacialmente separados chegam ao Espelho. De modo semelhante aplica-se as condições de contorno nas superfícies de entrada e de saída do Espelho, obtendo-se D_o^{II} e D_h^{I} .

Repete-se o processo acima sobre o Analisador para finalmente obter-se:

$$D_{os} = D_{os}^{I} + D_{os}^{II} = -\left[\frac{c_{1}^{2} c_{2}}{(c_{1} - c_{2})^{3}}\right] D_{o}^{e} \left[\exp -2\pi i K(a_{2}X_{1} + a_{2}Y_{1} - a_{2}(L + t_{A})) + \exp -2\pi i K(a_{2}Y_{11} + a_{2}Y_{11} + a_{2}(L + t_{A}))\right],$$

37

$$D_{hs} = D_{hs}^{I} + D_{hs}^{II} = -\left[\frac{c_{1}^{2} c_{2}^{2}}{(c_{1} - c_{2})^{3}}\right] D_{0}^{e}$$

$$\times \left[\exp -2\pi i K (a_{2}X_{1} + Z(a_{2} - a_{2}^{2}) + a_{2}^{2} Y_{1} - a_{2}^{2}(L + t_{A})) + \exp -2\pi i K (a_{2}Y_{11} + a_{2}^{2}X_{11} + Z(a_{2} - a_{2}^{2}) - a_{2}^{2}(L + t_{A})) + e^{2\pi i K (a_{2}Y_{11} + a_{2}^{2}X_{11} + Z(a_{2} - a_{2}^{2}) - a_{2}^{2}(L + t_{A}))}\right],$$

II.52b

onde: t é a espessura do Analisador,

L é a distância da origem tomada sobre o Separador até a superfície do Analisador,

 $X_{I}, X_{II}, Y_{I} \in Y_{II}$, são as distâncias entre lâminas, para os caminhos I e II, (Veja Figura II.3).

Fazendo a razão entre amplitudes das ondas que seguem os caminhos I e II que resultam nos feixes O e h, obtem-se:

$$\frac{D_{hs}^{I}}{D_{hs}^{II}} = \frac{D_{os}^{I}}{D_{os}^{II}} = \exp -2\pi i K \left[a_{2}(X_{I} - Y_{II}) + a_{2}'(X_{II} - Y_{I}) \right]$$
II.53

E conclui-se que as ondas estarão em fase se X = Y e X = Y sendo esta uma das condições para a geometria ideal do interferômetro LLL. A outra condição é que a espessura dos espelhos ao longo dos caminhos I e II sejam iguais⁽⁵⁾.



Figura II.3

O esquema mostra as componentes do Interferômetro LLL, Separador (S), Espelho (E), Analisador (A), e as distâncias usadas para obter a equação (II.53).

II.13 Variação na Fase dos Feixes O e H.

Tem-se dois métodos para obter-se a variação contínua da fase no interferômetro LLL, assumindo a condição de geometria ideal:

a) Translação de qualquer uma das lâminas relativo as outras, por exemplo, o Analisador. Neste caso, olhando apenas o feixe O, com as amplitudes D_{OS}^{I} e D_{OS}^{II} , uma translação do analisador de \vec{u} , produz uma alteração na fase de $2\pi i \vec{h} . \vec{u}$ na onda que seguiu o caminho I em relação aquela do caminho II. Isto é,

$$D_{os} = D_{os}^{II} + D_{os}^{I} \exp(i\phi) , \qquad II.54$$

onde

 $\phi = 2\pi \vec{h} \cdot \vec{u} \quad .$

b) Inserção em qualquer dos feixes de uma lâmina paralela (ou em forma de cunha). Ao gira-la (ou translada-la) frente ao feixe, introduz-se uma variação no caminho óptico. Isto equivale a multiplicar-se a amplitude final de uma das ondas que seguem os caminhos I ou II por $\exp(2\pi i n\Delta t/\lambda)$, onde n é o índice de refração da amostra e Δt a variação da espessura.

Em qualquer dos métodos empregados, se por simplicidade normalizar-se as amplitudes D^{I}_{OS} e D^{II}_{OS} igual a 1, a Intensidade final do feixe na direção O é

$$|D_{os}|^{2} = (1 + \exp(i\phi)) \cdot (1 + \exp(-i\phi)) = 2(1 + \cos\phi)$$
, II.55

com $\phi = 2\pi \frac{|\vec{u}|}{d_{hkl}}$, quando \vec{u} tem a mesma direção dos planos (hkl) para o caso (a) e com $\phi = 2\pi (n_{\mu} \Delta t) / \lambda$ para o caso (b).

Define-se o contraste do Interferômetro por:

$$C = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \qquad II.56$$

Onde $I_{max} e I_{min}$ são os valores máximo e mínimo de $|D_{os}|^2$. Esta é uma quantidade fundamental que avalia a qualidade do interferômetro. A Figura II.4 mostra este comportamento para um caso real de medida da intensidade do feixe O em função da translação do Analisador de um interferômetro de Si.



Figura II. 4 DESLOCAMENTO DO ANALISADOR ----- U

Medida da intensidade (pontos) do feixe O de um interferômetro de Raios X, utilizando a radiação Cuka em função da posição da lâmina analisadora. A curva contínua é o resultado do ajuste por mínimos quadrados de uma função cosseno aos pontos experimentais.

Referências

1)	Batterman B.W. e Cole H.; Rev. Mod. Phys. 36, 3, 681, (1964).					
2)	Pinsker, Z.G. ,in "Dynamical Scattering of X-Rays in					
	Crystal", Springer-Verlag, N.Y. (1978) .					
3)	Rodrigues, A.R.D.; Tese de Doutorado, University of					
	London, King's College, (1979).					
40	Bonse U. e Hart M.; Appl. Phys. Let , 6, 8, 155, (1965).					
5)	Bonse U. e Hart M.; Z. Physik 188, 154,(1965).					
6)	Petrascheck D. e Folk R.; Phys. Stat. Sol(a)36,147,(1976).					
7)	Bauspiess W., Bonse U. e Graeff W.; J. Appl .Cryst., 9					
	68,(1976).					
8)	Bonse, U. e Graeff, W.; em "X-ray Optics", ed.					
	Queisser, H.J., Springer-Verlag, N.Y. (1977).					

CAPITULO III TÉCNICAS EMPREGADAS NA FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS ÓPTICOS DE RAIOS X

Neste capítulo, são apresentados detalhes da construção de dispositivos ópticos de Raios X, em especial o Interferômetro. São descritos os equipamentos e técnicas empregadas na caracterização e polimento químico destes dispositivos.

III.1 Introdução a Interferômetros de Raios-X.

A técnica de Interferometria de Raios X, teve seu início em 1965 com Bonse e Hart⁽¹⁾que construiram o primeiro interferômetro para a região de Raios X, em silício monocristalino de alta perfeição. Desde então, vem sendo propostos e testados novos tipos de interferômetros⁽²⁻⁷⁾ diferentes do primeiro principalmente no tipo de difração envolvida (em caso Bragg, Laue ou juntas Bragg e Laue) e também no processo de varredura das franjas de interferência.

O interferômetro tipo LLL é o que mais tem sido empregado nas diferentes técnicas de Interferômetria⁽⁸⁾ : Estudos de defeitos em cristais perfeitos, Medida absoluta do parâmetro de rede, Topografía por contraste de fase, Medida do fator de espalhamento atômico para a faixa de Raios X e Comprimento de espalhamento coerente para Neutrons.

Outros tipos de interferômetros foram propostos por diversos autores⁽⁸⁰⁹⁾com a finalidade de se fazer Espectroscopia por transformada de Fourier e cavidade ressonante para Raios X, mas a sua comprovação experimental é ainda um desafio.

O interesse neste trabalho é empregar o interferômetro tipo LLL na medida da parte real do fator de espalhamento atômico. É necessário portanto específicar quais as características deste interferômetro: a) A espessura t, das lâminas difratantes deve ser escolhida de modo que μ t na faixa de radiação empregada (0.5 a 1.5 Å) seja maior que 1, para que se tenha a condição de transmissão anômala com a presença de apenas um dos campos. Caso contrário, contraste quando medido através de toda a secção do feixe é decrescido devido à interferência entre os dois campos no interior do cristal que originam padrões de interferência complementares.

b) O processo de varredura de franjas mais adequado é
 o de translação controlada de uma das lâminas, usando
 a elasticidade do cristal;

c) A assimetria não é um fator limitante para a operação do interferômetro com alto contraste, embora, no método diferencial aqui proposto, a assimetria deva ser mínima, pois a amostra é posicionada paralelamente a uma das lâminas do interferômetro;

d) A estabilidade do interferômetro quanto a rotação a translação de cada uma das partes, deve ser melhor que centésimos de segundos de arco e centésimo de Angstron, respectivamente.

As quantidades essenciais para o bom desempenho de um interferômetro de Raios X, são o contraste e a estabilidade.

Os desvios em relação à geometria ideal prejudicam muito o contraste nos interferômetros com lâminas finas (μ t<1), como mostrado por Petrascheck e Folk⁽¹⁰⁾, enquanto que no caso de lâminas com μ t>>1 o contraste é muito menos sensível aos mesmos desvios.

O próprio processo de confecção do interferômetro pode originar a presença de 2 erros de geometria:

- a) Variações na distância entre Analisador e Separador para os caminhos I e II (Figura II.3);
- b) Variações nas espessuras de lâminas.

Bonse e Te Kaat,^{11 1}fizeram estudos detalhados da influência dessas variações no contraste, usando para isto um interferômetro rígido onde a lâmina do Analisador foi cortada obliquamente em relação as outras duas. Estes dois tipos de aberrações geométricas, produzem variações diferentes no contraste e são fortemente depentendes do comprimento de onda da radiação usada.

Um contraste admissível nas técnicas de interferometria seria de pelo menos 50%. Quando se tem interferômetros de Silício, com reflexões dos planos (220) e lâminas de espessura em torno de 0,5mm, o erro tolerável na distância total entre os dois caminhos deve ser inferior a 10μ m para a radiação MoK α e inferior a $16\ \mu$ m para o CuK $\alpha^{(8)}$. Enquanto que a diferença entre a espessura do Separador e Analisador é da mesma ordem de grandeza dos erros acima, para os dois comprimentos de onda citados.

Em função destes dados é notório os cuidados que devem ser tomados na confecção, quanto ao corte do dispositivo e polimento químico para a eliminação dos resíduos policristalinos e camadas tensionadas.

III.2 Equipamentos para Orientação e Corte de Cristais .

Para a construção de dipositivos ópticos de Raios X, são necessários um bom sistema de orientação de cristais e máquina de corte dotada de facilidades para receber a amostra orientada. A seguir far-se-á uma descrição dos acessórios utilizados.

III.2.1 Orientação de Cristais.

O método usado para a orientação de monocristais foi o conhecido "método de Bond", que se caracteriza pela facilidade e rapidez, quando se tem cartas de projeções esterográficas.

Foi montado um sistema de orientação utilizando-se uma mesa divisora comercial, sobre a qual foi

colocada uma cinta de lâmina de latão onde foi fixado o detector. Esta cinta pode girar aproximadamente 360 graus no plano de incidência, para detectar o feixe difratado; sua funcão tem o carácter duplo: proteger o operador de Raios X espalhados e posicionar o detector.

No centro da mesa divisora, fixou-se um bloco em V com superfície retificada, que recebe o cilindro orientador com a amostra. Outro bloco em V semelhante foi fixo na mesa da serra de corte para receber o cilindro orientador com a amostra já orientada.

O cilindro orientador é a peça mais importante deste sistema de orientação. Ele possui um eixo com orientação relativa ajustável através de três parafusos, perpendiculares ao mesmo, em uma de suas extremidades. Na outra extremidade fixa-se a amostra para orientação.

O processo de orientação é realizado encontrando-se o feixe difratado pelos planos de interesse e ajustando-se sistematicamente a posição angular através da mesa divisora e parafusos micrométricos de ajustes, enquanto gira-se o cilindro sobre o bloco V de 180 graus. A amostra é considerada orientada quando girando-se o cilindro de 360 graus, a variação da intensidade é menor que 5%, isto é, o eixo do cilindro coincide com a normal aos planos de Bragg.

Nas condições experimentais usadas (comprimento do colimador = 300mm, fenda circular ϕ = 1mm, implica na divergência 3×10^{-9} radianos) o erro na orientação é inferior a 0,04 graus ou seja 2 minutos de arco.

II.2.2 Máquina de Corte

A máquina de corte usada foi fabricada pela "Meyer & Burger", modelo TS3, procedente da Suiça e possui sistema de movimentação hidráulica da serra e mesa de translação. A mesa pode ser ajustada angularmente em duas direções, uma perpendicular e outra na paralela ao plano da mesa. Em uma das direções, o posicionamento da mesa em relação a serra de corte pode ser feito com uma precisão de 5 μ m. Ainda sobre esta mesa foi adaptado um bloco em V, com superfícies retificadas para receber o cilindro orientador.

O posicionamento das superfícies deste bloco em relação ao eixo de rotação da serra é realizado com o emprego de relógio comparador. O desvio angular do paralelismo entre o eixo de rotação da serra e superfícies do bloco em V é melhor do que 20 segundos arco.

As serras empregadas para o corte têm as seguintes especificações: Diâmetro 150mm, grãos D-76, espessuras 0,8 e 4,0mm. Sempre trabalhando na rotação de 4500 rpm, sendo amostra e serra constatemente resfriadas por jato de óleo Mobilmet 451.

Para os cortes que não possam ser feitos com serras circulares foi adaptada na máquina acima, uma turbina extra-torque (usada por Dentistas), juntamente com sistema de oscilação com ajuste na frequência de movimentação da caneta durante o corte.

Fixação e Corte das Amostras

As amostras cristalina são coladas sobre 0 cilindro orientador usando uma resina aquecida até aproximadamente 80 graus centígrados. Procura-se deixar os planos cristalinos o mais perpendicular possível ao eixo do cilindro (em geral com uma diferença menor do 2 graus), de modo que não exceda o ângulo a ser corrigido através dos parafusos de ajustes.

Para evitar que as vibrações da serra na entrada e saída do corte, produzam danos nas superfícies da amostra, usa-se em geral como proteção pedaços de lâminas de vidro coladas à amostra .

Cuidados especiais devem ser tomados quando a amostra possui grande quantidade de defeitos, pois o aquecimento pode em alguns casos implicar em trincas, neste caso pode-se utilizar um outro material para fixação, como por exemplo uma mistura de cêra de abelha, breu e parafina.

Quando já orientado todo o cilindro orientador e amostra são fixados por um outro bloco em V, no bloco em V já preso na mesa de corte previamente preparada para o corte desejado. Para obter um dispositivo, em geral necessita de várias operações de colagem, descolagem e orientação da

amostra no cilindro orientador

III.3 Caracterização de Cristais usados em Interferometria de Raios X.

O funcionamento do Interferômetro de Raios X é explicado pela existência de um campo de onda estacionário sobre cada região das lâminas monocristalinas que originam a difração. A presença de deslocações implicam na quebra da homogeneidade do padrão de interferência. Tem-se então, a necessidade de usar-se cristais livre de deslocações . Os campos de tensões de qualquer espécie (produzidos por aglomerados de defeitos pontuais, cola, uma deslocação isolada fora da região do feixe incidente, etc) em quaisquer das lâminas do interferômetro alteram por completo o padrão de franjas de interferência, quando não

chegam a destruí-lo (veja por exemplo a sequência de filmes que mostram os padrões de interferência em função do tempo de polimento químico Figura III.2c, 2d, 2e).

Para construir um interferômetro é necessário portanto, como primeiro passo, caracterizar o cristal quanto às deslocações e tensões na rede. A pergunta que se faz, é qual seria o método empregado e com que precisão se deseja?. Isto porque, o próprio interferômetro seja talvez 0 instrumento de maior sensibilidade para determinação das tensões da rede. Outros métodos seriam o emprego de topografias com Câmara de Lang e topografias de alta resolução com Duplo Cristal. Esta última apresenta uma sensibilidade de 100 vezes maior que a anterior na detecção de campos de tensões na rede cristalina, atingindo com facilidade $\Delta d/d = 10^{-8 [12]}$

As amostras cristalinas com as quais construiu-se interferômetros, foram avaliadas usando um difratômetro de duplo eixo construido e testado no laboratório. III.4 Descrição de um Difratômetro de Duplo-Eixo.

