

Edson Massayuki Kakuno

Óptica e Instrumentação de Raios X Aplicada ao Estudo de Materiais

Tese apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de doutor.

Curso de Pós-Graduação em Física,

Setor de Ciências Exatas,

Universidade Federal do Paraná

Orientador: Prof. Dr. **Cesar Cusatis**, DF-UFPR

Co-orientador: Prof. Dr. **Paulo C. de Camargo**, DF-UFPR

Co-orientador: Pesq. Dr. **D. Peter Siddons**, NSLS-BNL

Curitiba

2004

A meus Pais e a
memória do prof. Gerson Veiga

Agradecimentos

Ao prof. Cesar Cusatis por aceitar o cargo de orientador, ao prof. Paulo C. de Camargo pelo apoio e co-orientação ao pesquisador D. Peter Siddons pelo apoio e co-orientação.

Ao pesquisador Giuseppe Camarda, prof. Dante H. Mosca Jr. e ao então aluno de I.C. Rafael H. Camparin, que diretamente contribuíram para este trabalho.

A Dra. Luciara Benedita Barbosa que prontamente produziu e forneceu as fibras de cristais gradiente utilizada neste trabalho.

Aos amigos, colegas, funcionários e professores que sempre me incentivaram e deram apoio ao meu trabalho, em especial ao prof. Irineu Mazzaro e ao doutorando Marcelo G. Hömmicke pelas valiosas discussões.

Ao pessoal técnico do DF-UFPR que sempre estiveram disponíveis para o auxílio na construção dos diversos dispositivos mecânicos, eletro-eletrônicos, em especial ao Douglas S. D. da Silva, Ilton C. Guimarães e Rubens C. da Silva.

Aos técnicos, funcionários e pesquisadores do LNLS pela atenção e apoio aos trabalhos lá realizados, ressaltando a disponibilidade de Ginter Kellerman, Fábio Furlam e Wilson de Carvalho Jr. e do NSLS/BNL, Chi Chang Kao, Vivian Stojanoff, Helio Takai, Jean Jackonsi, Wolfgang Caliebe, Syed Khalid, Lisa Miller, Anthony Lenhard, Lawrence Carr, Zong Zong, Qing-Li Dong, Gary Nintzel, Dennid Carlson, Rick Greene, Eillen Morelo, Corine Messana, Shu Cheung, Anthony Kuczewski, Barret Clay, Ivan So, Zhijian Yin, Steve Hulbert, Elio Vescovo e Cecilia Sanchez-Hanke

Ao CNPq / SWE, CNPq / GD, PRONEX / CNPq, PRONEX / Fund. Araucária, BNL - LDRD e ao LNLS, proposta D10A - XRD2 – 2359 & 2041 pelo apoio financeiro a este trabalho.

Índice:

Capítulo 1 - Introdução	13
Capítulo 2 - Estudo da difração extremamente assimétrica e suas aplicações	15
2.1 - Introdução.....	15
2.2 - Estudo da difração rasante: transição do caso Laue para o caso Bragg.....	16
2.2.1 - Algumas conclusões são:.....	18
2.2.2 - Correção do ângulo do feixe difratado, $\Delta\theta_{hc}$, e correção da largura do feixe difratado, $2\delta_{hs}$	20
2.2.3 - Caso de dois feixes emergentes.....	24
2.3 - Experimento.....	26
2.3.1 - Arranjo Experimental.....	26
2.3.2 - Resultados.....	28
2.3.3 - Simultaneidade dos três feixes.....	29
2.3.4 - Demonstração de que o feixe central origina-se da face lateral do cristal.....	32
2.3.5 - Análise dos três feixes difratados.....	34
2.4 - Comparações com a teoria.....	37
2.4.1 - Determinação da energia.....	37
2.4.2 - Determinação do ângulo de assimetria.....	40
2.4.3 - Cálculos.....	40
2.5 - Medidas do plano (606) do silício a 13,7 keV.....	43
2.6 - Dispositivo concentrador de feixe de raios x duros.....	48
2.7 - Dispositivo Concentrador de feixe.....	51
2.7.1 - Medida do número de reflexões em função do raio de curvatura.....	52
2.7.2 - Energia de 9155 eV.....	53
2.7.2.1 - Cálculo da posição angular do feixe difratado.....	53
2.7.2.2 - Análise da intensidade em função do número de reflexões.....	56
2.7.2.3 - Estimativa da rugosidade.....	57
2.8 - Conclusões.....	59
2.9 - Trabalhos Futuros.....	60
2.10 - Referências.....	61
Capítulo 3 - Cristais Gradiente (Delta)	62
3.1 - Introdução.....	62
3.2 - Caracterização dos CG da primeira fase.....	65
3.2.1 - Arranjo experimental.....	65
3.2.2 - caracterização do feixe incidente.....	65
3.2.3 - Caracterização da amostra (sem tratamento térmico) com monocromador 4 cristais.....	66
3.2.4 - Caracterização da amostra com monocromador 4 cristais e CCD.....	70
3.3 - Caracterização da amostra com tratamento térmico.....	72
3.3.1 - Caracterização do feixe incidente.....	72
3.3.2 - Caracterização da amostra recozida.....	73
3.4 - Caracterização de amostra com tratamento térmico, com polimento mecânico e com polimento químico.....	75
3.5 - Conclusões.....	80
3.6 - Trabalhos futuros.....	80
3.6 - Referências.....	81
Capítulo 4 - Detetores de CdZnTe	82
Introdução.....	82
Propriedades do CZT.....	87
4.1 - Caracterização no infravermelho (IR) e no visível.....	88
4.1.1 - Topografia de raios X.....	92
4.2 - Processo de fabricação.....	96
4.2.1 Corte das Amostras.....	96
4.2.2 Polimento.....	97
Polimento mecânico.....	97
4.2.3 Litografia e deposição de contatos.....	101
4.3.1 - Caracterização elétrica e testes.....	106
4.3.2 - Medidas de espectro em energias.....	108
4.3.3 - Radiação incidindo pelo cátodo ou ânodo, tempo de integração e tensão de polarização.....	108
4.3.4 - Estudo das soluções de polimento químico.....	113
<i>Análise do Bromo</i>	115
4.3.5 - Estudo da temperatura no processo.....	116
4.3.5 - Estudo da resistência do CZT em função da espessura.....	121
4.3.6 - Identificação e análise das faces A ou B.....	125
4.3.7 - Passivação da superfície.....	127

4.3.8 - Melhora na resolução em energia por processamento eletrônico	128
4.4 - Conclusões	129
4.5 - Trabalhos futuros.....	130
4.6 - Referências	131
Apêndice 1 - Interação dos raios X com a matéria e superfície de dispersão	133
Apêndice 2 - Varredura de cristal analisador em um feixe pré-monocromatizado por um cristal	151
A2.1 - Geometria (+n,+m)	151
A2.2 - Geometria (+n,-m).....	154
Cálculo da divergência entregue pelo monocromador da XPD:	158
Apêndice 3 - Avaliação do “tilt” na correção do ângulo de Bragg	160
Apêndice 4 - Programa para o cálculo de $\Delta\theta_{hc}$ e $2\delta_{hs}$	162
A4.1 - Equação 1.3, caso Bragg:	162
A4.2 - Equação 1.4, caso Laue	163
A4.3 - Equação 1.5, calculo da largura do feixe difratado para o caso Bragg.	164
Apêndice 5 - Monocromador, dados técnicos.....	165
Cálculo do número de reflexões, N , em função do raio de curvatura, R	166
A5.2 - Desenho do suporte da flâmula:	168
Apêndice 6 - Procedimentos experimentais para caracterização de CG por raios X.	169
Apêndice 7 – Dispositivo calibrador de energia	170
Apêndice 8 - Aplicações de Cristais Gradiente em óptica de raios X.....	172
Apêndice 9 - Participação e trabalhos apresentados em eventos científicos, entre 2000 a 2004.	174
Apêndice 10 - Relatório PIDDP (Planetary Instrument Definition and Development Program).....	176
2. Background.....	177
Apêndice 11 - Modificações no difratômetro 4-circulos, Nicollet P3.....	181
Apêndice 12 - Trabalhos completos aceitos para publicação.....	188
Apêndice 13 - Trabalhos completos em periódicos indexados, publicados de 2000 a 2004.....	189

Figuras:

Fig.2.1 – Superfície de dispersão para o caso Bragg assimétrico	17
Fig.2.2 – Desvio da posição do centro do perfil de difração para o caso Bragg e com emergência rasante: $\Delta\theta_{hc} = \frac{LaJc}{k}$ é o desvio considerando a curvatura e $\Delta\theta_{hs} = \frac{LaJs}{k}$ não considerando a curvatura da superfície de dispersão (Authier 2001).	20
Fig.2.3 - Desvio da posição angular do feixe difratado em função do ângulo de emergência. Si(404) a 9131,5 eV, no caso Bragg.	21
Fig.2.4 - Desvio da posição angular do feixe difratado em função do ângulo de emergência. Si(404) a 9131,5 eV, no caso Laue.	21
Fig.2.5 – Largura do perfil de Darwin, no caso Bragg e incidência rasante. $2\delta_{oc}$ é a largura considerando a curvatura esférica da superfície de dispersão e $2\delta_{os}$ é sem considerar a curvatura. I é o centro do perfil de Darwin (Authier, 2001).	22
Fig.2.6 - Largura angular do feixe difratado em função do ângulo de emergência. Si(404) a 9131,5 eV, no caso Bragg.	23
Fig.2.7 – Correção ($\Delta\theta_{hc}$) do feixe difratado em relação a posição angular do feixe dado por $2\theta_B$. (Lei de Bragg)	23
Fig.2.8 – Construção dos “tiepoints” P_1 a P_4 para difração extremamente assimétrico e saída rasante, no caso Bragg.	24
Fig.2.9 - Em (a), representação esquemática breve da óptica de raios X das linhas de luz XRD2 e XPD do LNLS. Em (b) detalhe experimental para a medida do feixe difratado, pelo plano (311) do silício, que emerge rasante a superfície (100).	27
Fig.2.10 - Detalhe experimental para a medida do feixe difratado, pelos planos (404) e (-404) do silício, que emerge rasante a superfície (100).	28
Fig.2.11 – Varreduras 2θ para a reflexão Si(-311), com o ângulo θ (posição do cristal em relação ao feixe) em três posições: (a): $\theta_1 = 25.2376^\circ$, (b): $\theta_2 = 25.2413^\circ$ e (c): $\theta_3 = 25.2454^\circ$. Energia de 8878,4 eV, correspondente ao feixe saindo exatamente rasante a superfície (100) do Si, se calculado simplesmente com a lei de Bragg, sem correção pela teoria dinâmica estendida.	30
Fig.2.12 – Representação da difração do Si(-311) para energia de 8878,4 eV, $\alpha=25,23^\circ$ (ângulo entre os planos (100) e (-311)), está indicado o sentido crescente dos ângulos.	31
Fig.2.13 – Varredura 2θ da reflexão do Si(404), com θ fixo e feixe incidindo em 11 diferentes posições relativas a face lateral do cristal ($z = 0$ a $z = -5,0$ mm), a 9132 eV.	33
Fig.2.14 – Varredura do eixo θ do cristal analisador, Si(440) simétrico em configuração +n,+m com o Si(111) do monocromador, analisando o feixe transmitido pelo cristal de $75\mu\text{m}$, na condição de difração. Posição "A" do detalhe.	34
Fig.2.15 - Varredura do eixo 2θ mostrando que o feixe difratado (cristal parado), pelo Si(404) a 9132 eV, no caso de emergência rasante, se divide em três. Varredura com cristal analisador, Si(440), na configuração não-dispersiva (+n,-n).	35
Fig.2.16 – Varredura no eixo θ , simultâneo para os planos (404) e (-404) do silício, em 5 diferentes energias. Um detector estava posicionado atrás da amostra, feixe transmitido, curva em verde (Δ); um detector na direção [001], curva em preto (\square) e um detector na direção [00-1], curva em vermelho (\circ).	39
Fig.2.17 – Superfície de dispersão para o caso de um feixe emergindo na face lateral (perpendicular) a face do feixe incidente. Feixe incidindo na face do Si(100) e sendo difratado pelos planos (404), na direção [001], correspondente a energia de 9132 eV.	41
Fig.2.18 - Interpretação do feixe resultante, correspondente ao vetor de onda K_R , que emerge da face lateral como a composição dos vetores de onda K_1 correspondente ao feixe emergindo no caso "Laue" e K_2 correspondente ao feixe emergindo no caso "Bragg". O que resulta em uma onda estacionária se propagando na direção da face lateral.	42
Fig.2.19 – Varredura θ da amostra Si(606, -606) sobre o feixe incidente, 13,7 keV. Feixe incidindo na face do Si(100) e detectores nas direções [001] e [00-1] e detecção simultânea.	43
Fig.2.20 – Intensidade do feixe central difratado pelos planos do Si(606) em função da posição relativa Z (profundidade) para a energia de 13,7 keV. Feixe incidindo na face do Si(100) a distância Z da lateral a qual o feixe difratado emerge, direção [001].	44
Fig.2.21 – Varredura 2θ (na direção [001]) com uma fenda de $50\mu\text{m}$ a $0,28$ m e energia de 13697,5 eV, dos 3 picos difratados pelo Si(606), estático na condição de difração. Feixe incidindo na direção [100].	45
Fig.2.22 – Análise dos três picos difratados (varredura no eixo 2θ com uma fenda de $50\mu\text{m}$ a $0,28\text{m}$) em função do ângulo de emergência com a superfície; Si(606), variando-se a energia do feixe incidente. Feixe incidindo na face do Si(100) e detector na direção [001].	47
Fig.2.23 – Relação entre a intensidade do feixe central difratado e o feixe incidente, em função do tamanho vertical do feixe incidente, Si(606) a 13697,5 eV. Feixe incidindo na face do Si(100), detector do feixe	

difratado na direção [001] e intensidade do feixe incidente medindo o feixe transmitido pela amostra, direção [-100].	49
Fig.2.24 - Relação entre a intensidade do feixe central difratado e a intensidade calculada, em função do tamanho vertical do feixe incidente, Si(606) a 13697,5 eV. Feixe incidindo na face do Si(100), detector do feixe difratado na direção [001].	50
Fig.2.25 – Detalhe do arranjo experimental para n-reflexões, complemento do arranjo da fig.2.10. R (raio) é o raio de curvatura da flâmula, que é inversamente proporcional ao deslocamento a. Feixe incidindo na face do Si(100) e difratando pelos planos (404) rasante a superfície na direção [001].	52
Fig.2.26 – Difração do Si(404) a 9155 eV. Feixe incidindo na face do Si(100) e difratado rasante a superfície na direção [001].	54
Fig.2.27 – Sucessivas reflexões do feixe difratado em função do raio de curvatura, R, da flâmula. Si(404) a 9155 eV. Feixe incidindo na face do Si(100) e emergindo rasante a superfície na direção [001].	55
Fig.2.28 – Queda da intensidade em função do número de reflexões sofridas na superfície curva de Si(100). Difração do Si(404) a 9155 eV. Feixe incidindo na face do Si(100) e emergindo rasante a superfície na direção [001].	56
Fig.2.29 - Queda de intensidade relativa $(N / (N-1) * 100)$ em função do número de reflexões, N.	57
Fig.2.30 - Refletividade do SiO ₂ para a energia de 9155 eV e superfície com rugosidade de 20 nm. Cálculo on-line com CXRO [14].	58
Fig.3.1 - Estrutura cristalina do CaMoO ₄ (CMO), Barbosa (2003). A estrutura cristalina do SrMoO ₄ (SMO) e do Ca _(1-x) Sr _(x) MoO ₄ (CG) é idêntica ao do CMO, somente substituindo-se o íon Ca ⁺² pelo Sr ⁺² e esta substituição é gradativa no caso do cristal gradiente (CG).	62
Fig.3.2 - Cristal Gradiente de Ca _(1-x) Sr _(x) MoO ₄ com x variando de 0 a 1. Montado em uma cabeça goniométrica para orientação no difratômetro de 4 círculos.	63
Fig. 3.3 – Arranjo experimental, para os casos Bragg e Laue. A divergência do feixe, determinada pelo monocromador de 4 cristais de Ge(220), é da ordem de 13", com o plano de difração na horizontal, xy....	65
Fig.3.4 – Perfil do feixe de raios X na saída do monocromador 4 cristais de Ge (220), a 8047,8 eV, CuKα1. Analisado por um cristal de Si(111), +n,-m, e FWHM = 18,5".....	66
Fig.3.5 - Cristal gradiente de SrMoO ₄ - CaMoO ₄ , d ₂₂₄ , 8047 eV (CuKα1). Feixe limitado por uma fenda de 0,3 mm, a qual posiciona o feixe na direção z da amostra. Plano xy de difração.....	66
Fig. 3.6 – Perfis de difração nas várias posições ao longo do cristal, direção z. O deslocamento do pico no eixo x corresponde a mudança do parâmetro de rede. SrMoO ₄ - CaMoO ₄ , d ₂₂₄ , 8047 eV (CuKα1).....	68
Fig. 3.7 – Imagem do feixe difratado, a horizontal representa o ângulo 2θ e a vertical a posição, z, ao longo do cristal. SrMoO ₄ - CaMoO ₄ , d ₂₂₄ , 8047 eV (CuKα1).	70
Fig.3.8 – Perfil do feixe incidente na amostra, obtido com cristal analisador de Si (400) na posição da amostra. Feixe limitado por uma fenda de 1 mm a 1 m da fonte (LFF), o plano de difração é o xy.....	72
Fig.3.9 – Perfil de difração com a amostra iluminada por completo e girando-se o eixo θ em que o cristal estava montado. SrMoO ₄ - CaMoO ₄ , d ₂₂₄ , CuKβ, amostra recozida.	73
Fig. 3.10 – Imagem do feixe difratado, a horizontal corresponde ao 2θ e a vertical ao comprimento ao longo do cristal. SrMoO ₄ - CaMoO ₄ , d ₂₂₄ , CuKβ, amostra recozida. A imagem foi obtida girando-se continuamente o eixo θ de 2,5° em que o cristal estava montado.	74
Fig.3.11 - Arranjo experimental usando as linhas características do alvo de Mo.	75
Fig.3.12 - Imagens do feixe difratado com CCD em geometria Laue do SrMoO ₄ - CaMoO ₄ , d ₁₁₂ , MoKα1,2 e Kβ. Imagens obtidas girando-se o eixo θ em que o cristal estava montado e com o CCD a distância x do cristal. A vertical da imagem corresponde ao eixo z da amostra. O plano de difração é o plano xy.	76
Fig.3.13 - Arranjo experimental para medidas na geometria Bragg.	77
Fig.3.14 - Imagens do feixe difratado com CCD em geometria Bragg do SrMoO ₄ - CaMoO ₄ , d ₂₂₄ , MoKα1,2 (a) com o cristal girando no eixo θ, Kβ (b) e <i>Bremsstrahlung</i> (c), as duas últimas com o cristal estático. O CCD foi posicionado a 18 cm do cristal. A vertical da imagem corresponde a direção z da amostra e o plano de difração é o plano xy. A horizontal da imagem corresponde ao ângulo 2θ.	78
Fig.3.15 - Imagens do feixe difratado com CCD em geometria Bragg do SrMoO ₄ - CaMoO ₄ , d ₂₂₄ , MoKα1,2 (a) CCD paralelo a amostra e (b) CCD perpendicular ao feixe difratado. As imagens foram obtidas girando-se o eixo θ em que o cristal estava montado e com o CCD a 18 cm do cristal.	79
Fig.4.1 - Coeficiente de atenuação linear para os efeitos fotoelétrico, Compton e produção de pares para o Si, Ge, CdTe e HgI ₂ . As bordas de absorção K são mostradas. Publicadas por Malm (1972).	82
Fig.4.2 - Diagrama simplificado de detecção: as cargas geradas pela interação com a radiação são coletadas pelo amplificador de carga que gera um pulso proporcional a energia do fóton incidente.....	84
Fig.4.3 – <i>Wafer</i> de CdZnTe da Yinnel Tech Inc., 2,5mm de espessura.....	88
Fig. 4.4 – Imagens do visível, a esquerda, e de IR a direita em uma região de 25mm de diâmetro. A espessura do wafer de CZT é de 2,5 mm e fornecido pela Yinnel Tech Inc.....	89
Fig.3.5 – Microscopia de IR alterando a profundidade de foco desde a superfície de trás (a) até a superfície da frente (i), distante 2,5 mm.....	90
Fig.4.6 – Microscopia de IR, tamanho do feixe e passo de 10x10μm ² , em uma amostra de CZT de 2 mm de espessura, comprimento de ondas de 0,8 μm a 4 μm.	91

Fig.4.7 – Distribuição das intensidade do mapeamento de IR, da fig.4.6. Mostra intensidades bastante homogênea.....	91
Fig.4.8 – Imagem de raios X do CZT (620), em modo de reflexão (Bragg). CuK α	92
Fig.4.9 – Imagem do visível do CZT da Fig.4.8.....	92
Fig.4.10 – Topografia de feixe branco em transmissão de um cristal da eV-Products, CZT com 2 mm de espessura.....	93
Fig.4.11 - Topografia de feixe branco em transmissão de um cristal de CZT da Yinnel, com 2,5 mm de espessura.....	94
Fig.4.12 - Topografia de seção (feixe branco) do cristal de CZT da Yinnel, com 2,5 mm de espessura.....	94
Fig.4.13 – Topografia de seção (feixe branco) de um cristal de CZT de 12 x 12 x 12mm ³ da eV-Products.....	95
Fig.4.14 – Serra de fio adiamantado.....	97
Fig.4.15 – Suporte (fixture) de polimento (SBT, Inc. Model 154).....	98
Fig.4.16 – kit para polimento mecânico.....	99
Fig.4.17 – Desingraxante a acetona em ebulição com ciclo fechado.....	99
Fig.4.18 – Amostra após o polimento mecânico, o detalhe visto através de um microscópio ótico revela uma superfície livre de riscos.....	100
Fig.4.19 – Câmara digital da Kodak adaptada ao microscópio da Nikon.....	100
Fig.4.20 – Sistema de litografia por contato, fonte de UV e estágio para alinhamento da máscara.....	102
Fig.4.21 – Cada pixel tem 1x1 mm ² e é envolto por um anel de guarda - filete contínuo que contorna completamente cada pixel e é polarizado de forma a minimizar as correntes de fuga na superfície.....	103
Fig.4.22 – Detetor montado sobre a placa cerâmica. As conexões são por fio de ouro de 25 μ m e fixas por grafite coloidal.....	104
Fig.4.23 - <i>Wedge bonder</i> (Kulicke and Soffa Industries, Inc. Model 4123).....	105
Fig.4.24 – Arranjo experimental para medidas de CxV e IxV.....	106
Fig.4.25 – Valores típicos para um modelo elétrico de detetor de CZT.....	107
Fig. 4.26 – Curvas de corrente contra tensão, para três diferentes pixels. Nota-se a alta resistividade do CZT.....	107
Fig. 4.27 – Curvas de capacitância contra tensão para três diferentes pixels, aparentemente a componente resistiva em série está dominando as medidas.....	107
Fig.4.28 – Arranjo experimental para a aquisição do espectro em energia.....	108
Fig.4.29 – Espectro em energia do Am241 iluminando o detetor de CZT pelo eletrodo negativo. Pode-se observar o pico principal de 59,5 keV e os picos de escape do Cd e Te. Tensão de polarização de 400V.....	109
Fig.4.30 – Espectro de energia do Am241 em função do tempo de integração para detetor iluminado pelo eletrodo positivo.....	109
Fig.4.31 – Espectro de energia do Am241 em função do tempo de integração para detetor iluminado pelo eletrodo negativo.....	110
Fig.4.32 – Resolução em energias em função do tempo de integração, correspondente as figuras 4.30 e 4.31. Tensão de polarização de 400 V.....	111
Fig.4.33 – Espectro em energia da linha de 59,5 keV do Am241 para diversas tensões de polarização. Detetor de 2 mm de espessura, iluminado pelo lado do eletrodo negativo.....	111
Fig.4.34 – (•): posição do pico de 59,5 keV e (○) resolução em energia do pico de 59,5 keV em função das tensões de polarização, correspondentes aos gráficos da fig.4.33.....	112
Fig.4.35 – Varredura em energia da borda de absorção do Br . A amostra (▲) foi tratada com uma solução de 2%BrMe por 2 min., e a amostra (□) outra sem tratamento químico.....	115
Fig.4.36 – Resistência calculada para o pixel I, em função da temperatura. A curva em verde (Δ) é em torno de 0 V de polarização, a preta é na região positiva e a vermelha na região negativa da curva I x V, ver fig.4.37.....	118
Fig.4.37 – Curva IxV a 21°C após tratamento térmico a 95 °C. Nota-se que a derivada muda na região próxima de 0 v de polarização.....	118
Fig.4.38 – Curva IxV a 20 °C após tratamento térmico a 200 °C. Nota-se que a amostra sofreu degradação permanente, compare-se a curva da fig.4.37.....	119
Fig.4.39 - Resistência calculada para o pixel H. Análogo a fig.4.36.....	119
Fig.4.40 - Curva IxV a 21°C após tratamento térmico a 95 °C, análogo a fig.4.37.....	120
Fig.4.41 – Curva IxV a 20 °C após tratamento térmico a 200 °C, análogo a fig.4.38.....	120
Fig.4.42 – Espectro do Am241 com a amostra de CZT espessa (2mm). Observa-se um artefacto entre os canais 25 e 50, provavelmente a um defeito cristalino.....	123
Fig.4.43 – Espectro do Am241 com a amostra fina (1mm). Apesar do artefacto presente na fig.4.42 ter desaparecido, a resolução degradou na amostra fina.....	124
Fig.4.44 - Desenho de máscara para um dispositivo tipo grade coplanar. Os dois eletrodos entrelaçados possuem polarização distinta e, portanto, a superfície deve apresentar alta resistividade para minimizar a corrente de fuga entre os dois eletrodos.....	128
Fig.4.45 - Projeto de detetores com várias geometrias, <i>waffer</i> com 100mm de diâmetro.....	129
Fig.A1.1 - Espectro eletromagnético: os limites de uma região são arbitrários uma vez que não existe uma divisão bem definida. (Enge <i>et al.</i> , 1972).....	133

Fig.A1.2 - Espalhamento elástico (coh.), inelástico (incoh.) e absorção (abs.) de raios X para o carbono e o ouro. (Michette & Buckley, 1993).....	134
Fig.A1.3 - Rede periódica cuja unidade básica está representado por uma flor. (Feynman <i>et al.</i> , 1987).	136
Fig.A1.4 - Estudo do espalhamento de raios X pela água a três temperaturas: 92°C, 45°C e 11°C. CuK α com filtro de Ni e 40 kV / 40 mA no gerador.....	137
Fig.A1.5 - Difração rasante (GID) de uma amostra de ZnSe depositada sobre GaAs.....	138
Fig.A1.6 - Refração e reflexão por uma superfície plana. Correlação entre o espaço real (coordenadas yz do material) e o espaço recíproco, vetor K. (Authier, 2001).....	139
Fig.A1.7 - Exemplos de representação de redes 1D, 2D e 3D no espaço recíproco. fcc representa cubo de face centrada e bcc cubo de corpo centrado. a, b e c são os parâmetros de rede.(Als-Nielsen & McMorrow, 2001).....	140
Fig.A1.8 - Representação do espalhamento no espaço recíproco. Q é o vetor de onda de transferência. (Als-Nielsen & McMorrow, 2001).	141
Fig.A1.9 - Representação bidimensional da equivalência da condição de Laue com a Lei de Bragg. (Als-Nielsen & McMorrow, 2001).	141
Fig.A1.10 - Visualização da difração por meio do círculo de Ewald. (Als-Nielsen & McMorrow, 2001).	142
Fig.A1.11 - Construção das superfícies de dispersão: (a) espaço real, geometria Laue, (b) espaço real, geometria Bragg, (c) espaço recíproco, Laue, OH = h, OL _a é a onda incidente ($OL_a = k$) e HLa é a onda difratada ($HLa = k$) satisfazendo a condição de Bragg. OM é a onda incidente que não satisfaz a condição de Bragg.(d) influência do índice de refração n, Lo é o ponto de Lorentz, OP onda refratada, HP onda refletida, (e) interação das ondas refratada e refletida, P é o "tie point", a curva sólida é a superfície de dispersão. Authier, 2001.....	143
Fig.A1.12 - Ampliação da região em trono do ponto de Lo, (a) e (b) para os casos Laue e Bragg respectivamente, com detalhes da condição de contorno (dado pela normal n) para o feixe de entrada. Authier <i>et al.</i> , 1996.	145
Fig.A1.13 – Superfície de dispersão para caso Bragg assimétrico	147
Fig. A2.1 – Diagrama de DuMond (+n,+m) para cristais com largura zero.....	151
Fig. A2.2 - Diagrama de DuMond (+n,+m), com detalhe da largura do perfil de difração do cristal monocromador, $2\delta_{hs}$, e do perfil de Darwin do cristal analisador, $\Delta\theta_4$	152
Fig.A2.3 - Diagrama de DuMond (+n,-m) para cristais com largura zero.....	154
Fig.A2.4 - Diagrama de DuMond (+n,-m), com detalhe da largura do perfil de difração do cristal monocromador, $2\delta_{hs}$, e do perfil de Darwin do cristal analisador, $\Delta\theta_4$	155
Fig. A2.5 - Diagrama de DuMond (+n, -m), com detalhe da largura do perfil de difração do cristal monocromador, $2\delta_{hs}$, e do perfil de Darwin do cristal analisador, $\Delta\theta_4$. Caso em que θ_B (analisador) menor que θ_B (monocromador)	156
Fig.A3.1 – Deslocamento β da normal N em relação ao plano xy.	160
Fig.A5.1 - Condições de contorno para que um feixe difratado se propague por N reflexões sucessivas em uma superfície curva.....	165
Fig.A5.2 - Número de reflexões, N, em função do raio de curvatura, R.	167
Fig.A5.3 - Suporte de metal (latão) e curvador para a flâmula.....	168
Fig.A8.1 - Geometria focalizante.....	172
Fig.A8.2 - Ajuste de energia em $\pi / 2$	173

Tabelas:

Tabela 2.1 - Análise da reflexão 404 com cristais analisadores Si(440) e Si(220) e com fenda de 50 μ m. A identificação das colunas estão de acordo com as fig.2.14 e fig.2.15.....	35
Tabela 2.2 – Intensidade do feixe difratado (Ia), em função do tamanho do feixe incidente.....	48
Tabela 3.1 - $2\theta_B$ para o SrMoO ₄ (SMO) e CaMoO ₄ (CMO). $\delta_1 = K\alpha_1 - K\beta$ e $\delta_2 = K\alpha_2 - K\alpha_1$	77
Tabela 4.1 – Soluções para o polimento químico.....	113
Tabela 4.2: Die: antes da conexão dos contatos; Atm: medidas a pressão normal; Vac: medidas a baixa pressão (0.1 Torr); (+): região positiva; (-): região negativa e (0) em torno de zero volts de polarização.....	122
Tabela 4.3 – sumário do resultado da medida de resolução em energia.....	124
Tabela 4.4 – Sumário dos resultados de resolução em energia do pico de 59,5 keV, em função das faces terminadas em Cd ou Te.....	126
Tabela 4.5 – resolução em energia em função da passivação da superfície.....	127
Tabela A3.1 - Correção $\Delta\gamma$ no θ_B em função do desvio (“tilt”) δ	161
Tabela A7.1 – Energia calculadas possíveis de serem calibradas com precisão limitada pelo parâmetro de rede do cristal, com planos a 45° com o feixe incidente.....	171

Resumo

A descoberta dos raios X há um pouco mais de 100 anos (por Wilhelm K. Roentgen em 1895) abriu um campo de pesquisas com possibilidades de instrumentação sem precedentes: o comprimento de onda dos raios X permite detectar deslocamentos lineares na ordem do Angstrom e deslocamentos angulares da ordem de segundos de arco. A pesquisa em materiais teve um salto com o aparecimento de fontes de raios X de segunda geração, os síncrotrons. E, ao mesmo tempo, apareceu a necessidade de se desenvolver uma instrumentação adequada para poder aproveitar ao máximo a potencialidade destas máquinas. A astronomia, hoje, tem interesse maior em explorar a faixa dos raios X do espectro eletromagnético e setores de alta tecnologia têm mais interesse em utilizar os raios X, como é o caso da litografia com raios X mole. Ainda o desenvolvimento de instrumentação em raios X não atingiu um estágio maduro e consolidado. Neste trabalho são abordados três aspectos básicos de experimentos com raios X: o condicionamento do feixes de raios X, a amostra e o detetor.

No capítulo 2 é estudado um aspecto particular da difração de raios X em caso extremamente assimétrico, com feixe emergindo rasante à superfície do cristal, bem como a sua utilização no desenvolvimento de dispositivos de condicionamento de raios X. No capítulo 3 é estudado uma amostra de cristal com periodicidade variável : cristal gradiente. Este tipo de cristal, se bem desenvolvido, tem enormes possibilidades de aplicações em óptica de raios X, como é mostrado em dois exemplos no apêndice 8. Este foi um trabalho de cooperação com o grupo de crescimento de cristais (CCMC, IFSC-USP) de São Carlos. E no capítulo 4 é estudado o desenvolvimento, a partir do cristal bruto até o dispositivo final, de um detetor de estado sólido baseado no sistema CdZnTe, que é um dos materiais mais promissores para desenvolvimento de detetores para raios X duros e radiação Gama, operando com eficiência na temperatura ambiente e com resolução em energias, *i.e.* a possibilidade de distinguir rádio-isótopos, entre outras aplicações. É o mesmo tipo de detetor enviado na sonda Sojourner, que aterrizou em Marte. Este trabalho foi desenvolvido no NLSL do Brookhaven National Laboratory, US.

Abstract

The discovery of X-rays a little more than a century ago by Wilhelm K. Roentgen (1895), opened large possibilities for instrumentation: using X-rays as a reference, it was possible to accurately measure linear displacement in a sub-nanometer range and angular displacements in the arc second range. Research in material science received a boost with the development of second generation X-rays sources (Synchrotron sources), and at the same time the need arose for developing suitable instrumentation to tap the full power of these machines. Astronomy, today, has a large interest in exploring the X-ray portion of the electromagnetic spectrum and the high technology business has more interest in the X-ray range, such as soft X-ray lithography. The development of X-ray instrumentation is not yet a well-established field. In this work the three basic aspects of an experiment using X-rays are discussed: the conditioning of the beam, the sample and the detector.

A special case of X-ray diffraction in a very asymmetric geometry was studied in chapter 2, with the diffracted beam emerging grazing to the surface, as well as its application in an X-ray optics device. In chapter 3 a crystal with variable periodicity (a gradient crystal) was studied. This kind of crystal, if well developed, can be a very useful tool for X-ray optics. Two examples of its application are given in appendix 8. This was a collaboration with the crystal growing team (CCMC, IFSC-USP) from São Carlos - SP. In chapter 4 the development, from a bulk crystal to a final device, of an X-ray detector based on a solid state device is studied: CdZnTe, which is one of the most promising materials for building detectors for hard X-rays and Gamma-rays. It offers good energy resolution at room temperature and good efficiency due to high Z number. This kind of detector was shipped to Mars as a part of instrumentation of the Sojourner rover. This work was done at NSLS of Brookhaven National Laboratory (BNL).

Capítulo 1 - Introdução

O estudo de problemas (devido às necessidades de desenvolvimento tecnológico ou para uma melhor compreensão da natureza) tem levado ao desenvolvimento de instrumentação cada vez mais específica a cada problema. Uma das ferramentas para tratamento destes problemas são os raios X (que por si só já constitui uma área de pesquisa) com óptica e instrumentação específicas. Alguns exemplos de aplicação são: estudo de sistemas nano-estruturados que requerem raios X de energia fixa e/ou energia ajustável, no qual geralmente são utilizados espelhos e cristais para o condicionamento do feixe; estudo do comportamento da matéria no centro da Terra com simulações das pressões envolvidas por meio de células de diamante especialmente desenvolvidas para transferir altas pressões ao material em estudo e ao mesmo tempo oferecer pouca atenuação aos raios X; e o estudo de proteínas, que devido ao grande volume de dados e reduzido tempo de coleta dos dados, fez com que fossem desenvolvidos detectores de área superior à 100 cm^2 com cintiladores acoplados à CCD's de leitura paralela.

Na década de 70, com o surgimento de luz síncrotron, houve um grande salto no estudo de materiais e também no desenvolvimento de óptica e instrumentação dedicados aos raios X. Paralelamente, o desenvolvimento de fontes de raios X convencionais e de óptica para condicionar os feixes destas fontes manteve-se em ritmo reduzido, sendo um dos poucos exemplos de desenvolvimento de óptica o espelho de Gobél (*Gobél's mirror*, [1]).

O capítulo 2 engloba duas partes, a primeira é destinado ao estudo de difração assimétrica com emergência rasante à superfície, e a segunda parte em aplicar os resultados vistos da primeira para o desenvolvimento de um dispositivo óptico: com o objetivo de coletar raios X de uma fonte (pontual) convencional em um ângulo uma ou duas ordens de grandeza maior que o tipicamente utilizado em experimentos com raios X, além disto monocromatizando, colimando e polarizando o feixe. O dispositivo utiliza propriedades de difração e reflexão total em cristais perfeitos.

Um tipo de cristal que não possui periodicidade são os cristais gradiente (CG) que são formados por duas substâncias com a mesma fase (grupo espacial idênticos) mas com parâmetros de rede diferentes, distribuídas de modo complementar ao longo do comprimento do cristal, de tal forma a passar da substância pura "A" a substância pura "B" ($A_x B_{(1-x)}$, com x variando continuamente ao longo do cristal), ou seja, o parâmetro de rede varia de modo gradativo desde A até B. Os CG são interessantes para a óptica de raios X pois possibilitam a

¹ www.azom.com/details.asp?ArticleID=741

construção de dispositivos com propriedades singulares. Dois exemplos de tal aplicação se encontram no apêndice 8. Em um trabalho de revisão sobre óptica para raios X, Hildebrandt & Bradaczek (2000) afirmam "*The most promising tool seems to be the gradient (delta) crystal, but just this instrument brought the highest problems for its production.*"

Normalmente é bastante difícil crescer um monocristal com volume razoável, acima de 1 cm³ digamos, mesmo sendo de elemento ou substância simples, a exceção do silício e germânio, de grande interesse da indústria eletrônica. A dificuldade cresce exponencialmente em casos de compostos e no caso de cristais gradientes, as dificuldades são ainda maiores. O sistema CG SrMoO₄ - CaMoO₄ foi estudado em detalhes, do ponto de vista cristalográfico, e os resultados são apresentados no capítulo 3. Um estudo detalhado a respeito do crescimento deste sistema está descrito na tese de doutorado da Dra. Luciara Benedita Barbosa (2003).

Geralmente o último elemento a ser considerado no planejamento de um experimento é o detetor e muitos experimentos são sub-otimizados devido à limitações do detetor. Por exemplo, em experimentos com luz síncrotrons é comum se intercalar absorvedores no feixe para evitar a saturação do detetor. Em experimentos envolvendo raios X "duros", detetores a gás e de silício possuem baixa eficiência, sendo necessário, no caso de detetores com resolução em energia, a utilização de compostos semicondutores de materiais densos. O detetor de CdZnTe foi estudado com detalhes e os resultados são apresentados no capítulo 4.

Em suma, um experimento otimizado requer uma fonte de raios X apropriada com um condicionamento de feixe eficiente, uma amostra devidamente preparada e um detetor adequado.

Referências

Hildebrandt, G. and Bradaczek, H. (2000). *Approaching real X-ray Optics*. The Rigaku Journal, **17** (1) 13-22.

Luciara Benedita Barbosa, (08/08/2003). *Determinação das condições de crescimento pela técnica LHPG e caracterização de compostos perovskitas (A₂FeM₀O₆, Ba_{0,77} A_{0,23}TiO₃-A=Ca) e scheelitas (Ca_{1-x}Sr_xM₀O₄, 0<x<1)*. Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreeta, IF-São Carlos -USP.

Capítulo 2 - Estudo da difração extremamente assimétrica e suas aplicações.

2.1 - Introdução

Nesta parte do trabalho será descrito um dispositivo óptico com o objetivo de coletar raios X de uma fonte convencional em um ângulo sólido que é uma ou duas ordens de grandeza maior que o típico utilizado em experimentos com raios X, utilizando-se para isto propriedades de difração e reflexão total em cristal perfeito, que neste caso, foi uma lâmina de silício obtida de um *wafer* comercial de Si.

Este capítulo é dividido em duas partes: a primeira trata da difração no caso extremamente assimétrica e feixe emergindo rasante à superfície, regime no qual o dispositivo trabalha. Nesta parte são tratados alguns aspectos particulares do fenômeno de difração extremamente assimétrica e são apontados aproximações feitas na teoria dinâmica convencional que não são apropriadas para este caso. Também é descrito uma particularidade da difração extremamente assimétrica com a observação de três feixes difratados a partir de um único feixe incidente e por um único plano de Bragg, portanto não se tratando de difração múltipla. Será descrito uma aplicação em óptica de raios X para este efeito. A segunda parte trata do projeto, construção e caracterização de um dispositivo concentrador, monocromatizador, focalizador e colimador eficiente para fontes pontuais de raios X, utilizando as propriedades da difração extremamente assimétrica com emergência rasante combinado com reflexão externa total em uma superfície cilíndricamente curva.

2.2 - Estudo da difração rasante: transição do caso Laue para o caso Bragg.

Os seguintes casos são tratados na literatura (Authier, 2001): entrada rasante do feixe de raios X nos casos Bragg e Laue, saída rasante do feixe de raios X nos casos Bragg e Laue todos na geometria coplanar (a normal à superfície, \mathbf{n} , está paralela ao plano definido pelo feixe incidente, $\mathbf{K}_o^{(a)}$, e o feixe difratado, $\mathbf{K}_h^{(a)}$, o plano de difração). E também os casos de incidência e/ou saída rasante não-coplanar, GID [2]. Aqui será tratado somente o caso coplanar com feixe difratado emergindo rasante a superfície.

Será chamado de “teoria dinâmica convencional” àquela na qual a superfície de dispersão é aproximada por planos no ponto de interseção (ponto Laue, La, e Lorentz, Lo) e de “teoria dinâmica estendida” àquela que considera a deformação na curvatura da superfície de dispersão no ponto de interseção, como a tratada por Authier (2001).

Quando a “lei de Bragg” é citada, sem complementos ou ressalvas, subentende-se a expressão

$$\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (2.1)$$

onde θ_B é o ângulo no qual ocorre a difração, ignorando-se a correção no vetor de onda incidente ($\mathbf{K}_o^{(a)}$) imposta pelo índice de refração n : $\mathbf{K}_o = n \mathbf{K}_o^{(a)}$.

Será seguida a mesma notação utilizada por Authier (2001) e a fig.2.1 mostra algumas das definições. A fig.2.1 representa um cristal, com corte assimétrico (α) em torno de 15° , na condição de difração ($\theta_B \sim 45^\circ$) e geometria Bragg. Ela mostra a correlação entre o espaço recíproco e o espaço real (detalhe com cristal no canto inferior esquerdo da figura) dado pelo vetor $\mathbf{h} = \overline{OH}$.

² Grazing Incidence X-ray Diffraction

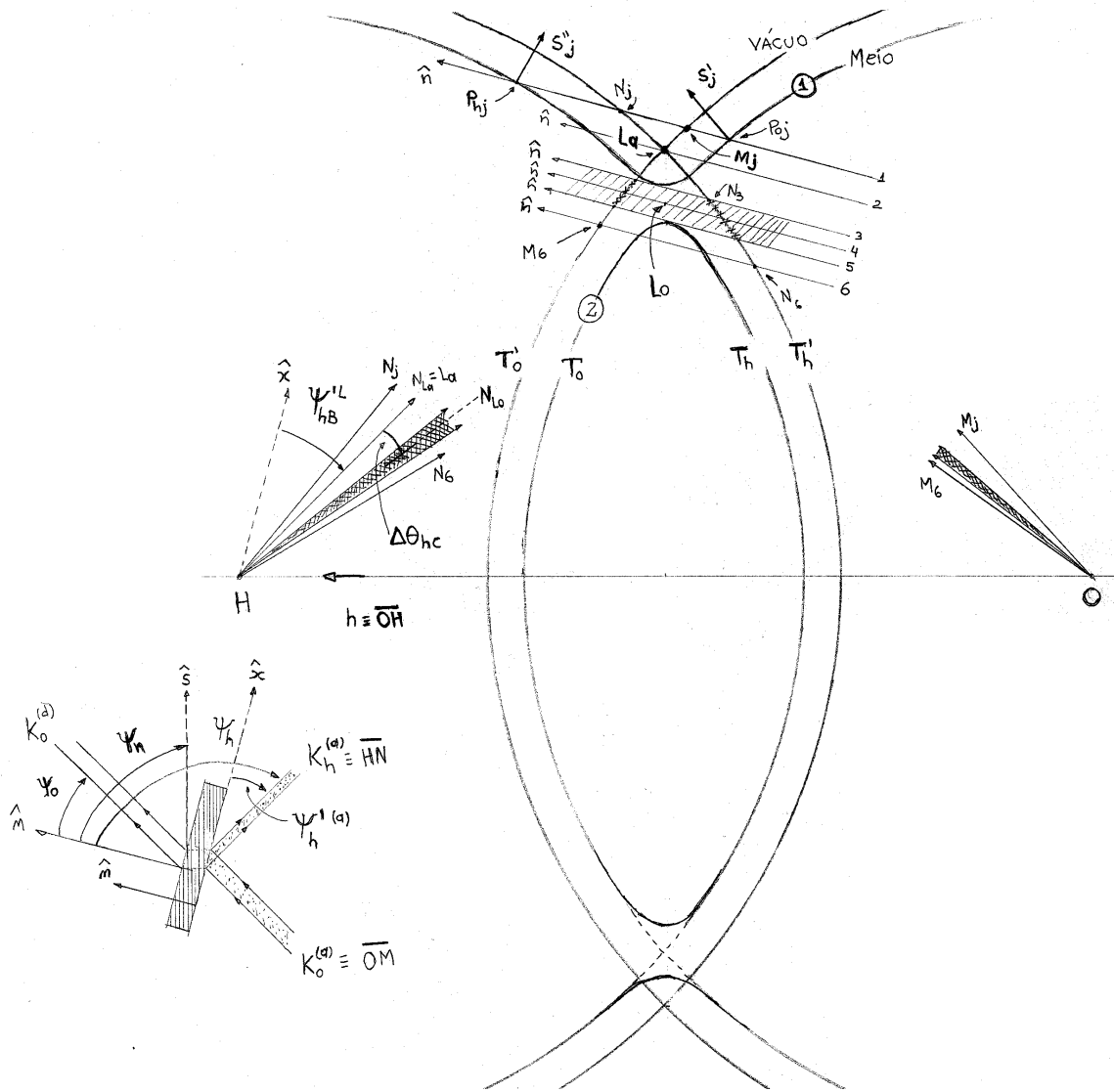


Fig.2.1 – Superfície de dispersão para o caso Bragg assimétrico

O raio da esfera T'_0 , centrada em O , representa o vetor de onda incidente $\mathbf{K}^{(a)}$, no vácuo; o módulo do segmento \overline{OM}_j representa o módulo do vetor $\mathbf{K}^{(a)}$, e a direção angular do segmento \overline{OM}_j a direção do vetor $\mathbf{K}^{(a)}$, (direção do feixe incidente com o cristal) e o índice j de 1 a 6 ($M_1, M_2 = La, M_3, M_4, M_5$ e M_6) representam diferentes ângulos de incidência. O ponto La (ponto Laue) corresponde a situação exata em que a lei de Bragg ($\lambda=2d\text{sen}\theta_B$) é satisfeita. O ponto Lo (ponto Lorentz) corresponde ao centro do perfil de Darwin ^[3] para o feixe incidente e o centro do perfil de difração, ou perfil de reflexão, para o feixe difratado (região de reflexão total).

³ Considerando-se uma onda plana e monocromática incidindo, é a região angular na qual o cristal apresenta refletividade unitária, quando este é girado (*rocking curve*). Esta região geralmente compreende alguns segundos de arco.

O raio da esfera T_o centrada em O , representa o vetor de onda incidente dentro do cristal K_o ; análogo ao caso anterior, o segmento $\overline{OP_{oj}}$ [4] define o módulo e a direção do vetor K_o , o índice o refere-se a esfera centrada em O , *i.e.* feixe incidente. O vetor K_o muda de direção dentro do cristal devido a correção imposta pelo índice de refração n do cristal. A diferença dos raios das esferas centradas em O (ou H) é dado por: $1-n$, *i. e.* $K_o = n K^{(a)}_o$.

O raio da esfera T'_h centrada em H , representa o vetor de onda difratado $K^{(a)}_h$ no vácuo; análogo ao primeiro caso, o segmento $\overline{ON_j}$ define o módulo e a direção do vetor $K^{(a)}_h$, feixe difratado fora do cristal.

O raio da esfera T_h centrada em H , representa o vetor de onda difratado dentro do cristal K_h ; análogo ao primeiro caso, o segmento $\overline{OP_{hj}}$ [4] define o módulo e a direção do vetor K_h , o índice h refere-se a esfera centrada em H , ou seja ao feixe difratado.

2.2.1 - Algumas conclusões são:

1. O centro do perfil de Darwin, do feixe incidente, está deslocado angularmente da posição determinada pela lei de Bragg (ponto La) da quantidade correspondente ao arco La_M_4 ($M_2_M_4$), para ângulos maiores. O mesmo se observa para o feixe difratado, porém da quantidade dado pelo arco La_N_4 ($N_2_N_4$), também para ângulos maiores. No caso simétrico estas quantidades, largura do perfil de Darwin e deslocamento do centro do perfil de Darwin em relação ao ponto Laue (La) são os mesmos para a largura do perfil de refletividade e deslocamento do centro do perfil de refletividade, respectivamente.
2. Pela observação do diagrama do espaço real (desenho do cristal, detalhe da fig.2.1), por geometria e para esta assimetria (feixe emergindo rasante a superfície) o feixe difratado em largura é espacialmente menor que o feixe incidente.
3. Pela observação do diagrama do espaço recíproco, vemos que o feixe difratado, para assimetria de feixe emergindo rasante a superfície, tem uma divergência intrínseca (perfil de refletividade, arco $N_3_N_5$) maior que o a divergência de aceitação (perfil de Darwin, arco $M_3_M_5$) do cristal para o feixe de entrada.

Outros parâmetros definidos, a partir da fig.1.1, são:

$\Delta\theta_{hc}$: ângulo entre a direção do feixe difratado, $2\theta_B$, dada pela lei de Bragg (\overline{HLa} ou $\overline{HN_{La}}$) e o centro do perfil de difração ($\overline{HN_{Lo}}$), com as devidas correções.

⁴Authier utiliza as vezes P_j, P'_i , sem uma padronização. Os pontos P 's são os pontos de excitação ou *tie point*.

ψ_{hB}^L : ângulo entre a superfície (direção \mathbf{x}) e a direção do feixe difratado, $2\theta_B$, dada pela lei de Bragg (\overline{HLA}).

ψ_0 : ângulo entre a normal (\mathbf{n}) da superfície do feixe incidente e o feixe difratado a frente ($\mathbf{K}^{(d)}_o$).

ψ_n : ângulo entre a normal da superfície do feixe incidente e os planos de difração (direção \mathbf{s}). É o complemento do ângulo de assimetria.

ψ_h : ângulo entre a normal à superfície e o feixe difratado ($\mathbf{K}^{(a)}_h$).

$\psi_h^{(a)}$: ângulo entre a superfície (direção \mathbf{x}) e o feixe difratado ($\mathbf{K}^{(a)}_h$).

① : ramo 1 da superfície de dispersão.

② : ramo 2 da superfície de dispersão.

χ : Susceptibilidade elétrica

Outras relações úteis são:

$$\gamma_o = \cos \psi_o$$

$$\gamma_h = \cos \psi_h \quad (2.2)$$

$$\gamma = \frac{\gamma_h}{\gamma_o} = \frac{\cos(\psi_n - \theta_B)}{\cos(\psi_n + \theta_B)}$$

2.2.2 - Correção do ângulo do feixe difratado, $\Delta\theta_{hc}$, e correção da largura do feixe difratado, $2\delta_{hs}$.

A correção, $\Delta\theta_{hc}$, do ângulo do feixe difratado em relação a posição dada pela equação de Bragg ($\lambda=2d\text{sen}\theta_B$): no caso da teoria dinâmica convencional, onde é feita uma aproximação linear (1° grau) na equação de dispersão (a curvatura das esferas são aproximadas por planos em torno da posição de Bragg, ponto L_a), a correção encontrada ($\Delta\theta_{hs}$) é maior se comparada ao caso em que se considera a curvatura esférica da superfície de dispersão ($\Delta\theta_{hc}$) em torno da posição de Bragg (fig.2.2). É importante saber este parâmetro, pois será tratado de um feixe emergindo rasante a superfície do cristal [5] e esta correção pode chegar a 500'' na teoria dinâmica estendida (Authier, 2001) e $\Delta\theta_{hc}$ diverge para a teoria dinâmica convencional.

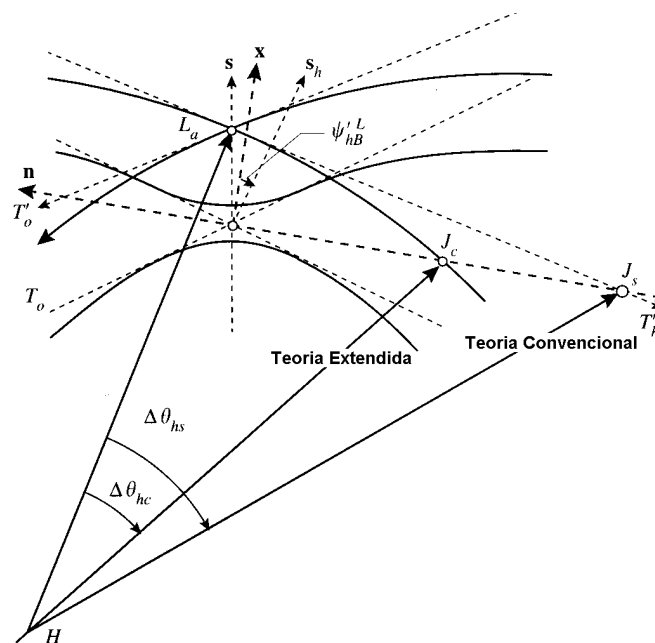


Fig.2.2 – Desvio da posição do centro do perfil de difração para o caso Bragg e com emergência rasante: $\Delta\theta_{hc} = \overline{LaJc}/k$ é o desvio considerando a curvatura e $\Delta\theta_{hs} = \overline{LaJs}/k$ não considerando a curvatura da superfície de dispersão (Authier 2001).

A correção para a geometria Bragg é dada por Authier (2001, eq. 8.8):

⁵ Para $\psi'_{hB} = 0$, i.e. feixe com $2\theta_B$ tal que a emergência seria rasante (zero grau) com a superfície.

$$\Delta\theta_{hc} = \sqrt{(\psi_{hB}^L)^2 + \psi_{hB}^L \chi_o \tan \theta_B - \chi_o + \psi_{hB}^L} = \frac{\gamma_h + \sqrt{\gamma_h^2 - (\gamma_o - \gamma_h) \sqrt{1 - \gamma_h^2} \chi_o / \sin 2\theta_B}}{\sqrt{1 - \gamma_h^2}} \quad (2.3)$$

O gráfico da fig.1.3 mostra o comportamento desta correção em função do ângulo que o feixe difratado faz com a superfície, para o caso do Si(404) a 9131,5 eV ($\theta_B = 45^\circ$) e o ângulo dos planos (404) em torno de 45° com a superfície (100) do silício.

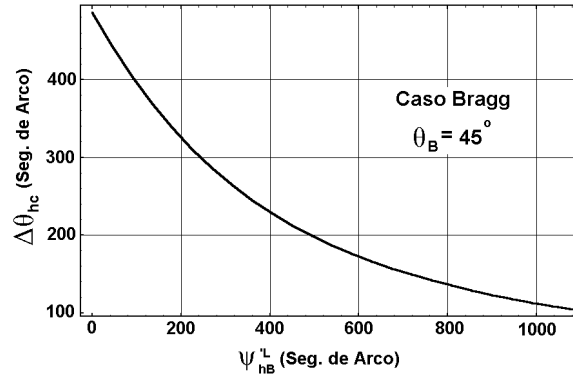


Fig.2.3 - Desvio da posição angular do feixe difratado em função do ângulo de emergência. Si(404) a 9131,5 eV, no caso Bragg.

E a correção para a geometria Laue é dada por (Authier, 2001, eq. 8.9):

$$\Delta\theta_{hc} = -\sqrt{(\psi_{hB}^L)^2 - \psi_{hB}^L \chi_o \tan \theta_B - \chi_o + \psi_{hB}^L} = \frac{\gamma_h - \sqrt{\gamma_h^2 - (\gamma_o - \gamma_h) \sqrt{1 - \gamma_h^2} \chi_o / \sin 2\theta_B}}{\sqrt{1 - \gamma_h^2}} \quad (2.4)$$

O gráfico da fig.1.4 mostra o comportamento desta correção em função do ângulo que o feixe difratado faz com a superfície para o caso do Si(404) a 9131,5 eV ($\theta_B = 45^\circ$) e o ângulo dos planos (404) em torno de 45° com a superfície (100) do silício.

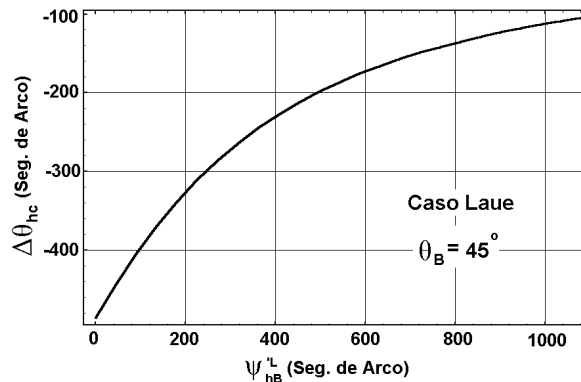


Fig.2.4 - Desvio da posição angular do feixe difratado em função do ângulo de emergência. Si(404) a 9131,5 eV, no caso Laue.

Das fig.2.3 e fig.2.4 vê-se que a correção converge para zero quando o feixe se distancia angularmente da superfície do cristal, $\psi'_{hB}{}^L$ aumentando em módulo. A correção para o caso Laue é negativa, pois o sentido anti-horário é o sentido angular positivo. Os parâmetros utilizados foram, $\chi_0 = -5,55 \cdot 10^{-6}$, $\theta_B = 45^\circ$, $\psi'_{hB}{}^L = 0$ a $1080''$, $\psi'_{hB}{}^L$ é negativo para o caso Bragg.

Correção na largura do perfil de Darwin e perfil de refletividade: o perfil calculado com a teoria dinâmica convencional prevê uma largura ($2\delta_{os}$) maior que a correção obtida ($2\delta_{oc}$) considerando-se a curvatura esférica da superfície de dispersão. A fig.2.5 ilustra o caso Bragg para incidência rasante, sendo a análise idêntica para o caso de saída rasante, somente mudando o índice “o” para “h”.

A correção da largura angular do perfil de difração, para o caso Bragg, é dada por (Authier, 2001, eq.8.14):

$$2\delta_{hc} = \frac{2\delta_0 \sqrt{|\gamma|^{-1}} |\psi'_{hB}{}^L|}{\sqrt{(\psi'_{hB}{}^L)^2 - \psi'_{hB}{}^L \chi_0 \tan \theta_B - \chi_0}} \quad (2.5)$$

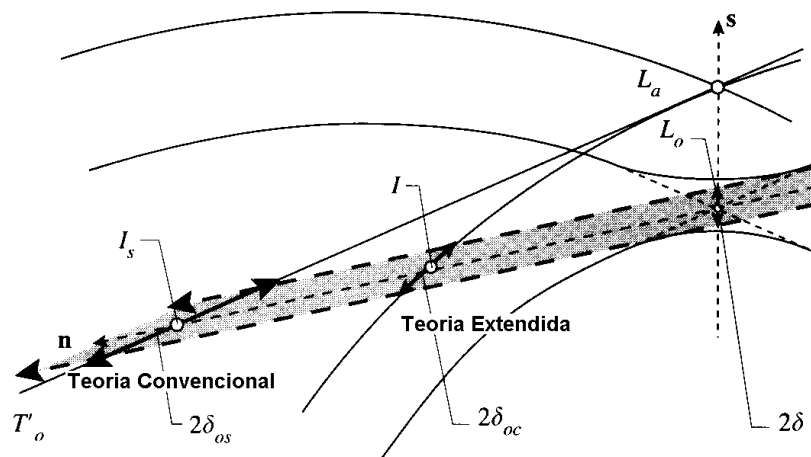


Fig.2.5 – Largura do perfil de Darwin, no caso Bragg e incidência rasante. $2\delta_{oc}$ é a largura considerando a curvatura esférica da superfície de dispersão e $2\delta_{os}$ é sem considerar a curvatura. **I** é o centro do perfil de Darwin (Authier, 2001).

O gráfico da fig.2.6 mostra o comportamento da largura angular do feixe difratado em função do ângulo que o feixe difratado faz com a superfície. Para o caso do Si(404) a 9131,5 eV ($\theta_B = 45^\circ$) e o ângulo dos planos (404) em torno de 45° com a superfície (100) do silício,

com $2\delta_0 = 2,19''$ (largura do perfil de refletividade para o caso simétrico), $\chi_0 = -5,55 \cdot 10^{-6}$, ψ_{hB}^L é negativo para o caso Bragg.

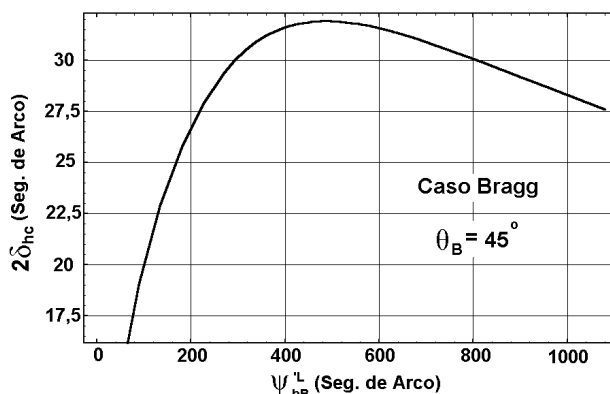


Fig.2.6 - Largura angular do feixe difratado em função do ângulo de emergência. Si(404) a 9131,5 eV, no caso Bragg.

Da curva da fig.2.6 é possível ver que existe um máximo de largura angular do perfil de refletividade, que corresponde a um valor numérico igual ao ângulo crítico de reflexão externa total, neste caso o do silício.

Os cálculos da correção da posição angular e largura do perfil do feixe difratado, assim como os gráficos das figuras 2.3, 2.4 e 2.6 foram feitas com o aplicativo Mathematica v.2.2 , e os programas estão listados no apêndice 4.

Outro fator relevante é a intensidade difratada, a qual intuitivamente, deveria ser zero no caso em que o feixe difratado saísse exatamente paralelo a superfície (zero grau) pois seria todo absorvido pela superfície. Porém não é zero pelo fato que a correção do índice de refração desloca angularmente o feixe difratado no sentido de afastá-lo da superfície, tanto para o caso Laue como para o caso Bragg (Fig.2.7):

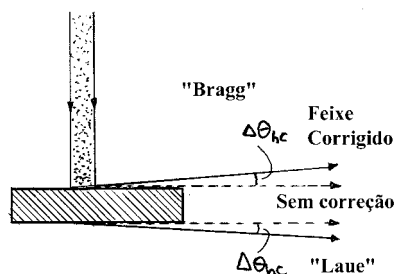


Fig.2.7 – Correção ($\Delta\theta_{hc}$) do feixe difratado em relação a posição angular do feixe dado por $2\theta_B$. (Lei de Bragg)

2.2.3 - Caso de dois feixes emergentes

Como estamos interessados em uma situação em que o feixe emerge do cristal muito próximo a superfície (ou seja difração extremamente assimétrica, fig.2.7). Uma pequena variação angular na assimetria (α) ou no comprimento de onda incidente, é o suficiente para transitar entre o caso Bragg, em que o feixe emerge na mesma face que incidiu, para o caso Laue, em que o feixe emerge da face oposta a que incidiu. Do diagrama da superfície de dispersão, o caso Bragg (Fig.2.1) é quando a normal, \mathbf{n} , intercepta um dos ramos (1 ou 2) de cada vez ou não intercepta, região de refletividade um, e o caso Laue é quando a normal, \mathbf{n} , intercepta os dois ramos, simultaneamente.

Analisando o caso Bragg de difração extremamente assimétrica com saída rasante por meio do diagrama da superfície de dispersão, tem-se a possibilidade de um segundo feixe (além do tradicional, previsto pela teoria convencional) emergindo da superfície oposta do cristal, feixe $\mathbf{K}_h^{(s)}$, como é mostrado no diagrama da fig.2.8:

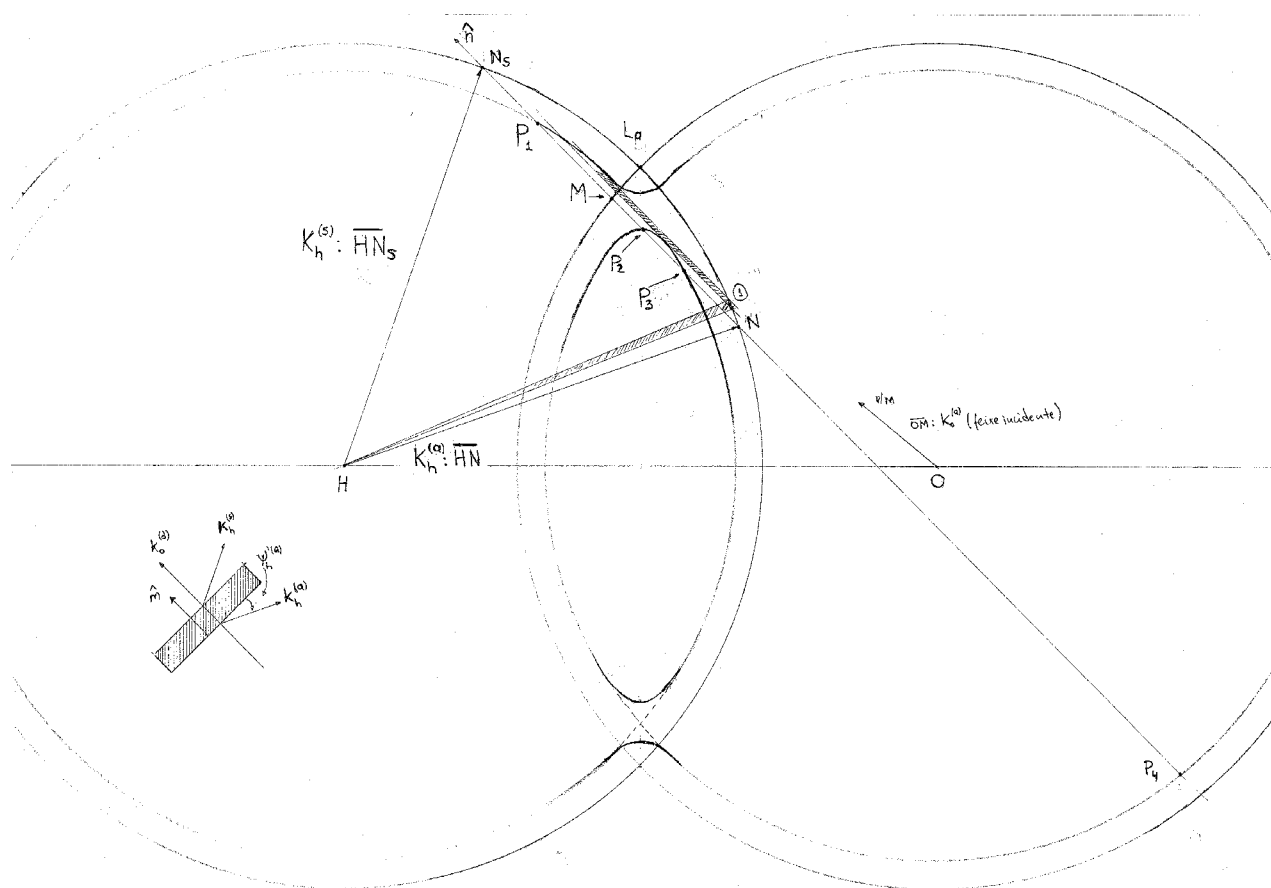


Fig.2.8 – Construção dos “tiepoints” \mathbf{P}_1 a \mathbf{P}_4 para difração extremamente assimétrica e saída rasante, no caso Bragg.

Observa-se que além dos dois campos de onda dentro do cristal devido ao ponto de excitação (*tiepoints*) \mathbf{P}_2 ou \mathbf{P}_3 , há um campo de ondas adicional devido ao *tiepoint* \mathbf{P}_1 . Se o cristal não é semi-infinito, ou seja o feixe atravessa o cristal, aparece um feixe adicional $\mathbf{K}_h^{(s)}$ emergindo da superfície oposta, que de acordo com Authier (2001), é devido a reflexão especular do feixe difratado $\mathbf{K}_h^{(a)}$. Por ser do outro lado do cristal, este feixe será denominado aqui de “caso Laue”. O ponto de excitação \mathbf{P}_4 está muito distante da região de reflexão total (*gap*) não contribuindo significativamente para nenhum campo de ondas dentro do cristal. A direção do feixe emergente, $\mathbf{K}_h^{(a)}$, na mesma face de incidência (“caso Bragg”) é dado pela direção do segmento \overline{HN} e a direção do feixe emergente, $\mathbf{K}_h^{(s)}$, na face oposta (“caso Laue”), pela direção do segmento \overline{HN}_s . A largura do perfil de difração é dado pelo segmento de arco achuriado, região (1) da esfera do vácuo centrada em \mathbf{H} . Para o caso Laue extremamente assimétrico e saída rasante também aparece um feixe extra, de modo análogo ao caso Bragg. Note que o vetor de onda de transferência, ou vetor de espalhamento, \mathbf{Q} (apêndice 1) é definido inversamente por alguns autores, como Authier e Als-Nielsen & McMorrow, isto implica em um valor negativo para os fatores de espalhamento.

2.3 - Experimento

Aqui serão apresentados experimentos de difração assimétrica com saída rasante: o primeiro é a difração pelos planos (311) outro pelos planos (404) e (606) do silício. A amostra foi obtida a partir de um *wafers* de silício comercial com direção [100] da superfície e limitada por faces laterais clivadas. Foram obtidos *wafers* com as duas faces polidas (DSP) livres de deslocamentos e com espessuras de 75 μm e 500 μm . Inicialmente é apresentado o arranjo experimental (seção 2.3.1) e em seguida a descrição dos resultados (seção 2.3.2) que revelam a presença de três feixes difratados, na condição de difração extremamente assimétrica com saída rasante, para o caso do Si(311) e Si(404). Nas seções seguintes, será mostrada a simultaneidade dos três feixes (seção 2.3.3); demonstrado que o feixe "central" origina-se na face lateral da amostra (seção 2.3.4); análise dos três feixes difratados utilizando cristais analisadores nos arranjos não-dispersivo (+n,-n), dispersivo (+n,-m) e fenda serão apresentadas na seção 2.3.5, mostrando que o feixe "central" não segue as propriedades da difração extremamente rasante. Na seção 2.4 será apresentada a comparação das divergências e deslocamentos angulares medidos, com os previstos pela teoria. Na seção 2.5 será apresentada resultados de medidas em energias mais altas (Si(606)) para evidenciar melhor a atenuação do feixe "central" e também será proposto e demonstrado um dispositivo concentrador de feixes, com base no feixe "central" (seção 2.6). Na seção 2.7 será apresentada uma aplicação para o feixe emergente rasante a superfície, dispositivo descrito brevemente na introdução e com detalhes nesta seção e no apêndice 5.

2.3.1 - Arranjo Experimental

O objetivo foi de detectar o feixe difratado emergindo rasante a superfície da amostra. O arranjo experimental das fig.2.9 e fig.2.10 foram realizados no laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS) em Campinas, SP.

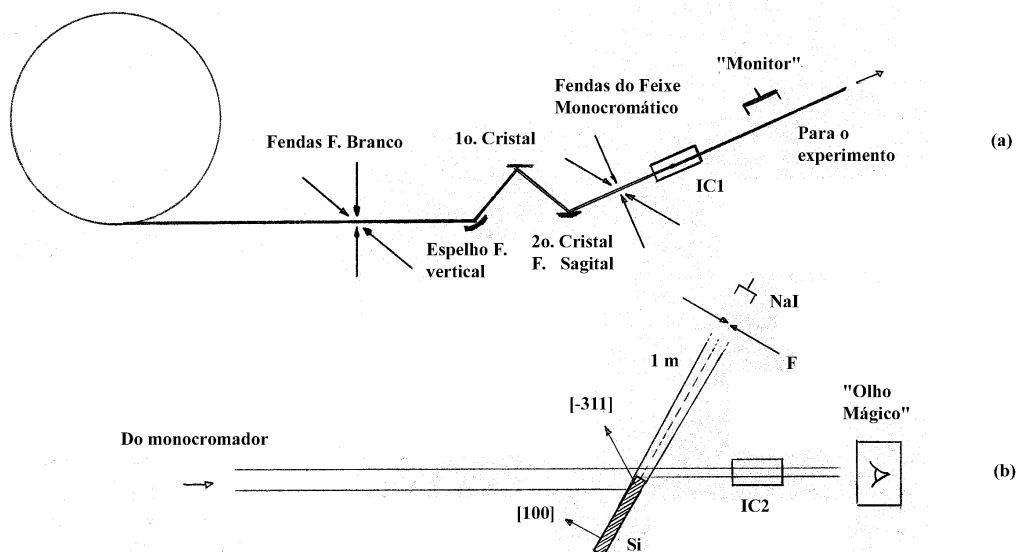


Fig.2.9 - Em (a), representação esquemática breve da óptica de raios X das linhas de luz XRD2 e XPD do LNLS. Em (b) detalhe experimental para a medida do feixe difratado, pelo plano (311) do silício, que emerge rasante a superfície (100).

O feixe de luz síncrotron foi condicionado por um espelho (com foco vertical ajustado para o infinito para obter a menor divergência de feixe possível) e em seguida por um monocromador duplo cristal de Si(111) com focalização horizontal sagital (Giles, 2003). O tamanho de feixe foi definido em $1 \times 1 \text{ mm}^2$ e $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ na posição da amostra para as reflexões (311) e (404) respectivamente. A intensidade incidente foi monitorada pela câmara de ionização 1 (IC1) e/ou pelo detetor cintilador “**Monitor**”, o qual detecta a radiação espalhada pelo ar. O alinhamento da amostra com o feixe de raios X e o monitoramento do feixe transmitido pela amostra foram feitas com a câmara de ionização 2 (IC2) e com o “**Olho Mágico**”.

Para a medida do feixe difratado pelo plano Si(311), a análise angular do feixe difratado foi realizada com uma fenda (F) de 0,5 mm a, aproximadamente, 1 m da amostra e foi detectado por um cintilador de NaI rápido montados no braço 2θ do goniômetro de 6 círculos. A amostra foi montada no eixo θ do goniômetro.

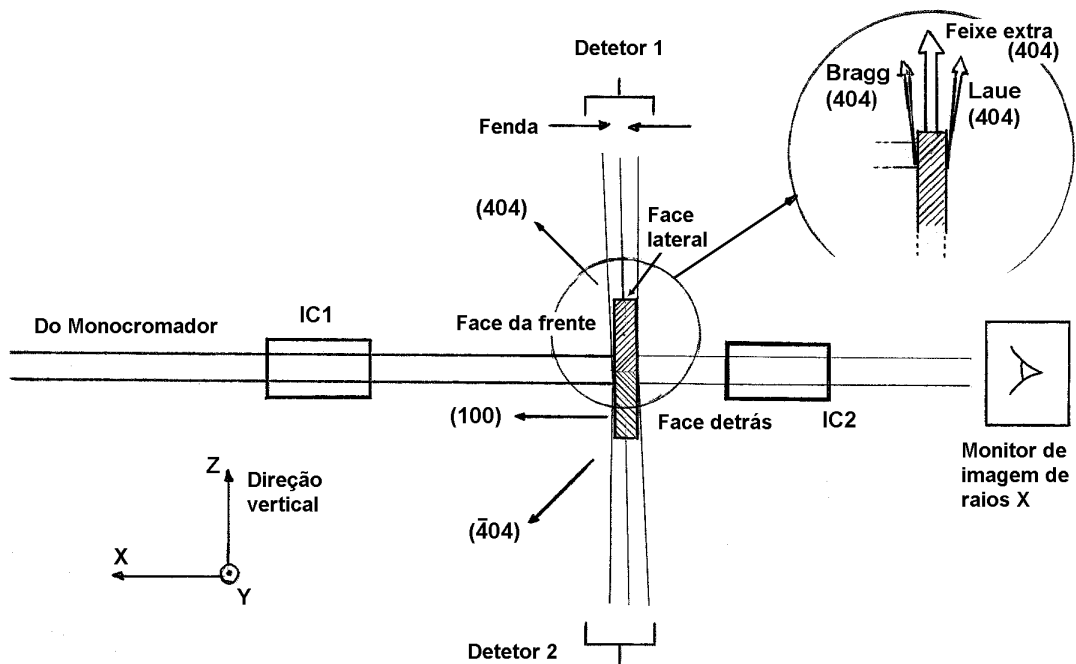


Fig2.10 - Detalhe experimental para a medida do feixe difratado, pelos planos (404) e (-404) do silício, que emerge rasante a superfície (100).

As medidas do feixe difratado pelo plano do Si(404) foram realizadas com fenda e cristal analisador. A família de planos (110) está a 45° com os planos (100) da superfície do cristal de silício, de tal forma que, para a saída rasante do feixe, o ângulo de incidência com a superfície do cristal é de 90° . O arranjo experimental é quase o mesmo utilizado para o estudo da difração pelos planos (-311), mas agora foram explorados dois planos quase que simultaneamente: feixes difratados pelos planos (404) e (-404) em um cristal no qual o feixe de raios X incide perpendicular à superfície (100) do silício (fig.2.10). As medidas do Si(606) seguem o mesmo arranjo da fig.2.10, somente a energia é maior neste caso.

2.3.2 - Resultados

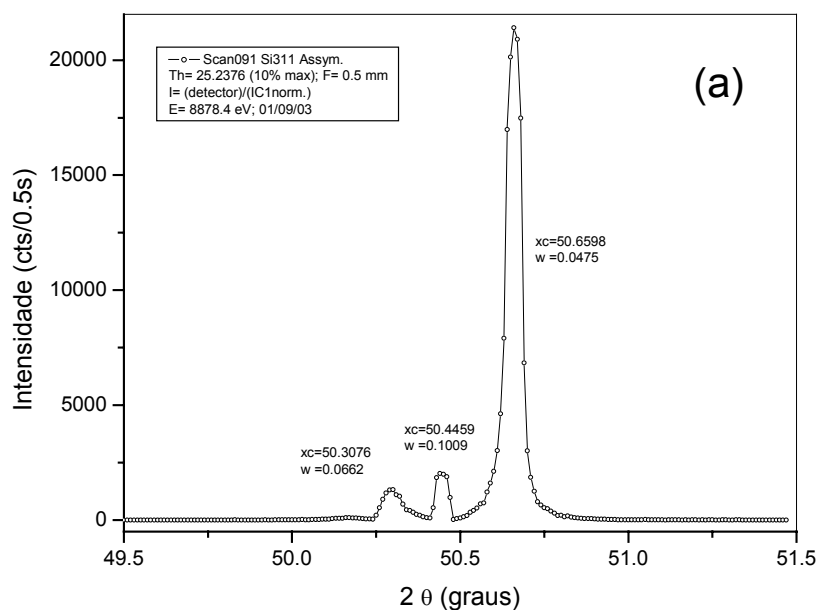
Mantendo-se a amostra estática na condição de difração, a varredura angular do braço 2θ (que equivale a uma varredura espacial) revela, que na condição de difração extremamente rasante, o feixe difratado divide-se em três, espacialmente, como pode ser visto na fig.2.11 para a reflexão (-311), fig.2.15 para a reflexão (404) e fig.2.20 para a reflexão (606). Os feixes 1 e 3 da fig.2.15 são previstos pela teoria dinâmica estendida e o feixe 2 (central), adicional, não é descrito na literatura.

2.3.3 - Simultaneidade dos três feixes

Com a amostra de 75 μm e reflexão -311, inicialmente foi feita uma varredura θ (*rocking curve*) com o detector todo aberto, para definir em quais posições de θ as varreduras 2θ seriam feitas. Foram escolhidos três pontos: o primeiro ponto foi a posição de máximo da varredura θ (θ_2), o segundo ponto para o θ correspondente a 10% de intensidade do máximo (θ_1) no sentido de ângulos menores que a posição de máximo e o terceiro ponto a 10% de intensidade do máximo (θ_3) no sentido de ângulos maiores.

Da fig.2.11 podemos ver que para posições diferentes de θ ($\theta_2 - \theta_1 = 13,31''$ e $\theta_3 - \theta_2 = 14,88''$) a intensidade relativa dos três picos se mantém, evidenciando a ocorrência simultânea destes, *i.e.* um feixe não começa a entrar em condição de difração antes ou depois dos outros.

Aparentemente o feixe central possui uma divergência bem menor que $180''$ (equivalente a aceitância angular do detector/fenda no eixo 2θ), uma vez que o perfil é quase “quadrado” (dominado pela fenda de 0,5 mm), ou seja, esta largura angular aparenta refletir a largura espacial do feixe limitado pela espessura de 75 μm do cristal.