Apresenta-se aqui uma breve descrição do duplo eixo construido pelo autor difratômetro de no Departamento de Física da UFPR⁽¹⁵⁾. Este difratômetro controlado pelo Sistema Scope⁽¹⁶⁾ permite obter curvas de reflexão usando passos mecânicos de, no minimo 0,25 segundo de arco e controlar os cristais difratando no flanco destas curvas por muitas horas. Com a adição de monocromadores especiais, pode-se reduzir o passo angular até incrementos da ordem de milésimo de segundo de arco. Para ilustrar o seu desempenho são apresentados resultados de calibrações realizadas e um exemplo de aplicação de topografias de duplo cristal com amostras de Silício, usados na confecção de Interferômetros.

III.4.1 Calibração e estabilidade

Basicamente o Difratômetro é constituido de dois eixos suportados por rolamentos pré-carregados. Estes eixos são movidos por motores de passos, que transmitem rotações as caixas de reduções, micrômetros e alavancas.

Foram realizados testes de calibração usando dois métodos. Um deles assumindo que se os cristais são perfeitos, as larguras das curvas de reflexão prevista pela Teoria Dinâmica de Difração, representam de forma exata o perfil experimental. Deste modo obteve-se que um passo mecânico de rotação corresponde a $(0,250 \pm 0,001)$ segundo de arco (Veja Tabela III.I).

No outro método, usou-se o difratomètro de duplo eixo como um espectrômetro de alta resolução para fazer o levantamento dos perfis das linhas características $K\alpha_1 e K\alpha_2$ provenientes de um tubo convencional de Raios X com alvo de cobre. Foram usadas as reflexões dos planos (333) de monocristais de Silício no arranjo dispersivo. A separação entre as linhas $K\alpha_1 e K\alpha_2$ quando comparadas com o numero de passos resulta que cada passo mecánico corresponde a (0,2495 \mp 0,0003) segundos de arco. Confirmando deste modo o

resultado anterior.

O teste de estabilidade do aparelho foi realizado usando-se reîlexões relativamente estreitas de monocristais de silício, com os cristais na condição de difratar no flanco da curva de reflexão. Na Figura III.1 estão os gráficos das curvas de reflexão, seguidas de uma região com o motor parado aproximadamente à meio altura destas curvas. A melhor condição de estabilidade foi obtida quando todo o sistema (cristais, difratômetro, detector) foi envolvido por caixas de poliestireno expandido. Nota-se que sem a proteção, as oscilações de intensidade correspondem а oscilações angulares da ordem de 70,05 segundo de arco, em correlação com o ciclo de comutação do condicionador de ar. Quando se envolve apenas os cristais com uma pequena caixa e todo o conjunto com uma caixa maior, nota-se que os deslocamentos angulares são acentuadamente reduzidos, 0,01 segundo/hora, num período de 20 horas (Figura III.1c). Estas variações de longo período são aceitáveis para a grande maioria das aplicações do difratômetro de duplo eixo.

TABELA III.I

Comparação entre o cálculo teórico da largura a meia altura das curvas de reflexão, resultante da correlação entre a refletividade dos cristais e os resultados experimentais, obtidos com amostras e monocromadores de Silício, FZ, livres de deslocações e superfícies paralelas aos planos difratantes.

Comp de onda	reflexão	Larg. Teórica	Larg. Medida
(Å)	(hkl)	(seg. de arco)	(seg. de arco)
1,543	220	6,24	6,22 ∓ 0,03
1,543	333	2,64	2,64 ∓ 0,01
1,392	440	2,74	2,75 ∓ 0,01



Figura III.1

Curvas de estabilidade,do difratômetro de duplo eixo, reflexões dos planos (333) do Sílicio, linha usando característica CuKa1, com aparelho condicionador da sala produzindo variação na temperatura ambiente entre 19-20°C. a) Sistema totalmente sem proteção. b) Com o monocromador e amostra protegidos por uma mesma caixa de poliestireno expandido. c) Todo o sistema protegido: cristais sob uma pequena (como em b) e todo o caixa difratômetro sob uma caixa maior.

III.4.2 Topografia de duplo cristal

A topografia de duplo cristal de alta resolução é obtida com os cristais no arranjo não dispersivo, com um filme fotográfico colocado para interceptar o feixe difratado pela amostra e muito próximo dela. Parte dos Raios X difratados pela amostra são transmitidos através do filme, sendo utilizado no monitoramento para manter fixo o ângulo entre os cristais através de um sistema de controle. Quando a curva média de reflexão é mantida no flanco, existe uma relação linear entre a intensidade registrada e a variação local do parâmetro da rede^[12]. Esta relação é dada por :

 $\frac{\Delta d}{d} \stackrel{\sim}{=} \frac{\Delta I_{f}}{I_{f}} \quad \texttt{W}_{o} \text{ cotg } \Theta_{\mathbf{B}} ,$

onde $\Delta I_f / I_f$ é a variação relativa da intensidade registrada sobre ó filme fotográfico, W_o a largura a meio altura da curva de reflexão, Θ_g o ângulo de Bragg, e $\Delta d / d$ a variação local relativa no parâmetro de rede correspondente a $\Delta I_f / I_f$.

O cristal de referência e a amostra com os quais foram obtidas as topografias mostradas na Figura III.2a e III.2b, pertencem ao mesmo bloco monocristalino de alta qualidade, livre de deslocações, crescido por "Floating Zone" na direção [111] pela Wacker Chemitronic; com o qual foram confecçionados' interferômetros de Raios X tipo LLL.

Usou-se o arranjo experimental mostrado na Figura III.3 com a reflexão dos planos (660), comprimento de onda $MoK\alpha_i$ e monocromador com ângulo de assimetria de 31 graus. A largura da curva de reflexão prevista pela Teoria Dinâmica de Difração é de 0,56 segundos de arco. Durante a exposição do filme, foi realizado o controle automático da posição angular, mantendo-se os cristais difratando no flanco da curva de reflexão, de modo que, a intensidade variasse no máximo de 5% do valor fixado no início do experimento. Isto corresponde a manter o intervalo angular da reflexão em \mp 0,02 segundos de arco.

Na topografia da Figura III.2-a, o monocromador e a amostra tem a direção de crescimento [111] no plano de

espalhamento, resultando numa superposição de imagens em forma de estrias provenientes das variações relativas locais entre os parâmetros de rede do monocromador e amostra, não sendo possível portanto determinar se as variações no contraste sobre o filme tem origem na amostra ou no monocromador.

Na Figura III.2b, girou-se a amostra 90 graus de modo que a direção de crescimento [111], permanecesse perpendicular ao plano de espalhamento. Agora ficam esclarecidas as contribuições do monocromador e amostra na imagem registrada. As estrias horizontais pertencem à amostra e as verticais, mais difusas, ao monocromador.

Sobre os filmes que originaram as Figuras III.2a e III.2b, pode-se facilmente medir variações em torno de 10% na intensidade entre as estrias, o que corresponde a $\Delta d/d =$ 3×10^{-7} . Este resultado concorda em ordem de grandeza com aqueles citados por Bonse^[12] analisando Silício do mesmo fabricante.

Figura III.2

Em (a) e (b) são mostradas topografias de duplo cristal de Silício ,livres de deslocações. No caso (a) as direções de crescimento da amostra e do monocromador estão no plano de difração. Em (b) girou-se a amostra de 90° de modo que sua direção de crescimento [111] ficasse normal ao plano de difração.

Em (c), (d) e (e) são mostrados os padrões de Moiré (feixe central) apresentados pelo interferômetro rígido A, durante a sequência de polimento químico que foi submetido para o alívio das tensões. O tempo de polimento foi de 1, 2 e 4 segundos respectivamente.





Figura III.3

Arranjo experimental utilizado para obtenção das topografias da Figura III.2a e 2b . No lado superior direito mostra-se a região do perfil em que é mantido o cristal durante todo o tempo de exposição, usando-se um sistema de controle.

III.5 Geração de Franjas de Interferência

Como foi visto no cap II, no interferômetro rígido, o único modo de obter-se franjas de interferência de forma controlada é através da variação do caminho óptico de um dos feixes, neste caso não existe contato mecânico algum com as lâminas do interferômetro.

No primeiro interferômetro de varredura elástica introduzido por Hart^[13], uma das lâminas se desloca em relação as outras através da aplicação de uma pequena força originada de uma mola de relógio, acionada através de motor de passo.

Um outro sistema de varredura elástica empregado por Cusatis & Hart⁶¹, a força para a translação da làmina móvel foi de origem eletrostática entre duas placas formando

um capacitor, fixas ao corpo rígido e a parte móvel do Interferômetro.

Um terceiro tipo de varredura elástica, foi empregado por Siddons,^[14] a força originada entre uma placa ferromagnética e o campo eletromagnético criado por uma bobina com núcleo de ferrite. A intensidade da força sendo controlada pela corrente através da bobina.

O problema nos dois primeiros métodos é o contato mecânico com a lâmina móvel que podem dar origem a rotação e gerar instabilidade. O problema com este último método, vem de que a força sobre a lâmina não é linear com a corrente que circula pela bobina e que em geral a placa ferromagnética apresenta magnetização remanente. O próprio D.P. Siddons, em virtude das dificuldades surgidas no processo de ajuste dos resultados experimentais, sugere o emprego de imã permanente no lugar da lâmina ferromagnética e bobina sem núcleo de ferrite. Assim a força sobre o imã é linear com a corrente que circula pela bobina.

No interferômetro deste experimento, foram usados imãs permanentes colados nos extremos de um arame, que foi colado na lâmina móvel do interferômetro. A bobina foi presa ao corpo rígido do interferômetro e o sistema SCOPE controla a pequena corrente que circula por ela de forma programada, dando origem à força responsável pela translação da lâmina móvel.

O arame preso à lâmina móvel, em geral causa torção de centésimos de segundos de arco, desta em relação as outras duas. Tal torção é eliminada usando pequenos pesos sobre o arame, num exaustivo trabalho de maximizar o contraste, registrando-se o padrão de franjas do feixe H, seja através de filmes ou detector de fótons. Quando o interferômetro encontra-se equilibrado e não apresenta tensões residuais sobre suas lâminas, uma única franja cobre todo o campo iluminado pelo feixe de Raios X. Neste ponto deve-se usar um peso menor para fazer o ajuste fino de sua posição, de modo a maximizar o contraste.

Existem diversas razões que podem fazer com que o interferômetro não apresente um bom contraste, entre elas as mais comuns são:

- a) Erro no corte do dispositivo, quanto a espessura e distância entre as lâminas ^(8 e 11) .
- b) Lâminas com tensões mecànicas.
- c) Não uniformidade na espessura das lâminas produzidas durante o polimento químico, por exemplo, arredondamento próximo às bordas.
- d) O contraste é função da soma das espessuras das lâminas, do coeficiente de atenuação e do comprimento de extinção. Dependendo do comprimento de onda empregado, mesmo com um interferômetro ideal o contraste do feixe H, chega ser quase nulo.⁽⁶⁾
- e) Pequenas vibrações mecânicas que em geral estão presentes no laboratório, por exemplo ruído do aparelho condicionador de ar, ruídos de fonte de alta tensão, e outros; que podem excitar algum modo de vibração natural do dispositivo.

Outros motivos pelos quais não se obtém o contraste pode ser extra interferômetro, como por exemplo , "sujeira" no espectro de radiação, causado por fluorescência por onde passa o feixe antes de atingir o detector .Um outro fato que contribui frequentemente para a perda de contraste é a presença de ondas harmônicas de λ (λ /2, λ /3, etc). verificar a ocorrência destes Pode-se dois efeitos ajustando-se a tensão de operação do tubo de Raios X, com uma significativa perda na intensidade . Mas para resolver por completo estes problemas é necessário usar um detector de estado sólido, que contrariamente ao detector de cintilação possui boa resolução em energia (aproximadamente 220 eV em 6 keV).

III.6 Otimização do Tempo de Polimento Químico do Silício

Na confecção de dispositivos ópticos para Raios X sílicio COM monocristalino são introduzidos tensões mecânicas na rede pelo próprio processo de corte. Estas devem ser removidas com o uso de polimento químico adequado. Dependendo da solução usada e do tempo de ataque, um dispositivo, como por exemplo o interferômetro, pode apresentar lâminas com espessuras não uniformes, principalmente próximas as extremidades se o ataque for muito prolongado. Caso contrário, se o tempo de ataque for muito pequeno, pode-se ter presentes tensões residuais, que não foram eliminadas por completo.

O padrão de interferência nos interferômetros de Raios X tipo LLL, é muito sensível a tensões mecânicas⁽⁹⁾ presentes em qualquer de suas lâminas. $\Delta d/d$ entre $10^{-6} e 10^{-8}$ são facilmente observadas. Desta alta sensibilidade, torna-se possível acompanhar o alívio dessas tensões após o corte do dispositivo, em função de sucessivos polimentos químicos, medindo-se o contraste e observando-se o Padrão de Interferência sobre filmes fotográficos.

A solução usada para o polimento químico foi uma variação do conhecido CP4 (HNO₃ + HF + CH₃COOH) sem o ácido Acético, numa proporção de 10 partes em volume de ácido Nítrico(68%) е 1 parte em volume de ácido Fluorídrico(48%), na temperatura entre 18-20 ^OC. A solução foi calibrada medindo a quantidade de massa retirada de uma amostra de Silício, por minuto de ataque (para um volume total de 330 ml), o que implicou na remoção de camada com espessura aproximadamente constante de 10 μ m/minuto, durante os primeiros 20 minutos de polimento. Verificou-se ainda, que após 24 horas a solução removia aproximadamente a mesma espessura que no início da preparação, isto é, não se observou degradação desta solução quanto ao poder de remoção de camadas neste período.

Para estimar o tempo minimo de polimento químico necessário para eliminar as tensões presentes após o corte do interferômetro, preparou-se um conjunto de 8 interferômetros rígidos, com dimensões aproximadas de

12x13x13 mm³, todos cortados de um mesmo bloco cilindrico de 13 mm de espessura de Silício monocristalino, FZ, procedente da Wacker Chemitronic. (Veja Figura III.4).

Após a orientação do bloco, foram realizados cortes das lâminas, em seguida foram separados os 8 interferômetros (especificados de A até H). Todos os avanços da serra durante o corte foram feitos com a mesma velocidade.

Para o Polimento foi usado uma solução de 600 ml de HNO₃ e 60 ml de HF, mantido a temperatura entre 18-20 $^{\circ}$ C.

No primeiro polimento químico a amostra A teve 1 minuto de banho na solução; a B, 2 minutos; a C, 3 minutos; etc.; até a amostra H que teve 8 minutos.

Na segunda sequência de polimento químico o banho foi de 1 minuto para cada uma das amostras, de modo que A ficou com 2 minutos, B com 3 minutos etc., e amostra H com 9 minutos.

Foram realizadas 9 sequências de tratamento, de modo que no final a Amostra A ficou com 9 minutos e amostra H com 16 minutos acumulados de ataque na solução. (veja Tabela III.II).

Após uma sequência de tratamento, cada interferômetro foi colocado sobre uma plataforma, de modo que o feixe de Raios X incidisse sempre em duas posições fixas: uma próximo ao centro e outra mais ao extremo da primeira lâmina, maneira que, um dos feixes não de interceptasse analisador. 0 Mediu-se 0 contraste utilizando-se de uma lâmina de acrílico, motor de passo junto com a caixa de redução de 1/100 comandado através do sistema Scope. Fez-se o registro do feixe de interferência H, mostrando o padrão de franjas, que se alteravam após um novo tratamento (Ver Figura III.2c, 2d, 2e).

Para a medida do contraste foram utilizadas duas fendas, uma que chamou-se de grande com 5,5x0,8 mm² e outra pequena de 1,2x 0,8 mm² A primeira possibilita observar todo o campo iluminado pelo Raios X. Com os resultados, foram construidos os gráficos das figuras III.5, III.6 e III.7 onde são mostrados a variação do contraste para cada um dos interferômetros.



Figura III.4

No esquema a) mostra-se o posicionamento dos blocos que originaram os interferômetros A-H, cortados como indica em b).

TABELA III.II

A Tabela mostra a sequência de Polimento Químico que foram submetidos os Interferômetros rígidos À até H.

INTERFERÒ METRO	TEMPO IºPOL.Q. (min)	TEMPO 2ºPOL.Q. (min)	TEMPO nº POL.QUÍMIC	0.	T T	EMPO OTAL (min)
Α	1	1				9
В	2	1	• • •		-	10
C	3	1				11
D	4	1				12
E	5	1	•••	-		13
F	6	1				14
G	7	1				15
Н	8	1	•••	-		16
	SOLUÇÃO: 600 60				HN(HF	⁰ 3
Para a amostra A, por exemplo, observa-se que com 2 minutos o contraste começa a aparecer, mas as lâminas ainda estão sob tensões; com 3 minutos estas tensões diminuiram; com 4 minutos, praticamente as tensões foram eliminadas e daí até os 8 minutos seguintes o contraste permanece em torno de 80%. Após este tempo o contraste começa a diminuir, mostrando que o interferômetro deixa de ter as condições de geometria ideal, devido ao arredondamento das bordas ou alterações das espessuras de quantidades diferentes nas 3 lâminas . Estes efeitos tornam-se muito mais pronunciados quando um dos feixes incide próximo a um dos extremos da lâmina.