(ver continuação da figura e legendas na página seguinte)

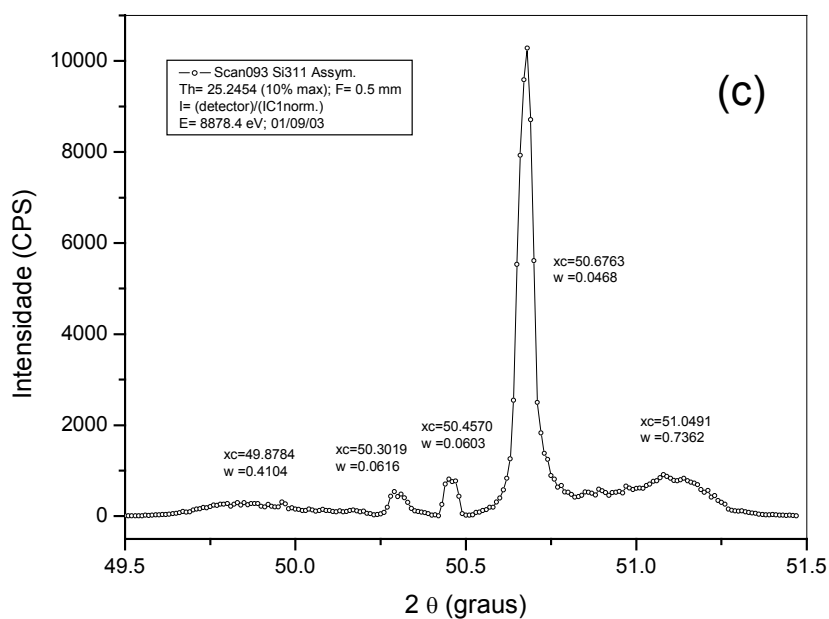
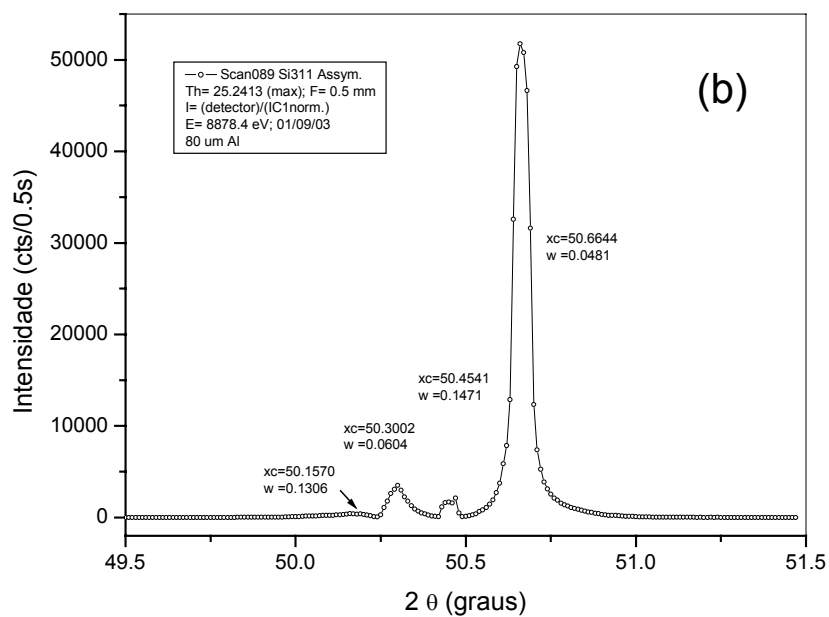


Fig.2.11 – Varreduras 2θ para a reflexão Si(-311), com o ângulo θ (posição do cristal em relação ao feixe) em três posições: (a): $\theta_1 = 25.2376^\circ$, (b): $\theta_2 = 25.2413^\circ$ e (c): $\theta_3 = 25.2454^\circ$. Energia de 8878,4 eV, correspondente ao feixe saindo exatamente rasante a superfície (100) do Si, se calculado simplesmente com a lei de Bragg, sem correção pela teoria dinâmica estendida.

Quanto aos feixes a direita e a esquerda do pico central, eles apresentam uma divergência da ordem de $180''$ de arco (da ordem da divergência de aceitação da fenda $F = 0.5$ mm em frente do detetor), considerando fonte pontual e divergente. Assume-se que o feixe em ângulos 2θ mais baixo ($2\theta = 50,30^\circ$) corresponde ao “caso Laue”, o feixe a ângulos

2θ mais alto ($2\theta = 50,66^\circ$) corresponde ao “caso Bragg” e o feixe central ($2\theta = 50,45^\circ$) há um caso intermediário, que emerge pela face lateral do cristal, conforme fig.2.12.

Os cálculos de deslocamento angular do feixe difratado [6] que neste caso fica ampliado pela assimetria, resultam em uma correção de $486''$ (ângulo $\Delta\theta_{hc}$), tanto para a geometria Bragg como para a geometria Laue.

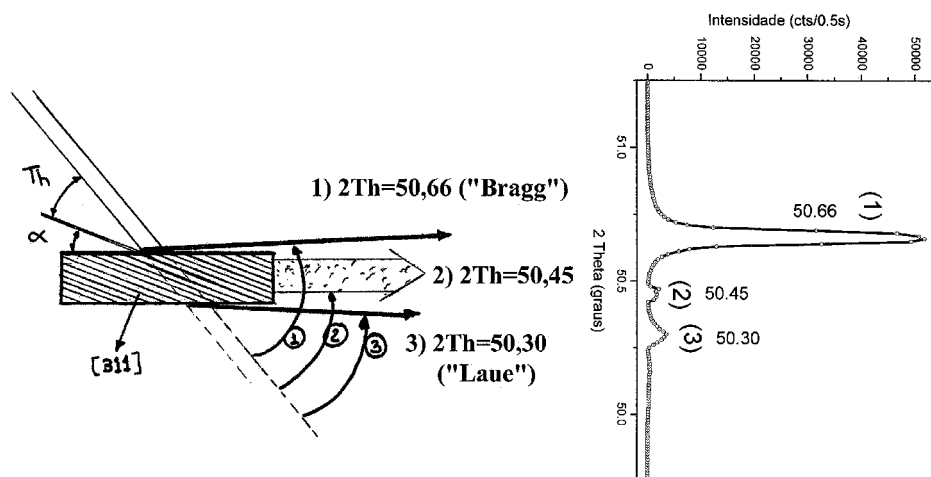


Fig.2.12 – Representação da difração do Si(-311) para energia de 8878,4 eV, $\alpha=25,23^\circ$ (ângulo entre os planos (100) e (-311)), está indicado o sentido crescente dos ângulos.

Esta correção é quanto o feixe se desloca angularmente além (no sentido de se afastar da superfície, fig.2.7) do valor de $2\theta_B$ calculado com a equação de Bragg ($\lambda=2d\text{sen}\theta_B$). Como no cálculo foi considerado $2\theta_B$ correspondente ao feixe emergindo rasante à superfície ($\psi_{hb}^L = 0$), o feixe corrigido deveria emergir à $486''$ da superfície. Medindo-se a distância angular entre o pico de Laue e o central, obtém-se em torno de $554''$ e entre o pico de Bragg e o pico central, obtém-se em torno de $757''$. Se atribuirmos a diferença ($757'' - 554'' = 203'' = 0,056^\circ \pm 0,006^\circ$ [7]) do caso Bragg a um erro de corte da superfície com os planos (100), então o valor medido de $554''$ concorda (ao menos em ordem de grandeza) com o estimado de $486''$.

⁶ Utilizando as equações 2.3 e 2.4, e os seguintes valores: $\chi_0 = -5.55E-6$, $\theta_B = 25.24^\circ$, ângulo de assimetria com a superfície = 25.24° e onda plana e monocromática.

⁷ O erro de $\pm 0,006^\circ$ é atribuído a uma instabilidade de ± 1 eV no monocromador (seção 2.4.1).

2.3.4 - Demonstração de que o feixe central origina-se da face lateral do cristal

Para comprovar que o feixe central, 2, (fig.2.15) emerge da face lateral do cristal (face para a direção +z da fig.2.10), a amostra foi orientada para que o feixe difratado (Si(404)) emergisse rasante à superfície do cristal ($2\theta_B \cong 90^\circ$) e o cristal deslocado ao longo da direção z. O tamanho aproximado do feixe foi de 0,5 mm.

Nas curvas da fig.2.13, a posição zero (0 mm) representa o feixe na parte mais interna da amostra, ou seja onde a absorção (para o feixe central) foi máxima, e a posição -5,0 mm representa o feixe fora da amostra. No gráfico, superior, da fig.2.13(a) o feixe se desloca da parte mais interna da amostra para a borda amostra (de 0 mm a -2,5 mm), pode-se ver que a intensidade do feixe central vai aumentando a medida que o feixe é deslocado no sentido da borda do cristal, ou seja, significa que a absorção está diminuindo, uma vez que o feixe tem que atravessar uma quantidade menor de cristal antes de emergir pela face lateral. Também a intensidade dos picos a direita e a esquerda se mantém quase que inalterados, significando que o feixe incidente está sempre com as mesmas dimensões na superfície do cristal, isto é, o feixe incidente não está iluminando parcialmente a amostra, como será visto a seguir. Na análise com 13,7 keV foi levantada uma curva de absorção, fig.2.22, na qual o coeficiente de absorção efetivo (μ_{ef}) resultou em torno de $3,8 \text{ mm}^{-1}$.

Na parte inferior da fig.2.13(b), observa-se que a partir de -3,0 mm a -5,0 mm, a intensidade dos três feixes emergentes vai diminuindo, isto porque o feixe está incidindo parcialmente fora da amostra, iluminando cada vez uma porção menor do cristal. Em todas as varredura existe um mínimo de intensidade, em torno de $2\theta = 90^\circ$, também algo parecido é observado na análise com 13,7 keV, Si(606), fig.2.20. Foram testadas algumas hipóteses como difração múltipla com os planos do Si(008), porém ainda com nenhuma explicação plausível.

Medidas de intensidade do feixe central em função da posição do feixe incidente, em relação a lateral da amostra, são apresentadas com mais detalhes na seção de resultados com 13.7 keV e reflexão Si(606).

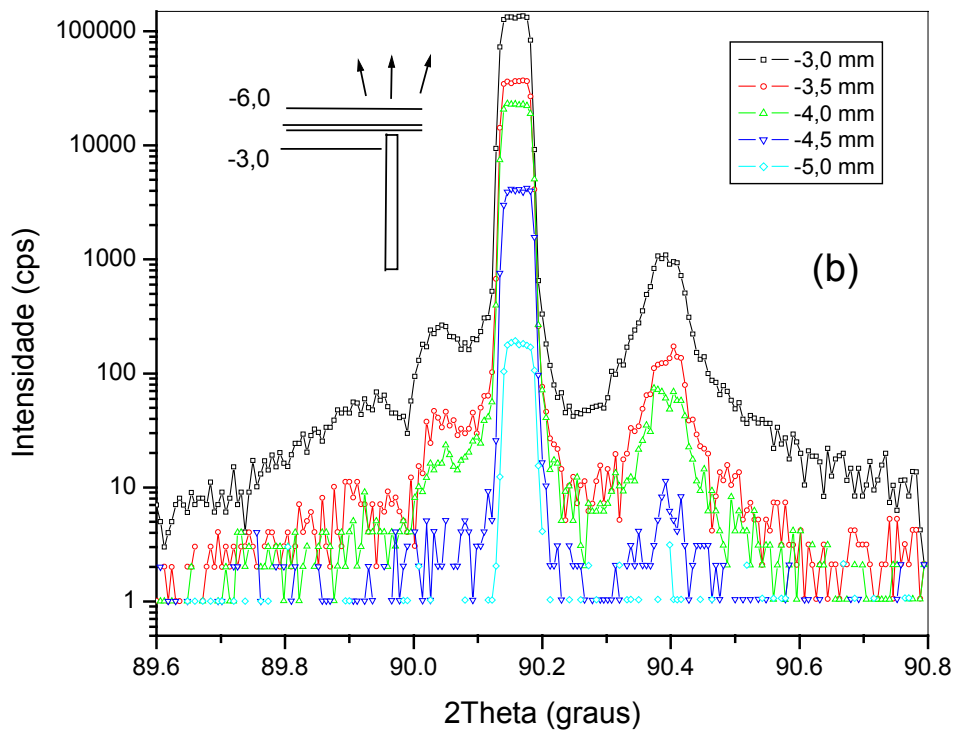
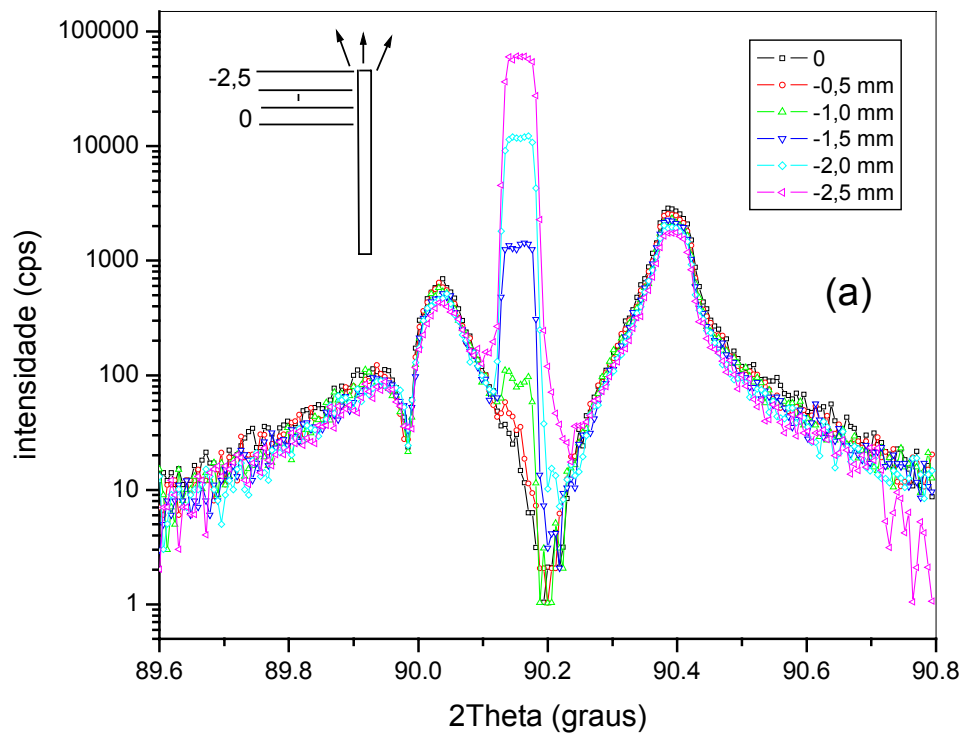


Fig.2.13 – Varredura 2θ da reflexão do Si(404), com θ fixo e feixe incidindo em 11 diferentes posições relativas a face lateral do cristal ($z = 0$ a $z = -5,0$ mm), a 9132 eV.

2.3.5 - Análise dos três feixes difratados

Estas medidas foram feitas na estação XPD do LNLS, estavam previstas para serem realizadas na estação XD2, porém foi transferida para a estação XPD por questões de tempo livre no agendamento dos experimentos. Foram realizadas análises sistemáticas dos 3 feixes difratados por meio de cristais analisadores no arranjo paralelo: analisador Si(440) na geometria não dispersiva (+n,-n), analisador Si(220) na geometria dispersiva (+n,-m), e fenda de 50 μm a distancia de 0.28 m e 0.85 m.

Com a finalidade de ajustar o ângulo do Si(440) analisador, foi feita uma varredura do eixo θ do cristal analisador (θ -analyser) sobre o feixe direto, posição A do detalhe da fig.2.14, transmitido pelo cristal de silício 75 μm que estava na condição de difração. O resultado é mostrado na fig.2.14.

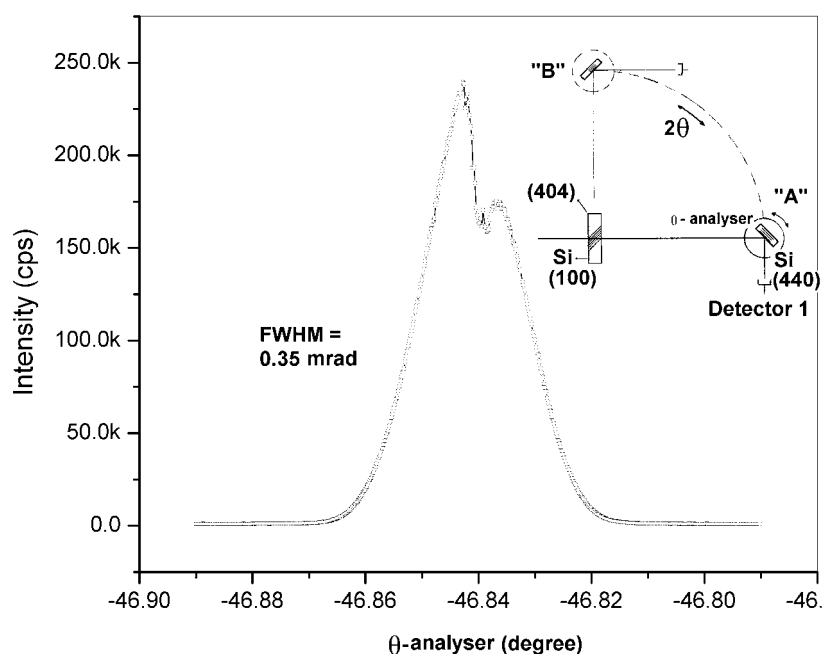


Fig.2.14 – Varredura do eixo θ do cristal analisador, Si(440) simétrico em configuração +n,+m com o Si(111) do monocromador, analisando o feixe transmitido pelo cristal de 75 μm , na condição de difração. Posição "A" do detalhe.

O mínimo que aparece em torno de -46.835° , provavelmente corresponde aos comprimento de onda e divergência sendo difratado pela amostra (cristal de 75 μm) nas direções [404, -404 e 008] (Nikulin, 2003). A convolução do cristal analisador com o feixe entregue pelo monocromador resultou em uma largura angular de $73''$, o que se traduz em uma divergência do feixe incidente de $12,3''$ (este resultado e os medidos com analisador Si(220) e fenda de 50 μm estão resumidos na tabela 2.1) e cromaticidade de $\Delta E \cong 2,5 \text{ eV}$ (os cálculos são apresentados no apêndice 2).

O cristal analisador foi posicionado no mínimo (em torno de -46.835°) para posterior varredura com o eixo 2θ dos 3 feixes difratados, posição **B** do detalhe da fig.2.14. Os resultados estão resumidos na tabela 2.1.

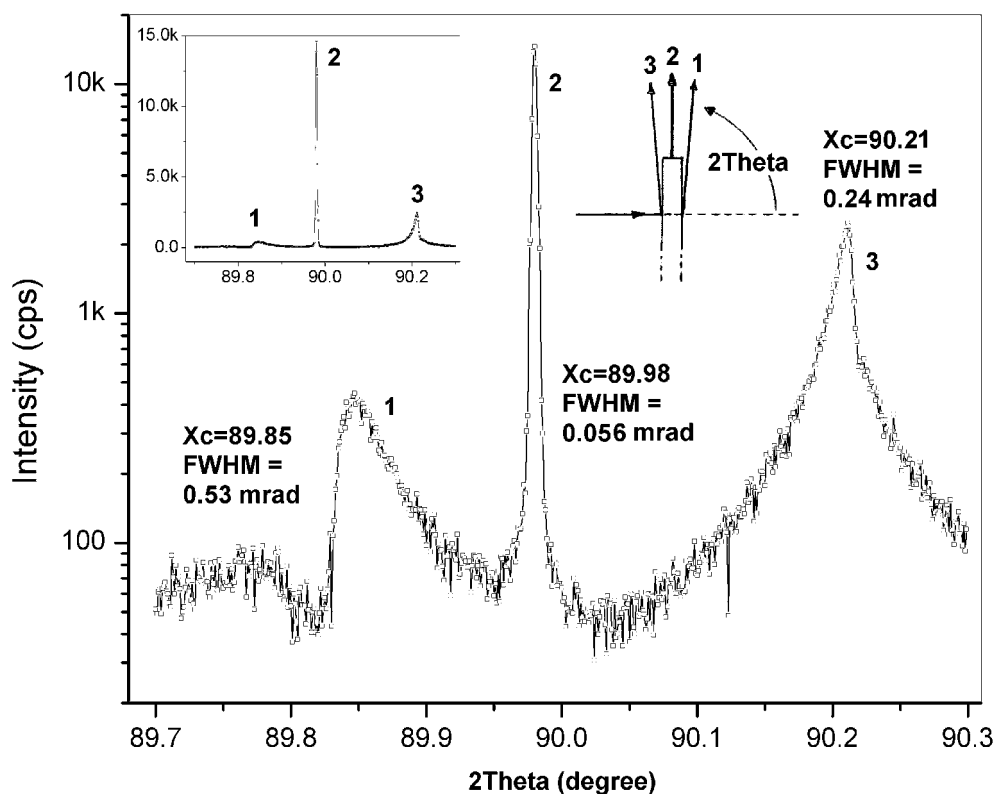


Fig.2.15 - Varredura do eixo 2θ mostrando que o feixe difratado (cristal parado), pelo Si(404) a 9132 eV, no caso de emergência rasante, se divide em três. Varredura com cristal analisador, Si(440), na configuração não-dispersiva (+n,-n).

Tabela 2.1 - Análise da reflexão 404 com cristais analisadores Si(440) e Si(220) e com fenda de $50\mu\text{m}$. A identificação das colunas estão de acordo com as fig.2.14 e fig.2.15.

Analisador/ Posição	(1) "Laue" (FWHM)	(2) "central" (FWHM)	(3) "Bragg" (FWHM)	Direto (FWHM)
Si(440)	110"	4,1"	47"	12,3"
Si(220)	93"	8,7"	35"	11,5"
F. $50\mu\text{m}$	100"		38"	15,2"

A varredura do cristal analisador, Si(440), com o 2θ em torno de 90° é mostrada na fig.2.15. O pico 1, mais a esquerda, corresponde ao caso "Laue" e o pico 3, mais a direita, corresponde ao caso "Bragg". O pico (2) central é bastante estreito e uma varredura mais detalhada revelou uma largura de 5,1" (FWHM) girando-se a amostra (θ scan) e 4,1" girando-se o cristal analisador (θ -analyser scan). Apesar da geometria ser não dispersiva, aparentemente somente o feixe central está não dispersivo com o cristal analisador, pois os

picos correspondentes aos casos “Laue” e “Bragg” são bem mais largos que a intrínseca do caso simétrico, de 2,6” (FWHM) [⁸].

As medidas com o analisador Si(220) resultam em valores comparáveis com os obtidos com o analisador Si(440), conforme tabela 2.1. A largura do pico central, em torno de 8,7”, é maior do que 4,1” medido com Si(440) porque agora o arranjo é dispersivo (+n,-m) e a divergência e a cromaticidade do feixe "central" são analisados.

Para evitar a influência da cromaticidade do feixe na medida da divergência e determinar a largura espacial, os três feixes foram analisados com uma fenda de 50 μ m a 0,28 m e a 0,85 m do cristal. A medida da largura angular por meio da de-convolução de uma função gaussiana, assumida para a fenda, resultou em 100” e tamanho de 20,2 μ m para o pico “Laue”. O resultado para o pico “Bragg” é de 38” de largura (FWHM) e 21,2 μ m de tamanho.

Como pode ser observado pela tabela 2.1, a divergência do feixe central é bem menor que a divergência dos feixes que emergem rasante à superfície.

⁸ <http://sergey.gmca.aps.anl.gov/cgi/>

2.4 - Comparações com a teoria

Para o cálculo da correção da posição angular do feixe difratado ($\Delta\theta_{hc}$) e da largura angular do feixe difratado ($2\delta_{hc}$), é desejável saber com a melhor acurácia possível a energia do feixe incidente e o ângulo de assimetria (α) dos planos difratantes e a superfície do cristal.

2.4.1 - Determinação da energia

Obteve-se a energia fornecida pelo monocromador, medindo a distância angular entre a condição de difração dos planos de Bragg da família de planos do Si{440}: quando esta distância é zero, os planos do Si(404) e Si(-404) difratam simultaneamente (Pacherová, 1994), *i.e.* um plano irá difratar na direção +z (para cima, detetor 1) e outro na direção -z (para baixo, detetor 2, fig.2.10), definindo um único comprimento de onda. Foram feitas varreduras no eixo θ para diferentes energias, desde 9100 eV à 9180 eV. Alguns dos resultados estão representados na fig.2.16.

As energias selecionadas, no monocromador da linha XD2, foram: 9130 eV, 9131 eV, 9131,68 eV, 9132 eV e 9140 eV. Na varredura em 9131,68 eV, gráfico central, a terceira, vemos que os planos (404) e (-404) estão difratando simultaneamente. Isto implica que o ângulo formado entre eles e o feixe incidente é de exatamente 45° , pois os planos (404) e (-404) formam entre si um ângulo de 90° . Utilizando-se $d_{Si(440)} = 0,19201558$ nm (Sutter, 2001 e Shvyd'ko, 2000), obtém-se uma energia de $E = 9131,624$ eV. Foi considerado no cálculo uma correção de $1,5''$ de arco para o deslocamento do centro do máximo do perfil de Darwin (no sentido de ângulos maiores) em relação a posição dada pela equação de Bragg (ponto Laue). Ou seja θ_B (corrigido) = 44.99958° .

Um dispositivo montado a partir deste princípio, pode ser utilizado para a calibração de energias, independentemente de uma referência absoluta [⁹], somente dependendo da precisão do parâmetro de rede do cristal (os detalhes encontram-se no apêndice 7).

Pode-se observar da fig.2.16 a transmissão e absorção anômala do feixe de raios X na curva superior (Δ , verde) de cada gráfico. Na varredura do eixo θ no sentido de ângulos crescentes, a porção significativa da intensidade vai passando do ramo 1 para o ramo 2 da superfície de dispersão (fig.2.1) e a transição se dá no centro do perfil de difração que

⁹ Por exemplo, o zero dado pelo feixe paralelo aos planos difratantes ou a necessidade de um goniômetro com escala absoluta e com acurácia.

corresponde ao centro do perfil de Darwin. Isto porque o coeficiente de atenuação efetivo tem um mínimo no centro do perfil de difração para o ramo 1 da superfície de dispersão e um máximo para o ramo 2. O máximo do campo de ondas estacionário dentro do cristal se desloca da posição inter-atômica para a posição atômica, na rede cristalina. Assim, para as varreduras do eixo θ no sentido crescente dos ângulos, inicialmente temos a transmissão anômala (ramo 1 dominando) e após o centro do perfil de difração, uma atenuação anômala (ramo 2 dominando), como pode ser visto no primeiro gráfico (9140 eV) de baixo para cima da fig.2.16 para o pico da esquerda (\square , preto). O inverso acontece no segundo pico (\circ , vermelho) em que primeiro tem-se a atenuação anômala e depois a transmissão anômala, isto porque para estes planos a mesma varredura é de ângulos maiores para menores. Kishino (1971) e depois Kishino *et al.* (1972) reportam, com dados experimentais e cálculos teóricos, o incremento na intensidade do feixe “o” (difratado a frente) para o caso de difração com saída extremamente rasante à superfície.

Além dos planos (404) e (-404) que estão difratando simultaneamente no gráfico central da fig.2.16, observa-se um mínimo no centro de cada um dos perfis de difração que pode ser decorrente de difração múltipla com os planos (008) do silício (Nikulín *et al.*, 2003). Um perfil parecido para o Si(404), com o mínimo no centro, devido a difração múltipla, é apresentado por Chang (1998), porém em geometria GIXD (*grazing incidence X-ray diffraction*), não coplanar.

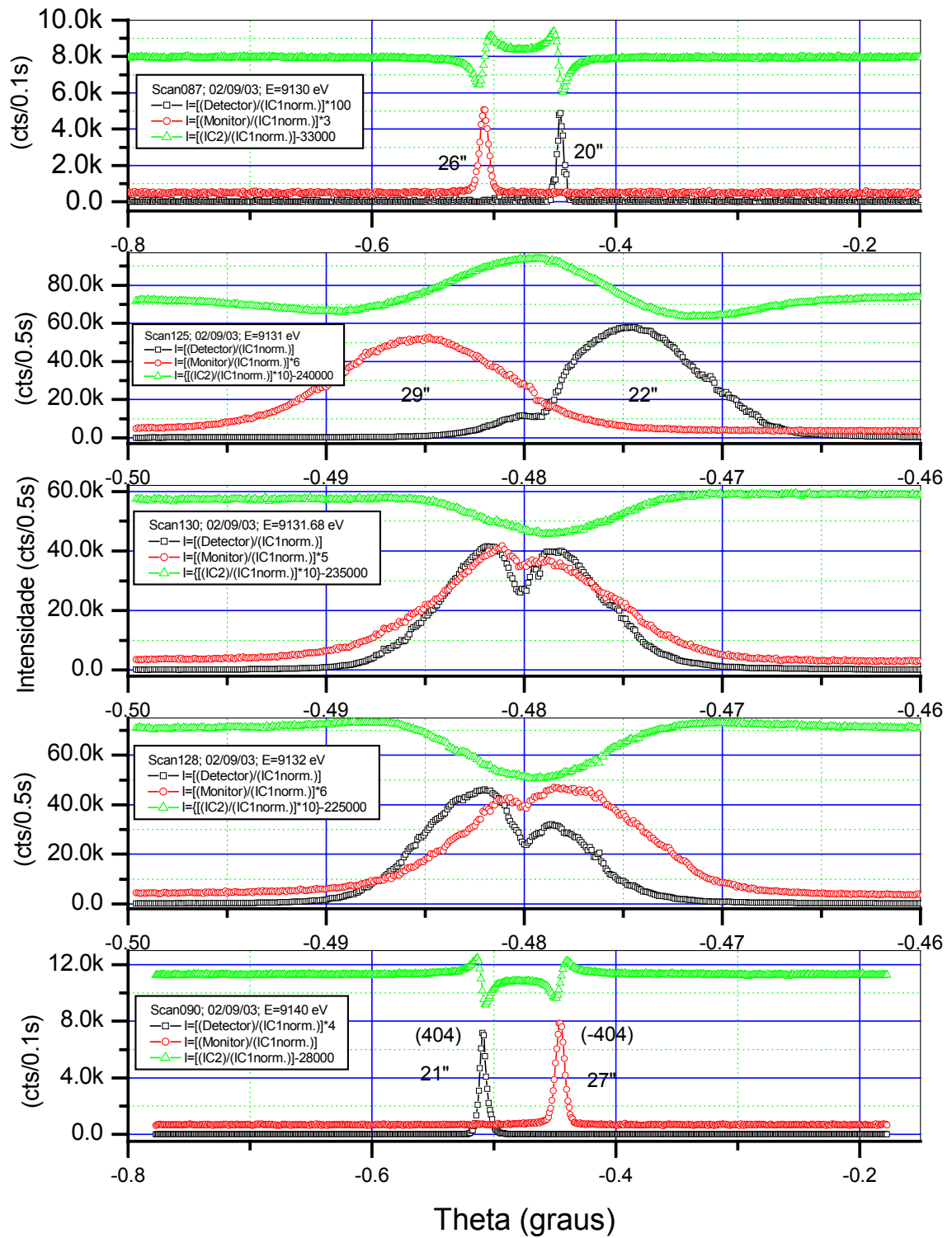


Fig.2.16 – Varredura no eixo θ , simultâneo para os planos (404) e (-404) do silício, em 5 diferentes energias. Um detetor estava posicionado atrás da amostra, feixe transmitido, curva em verde (Δ); um detetor na direção [001], curva em preto (\square) e um detetor na direção [00-1], curva em vermelho (\circ).

2.4.2 - Determinação do ângulo de assimetria

Para se determinar o ângulo de assimetria (α), inicialmente, determinou-se a posição absoluta dos eixos 2θ e θ , medindo com acurácia reflexões bem comportadas, *i.e.* evitando situações de feixe incidindo ou emergindo rasante a superfície e $\theta_B \sim 90^\circ$.

E para determinarmos a posição de “zero” absoluto do eixo θ em relação a superfície da amostra (portanto determinar a assimetria em relação aos planos cristalinos), o eixo θ foi girado de 90° até a superfície do cristal estar paralelo ao feixe incidente, bloqueando aproximadamente a metade (ao longo da seção transversal) do perfil deste. Por meio do “olho mágico” foi possível observar a porção não bloqueada do feixe direto e a porção do feixe refletido na superfície do cristal (reflexão total de raios X). A posição de “zero” foi considerada quando o feixe refletido exatamente se confundia com o feixe direto. Outra alternativa [10] é cobrir metade do feixe ($I_0/2$) direto com a amostra, seguido de uma varredura θ e posicionando a amostra no máximo de intensidade, deve-se tomar o cuidado de bloquear o feixe refletido na superfície, para que este não chegue ao detector.

A medida de assimetria da superfície revela que os planos (404) estão com $\alpha = 44,982^\circ$ com a superfície, portanto $\psi'_{hB} = 0,018^\circ \pm 0,002^\circ$.

2.4.3 - Cálculos

Usando as equações (2.3) e (2.4), com $\chi_0 = -5,55 \cdot 10^{-6}$, $\theta_B = 45^\circ$, $\psi'_{hB} = -0,018^\circ$ e caso "Bragg", resulta em uma correção de $\Delta\theta_{hc} = 425''$. Para o caso "Laue", $\psi'_{hB} = 0$ (devido a assimetria α , um feixe no caso Laue não é esperado, e por esta razão estes cálculos consideram $\alpha = 45^\circ$, *i.e.* $\psi'_{hB} = 0$), o que resulta em uma correção de $\Delta\theta_{hc} = -487''$. A soma dos ângulos calculados acima, $\Delta\theta_{hc}(\text{Bragg}) + \psi'_{hB} + \Delta\theta_{hc}(\text{Laue})$, resulta em $977''$, que é 75% do valor de distância angular medido entre os picos "Laue" e "Bragg" (fig.2.15: $90,21^\circ - 89,85^\circ = 1296''$). A discrepância entre o valor calculado e o valor medido pode ser devido a erros na determinação da assimetria de corte da superfície do *wafers* e/ou inacurácia em se determinar o valor da energia do feixe incidente na amostra. Qualquer parâmetro que pode alterar o ângulo rasante do feixe difratado, pode ter uma forte influência no cálculo de $\Delta\theta_{hc}$.

Utilizando a eq.(2.5) e os mesmos parâmetros do caso "Bragg", resulta em uma largura angular do feixe difratado ($2\delta_{hc}$) de $16''$ de FWHM para o caso Bragg. É bem menor

¹⁰ Apontada pelo Prof. Dr. Sérgio Luís Morelhão.

que o medido de 40" medido (tabela 2.1), e que pode ser devido a divergência e cromaticidade do feixe incidente.

Utilizando um modelo gráfico simplificado, a direção do feixe central difratado é ilustrado:

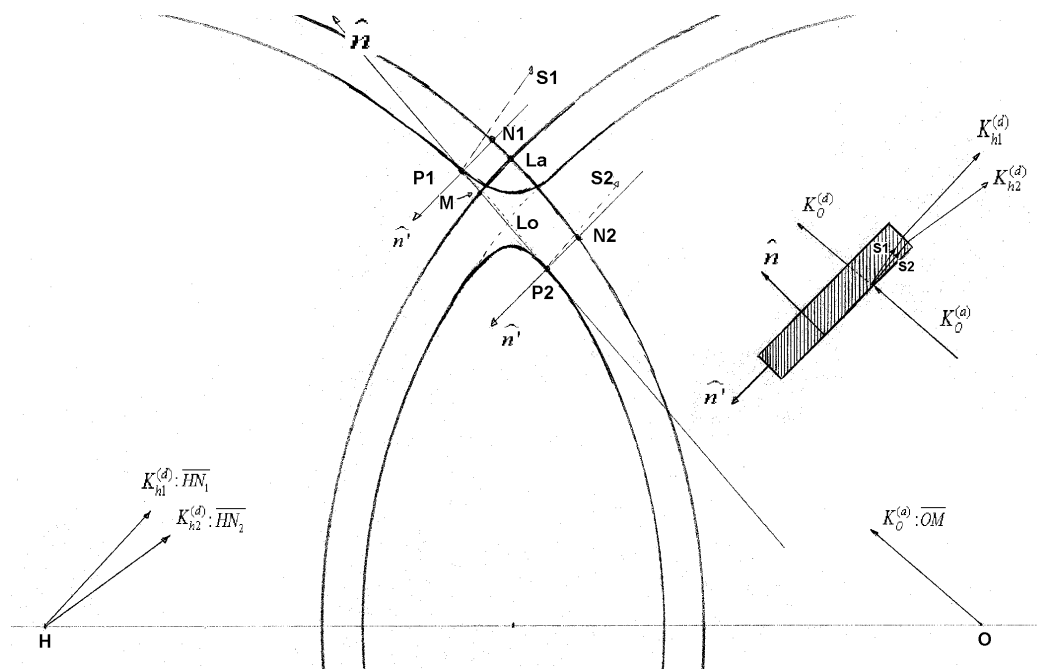


Fig.2.17 – Superfície de dispersão para o caso de um feixe emergindo na face lateral (perpendicular) a face do feixe incidente. Feixe incidindo na face do Si(100) e sendo difratado pelos planos (404), na direção [001], correspondente a energia de 9132 eV.

As condições de contorno de entrada são dadas pela normal \hat{n} e o feixe $K_o^{(a)}$ incidindo no cristal na condição de Bragg dá origem (dentro do cristal) aos campos de onda S1 e S2, correspondente aos ramos 1 e 2 respectivamente, que se propagam na direção da face lateral de saída, na qual as condições de contorno são determinadas pela normal \hat{n}' , dando origem aos feixes $K_{h1}^{(d)}$ e $K_{h2}^{(d)}$, respectivamente, que combinados resultam no feixe difratado emergindo aproximadamente perpendicular a face lateral do cristal. Para ângulos abaixo do ângulo correspondente ao centro do perfil de Darwin (normal de entrada passando pelo ponto “Lo”, Lorentz) as ondas S1 (ramo 1) são dominantes e para ângulos acima do centro do perfil de Darwin, as ondas S2 (ramo 2) são dominantes. Análises teóricas realizadas por Bendyska (1973) em difração no caso extremamente assimétrico prevêem a reflexão total **interna** do feixe difratado, o que pode estar ocorrendo no caso aqui descrito.

Uma descrição alternativa [11] é a seguinte: os feixes difratados que emergem rasante a superfície frontal e posterior (ver fig.2.7) são resultados do campo de ondas de dentro do

¹¹ Sugerido pelos professores Dr. Sérgio Luís Morelhão e Dr. Dante Homero Mosca Jr.

crystal, que quando encontram a interface Si-Ar são parcialmente refletidas para dentro do Si, resultando nas ondas \mathbf{K}_1 correspondente ao feixe emergindo no caso "Laue" e \mathbf{K}_2 correspondente ao feixe emergindo no caso "Bragg", fig.2.18. A composição destas duas ondas resulta em uma onda estacionária, com vetor de onda \mathbf{K}_R , na direção da face lateral, resultando no feixe "central".

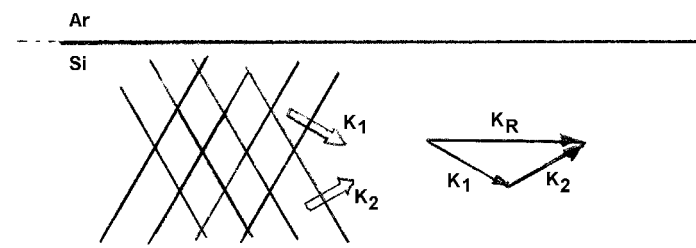


Fig.2.18 - Interpretação do feixe resultante, correspondente ao vetor de onda \mathbf{K}_R , que emerge da face lateral como a composição dos vetores de onda \mathbf{K}_1 correspondente ao feixe emergindo no caso "Laue" e \mathbf{K}_2 correspondente ao feixe emergindo no caso "Bragg". O que resulta em uma onda estacionária se propagando na direção da face lateral.

2.5 - Medidas do plano (606) do silício a 13,7 keV

As medidas em 13,7 keV foram realizadas na estação XPD do LNLS. Estas medidas reforçam a presença dos 3 feixes difratados e também nesta energia é mais fácil de quantificar a absorção do feixe central, quando este se propaga na porção não iluminada pelo feixe incidente. Na segunda parte desta seção de medidas a 13,7 keV, é apresentado uma aplicação do feixe central em um dispositivo concentrador de raios X duros.

A varredura angular do feixe incidente, pela amostra, Si(606) e Si(-606), (cristal de 75 μm de silício) revela largura entre 77'' a 88'' (FWHM) e energia de 13697,5 eV, conforme fig.2.19. Aplicando o procedimento de cálculo do apêndice 2 [12], resulta em uma divergência incidente na amostra de 10,5''.

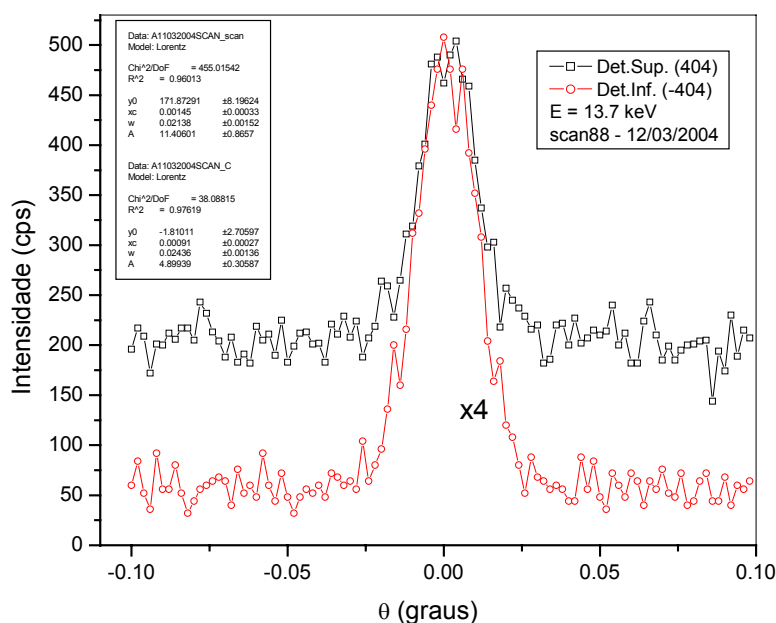


Fig.2.19 – Varredura θ da amostra Si(606, -606) sobre o feixe incidente, 13,7 keV. Feixe incidindo na face do Si(100) e detectores nas direções [001] e [00-1] e detecção simultânea.

Para determinar a posição do feixe incidente em relação a face lateral (borda) da amostra (e conseqüentemente calcular a absorção do feixe central), deslocou-se a amostra na vertical (eixo Z, fig.2.10) para obter a curva de atenuação.

¹² Monocromador de Si(111) @ 13,7 keV: $\theta_B=8,3^\circ$ e $2\delta_{hs}=4''$. Analisador de Si(606) @ 13,7 keV: $\theta_B=45^\circ$ e $2\delta_{os}=0,2''$.

Inicialmente foi ajustado uma fenda de 50 μm no braço 2 θ a 0,28 m da amostra e posicionado para selecionar somente o feixe central dos 3 difratados e a amostra foi transladada em frente do feixe, na direção z em 5 mm, o resultado é mostrado na fig.2.20.

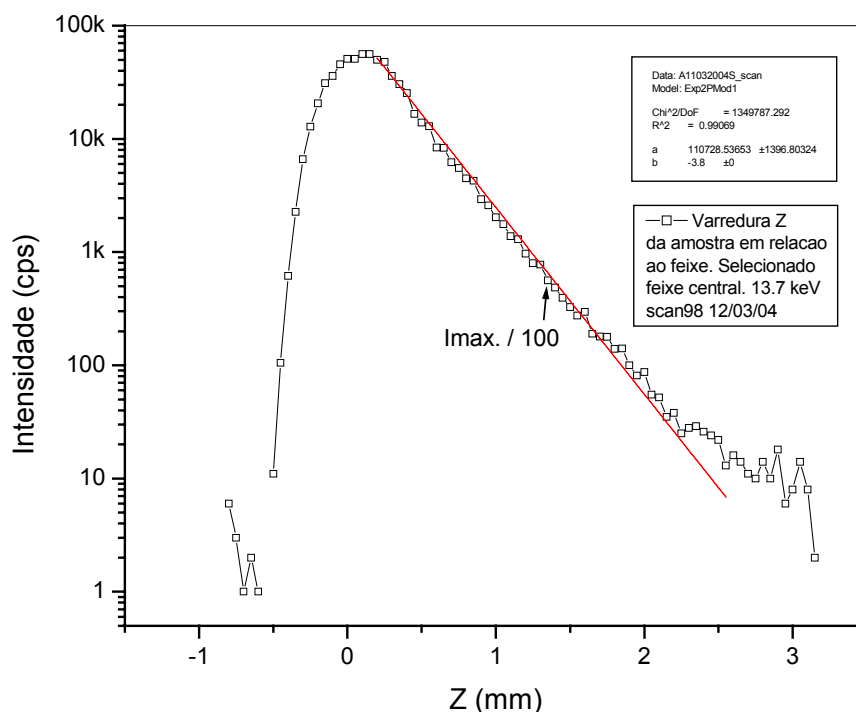


Fig.2.20 – Intensidade do feixe central difratado pelos planos do Si(606) em função da posição relativa Z (profundidade) para a energia de 13,7 keV. Feixe incidindo na face do Si(100) a distância Z da lateral a qual o feixe difratado emerge, direção [001].

A posição Z é relativa, sendo que a amostra começa a “tocar” no feixe na posição $-0,5$ mm e aparentemente na posição $+0,2$ mm a amostra cobre todo o feixe e este está próximo da borda. O máximo de intensidade é em $Z = +0,1$ mm (56k contagens). Na posição 1,35 mm a intensidade é de 1% da intensidade máxima. Fazendo-se um ajuste para determinar o coeficiente de absorção efetivo, utilizando $I = a \cdot e^{bZ}$, e obteve-se o valor de $3,8 \text{ mm}^{-1}$, uma segunda medida nas mesmas condições resultou em $3,6 \text{ mm}^{-1}$. O valor obtido, simulando com o XOP2.1B para esta energia é de $3,1 \text{ mm}^{-1}$, e o valor calculado pela página *web* de Berkeley ^[13] é de $2,96 \text{ mm}^{-1}$. Os cálculos teóricos não consideram a difração e que parte do feixe está se “perdendo” pelas faces frontal e posterior, fig.2.10.

Para que a intensidade do feixe central não encubra detalhes dos feixes que emergem rasante as superfícies, a amostra foi posicionada em uma profundidade (posição vertical, Z)

¹³ http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/pert_form.html
(a pagina calcula o “attenuation length” : $1 / \mu$)

que corresponde a um feixe central pouco intenso (aproximadamente $I_{\text{máx.}}/560$). O resultado da varredura 2θ com fenda de 50 μm a 0,28 m da amostra é mostrada no gráfico da fig.2.21.

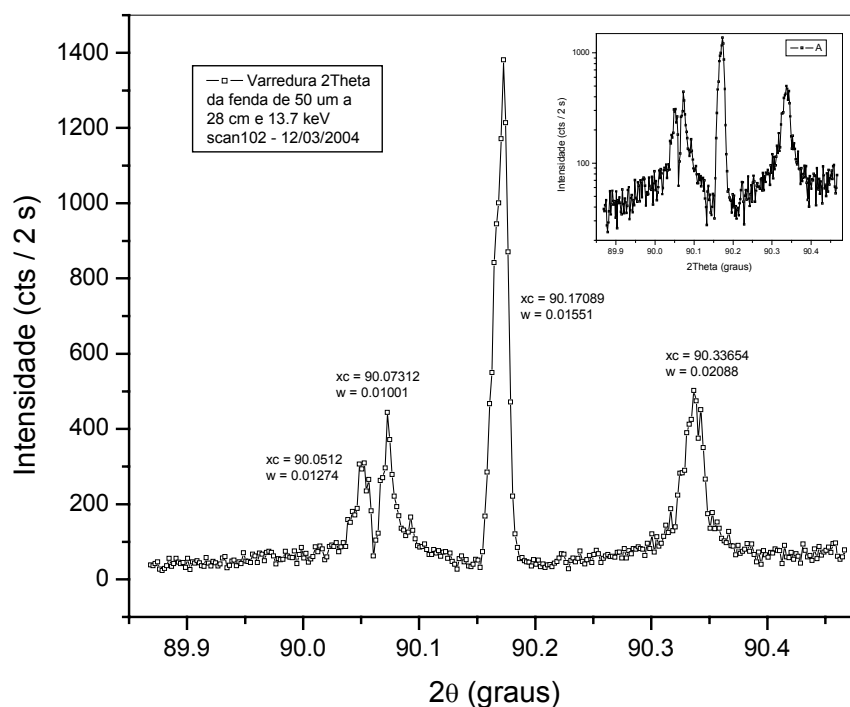


Fig.2.21 – Varredura 2θ (na direção [001]) com uma fenda de 50 μm a 0,28 m e energia de 13697,5 eV, dos 3 picos difratados pelo Si(606), estático na condição de difração. Feixe incidindo na direção [100].

A escala 2θ é relativa devido ao posicionamento aleatório da fenda de 50 μm na frente do detector. A largura angular (FWHM) de cada um dos 4 picos, de ângulos menores para maiores, é respectivamente de 46", 36", 56" e 75". A largura angular, calculada, da fenda de 50 μm a 0,28 m é de 36,8". Fazendo-se a de-convolução, considerando-se uma função gaussiana para a fenda, resulta em 28" , 4" , 42" , 65" de largura, respectivamente.

Aparece um desdobramento do pico "Laue" que não foi encontrado uma explicação plausível. Foi alterado o ângulo "Chi" do cristal em 0,2°, para eliminar uma possível múltipla difração desconhecida, porém sem alteração no perfil do pico "Bragg". Alteramos a energia em 0,6 eV para eliminar a possível retro-difração do Si(008) (Nikulín, 2003), sem sucesso. Também alteramos a posição x em 0,5 mm para o feixe incidir numa posição diferente do cristal, na direção horizontal, porém sem alterações.

O pico central também foi analisado com cristal de Si(440), na configuração dispersiva (+n, -m), que resultou em largura (FWHM) de 7" para três diferentes posições Z, vertical (profundidade), do feixe incidindo no cristal, conforme intensidade indicada pelo

gráfico da fig.1.20: 1. correspondente a intensidade máxima difratada do feixe central ($2\delta_{hs} = 0,00191^\circ$); 2. Correspondente a 1% da intensidade máxima ($2\delta_{hs} = 0,00199^\circ$) e 3. Correspondente a aproximadamente 1/560 da intensidade máxima ($2\delta_{hs} = 0,00192^\circ$), sempre girando-se o cristal analisador. Com o cristal analisador parado e varredura no eixo 2Theta, resulta em uma largura (FWHM) de 12". Isto demonstra que as propriedades do feixe central difratado não dependem da posição (profundidade z) em que é gerado, ao menos para o Si(606) em 13,7 keV.

Também foi estudado a evolução dos três picos difratados em função do ângulo de emergência com a superfície, que foi ajustado variando-se a energia do feixe incidente. Os ângulos com as respectivas energias são as seguintes: 0° (13697,5 eV), $0,05^\circ$ (13684,4 eV), $0,1^\circ$ (13672,3 eV), $0,2^\circ$ (13648,9 eV), $0,3^\circ$ (13625,5 eV), $0,5^\circ$ (13578,4 eV), $0,7^\circ$ (13532,3 eV), $1,0^\circ$ (13463,7 eV) e $1,5^\circ$ (13350,9 eV). Que estão resumido na fig.2.24 e os gráficos serão identificados da esquerda para a direita e de cima para baixo em ordem crescente, do primeiro ao nono.

Aparentemente o pico a ângulos 2θ menores (primeiro gráfico da fig.1.22, $E = 13697,48$ eV) se desloca a 2θ maiores a medida que a energia é reduzida e desaparece a partir do quarto gráfico (13648,9 eV). O pico mais central (mais intenso e em torno de $90,17^\circ$ no primeiro gráfico) também se desloca a ângulos maiores de 2θ até quase se confundir no último (nono, $E = 13350,89$ eV) gráfico. O que sugere que o pico central se desloca de acordo com a posição do feixe dado pelo 2θ calculado pela lei de Bragg, análogo ao caso simétrico.

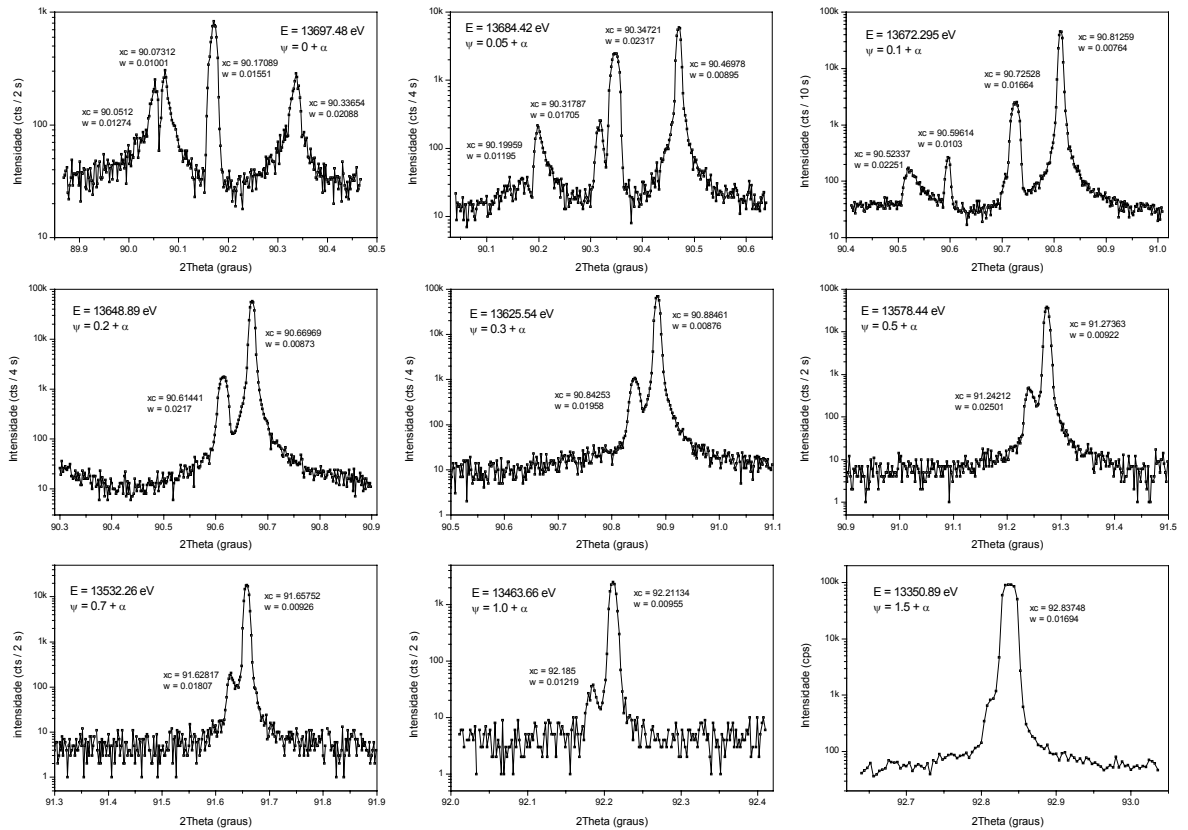


Fig.2.22 – Análise dos três picos difratados (varredura no eixo 2θ com uma fenda de 50 μm a 0.28m) em função do ângulo de emergência com a superfície; Si(606), variando-se a energia do feixe incidente. Feixe incidindo na face do Si(100) e detetor na direção [001].

A medida que o feixe difratado rasante a superfície se afasta desta a intensidade da correção diminui (até que para distâncias grandes, maiores que 1,5° com a superfície a correção é quase nula) fazendo-se que os feixes difratados emergentes da face lateral e face oposta se confundem em um só. A escala do eixo 2θ não é absoluta. Pois entre uma varredura e a seguinte, dos gráficos da fig.2.22, a fenda de 50 μm foi retirada e reposicionada nem sempre na mesma posição, com precisão.

2.6 - Dispositivo concentrador de feixe de raios x duros

De acordo com a fig.2.10, se a largura vertical do feixe (ao longo da direção Z) for maior que a espessura do cristal (75 μm no nosso caso) começamos a comprimir o feixe incidente dentro da espessura do cristal, *i.e.* a dimensão **z** do feixe incidente é comprimida na dimensão **x**, espessura do cristal. Para demonstrar este efeito, no mesmo arranjo da fig.2.10, posicionou-se uma fenda ajustável em frente do cristal para ajustar o tamanho (**z**) vertical do feixe incidente. A intensidade do feixe incidente na amostra foi monitorada, por meio do feixe transmitido através da amostra. Os efeitos de transmissão/absorção anômalas são desprezíveis (para o detetor que monitora a intensidade do feixe incidente), uma vez que uma pequena porção do espectro entregue pelo monocromador é difratado pela amostra (cristal de 75 μm), conforme fig.2.14. O resultado para diversos tamanhos verticais (**d**) de feixe estão resumidos na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Intensidade do feixe difratado (**I_a**), em função do tamanho do feixe incidente.

d (mm)	I_a(MedCor.) (contagens)	I_b(TranCor) (contagens)	(I_a/I_b)*20	I_c(calculado) (contagens)	(I_a/I_c)*3
0.1	1847,4	33892,4	1.0902	686	0.8977
0.2	3434	66039,5	1.04	1344	0.8517
0.3	5070,4	97070,3	1.0447	2001	0.8446
0.4	6747,1	129627	1.041	2727	0.8247
0.5	8198	154440	1.0616	3322	0.8226
0.6	9333,3	178552	1.0454	3954	0.7868
0.7	10459,5	203256	1.0292	4671	0.7464
0.8	11283,2	224967	1.0031	5376	0.6996
0.9	12441,2	243682	1.0211	6062	0.6841
1	13313,8	257652	1.0335	6644	0.668
1.1	13964,4	270982	1.0307	7279	0.6395
1.2	14456	281921	1.0255	7876	0.6118
1.3	14141,4	293890	0.9624	8629	0.5463
1.4	14565,8	302637	0.9626	9264	0.5241
1.5	15531,8	308852	1.0058	9785	0.5291

I_a é a intensidade do feixe difratado e normalizada pela intensidade da câmara de ionização. **I_b** é a intensidade do feixe transmitido e normalizada pela intensidade da câmara de ionização. **I_c** é a intensidade do feixe difratado, calculado com base em **I_b**, tamanho de feixe e distancia da borda (**I_c \propto I_b . e^{- μ t}**). **I_a/I_b** é a relação entre o feixe difratado e o feixe transmitido (que é proporcional a intensidade do feixe incidente na amostra). O resultado de

Ia/Ib está multiplicado por 20 para melhorar a visualização gráfica (fig.2.23). Como a distribuição de intensidade ao longo da dimensão vertical do feixe entregue pelo monocromador não é homogênea [¹⁴], é mais fácil analisar a relação entre intensidade do feixe central difratado e intensidade do feixe transmitido pela amostra (que é proporcional a intensidade incidente).

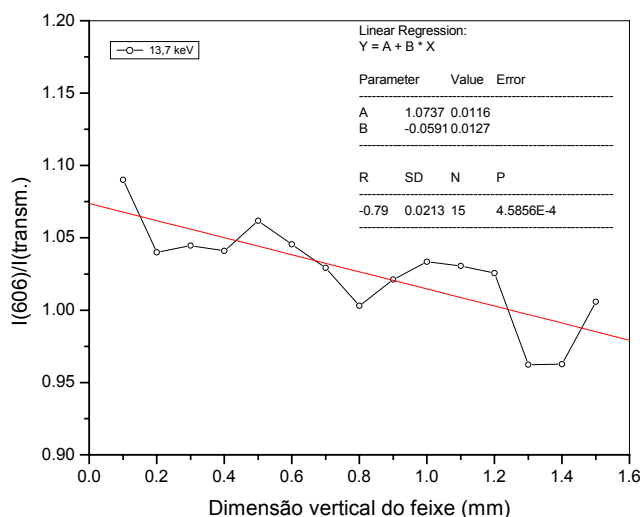


Fig.2.23 – Relação entre a intensidade do feixe central difratado e o feixe incidente, em função do tamanho vertical do feixe incidente, Si(606) a 13697,5 eV. Feixe incidindo na face do Si(100), detector do feixe difratado na direção [001] e intensidade do feixe incidente medindo o feixe transmitido pela amostra, direção [-100].

O resultado da fig.2.23 mostra que a intensidade do feixe difratado é proporcional ao tamanho vertical (direção Z) do feixe incidente.

Ia/Ic é a relação entre o feixe difratado medido com o calculado. Está multiplicada por 3 para melhorar a visualização gráfica de **Ia/Ic** contra tamanho de feixe, fig.2.24. Caso não houvesse perdas, a relação **Ia/Ic** deveria ser uma constante, porém ela cai quase num fator 2 (0,90 para 0,53), para uma variação de tamanho do feixe incidente de 0,1 mm a 1,5 mm.

¹⁴ Isto é, não se pode afirmar que dobrando o tamanho do feixe, a intensidade incidente dobrou.

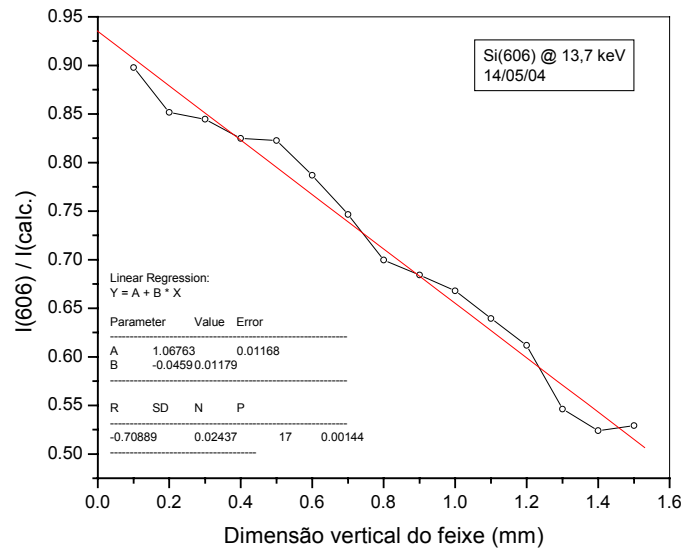


Fig.2.24 - Relação entre a intensidade do feixe central difratado e a intensidade calculada, em função do tamanho vertical do feixe incidente, Si(606) a 13697,5 eV. Feixe incidindo na face do Si(100), detector do feixe difratado na direção [001].

Isto pode ser devido ao fato que os raios incidentes distantes do centro do feixe incidente (aproximadamente 0,5 a 1 mm distante) estão levemente fora da condição exata de difração, fazendo que a intensidade difratada diminua e/ou a divergência do feixe emergente está aumentando, pelo fato que estamos aumentando a divergência do feixe de entrada. Como há uma fenda de 50 μm para selecionar somente o feixe central, este também pode estar limitando parte do feixe central difratado. Também parte do feixe difratado está emergindo rasante a superfície frontal e posterior, que estão sendo barrados pela fenda de 50 μm .

Os resultados demonstram o princípio de funcionamento do dispositivo concentrador de feixe que fornece um feixe de raios X duro, polarizado, monocromático com baixa divergência e tamanho micrométrico. Aparentemente o mesmo princípio pode ser aplicado para injetar raios X em guias de onda (Lagomarsino *et al.*, 2002).

2.7 - Dispositivo Concentrador de feixe.

Uma aplicação para o feixe que emerge rasante a superfície, é a construção de um monocromador com curvatura cilíndrica no qual a fonte está situada no centro de curvatura, que será chamado de *Monocrolimador*. Fazendo-se uso dos planos de Bragg assimétricos à superfície escolhemos um plano difratante na qual o feixe de raios X incida perpendicular à superfície e com feixe difratado saindo rasante a superfície do cristal (apêndice 5). Como a fonte está no centro de curvatura, qualquer feixe que incida normal e em qualquer ponto da superfície terá o respectivo feixe difratado presente na extremidade do cristal por meio de sucessivas reflexões (externa total) na superfície curva, integrando desta forma o feixe de raios X emitido no ângulo sólido (Δ do apêndice 5) definido pelas dimensões do cristal curvo.

O protótipo consistiu de uma flâmula [¹⁵] cortada a partir de uma bolacha (*wafers*) de silício com superfície (100), com quatro polegadas (10cm) de diâmetro e 0,5mm +/- 0,025 mm de espessura, a altura maior da flâmula foi de 80mm. A assimetria de corte da superfície com os planos (100) é de 0,14°, isto é os planos (404) estão a 44,86° +/- 0,02° com a superfície do cristal. A determinação do ângulo de assimetria (α) é importante, pois queremos um feixe se propagando na superfície por reflexão total.

O arranjo experimental segue o mesmo diagrama da fig.2.10 e mais especificamente na fig.2.25, porém não foi possível monitorar o feixe transmitido (IC2 e “olho mágico”) devido o suporte do cristal. Um segundo suporte, com um furo na posição do feixe incidente, foi construído e nas medidas futuras será possível monitorar o feixe transmitido.

¹⁵ A forma triangular da flâmula permite que quando presa pela base e aplicando-se uma força perpendicular na ponta da extremidade oposta, esta siga uma curvatura cilíndrica.

2.7.1 - Medida do número de reflexões em função do raio de curvatura

Foram realizadas medidas em duas diferentes energias, uma a 9132 eV correspondente ao feixe emergindo exatamente perpendicular ao feixe incidente e outra a 9155 eV maximizando a intensidade do feixe difratado. A fig.2.25 mostra detalhes do arranjo experimental, no qual está representado a difração seguida por uma reflexão total externa, na superfície curva da flâmula de silício, vista de perfil, equivalente ao mostrado nos gráficos 8 e 9 da fig.2.27.

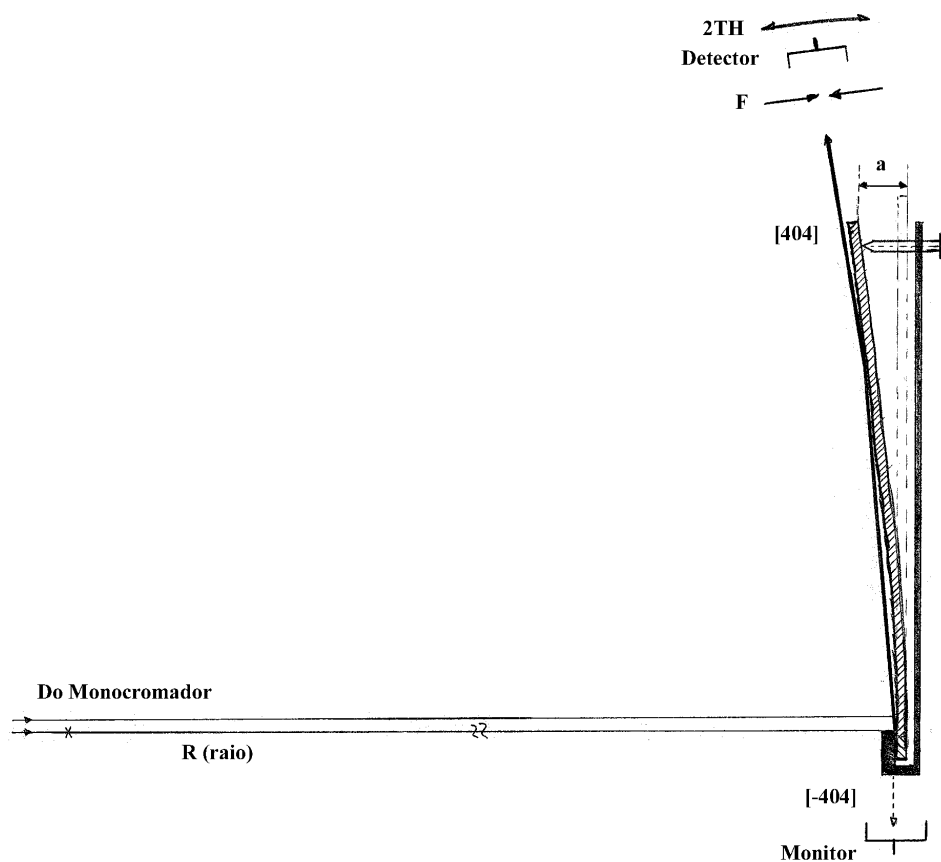


Fig.2.25 – Detalhe do arranjo experimental para n-reflexões, complemento do arranjo da fig.2.10. **R** (raio) é o raio de curvatura da flâmula, que é inversamente proporcional ao deslocamento **a**. Feixe incidindo na face do Si(100) e difratando pelos planos (404) rasante a superfície na direção [001].

O raio de curvatura foi ajustado por meio de um parafuso (com passo de 0,5 mm) que desloca a extremidade mais estreita da flâmula, fig.2.24. A distância **a** é inversamente proporcional ao raio de curvatura **R**, dado pela expressão:

$$R = \frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{2 \sin \left[\arctg \left(\frac{a}{b} \right) \right]} \quad (2.6)$$

b é a distância (80 mm) entre o ponto de apoio, base a qual está presa, e ponto em que desloca a ponta da flâmula.

2.7.2 - Energia de 9155 eV

Foi escolhido esta energia, pois é a que demonstrou maior intensidade refletida de modo especular. Intensidade este que depende principalmente da rugosidade da superfície e do ângulo de incidência.

A energia exata do feixe incidente no cristal foi determinada por meio da medida da diferença angular em θ , entre a posição dos picos difratados pelos planos (404) e (-404), que resultou em 9152,18 eV [¹⁶].

2.7.2.1 - Cálculo da posição angular do feixe difratado

Sabendo-se o pico difratado está deslocado angularmente em θ de $0,12896^\circ$ [¹⁴], determinamos o θ_B , sem correção em: $\theta_B = 45^\circ - 0,12896^\circ = 44,871^\circ$ e portanto $2\theta_B = 89,7421^\circ$, ainda sem considerar a correção do índice de refração. O que resultaria em um feixe emergindo da superfície com $40''$ de arco, conforme fig.2.26.

$$\psi_{hB}^{\prime L} = [2\theta_B - (\theta_B + \alpha)] = 89,7421 - 98,731 = 0,0111^\circ = 40'' \text{ de arco}$$

e $\Delta\theta_{hc} = 448''$ de arco (calculado).

O qual resulta em um feixe emergindo a $488''$ de arco com a superfície.

¹⁶ $\theta_{(404)} = 45,02502^\circ$ e $\theta_{(-404)} = 44,7670^\circ$ onde $\Delta\theta = [\theta_{(404)} - \theta_{(-404)}] / 2 = 0,12896^\circ$.

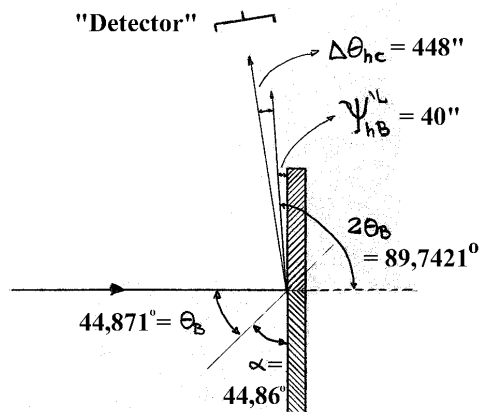


Fig.2.26 – Difração do Si(404) a 9155 eV. Feixe incidindo na face do Si(100) e difratado rasante a superfície na direção [001].

Pelo gráfico 6 da fig.2.27, o ângulo de incidência do feixe difratado com a superfície do cristal foi estimado em $0,1284^\circ$ ($90,1412 - 89,8844 / 2 = 0,2568 / 2$) ou seja $462''$ que concorda com os $488''$ calculado.

Observou-se que ao longo do experimento a distância angular entre N-1 e o feixe N vezes refletido diminui um pouco: entre feixe difratado e refletido pela primeira vez, foi de $0,257^\circ$ (gráfico 6); entre a primeira e segunda reflexão, $0,2247^\circ$ (gráfico 11); entre a segunda e a terceira reflexões, $0,2287^\circ$ (gráfico 12); entre a terceira e a quarta reflexões, $0,2435^\circ$ (gráfico 15) e entre duas mais distantes, $0,1949^\circ$ (gráfico 17). Isto pode ser traduzido em uma pequena diminuição do ângulo de incidência com a superfície, que pode ser devido ao fato que os feixes não originam mais no centro de giro do braço 2θ do difratômetro e/ou o aumento da energia fornecida pelo monocromador (de modo análogo ao que foi observado na seqüência de medidas com energia de 9132 eV).

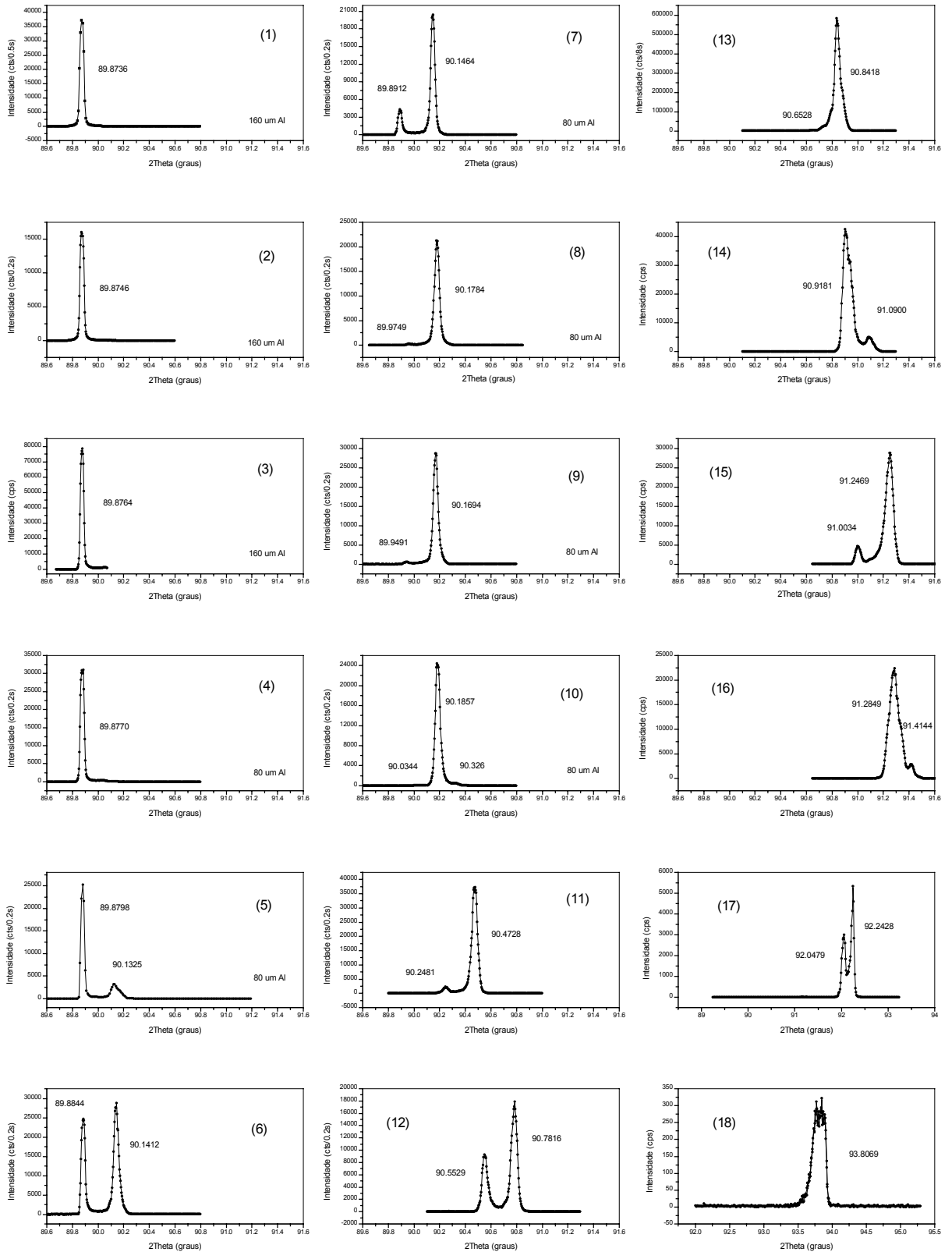


Fig.2.27 – Sucessivas reflexões do feixe difratado em função do raio de curvatura, R , da flâmula. Si(404) a 9155 eV. Feixe incidindo na face do Si(100) e emergindo rasante a superfície na direção [001].

Considerando-se que o ângulo de emergência do feixe difratado foi de $0,1356^\circ$ ($488''$ de arco), obtém-se o raio de curvatura (R) de 16,9 m para uma reflexão; 8,46m para duas; 5,63m para três; 4,23 m para quatro e 3,38 m para cinco reflexões.

O suporte do cristal permitia que a base o qual a flâmula estava presa deslizesse a medida que era exercida pressão para curvar o cristal. Por este motivo o raio de curvatura estimado (eq. 2.6) em função do deslocamento do parafuso que empurra a ponta da flâmula (fig.2.25) corresponde a um raio de curvatura menor do que o raio de curvatura real. Esta deficiência também foi corrigida no suporte novo.

2.7.2.2 - Análise da intensidade em função do número de reflexões

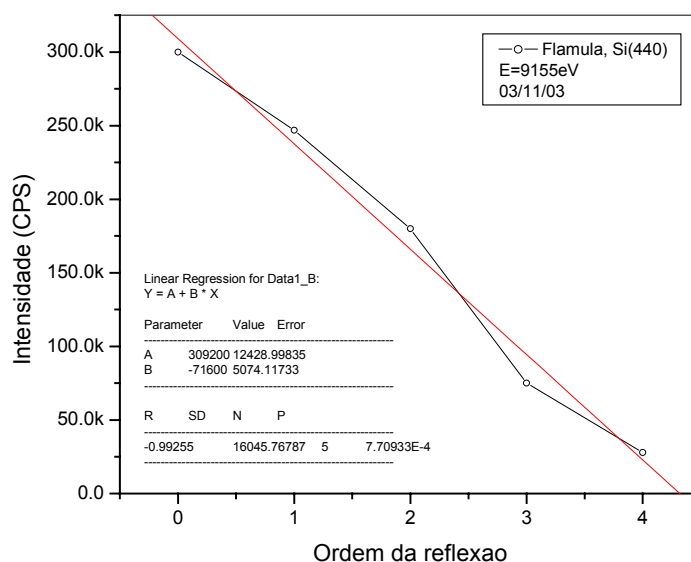


Fig.2.28 – Queda da intensidade em função do numero de reflexões sofridas na superfície curva de Si(100). Difração do Si(404) a 9155 eV. Feixe incidindo na face do Si(100) e emergindo rasante a superfície na direção [001].

A partir das intensidades registradas nos gráficos da fig. 2.27, foi montado o gráfico da fig.2.28, revelando que a intensidade cai aproximadamente linear em função do número de reflexões que o feixe sofreu na superfície curva do cristal.

A fig.2.29 mostra a fração de intensidade que é refletido após cada reflexão, *i.e.* $(N / (N-1) * 100)$ em percentual. No caso ideal deveria ser uma constante. Uma possível explicação é que na superfície não se tem somente reflexão especular, mas a difusa também,

talvez devido a rugosidade da superfície, fazendo com que a divergência do feixe aumente após cada reflexão na superfície. O aumento de divergência do feixe faz com que na reflexão seguinte uma porção maior do feixe se encontre numa situação desfavorável de reflexão especular, atenuando o feixe mais intensamente que na reflexão anterior.

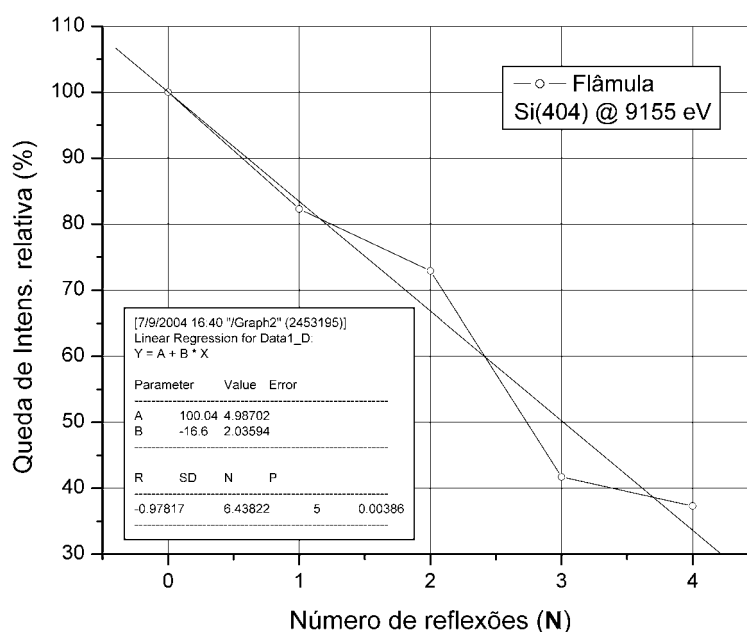


Fig.2.29 - Queda de intensidade relativa $(N / (N-1) * 100)$ em função do número de reflexões, N.

O aumento da divergência do feixe refletido após cada reflexão também é observado na seqüência de gráficos da fig.2.26, pelo aumento da largura dos picos.

2.7.2.3 - Estimativa da rugosidade

Sabendo-se que a intensidade refletida após a primeira reflexão foi de 82% da incidente a um ângulo de $0,13^\circ$, fez-se uma simulação [17] de refletividade em espelhos considerando a superfície refletora constituída de SiO_2 e uma rugosidade rms de 20 nm. O gráfico da refletividade contra o ângulo de incidência está na fig.2.30:

¹⁷ http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/mirror2.html

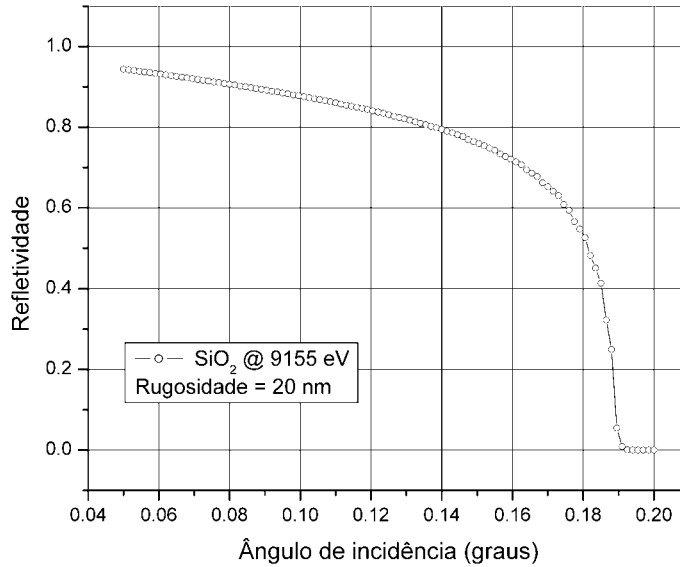


Fig.2.30 - Refletividade do SiO₂ para a energia de 9155 eV e superfície com rugosidade de 20 nm. Cálculo on-line com CXRO [14].

Na curva de refletividade da fig.2.30, o único parâmetro considerado foi a rugosidade da superfície, não sendo computado a divergência do feixe (que poderia ter sido da ordem de 10") ou considerações sobre o "slope error" (flutuações de longo alcance da superfície). Medidas de rugosidade de outras amostras de wafer de silício com superfície (111), devidamente limpas, utilizando microscópio de força atômica, revelaram uma rugosidade rms de 2 nm [18].