Na Figura III.2c, 2d e 2e, são mostrados os registros contendo os três feixes difratados na direção H, durante a sequência de polimento químico que foi submetido o interferômetro A. Observa-se o comportamento do padrão de interferência em função do tempo de polimento: 1, 2 e 4 minutos, respectivamente.

Conclusões sobre o Polimento Químico.

 As tensões existentes na amostra foram sucessivamente diminuindo com o tempo de polimento químico. Em geral, o tempo mínimo suficiente para remover as tensões produzidas pelo processo de corte é de 4 a 5 minutos.

b) As informações obtidas do contraste com:

- i) fenda pequena (contraste verdadeiro)
- ii) fenda grande (contraste falseado pelas deformações).

Quando diferentes permitem concluir, sem o uso de filmes, que existem tensões na lâmina .

c) Dos dados obtidos (para outra posição) com o feixe incidente próximo à borda, isto é, com terceiro feixe difratando na direção H e caindo fora do Analisador, nota-se que o contraste diminui acentuadamente com o tempo de polimento químico. Isto talvez seja devido ao arredondamento das bordas da segunda lâmina.

> SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC FÍSICA



Figura III.5

Os gráficos mostram o comportamento do contraste de interferômetros em função do tempo de polimento químico quando o feixe de Raios X incide na região central do analisador. (·) foi medido com fenda grande. (x) medido a com fenda pequena tomando a região central do feixe.

ß



Figura III.6

Os gráficos mostram o comportamento do contraste de interferômetros em função do tempo de polimento químico (como na Figura III.5), quando o feixe de Raios X incide numa região mais próxima a borda do analisador.

റ്റ



Figura III.7

Os gráficos mostram a distribuição normalizada do contraste em função do tempo de polimento químico, medidos com fendas grande e pequena, quando o feixe de Raios X incide em posições diferentes sobre o analisador, (a) e (b) no meio, (c) e (d) mais próximo a extremidade.

ß

7- Preparação do dispositivo Bragg-Laue

O dispositivo para o qual adotou-se o nome Bragg-Laue, permite que o feixe incidente seja difratado pelos mésmos planos cristalinos em condições de Bragg e de Laue.

Foram usados dois tipos de monocristais: um de Silício, livre de deslocações e outro de Germânio com aproximadamente 10^4 deslocações por cm². Após serem orientados, foram cortados na forma, dimensões aproximadas e orientações como ilustra o esquema da Figura III.8.

O monocristal de Germânio embora apresente muitas deslocações, não as tem em número suficientemente grande para alterar a largura dos perfis de difração previstos pela Teoria Dinâmica de Difração.

Para avaliar o número de deslocações presentes, fizemos inicialmente topografias de duplo cristal usando como monocromadores Silício (333), com reflexão assimétrica e amostra de Germânio (333), num sistema ligeiramente dipersivo (isto porque os parâmetros de rede não são exatamente iguais). O grande número de deslocações e a qualidade do filme empregado que não permite grande ampliações, impossibilitaram a estimativa da quantidade de deslocações presentes nesta amostra de Germânio, por este método. Teve-se então que recorrer ao método de Microscopia óptica e ataque químico.

Amostras retiradas do mesmo bloco que foi usado na técnica de topografia, foram submetidas ao processo de ataque químico (em solução de HF, HNO₃, Ácido acético e Bromo dissolvido) para a revelação das deslocações que afloram na superfícies. Estas foram visualizadas no microscópio óptico do Laboratório de Propriedades Mecânicas do Departamento de Física da UFPR.

Foi observado que a densidade de "pits" é muito variável. Para o mesmo campo observado, foram encontradas regiões com o número de "pits" muito pequeno e outras com número tão grande que tornou-se impraticável o processo de contagens. Das várias amostras observadas foi estimado o numero médio de deslocações presentes a cerca de 10⁴ deslocações $/cm^2$.

Os dispositivos cortados foram submetidos ao polimento químico para o alívio de tensões provocadas pelo processo de corte. As espessuras das lâminas para os disposistivos de Silício e de Germânio foram aproximadamente 100 μ m.





Referências

1) Bonse, U. e Hart, M.: Appl. Phys. Lett. <u>6</u>, 8, 155, (1965). 2) Bonse, U. e Hart, M.; Acta Cryst. <u>A24</u>, 240, (1968). 3) Bonse, U. e Hellkötter. H.:Z. Phys., 223, 345, (1969). 4) Creagh, D..C. e Hart, M. : Phys. Stat. Sol. 37, 753, (1970). 5) Bonse, U. e Materlik, G.: Z. Phys., B34, 189, (1976). 6) Cusatis, C. e Hart, M.: Proc. R. Soc. Lond., A354, 291, (1977) 7) Becker, P. et al : Phys. Rev. Lett., 46, 23,1540,(1981). 8) Bonse. U. e Graeff, W. em "X-ray optics", Ed. Queisser, H. J., Springer-Verlarg, N.Y. (1977) 9) Hart. M. : Proc. R. Soc. Lond., A346, 1, (1975). 10)Petrascheck, D. e Folk, R.: Phys. Stat. Sol(a), 36, 147, (1976). 11)Bonse, U. e Te Kaat, K, E.: Z. Phys., 243, 14, (1971). 12)Bonse, U. e Hartmann, I.: Z.Für Kristall. 156,265,(1981). 13)Hart, M.: J. Apll. Phys, 1, 1405, (1968). 14) Siddons, D.P.: Tese de Doutorado, University of London King's College, (1980). 15)Rodrigues, A.R.D., Cusatis, C. e Mazzaro, I.: Rev. Fis. Apl. e Inst.,2,395,(1987).

16)Rodrigues, A.R.D., Scorzato, C.R., Cusatis, C.,: SBPC, Supl. Cien. e Cult., 38,7,428 (1986).

CAPITULO IV MEDIDAS DE DISPERSÃO ANÔMALA

IV.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os métodos e resultados de medidas de dispersão anômala e em especial aquele proposto pelo autor: Método Interferométrico Diferencial. São descritos os processos de preparação de amostras e detalhes dos arranjos experimentais usados nas medidas de f' no intervalo de 2keV em torno da borda de absorção do elemento Selênio e em algumas linhas características para o elemento Gálio. Finalmente, são mostrados o método de medida e resultados de f' para o Germânio com o dispositivo Bragg-Laue.

IV.2 Métodos Interferométricos para a Medida de f'

Os métodos interferométricos para a medida de f' consistem basicamente na medida da diferença de fase produzida quando insere-se uma lâmina em um dos feixes do interferômetro de Raios X. Esta diferença é dada por :

$$p = \frac{2\pi}{\lambda} (n_{ar} - n_{a}).t$$
 IV.1

onde n_{ar} e n_a são os índices de refração do ar e amostra, respectivamente, e t a espessura da amostra.

O índice de refração de um meio para o Raios X, está relacionado com a densidade de elétrons deste meio e consequentemente com a própria densidade de cargas eletrônicas do átomo (James^[1]). Por outro lado, o fator de espalhamento atômico na direção de incidência tem a mesma dependência com a densidade de cargas do átomo, de modo que, a relação entre estas duas quantidades pode ser escrita pela equação (II.8) do capítulo II.

A parte real do indice de refração contribui para a mudança na fase da onda que se propaga no meio, enquanto a

parte imaginária é responsável pela atenuação. Desprezando-se a contribuição anômala f', a parte real do índice de refração é

$$n_{a} = 1 - \frac{\lambda^{2}}{2\pi} r_{e} \rho_{e}, \qquad IV.2$$

onde $ho_{
m e}$ é a densidade eletrônica.

Calculando-se o índice de refração do ar, nas condições normais de pressão e temperatura, através da expressão acima, verifica-se que este é muito próximo de 1, isto é, n =1-1,7x10⁻⁹.

Se p é a densidade de uma substância simples, A o peso atômico do átomo espalhador, pode-se escrever que a alteração na fase devido à inserção da amostra em um dos feixes é

$$p = \frac{\lambda r N}{A} (Z + f') \rho t, \qquad IV.3$$

onde N_o é o número de Avogadro e considerou-se que o n_{ar} =1 devido a correção no índice de refração no ar ser da ordem de 1000 vezes inferior à mesma correção nas amostras sólidas. O erro na determinação da fase, devido a esta aproximação, é da ordem de 10⁻³ rad. (10⁻⁴ milifranjas), para amostras de 0,1 mm.

IV.2.1 Método Direto

Consiste em medir-se a defasagem introduzida em um dos braços do interferômetro, produzida por uma amostra com geometria bem conhecida.

Foi o primeiro método usado com o interferômetro de Raios X para a medida de f' em materiais com baixa densidade eletrônica (Bonse e Hellkötter (1969),² Creagh e Hart (1970),³ Cusatis e Hart (1975)⁴), f' é determinado a partir das medidas de p, λ , ρ e t, uma vez que r , N, A e Z são constantes bem determinadas.

Neste método a principal dificuldade está na medida da espessura e nomogeneidade da amostra, que é colocada perpendicularmente ao feixe direto difratado.

IV 2 2- Método do $\lambda - \lambda/2$

Para eliminar o problema da medida na espessura da amostra usada no método interferométrico, Cusatis e Hart⁽⁵⁾ introduziram o método $\lambda - \lambda/2$ na medida de f', empregando-o para alguns comprimentos de onda próximos à borda de absorção do Zircônio.

O método consiste em usar a radiação branca de um tubo convencional de Raios X, fazendo com que o interferômetro difrate para o mesmo ângulo θ. os comprimentos de onda λ , $\lambda/2$, $\lambda/3$, etc., selecionados pela lei de Bragg. Estas energias são separadas através da análise da amplitude dos pulsos na saída do detetor. Em geral, adota-se o comprimento de onda λ , para a região em que a contribuição anômala é grande. Para $\lambda/2$ àquela em que a contribuição é pequena e f'nesta energia poderia ser obtida usando uma boa teoria (por exemplo a de Cromer e Libermam⁽⁶⁾).

A diferença de fase λ e $\lambda/2$ pode ser escrita como:

$$P_{\lambda} = C (Z+f_{\lambda}) \lambda \rho t \qquad IV.4 a$$

$$P_{\lambda/2} = C (Z+f_{\lambda/2}) \frac{\lambda}{2} \rho t \qquad IV.4 b$$

onde C= (r_N_)/A .

Fazendo a razão entre estas diferenças de fases obtem-se:

$$\frac{P_{\lambda}}{P_{\lambda/2}} = \frac{(Z + f_{\lambda}^{*})}{(Z + f_{\lambda/2}^{*})} \ge .$$
 IV.5

Portanto medindo-se as diferenças de fases $p_{\lambda} e p_{\lambda/2} e$ conhecendo-se $f'_{\lambda/2}$, obtem-se f'_{λ} , não sendo necessário conhecer os valores de ρ e t por este método. Mas, deve-se observar que a quantidade calculada $f'_{\lambda/2}$ foi introduzida, tornando-se um método indireto.

Em geral tem-se assumido que a teoria de Cromer e Libermann é valida em região longe e acima da borca de absorção K, onde f' não varia muito rapidamente com a energia da radiação utilizada. Como é discutido mais adiante, esta hipótese pode não ser válida.

A maioria dos materiais, para os quais outros autores mediram o fator de espalhamento atômico através deste método, eram metálicos, devido a facilidade de obter-se lâminas com bastante uniformidade na espessura.

As espessuras típicas dessas amostras, para uma variação na fase de 2π a 4π é de aproximadamente 20 a 50 μ m e próximo a borda de absorção, o coeficiente de atenuação varia por um fator de quase 10. Estas são as duas razões mais importantes que até agora têm limitado a aplicação do método para um maior número de materiais.

A título de exemplificação cita-se o caso do Germânio (Z=32). Uma amostra de aproximadamente 14 μ m de espessura, produz uma variação na fase de 2π . O coeficiente de atenuação varia aproximadamente de 1070 a 171 cm⁻¹ em torno da borda de absorção, para o lado de energia maior e menor respectivamente. Supondo que se tenha uma amostra de 50 μ m, homogênea em espessura (μ t = 5,3 e 0,8). A inserção da amostra produz uma variação no contraste de aproximadamente 60% (veja Figura IV.2), quando próximo à borda de absorção, o que prejudica em grande parte a precisão da medida. Seria melhor usar amostras com menor espessura, mas por outro lado, tem-se dificuldades na sua confecção.

Apresenta-se neste trabalho uma alternativa para eliminar-se a dificuldade acima. O material a ser medido deve ser depositado sobre um substrato. que preferencialmente tenha a borda de absorção longe daquela do material de interesse. Por exemplo, com material que tenha borda de absorção em torno de 1A , poderia-se usar substrato com borda acima de 5 Å , assim o substrato seria por exemplo: Si, Be, ou policarbonatos (que são constituidos basicamente por C, H e O). Embora isto não venha ser uma condição muito restritiva do método, por ser Ele diferencial, bastando porém que o substrato tenha uniformidade na espessura .

IV.2.3 O Método Diferencial

0 método diferencial para а medi da interferométrica de f'que se está apresentando neste trabalho, consiste em inserir entre as lâminas separador e espelho do interferômetro, nos feixes O e H, uma lâmina de material pouco absorvente, sobre a qual se acha depositado um filme do material do qual deseja-se medir f'. Na posição sem amostra ambos os feixes atravessam apenas o substrato. Na posição com amostra um feixe atravessa o substrato e o outro, o substrato e amostra que se acha depositada (Figura IV.1).

Inserindo apenas a lâmina substrato, a variação no caminho óptico dos feixes é:

$$\frac{2\pi}{\lambda} \left[(n_{ar} - n_{s}) \frac{t_{s}}{\cos(\theta + \alpha)} - (n_{ar} - n_{s}) \frac{t_{s}}{\cos(\theta - \alpha)} \right] \quad IV.6$$



FIGURA IV.1 Posicionamento da amostra depositada sobre substrato usado com o Método Diferencial. SERVICO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSO

FISICA

Quando tem-se lâmina do substrato mais amostra em um dos feixes a variação é

$$\frac{2\pi}{\lambda} \left[(n_{ar} - n_{s}) \frac{t_{s}}{\cos(\theta + \alpha)} - (n_{ar} - n_{s}) \frac{t_{s}}{\cos(\theta - \alpha)} - (n_{ar} - n_{a}) \frac{t_{a}}{\cos(\theta - \alpha)} \right]$$

$$IV.7$$

Portanto quando faz-se a lâmina transladar frente aos feixes, paralelamente às lâminas do interferômetro, da situação em que ambos os feixes interceptam o substrato, para aquela em que um feixe intercepta o substrato e o outro o substrato e amostra, a variação no caminho óptico é:

$$(n_{ar} - n_{a}) - \frac{t_{a}}{\cos(\Theta - \alpha)}$$
, IV.8

onde θ é o ângulo de Bragg e α o possível desvio do paralelismo entre as lâminas de um interferômetro simétrico e a lâmina do substrato. Considera-se que a espessura t_s da lâmina substrato é constante.

A variação na fase entre os feixes com e sem amostra é

$$p = \frac{2\pi}{\lambda} (n_{ar} - n_{a}) t , \qquad IV.9$$

onde t=t $/\cos(\theta-\alpha)$ é o caminho efetivo do feixe dentro da amostra.

Usando este método, juntamente com o de medida em $\lambda = \lambda/2$, pode-se medir f', para qualquer elemento, desde que seja possível fazer sua deposição sobre um substrato .

IV 2 4 Análise de erros nos 3 métodos

A medida de f' que seria desejável para comparar teorias deveria ter precisão pelo menos de 0,1%. Com amostra de número atômico próximo de 30, por exemplo, isto representa $\delta f'=0.03$ elétrons.