¹⁸ comunicação privada.

2.8 - Conclusões

Para a difração assimétrica com saída extrema rasante, foi observado um terceiro feixe ("central", que emerge da face lateral) não previsto pela teoria, que possui características de baixa divergência, ao contrário do que se obtém no caso de difração assimétrica com emergência rasante. O aparecimento dos 3 feixes difratados no Si(311) é um forte indício que este efeito é devido a difração extremamente assimétrica com emergência rasante e não devido a difração múltipla, como poderia-se pensar das reflexões (404) com (40-4) e (606) com (60-6) do silício. Foi demonstrado que para as reflexões assimétricas (404) com (-404) e (606) com (-606) é possível montar um dispositivo de calibração de energia de baixo custo, alta resolução e fácil de implementar, utilizando-se da condição de difração simultânea (múltipla). Também foi demonstrado uma aplicação do feixe "central" que emerge da face lateral, como um dispositivo concentrador de feixe para raios X duros, com o tamanho de feixe difratado limitado a princípio pelo comprimento de extinção, que é da ordem de $6 \mu\text{m}$.

Demonstrou-se uma aplicação para o feixe emergindo rasante a superfície: pela difração de um feixe de raios X, sucedido de N reflexões especulares na superfície de uma flâmula cilíndricamente curva de silício. A atenuação medida em cada reflexão especular é maior que o esperado, de refletividade próxima da unidade, e observou-se um comportamento não esperado de queda da refletividade após cada reflexão (a refletividade deveria permanecer constante). O ângulo de incidência ideal, para a flâmula estudada, é de aproximadamente $480''$ ($0,13^\circ$), provavelmente um compromisso ótimo entre a posição angular na curva de reflexão total com a rugosidade da superfície.

2.9 - Trabalhos Futuros

1. Construir um guia de ondas para verificar se é possível injetar feixe de raios X, utilizando a geometria de difração extremamente assimétrica.
2. Recobrir as superfícies laterais da amostra para verificar se as propriedades do feixe central se modificam, incremento da intensidade do feixe central.
3. Medir a divergência do feixe "central" em função da largura espacial do feixe incidente.
4. Gerar feixe monocromático (utilizando monocromador de 4 cristais e reflexões de alta ordem) para tentar medir o "*pendellösung*" do feixe "central".
5. Tentar produzir uma amostra com alívio de tensões mecânicas.
6. Como no síncrotron não é possível iluminar a flâmula por completo, utilizando a divergência horizontal (pois a polarização correta é a vertical), fazer medidas na flâmula em laboratório utilizando fonte convencional de raios X.

2.10 - Referências

- Authier, A. (2001). *Dynamical Theory of X-Ray Diffraction*. Oxford, University Press.
- Deutsch, M., Hölzer G., Härtwig, J., Wolf, J., Fritsch, M. and Förster, E. (1995). *K α and K β x-ray emission spectra of copper*. Phys. Rev. A **51**, 283-296.
- Chang, S.L., Huang, Y.S., Chao, C.H., Tang, M.T., Stetsko, Y.P. (1998) *Three-wave resonance grazing incidence X-ray diffraction: A novel method for direct phase determination of surface in-plane reflections*. Phys. Rev. Lett. **80** (2): 301-304.
- Giles, C., Yokaichiya, F., Kycia, S. W., Sampaio, L. C., Ardiles-Saravia, D. C., Franco M. K. K. & Neuenschwander, R. T. (2003). *High-resolution X-ray diffraction beamline at the LNLS for the study of charge, orbital and magnetic structures*. J. Synchrotron Rad., **10**, 430-434.
- Kishino, S. (1971). *Anomalous Transmission in Bragg-Case Diffraction of X-Rays*, J. Phys. Soc. Japan **31** N.4, 1168.
- Kishino, S., Noda, A. and Kohra, A. (1972). *Anomalous Enhancement of Transmitted Intensity in Asymmetric Diffraction of X-Rays from a Single Crystal*. J. Phys. Soc. Japan **33** N.1, 158.
- Lagomarsino, S., Cedola, A., Di Fonzo, S., Jark, W., Mocella, V., Pelka, J.B., Riekkel, C. (2002) *Advances in Microdiffraction with X-Ray Waveguide*. Cryst. Res. Technol. **37** (7), 758-769.
- Michette, A.G. and Buckley, C.J. (1993). *X-ray Science and Technology*. IOP Publishing Ltd.
- Nikulin, A.Y., Souvorov, A., Goodden, K., Tamasaku, K., Ishikawa, T. (2003). *X-ray multi-beam diffraction and imaging at a 90° Bragg reflection with partially coherent radiation*. J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, A87-A92.
- Pacherova', O. (1994). *Coplanar Si[000, 440, 404] Three-Beam Diffraction. II. Precise Calculation*. Acta Cryst. **A50**, 220-224.
- Shvyd'ko Y.V., Lerche M., Jaschke J., Lucht M., Gerdau E., Gerken M., Ruter H.D., Wille H.C., Becker P., Alp E.E., Sturhahn W., Sutter J., Toellner T.S. (2000). *γ -Ray Wavelength Standard for Atomic Scales*. Phys. Rev. Lett. **85** (3), 495-498. $a_{\text{Si}} = 5.43102030(36) \text{ \AA} @ 22.5^\circ\text{C}$
- Sutter J.P., Alp E.E., Hu M.Y., Lee P.L., Sinn H., Sturhahn W., Toellner T.S., Bortel G., Colella R. (2001). *Multiple-beam x-ray diffraction near exact backscattering in silicon*. Phys. Rev. B **63**, (9), Art. No. 094111. $a_{\text{Si}} = 5.43102088 \text{ \AA} @ 22.5^\circ\text{C}$ e $\alpha_{\text{T}} = 2.56\text{E-}6 / \text{K}$
- Warren, B.E. (1990). *X-Ray Diffraction*. Dover

Capítulo 3 - Cristais Gradiente (Delta)

3.1 - Introdução

O sistema que foi estudado é composto pela mistura de SrMoO_4 (SMO) e CaMoO_4 (CMO), crescido pelo método LHPG (*laser-heated pedestal growth technique*) (Feigelson, 1986, Reyes Ardila, 1999) pelo Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC), USP, IF de São Carlos, SP. Os cristais possuem estrutura *scheelite*, tetagonal do grupo espacial $I4_1/a$ e os parâmetros de rede são $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 5,227 \text{ \AA}$ e $\mathbf{c} = 11,435 \text{ \AA}$ para o CMO e $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 5,415 \text{ \AA}$ e $\mathbf{c} = 12,056 \text{ \AA}$ para o SMO, a estrutura cristalina pode ser visualizada na fig.2.1. Detalhes da síntese e aplicações encontram-se na tese de Barbosa (2003) e em Barbosa *et. al.* (2003).

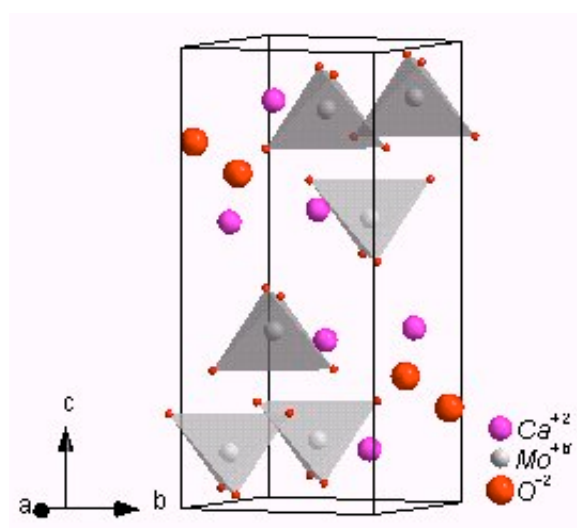


Fig.3.1 - Estrutura cristalina do CaMoO_4 (CMO), Barbosa (2003). A estrutura cristalina do SrMoO_4 (SMO) e do $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{MoO}_4$ (CG) é idêntica ao do CMO, somente substituindo-se o íon Ca^{+2} pelo Sr^{+2} e esta substituição é gradativa no caso do cristal gradiente (CG).

Este foi um trabalho de cooperação com o grupo CCMC cujo o objetivo foi caracterizar os cristais gradiente (CG), prover uma realimentação ao grupo de crescimento com a finalidade de obter cristais reprodutivos e com qualidade suficiente à aplicação em óptica de raios X (apêndice 8). Nesta fase de caracterização foi determinado o gradiente do parâmetro de rede do cristal, bem como a qualidade global e local do cristal.

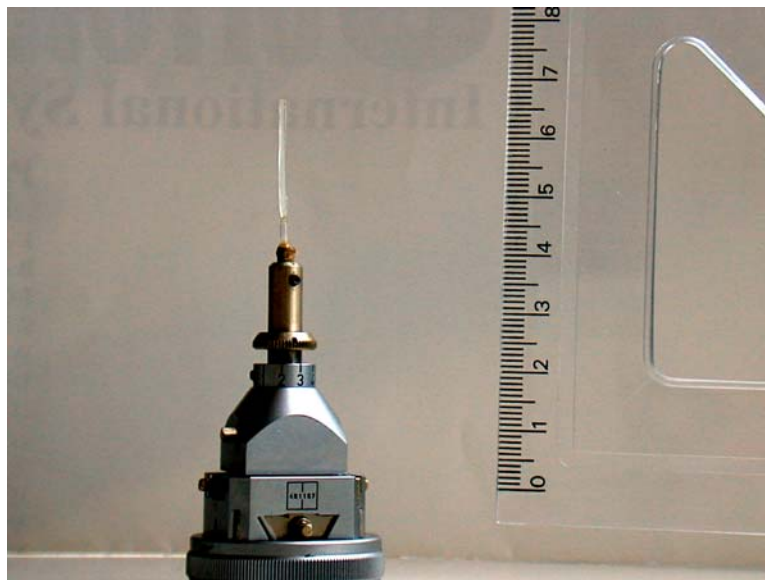


Fig.3.2 - Cristal Gradiente de $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{MoO}_4$ com x variando de 0 a 1. Montado em uma cabeça goniométrica para orientação no difratômetro de 4 círculos.

A amostra, normalmente com 1 a 2 mm de diâmetro e comprimento de 5 a 25 mm, foi montada em uma cabeça goniométrica (fig.3.2) e inicialmente foi determinada a orientação cristalina, utilizando-se um difratômetro de 4-círculos, Nicolet P3. Em seguida, a amostra foi transferida para uma bancada de testes (diagrama na fig.3.3) equipada com um difratômetro de alta resolução (Rodrigues *et al.*, 1987) desenvolvido especificamente para a análise de monocristais, na qual os resultados apresentados foram obtidos.

As amostras crescidas na primeira etapa mostraram-se muito frágeis (quebradiços) com perfis de difração e intensidades não homogêneas ao longo do cristal, como pode-se verificar nas fig.3.6 e fig.3.7. Os resultados e análises estão apresentados na seção 3.2. As amostras apresentaram um perfil de variação do parâmetro de rede aproximadamente linear, conforme fig.3.7. As amostras desta primeira etapa foram caracterizadas utilizando-se feixe raios X condicionado por um monocromador de 4-cristais (Bartels, 1980), porém os resultados desta primeira etapa revelaram que não havia necessidade de um feixe de raios X de alta qualidade, *i.e.* baixa divergência e pouca cromaticidade, e optou-se por utilizar as linhas características, condicionadas somente por fendas e filtros, para a realização dos experimentos seguintes.

As amostras crescidas na segunda etapa sofreram um tratamento térmico, após o crescimento, para tentar aliviar as tensões criadas durante o processo de crescimento do cristal. Os resultados encontram-se na seção 3.3. Também nesta etapa foram preparadas amostras mais finas, por meio de polimento mecânico, com seção transversal retangular (as amostras após o crescimento apresentam seção transversal circular, *i.e.* as amostras apresentam formato cilíndrico).

Um terceiro conjunto de amostras foi preparado, seguido por uma última etapa de polimento químico da superfície, com a finalidade de remover os danos causados pelo processo de polimento mecânico. Os resultados da análise cristalográfica estão apresentadas na seção 3.4. Foi realizado uma tentativa de analisar estas amostras (com espessura de 0.5mm) na geometria de transmissão (Laue), e com radiação característica do molibdênio, porém a absorção fotoelétrica calculada revelou-se bastante grande e os resultados, são na geometria de reflexão (Bragg, o feixe incidente era grande o suficiente para banhar a amostra inteira, inclusive as bordas). Na subseção seguinte são apresentados resultados na geometria Bragg, porém utilizando reflexões de maior ordem.

Iniciou-se contatos para caracterização das amostras no síncrotron de Brookhaven (NSLS) utilizando-se raios X de altas energias, acima de 50 keV, na geometria Laue, porém não foi possível realizar esta parte do projeto.

3.2 - Caracterização dos CG da primeira fase

3.2.1 - Arranjo experimental

Inicialmente, foi tentado utilizar radiação $\text{MoK}\alpha_1$ condicionada por um monocromador 4 cristais (4C) de Ge na reflexão (333), porém a intensidade obtida foi muito baixa (< 1000 cps). Após algumas alterações de arranjo, chegou-se a montagem da fig.3.3, que compreende o seguinte: radiação branca, $\text{CuK}\alpha_1$ selecionado, utilizando-se um colimador longo (1m), fenda de 0.3mm na saída e monocromador 4C de Ge(220), com o plano de difração na horizontal. Esta montagem nos proporciona um feixe regular e extenso verticalmente, assim podemos expor toda extensão da amostra simultaneamente.

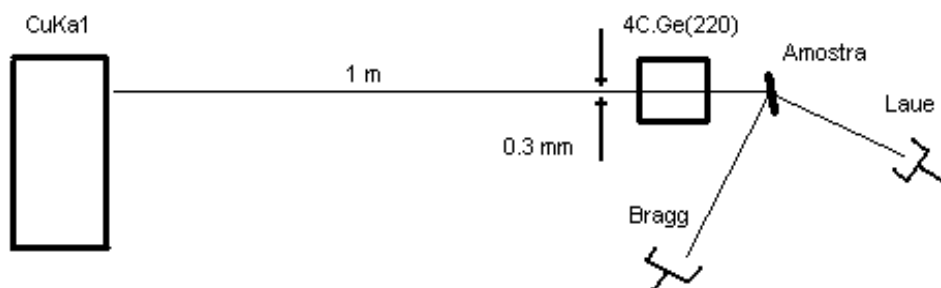


Fig. 3.3 – Arranjo experimental, para os casos Bragg e Laue. A divergência do feixe, determinada pelo monocromador de 4 cristais de Ge(220), é da ordem de $13''$, com o plano de difração na horizontal, xy.

3.2.2 - caracterização do feixe incidente

O feixe foi condicionado por um monocromador 4 cristais de Ge(220), ajustado na linha $\text{CuK}\alpha_1$, 8047,8 eV. O perfil do feixe de saída do monocromador pode ser visto na fig.3.4 e foi obtido com um cristal analisador de Si(111) na configuração paralela, +n,-m, resultando em FWHM = $18,5''$. O valor esperado é de $17''$ [¹⁹], correspondendo a uma divergência entregue pelo monocromador de $12,5''$ [²⁰] e respectiva cromaticidade de 1,17 eV.

¹⁹ Seguindo o procedimento de cálculo do apêndice 2, com os seguintes valores: Si(111), $\theta_B = 14,22^\circ$, $d_{111} = 3,1355 \text{ \AA}$, $2\delta_{os} = 7,2''$. Ge(220), $\theta_B = 22,65^\circ$, $d_{220} = 2 \text{ \AA}$, $2\delta_{hs} = 12,5''$

²⁰ Equivalente ao perfil de difração do Ge(220).

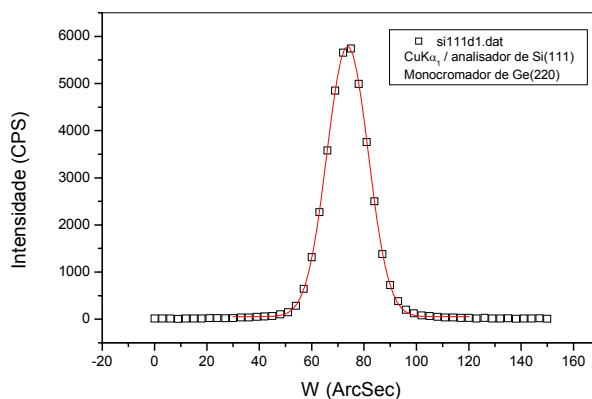


Fig.3.4 – Perfil do feixe de raios X na saída do monocromador 4 cristais de Ge (220), a 8047,8 eV, $\text{CuK}\alpha_1$. Analisado por um cristal de Si(111), $+n,-m$, e $\text{FWHM} = 18,5''$.

3.2.3 - Caracterização da amostra (sem tratamento térmico) com monocromador 4 cristais

Nesta seção são apresentados resultados da caracterização da amostra (que chamaremos de C) de $\text{SrMoO}_4 - \text{CaMoO}_4$, que foi posicionado na geometria Bragg e com difração dos planos (224). Estas amostras são muito frágeis, pois naturalmente crescem muito tensionadas, e a amostra C fragmentou-se no procedimento de montagem. Uma das extremidades da amostra apresenta o composto puro (SMO) e a outra, a base, ainda uma mistura de cálcio e estrôncio.

O detalhe do arranjo experimental está representado na fig.3.5:

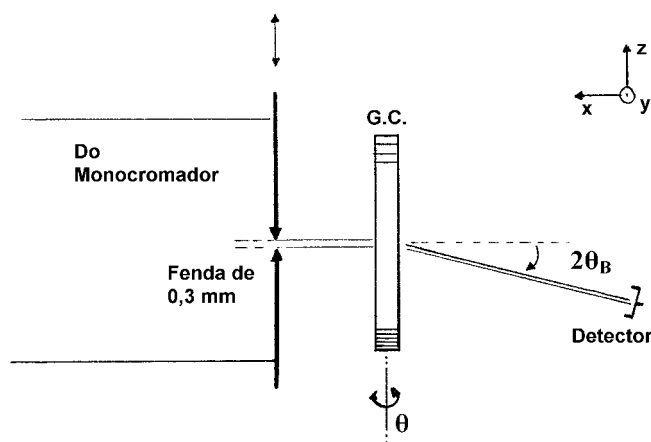


Fig.3.5 - Cristal gradiente de $\text{SrMoO}_4 - \text{CaMoO}_4$, d_{224} , 8047 eV ($\text{CuK}\alpha_1$). Feixe limitado por uma fenda de 0,3 mm, a qual posiciona o feixe na direção z da amostra. Plano xy de difração.

O plano horizontal (xy no detalhe da fig.3.5) é o plano de difração, uma fenda de 0.3mm de abertura vertical (eixo z na fig.3.5), na frente da amostra foi transladado em 14 passos de 0,5mm em cada deslocamento vertical da fenda. Para cada passo vertical, foi realizada uma varredura angular θ (*rocking curve*) dos planos (224) e os resultados estão resumidos nos gráficos da fig.3.6.

A curva na posição “0 mm” corresponde ao “topo” da amostra e a curva na posição “6,5mm” corresponde a base do cristal, onde a amostra está presa a um capilar. O detetor estava em aproximadamente 60° com feixe incidente (2θ). As varreduras foram no sentido de ângulos θ decrescentes. A escala do gráfico é negativa, ou seja, o ângulo está diminuindo da quantidade mostrada. A varredura na posição “6,0mm” mostra um segundo pico que, provavelmente, foi uma outra reflexão que estava ocorrendo, uma vez que o detetor estava com uma “janela” espacial grande, de aproximadamente 23° [²¹] de ângulo de aceite, possibilitando a detecção do feixe difratado de um extremo a outro da amostra, sem a necessidade de se transladar o detetor. Também uma análise do gradiente de parâmetro de rede ao longo da amostra revela uma inflexão, o que sugere duas taxas de variação do parâmetro de rede ao longo da amostra.

²¹ considerando-se uma área sensível do detetor, com diâmetro de 2 cm e a 5 cm da amostra.

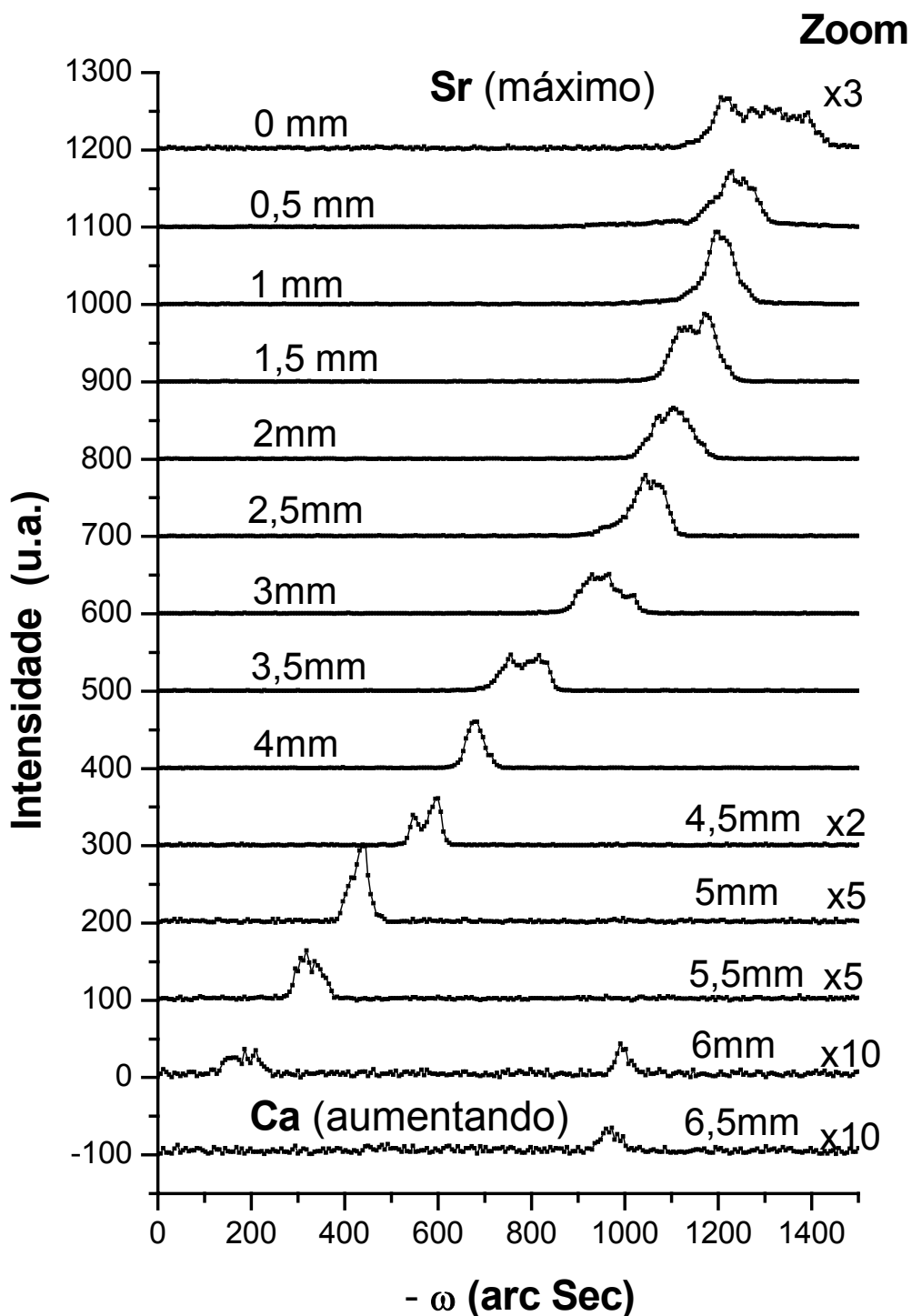


Fig. 3.6 – Perfis de difração nas várias posições ao longo do cristal, direção z. O deslocamento do pico no eixo x corresponde a mudança do parâmetro de rede. SrMoO_4 - CaMoO_4 , d_{224} , 8047 eV (CuK α 1).

Conhecendo-se o parâmetro de rede de cada um dos compostos, foi calculado o ângulo de Bragg (θ_B) para a reflexão (224) de cada um dos compostos puros e obtido: $\theta_{B(\text{CMO})}$

= 29,757° com $d_{224} = 1,552 \text{ \AA}$ para o CMO e $\theta_{B(SMO)} = 28,468^\circ$ com $d_{224} = 1,616 \text{ \AA}$ para o SMO [22] para a energia de 8047,8 eV ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). O cristal possuía um comprimento de aproximadamente uma polegada (25 mm) e calculando-se a variação do parâmetro de rede de um extremo a outro, resulta em um $\Delta d/d$ de 4%, ou seja 1,5% / cm, o que concorda com os resultados da fig.3.6, que são medidas da parte do extremo de SMO até 6,5 mm, *i.e.* um segmento de 5 mm apresentou uma variação angular de aproximadamente 900" o que concorda com uma variação de 4640" (29,757° - 28,468°) em uma polegada.

Para um cristal com gradiente de espaçamento entre planos de 1.5% / cm, sendo iluminado por um feixe de raios X limitado por uma fenda horizontal de 0.3mm (isto é, um feixe vertical de 0.3 mm de altura), o "alargamento" do perfil de difração devido apenas ao gradiente do espaçamento entre planos em 0,3 mm é de 54". A largura instrumental (divergência do feixe incidente) é da ordem de 12,5" conforme resultado na fig.3.3. As medidas de largura a meia altura ao longo do cristal, variam de 45" a 128", sendo que o perfil de difração revela aparecimento de múltiplos picos. As largura menores que 56" (convolução da natural devido ao gradiente com a instrumental, considerando-as funções gaussianas), possivelmente é devido ao fato de que o gradiente localmente não é homogêneo. E as larguras maiores devido a alguma mosaicidade do cristal.

²² $1/d_{hkl}^2 = (h^2+k^2)/a^2 + l^2/c^2$.

3.2.4 - Caracterização da amostra com monocromador 4 cristais e CCD

Utilizando o mesmo arranjo anterior, a fenda horizontal de 0,3 mm foi removida e foi instalado um CCD [23] de conversão direta de raios X, na mesma direção angular do cintilador, e o resultado da varredura angular θ é mostrado na fig.3.7.

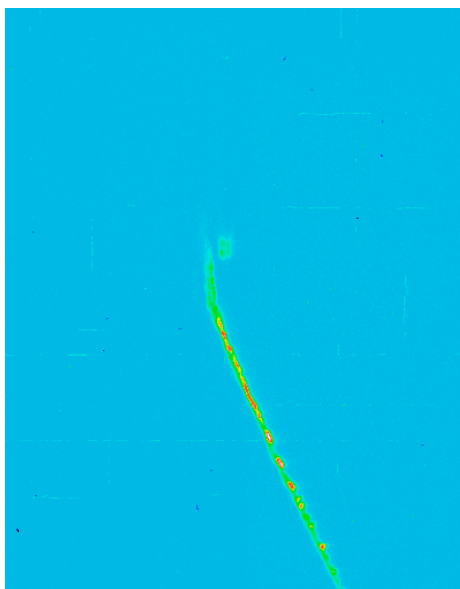


Fig. 3.7 – Imagem do feixe difratado, a horizontal representa o ângulo 2θ e a vertical a posição, z, ao longo do cristal. $\text{SrMoO}_4 - \text{CaMoO}_4$, d_{224} , 8047 eV ($\text{CuK}\alpha 1$).

A imagem da fig.3.7 foi obtida acumulando-se 125 aquisições de imagens, de 5 min. cada (10,42h), subtraindo-se o BG a cada aquisição, com área selecionada de 399x509 pixels. O CCD foi posicionado na direção que corresponde a 60° do 2θ da amostra. A varredura total do eixo θ foi de $1500''$ (125 pontos, $12''/\text{ponto}$, 298 Seg./ponto). Na imagem da fig.3.7, a parte de cima corresponde ao topo da amostra e o eixo x (horizontal) corresponde a posição do $2\theta_B$ visto por trás do CCD: o topo é rico em estrôncio e a base rica em cálcio.

Observa-se que tanto o máximo como a largura dos picos não são homogêneos ao longo do perfil de difração (comprimento) da amostra. Considerando-se o CCD a 30cm da amostra e corrigindo a altura da amostra projetada no CCD pela divergência vertical (0.47 graus), obtemos um gradiente de parâmetro de rede ($\Delta d/d$) de 1.6% / cm, o que concorda com os resultados da seção anterior.

Foi adquirida a imagem do feixe incidindo na amostra (sombra da amostra) com o CCD atrás da amostra na direção do feixe. Constatou-se que a parte mais intensa do feixe

²³ LCX-TE/CCD-1242EHR a -49°C , tempo de 5 minutos com 40kV e 35mA no gerador

incidente está na metade superior da amostra, o que explica, em parte, a maior intensidade difratada pela parte superior da amostra. Outro fator que contribui para a intensidade no topo (rica em Sr) ser maior é que o perfil de refletividade tem dependência direta com a densidade do elemento, então a intensidade integrada para os elementos mais densos acaba sendo maior o que pode explicar uma intensidade maior para o lado rico em Sr em relação ao lado rico em Ca, da amostra. Este mesmo efeito de aumento de intensidade do feixe difratado a medida que se desloca para a extremidade rica em Sr, no composto $\text{Sr}_{(x)}\text{Ca}_{(1-x)}\text{MoO}_4$, também foi observado nas seções seguintes.

As dimensões da imagem da amostra, a aproximadamente 4 cm de distância da amostra são: comprimento total de 9.25mm e largura na base de 1,175mm. Fazendo-se a correção da divergência vertical de 0.47 graus, resulta em um comprimento de 8.92 mm.

3.3 - Caracterização da amostra com tratamento térmico

As primeiras amostras mostraram-se muito frágeis (quebradiços), provavelmente devido a fortes tensões provocadas pela variação do parâmetro de rede ao longo do cristal. Então foi produzido um segundo grupo de amostras com recozimento, a 1000°C por 12 horas, ao final do processo, para aliviar as tensões. Algumas amostras passaram por um processo extra de desbaste, com a finalidade de diminuir a espessura da amostra e permitir medidas de difração na configuração Laue.

Como os perfis de difração mostraram-se razoavelmente largos, o monocromador 4C de Ge(220) foi removido, e as medidas prosseguiram utilizando-se as linhas características sobreposto ao feixe branco (policromático) de raios X. Com isto houve ganho em intensidade e homogeneidade na direção vertical do feixe.

3.3.1 - Caracterização do feixe incidente

O perfil do feixe que incide na amostra pode ser visto na fig.3.8, que foi obtido na geometria Bragg conforme fig.3.3, com um cristal analisador de Si (400), na posição da amostra, com colimador de 1m, fenda de 1 mm e foco linha, limitando assim a divergência no plano de difração (xy).

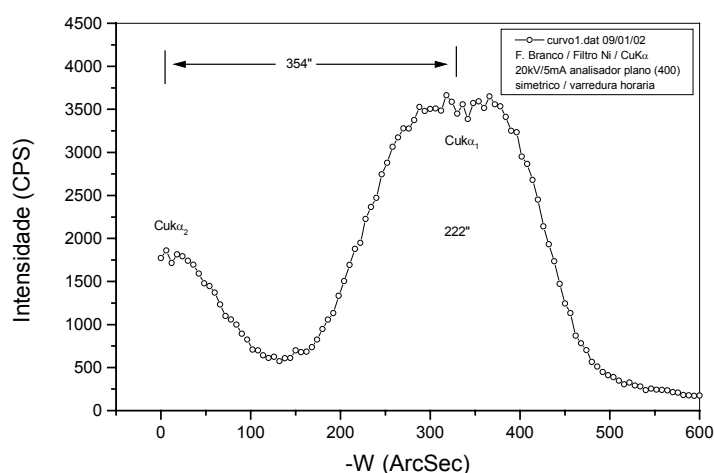


Fig.3.8 – Perfil do feixe incidente na amostra, obtido com cristal analisador de Si (400) na posição da amostra. Feixe limitado por uma fenda de 1 mm a 1 m da fonte (LFF), o plano de difração é o xy.

Note que é possível separar as raias $K\alpha_1$ da $K\alpha_2$, que são responsáveis pela formação de imagem dupla de difração, como aparece na fig.3.15. A deconvolução do cristal analisador Si(400) com a divergência do feixe incidente resulta em um feixe com divergência de $218''$ [24] e com cromaticidade de 2,35 eV correspondente a largura da linha natural do $CuK\alpha_1$ (Deutsch *et al.*, 1995).

3.3.2 - Caracterização da amostra recozida

Fizemos a análise de uma das amostras que foi somente recozida, iniciamos com uma varredura no eixo θ (girando a amostra em torno do eixo z, fig.3.5) e mantendo-se o detetor (cintilador) fixo em uma reflexão. A radiação utilizada foi a linha do $CuK\beta$, $E = 8905,3$ eV. O resultado é apresentado na fig.3.9, a geometria utilizada foi tipo Bragg, a amostra estava com iluminação homogênea por toda extensão, e podemos relacionar cada ponto angular no eixo θ com uma posição espacial ao longo do cristal, na direção z da fig.3.5.

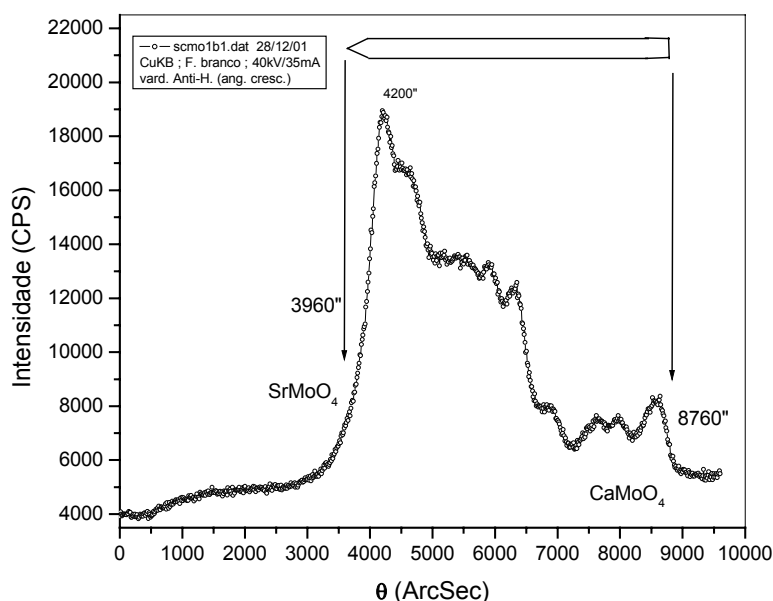


Fig.3.9 – Perfil de difração com a amostra iluminada por completo e girando-se o eixo θ em que o cristal estava montado. $SrMoO_4 - CaMoO_4$, d_{224} , $CuK\beta$, amostra recozida.

A distância angular entre a posição que corresponde a base do cristal ($8760''$) e a posição que corresponde ao topo do cristal ($3960''$) é de $4800''$ ($8760'' - 3960''$), conforme

²⁴ Seguindo o procedimento de cálculo do apêndice 2, com os seguintes valores: Si(400), $\theta_B = 34,57^\circ$, $d_{400} = 1,36 \text{ \AA}$, $2\delta_{os} = 3,7''$, $\Delta\lambda = 0,00045 \text{ \AA}$ correspondente a $\Delta E = 2,35$ eV.

fig.3.9. A distância angular calculada é de $4082''$ [²⁵], considerando-se onda plana e monocromática incidente. Portanto, deve-se ainda acrescentar a divergência ($218''$) e a cromaticidade ($2,35$ eV) do feixe incidente.

A varredura anterior foi realizada novamente com um CCD para raios X na posição do detetor cintilador a 40 cm da amostra. O resultado na fig.3.10 revela algumas descontinuidades no padrão de difração, que pode ser material policristalino presente naquelas regiões.



Fig. 3.10 – Imagem do feixe difratado, a horizontal corresponde ao 2θ e a vertical ao comprimento ao longo do cristal. $\text{SrMoO}_4 - \text{CaMoO}_4$, d_{224} , $\text{CuK}\beta$, amostra recozida. A imagem foi obtida girando-se continuamente o eixo θ de $2,5^\circ$ em que o cristal estava montado.

A escolha da linha $\text{CuK}\beta$ é para evitar o aparecimento de dupla imagem, que aconteceria, se utilizarmos a linha $\text{K}\alpha$, devido ao desdobramento desta em $\text{K}\alpha_1$ e $\text{K}\alpha_2$, conforme é mostrado na seção seguinte.

²⁵ Para $\text{CuK}\beta$, d_{224} : $\theta_{\text{B(CMO)}} = 26,650^\circ$ e $\theta_{\text{B(CMO)}} = 25,516^\circ$. $\Delta\theta = 1,134^\circ = 4082''$.

3.4 - Caracterização de amostra com tratamento térmico, com polimento mecânico e com polimento químico.

Esta amostra após crescida sofreu tratamento térmico como descrito anteriormente e em seguida um polimento mecânico com a finalidade de diminuir a espessura da mesma para tentar caracterizá-la na geometria Laue, e assim analisando o "bulk" da amostra. O polimento químico [26] se faz necessário para remover os danos na superfície causado pelo polimento mecânico.

O arranjo experimental segue o diagrama da fig.3.12: radiação branca limitada por fenda, porém as linhas características agora são do molibdênio, MoK α 1 (E = 17479,3 eV, λ = 0,7093 Å), MoK α 2 (E = 17374,3 eV, λ = 0,7136 Å) e MoK β (19608,3 eV, λ = 0,6323 Å).

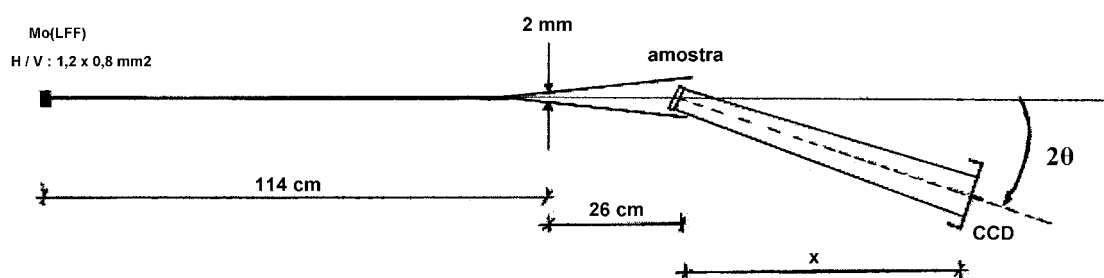


Fig.3.11 - Arranjo experimental usando as linhas características do alvo de Mo.

A amostra com polimento mecânico e com posterior tratamento (polimento) químico foi analisada na geometria da fig.3.11, e as imagens foram adquiridas com o detetor CCD [27] a distâncias (da amostra) de $x = 15$ cm, 28 cm, 42 cm e 62 cm, procurando-se uma distância ótima do CCD, conforme imagens da fig. 3.12, que foram obtidas girando-se o eixo θ .

²⁶ 0,5 g de H₃BO₃ em 100 ml de H₂O, por 2 horas. Informação privada fornecida pelo grupo CCMC de São Carlos

²⁷ Mo, 50kV e 35 mA, varredura contínua ao longo de 9 min. de exposição.

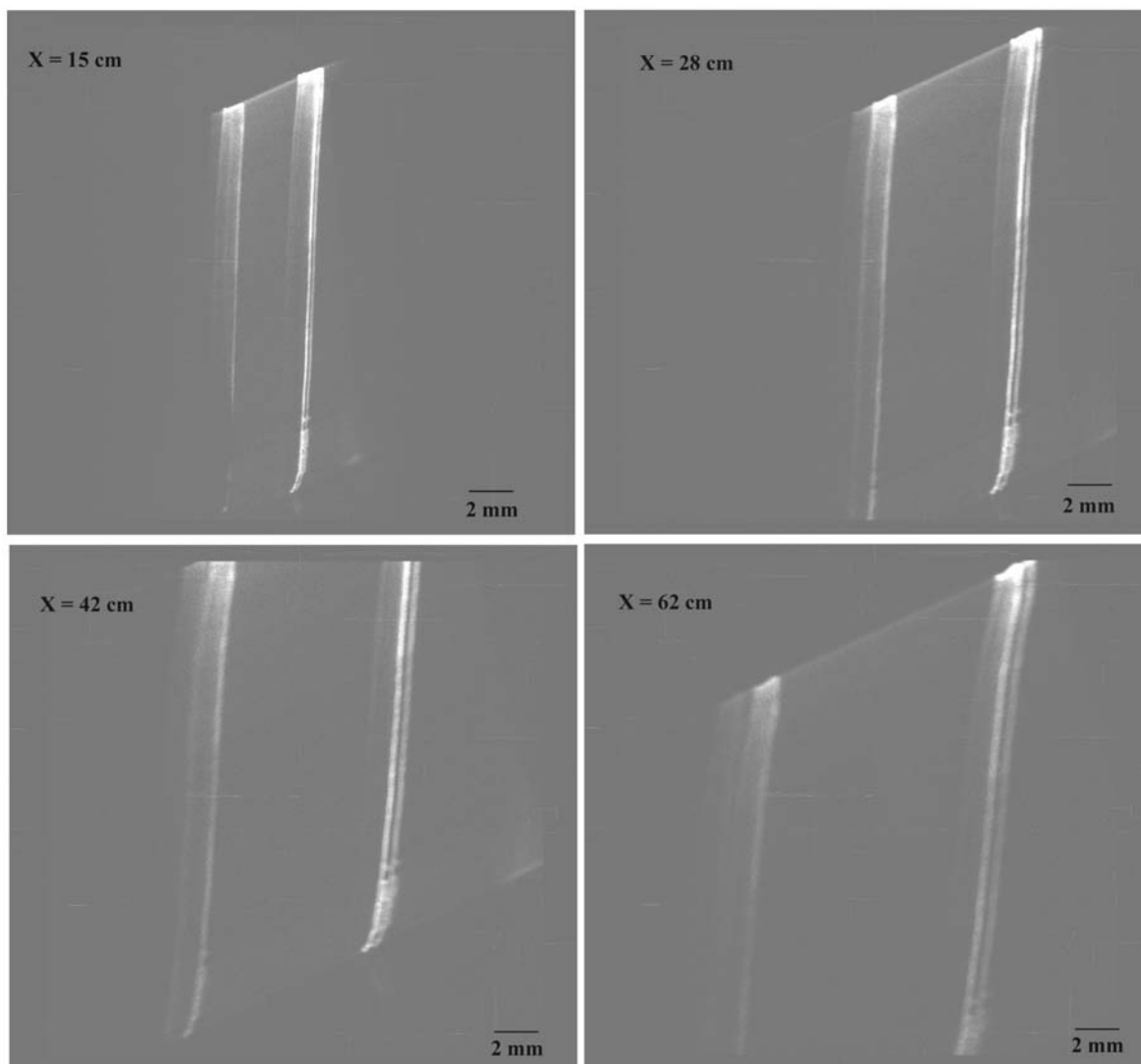


Fig.3.12 - Imagens do feixe difratado com CCD em geometria Laue do $\text{SrMoO}_4 - \text{CaMoO}_4$, d_{112} , $\text{MoK}\alpha_{1,2}$ e $\text{K}\beta$. Imagens obtidas girando-se o eixo θ em que o cristal estava montado e com o CCD a distância x do cristal. A vertical da imagem corresponde ao eixo z da amostra. O plano de difração é o plano xy .

O ângulo 2θ foi de aproximadamente 12° e o plano difratante foi o (112).

Análise mais detalhada da imagem a $x = 28$ cm (fig.3.12) revela um gradiente de $1,6\% / \text{cm}$ ^[28]. Na imagem à direita é possível observar duas linhas intensas que correspondem as linhas $\text{K}\alpha_1$ e $\text{K}\alpha_2$ do Mo e a imagem à esquerda a linha $\text{K}\beta$ que não apresenta desdobramento de linha. A imagem do CCD é composta por 1152 linhas horizontais e 1242 colunas na vertical. Seguindo-se a linha 473, ao longo das colunas, obtém-se uma distância de 7,25 mm entre as linhas $\text{K}\beta$ e $\text{K}\alpha_1$ e distância de 0,425 mm entre as linhas $\text{K}\alpha_1$ e $\text{K}\alpha_2$, que angularmente correspondem a um deslocamento de $\delta_1 = 1,483^\circ$ e $\delta_2 = 0,087^\circ$, respectivamente. Estes resultados concordam com os da tabela 3.1, que lista os ângulos $2\theta_B$ para o SrMoO_4 (SMO) e CaMoO_4 (CMO), para a radiação de molibdênio.

²⁸ deslocamento de 1,575 mm em 15 mm, que corresponde a $0,322^\circ$ de variação em $2\theta = 13^\circ$.

Tabela 3.1 - $2\theta_B$ para o SrMoO_4 (SMO) e CaMoO_4 (CMO). $\delta_1 = K\alpha_1 - K\beta$ e $\delta_2 = K\alpha_2 - K\alpha_1$

	d_{hkl} (Å)	$2\theta_B$ (°) Mo $K\alpha_1$	$2\theta_B$ (°) Mo $K\alpha_2$	$2\theta_B$ (°) Mo $K\beta$	δ_1 (°)	δ_2 (°)
CMO(336)	1.035	40.090	40.343	35.582	4.508	0.2536
SMO(336)	1.077	38.437	38.679	34.128	4.310	0.2423
CMO(224)	1.552	26.419	26.582	23.507	2.912	0.1631
SMO(224)	1.616	25.355	25.511	22.564	2.791	0.1563
CMO(112)	3.104	13.121	13.201	11.692	1.430	0.0799
SMO(112)	3.232	12.599	12.676	11.227	1.372	0.07669

Das imagens da fig. 3.12, uma boa parte do ruído de fundo provém do *bremsstrahlung* e uma pequena parcela devido a outros espalhamentos, do ar e da janela de Be, por exemplo.

A separação nítida das raias $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ e a uniformidade da intensidade difratada ao longo de toda a amostra comprova uma boa qualidade cristalina.

A amostra possuía uma espessura de aproximadamente 0,5 mm e cálculos de absorção, mesmo considerando-se somente 0,2 mm de Mo, revelam uma absorção fotoelétrica de 97%. Os resultados obtidos são na geometria Bragg e as informações coletadas são referentes a superfície e não do *bulk* do material. Se o material é bem comportado, as propriedades da superfície refletem as propriedades do *bulk*.

Em seguida foram feitas medidas conforme fig.3.13:

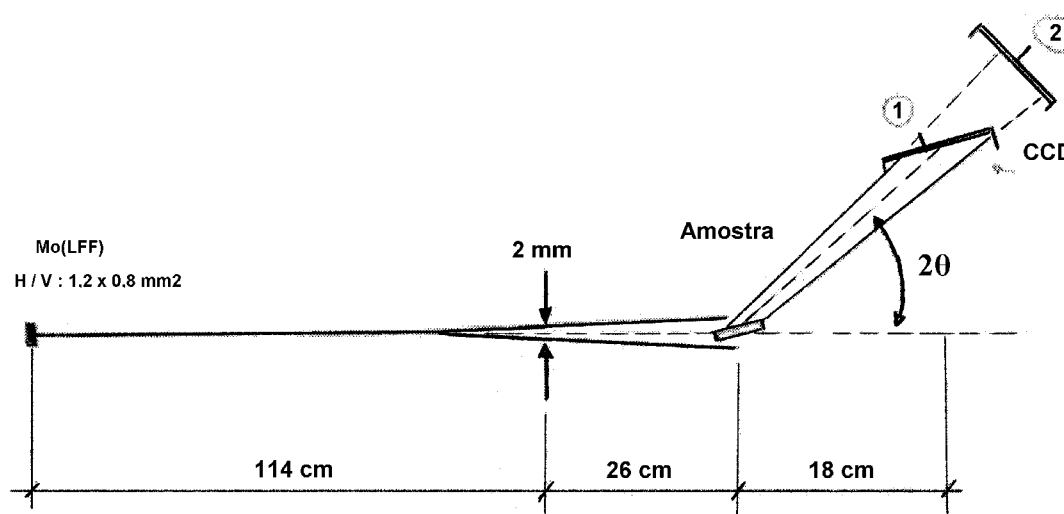


Fig.3.13 - Arranjo experimental para medidas na geometria Bragg.

Foram realizadas medidas do plano (224) expondo o CCD e girando-se o eixo θ da amostra (*rocking curve*): com a amostra difratando somente a linha $K\alpha$, difratando somente a linha $K\beta$ e difratando o *Bremsstrahlung*, (a), (b) e (c) respectivamente na fig.3.14.

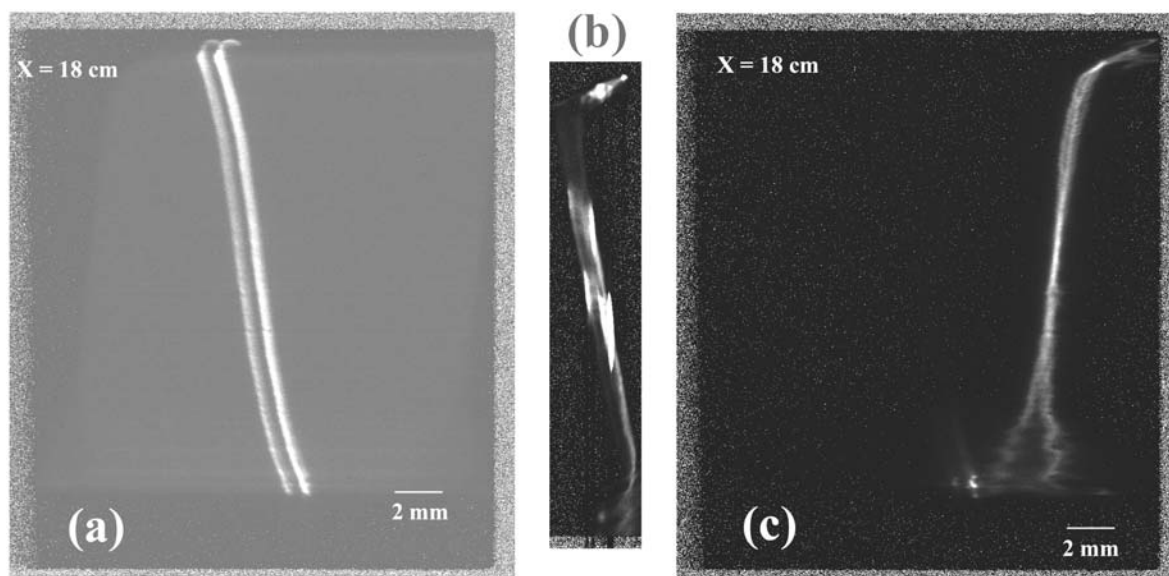


Fig.3.14 - Imagens do feixe difratado com CCD em geometria Bragg do $SrMoO_4 - CaMoO_4$, d_{224} , $MoK\alpha_{1,2}$ (a) com o cristal girando no eixo θ , $K\beta$ (b) e *Bremsstrahlung* (c), as duas últimas com o cristal estático. O CCD foi posicionado a 18 cm do cristal. A vertical da imagem corresponde a direção z da amostra e o plano de difração é o plano xy. A horizontal da imagem corresponde ao ângulo 2θ .

As imagens da fig.3.14 mostram uma pequena granulação no fundo, proveniente, principalmente, pelo processo de subtração do *background* (BG), ruído de fundo. Na imagem (a), as duas linhas na vertical correspondem as linhas $MoK\alpha_{1,2}$ e o "fantasma" de fundo a radiação de *Bremsstrahlung*. Esta imagem foi obtida a 50kV e 40 mA no gerador, com varredura constante no eixo θ durante 10 minutos. Na imagem (b) a amostra ficou estática na posição da linha $K\beta$, o centro da imagem é mais intenso, e a potência do gerador foi de 50kV e 35 mA, durante 10 minutos. Na imagem (c) a amostra permaneceu estática, difratando somente o *Bremsstrahlung* entre as linhas $K\alpha$ e $K\beta$, o *spot* na base a esquerda corresponde ao início da linha $K\alpha_1$, o "fantasma" devido ao BG da imagem (a) não está mais presente, o tempo de exposição foi de 10 minutos a 40kV e 25 mA.

Foram realizadas medidas do plano (336) na geometria Bragg com o CCD a 18 cm, aproximadamente 40° em 2θ e com o CCD nas posições 1 e 2, como representado na fig.3.13.

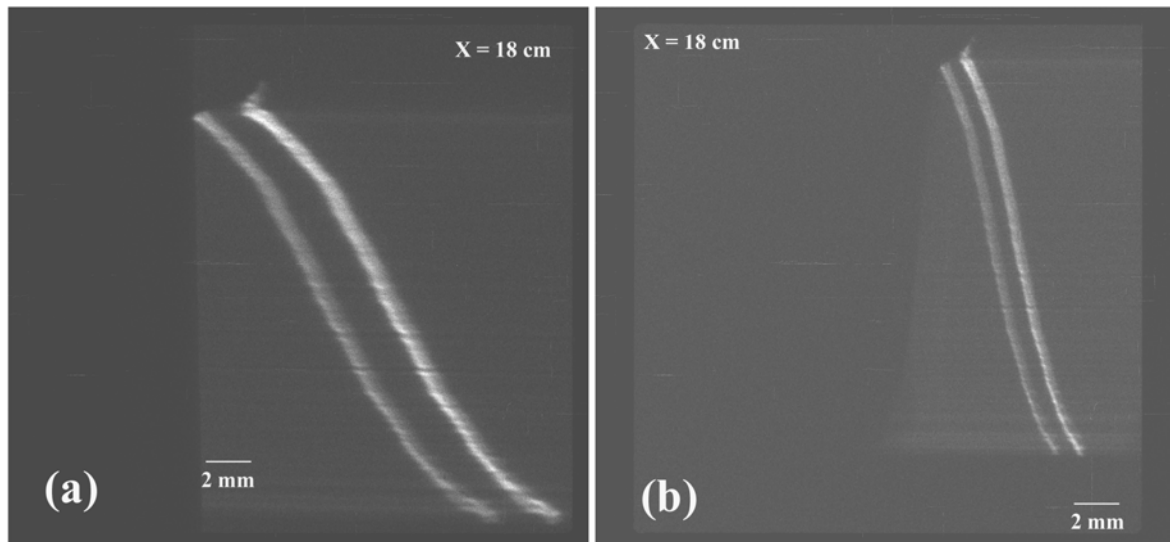


Fig.3.15 - Imagens do feixe difratado com CCD em geometria Bragg do $\text{SrMoO}_4 - \text{CaMoO}_4$, d_{224} , $\text{MoK}\alpha_{1,2}$ (a) CCD paralelo a amostra e (b) CCD perpendicular ao feixe difratado. As imagens foram obtidas girando-se o eixo θ em que o cristal estava montado e com o CCD a 18 cm do cristal.

Na imagem (a) da fig.3.15, o CCD estava posicionado paralelo a amostra, posição 1 na fig.3.13, o tempo de exposição foi de 8 minutos. Na imagem (b) o CCD estava posicionado perpendicular ao feixe difratado, posição 2 na fig.3.12 e o tempo de exposição foi de 10 minutos. O CCD foi posicionado paralelo a amostra para ampliar a imagens e poder observar mais detalhes do feixe difratado. As duas imagens da fig.3.15 foram realizadas com varredura constante no eixo θ , se observa o "fantasma" de fundo devido ao *Bremsstrahlung* e algumas descontinuidades na imagem do feixe difratado, possivelmente a defeitos na superfície, e.g. regiões policristalinas oriundas do processo de polimento mecânico e ainda remanente após o processo de polimento químico.

3.5 - Conclusões

O gradiente global da amostra é boa, como se pode ver nas imagens de CCD do feixe difratado. No resultado das medidas trasladando-se uma fenda, de 0.3mm de abertura horizontal, na vertical (fig.3.6) observou-se uma inflexão nas curvas de gradiente de parâmetro de rede em função da posição no cristal. Tal inflexão não é constatado nas imagens do CCD.

O tratamento térmico melhorou a rigidez mecânica, porém os cristais ainda mostraram-se frágeis. O polimento químico mostrou-se eficaz em remover os danos da superfície.

3.6 - Trabalhos futuros

1. Caracterização com altas energias (síncrotron) no modo Laue, para poder analisar o "bulk" do cristal. Topografia de feixe branco.
2. Aumentar a área útil do cristal,
3. Melhorar a rigidez mecânica .
4. Fazer óptica de raios X com as amostras.

3.6 - Referências

- Ardila, D.R., Andreetta, J.P., Ribeiro, C.T.M., Li, M.S. (1999). *Improved laser-heated pedestal growth system for crystal growth in medium and high isostatic pressure environment*, Rev. Sci. Instr. **70** (12): 4606-4608.
- Barbosa, Luciana Benedita, (08/08/2003). *Determinação das condições de crescimento pela técnica LHPG e caracterização de compostos perovskitas (A_2FeMO_6 , $Ba_{0,77}A_{0,23}TiO_3$ - $A=Ca$) e scheelitas ($Ca_{1-x}Sr_xMO_4$, $0 < x < 1$)*. Orientador: Prof. Dr. José Pedro Andreetta, IF-São Carlos -USP. Tese.
- Barbosa L., B., Ardila D., R., Kakuno E., M., Camparin R., H., Cusatis C., Andreetta J., P. (2003) *Processing of crystals with controlled lattice parameter gradient by the LHPG technique*, Journal of Crystal Growth **250** (1-2): 67-71.
- Bartels. W.J. (1980). *Characterization of Thin-Layers on Perfect Crystals with a Multipurpose High-Resolution X-Ray Diffractometer*. J. Vac. Sci. & Tech. B **1** (2): 338-345.
- Deutsch, M., Holzer, G., Hartwig, J., Wolf, J., Fritsch, M., Forster, E. (1995). *K-alpha and K-beta X-ray emission spectra of copper*. Phys. Rev. A **51** (1): 283-296.
- Freigelson, R.S. (1996) *Pulling optical Fibers* . J. Crys. Growth **79** (2): 669-680.
- Rodrigues, A.R.D., Cusatis, C., Mazzaro, I. (1987). *Construção, Calibração e Exemplos de Aplicações de um Difratômetro de Duplo Eixo*. Revista de Física Aplicada e Instrumentação, **2** (4) 395-410.

Capítulo 4 - Detetores de CdZnTe

Introdução

No intuito de detectar fótons de raios X “duros” com resolução em energia, é necessário o uso de materiais de alto número atômico, Z , que garanta boa absorção de raios X com espessura razoável (2mm), boa relação entre a seção de choque fotoelétrica e a seção de choque Compton, fig.4.1 (Knoll, 2000, Schlesinger and James, 1995). O melhor material, atualmente, é o Germânio, mas este tem o inconveniente de necessitar de resfriamento criogênico, para minimizar o ruído térmico. Outros compostos semicondutores com alto número atômico (GaAs, PbI_2 , HgI_2 , CdTe, InP, CdSe, GaSe, etc.) e com elevada energia de “gap”, possibilitando trabalhar a temperatura ambiente (T_a), foram estudados (McGregor, *et al.*, 1997, Schieber *et al.*, 1996) e, atualmente, o que melhor candidato é o Telureto de Cádmio (Schlesinger, *et al.*, 2001) dopado com Zinco, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($0.04 < x < 0.2$), conhecido como CZT.

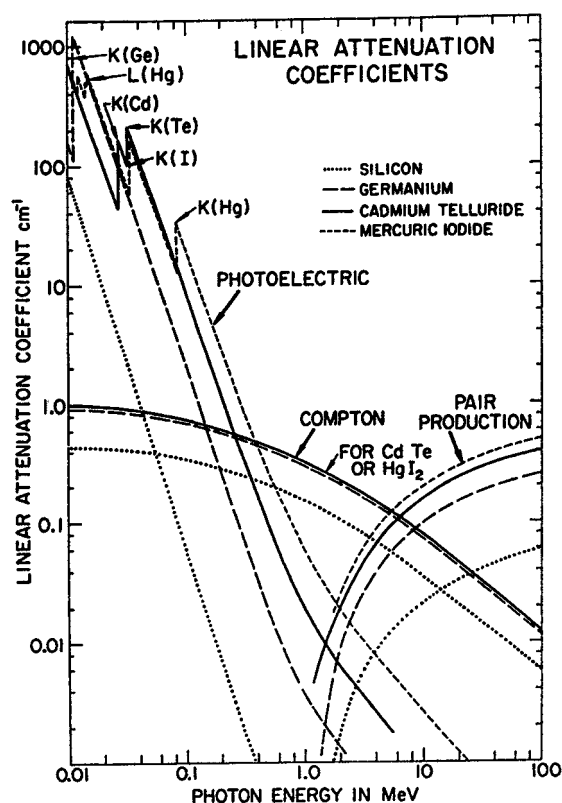


Fig.4.1 - Coeficiente de atenuação linear para os efeitos fotoelétrico, Compton e produção de pares para o Si, Ge, CdTe e HgI_2 . As bordas de absorção K são mostradas. Publicadas por Malm (1972).

O CZT é um material de alta resistividade, da ordem de 10^{11} Ohm.cm. É um composto formado pela mistura de três elementos e isto faz com que as dificuldades em crescer monocristais de volume razoável, acima de 10 cm^3 , se torne uma tarefa bastante difícil. É comum que existam contornos de grão e flutuação na estequiometria ao longo do volume do detector. O diagrama de fases do CdTe revela que o ponto de fusão mais elevado ocorre na estequiometria de 50%Cd e 50%Te (em torno de $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, e é a estequiometria desejada), *i.e.* qualquer outra proporção de Cd/Te é mais favorável. O acréscimo de Zn [²⁹] na mistura tem como objetivo aumentar a resistividade do material.

Na interação da radiação com o material, são produzidas cargas (elétrons, **e**, e buracos, **h**) que se deslocam ao longo da espessura do material até os contatos, onde são coletadas e geram um pulso elétrico proporcional a quantidade de carga e por conseqüência, proporcional a energia do fóton incidente, fig.4.2. Defeitos cristalográficos e impurezas são centros de recombinação e/ou aprisionamento de cargas, ocasionando uma redução na quantidade de cargas coletadas e refletindo em degradação do desempenho do detector. Um dos meios de aumentar a eficiência na coleta de cargas é aplicar um campo elétrico [³⁰] alto, aumentando a mobilidade [³¹] das cargas e diminuindo a probabilidade de recombinação e/ou aprisionamento das cargas. A aplicação do campo elétrico faz com que apareçam correntes de fuga (com intensidade proporcional ao campo elétrico) que contribuem no ruído aleatório (*shot noise*), e o controle deste ruído é feito limitando-se a tensão de polarização e/ou aumentando-se a resistividade do material. Outro meio de aumentar a eficiência da coleta de cargas, é aumentar o tempo de integração [³²], permitindo que as cargas que eventualmente foram aprisionadas possam ser liberadas e cheguem até os eletrodos. O efeito negativo de se aumentar o tempo de integração é que as correntes de fuga também são coletadas durante este período, e se o tempo de integração for demasiadamente longo, o ruído devido as correntes de fuga pode dominar sob o sinal medido. Outra alternativa para melhorar a eficiência do detector é utilizar geometrias de contato que fazem o detector sensível somente a elétrons[³³].

²⁹ De 4% a 20%, substitucional ao Cd.

³⁰ O campo elétrico é produzido pela tensão de polarização (*bias*) do detector, e é da ordem de 100 V / mm .

³¹ A mobilidade dos elétrons é da ordem de dez vezes maior que a mobilidade dos buracos.

³² O tempo em que a eletrônica fica coletando cargas.

³³ Efeito de pixel pequeno e geometria de grade coplanar.

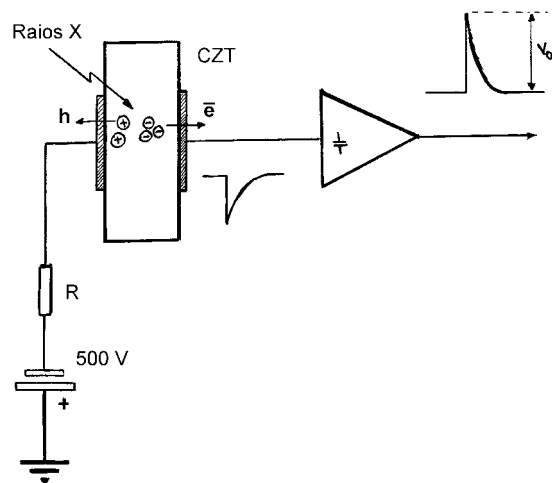


Fig.4.2 - Diagrama simplificado de detecção: as cargas geradas pela interação com a radiação são coletadas pelo amplificador de carga que gera um pulso proporcional a energia do fóton incidente.

Neste trabalho foi utilizado material comercial com qualidade de detector. A primeira etapa (seção 4.1), consistiu em fazer uma inspeção visual e por infravermelho [³⁴] (*IR-infrared*), para se ter uma estimativa da concentração de defeitos cristalinos e impurezas, possibilitando selecionar uma região mais homogênea para a produção dos detectores. Uma análise adicional foi feita utilizando a técnica de topografia de feixe branco de raios X.

A segunda etapa (seção 4.2), foi a construção do dispositivo sensor (detector) e compreende o corte, polimento mecânico, polimento químico, litografia e deposição dos contatos no sensor.

A terceira etapa (seção 4.3), foi a caracterização dos detectores por meio de curvas de corrente por tensão ($I \times V$), e medidas de resolução em energia por meio de levantamento de espectros de energias de fontes conhecidas. As medidas de capacitância contra tensão revelaram-se inadequadas, pois baseiam-se em medir a reatância capacitiva do detector que é da ordem de 1000 vezes menor que as resistências em série envolvidas, sendo o resultado dominado por estas últimas. Também nesta seção são apresentados estudos da eficiência do detector em função de diversos parâmetros:

1. Do efeito da radiação incidir pela face do cátodo (eletrodo positivo) ou pela face do ânodo: as cargas geradas pela interação com a radiação devem se deslocar da posição de onde ocorreu a interação até os eletrodos. Se ela ocorrer próxima do eletrodo negativo, então os buracos têm que percorrer um caminho menor que os elétrons (que no caso teriam que atravessar quase toda extensão do detector). Como os buracos têm uma mobilidade dez vezes menor que a dos elétrons, a maior probabilidade na coleta completa de cargas ocorre quando

³⁴ Devido ao valor do *gap* de energia, o CZT é praticamente transparente ao IR.

a interação acontece próxima do eletrodo negativo. Concordando com os resultados da seção 4.3.3.

2. Do tratamento (polimento) químico realizado na superfície: como o CZT é um material de alta resistividade, as impurezas e defeitos na superfície podem fazer com que a resistividade da superfície diminua, fazendo com que as correntes de fuga da superfície sejam ordens de grandeza maiores que a corrente de fuga pelo *bulk* do material. Também a qualidade da superfície influencia na interface metal-semicondutor dos contatos. Há dois efeitos significantes, um deles é que a solução de ataque reage mais com o cádmio do que o telúrio mudando a estequiometria da superfície, outro é a incorporação de bromo [³⁵], na superfície. Para minimizar estes efeitos, um polimento mecânico de qualidade ótica é desejável, uma vez que a camada danificada, a ser removida pelo polimento químico, é menor. Resultados destas análises estão na seção 4.3.4

3. Da temperatura no processo de fabricação: a literatura revela que deve-se evitar expor o detetor a temperaturas superiores a 150°C (Burger *et al.*, 1999), pois é observado degradação permanente do detetor. Alguns autores (Chattopadhyay *et al.*, 2000) afirmam que são alterações que ocorrem na interface metal-semicondutor. Foram realizados experimentos e foi confirmada a degradação do detetor, e os resultados (na seção 4.3.5) revelam que pode não ser uma deterioração da interface metal-semicondutor, uma vez que o tratamento térmico foi realizado em um estágio anterior a deposição dos contatos. Ainda não há uma explicação satisfatória, uma vez que o ponto de fusão, na estequiometria de Cd_{0,5} / Te_{0,5}, é da ordem de 1050°C.

4. Da resistência em função da espessura (distância entre os eletrodos) da amostra: alguns autores afirmam que a interface metal-semicondutor sempre forma junção *Schottky* no caso do CZT e, portanto, a alta resistência medida nas curvas de I x V é devida a interface e não ao *bulk* do material (Bolotnikov *et al.*, 2002). Analisamos amostras com duas espessuras diferentes, e os resultados (na seção 4.3.6) revelam uma certa dependência com a espessura.

5. Normalmente os *wafers* de CZT [³⁶] são cortados na direção [111] para evidenciar os contornos de grão e poder selecionar uma região a partir de uma inspeção visual. Devido ao arranjo da estrutura cristalina, uma das faces do *wafers* tem a superfície terminada em cádmio e a superfície da face oposta terminada em telúrio. Os resultados da seção 4.3.7 revelam que para os dispositivos sensíveis somente a elétrons é melhor coletar os elétrons na face terminada em telúrio e para os dispositivos que são sensíveis a buracos e elétrons é melhor coletar os elétrons na face terminada em cádmio.

³⁵ O Br é o elemento ativo na solução de ataque (polimento) químico.

³⁶ Possui estrutura do tipo *Zinc-Blend*.

6. Da passivação da superfície: o controle das correntes de fuga na superfície foi feita por meio de anel de guarda [³⁷], porém pode-se tentar minimizar as correntes de fuga, adicionando-se uma etapa de passivação (por processo químico) da superfície (Chattopadhyay *et al.*, 2000 e Wright *et al.*, 2000). Os resultados (na seção 4.3.8) não revelaram diferenças significativas de desempenho antes e depois da passivação da superfície, talvez devido a presença do anel de guarda.

E na última seção, antes das conclusões, é citada a possibilidade de melhora na resolução dos detectores por meio da análise eletrônica (Jones e Woollam, 1975) da forma dos pulsos entregues pelo detector.

Este trabalho foi realizado no NSLS (National Synchrotron Light Source) [³⁸] de BNL (Brookhaven National Laboratory) em Long Island, estado de Nova York nos Estados Unidos, pelo programa de doutorado sanduíche (SWE) do CNPq, com a supervisão do pesquisador Dr. D. Peter Siddons. Este trabalho também contou com o apoio do pesquisador Giuseppe Camarda e com financiamento de BNL, LDRD (Laboratory Directed Research and Development) [³⁹].

³⁷ contato que envolve o cátodo e normalmente é conectado ao potencial de terra

³⁸ <http://www.nsls.bnl.gov/>

³⁹ <http://www.bnl.gov/ldr/>

Propriedades do CZT

Para se produzir detetores de raios X com resolução em energia, e operando a temperatura ambiente, são necessárias algumas propriedades:

1. “*Gap*” em energia acima de 1.5 eV, para se controlar o ruído térmico.
2. Número atômico alto dos elementos constituintes, para aumentar a probabilidade de interação fotoelétrica dos raios X.
3. Rigidez mecânica.
4. A possibilidade de crescer cristais com alta resistividade.
5. Fotosensibilidade.
6. Relativamente, boas propriedades de transporte de cargas: alto valor do produto da mobilidade vs. tempo de vida para elétrons (**e**) e buracos (**h**). Minimizando a recombinação e o aprisionamento de cargas e por consequência a perda da resolução em energia. E ao mesmo tempo permitindo trabalhar com tensões de polarização baixas, resultando em menores correntes de fuga e baixo ruído.

Os cristais de CZT que foram utilizados são comerciais, produzido pela Yinnel Inc. As propriedades típicas do CZT são [⁴⁰] :

Fórmula : $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$

Densidade : 5.78 cm³/gr

Z efetivo : 48

Band Gap : 1.56eV

Mobilidade x tempo de vida (e): 2E-3 cm²/V

Resistividade : 1E10 ohm-cm

⁴⁰ Bicron (www.detectors.saint-gobain.com)

4.1 - Caracterização no infravermelho (IR) e no visível

O material utilizado foi obtido da Yinnel Tech Inc., crescido pelo método modificado vertical Bridgman (*Modified Vertical Bridgman* - MVB) e foi intencionalmente dopado com índio para compensar os níveis de energia criados pela vacância de Cd e anti-sítios de Te, naturais do processo de crescimento, controlando assim a resistividade do material (Li *et al.*, 2002).

Especificações, segundo comunicação privada da Yinnel, são 10% de zinco, 20 a 100 Gohm-cm de resistividade, orientação (111) da superfície do *wafer* e do tipo **n** (“*n-type-like*”).

O tamanho do *wafer* é de aproximadamente 4 x 6 cm² e 2,5 mm de espessura, fig.4.3:

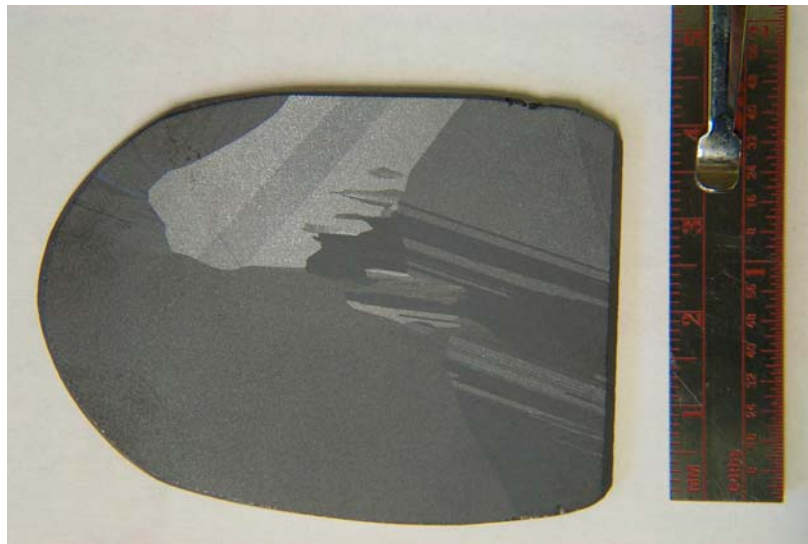


Fig.4.3 – *Wafer* de CdZnTe da Yinnel Tech Inc., 2,5mm de espessura.

Pela inspeção visual, é possível ver alguns contornos de grão.

O CZT tem a largura da região proibida (“*bandgap*”) praticamente no IR próximo e é quase transparente a radiação IR. A Fig.4.4 mostra imagens de IR tomadas por uma câmara CCD (Kodak DC290) e esta região está ressaltada na imagem do visível, a esquerda.

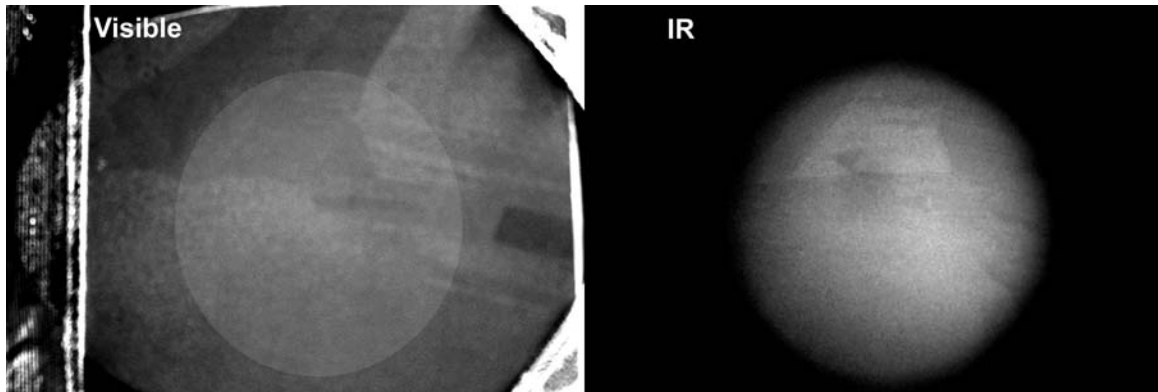


Fig. 4.4 – Imagens do visível, a esquerda, e de IR a direita em uma região de 25mm de diâmetro. A espessura do wafer de CZT é de 2,5 mm e fornecido pela Yinnel Tech Inc.

Pode-se confirmar que a estrutura que é observada na superfície, se estende para o interior do cristal.

Também foi realizada microscopia de IR de baixa resolução, simplesmente utilizando um microscópio convencional com um filtro IR e uma câmara CCD acoplada a ela. É possível ver alguns “pontos pretos”, fig.4.5, que acreditamos ser precipitação de telúrio (Schlesinger e James, 1995), uma vez que o cádmio é mais volátil e pode se desprender no processo de crescimento.

A fig. 4.5 mostra uma seqüência de imagens ao longo da espessura do cristal, apenas alterando a profundidade de foco do microscópio. A diagonal da imagem equivale a 0,5 mm. A imagem em “a” é a superfície de trás e a profundidade de foco vai mudando, até chegar na imagem “i”, superfície da frente, a 2,5 mm de distância da superfície de trás. Podemos ver precipitados ao longo de toda espessura da amostra, pontos pretos nas imagens de "b" a "h", nas imagens "a" e "i" (superfícies de trás e da frente) os pontos pretos podem corresponder também a defeitos de polimento da superfície. A resolução está limitada pelo comprimento de onda da luz, que é em torno de 1 μm . Todas as imagens são no modo transmissão.

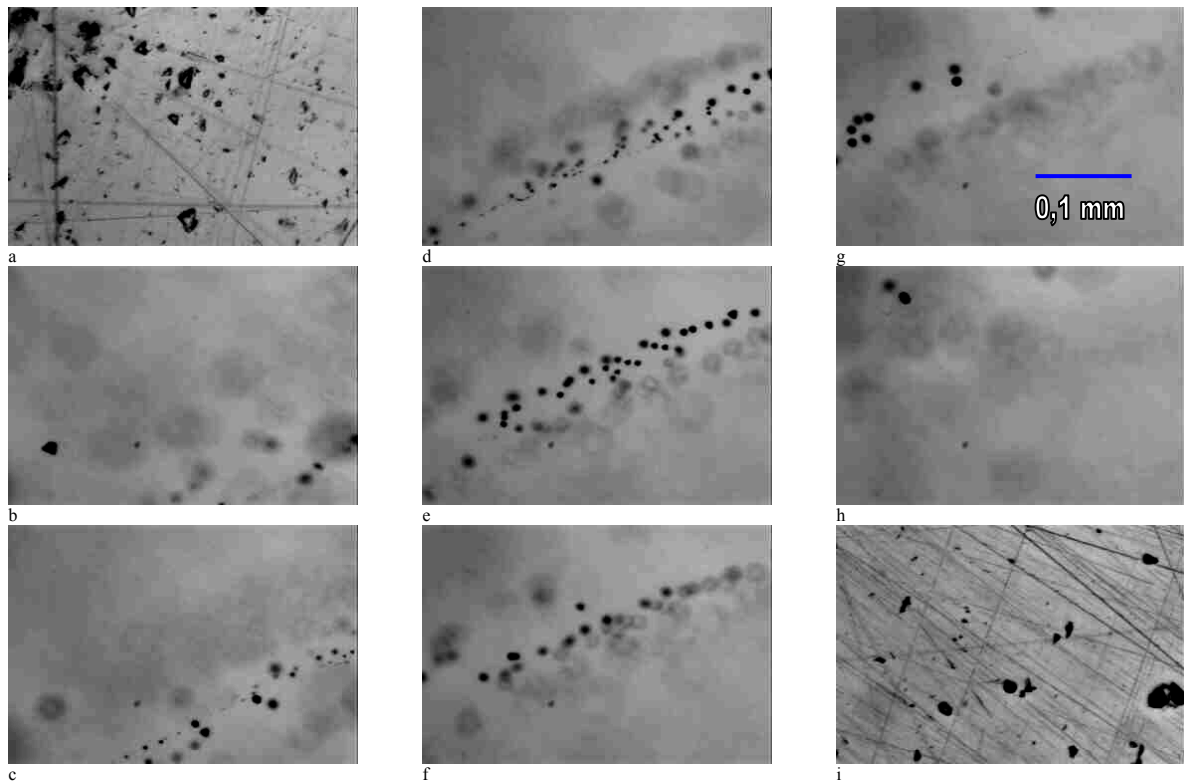


Fig.3.5 – Microscopia de IR alterando a profundidade de foco desde a superfície de trás (a) até a superfície da frente (i), distante 2,5 mm.

Uma microscopia de IR por varredura (XY) foi realizada na linha de luz ultravioleta, UV, (U10A) do NSLS. Foi selecionado o menor tamanho de *spot*, 10 μm , e realizada uma varredura compasso de 10 x 10 μm^2 . A área total inspecionada foi de 0,58 x 0,41 mm^2 . A fig.4.6 mostra o resultado em que cada ponto (no plano XY) corresponde a uma intensidade integrada por 20 s numa faixa de comprimentos de onda de 0,8 μm a 4 μm . A amostra a nível microscópico parece ser bastante homogênea e a fig.4.7 mostra a distribuição das intensidades transmitidas e revela uma distribuição estreita em torno de 800 a 825 contagens confirmando a homogeneidade da amostra na região analisada.

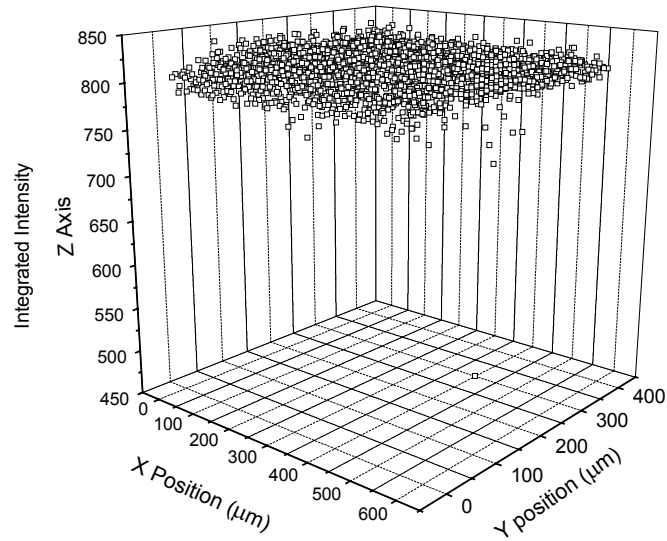


Fig.4.6 – Microscopia de IR, tamanho do feixe e passo de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, em uma amostra de CZT de 2 mm de espessura, comprimento de ondas de $0,8 \mu\text{m}$ a $4 \mu\text{m}$.