Mostrar-se-á que existem limitações nos métodos experimentais que dificultam atingir tal ordem de precisão.

a) Método Direto:

Isolando-se f' na equação (IV.3), obtem-se :

$$f' = \left[\frac{A}{r_{0}N_{0}}\right] \frac{p}{\lambda \rho t} - Z \qquad IV.10$$

O erro na medida de f' é determinado por:

$$\frac{\delta f'}{Z+f'} = \left[\left(\frac{\delta p}{p} \right)^2 + \left(\frac{\delta \rho}{\rho} \right)^2 + \left(\frac{\delta \lambda}{\lambda} \right)^2 + \left(\frac{\delta t}{t} \right)^2 \right]_{J}^{1/2}. \quad \text{IV.11}$$

Isto implica na necessidade de determinar-se cada uma das quantidades p, ρ , λ e t com um erro menor que 0,1%. Com um bom arranjo experimental, pode-se atingir esta condição para p e λ . A dificuldade está na medida da espessura, pois com amostra de 50 μ m, necessita-se obte-la com um erro de 0,05 μ m. Além disto, deve ser garantida a constância desta espessura em toda área iluminada pelo feixe de Raios X.

b) Método $\lambda - \lambda/2$

Na determinação de f' pelo método $\lambda - \lambda/2$ para apenas um ponto do espectro, usa-se a equação (IV.5) :

$$f_{\lambda}' = \frac{p_{\lambda}}{2 p_{\lambda/2}} (Z + f_{\lambda/2}') - Z \qquad IV.12$$

E os erros vêm de p $_{\lambda}$, p $_{\lambda/2}$ e f $_{\lambda/2}$, constribuindo da seguinte forma:

$$\frac{\delta f_{\lambda}^{\prime}}{(Z + f_{\lambda}^{\prime})} = \left[\left(\frac{\delta p_{\lambda}}{p_{\lambda}} \right)^{2} + \left(\frac{\delta p_{\lambda/2}}{p_{\lambda/2}} \right)^{2} + \left(\frac{\delta f_{\lambda/2}^{\prime}}{f_{\lambda/2}^{\prime}} \right)^{2} \right]^{1/2} IV.13$$

Enquanto δp_{λ} e $\delta p_{\lambda/2}$ dependem apenas das condições experimentais, $\delta f_{\lambda/2}^*$ depende da Teoria usada.

Para obter f' em vários pontos do espectro, principalmente próximo à borda de absorção, é conveniente usar (IV.4b) na obtenção de pt, apartir das diferenças de fases medidas em $\lambda/2$, para todos os N comprimentos de onda medidos. Se for utilizada a media :

$$\overline{\rho t} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} P_{i\lambda/2} \xrightarrow{2 \cos(\theta_i + \alpha)} IV.14$$

O erro em $\overline{\rho t}$, proveniente de p_{i $\lambda/2$} e λ_i pode ser menor que 0,01%. Contudo, o erro do valor teórico f^{*}_{i $\lambda/2} é sistemático e sua contribuição não pode ser representada através da média.</sub>$

Da equação (IV.4a), obtem-se :

$$f_{\lambda}^{*} = \frac{P_{\lambda}}{C (\overline{\rho t}) \lambda} - Z$$
 . IV.15

c) Método Diferencial

O método diferencial tem as vantagens do método $\lambda - \lambda/2$, além de que a amostra depositada pode ter menor espessura e boa uniformidade. Por outro lado, o substrato deve ser cuidadosamente analisado para evitar-se que sejam introduzidos erros na fase devido à sua não uniformidade

Este método pode apresentar 3 fontes de erros adicionais para a determinação da fase, em relação ao método $\lambda - \lambda/2$:

a) A espessura não uniforme do substrato.

de

- b) Deformação do substrato devido a camada depositada, evidenciado através do raio de curvatura do substrato e amostra.
- c) Erro angular (a) de posicionamento do substrato no Interferômetro.

No Método Diferencial, f' é determinado a partir

$$Z+f_{\lambda}' = \frac{P_{\lambda}}{C\lambda} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{2p_{i\lambda/2}}{\lambda_{i}(Z+f'_{i\lambda/2})} \cdot \frac{\cos(\theta_{i}+\alpha)}{\cos(\theta_{i}+\alpha)} \right]^{-1}, \quad IV.16$$

onde Θ_i é o ângulo de Bragg correspondente ao i-ésimo ponto medido, com comprimento de onda λ_i . Na maioria dos casos trabalha-se com 10° < Θ_i < 16° e, como será discutido em IV.4.4, é possível manter α abaixo de 0.2° . Isto introduz na avaliação somatória acima, um erro de 0.02° .

Os erros introduzidos nos casos (a) e (b) podem ser minimizados através de uma escolha conveniente do substrato, suporte para evaporação da amostra e suporte para fixação da amostra entre as lâminas do interferômetro.

IV.2.5 Determinação do Contraste em Função de μ t da Amostra

O contraste de um interferômetro de Raios X tipo LLL definido pela equação (II.56) pode ser expresso em função das intensidades individuais dos feixes que deixam o analisador após percorrerem os caminhos I e II (veja Figura II.3). Se representadas por I $_{\rm I}$ $_{\rm II}$ estas intensidades, o contraste fica :

$$C = \frac{2\sqrt{I_{I}}}{I_{I}} + \frac{\sqrt{I_{II}}}{I_{II}}$$
 IV.17

Teria-se o caso ideal em que C=1, quando $I_I = I_{II}$, mas no caso real tem-se C<1, devido a problemas geométricos de focalização, radiação de fundo e também devido a própria óptica de Raios X para cristais perfeitos absorventes. Então multiplica-se o contraste por um fator FC (fator contraste), de modo que o contraste real seja obtido de

$$C_{r} = C \cdot FC = \frac{2\sqrt{I_{I}} \cdot \sqrt{I_{II}}}{I_{I} + I_{II}} \cdot FC \cdot IV.18$$

Um valor razoável para FC está em torno de 0,8 para a maioria dos interferômetros bons que não apresentam problemas de geometria.

Ao inserir uma amostra paralela com espessura constante t em um dos feixes, (por exemplo no feixe que faz o caminho II),a intensidade deste ao chegar sobre o analisador é reduzida por um fator $\exp(-\mu t)$. Então o contraste pode ser expresso em função desta quantidade:

$$C_{r} = \frac{2 \exp(-\mu t/2)}{1 + \exp(-\mu t)}$$
. FC, IV.19

valido se $I_{I} = I_{II}$.

Na Figura IV.2 mostra-se a variação do contraste em função de μ t. Se a amostra possui μ t grande, o contraste diminui, e isto, como veremos tem consequência na determinação da fração da fase, implicando em maior erro em f'.

Destas considerações é recomendável usar-se amostras que possuam μ t entre 2 e 3, do lado de maior atenuação, isto é, com espessuras entre 20 e 30 μ m para amostras com número atômico em torno de 30. Assim o contraste fica entre 0,5 e 0,3, o que é vantajoso para o aumento de precisão na determinação da fração de fase e consequentemente de f'.



FIGURA IV.2 Contraste do Interferômetro de Raios X em função μ t da amostra inserida em um dos feices.

IV.3 Preparação das Amostras

Foram preparadas amostras de Selênio e de Gálio. A primeira para medida com o método diferencial e a segunda para ser usada com o método direto. São apresentados detalhes das preparações dessas amostras.

IV.3.1 Amostras usadas com o Método Diferencial

Como substrato foram usados lâminas de policarbonatos: Kapton com espessura de 50μ m, Mylar com 12 e 6μ m. O coeficiente de atenuação para Raios X CuKa, foi medido para estes dois tipos de materiais, obtendo-se 6,4 e 9,8 cm⁻¹para o Kapton e Mylar respectivamente. Estas lâminas foram colocadas em bastidores circulares, com objetivo de permanecerem ligeiramente esticadas para avaliar a suas uniformidades em espessura por um processo óptico e para serem fixas no interior da evaporadora.

A interface entre as regiões com e sem amostra sobre o substrato deve ser muito bem definida. Para isto foi colocado sobre a lâmina que sofreu deposição, uma máscara (do próprio material do substrato ou de papel alumínio) fixa no bastidor. Após a evaporação esta máscara foi removida.

Foram realizadas deposições de Selénio sobre os três tipos de substratos, na evaporadora da Empresa Copytherm, em Campinas. O selénio usado na evaporação foi produzido pela Metallurgie Hoboken-Overpelt (Bélgica) e tem grau 99,999 de pureza. A pressão mantida durante a evaporação foi em torno de 10^{-5} atm, nas mesmas condições usadas pela Empresa na produção de cilindros fotocopiadores. As posições dos bastidores dentró da câmara evaporadora foram escolhidas de modo atingir espessuras entre 30 e 70 μ m.

Para estimar o estado de cristalinidade da amostra depositada, foi feito difratograma de Raios X e não foram detectados picos de difração que possibilitassem afirmar a existência de fração cristalina na amostra.

Também foram realizadas deposições de Germanio sobre estes mesmos substrados, usando a evaporadora Balzers, na Oficina de Óptica do Instituto de Física e Química de São Carlos. Nas condições realizadas foram obtidas camadas de Germânio uniformes até com 10μ m de espessura. Para as deposições com espessuras maiores as camadas ficaram com as superfícies "escamadas", inviabilizando seu uso para as medidas.

Avaliação da uniformidade do Substrato

O teste para verificar a homogeneidade na espessura do substrato foi realizado observando as franjas de interferência com luz monocromática produzidas por lâmpadas de vapor de Sódio ou de Mercúrio.

O bastidor com substrato foi colocado sobre um fundo escuro e a luz proveniente da lâmpada foi refletida por anteparo branco fosco, de modo a produzir incidência quase normal à superfície do substrato. As franjas de iguais espessuras foram detectadas observando-as na direção normal à superfície. O arranjo experimental usado foi idêntico àquele empregado para detectar irregularidades em lamínulas ópticas.

Com este método, a diferença em espessura do substrato entre dois máximos consecutivos adjacentes foi a metade do comprimento de onda da luz empregada. Das observações realizadas com os três tipos de substratos foram estimadas as distâncias entre os máximos consecutivos das franjas :

- a) Kapton (50µm) entre 0 e 2 mm;
- b) Mylar (12 μ m (a)) entre 1 e 3 mm;
- c) Mylar (12 μ m (b)) entre 4 e 8 mm;
- d) Mylar (6µm) entre 8 e 12 mm.

Entre eles, o melhor substrato é sem dúvida o Mylar de 6 μ m, que permite selecionar áreas de 4x4 mm²com uniformidade em espessura melhor que 0,1 μ m. Esta área especificada é aquela sujeita a varredura durante a translação da amostra no método diferencial.

Com o substrado desta espessura, livre, dificilmente se conseguiria repetitividade em seu posicionamento, devido ás possíveis torções que ocorrem durante o movimento de translação. Também o substrato após a

deposição da amostra pode ficar sujeito a tensões, tendo como consequência a curvatura do mesmo. Estes dois problemas foram eliminados aderindo este substrado mais amostra sobre um suporte de acrílico cujo esboço é apresentado na Figura IV.3.

O substrato com amostra foi apoiado sobre superfície plana. O suporte foi levemente forçado nas fendas A e B com cunhas, de modo a diminuir a distância entre as hastes sobre as quais foram colados o substrato . Após a secagem da cola as cunhas foram removidas, deixando-se o substrato levemente tracionado.



FIGURA IV.3 Suporte de fixação da amostra usada no Método Diferencial

Consequências da não Uniformidade do Substrato

Para ilustrar a grandeza dos erros introduzidos na medida de f' devido à não uniformidade na espessura do substrato, considera-se como primeiro exemplo o mylar de espessura de 12 μ m.

Mediu-se a diferença de fase introduzida pelo substrato, quando apenas ele foi inserido em um dos feixes do interferómetro de Raios X (método direto). Esta diferença foi de 1,7 radianos, para a radiação fundamental.

Se a variação de fase em uma distância de 4 mm sobre a superfície foi de um comprimento de onda da luz visível, isto significa que a diferença na espessura foi aproximadamente $0,3\mu$ m. Esta diferença na espessura teve como consequência a diferença de fase aproximada de 0,05 e 0,025 radianos para os comprimentos de onda fundamental e harmônico do Raios X.

O erro de 0,05 radianos na fase em $\lambda/2$ introduz um erro na espessura da amostra $(\Delta \rho t / \rho t) = 0,0048$. Considerando ainda o erro na fase para λ que contribui com $(\Delta p_{\lambda}/p_{\lambda})_{a} = 0,004$, então $(\Delta f'/(z+f')) = 0,006$.

Para a amostra de Selênio por exemplo isto implicaria num erro sistemático em f' em torno e 0,2 elétrons.

Considerando agora o caso do Mylar com $6\mu m$ que pode possuir a variação na espessura da ordem de $0,1\mu m$, em toda área iluminada conclui-se que o erro final em $(\Delta f'/(Z+f'))a = 0,002$, que no caso do Selênio corresponde aproximadamente 0,07 elétrons.

IV.3.2 Amostra usadas com o Método Direto.

Foram realizadas algumas experiências no sentido de serem obtidas amostras monocristalinas de Germânio com espessuras em torno de 30-50 μ m. Estas foram cortadas com aproximadamente 400 μ m e submetidas a polimento químico. Com todas as amostras, atingiu-se a espessura em torno do valor requerido, mas as variações na espessira foram superiores a 5%, para áreas de aproximadamente $3\pi Germ^2$. Com esta qualidade

de superfície, elas não são viáveis para utilização na medida de f' pelo método interferométrico.

Foi realizada uma outra experiência , com o intuito de obter amostras com espessuras em torno de 100μ m e uniformidade de 0,1 μ m , resultando amostras do elemento Gálio para várias espessuras em torno deste valor. Este elemento tem ponto de fusão na temperatura de 29,7 °C , sendo por isto, ideal para o presente método de preparação de amostra a temperatura proxima da ambiente.

Montou-se um sistema óptico semelhante àquele usado para testes de qualidade de superfícies de planos ópticos. Foram usados dois planos de qualidade superior a λ_o /S, que após serem levemente aquecidos foram colocados entre eles uma pequena quantidade de Gálio sólida e três espaçadores com espessuras próximas daquela desejada (por exemplo 100 μ m). O Gálio tornou-se líquido, escoando e formando uma película de espessura próxima à dos espaçadores. Com a visualização das franjas de igual espessura na região vazia entre os planos ópticos, foram ajustadas as posições desses espaçadores até que a distância entre as franjas fosse superior a 2 cm.

Quando necessário, durante o resfriamento do conjunto (planos ópticos, lâminas e espaçadores), foram realizados novos ajustes. A temperatura do laboratório permaneceu controlada por condicionador de ar mantendo-a em torno de (22 \pm 1) °C.

Após a solidificação do Gálio, os planos ópticos foram separados e a lâmina removida.

Foram desta forma obtidos amostras de Gálio com espessura de (109,5 ± 0,1) μ m e uniformes dentro de 0,1 μ m, em área aproximadamente de 1 cm².

As medidas de espessuras foram realizadas com aparelho P-01 Segun ABBE da CarlZeiss/Jena, que possibilita medidas com precisão de 0,1 μ m.

IV.4 Arranjo Experimental para as Medidas Interferométricas

A estação de Interferômetria, foi montada no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação da UFPR. Este laboratório encontra-se instalado em um porão com o objetivo de diminuir as variações de temperaturas e ruídos ambientais que em geral causam problemas no trabalho de Interferômetria de Raios X. Na Figura IV.4 mostra-se uma foto dos principais componentes desta estação.

IV.4.1 Interferômetro de Varredura Elástica.

Para a realização deste trabalho foram construidos interferômetros elásticos do tipo LLL, usando um bloco monocristalino de Silício FZ procedente da Wacker Chemitronic. O bloco cristalino foi orientado e cortado dando origem a dispositivos como esquematizado na Figura IV.5, com dimensões aproximadas de 10x15x18 mm³, lâminas iguais de 10x7x0,55 mm³e separadas por 4,05 mm. Com a orientação indicada, os planos difratantes são os da família (220), e com a separação entre lâminas pode-se atingir reflexões com 20 até aproximadamente 100 graus. Após o corte fez-se o polimento químico para eliminar a camada policristalina e tensões residuais produzidas durante o processo de corte.

Fixou-se à lâmina móvel uma pequena haste ("bigode") em cujas extremidades foram colados imãs permanentes. O dispositivo foi colado pela base em uma haste metálica e a esta fixou-se o suporte da bobina. A Figura IV.6a, apresenta uma foto de um dos Interferômetros construidos para a realização deste trabalho.

O interferômetro foi fixo ao centro de uma mesa divisora industrial que permite precisão no posicionamento em 5 segundos de arco para os 360 graus. E em torno desta mesa divisora foi adaptado um anel utilizado para a fixação de acessórios de posicionamento de amostra e do detector de cintilação, para receber os feixes H ou O.



Figura IV.4 Estação de Interferométria montada para a realização deste trabalho.



Esquema ilustrativo de um Interferômetro tipo LLL de varredura elástica. Os feixes difratados na direção H foram usados apenas para encontrar a reflexão de uma linha característica do tubo utilizado, durante a maximização do contraste e testes de estabilidade.