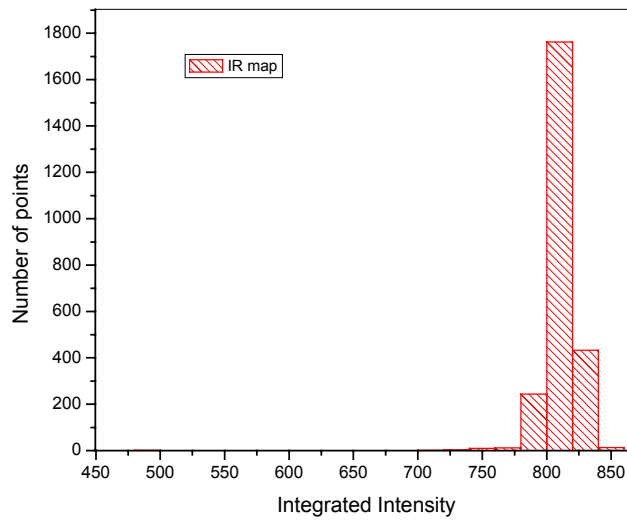


Fig.4.7 – Distribuição das intensidade do mapeamento de IR, da fig.4.6. Mostra intensidades bastante homogênea.

4.1.1 - Topografia de raios X

Topografias de raios X foram realizadas para avaliar a qualidade cristalina das amostras. Inicialmente foi utilizada uma fonte convencional de raios X com tubo de cobre e fizemos algumas topografias utilizando a linha característica $K\alpha$, em torno de 8 keV, e na geometria Bragg. Resultados estão apresentados nas figuras 4.8 e 4.9 que correspondem a imagem por raios X e visível respectivamente.

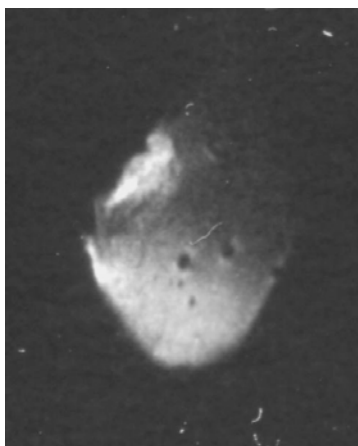


Fig.4.8 – Imagem de raios X do CZT (620), em modo de reflexão (Bragg). $CuK\alpha$.

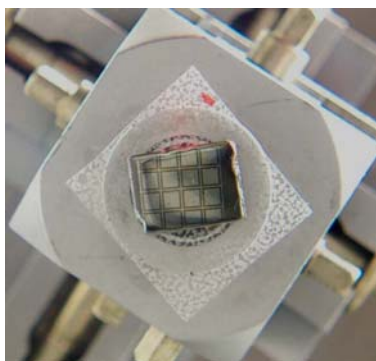


Fig.4.9 – Imagem do visível do CZT da Fig.4.8.

A imagem de raios X é distorcida, pois é a projeção, angular, da “superfície” do cristal no filme fotográfico. O plano de Bragg que está difratando é o (620).

A geometria Bragg é sensível a superfície do cristal, isto é, a profundidade de penetração é na ordem de micra. Para poder avaliar o “*bulk*” do cristal, foi realizado topografia de feixe branco na geometria Laue (Authier, 2001, cap. 17), utilizando a estação X17B1 equipada com “*wiggler*”. O feixe branco, antes da amostra, foi condicionado por filtros de alumínio e cobre para minimizar a carga térmica na amostra e diminuir o ruído de fundo. Em torno de 12 mm de Cu envolto por 5 mm de Al o que permite energias acima de

120 keV chegando na amostra. A distância entre a amostra e o filme foi de 1,3 m e posicionado a 7,5 cm acima da direção do raios X. As imagens foram registradas em “*Image plate*” e filme industrial de raios X (Kodak Industrex Sr series).

O resultado de um cristal de 2 mm de espessura da eV-Products [41] é mostrado na fig.4.10. Também tentamos fazer topografias na linha X15, equipada com dipolo (“*bend magnet*”), porém só foi possível obter imagens de amostras com 0,5 mm de espessura.

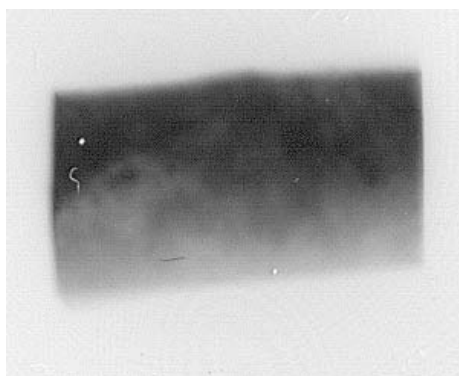


Fig.4.10 – Topografia de feixe branco em transmissão de um cristal da eV-Products, CZT com 2 mm de espessura.

A imagem da fig.4.10 foi obtida com tamanho de feixe de $5 \times 11 \text{ mm}^2$ e tempo de exposição de 6 min. A parte inferior é menos intensa porque o centro da fenda vertical não estava alinhado com o centro do feixe, como a distribuição de intensidade do feixe é gaussiano, ela cai de modo suave ao se distanciar do máximo (centro).

Esta amostra obtida da eV-Products foi crescida por HPB (“*High Pressure Bridgman*”), com tamanho de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ de superfície e 2 mm de espessura. É possível observar alguma modulação na intensidade que pode-se relacionar com a mosaicidade do cristal. Como as energias que estão sendo difratadas são altas, acima de 100 keV, os ângulos são baixos, alguns graus, e quase insensíveis a variação inter-atômica da rede, “*stress*” por exemplo. A imagem no geral não é distorcida.

⁴¹ <http://www.evproducts.com/>

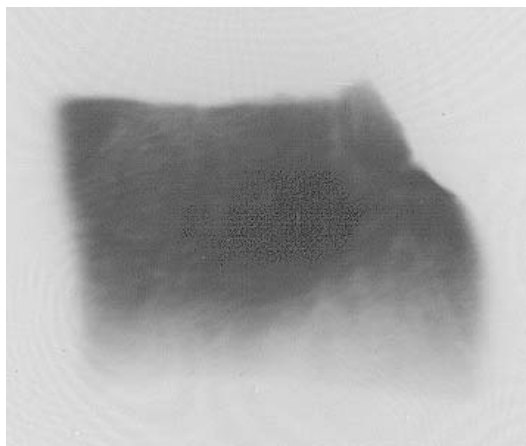


Fig.4.11 - Topografia de feixe branco em transmissão de um cristal de CZT da Yinnel, com 2,5 mm de espessura.

A fig.4.11 mostra a topografia de feixe branco de parte de um cristal de CZT produzido pela Yinnel, com espessura de 2,5 mm, as duas faces foram polidas mecânica e quimicamente. O tempo de exposição foi de 6 min. e tamanho de feixe de 5 x 11 mm². Observa-se que a imagem do feixe difratado foi distorcido pela amostra.



Fig.4.12 - Topografia de seção (feixe branco) do cristal de CZT da Yinnel, com 2,5 mm de espessura.

Da mesma porção do cristal mostrado na fig.4.11, foi realizado uma topografia de seção com uma fenda de tungstênio de 25 μm x 10 mm com resultado na fig.4.12. A partir da imagem, foi estimado uma mosaicidade de 52". Esta técnica não é sensível ao tensionamento dos planos difratantes, pois a divergência do feixe incidente é pequena o que garante quase que um único θ incidente e portanto um único 2θ difratado a comprimentos de ondas diferentes para o caso de cristal tensionado. No caso do cristal mosaico, o θ incidente muda um pouco devido a mosaicidade, refletindo em um 2θ um pouco diferente (a comprimentos de onda diferente também), *i.e.* o feixe difratado desloca-se um pouco espacialmente.



Fig.4.13 – Topografia de seção (feixe branco) de um cristal de CZT de 12 x 12 x 12mm³ da eV-Products.

A fig.4.13 mostra a topografia de seção de um cristal de CZT de 12 mm de espessura crescido pela eV-products. O tempo de exposição foi de 30 min. A intensidade é baixa devido a absorção da amostra, e o contraste é baixo devido a radiação espalhada, que compõe o ruído de fundo, BG (*background*).

4.2 - Processo de fabricação

O processo de fabricação partiu de um *wafer* comercial de CZT, fig.4.3, pois o crescimento de monocristal de CZT é bastante complicado. O *wafer* foi cortado por uma serra de fio adiamantado de baixa rotação, seguido por um polimento mecânico até atingir qualidade ótica de espelho, e polimento químico para remover a camada danificada pelo polimento mecânico. O passo seguinte foi definir a geometria dos contatos por litografia e por último a deposição dos contatos de ouro por *electroless*.

4.2.1 Corte das Amostras

As amostras para teste foram de aproximadamente de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ de área e 2 mm de espessura, no qual foi arranjado um padrão de 4×4 elementos, total de 16 pixels, de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ cada. Estas amostras foram usadas para realizar testes com a finalidade de definir o processo de fabricação mais adequado ao material fornecido pela Yinnel, para a produção de detetores de raios X.

O processo de litografia dá flexibilidade de projetar a geometria de contatos mais adequada as necessidades específicas de cada experimento, fig.4.44.

O corte do *wafer* de CZT, que é um material quebradiço, foi feito por uma serra de fio adiamantado, fig.4.14. Foi utilizada uma cera de baixo ponto de fusão, $85 \text{ }^\circ\text{C}$, para fixar o *wafer* no suporte. Temperaturas acima de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ deve ser evitado no processo de fabricação, pois observou-se degradação do desempenho dos detetores expostos a esta temperatura (Burger *et al.*, 1999). Em alguns casos é possível fixar a amostra no suporte por meio de uma fita dupla face removível.



Fig.4.14 – Serra de fio adiamantado.

4.2.2 Polimento

Para preservar a resolução em energia do detetor, toda a carga gerada pela interação do raio X deve ser coletada. A interface entre o contato e a superfície do material tem papel crítico, *i.e.* qualquer defeito na superfície pode atuar como um centro de aprisionamento de cargas e/ou centro de recombinação das cargas que se traduz em perdas de carga. Uma qualidade ótica da superfície é assegurada para minimizar as perdas na interface metal-semicondutor, por meio de um polimento mecânico e químico.

Polimento mecânico

O polimento mecânico deve ser feito em uma superfície plana e assegurar faces paralelas, para isto um dispositivo (“*jig*”) de polimento foi utilizado. A amostra é montada no

suporte (“*fixture*”) de polimento, fig.4.15 com a cera de baixo ponto de fusão, como anteriormente, provendo boa rigidez e força mecânicas.



Fig.4.15 – Suporte (fixture) de polimento (SBT, Inc. Model 154)

A face a ser polida é controladamente pressionada contra um papel abrasivo especial, que é fixo no disco rotatório de uma politriz ou em uma placa (de vidro) para polimento manual. Papéis com diferentes tamanhos de grão são utilizados em conjunto com vários tecidos para polimento impregnados com pasta de diamante (tamanho de grão médio de 1 μm) ou óxido de alumínio em pó. Também foi importante encontrar uma sistemática de polimento para minimizar a quantidade de riscos na superfície. A fig.4.16 mostra os materiais utilizados para o polimento mecânico.

Um bom polimento mecânico significa um polimento químico menos intenso, que segundo análise apresentado a frente, afeta o desempenho do detetor.



Fig.4.16 – kit para polimento mecânico.

Após o polimento mecânico, a cera é removida simplesmente mergulhando a amostra em acetona, porém este procedimento se mostrou insuficiente para remover completamente a cera. Evitando aquecer a amostra a temperaturas elevadas por motivos explicados anteriormente, foi utilizado um sistema fechado de acetona em ebulição (fig.4.17) para garantir a remoção completa da cera utilizada para fixação da amostra.



Fig.4.17 – Desingraxante a acetona em ebulição com ciclo fechado.

Uma imagem da amostra após o polimento mecânico é mostrado na fig.4.18, e uma ampliação desta, obtida por um microscópio ótico, Nikon Methaphot, é mostrada no detalhe

da fig.4.18. Esta imagem foi registrada por uma câmara CCD, Kodak MDS 290 System, adaptada ao microscópio, mostrado na fig.4.19.

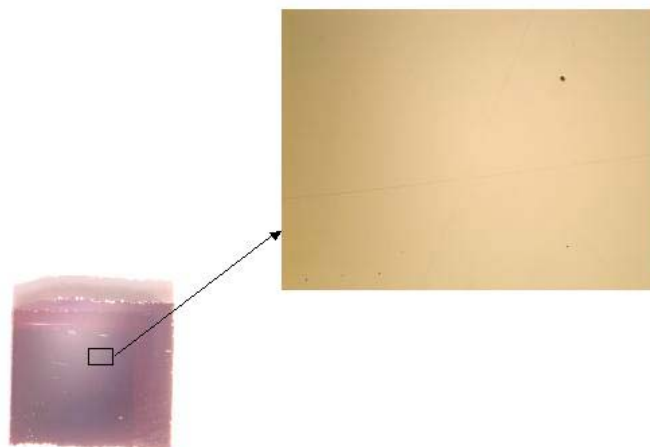


Fig.4.18 – Amostra após o polimento mecânico, o detalhe visto através de um microscópio ótico revela uma superfície livre de riscos.



Fig.4.19 – Câmara digital da Kodak adaptada ao microscópio da Nikon.

Polimento químico

Antes da deposição de contatos, a amostra sofre um ataque químico para remover a camada danificada pelo processo de polimento mecânico. As soluções base para o polimento químico são:

1. Solução de Bromo [⁴²] em Metanol (BrMe);
2. Solução de Bromo em ácido láctico e etileno glicol (LB);

Para cada conjunto de amostras foram utilizadas soluções recém preparadas. Soluções envelhecidas, por algumas horas, apresentaram perda de coloração (em geral vermelho, quase roxo quando recém preparada e rosa claro quando velho), o que associamos a uma perda (desprendimento) do bromo da solução, também ao longo do tempo o PH da solução diminui. As concentrações típicas de Br variaram de 0,5% a 5% e a concentração de ácido láctico em torno de 20%.

Um exemplo de ataque químico, é agitar levemente a amostra em cada uma destas soluções, na seqüência descrita: 0.5%BrMe seguido de 2%Br 20%Ácido Láctico 80%Etileno Glicol e seguido de Metanol. Estas soluções deixam a superfície rica em Te (Rouse *et al.*, 2002), então, para diminuir a concentração das soluções ou diminuir o tempo de ataque químico, um bom polimento mecânico se faz necessário.

Estudo sistemático do efeito das soluções de polimento químico no desempenho do detector é apresentado na seção 4.3.4.

4.2.3 Litografia e deposição de contatos

Litografia

O interesse principal é de fabricar contatos de qualquer geometria, fig.4.44, que sejam mais adequados a cada experimento, e para isto se faz necessário a definição dos contatos por litografia.

O sistema de litografia está instalado em uma sala limpa (*Clean Room*) e consiste de uma máquina de “*spinning*” (Headway Research Inc. EC 101) com sistema a vácuo para

fixação da amostra, um forno com temperatura controlada (Dataplate Digital *hot plate/stirrer*) com sistema a vácuo para fixação, uma fonte de luz UV (Oriel 87240) com controle do diafragma “*shutter*” por temporizador, e um sistema de alinhamento de máscara a vácuo (Oriel 83210) que são mostrados na fig. 4.20.



Fig.4.20 – Sistema de litografia por contato, fonte de UV e estágio para alinhamento da máscara.

Para formar o padrão de contatos na superfície do cristal, foi utilizada a técnica de “*lift-off*”: a região aonde não se quer deposição de metal (ouro) é protegida pelo fotoresiste, e o contato é depositado por toda superfície e em seguida a amostra é mergulhada em um solvente para remover o fotoresiste e, junto, o metal das regiões protegidas pelo fotoresiste.

Após o polimento químico, uma fina camada de fotoresiste é aplicada à superfície do cristal, através de “*spin coating*”, partindo de zero a 4000 rpm em aproximadamente 40 segundos. Este processo produz uma camada homogênea e livre de bolhas de fotoresiste positivo (Shipley S1811), com espessura aproximada de 1 μm , que é aquecido para que o solvente se desprenda por completo. Foi evitado as altas temperaturas e o choque térmico, controlando-se a temperatura máxima e a taxa com que a temperatura varia.

O sistema de exposição consistiu de uma lâmpada de UV que catalisa o fotoresiste através da máscara de campo claro, fig. 4.21. O tempo de exposição foi de 40 segundos.

⁴² Deve-se ter um cuidado especial ao manusear o Bromo, pois este elemento é muito reativo.

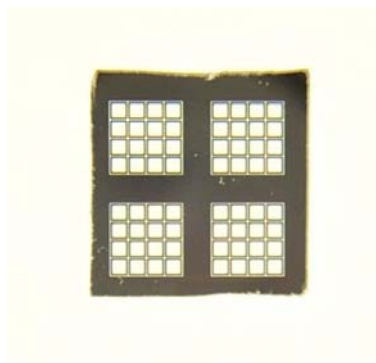


Fig.4.21 – Cada pixel tem $1 \times 1 \text{ mm}^2$ e é envolto por um anel de guarda - filete contínuo que contorna completamente cada pixel e é polarizado de forma a minimizar as correntes de fuga na superfície.

A máscara de cromo utilizada para produzir os detetores, consistiu de quatro grupos de 4×4 pixels de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ cada. Cada pixel possui um anel de guarda que será polarizado de modo adequado a minimizar as correntes de fuga na superfície (reduzindo o ruído aleatório) e melhorando a resolução do detetor.

Para remover o fotoresiste das regiões expostas à luz UV, foi utilizando o solvente PRS 3000 Stripper da Backer.

Deposição de metal

A literatura (Schlesinger, *et al.*, 2001) sugere contatos de ouro ou platina para que se obtenha contato ôhmico. Foi realizada a deposição de contatos em uma câmara de vácuo termo evaporando um fio de ouro/paládio (60/40), evaporadora Denton DV-502A, porém a adesão se mostrou muito pobre. Seguindo a literatura, foi depositado contato por solução química e “*electroless*”. Um bom resultado foi obtido com HAuCl_4 , com tempo de exposição de 10s a 2 min. com 5% de ouro na solução. Desta forma é possível fazer um depósito seletivo de ouro sobre o CZT, sem a necessidade do “*lift off*”, uma vez que o ouro não se deposita sobre o fotoresiste. Uma etapa que está sendo implementada é a deposição de contato dentro de uma caixa de luvas (*glove box* - Terra Universal Series 100) com uma atmosfera controlada de N_2 , pois suspeitamos de uma reação de oxidação da superfície do CZT durante o processo de deposição dos contatos, formando uma camada isolante entre o cristal e o contato. O procedimento, dentro da caixa de luvas, seria: mergulhar a amostra em uma solução de 0,5%BrMe por 10 a 15 segundos, em seguida em água destilada e deionizada e por último na solução de ouro. A solução de BrMe não ataca o fotoresiste.

As outras opções para o depósito de contato são: 1) platina por “*electroless*”, 2) termo-evaporar ouro, 3) talvez, termo-evaporar platina, 4) “*sputtering*” de ouro e 5) “*sputtering*” de platina.

Após a deposição dos contatos, a amostra está pronta para ser montada em um suporte e realização das conexões elétricas. O suporte foi uma placa cerâmica de 0,5 mm de espessura, a face posterior da amostra, que não tem o padrão de pixels, somente um contato contínuo de ouro, é colado sobre um dos contatos da placa cerâmica, enquanto que os pixels são conectados por meio de um fio de ouro de 25 μm aos contatos na placa cerâmica. A “cola” utilizada foi o grafite coloidal. Um detetor pronto para testes é mostrado na fig.4.22:

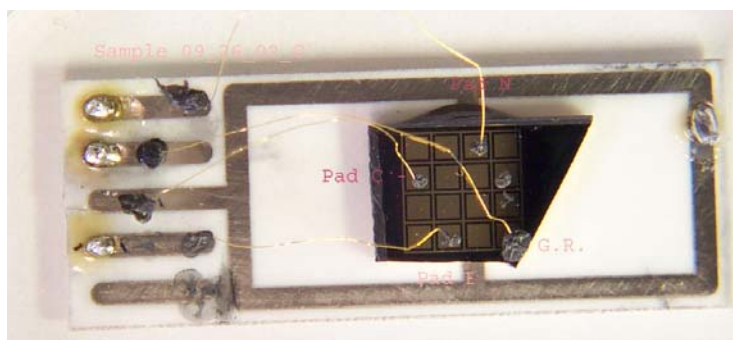


Fig.4.22 – Detetor montado sobre a placa cerâmica. As conexões são por fio de ouro de 25 μm e fixas por grafite coloidal.

Outra alternativa para as conexões é utilizar uma máquina de fiação (*wedge bonde*), fig.4.23, que conecta os fios por meio de fricção mecânica gerada por um transdutor ultrassônico.



Fig.4.23 - *Wedge bonder* (Kulicke and Soffa Industries, Inc. Model 4123)

Foi encontrado problema em danificar a superfície do detetor ao fazer conexões com a máquina de fiação, uma das razões é que o CZT é um material quebradiço e frágil, como é um monocristal composto de três elementos, é de se esperar que esteja bastante tensionado. Trabalhos estão em andamento no sentido de tentar resolver este problema.

4.3.1 - Caracterização elétrica e testes

Foi construído um sistema dedicado para fazer caracterizações automatizadas de capacitância contra tensão (CxV) e corrente contra tensão (IxV). O sistema é composto por uma câmara escura (*dark box*) Alessi ERA-01, uma estação de provas (*probe station*) Signatone H100 series, uma fonte de tensão e pico amperímetro Keithley 487, um medidor de capacitância (*C-Meter/C-V Plotter*) HP 4280A e um micro IBM-PC compatível rodando um programa “*home-made*” em LabView [43]. O sistema é mostrado na fig. 4.24.



Fig.4.24 – Arranjo experimental para medidas de CxV e IxV.

A câmara escura tem dupla função, proteger o dispositivo contra a luz, pois os detetores são sensíveis a luz visível e blindagem elétrica visando a redução de ruídos.

Foi observado que as curvas de CV são praticamente constantes, fig.4.27, e acreditamos que isto é devido a resistividade do “*bulk*” do material, que é na ordem de $10^{10}\Omega$. E mesmo em regiões completamente depletadas, a componente resistiva em série domina sobre a reatância capacitiva, como no modelo da fig.4.25. Uma proposta é de se tentar medir a capacitância com baixa frequência, 7 Hz em vez de 1MHz do medidor da HP, para que a componente capacitiva seja da ordem da componente resistiva.

⁴³ National Instruments

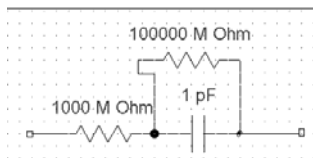


Fig.4.25 – Valores típicos para um modelo elétrico de detector de CZT.

As fig.4.26 e fig.4.27 mostram medidas típicas de corrente contra tensão e capacitância contra tensão, respectivamente.

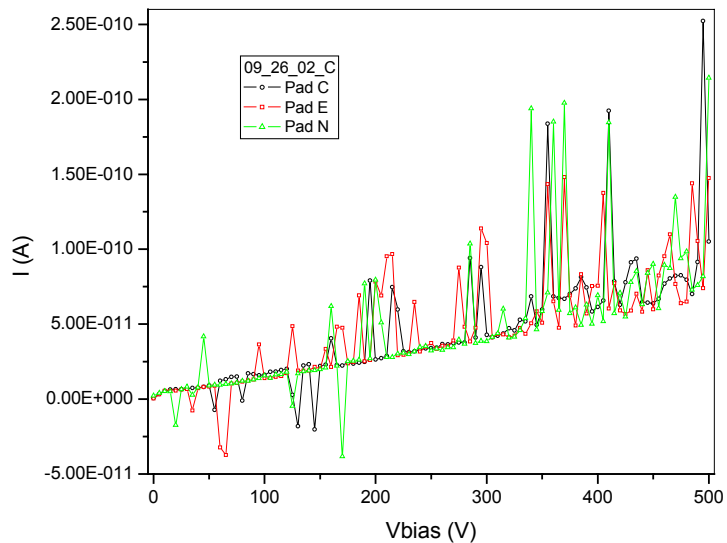


Fig. 4.26 – Curvas de corrente contra tensão, para três diferentes pixels. Nota-se a alta resistividade do CZT.

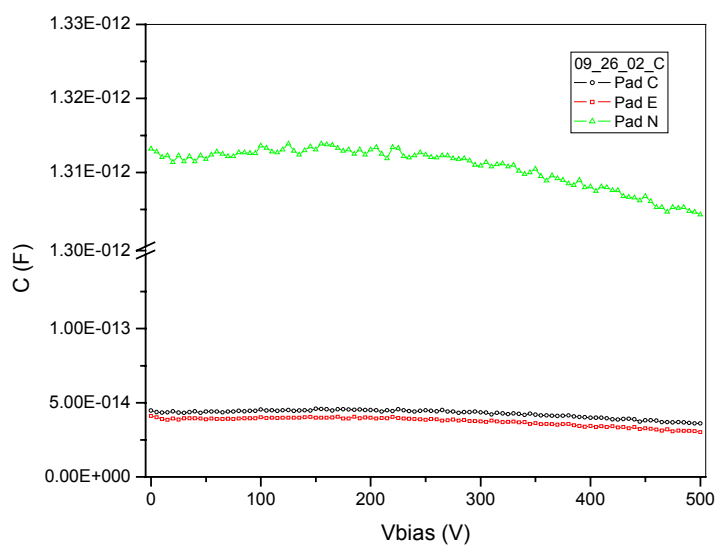


Fig. 4.27 – Curvas de capacitância contra tensão para três diferentes pixels, aparentemente a componente resistiva em série está dominando as medidas.

4.3.2 - Medidas de espectro em energias

Os espectros em energias foram adquiridos utilizando amplificador e “*sharper amplifier*” (DeGeronimo *et al.*, 2000) dedicado [44] e um multicanal, MCA, comercial (PCA3 da EG&G) controlado por um IBM-PC, o diagrama de testes é mostrado na fig.4.28 :

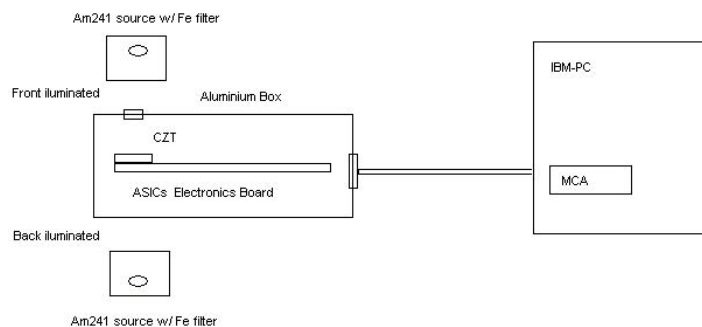


Fig.4.28 – Arranjo experimental para a aquisição do espectro em energia.

4.3.3 - Radiação incidindo pelo cátodo ou ânodo, tempo de integração e tensão de polarização.

Um espectro típico é mostrado na fig.4.29 e foi obtido a partir de uma fonte de Am241 selada e fortemente filtrada por ferro para que passe somente a linha principal de 59,5 keV. No espectro é visível a linha do Am241, e os picos de escape do Te e do Cd. A assimetria do pico de 59,5 keV é devido a coleta incompleta de cargas.

⁴⁴ Microchip (ASIC) projetado na divisão de Instrumentação de BNL, especificamente para trabalhar com detectores CZT. A produção e emcapsulamento do microchip foi realizada por terceiros e a montagem da eletrônica do detetor em BNL.

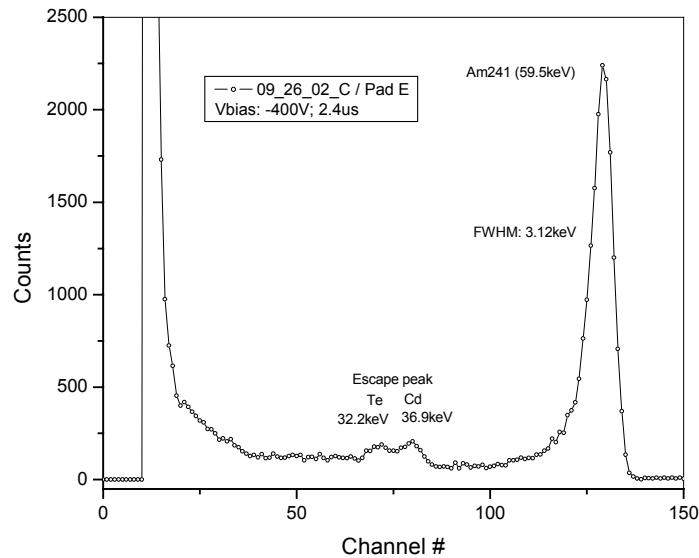


Fig.4.29 – Espectro em energia do Am241 iluminando o detector de CZT pelo eletrodo negativo. Pode-se observar o pico principal de 59,5 keV e os picos de escape do Cd e Te. Tensão de polarização de 400V.

Para o mesmo pixel, foi adquirido um espectro iluminando-se o detector pela frente (eletrodo positivo) e um outro espectro iluminando-se o detector por trás (eletrodo negativo). A tensão de polarização foi de -400 V e com tempos de integração de $0,6\ \mu\text{s}$, $1,2\ \mu\text{s}$, $2,4\ \mu\text{s}$ e $4\ \mu\text{s}$. Os resultados estão representados nas figuras 4.30 e 4.31 :

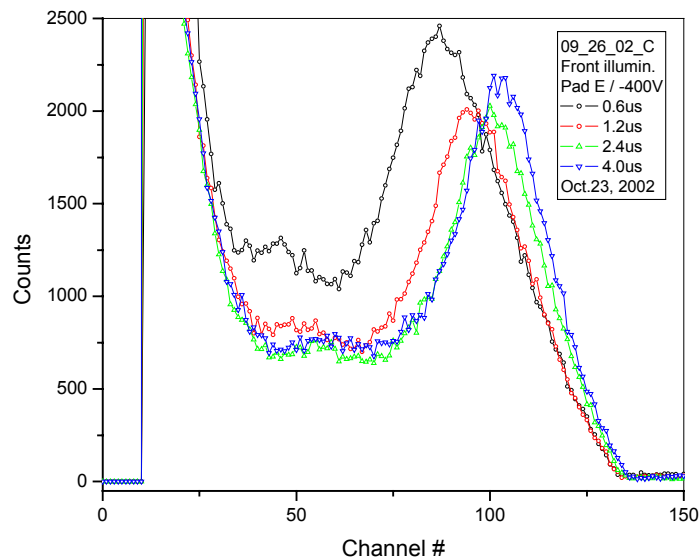


Fig.4.30 – Espectro de energia do Am241 em função do tempo de integração para detector iluminado pelo eletrodo positivo.

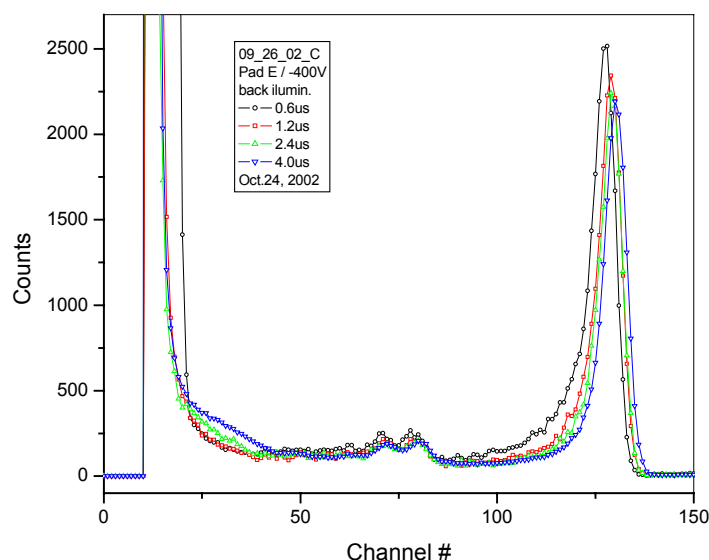


Fig.4.31 – Espectro de energia do Am241 em função do tempo de integração para detector iluminado pelo eletrodo negativo.

Aparentemente a mobilidade dos buracos é o fator dominante [⁴⁵], pois quando a amostra é iluminada por trás, fig.4.29, as cargas são geradas próximas (em torno de 0,5 mm de profundidade) ao eletrodo negativo, sendo que os buracos precisam se deslocar por uma distância menor que os elétrons para serem coletados. Quando os buracos precisam se deslocar por uma distância pequena, a probabilidade de serem aprisionados ou sofrerem recombinação é menor do que no caso em que os buracos precisam viajar uma distância maior, que é o caso do detector iluminado pela frente. Isto explica o resultado melhor obtido para o caso do detector iluminado por trás. Quando aumentamos o tempo de integração do amplificador de forma (*shaper amplifier*) de 0,6 μ s para 4,0 μ s, obtemos uma melhor resolução em energias, porque deste modo permitimos mais tempo para que os buracos atinjam o contato negativo possibilitando uma coleta mais completa de cargas, fig.4.32. O aumento demasiado no tempo de integração também contribui para a degradação da resolução em energia, pois o ruído aleatório (“*shot noise*”) é integrado junto e, acima de um certo período de integração, o ruído aleatório passa a dominar.

⁴⁵ Uma vez que a mobilidade dos buracos, 120 cm²/V.s, é aproximadamente 10 vezes menor que a mobilidade dos elétrons, 1350 cm² / V.s (Schlesinger e James, 1995, p.470).

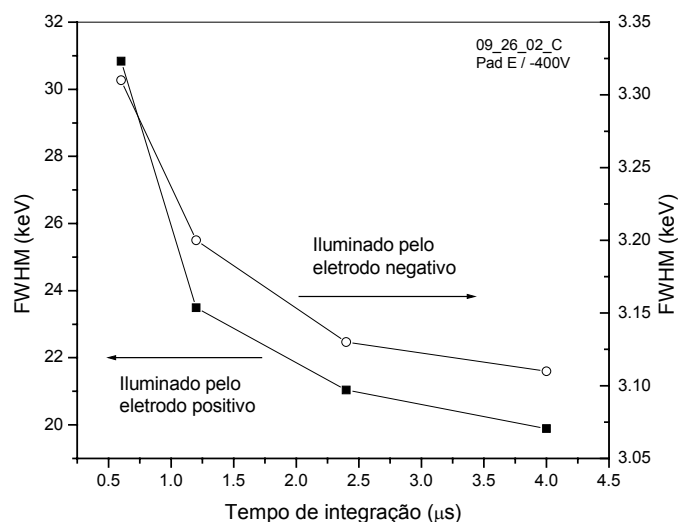


Fig.4.32 – Resolução em energias em função do tempo de integração, correspondente a figuras 4.30 e 4.31. Tensão de polarização de 400 V.

A fig.4.33 mostra os espectros em energia, com tempo de integração ajustado para 1.2 μs, e tensões de polarização de -100 V a -500V, i.e. a dependência da resolução em função do campo elétrico aplicado. Aumentando o campo elétrico aplicado o pico de 59,5 keV se desloca para posições de canais maiores e a resolução melhora.

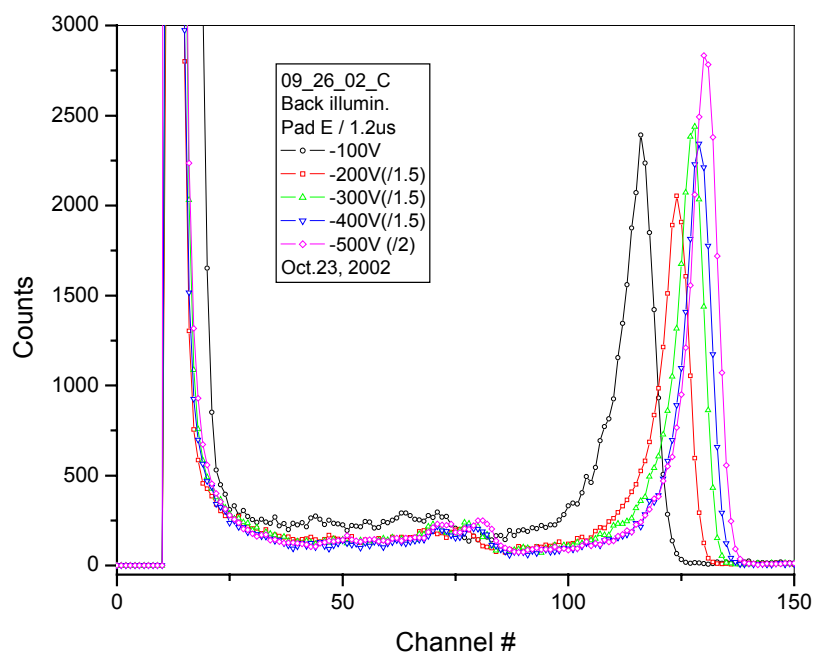


Fig.4.33 – Espectro em energia da linha de 59,5 keV do Am241 para diversas tensões de polarização. Detetor de 2 mm de espessura, iluminado pelo lado do eletrodo negativo.

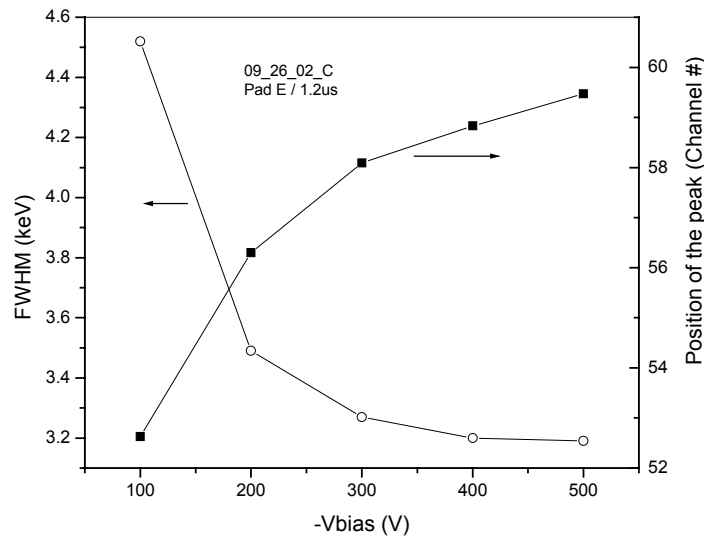


Fig.4.34 – (▪): posição do pico de 59,5 keV e (○) resolução em energia do pico de 59,5 keV em função das tensões de polarização, correspondentes aos gráficos da fig.4.33.

Provavelmente porque aumentando o campo elétrico, aumentamos a velocidade dos portadores e portanto as cargas estão menos susceptíveis a recombinação e/ou aprisionamento. O incremento do campo elétrico faz, também, com que a corrente de fuga aumente, aumentando o ruído aleatório.

Na fig.4.34 a curva com círculos aberto mostra a resolução em energia em função da tensão de polarização e a curva com quadrados cheios a posição, em numero de canal, da linha de 59,5 keV em função da tensão de polarização.

4.3.4 - Estudo das soluções de polimento químico

Sample Name / Pad	5% BM	2% LB	.5% BM	No ne	FWHM (keV) 1.2.µs	IV before mount	IV after mount	IV slow	Observ.
G				x	9.60 @ -100V 4.01 @ -200V	2.44nA @ 100V 0.488nA @ 200V			17.2nA @ 500V (before) 1.02nA @ 500V (before)
0.5% BrMe			2'		4.23 @ -200V 4.61 @ -400V	40pA @ 200V 90pA @ 400V	65pA @ 200V 76pA @ 400V		109pA (bf)/4.89nA(af) 500 11.5pA (bf) @ 500V
5% BrMe	2'				4.73 @ -500V 4.25 @ -500V 3.41 @ -500V			38.5pA @ 500V 40.7pA @ 500V 50pA @ 500V	
LA 30min		30'			7.54 @ -200V			685pA @ 200V	
09_26_02_C		2'	30"		4.09 @ -500V 3.19 @ -500V 3.28 @ -400V	105pA @ 500V 74pA @ 500V 69pA @ 400V	497pA @ 500V 4.45nA @ 500V 78pA @ 400V	1.49nA @ 500V 1.52nA @ 500V ^a 203pA @ 400V	^a very assymmetric
09_26_02_B		2'			3.69 @ -500V 6.17 @ -400V 3.03 @ -500V			1.69nA @ 500V 243pA @ 400V 1.83nA @ 500V	
NoChem				x	3.85 @ -200V 3.59 @ -200V			9.9nA @ 200V 8.07nA @ 200V	

Notes: 1) N^o: minute; 2) N^o: second; 3) **Bold**: 1st step; 4) Room temperature; 5) BM : BrMe; 6) LB : 2%Br 20%Lactic Acid 80% Ethilene Glycol
7) None : only mechanical polish

Tabela 4.1 – Soluções para o polimento químico.

Este estudo tenta definir qual solução e processo de ataque químico que é mais adequado a produção de detetores de CZT. As receitas são encontradas na literatura (Schlesinger *et al.*, 2001), e três delas foram selecionadas: 5% de Bromo em Metanol (5%BM), 2% de Bromo em 20% de Ácido Lático e em 80% de Etileno Glicol (2%LB) e 0,5% de Bromo em Metanol (0.5%BM), e combinação entre elas. A tabela 4.1 mostra um sumário dos resultados. DI significa água destilada e deionizada.

Todas as amostras passaram por um processo de polimento mecânico e químico, seguido por litografia e deposição química por *electroless* dos contatos de ouro. Uma matriz de 4 x 4 pixels foi feita e cada pixel com 1 x 1 mm² envolto por um anel de guarda, que foi conectado a terra nos procedimentos de teste elétrico e detecção. Todas as conexões entre pixel e contatos da placa cerâmica (fig.4.22) foram feitas manualmente, e por este motivo nem todos os pixels foram conectados.