Nos interferômetros do tipo elástico construidos, os contrastes obtidos foram em torno de 80% para a linha Cuka e reflexão dos planos (220), medido com fendas que permitiam a recepção de intensidade difratada por toda a área iluminada (tipicamente 0,6 x 4 mm^2).

O interferômetro acha-se envolvido por uma pequena caixa de acrílico (CA, Figura IV.7), isolando-o do calor produzido pela bobina de translação (B), fixa do lado externo. Entre as lâminas do interferômetro estão colocados um parador do feixe direto (AF) e a amostra (AM) que é movida por um posicionador controlado a solenóide. Todo esse conjunto acha-se encerrado por uma caixa de poliestireno expandido revestido com lâmina de 1,5 mm de espessura de chumbo. Em seu interior, próximo ao interferômetro, tem-se um sensor de temperatura (CT). Veja Figuras IV.6b e IV.7.

Sobre a Instabilidade do Interferômetro

A força necessária para transladar o analisador Figura IV.5), em relação as demais lâminas CA: do Interferômetro, é proporcional à corrente na bobina B, mostrada na Figura IV.7. Variando-se esta corrente linearmente com o tempo, obtem-se uma variação senoidal da intensidade detectada em um dos feixes de saída. O período senóide corresponde a desta uma translação de aproximadamente $2 \stackrel{\text{A}}{\text{Cd}} \stackrel{\text{O}}{\text{Cd}}$ da lâmina analisadora.

A estabilidade para este interferômetro foi verificada, aplicando-se uma certa corrente na bobina de translação, de modo "a parar" na posição de maior sensibilidade dessa senoide (posição de derivada máxima). Dos registros das intensidades e flutuações de temperatura da vizinhança do interferômetro em função do tempo, constatou-se que:



Figura IV.6a Interferômetro LLL de varredura elástica.



Figura IV.6b Interferômetro LLL e sistema de proteção usados durante o experimento.

> SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC FÍSICA

- a) Às flutuações de intensidade observadas correspondem variações na fase da ordem de uma milifranja, ou seja, 0,002 Å.
- b) Estas flutuações estão correlacionadas ao ciclo de comutação do condicionador de ar.

Sob estas condições, este interferômetro foi considerado estável.

A instabilidade de interferômetro de Raios X, é um problema que durante um longo período dificultou os avanços deste trabalho. O autor realizou várias tentativas experimentais, para obtenção de interferômetros estáveis, que resultaram uma série de bons dispositivos, entre os quais o usado neste trabalho. Um completo entendimento sobre as razões que os tornam instáveis, ainda é um problema aberto neste laboratório.

IV 4.2 Resolução de Energia

Como fonte de Raios X usou-se tubo convencional de foco fino $(0,4 \times 8mm^2)$, alimentado por uma fonte Rigaku-Denki com estabilidade em torno de 0,1%. O suporte do tubo de Raios X, colimador, mesa giratória, estão todos sobre uma mesa de concreto, cujos pés estão apoiados em caixas contendo areia, a fim de reduzir a transmissão de vibrações do solo para a mesa. Um desenho esquemático da montagem experimental é apresentado na Figura IV.7.

O feixe de Raios X proveniente do foco linha passa pelo colimador (C) e pelas fendas (FD horizontal e vertical) que definem a divergência do feixe incidente. Atinge o interferômetro e sai dêle nas direções O e H, chegando ao detector após passar pela fenda "canal" (FMD e a fenda F, respectivamente.

O goniômetro (MD) é uma mesa divisora industrial de alta precisão que permite o posicionamento angular e leitura com precisão de 5 segundos de arco, o que corresponde a $\Delta\lambda \cdot \lambda = 1,3 \times 10^{-4}$, na região de trabalho. Sua automação é feita através de caixa de redução (CR) de 45.40,405 e motor (MD com 48 passos/revolução, isto implica que cada passo do motor corresponde uma rotação de 1,981 segundos de arco no posicionamento do interferômetro. Vários testes foram feitos para constatar que não haviam perdas de passos durante o acionamento do motor. Destes posicionamentos angulares não foram detectadas falhas na transmissão dos torques do motor a mesa goniométrica.

A seleção de energia na região de interesse, em torno da borda de absorção é feita através do próprio interferômetro, ajustando-se o ângulo de Bragg. Este ajuste no ângulo da mesa goniométrica durante o experimento foi realizado através do sistema Scope.

As fendas que delimitam a divergência do feixe (FD, Figura IV.7) têm as dimensões de 0,4 e 4 mm², no plano de difração e perpendicular a ele, respectivamente, e estão distante 960 mm da fonte de Raios X. O ângulo de posicionamento entre a superfície do alvo e colimador é de 8 graus assim o tamanho aparente do foco é de 60μ m x 8mm . Isto implica que a divergência no plano de difração é de aproximadamente 5×10^{-4} radianos, sendo esta a principal responsável para a resolução em comprimento de onda (a divergência vertical contribui como um efeito de segunda ordem). No caso típico quando o ângulo de Bragg é de 13 graus a resolução em comprimento de onda, $\Delta\lambda/\lambda$, é igual a 2×10^{-9} .



Figura IV.7

Esquema ilustrativo do arranjo experimental (Não está em escala).

IV.4.3 Detecção de fótons.

A coleta do número de fótons é realizada com um detector de Cintilação (DC) ou com detector de Estado Sólido de Germânio hiperpuro (DES, Figura IV.7). Os sinais que saem desses detectores passam por pré-amplificador e amplificador de ganho ajustável e são separados através da análise de altura de pulsos em monocanais. São utilizados dois monocanais com janelas e níveis inferiores previamente calibrados para a detecção dos fótons com energias em $E(\lambda)$ e $E(\lambda/2)$. Os pulsos selecionados pelos monocanais saem em forma quadrada e entram nos contadores do sistema Scope.

Para as medidas foi usado o feixe com contraste da direção O. Isto porque, este feixe sofre apenas uma pequena translação durante a varredura em energia, podendo o detector permanecer fixo. Por outro lado o feixe que possui contraste está separado de aproximadamente 1,2 mm do feixe difratado direto, e este introduz radiação de fundo indesejável que reduz o contraste aparente e impossibilita a medida.

Com o objetivo de diminuir a quantidade de radiação espalhada que atinge o detector durante a medida com o feixe O, construiu-se uma fenda "canal" longa (FM na Figura IV.7). Esta fenda construida em aço, possui a abertura ajustável e superfícies retificadas . Encontra-se montada sobre um sistema de translação que é acionado por parafuso micrométrico, caixa de redução, motor de passo. Durante as medidas, seu posicionamento é realizado pelo sistema Scope, de acordo com a equação x=2lsen(0) (onde l é a distância entre lâminas do interferômetro). A fenda F posicionada para receber o feixe na direção H tem seu ajuste manual.

IV.4.4 Posicionamento da amostra

O posicionamento da amostra é feito de forma muito simples, com o uso de um sistema de alavanca, onde em uma extremidade se encontra o suporte com a amostra e na outra um imã permanente. Próximo a este imã tem-se uma

bobina pela qual circula corrente responsável pela força sobre a alavanca. As situações com amostra e sem amostra frente ao feixe, são controlados pelo programa através do sistema Scope.

No Método Diferencial a amostra é colocada paralelamente as lâminas do interferômetro e gira junto com este em relação ao feixe direto, durante a varredura em energia. Para isto a alavanca de posicionamento é fixa por base magnética à parte giratória da mesa goniométrica.

No Método Direto a amostra é colocada com a superfície perpendicular à direção do feixe direto, permanecendo angularmente fixa, durante a varredura em energia.

A separação espacial entre os feixes de Raios X, sobre a lâmina central do interferômetro, é aproximadamente de 1,7mm. Isto implica em cuidados especiais no posicionamento da amostra para garantir que ela não intercepte o feixe H , mas intercepte totalmente o incidente. O ajuste é feito monitorando-se as intensidades dos feixes sem interferência da direção H.

O processo adotado para verificar o paralelismo da amostra em relação às lâminas do interferômetro no método diferencial, ou o perpendicularismo da amostra em relação ao feixe no método direto, é válido apenas para amostras com superfícies refletoras, caso daquelas aqui utilizadas. Os passos neste processo são os seguintes :

- a) Encontra-se a reflexão para uma linha característica
 em 0
 .Posiciona-se a fenda longa "canal" para
 receber os feixes difratados na direção 0 e ajusta se o ângulo da fenda "canal" por um destes feixes .
- b) Gira-se o goniômetro de $-\frac{\Theta}{220}$. Nesta posição as lâminas do interferômetro estão perpendiculares à direção do feixe incidente.
- c) Fecha-se a janela de saída dos Raios X e translada-se a fenda "canal" até que um observador olhando pela fenda não consiga ver a lâmina do interferômetro e sim a amostra.
- d) Agusta-se a posição angular da amostra até que o observador veja a reflexão da fenda. Neste ajuste o enro estimado é de 0,2 grau.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC FÍSICA

IV.4.5 Estratégia na Aquisição de Dados

importante saber quais os É parâmetros que determinam 0 sigma do ajuste na fase, para 05 interferogramas cossenóides, com base no contraste e no número de fótons por segundo contados durante a varredura do interferômetro.

Foram realizadas algumas simulações de dados experimentais, objetivando esclarecer qual seria a estratégia a adotar na aquisição de dados, no sentido de diminuir o sigma resultante no ajuste do parâmetro fase.

Interferogramas experimentais (incluindo erros estatísticos de contagem) foram simulados em computador possibilitando variá-los quanto a:

> -número de franjas; -número de pontos por franja; -número médio de fótons por ponto; -contraste do interferômetro.

A estes interferogramas foram ajustadas cossenóides com 4 parâmetros Camplitude, frequência, fase e radiação de fundo), tendo-se concluido:

> a) Mantendo o número total de fótons e contraste constantes, o sigma do ajuste não diminui de modo significativo quando o número de pontos por franjas é superior a 4 vezes o número de parâmetros a ajustar. Caso contrário, inferior a 4 vezes o sigma começa a aumentar. Assim, o número ótimo de pontos parece ser 16 por franja do interferograma.

> b) Aumentando o número de franjas varridas com o número total de fótons, contraste e número de pontos constantes, o sigma do ajuste aumenta. Contudo, para um com ajuste da frequência e eliminição de ambiguidades na fase, o número mínimo de franjas no interferograma deve ser proximo de um.

> c) Mantendo o contraste fixo, o sigma do ajuste diminui com aumento do nurero medio de fótons por

ponto.

 d) O sigma do ajuste depende fortemente do contraste. Mantendo o número de fótons constante, obtem-se que o sigma do ajuste na fase diminui com o aumento do contraste.

Nos experimentos foram utilizados 21 pontos para um interferograma de aproximadamente 1,3 franjas. Neste caso, para um contraste de 70% e número médio de fótons de 3000, o sigma do ajuste na fase é de 0,01 radianos, ou seja aproximadamente 1 milifranja.

IV.4.6 Sistema de Aquisição de Dados

O controle e aquisição de dados foram realizados com o emprego do sistema SCOPE⁽⁷⁾ (Sistema de Controle e Processamento de Experimentos), que é um sistema modular interfaceado a um microcomputador. Este sistema baseia-se na estratégia adotada por Rodrigues e Siddons⁽⁸⁾ isto é, um sistema de controle não dedicado exclusivamente a um único tipo de experimento, programável em linguagem de alto nível (Basic) e modular em termos de "hardware" e "software".

Os módulos deste sistema utilizados neste experimento foramo: Fonte de alta tensão, contadores impulsos com dois canais, acionador de motor de passos, conversores digitais/análógicos (DACs) com 8 e 12 bits com fonte de tensão e de corrente e leitora de multímetros que possuem saída BCD. Na Figura IV.8 tem-se um diagrama em blocos mostrando as conexões entre os módulos e periféricos utilizados nos experimentos com interferômetros.

O microcomputador usado no controle do sistema foi um Dismac-D8002 com duas unidades de disco e capacidade de 64 kbytes de memória.

Sem este tipo de equipamento, que possa fazer o controle do processo experimental seria praticamente impossível de realizar com sucesso este trabalho.



Figura IV.8

Diagrama em bloco mostrando as conecções entre módulos do sístema Scope e periféricos de controle do experimento

IV.4.7 Medidas

Método Diferencial e $\lambda - \lambda/2$ com Amostra de Selênio

Para a realização das medidas com amostras de Selênio, na região do espectro, próxima à borda de absorção $(\lambda_k=0,9799$ Å), foi utilizado um tubo convencional de Raios X com alvo de Tungstênio, operando em 40 kV e 20 mA.

A linha característica $WL\gamma_1$ (λ =1.0988 Å), foi usada como referência para o posicionamento angular do interferômetro durante as medidas.

O número médio de fótons/segundo contados durante a varredura da franja de interferência sem amostra, foi em torno de 60, para a linha característica, enquanto que na região de radiação branca foi aproximadamente 4 e 8 fótons/segundo para $\lambda \in \lambda/2$ respectivamente.

A pequena intensidade na região de interesse e a natureza aleatória na produção de Raios X, levaram a necessidade de contar fótons por longo período de tempo e a indagação de qual seria a estratégia de coleta a adotar . Para obter f' com o erro requerido , necessita-se várias horas de coleta. Durante este período todo o conjunto experimental (interferômetro, gerador, detector) pode sofrer de variações que afetam a precisão desejada.

O processo adotado na coleta de dados foi de repetir-se várias vêzes a mesma varredura de franjas de interferência, com e sem amostra, em intervalos de aproximadamente 0,5 hora e de modo que no processamento dos dados experimentais possa ser usada a técnica de "signal averaging"

Para tada comprimento de onda e seu harmônico, medidos simultaneamente, foram feitas 16 varreduras das franjas de interferência. A soma dos interferogramas destas 16 varreduras foram utilizados na determinação das fases para o calculo de f'. Cada interferograma é constituído de 21 pontos, correspondentes a 21 valores de corrente na bobira de "armedura do interferômetro, cobrindo um intervalo total me ima cu 1,3 franjas para o fundamental.

Tudos os dados coletados foram gravados em disco para processamento em outro computador. Os arquivos contém os interferogramas:

a) Sem amostra para o comprimento de onda λ ,

b) Sem amostra para o comprimento de onda $\lambda/2$,

c) Com amostra para o comprimento de onda λ ,

d) Com amostra para o comprimento de onda $\lambda/2$,

além da variação da temperatura do interferômetro durante a coleta de dados. O último conjunto de dados representa um tempo de contagem total de 16x40seg.= 640 seg., por comprimento de onda e por ponto do interferograma.

O programa em "Basic" utilizado na aquisição de dados tem como base o fluxograma indicado na Figura IV.9.

Na Figura IV.10, mostra-se um resultado típico das intensidades medidas em função da corrente de translação do analisador, nos casos (a), (b), (c) e (d).

A amostra de Se sobre o Kapton foi medida para 98 valores de energia, num intervalo de 2 keV, em torno da borda de absorção do Se (12.652 keV ou 0,9799 Å). 0 primeiro ponto de medida foi sobre a linha WL γ_4 (λ =1.0988 Å, 0=16.628°). Para o segundo ponto foi posicionado o goniômetro no ângulo anterior decrescido por 0,5497°. permitindo a difração de ±20 eV da região branca do espectro centrada em de 11.652±2 eV (λ =(1.0640± 0,0015)Å). A partir deste ponto, o incremento angular foi constante de — 0.0257°(isto é de 47 passos do motor responsável pelo posicionamento angular da mesa goniométrica, correspondendo a incremento em energia em torno de 17 eV para esta posição.

Com amostras de Selénio sobre Mylar (de 12 μ m e 6 μ m) foram realizadas medidas de 10 pontos próximos à borda, considerando como no caso anterior, o primeiro ponto sobre a linha característica $Wl\gamma_i$, no segundo para a energia de 11.652 eV e apartir deste com energia correspondente ao incremento angular 10 vezes maior que aquele usado com amostra sobre o Kapton. A obtenção de cada conjunto de 10 pontos tomou aproximadamente 90 horas ininterruptas de medida.


Figura IV.9

Fluxograma do programa usado para aquisição dos dados experimentais.



Figura IV.10

Interferôgramas típicos para o fundamental e primeiro harmônico, com e sem amostra obtidos durante uma varredura com Interferômetro Elástico.

Método direto com amostra de Gálio

Foram feitas medidas usando as linhas características MoK α_1 e Mok β , com amostra de Gálio colocada perpendicularmente ao feixe direto.

Para a aquisição de dados foi utilizada a mesma programação citada em parágrafos anteriores, exceto pela medida em $\lambda/2$ que não é necessária neste método..

A intensidade média nestas condições com a linha α_1 foi de aproximadamente 200 fótons/seg., contados durante 20 segundos em cada ponto do interferograma. O número de interferogramas foi de 16, obtendo-se na média 60.000 fótons por ponto do interferograma soma.

IV.5 Processamento das Medidas

IV.5.1 Determinação das Fases

A intensidade registrada em função da corrente na bobina de varredura é representada por :

onde P(1), P(2), P(3) e P(4) são constantes a determinar e x é proporcional a corrente que circula pela bobina.

Para determinar estes parâmetros desenvolveu-se um programa em "Basic" para realizar o ajuste de funções aos dados experimentais, usando o método de Minimos Quadrados com algoritmo semelhante aquele empregado por Helmer R. G., et al⁽⁹⁾ na análise da resolução em detectores. Detalhes sobre o método são encontrados no Apêndice I.

Cada sub-arquivo, constituido por 4 conjuntos de dados é submetido ao ajuste com quatro parámetros . Após isto encontra-se a frequência média, PC2D, destes 4 conjuntos. Esta é mantida constante para um novo ajuste com 3 parâmetros, sendo que para o harmônico $\lambda/2$ a frequência é igual ao dobro daquela do fundamental . Determinados esses



parâmetros para cada sub-arquivo, faz-se as diferenças entre as fases, com e sem amostra, para os dois comprimentos de onda λ e $\lambda/2$, obtendo-se p_{λ} e p_{$\lambda/2$}.

Na Figura IV.11 são mostrados um conjunto de dados experimentais e a curva contínua resultante do ajuste, obtidos com uma linha característica (λ) e com radiação branca ($\lambda/2$).

O processo acima foi realizado para 16 sub-arquivos de forma independente, obtendo-se no final as médias $\overline{p}_{\lambda} = \overline{p}_{\lambda/2}$, com os respectivos erros. E também para um único sub-arquivo contendo a soma dos 16 ("signal averaging"). Os erros nas diferenças de fases para estes dois processos foram aproximadamente iguais.

O erro médio na diferença de fase avaliado no lado de baixa energia foi em torno de 0,02 radianos. Estes erros são obtidos do processo de ajuste e dependem de vários parâmetros experimentais. Por exemplo do lado de alta absorção o contraste diminui, e isto implica maior erro na determinação da fase com a presença da amostra em relação àquela sem amostra.

IV.5.2 Determinação de f'

a) Método $\lambda - \lambda/2$ e Diferencial

Os valores teóricos de f; para as energias usadas no experimento, foram calculados com o programa de Cromer e Libermann⁽⁶⁾. As diferenças de fases $p_{\lambda/2}$ foram obtidas apartir dos dados experimentais. O valor médio $\overline{\rho t}$ foi obtido destes valores usando-se:

$$\overline{\rho t} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} p_{i\lambda/2} \frac{2 G}{\lambda_i C(Z + f'_{i\lambda/2})}, \quad IV. 21$$

onde

 $G = \cos \Theta_i$, para o Método Diferencial G = 1, para o Método $\lambda - \lambda/2$.



b) Diferença entre resultados experimentais e teóricos (CL).





b) Diferença entre resultados experimentais e teóricos (CL).





A dispersão anômala experimental, para o comprimento de onda fundamental (próximo à borda) foi calculada por:

$$f_{\lambda}^{\prime} = \frac{P_{\lambda}}{K \rho t \lambda G} - Z$$
 . IV.22

Os erros médios não sistemáticos em f'são da ordem de 0,1 elétron, ou seja 0,3% em Z+f'para este elemento.

As Figuras IV.12 a IV.16, mostram os resultados experimetais de f'em função de λ/λ_k , onde λ_k é o comprimento de onda da borda de absorção do Selênio.

Os resultados apresentados nas Figuras IV.12 a IV.15 são para o Método Diferencial com o substratos de Kapton (50 μ m); Mylar (12 μ m); Mylar (6 μ m) e Mylar (6 μ m) respectivamente. Na Figura IV.16 estão os resultados obtidos com uma amostra de Se sem substrato colocada perpendicular ao feixe direto difratado (Método $\lambda - \lambda / 2$). No Apendice II são apresentados os resultados experimentais obtidos, com os quais foram construidas estas figuras.

b) Método direto com amostra de Gálio.

A partir das diferenças de fases resultantes do processo de ajuste, para os comprimentos de onda característicos, empregou-se a equação (IV.10), para obter-se f'. O valor da densidade usada foi $p=(5.904\pm0.001)g/cm^{3(10)}$, e a espessura medida diretamente t = (1,095 ± 0,001)10⁻² cm.

A Tabela IV.I mostra os resultados obtidos.

Comp.de onda (Å)	Dif. de fase GradD	f'(Exper)	$f'(C\&L)$ $corr(E=\frac{5}{3}E)$	f'(Smith) corr(E=E _o)
0,70925	34,79 ± 1,01	0,17±0,03	0,16	0,23
0,63052	31.04 ± 0.01	0,28±0,03	0,23	0,30

TABELA IV.I Resultados Experimentais e Teóricos de f' para o Gálio.

IV.6 Determinação de f' pelo Método Bragg-Laue

IV.6.1 Apresentação do Método

A Teoria Dinâmica para cristais perfeitos mostra que o máximo da refletividade em caso Bragg se dá em ângulo ligeiramente superior àquele do caso Laue, como é visto no capítulo II. Isto é consequência direta do índice de refração para os Raios X na matéria ser menor do que 1. Esta separação angular é dada pela equação (II.44) na aproximação de absorção nula, estrutura centro-simétrica e reflexão simétrica.

Para o Silício e Germânio que possuem a estrutura do diamante com 8 átomos idênticos por cela unitária, o fator de estrutura na direção do feixe incidente é escrito como:

$$F_{z} = 8(Z + f' + if')$$
. IV.23

Da medida do desvio angular, D, entre os máximos de Laue e de Bragg, obtem-se:

$$Z + f' = \frac{1}{8} \left(\frac{\pi V}{r_{e}} \right) \frac{\operatorname{sen}(2\Theta)}{\lambda^{2}} \cdot D \qquad \text{IV. 24}$$

D é tipicamente da ordem de segundos de arco e pode ser medido através do levantamento experimental destes perfis, que possuem largura desta mesma ordem.

Okkerse^[11], usou um dispositivo Bragg-Laue semelhante, mas sintonizável angularmente por deformação elástica, para determinar a razão de $\chi_{ro}'\chi_{rh}$.

No trabalho aqui realizado, o dispositivo Bragg-Laue é rígido (Figura III.8). Sendo que o feixe incidente é previamente monocromatizado por cristal da mesma espécie do dispositivo. A varredura angular é realizada com a área do feixe incidente banhando 70% a lâmina que difrata em caso Laue e 30% o corpo que difrata em caso Bragg, de modo a diminuir a diferença entre as intensidades detectadas.

IV.6.2 Arranjo experimental

A técnica de medida consiste na utilização do difratômetro de duplo eixo, onde um monocromador e dispositivo estão montados sobre o primeiro e segundo eixos respectivamente, no arranjo não dispersivo (Figura IV.17).

O feixe de Raios X proveniente do tubo convencional passa por um colimador longo (~ 1000 mm) e na sua saída é delimitado por fendas no plano de difração (Fh=0,5mm) e perpendicular a ele (Fv=4,0mm). O feixe difratado pelo monocromador incide sobre o dispositivo dando origem aos feixes difratados em caso Laue pela parte delgada e em Bragg pelo corpo do dispositivo (veja Figura IV.17).

Os feixes estão espacialmente separados por aproximadamente 3mm e ambos podem entrar no mesmo detector. Uma fenda móvel permite que estes feixes sejam detectados individualmente durante a varredura angular do segundo eixo.

Os cristais sobre o difratômetro foram protegidos com uma pequena caixa de poliestireno expandido. Todo o conjunto difratômetro, detector, fendas e parte do colimador, foram protegidos com uma caixa maior, para evitar a ventilação direta do condicionador de ar do laboratório.

IV.6.3 Controle e Aquisição de Dados

As medidas de intensidades e os controles do posicionamento angular do dispositivo e da fenda móvel, foram realizados pelo sistema Scope programado com base no fluxograma apresentado na Figura IV.18.

Para um dado comprimento de onda, fez-se várias varreduras sequênciais com o eixo do difratômetro girando em sentido horário e anti-horário.



Figura IV.17 Arranjo experimental usado nas medidas com o dispositivo Bragg-Laue.

IV.6.4 Determinação de f'

Foram medidos os perfis de reflexão dos feixes difratados em Caso Bragg e Laue para o comprimento de onda CuKou com o dispositivo confeccionado em Silício e para vários comprimentos de onda com o dispositivo de Germânio.

Perfis típicos obtidos para as intensidades medidas com o dispositivo de Silício, usando a linha característica CuKa₁ são mostrados na Figura IV.19. Observa-se que estes estão angularmente separados por aproximadamente 13 passos (3,25 segundos de arco).

Para determinar f' com a precisão de 0,1 elétron é necessário medir a separação angular entre os picos com uma precisão de 0,05 segundo de arco.

Para um dado comprimento de onda, foram ajustadas às curvas experimentais Bragg e Laue, uma função do tipo:

$$I(\Theta) = \frac{P_{1}}{1 + P_{2}(\Theta - P_{3})^{2}} + P_{4}exp(-P_{5}(\Theta - P_{3})^{2}), IV.25$$

que é a soma de uma Lorenziana e uma Gaussiana, centradas no mesmo ponto P_3 . P_1 , P_2 , P_3 P_4 e P_5 são os parâmetros a ajustar. A distância angular entre os picos é dada por:

$$D = P_{3 \text{ Bragg}} - P_{3 \text{ Laue}}$$
 IV. 26

Para o ajuste foi inicialmente usado o algoritmo Simplex, implantado no microcomputador do laboratório. Posteriormente, desenvolveu-se um programa de ajuste usando-se o método dos mínimos quadrados implantado no computador central (Dec-10). Com estes dois métodos foram obtidos aproximadamente os mesmos desvio entre os pontos experimentais e aqueles resultantes da curva ajustada, embora o último tenha a vantagem de ser mais rápido.

Dos valores médios da separação angular foram obtidos os de f', que se encontram na Tabela IV.II. Estes resultados para o caso do Germânio, também são apresentados graficamente na Figura IV.20, junto com os resultados teóricos de Cromer e Libermann.



Figura IV.18

Fluxograma da programação usada na aquisição de dados com o dispositivo Bragg-Laue.



Perfis da reflexão Bragg e Laue obtidos com dispositivo de Si, (333), radiação CuK_{c1}.



Figura IV.20

Resultados de f' obtidos com o método Bragg-Laue, com dispositivo de Ge (barras). A curva contínua é o resultado de Cromer e Liberman.

TABELA IV.II

Resultados de f' para vários comprimentos de onda obtidos com o Método Bragg-Laue.

N	Comp de Onda . (À)	Dist angular . em passo de 1/4 seg. de arco	f'(Exper) L (e)	f'(C&L) (e)
Si (333)	1.540 CuKa1	3.24±0,02	0,73±0,09	-0,244
Ge				
1 (333)	1.789 CoKa1	8,38±0,11	-1,99±0,39	-0,857
2 (333)	1.543 CuKa1	6,04±0,02	-0,84±0,10	-1,167
3 (333)	1,392 СиК <i>в</i>	4.82±0,02	-2,08±0,12	-1,281
4 (333)	1.245 WL/32	3,65±0,03	-4,97±0,22	-2,022
5 (333)	1.131	2,48±0,25	-10,9 ±2,1	-3. 939
6 (333)	1.098 WL71	2,83±0,13	-7,0 ±1,1	-3.492
7 (444)	0,709 MoKa1	1,65±0,01	-0,59±0,19	0,062

Referências

- 1) James, R. W.; "the Optical Principles of the Diffraction of X Ray, G. Bell & Sons Ltd., Londres, (1948).
- 2) Bonse, U. e Hellkötter,; H.; Z. Phys, 223, 345, (1969)
- 3) Creagh, D. C. e Hart, M ; Phys. Stat. Sol., 37, 753, (1970)
- 4) Cusatis, C e Hart, M. ;"Anomalous Scattering" (Ed. S Ramaseshan e S.C. Abrahams),55, Munksgaard: Copenhagen, (1975)
- 5) Cusatis, C. e Hart, M.: Proc. R. Soc. Lond. A354, 291,(1977).
- 6) Cromer, D. T. e Liberman, D.;Acta Cryst.A 37, 267, (1981) 7) Rodrigues, A.R.D., Scorzato, C.R. e Cusatis, C. ;Supl.

Cien. e Cult. SBPC, 38, 428, (1986).

- 8) Rodrigues, A.R.D. e Siddons, D.P.; J. Phys. E, 12, (1979)
- 9) Helmer, R. G. et al; Nucl Instr & Meth 57,46, (1967).
- 10)Weast, R.C.; ,Editor, "Handbook Chemistry and Physics", ed 57, CRC-Press:Cleveland, (1977)

11)Okkerse, B.; Phillps Res. Repts., 18, 413, (1963)

CAPITULO V

RESULTADOS E CONCLUSÕES

V.1. Métodos Interferométricos.

Os gráficos de f' x $\lambda/\lambda k$ (Figuras VI.12 a 15), mostram os resultados experimentais obtidos para a parte real da correção de dispersão anômala no fator de espalhamento atômico, medido na direção de incidência pelo método interferométrico diferencial, para o elemento Selênio. Na Figura IV.16 são apresentadas as medidas, para as mesmas energias, pelo método $\lambda-\lambda/2$.

A coerência entre estes resultados para amostras diferentes mostram que o método Diferencial pode ser empregado com bons resultados na obtenção de f', desde que os valores teóricos de f' na região de $\lambda/2$ possam ser conhecidos com precisão pelo menos igual aquelas intrínsecas ao método experimental.

Os resultados apresentados na Figura IV.12, referem-se à amostra com substrato de Kapton com 50µm de espessura. Os pontos experimentais estão sistematicamente deslocados em relação aos teóricos, por aproximadamente 0,4 elétron. Esta diferença é perfeitamente explicada pelas variações da espessura o substrato na área usada para as medidas, o que foi verificado somente após o experimento. Isto mostra a necessidade de se controlar muito bem a uniformidade em espessura do substrato. O que foi realizado por um método óptico conforme exposto na secção IV.3, para as amostras depositadas sobre Mylar.

Nos resultados com o substrado de Kapton, a distância entre pontos é de aproximadamente 20 eV. O ponto isolado do lado de baixa energia refere-se à linha característica $WL\gamma_i$, usada para a calibração em energia. Neste lado, as flutuações observadas em f' são devidas apenas a fatores experimentais, enquanto que no lado de alta energia, além das flutuações experimentais que são levemente maiores, estão superpostas as oscilações de EXAFS.

Os resultados obtidos com o substrato de Mylar 12 μ m e 6μ m, mostram que a concequência da não uniformidade na

espessura do substrato foi quase totalmente eliminada, não sendo possível notar a presença de erros sistemáticos em f' nos gráficos das Figuras IV.13-a, 14-a e 15-a. Nestas mesmas figuras acham-se representados os gráficos dos desvios entre os resultados experimentais e teóricos (com base em $C\&L^{(1)}$). Nota-se que estas diferenças são da ordem de ±0,1 elétron no lado de baixa energia, onde a estatística é melhor e não há oscilações de EXAFS. Muito próximo à borda existe um ponto, em todos os gráficos, bem abaixo do valor teórico. Esta discrepância é devida à "linha branca" (white line) que é bastante estreita e acentuada para o Se⁽⁴⁾ e não é prevista na teoria CL.⁽⁴⁾

Na Figura IV.16-a e b, mostra-se o resultado de um conjunto independente de medidas obtidas pelo método λ - λ /2, com amostra de Selênio de aproximadamente 70 μ m de expessura posicionada perpendicularmente ao feixe incidente. Este resultado é comparável aqueles de f' e respectivas diferenças, obtidos com o método diferencial e substrato de Mylar. dispersão Α dos valores experimentais é aproximadamente igual nos dois métodos. Portando, o método Diferencial proposto é promissor e pode ser empregado nas medidas de f'.

Por outro lado, a necessidade de usar o valor teórico de f' para $\lambda/2$ ou $\lambda/3$, em determinada região do espectro, para se eliminar a medida de espessura, leva a uma incerteza na medida absoluta do f'. Isto porque as teorias existentes diferem entre si de quase um décimo de elétron (caso do Selenio por exemplo). Consequentemente, este método, bem como o método $\lambda-\lambda/2$, não tem precisão melhor que décimos de elétrons. Alguns autores usaram o método $\lambda-\lambda/2$ afirmando erros de 0,02 elétrons. Isto seria inquestionável, frente aos erros experimentais, se a teoria usada tivesse precisão melhor do que este valor.

Cromer e Libermann,^[1]citam que os valores calculados para f' podem ter um erro de até 0,05 eletrons e têm origem nos processos de integração numérica e nas aproximações usadas. Uma destas aproximações é a do termo dependente apenas da energia total dos elétrons no átomo, avaliado como $-\frac{5}{3}$ (E $_{10}$ /mc²). Por outro lado Smith^[2] e Greagh.^[3] usando a expansão multipolar afirmam que esta

quantidade constante deveria ser E_{total} / mc^2 . Para o caso do Selênio por exemplo, E_{total} / mc^2 é igual a 0,129 e a diferença entre as teorias é de 0,086 elétrons. Esta diferença em f, produz uma translação da mesma quantidade a todos os dados do gráfico f' $\times \lambda / \lambda_{v}$.

Uma diferença constante, Δ , entre duas teorias, α e b, não permite dicernir qual delas melhor representa as medidas experimentais pelo método $\lambda - \lambda/2$. Seja

$$f'_a = f'_b + \Delta.$$

Então, usando os valores teóricos de f' em $\lambda/2$, bem como as diferenças de fase medidas, p_{λ} e p_{$\lambda/2$}, tem-se por (IV.12) ou (IV.10):

$$f'_{\alpha\lambda \bullet xp} = \frac{P_{\lambda}}{2p_{\lambda/2}} (Z + f'_{\alpha\lambda/2t \bullet o}) - Z \qquad V.1$$

e

$$f_{b\lambda exp}' = \frac{P_{\lambda}}{2p_{\lambda/2}} (Z + f_{\alpha\lambda/2teo}') - Z + \frac{P_{\lambda}}{2p_{\lambda/2}} (\Delta) . \quad V.2$$

Longe da borda |f'| é pequeno comparado com Z e tem-se, por (IV.5):

$$\frac{P_{\lambda}}{2p_{\lambda/2}} \approx 1$$

Logo, longe da borda,:

$$f'_{a\lambda exp} - f'_{a\lambda teo} \approx f'_{b\lambda exp} - f'_{b\lambda teo}$$
 V.3

Portanto, pelo método $\lambda - \lambda/2$, somente medidas muito próximas da borda permitem escolher a melhor teoria. A mesma observação vale para o método diferencial.

Obviamente as contribuições ao erro devidas aos fatores experimentais e os erros de integração devem ser bem inferiores à diferença Δ entre as teorias (Δ = 0,09 elétron para o Se).

É portanto necessário determinar qual das teorias é realmente válida, se alguma, para poder-se aplicar o metodo $\lambda = \lambda/2$, e consequentemente o método diferencial. De cutra forma, perde-se o carácter absoluto da medida. Foi com este propósito que partiu-se para a aplicação do método direto, de modo a obter-se os valores absolutos de f' em algumas linhas características, com amostras do elemento Gálio. Este elemento foi escolhido por duas razões. A primeira porque, é o elemento mais pesado (realçando as diferenças entre teorias) até agora medido pelo método interferométrico com precisão melhor que 0,1 elétron. A segunda, é que a técnica de preparação de amostra, entre planos ópticos se aplica principalmente a elementos que fundem a temperaturas entre a ambiente e 500°C.

A técnica usada na preparação das amostras de Gálio, permite obte-las num grande intervalo de espessura (de alguns décimos de milímetro) com uniformidade determinada pelos planos ópticos usados. Neste caso a amostra tem a qualidade necessária, mas, como em todos os métodos, a dificuldade está na determinação direta da espessura. Neste trabalho a precisão atingida de $\pm 0,1\mu$ m é o limite do instrumento de medida empregado.

No caso da amostra de Gálio, com espessura de (109,5 ± 0,1) μ m , o número inteiro de franjas para as radiações acessíveis no laboratório é em torno de 5 e a medida da fase é obtida com erro inferior a 0,01 radianos. Portanto a incerteza da medida em f'é determinada exclusicamente pelo erro de espessura, que neste caso com 0,03 contribui elétrons em f'. Os resultados experimentais deste trabalho, juntamente com os das teorias existentes estão na tabela IV.I. Aparentemente existe uma tendência dos dados experimentais se aproximarem da previsão Smith.^[2] de Estritamente falando, nenhuma das teorias concorda com os resultados experimentais. Provavelmente, os erros embutidos nos cálculos das integrais é da ordem de grandeza da diferença entre as duas propostas. Contudo, seria aconselhável obter com esta mesma técnica, valores de f' para outras linhas características de modo a verificar as tendências desses dados experimentais em relação às teorias.

Para atingir o objetivo final de medida de f', foram resolvidos problemas de extrema importância, como a instabilidade do interferômetro e tempo mínimo de polimento químico. Este último extendado não apenas a interferômetros,

mas a qualquer dispositivo óptico de Silício usado com Raios X, onde se necessite a completa eliminação dos campos de tensões devido ao processo de corte, mantendo-se ao máximo a geometria original do dispositivo.

O Método diferencial proposto atinge a mesma precisão que o método $\lambda - \lambda/2$, com a vantagem de poder usá-lo com amostras de elementos com número atômico grandes. As técnicas de deposição devem ser escolhidas entre as mais adequadas para amostra e substrato. A princípio a regra básica na escolha do substrato é que ele deve possuir baixa densidade e uniformidade em espessura melhor do que $0,1\mu$ m. O Mylar de 12 e 6 μ m, por exemplo, mostraram-se adequados.

A estação de interferometria montada no Laboratório, está totalmente automatizada, em função do tempo prolongado de medidas. Com poucos esforços ela pode ser transferida a uma linha de radiação síncroton, onde se consegue atingir resolução de energia 100 vezes melhor que a usada neste experimento; e ainda com a vantagem da redução no tempo total de aquisição de dados que seria da ordem de 100 vezes inferior.

Está claro o direcionamento dos futuros trabalhos com interferômetria, numa estação que utiliza tubos convencionais de Raios X. Elas devem buscar resultados mais precisos em f', usando o método direto com linhas características, em amostras que possuam qualidade de superfície para o emprego de medidas ópticas na avaliação da espessura.

VI.2 Método Bragg-Laue.

Foram medidos os perfis da intensidade difratada em caso Laue e Bragg em seis comprimentos de ondas de radiação característica com o dispositivo Bragg-Laue de Germânio e apenas para a radiação CuKa, para o dispositivo de Silício. A estes perfis foram ajustadas curvas para determinação da distância entre seus máximos . Estas distâncias angulares foram usadas na determinação de f', cujos resultados são mostrados Tabela IV.II e Figura IV.20.

Os valores de f' obtidos por este processo mostram-se sistemáticamente menores que aqueles previstos

pela teoria de CL^[1] exceto para a linha caracteristica CuKa com o dispositivo de Germânio e de Silício.

As maiores fontes de erros nestas medidas são atribuidas a uma possível curvatura da lâmina em relação ao corpo do dispositivo e ao uso da posição dos máximos dos perfis experimentais Laue-Bragg em vez de se utilizar um ajuste da correlação entre seus perfis intrínsecos.

A Figura V.1, mostra as curvas intrínsecas de refletividade em caso Laue e Bragg, bem como os resultados da correlação entre elas e auto-correlação no caso Bragg.

A auto-correlação da refletividades Bragg resulta em uma curva simétrica enquanto que a correlação entre as refletividades Laue e Bragg é assimétrica, com o máximo deslocando-se no sentido de diminuir a distância angular entre os máximos dos perfis resultantes previsto pela equação IV.24. Se este desvio for levado em conta no cálculo de f' a partir das medidas, a dispersão anômala ficaria mais próxima das previsões teóricas. No caso do Ge333 abaixo da borda (comprimento de onda maiores), este desvio é da ordem de -0,1" a -0,2", o que produz um deslocamento positivo em f' de +0,5 a +1,0 elétron.

Assumindo que os planos difratantes da lâmina sejam paralelos aqueles do corpo do dispositivo, isto é, não exista qualquer tipo de tensão que dê origem a curvatura sobre a lâmina, seria possível utilizar um processo de ajuste de curvas resultantes da auto-correlação e correlação de refletividades teóricas Laue e Bragg, dadas pelas equações II.46 e II.35, ás curvas experimentais. Determinando-se inclusive f'.

A presença não uniforme de deslocações nesta amostra de germânio poderia provocar tensões, produzindo deformação da lâmina em relação ao corpo do dispositivo e, consequentemente, erros na determinação dos desvios angulares. Esta distribuição não-uniforme de deslocações foi observada por microscopia de "etch-pits" no cristal utilizado.

De qualquer forma, os resultados mostram que o dispositivo Laue-Bragg não permite obter f? com a mesma precisão dos métodos interferometor.com.



Curvas de refletividades para cristais em caso Bragg, caso Laue e a correlação entre elas. I é a auto correlação entre perfis Bragg. II é a correlação entre Bragg e Laue.

Referências:

- 1) Cromer D.T. & Libermann D.: Acta Cryst. A37, 267, (1981).
- 2) Smith D.Y.: Phys. Rev. A 35, 3381, (1987).
- 3) Creagh D.C.: Aust. J. Phys. 41, 487, (1988).
- 4) Begun R. et al.: Acta Cryst. A42, 455, (1986).

APENDICE I

Supõem-se que os dados experimentais possam ser representados por uma função $\overline{Y}i$ que depende de parâmentros Pk, isto é

$$Yi(P1, P2, \ldots, Pk) \qquad AI.1$$

O método dos Mínimos quadrados consiste em encontrar os parâmetros Pk, que minimizem a soma dos quadrados do desvio, entre dados experimentais e a função, isto é :

$$R^{2} = \sum_{i} Wi[Y_{i} - \overline{Y}_{i}(P_{k})]^{2}$$
 AI.2

Wi são os pesos associados a Yi (experimental) e $\overline{Y}i(Pk)$ os valores calculados que representam os dados. A soma se estende a todos os pontos que entram no ajuste.

A condição necessária e sufuciente para que R² ser mínima com relação aos Pk é que o conjunto de equações

$$\frac{dR^2}{dP_k} = 0 AI.3$$

devem ser satisfeita para todos os k.

Se Y é uma funcão linear dos Pk, pode-se encontrar expressões da equação acima para obter o melhor valor de cada parâmetro. Contudo, se a função não é linear com os parâmetros não é possível encontrar uma solução de (AI.3). Então usa-se o método de linearização de funções. Um deles é o método de Gauss e será usado aquí.

O método de linearização de Gauss consiste em linearizar a função com respeito ao conjunto de parâmetros ∂Pk usando a série de Taylor para truncamento. Cada parâmetro é escrito como

$$Pk = Pk + \partial Pk$$
 AI.4

onde Pk é um valor inicial estimado para o Pk.

A função expandida com têrmos de primeira ordem

$$\overline{Y}_{i}(P_{k}) = \overline{Y}(P_{k}^{O}) + \sum_{i} \left(\frac{\partial \overline{Y}_{i}}{\partial P_{k}}\right)_{O} \partial P_{k} + \dots \quad AI.5$$

onde as derivadas são calculadas para os parâmentros iniciais. Nesta aproximação Y(Pk) é uma função linear de ∂Pk. Isto permite escrever o desvio dos quadrados.

$$R^{2} = \sum_{i} Wi [(Y_{i} - \overline{Y}_{i}(P_{k}^{0}) - \sum_{k} (\frac{\partial Y_{i}}{\partial P_{k}})_{o} \partial P_{k}]^{2} .$$
AI.6
A condição para que R^{2} seja mínimo é então :

$$\frac{d R^{2}}{d(\partial P_{k})} = 0 ,$$
AI.7

que fornece tantas equações quantos forem os parâmetros.

A solução deste conjunto de equações é escrita em forma compacta se utilizada a notação matricial. Designando-se o conjunto de parâmetos por uma matriz $\tilde{P} = (P_1, P_2 \dots P_k)$, com a respectiva matriz de variaçõews $\Delta \tilde{P} = (\partial P_1, \partial P_2, \dots \partial P_k)$; e por

$$\widetilde{B} = \left[\sum_{i} WiCYi - \overline{Y}_{i}^{2}\right] \left(\frac{\partial Y_{i}}{\partial P_{1}}\right), \sum_{i} WiCYi - \overline{Y}_{i}^{2}\right] \left(\frac{\partial Y_{i}}{\partial P_{2}}\right), \dots]$$

Os coeficientes (*d*Pk) são representados por uma matriz simétrica com elementos:

$$Clk = \sum_{i} Wi \left(\frac{\partial \vec{Y}_{i}}{\partial P_{i}} \right) \left(\frac{\partial \vec{Y}_{i}}{\partial P_{k}} \right) . \qquad AI.9$$

Pode-se escrever a equação (AI.7) como

 $\tilde{C} \cdot \Delta \tilde{P} = \tilde{B}$, AI.10

com solução:

é:

 $\Delta \tilde{P} = \tilde{C}^{-1} \cdot \tilde{B} \qquad AI.11$

Como foi desprezado térmos de ordem superiores para se chegar a equação AI.11, Ela não é solucção exata,

e deve ser novamente resolvida, mas agora, trocando o Pk por (Pk + ∂ Pk). O processo é repetido até que ∂ Pk torna-se menor que algum valor especificado por algum critério de convergência. As interações param quando ∂ Pk for menor ou igual a Δ k, para todos ks simultaneamente. Neste ponto os valores de Pk encontram-se ajustados ao resultado experimental.

A incerteza na determinação destes parâmetros podem ser avaliadas através do Sigma do ajuste (matriz \hat{S}),

$$Sk = \left[\frac{Q^2}{(n-m)} \cdot Akk \right]^{1/2}$$
, AI.12

onde Q^2 é o valor de R² para o parâmetro final ajustado, n o número de pontos a justados, m número de parâmetros e Akk são os elementos da diagonal da matriz \tilde{C}^{-1} .

TRECHO DO PROGAMA EM BASIC USADO NO AJUSTE

180 GOSUB 5000: REM **** PARA O MODULO DE LEITURA DOS DADOS
250 GOSUB 5200: REM **** PARA PREPARAR DADOS com/sem amostra
252 GOSUB 5400: REM **** PARA ENCONTRAR OS CHUTES INICIAIS
1000 GOSUB 2000: REM **** GERAR FUNCAO
1010 GOSUB 2100: REM **** PRODULO DAS DERIVADAS
1020 GOSUB 2200: REM **** PRODUTO DAS DERIVADAS
1030 GOSUB 2250: REM **** SOMA DAS DIFERENCAS ----R
1040 M=N1: GOSUB 3000: REM **** INVERSAC DE MATRIZ

1041 '----

1045 REM PRODUTO DE I1(I, J) *A(J) 1047 FOR I=1 TO 4 1048 S=0 1049 FOR H=1 TO 4 1050 J=1: S=S+I1(I, H) *A(H) 1053 NEXT H 1055 D1(I) = S1060 NEXT I 1061 '____ 1070 REM SOMA DE P=P+D1 1072 FOR I=1 TO 4: P(I)=P(I)+D1(I) 1075 NEXT I 1080 FOR I=1 TO N1 1083 ECID=D1CID/PCID 1085 IF ECI>>=N3 THEN 1000 1088 NEXT I 1089 '-----1090 REM CALC DO SIGMA 1092 FOR I=1 TO N2 1094 R2=R2+CY(I)-F(I))*CY(I)-F(I)) 1095 NEXT I 1096 FOR I =1 TO N1 1098 SCID=SQRCABSCCR2/CN2-N1D*I1CI,IDDDD 1099 NEXT I 1100 '____ ******** IMPRESSAO NO VIDEO ******** 1200 PRINT "MATRIZ PARAMETROS" 1201 FOR I=1 TO 4: PRINT PCID; NEXT I 1202 PRINT "", 1205 PRINT "MATRIZ ERROS" 1207 FOR I=1 TO 4: PRINT ECID; NEXT I 1208 PRINT "", 1210 PRINT "MATRIZ SIGMA" 1215 FOR I=1 TO 4: PRINT SCID; NEXT I 1216 PRINT "", 1250 GOSUB 6000: REM ***** PARA GUARDAR OS RESULTADOS NUMA MATRIZ 1280 GOSUB 6400: REM ***** PARA ZERAR TUDO 1300 'inicia ajuste de outro conjunto.

************* SUB-ROTINAS ********** 2000 REM ***** MODULO PARA GERAR FUNCAO COSSENO 2005 FOR J=1 TO N2 2010 F(J)=P(1)*COS(P(2)*2*3.141593*X(J-1)+P(3))+P(4) 2015 NEXT J 2020 RETURN 2100 REM ***** MODULO DERIVADAS DA FUNCAO 2105 K1=2*3.141593*P(2) 2110 FOR I=1 TO N2 2115 D(1,I)=COS(X(I-1)*K1+P(3)) 2120 D(2,I) =-P(1) *X(I-1) *2*3.141593*SIN(K1 *X(I-1)+P(3)) 2125 DC3, I) =-P(1)*SINCK1*X(I-1)+P(3)) 2128 D(4, I) = 12130 NEXT I 2135 RETURN 2200 REM ****** MODULO PRODUTO DERIVADAS 2205 FOR J=1 TO N1 2210 FOR K=1 TO J 2215 A=0 2220 FOR I=1 TO N2 2225 A=A+D(J,I)*D(K,I) 2230 NEXT I 2235 P1(J,K)=A 2237 P1(K, J)=A 2240 NEXT K 2245 NEXT J 2248 RETURN 2250 REM MODULO *** IND ** 2260 FOR J=1 TO N1 2265 A2=0 2270 FOR I=1 TO N2 2275 A2=A2+CYCID-FCIDD*DCJ,ID 2280 NEXT I 2285 A(J)=A2 2288 NEXT J 2290 RETURN 3000 REM ******** MODULO INVERSAO DE MATRIZ-3020 FOR I=1 TO M 3021 FOR J=1 TO M

3025 B(I,J)=P1(I,J) 3026 REM: PRINT P1(I, J) 3030 NEXT J.I 3099 REM AQUI COMECA O MODULO DE INVERSAO "METODO DE SHIPLEY" 3100 DS=1 3105 FOR I=1 TO M 3106 IND(I)=0 3108 NEXT I 3109 I=I-1 3130 FOR L=1 TO M 3135 K=0 3140 FOR N=1 TO M 3145 IF INDOND =0 AND BON, ND <> 0 THEN K=N 3150 NEXT N 3151 N=N-1 3155 IF K=0 THEN 3300 3158 IND(K)=1 3160 DS=DS*BCK, K): BCK, K) = -1 / BCK, K3170 FOR I=1 TO M 3180 IF I<>K THEN BCI,K)=BCI,K)*BCK,K) 3185 FOR J=1 TO M 3190 IF I<>K AND J<>K THEN BCI, J>=BCI, J>+BCI, K>*BCK, J> 3195 NEXT J,I: J=J-1: I=I-1 3200 FOR J=1 TO M 3210 IF J><K THEN BCK, J) = BCK, J) *BCK, K) 3220 NEXT J 3221 J=J-1 3230 NEXT L 3231 L=L-1 3250 REM: PRINT"MATRIZ INVERSA" 3255 FOR I=1 TO M: FOR J=1 TO M 3260 B(I,J)=-B(I,J) 3262 I1(I,J)=B(I,J) 3270 NEXT J,I : J=J-1: I=I-1 3280 REM: PRINT "DS=";DS 3290 GOTO 3400 3300 PRINT"MATRZ NAO INVERSIVEL" 3400 RETURN

APENDICE II

Nas páginas seguintes são apresentados os resultados das medidas com os quais foram construidos os gráficos de f[•] apresentados nas Figuras IV.12, IV.13, IV.14, IV.15, e IV.16.

SE_100K.PLD

NUMERO	COMPRIMENTO	DIF. FASE	DIE FASE	F-!inha	Felipho	חובבסבעתא
	DE ONDA	FUNDAMENT	HAPMONICO	FYDEDIW		DIFERENCA EVD TECD
			manow i co	EAFERIM.	ILURICU	EXP -IEUR
	1 09880	11 63260	£ 10070			
- 0	1 06269	11.00200	0.133/3 5 00000	-1.46098	-1.95/00	0.49602
2	1.08385	11.10/24	5.90933	-1.81503	-2.22900	0.41397
3	1.06203	11.08679	5.90538	-1.82006	-2.24500	0.42494
4	1,06038	11.06605	5.88105	-1.82595	-2.26100	0.43505
5	1.05872	11.03275	5.91541	-1.86847	-2,27800	0.40953
6	1.05707	10.99522	5.88810	-1.92348	-2,29500	0.37152
7	1.03541	10,99420	5,85062	-1.87201	-2 31300	0 44099
8	1,05375	10,98263	5 83223	-1 85126	-2 33:00	0.47074
9	1 05210	10 95442	5 95775	-1 07000	2.33100	0.4/3/4
10	1 05044	10.00212	5.00//0	-1.0/923	-2.34900	0.469//
- 10	1.03044	10.32433	5.83401	-1.91092	-2.36800	0.45708
±_ 10	1.040/0	10.8/543	5.80533	-2.00193	-2.38700	0.38507
12	1.04713	10.8/508	5.80117	-1.93650	-2.40700	0.47050
14	1 04381	10.8163/	5.8132/ 5.70655	-2.06492	-2.42800	0.36309
15	1.04215	10 76846	5,80960	-2.00932	-2.44900	0.38968
16	1.04050	10.73204	5 77111	-2.05051	-2.47100	0.3/209
17	1.03884	10.71291	5.77534	-2 15411	-2.45300	0.34090
18	1.03718	10.66767	5.72541	-2.23387	-2 54000	0.36263
19	1.03552	10.65360	5.72736	-2.22097	-2.56500	0.34403
20	1.03386	10.61286	5.74037	-2.28771	-2.59100	0.30329
21	1.03220	10.57491	5.70897	-2.34637	-2.61700	0.27063
22	1.03054	10.53943	5.70591	-2.39783	-2.64400	0.24617
23	1.02888	10.51584	5.68048	-2.41375	-2.67300	0.25925
24	1.02722	10.44862	5.68385	-2.56101	-2.70200	0.14099
25	1.02556	10.46821	5.66553	-2.44718	-2.73300	0.28582
25	1.02390	10.44322	5.65018	-2.46756	-2.76500	0.29744
27	1.02224	10.41589	5.659/8	-2.49509	-2.79800	0.30291
20	1.02038	10.35940	5.63/80	-2.61109	-2.83300	0.22191
30	1 01726	10.33213	5.60601	-2.3//93	-2.86900	0.29107
31	1.01560	10 26888	5 59778	-2.00032	-2.90800	0.31268
32	1.01394	10.21183	5 58274	-2 84011	-2.94000	0.22688
33	1.01228	10.20218	5.54315	-2 81461	-3 03400	0.14303
34	1.01062	10.20114	5.58286	-2.76270	-3.08100	0.31830
35	1.00895	10.12995	5.62236	-2.92581	-3.13100	0.20519
36						
37	1.00563	10.07324	5.52730	-2.99004	-3.24100	0.25096
38	1.00397	10.00334	5.52272	-3.15049	-3.30200	0.15151
39	1.00230	9.98393	5.51062	-3.15553	-3.36700	0.21147
40	1.00064	9.96648	5.48956	-3.15452	-3.43800	0.28348
41	0.33838	9.92209	5.51569	-3.23705	-3.51500	0.27795
43	0.99565	7.03010 9.91939	5,00838	-3.44892	-3.60000	0.15108
44	0.99399	9.7:729	5 49441	-3.44041 -3 70000	-3.69300 -3.70000	0.24659
45	0.99232	9.66703	5.48313	-3 81222	-3 91600	0.08818
46	0.99066	9.59511	5.447.4	-3.98296	-4 05200	0.10300
47	0.98899	9.53528	5.44156	-4.11636	-4.21000	0.09364
48	0.98733	9.45782	5.41057	-4.30562	-4.40100	0.09538
49						1.15000
50	0.98400	9.31760	5.41110	-4.63985	-4.95800	0.31815

-		_ = .				
51	0.98233	9.12575	5.38997	-5.19221	-5.42600	0.23379
52	0.98067	8.79928	5.37385	-6.17234	-6.32300	0.15067
53	0.97900	8.16815	5.39592	-8.12127	-7.38900	-0 73227
54	0.97734	8 86448	5 37001	-5 86394	-5 70900	-0 15504
55	0 97567	9 11158	5 36040	-5 02694	-5 07200	-0.13334
56	0.97401	9 97949	5.30040	-J.V2004	-3.07200	0.04516
50	0.07401	3.27 340	5.37850	-4.43898	-4.66800	0.22902
57	0.97234	9.29822	5.35068	-4.32505	-4.37000	0.04495
58	0.9/06/	9.41085	5.34404	-3.91050	-4.13400	0.22350
59	0.96901	9.45064	5.32216	-3.72774	-3.93700	0.20926
60	0.96734	9.49033	5.30270	-3.54467	-3,76900	0 22433
61	0.96567	9,52902	5.31246	-3 36414	-3 62200	0.25786
62	0,96400	9 52666	5 31385	-2 21517	-2 49000	0.23/00
63	0 96234	9.62000	5.01000	-3.31317	-3.43000	0.1/483
сл		2.04341	5.23625	-2.86232	-3.3/200	0.50968
04	0.3606/	9.62091	5.30045	-2.896/9	-3.26500	0.36821
65	0.95900	9.60636	5.30391	-2.88620	-3.16600	0.27980
66	0.95733	9.65005	5.28533	-2.68664	-3.07400	0.38736
67	0.95567	9.58310	5.26474	-2.84599	-2.99000	0 14401
68	0.95400	9.67449	5.25700	-2.49028	-2,91000	0 41972
69	0.95233	9.61721	5.25069	-2.61834	-2.83600	0.21766
70	0.95066	9.68447	5.23596	-2.33975	-2.76500	0.42525
71	0.94899	9.66807	5.23145	-2.33416	-2.69900	0.36484
72	0.94732	9.67604	5.22363	-2.24859	-2.63600	0.38741
73	0.94565	9.64394	5.19100	-2.29442	-2.57600	0.28158
74	0.94398	9.68284	5.18757	-2.10661	-2.51900	0.41239
75	0.94231	9.68096	5.17227	-2.05265	-2.46500	0.41235
76	0.94064	9.68628	5.19228	-1.97471	-2.41300	0.43829
77	0.93897	9.58685	5.17793	-2.24348	-2.36300	0.11952
78	0.93730	9.70500	5.16257	-1.79117	-2.31500	0.52383
79	0.93563	9.62457	5.15199	-1.99746	-2.26900	0.27154
80	0.93396	9.71579	5.14252	-1.63270	-2.22500	0.59230
81	0.93229	9.72569	5.11450	-1.53803	-2.23800	0.69997
82	0.93062	9.69626	5.13627	-1.57447	-2.19700	0.62253
83	0.92895	9.67022	5.12154	-1.59976	-2.15700	0.55724
84	0.92/2/	9.59743	5.12565	-1.78207	-2.11800	0.33593
80	0.92560	9.63639	5.10603	-1.58926	-2.08000	0.49074
00	0.92393	9.63335	5.04934	-1.53722	-2.04300	0.50578
0/	0.92226	9.666/3	5.05/82	-1.36207	-2.00800	0.64593
00	0.92039	9.08903	5.0614/	-1.56030	-1.9/300	0.41270
90	0.91091	9.51204	5.02406	-1.42139	-1.93900	0.51/61
91	0 91557	9 60696	5 02597	-1.31308	-1.90600	0.39292
92	0.91390	9 55163	5 02176	-1 43757	-1.8/400	0.36160
93	0.91222	9,55472	5,00750	-1 36373	-1 91200	0.40043
94	0.91055	9,56239	5,00157	-1.27391	-1 78300	0.4402/
95	0.90888	9.54554	4.97:12	-1,26786	-1.75400	0 49614
96	0.90720	9.51017	4.94697	-1.32539	-1.72500	0.39961
97	0.90553	9.50344	4.94712	-:.28458	-1.69700	0.41242
98	0.90385	9.50575	4.95565	-1.21248	-1.67000	0.45752
RTM= 1	.450323E-02		-	SIGMA RTM=	2.136705E	-04

SE_10M.PLO

				و بالحد بالحد و برد های شده الحد الحد خد جرب جرب			
NUME	30	COMPRIMENTO	DIF. FASE	DIF. FASE	F-linha	F-linha	DIFERENCA
		DE ONDA	FUNDAMENT	. HARMONICO	EXPERIM	TENRICO	FYP -TEOP
						. 2000	LAL ILUA
	1	1.09882	21.36177	11.37590	-1.96601	-1,95700	-0.00901
	2	1.06403	20.53022	10.97428	-2.11677	-2.22900	0.11223
	3	1.04736	20.00702	10.81848	-2.39382	-2.40700	0.01318
	4	1.03066	19.52538	10.62112	-2.61518	-2.64400	0.02882
	5	1.01394	18.94861	10.44243	-3.00143	-2.99000	-0.01143
	6	0.99720	18.18308	10.25193	-3.71738	-3.60000	-0.11738
	7	0.98044	14.89567	10.12271	-8.73790	-6.32300	-2.41490
	8	0.96366	17.87949	9.94145	-3.11308	-3.49000	0.37692
	9	0.94686	17.88503	9.69446	-2.51886	-2.63600	0.11714
RTM=	.0:	270527	SI	GMA RTM= 2.3	386708E-05	0	
	0						

SE_DIR.PLO

NUMERO	CONDOINFNTO	DIE ENCE	בסגם קות			
			DIF. FREE	r-iinna	r=iinna	DIFERENCA
	DE UNDA	FUNDAMENT.	HARMUNICU	EXPERIM.	TEORICO	EXP -TEOR
		45 55500				
-	1.09682	15.55582	8.26916	-1.88509	-1.95700	0.07191
2	1.06403	14.94849	7.98230	-2.12998	-2.22900	0.09902
3	1.04736	14.61838	7.89946	-2.33755	-2.40700	0.06945
4	1.03066	14.28508	7.72764	-2.55819	-2.64400	0.08581
5	1.01394	13.86492	7.61758	-2.97978	-2.99000	0.01022
6	0.99720	13.33611	7.53137	-3.66205	-3.60000	-0.06205
7	0.98044	10.95525	7.41330	-8.65219	-6.32300	-2.32919
8	0.96366	13.04548	7.26639	-3.29032	-3.49000	0.19968
Ч	0.94686	13.17468	7.13392	-2.43593	-2.63600	0.20007
10	0.93004	13.15799	7.00532	-1.90583	-2.19700	0.29117
11	0.91321	13.06931	6.91622	-1.53438	-1.84300	0.30862
12	0.89635	12.58258	6.77894	-2.15568	-1.56600	-0.58968
RTM = 2.	050795E-02			SIGMA RTM=	1.687615E-	05

SE_5M.PLO

NUMERO	COMPRIMENTO	DIF. FASE	DIF. FASE	F-linha	F-linha	DIFERENCA
	DE UNDA	FUNDAMENT.	HARMONICO	EXPERIM.	TEORICO	EXP -TEOR
			*			
1	1.09880	14.35574	7.64208	-2.10452	-1.95700	-0.14752
2	1.06369	13.74985	7.38047	-2.35386	-2.22900	-0.12486
3	1.04713	13.47788	7.26861	-2.44873	-2.40700	-0.04172
4	1.03054	13.12770	7.17015	-2.73456	-2.64400	-0.09056
5	1.01394	12.68612	7.06062	-3.25341	-2.99000	-0.26341
5	0.99731	12.20446	6.95054	-3.89108	-3.60000	-0 29108
7	0.98067	10.34195	6.79620	-8.02188	-6.32300	-1.69888
8	0.96400	11.75856	6.69381	-3.91757	-3.49000	-0.42757
9	0.94732	11.99312	6.54551	-2.74111	-2.63600	-0 10511
10	0.93062	11.96439	6.45498	-2.22036	-2.19700	-0.02336
RTM= .0:	182595	SIG	MA RTM= 1.6	580464E-05	2.1.5, 00	0.02000

SE_5MR.PLO

NUMERO	COMPRIMENTO	DIF. FASE	DIF. FASE	F-linha	F-linha	DIFERENCA
	DE ONDA	FUNDAMENT.	HARMONICO	EXPERIM.	TEORICO	EXP -TEOR
1	1.09880	14.35498	7.67413	-2.12420	-1.95700	-0.16720
2	1.06369	13.78276	7.38047	-2.29600	-2.22900	-0.06700
3	1.04713	13.51634	7.26854	-2.37655	-2.40700	0.03045
4	1.03054	13.16170	7.17015	-2.67127	-2.64400	-0.02727
5	1.01394	12.70421	7.06062	-3.22691	-2.99000	-0.23691
6	0.99731	12.29345	6.89636	-3.68864	-3.60000	-0.08864
7	0.98067	10.59403	6.80401	-7.40369	-6.32300	-1.08069
8	0.96400	11.98925	6.70317	-3.34470	-3.49000	0.14530
9	0.94732	12.07081	6.58114	-2.55637	-2.63600	0.07963
10	0.93062	12.01817	6.45116	-2.09552	-2.19700	0.10148
11	0.91390	12.06030	6.32495	-1.36166	-1.84300	0.48134
RIM= .0	182698	SIG	MA RTM= 1.6	53408E-05		

.