Para uma mesma amostra, há flutuações nos resultados que associamos a inhomogeneidade do material, como revelado pela análise de IR (fig.4.5), e por esta razão não é fácil tecer uma conclusão sem um bom volume de dados. Mesmo assim, aparentemente as amostras tratadas com ácido lático, amostra 09_26_02_C (.5%BM/30sec. + 2%LB/2min. + Metanol/2min. + mergulho em DI) e amostra 09_26_02_B (2%LB/2min. + Metanol/2min. + mergulho em DI), revelaram os melhores resultados, com 3.03keV de FWHM @ 59,5 keV.

Para algumas amostras foram realizadas as curvas de IV antes e depois de montar as amostras na base de cerâmica e observamos um aumento da corrente de fuga. Parece que isto está relacionado com a adsorção de umidade na superfície do cristal [⁴⁶]. No início, as varreduras de IV foram realizadas com 1 segundo por ponto e o resultado era em alguns casos muito ruidoso, mais tarde concluímos que o ruído é devido ao processo de aprisionamento e liberação de cargas. Para minimizar este efeito a o tempo de integração foi incrementado para 5 segundos por ponto.

Algumas amostras revelaram resolução de energia ótima com tensão de polarização menor que -500 V [⁴⁷], e isto é devido ao equilíbrio entre o ruído aleatório (*shot noise*) decorrente da corrente de fuga e a coleta incompleta de cargas devido ao processo de aprisionamento e recombinação. Se aumentamos a tensão de polarização, aumentamos a eficiência na coleta de cargas, pois a mobilidade das cargas é proporcional ao campo elétrico interno e se as cargas têm alta mobilidade a probabilidade de aprisionamento e/ou recombinação diminui. Por outro lado, a corrente de fuga é proporcional a tensão de

⁴⁶ Apesar do CZT ser um material hidrofóbico, Chen *et al.* (1997).

⁴⁷ Limite estipulado para evitar descargas e/ou correntes de fuga elevadas que poderiam danificar os dispositivos.

polarização, aumentando o ruído aleatório. O tempo de integração no amplificador de forma (*shaper amplifier*) também influencia no equilíbrio entre eficiência na coleta de cargas e geração de ruído, fig.4.32. Mantivemos o tempo de integração fixo para ser possível comparar os resultados. Foi utilizado 1,2 μ s no tempo de integração como referência, pois há interesse em um dispositivo rápido para a utilização em experimentos em síncrotrons.

Análise do Bromo

O elemento ativo do polimento químico é o Bromo, geralmente diluído a poucos por cento em metanol (BrMe). Para tentar detectar a presença de Bromo na superfície, fizemos uma análise de fotoemissão de elétrons excitado por radiação ultravioleta (UV) que revelou possível traços do bromo. Para confirmar a hipótese, uma análise em EXAFS foi realizada para verificar a presença da borda de absorção do Bromo, resultado confirmado e mostrado na fig.4.35 :

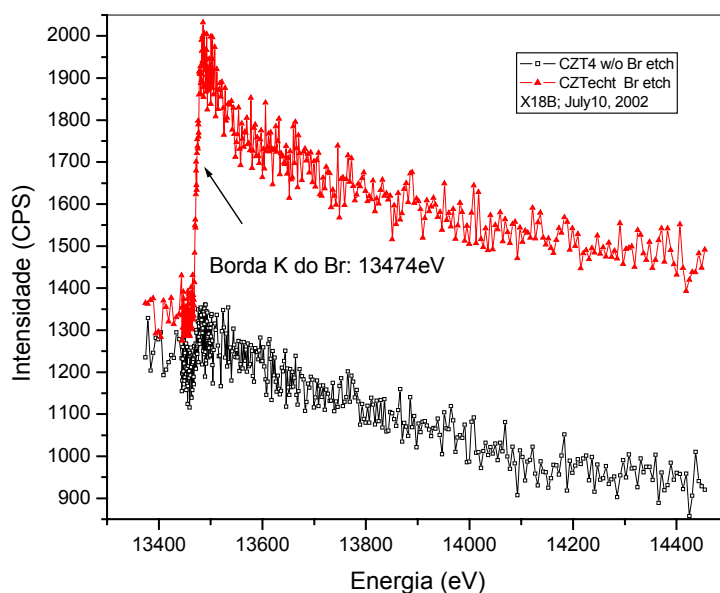


Fig.4.35 – Varredura em energia da borda de absorção do Br . A amostra (\blacktriangle) foi tratada com uma solução de 2%BrMe por 2 min., e a amostra (\square) outra sem tratamento químico.

4.3.5 - Estudo da temperatura no processo

Vários autores reportam que se deve evitar temperaturas superior a 150°C em qualquer estágio do processo de produção de detectores de CZT (Schlesinger *et al.*, 2001), entretanto, poucos tecem explicações do motivo pelo qual isto ocorre. Uma explicação é que a estas temperaturas ocorre uma reação entre o contato e a interface da superfície, danificando o detector. Para verificar esta hipótese, uma amostra foi aquecida em vácuo até uma temperatura de 200°C, após o corte e antes do polimento mecânico. Em seguida realizado o processo padrão de fabricação:

Amostra : 03_01_24_C

1. Aquecido a 200°C.
2. Polimento mecânico.
3. Ataque químico: 1% BrMe/1min.
Me/2min.
Água DI .
4. Litografia: *spin* por 40s até 4000 rpm.
Exposição por 11s @ 6A.
Revelação por 30s.
5. Contatos: 30s em solução de 5% H_{Au}Cl₄.

O resultado foi um detector com alta corrente de fuga, mostrando que o problema não é, ou somente não é, na interface entre metal – semicondutor, pois aquecemos a amostra antes do processo de deposição de contatos. Foi adquirido espectros de energia, mas o ruído aleatório mostrou-se dominante e não foi possível observar o pico de 59,5 keV do Am²⁴¹. As curvas de IxV revelaram-se bastante assimétricas, típico de contato *Schottky*, e a máxima tensão de polarização foi de +/- 10 V devido a limitação de corrente da fonte de alimentação, para evitar avalias no dispositivo.

Em seguida foi aquecida outra amostra, com contatos, e acompanhado a evolução das curvas de IxV para cada passo de temperatura. Foi utilizada uma amostra já caracterizada (0,5%BrMe) e a aquecemos desde a temperatura ambiente até mais de 200°C, a temperatura máxima é imprecisa, pois o sensor de temperatura havia movido da posição. Os dados foram obtidos de dois pixels, I e H.

A seqüência de preparação da amostra (0.5%BrMe) foi:

1. Polimento mecânico.
2. 0.5% BrMe/2min.
3. Mergulho em Me/2min.
4. Mergulho em água DI .
5. *Spin* por 40s até 3900 rpm.
6. Exposição por 11s @ 6A.
7. Revelação por 30s
8. 30s em 5% H_{Au}Cl₄.

O início das medidas foi a temperatura ambiente (T_a), a pressão normal e a vácuo [⁴⁸], com uma tensão de polarização de 100 V foi observada uma queda de corrente de 0,9 nA a pressão normal para 0,18 nA após 1 min. de bombeamento e 0,016 nA após 5 min. de bombeamento. Aparentemente a superfície continha umidade.

Descargas foram observadas quando a tensão de polarização atingia valor em torno de 400 V e isto é devido a baixa qualidade do vácuo proporcionado pela bomba mecânica. A tensão de ruptura dielétrica do ar tem um mínimo em torno de 0,1 a 0,01 mbar.

Na primeira etapa, aquecemos a amostra até 95 °C, e após retornar a T_a (20,7 °C), foram realizadas curvas IxV (pixels I e H, fig. 3.37), que mostraram comportamento normal e insensíveis a mudança de pressão, isto provavelmente porque agora a amostra está livre de umidade, mesmo a pressão normal.

Novamente a temperatura da amostra foi elevada desde a T_a até aproximadamente 200 °C, em passos de 5 °C. Foram feitas duas varreduras para cada pixel a cada temperatura: uma varredura com um passo de tensão de 5 V até o máximo de +/- 400V, para baixas temperaturas, e até +/-2V [⁴⁹], para altas temperaturas. Outra varredura com passos de 0,2 V na região de +/- 5 V. Isto porque as curvas IxV, algumas vezes apresentam duas derivadas, uma em regiões de alta tensão e outra próxima a passagem de zero volt de polarização.

A fig.4.36 mostra o resultado para o pixel I, com a resistência calculada em três regiões, parte positiva, parte negativa e em torno do zero. Neste gráfico não é possível ver a tensão máxima de polarização, que foi limitada, a medida que a temperatura subia, pois a

⁴⁸ Bomba mecânica seca, com diafragma e duplo estágio.

⁴⁹ Na proporção que a temperatura aumenta, a corrente de fuga aumenta, obrigando a redução do limite máximo de tensão aplicada ao dispositivo.

corrente de fuga aumenta com a temperatura, e a corrente limite ajustada na fonte foi de 20 μA , para evitar avalias na amostra. Alguns limites de tensão de polarização foram de 150 V para 130 $^{\circ}\text{C}$, de 30 V para 150 $^{\circ}\text{C}$, de 10 V para 180 $^{\circ}\text{C}$ e de 2 V para 200 $^{\circ}\text{C}$. A área de contato foi de 1 mm^2 e a espessura da amostra de 2 mm.

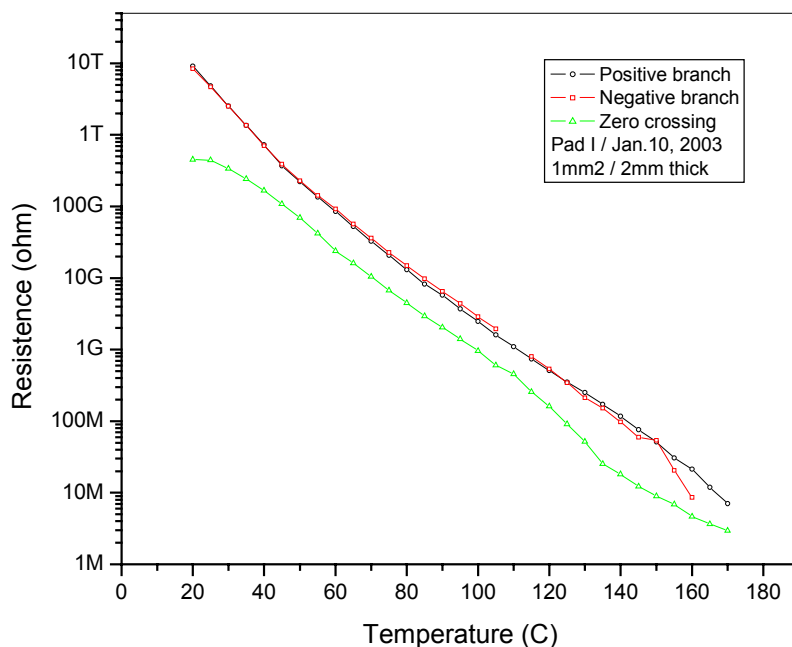


Fig.4.36 – Resistência calculada para o pixel I, em função da temperatura. A curva em verde (Δ) é em torno de 0 V de polarização, a preta é na região positiva e a vermelha na região negativa da curva I x V, ver fig.4.37.

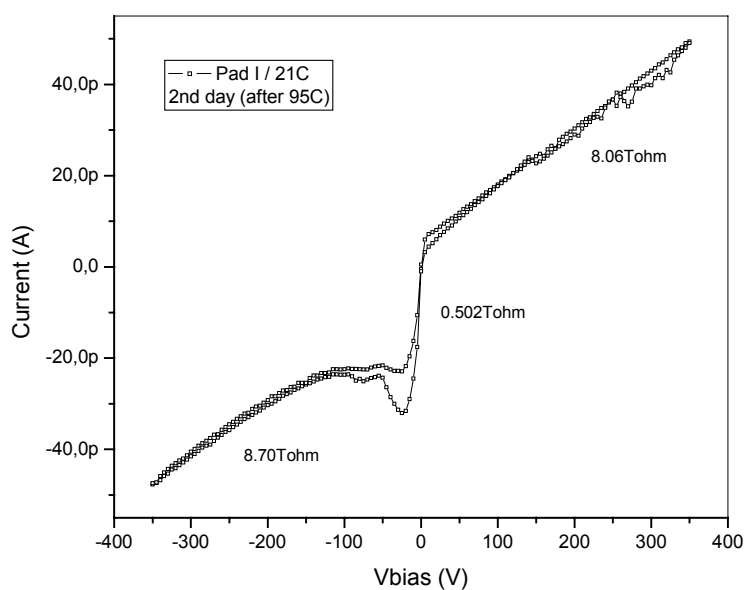


Fig.4.37 – Curva IxV à 21 $^{\circ}\text{C}$ após tratamento térmico a 95 $^{\circ}\text{C}$. Nota-se que a derivada muda na região próxima de 0 v de polarização.

Após 200 °C a amostra está completamente danificada (fig.4.38), como pode ser constatado pelo gráfico da fig.4.38, realizada a Ta. A corrente de fuga aumentou um fator 10^3 .

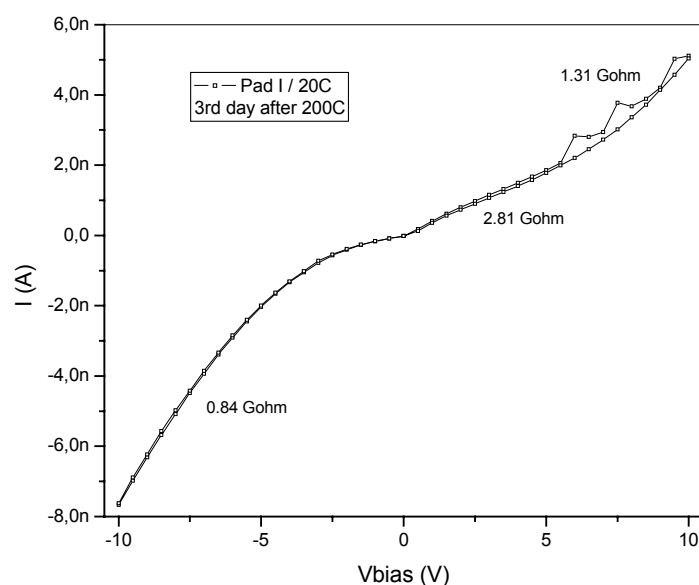


Fig.4.38 – Curva IxV a 20 °C após tratamento térmico a 200 °C. Nota-se que a amostra sofreu degradação permanente, compare-se a curva da fig.4.37.

Resultados do pixel H:

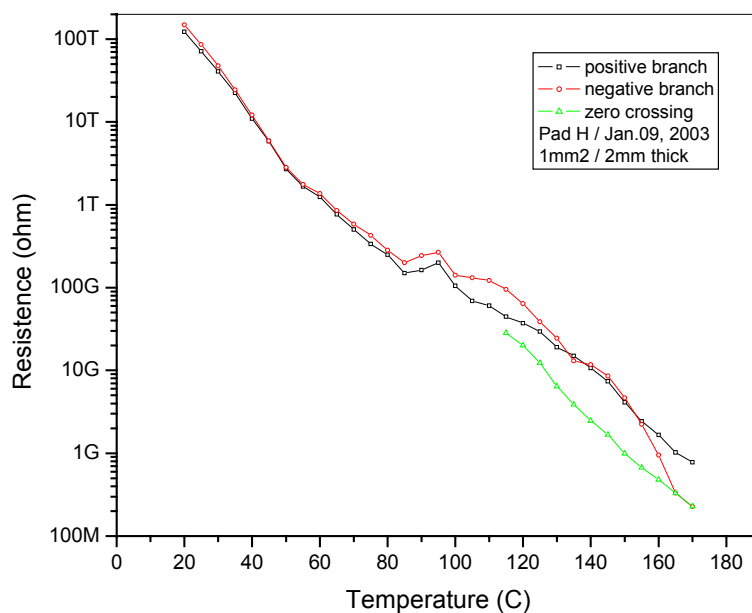


Fig.4.39 - Resistência calculada para o pixel H. Análogo a fig.4.36.

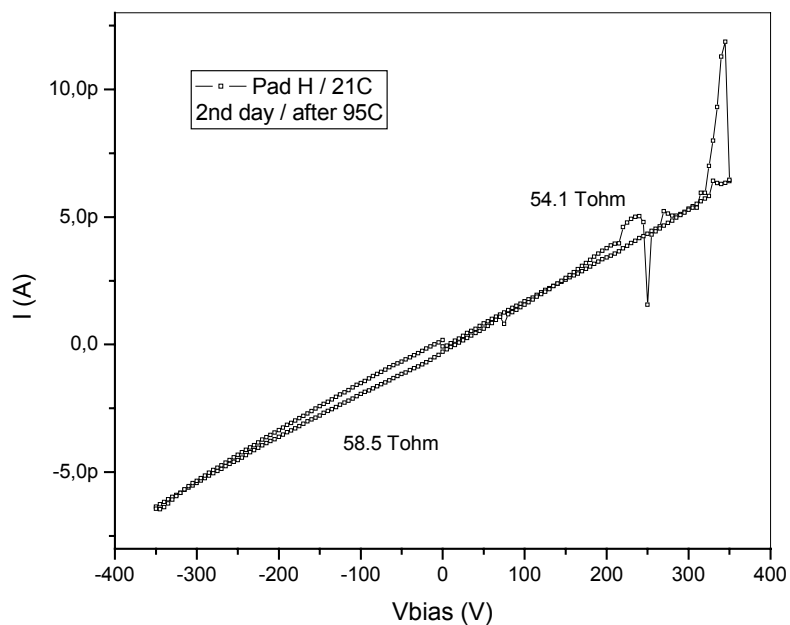


Fig.4.40 - Curva IxV à 21°C após tratamento térmico a 95 °C, análogo a fig.4.37.

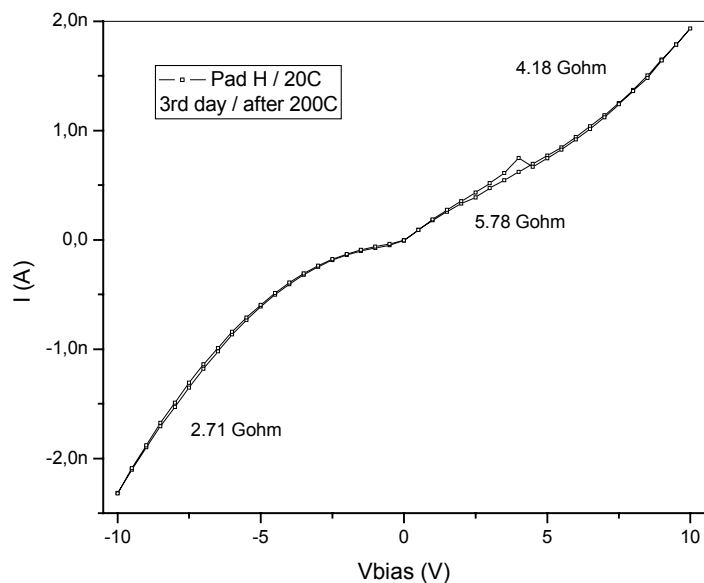


Fig.4.41 – Curva IxV a 20 °C após tratamento térmico a 200 °C, análogo a fig.4.38.

Os gráficos das fig.4.39 a fig.4.41 mostram resultados para o pixel H e concordam com os resultados do pixel I. São necessários mais estudos para poder entender o mecanismo de degradação.

4.3.5 - Estudo da resistência do CZT em função da espessura

Alguns estudos da resistência do CZT atribuem a resistência do dispositivo, em altas voltagens, sendo devido a interface metal semiconductor formar um contato *Schottky* com polarização reversa. E a baixas tensões, próximas de zero, devido a resistividade do “*bulk*” do material (Bolotnikov *et al.*, 2002), a mudança de comportamento pode ser visto nas curvas de IxV da fig.4.37, que há um comportamento resistivo diferente na região próxima de zero volt de polarização.

Para tentar comprovar esta teoria, foram feitas amostras de diferentes espessuras. A expectativa é de obter uma resistência quase constante para diferentes espessuras para o regime de altas tensões de polarização, uma vez que a resistência de interface metal semiconductor deve dominar neste regime. Para baixas tensões de polarização a expectativa é de que a resistência dependa diretamente e proporcional a espessura, uma vez que nesta região deva dominar a componente do “*bulk*” do material.

Inicialmente foi produzida uma amostra com espessura de 2 mm, que após caracterizada eletricamente, a face posterior (contato contínuo) foi polida até se atingir uma espessura de 1 mm, seguindo o processo (continuação do processo descrito na pag.118) :

9. Polimento mecânico
10. Ataque químico com 1%BrMe/1min.
11. Mergulho em Me/2min.
12. Mergulho em água DI.
13. *spin* por 40s até 4000rpm
14. Exposição 11s @ 6A
15. Revelação por 30s
16. Em atm. de N₂, ataque químico de 0.5%Br em Etileno Glicol /
5s
17. Mergulho em água DI / 2s.
18. 30s em solução de 5% H₂AuCl₄

Tabela 4.2: Die: antes da conexão dos contatos; Atm: medidas a pressão normal; Vac: medidas a baixa pressão (0.1 Torr); (+): região positiva; (-): região negativa e (0) em torno de zero volts de polarização

Pad	Die(+)	Atm (+)	Vac (+)	Die (-)	Atm (-)	Vac (-)	Die (0)	Atm (0)	Vac (0)
B	19.72TΩ	7.85TΩ	13.46TΩ	18.33TΩ	7.70TΩ	10.78TΩ		2.03 TΩ	.552 TΩ
F	27.31TΩ	9.62 TΩ	17.1TΩ ^a	27.5 TΩ	9.94 TΩ	19.1 TΩ		4.80 TΩ	.905 TΩ
M	19.5 TΩ	32.2 TΩ	19.5 TΩ	19.3 TΩ	29.1 TΩ	19.5 TΩ		1.79 TΩ	1.26 TΩ
B ^T	5.20 TΩ	.224 TΩ	7.79 TΩ	6.84 TΩ	.237 TΩ	7.34 TΩ	.184 TΩ	.190 TΩ	.647 TΩ
F ^T	7.16 TΩ ^b	.100 TΩ	7.77 TΩ	7.87 TΩ ^c	.090 TΩ	8.79 TΩ	.493 TΩ	.108 TΩ	.524 TΩ
M ^T	9.29 TΩ	.166 TΩ	7.11 TΩ	8.51 TΩ	.168 TΩ	6.48 TΩ		.169 TΩ	.465 TΩ

^T: Thin (1mm); ^a: 5.76 TΩ; ^b: 17.14 TΩ; ^c: 18.41 TΩ; (+): high Vbias, positive branch; (-): high Vbias, negative branch; (0): close to zero volt Vbias.

Um sumário dos resultados pode ser visto na tabela 4.2. Foram testados 3 pixels (*Pad* B, F e M). Cada um foi medido, antes de montar na base cerâmica a pressão normal, depois de montado na base cerâmica a pressão normal e uma terceira curva IxV na base cerâmica no vácuo. A resistência foi calculada nas três regiões: positiva (+), negativa (-) e em torno do zero (0).

Considerando somente o caso da amostra em vácuo, os resultados para a amostra fina, 1mm, é aproximadamente a metade do valor encontrado para a amostra espessa, 2mm, em todas as regiões.

Uma vez que o material não é completamente homogêneo, como discutido anteriormente, é preciso uma estatística melhor, pois os resultados ainda flutuam bastante. Também existe a suspeita de que o processo de polimento da amostra tenha induzido defeitos que não foram removidos com a mesma eficiência que na primeira parte, amostra de 2 mm.

Para confirmar estes resultados, está sendo estudada a produção de uma amostra em forma de cunha, na qual garantimos que o mesmo processo foi utilizado para as amostras de diferentes espessuras. Ainda, tendo em mente que a inomogeneidade do material possa atrapalhar na interpretação dos resultados.

Espectros em energia

Os resultados das medidas do pixel B da amostra espessa e fina estão em gráficos mostrados na fig.4.42 e fig.4.43 respectivamente.

Pode-se verificar na amostra espessa, 2 mm, que existe um artefacto no lado esquerdo do espectro, a energias mais baixas, e que desloca para baixas energias a medida que aumentamos a tensão de polarização. Acreditamos que este efeito provém de centros de aprisionamento e/ou recombinação de cargas próximas da face posterior da amostra, uma vez que após o polimento da amostra, este efeito desapareceu, fig.4.43. Isto é, a porção danificada foi removida no processo de polimento da amostra.

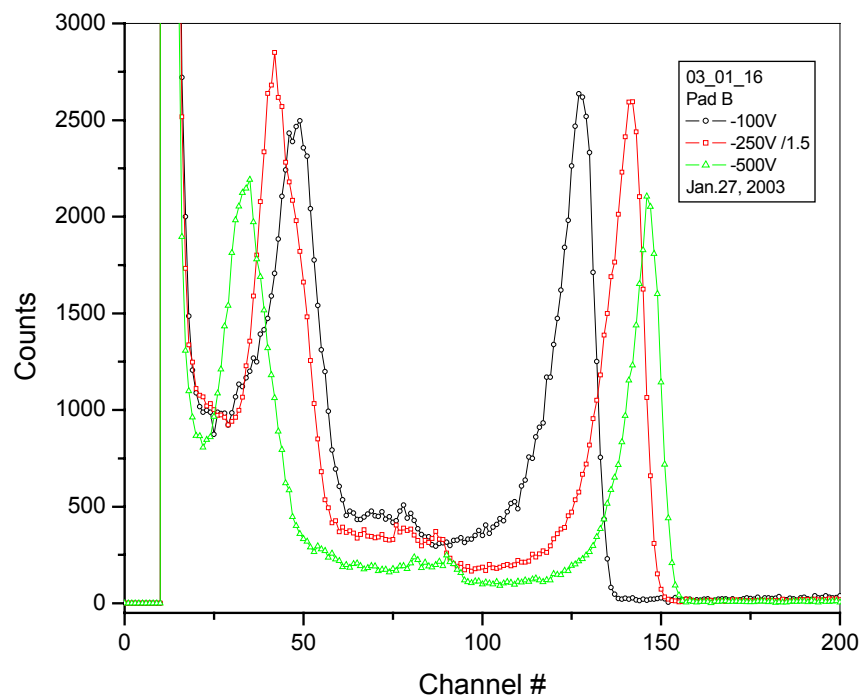


Fig.4.42 – Espectro do Am241 com a amostra de CZT espessa (2mm). Observa-se um artefacto entre os canais 25 e 50, provavelmente a um defeito cristalino.

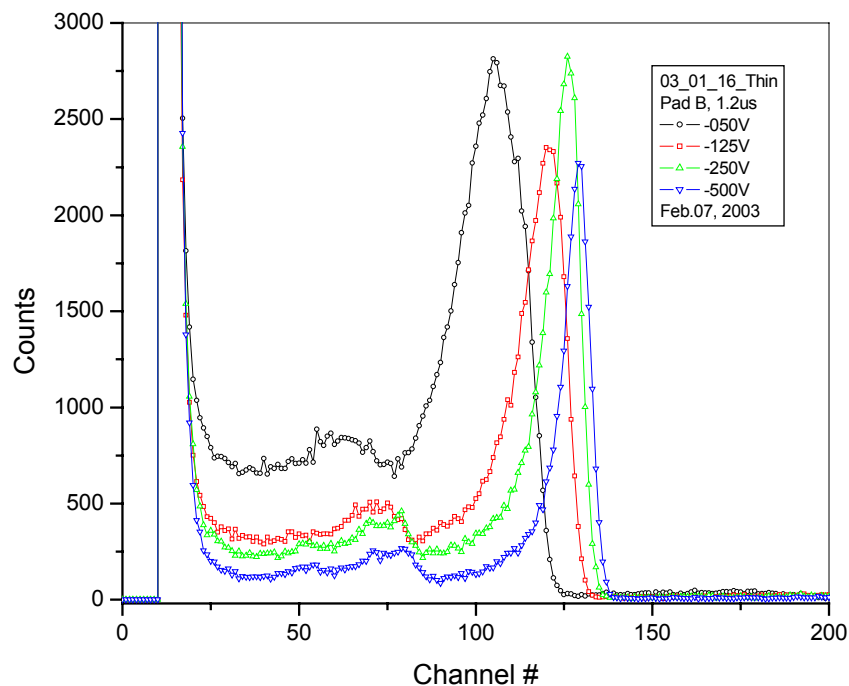


Fig.4.43 – Espectro do Am241 com a amostra fina (1mm). Apesar do artefacto presente na fig.4.42 ter desaparecido, a resolução degradou na amostra fina.

Tabela 4.3 – sumário do resultado da medida de resolução em energia.

Pad	Thick / back / -500V	Thin / back / -500V	Thick / front / -500V	Thin / front / -500V
	FWHM (keV) / 1.2us	FWHM (keV) / 1.2us	FWHM (keV) / 1.2us	FWHM (keV) / 1.2us
B	4.13	4.63		23.5
F	4.78	3.95	33.96	23.5
M	3.60	4.34	34.6	33.3

A resolução em energia da amostra fina mostrou-se pior que o resultado obtido pela amostra espessa, o oposto ao qual esperávamos, pois com a amostra fina, para uma mesma tensão de polarização, o campo elétrico é mais intenso, as cargas têm que atravessar menos material para poderem ser coletadas portanto menor probabilidade de serem aprisionadas e/ou recombinadas. Porém outro fator que é conhecido como efeito de pixel pequeno (“*small pixel effect*”) (Barrett *et al.*, 1995) pode estar dominando. Este efeito pode ser resumido em: para um pixel quadrado de lado **1**, este pixel será sensível a cargas até uma distância de **1** dele. Isto significa que se uma interação com raios X ocorre próximo do lado oposto ao pixel, a amostra é espessa o suficiente e uma adequada tensão de polarização é aplicada, podemos obter um dispositivo que seja sensível somente a elétrons, desta forma eliminando (ou reduzindo) a sensibilidade aos buracos, que têm uma probabilidade de 10 vezes maior de ser

aprisionado e/ou recombinado. Como o tamanho de pixel que utilizamos é de $1 \times 1 \text{ mm}^2$, a profundidade sensível aos buracos é da ordem de 1 mm, e para a amostra espessa, 2 mm, a interação da radiação gama ocorre a uma profundidade de aproximadamente 1,5 mm, *i.e.* a radiação gama penetra na ordem de 0,5 mm pela face de trás, e para este caso praticamente insensível aos buracos. Para a amostra fina, 1 mm, o pixel é mais sensível aos buracos e provavelmente este é o motivo da degradação da resolução em energia.

4.3.6 - Identificação e análise das faces A ou B

Normalmente o cristal de CZT é cortado ao longo da superfície (111), pois esta direção evidencia visualmente os contornos de grão, facilitando a seleção de uma região para corte e utilização como detetor. Os cristais de CZT possuem uma estrutura do tipo “*Zinc Blend*” e as faces (111) podem estar terminadas por Cd(111), face **A**, ou por Te(111), face **B**. É possível identificar as faces usando uma solução discriminadora proposta por Brown (1990) (1:1:1 solução de HF, HNO₃ e ácido acético) que revela uma face escura fosca no caso de face terminada em cádmio e uma face metálica brilhante para a face terminada em telúrio.

Para determinar se a escolha da face, terminada em Cd ou Te, irá afetar a performance do detetor, após identificar as faces, duas amostras foram processadas, seguindo os passos:

1. polimento mecânico
2. ataque químico com 1%BrMe/1min.
3. mergulhar em Me/2min.
4. mergulhar em água DI .
5. *spin* por 40s até 4000rpm
6. exposição por 11s @ 6A
7. revelação por 30s
8. Em atm. de N₂, ataque químico com 0.5%Br em Etileno Glicol / 5s
9. mergulho em água DI / 2s.
10. 30s em solução de 5% H₂AuCl₄

Das curvas de $I \times V$, para a amostra A, na tensão de polarização de 500 V, a variação da corrente de fuga de um pixel a outro foi de 10 pA a 100 pA. Para a amostra B a corrente de fuga foi de 20 pA a 1 nA.

A tabela 4.4 mostra um sumário dos espectros em energia obtidos com a fonte de Am241 com filtro de ferro. Os resultados correspondem ao pico principal de 59,5 keV, a tensão de polarização foi de -500 V e o tempo de integração de 1,2 μ s.

Tabela 4.4 – Sumário dos resultados de resolução em energia do pico de 59,5 keV, em função das faces terminadas em Cd ou Te.

<i>Pixel / Sample</i>	FWHM (keV) / <i>Back</i>	FWHM (keV) / <i>Front</i>
F A	4.25	25.7
G A	5.15	24.2
L A	6.26	22.8
E B	3.90	34.8
C B	4.70	26.4
L B	3.44	34.9

Aparentemente a coleta de elétrons na face B, face brilhante terminada em Te (111), resulta em um detector mais eficiente, no caso de dispositivos que são sensíveis somente a elétrons, iluminados pelo lado do eletrodo negativo. Por outro lado, quando iluminado pelo eletrodo positivo, ainda mesmo coletando elétrons, mas também sensíveis aos buracos, o dispositivo que coleta elétrons na face A, face preta fosca terminada em Cd(111), mostrou melhores resultados.

4.3.7 - Passivação da superfície

Um fator relevante é a corrente de fuga na superfície do dispositivo, uma vez que a resistividade do “*bulk*” do material é muito alta, é difícil fazer com que a resistência da superfície seja algumas vezes maior que a resistência de “*bulk*” do detetor, dominando assim a corrente de fuga da superfície. Alguns autores sugerem uma passivação química da superfície (Chattopadhyay *et al.*, 2000 e Wright *et al.*, 2000). Foi realizado testes utilizando solução de 15% KOH por 40 min., na amostra tratada a 0.5%BrMe.

Tabela 4.5 – resolução em energia em função da passivação da superfície.

Pad	FWHM(keV) Bf	FWHM(keV) Af	I(nA)@500V Bf	I(nA)@500V Af
H	4.61 @ -400V	4.06 @ -400V	8	80
I	4.23 @ -200V	4.63 @ -300V	1.2	100

Bf : antes da passivação Af: após a passivação

Não foi observada nenhuma melhora significativa na resolução em energia e é possível, que isto deva-se à utilização do anel de guarda que ajuda a isolar o pixel das correntes de superfície. Mesmo incrementos de 10 a 100 vezes na corrente de fuga não degrada significativamente a resolução em energia. É provável que para o tempo de integração de 1,2 μ s a integração do ruído devido a corrente de fuga seja muito menos relevante que a eficiência na coleta de cargas.

É necessário entender mais a respeito de passivação da superfície, pois dispositivos do tipo grade coplanar, fig.4.44 (Luke, 1994), não permite o uso de anel de guarda. Existem outras soluções químicas (Wright *et al.*, 2000) que estão em planejamento para testes.

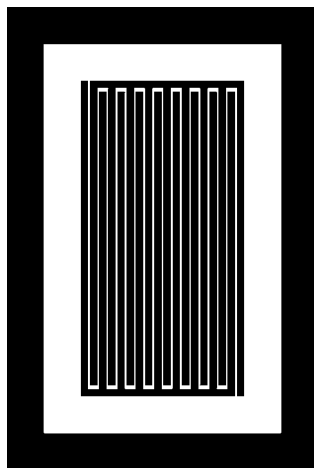


Fig.4.44 - Desenho de máscara para um dispositivo tipo grade coplanar. Os dois eletrodos entrelaçados possuem polarização distinta e, portanto, a superfície deve apresentar alta resistividade para minimizar a corrente de fuga entre os dois eletrodos.

4.3.8 - Melhora na resolução em energia por processamento eletrônico

Foi demonstrado por Jones e Woollam (1975) que é possível melhorar a resolução em energia de detetores de CdTe pela seleção dos pulsos a serem processados. A seleção baseia-se em medir o tempo de subida (*rise time*) dos pulsos a serem processados, descartando aqueles com tempo de subida longo, neste caso acima de 100 ns. Não desenvolvemos trabalhos neste sentido e ressaltamos também que este método reduz a eficiência do detetor.

4.4 - Conclusões

Foi demonstrado o domínio do processo de fabricação de detetores de CZT, a partir de material bruto comercial, com resolução entre 5% a 6% em 60 keV, comparável aos detetores de CZT comerciais.

O domínio do processo litográfico permite construir detetores com geometrias específicas a cada experimento, principalmente àqueles realizados em síncrotrons e não encontrados comercialmente. Um exemplo de máscara é mostrado na fig.4.45 que já foi realizado em detetores de silício e pode ser aplicado em detetores de CZT.

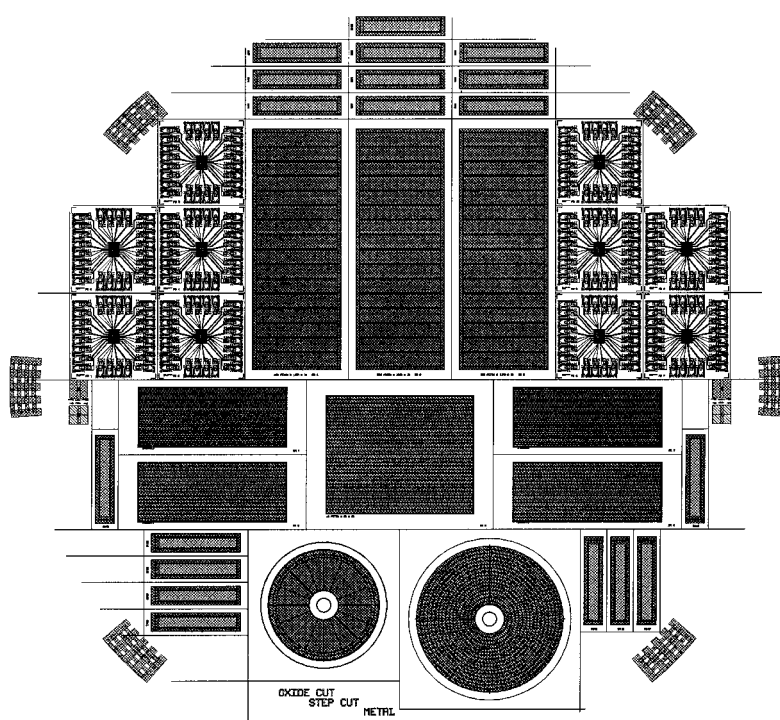


Fig.4.45 - Projeto de detetores com várias geometrias, *waffer* com 100mm de diâmetro.

Devido a falta de homogeneidade do material bruto (defeitos cristalinos, estequiometria não constante e impurezas) se faz necessário produzir várias amostras nas mesmas condições, para que se tenha uma boa estatística em torno do parâmetro de interesse, pois observamos em nossas medidas e nas encontradas na literatura uma grande flutuação nos resultados.

4.5 - Trabalhos futuros

- Recentemente foi adquirida uma caixa selada (*glove box* da Terra Universal Series 100) que pretendemos utilizar para estudar a camada de óxido na superfície e entre o contato e o cristal, por meio da atmosfera controlada no processo de deposição dos contatos.
- Trabalhar na passivação da superfície, para melhorar a resolução em energia do detetor.
- Trabalhar em conseguir um contato mais rígido e com melhor aderência, possibilitando fazer a fiação através da máquina de “*wedge bond*”.
- Construção de um estágio XY de micro passo (Newport ESP300 *controller*, um M-MFN25cc *stage* e M-ILS 50PP *stage*) para estudo da homogeneidade dos cristais detetores, utilizando luz síncrotron, através de mapeamento XY.
- Montar um dispositivo do tipo grade coplanar
- Estudo para entender a degradação do detetor, quando exposto a temperaturas superiores a 150 °C.
- Medida da curva CxV, utilizando baixas frequências.

4.6 - Referências

Authier, A., *Dynamical Theory of X-ray Diffraction*, Oxford 2001, cap.17.

Barrett, H.H., Eskin, J.D., Barber, H.B., "Charge Transport in Array of Semiconductor Gamma-Ray Detectors" Phys. Review Lett. Vol 75 No 1 (1995) 156-159.

Bolotnikov, A.E., Boggs, S.E., Chen, C.M.H., Cook, W.R., Harrison, F.A., Schindler, S.M., "Properties of PT Schottky type contacts on high-resistivity CdZnTe detectors" Nucl. Instr. and Meth. A 482 (2002) 395-407.

Brown, P.D., Durose, K., Russell, G.J., Woods, J., "The Absolute Determination of CdTe Crystal Polarity", J. Crystal Growth 101 (1990) 211-215.

Burger, A., Chen, H., Chattopadhyay, K., Shi, D., Morgan, S.H., Collins, W.E., James, R.B. "Characterization of metal contacts on and surfaces of cadmium zinc telluride" Nucl. Instr. and Meth. A 428 (1999) 8-13.

Chattopadhyay, K., Ma, X., Ndap, J.O., Burger, A., Schlesinger, T.E., Greaves, M., Glass, H. L., Flint, J. P., James, R.B., "Thermal Treatments of CdTe and CdZnTe Detectors", Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detectors Physics II, SPIE Vol.4141 (2000) 303-308.

Chattopadhyay, K., Hayes, M., Ndap, J.O., Burger, A., Lu, W.J., McWhinney, H.G., Grady, T., James, R.B. "Surface Passivation of Cadmium Zinc Telluride Radiation Detectors by Potassium Hydroxide Solution" J. of Electronic Materials, vol.29, No.6, (2000) 708-712.

Chen, K.-T., Shi, D. T., Chen, H., Granderson, B., George, M. A., Collins, W. E., Burger, A., James, R. B. (1997), "Study of oxidized cadmium zinc telluride surfaces", J.Vac. Sci. Technol. A 15(3), 850-853.

De Geronimo, G., O'Connor, P., Grosholz, J., "A Generation of CMOS Readout ASICs for CZT Detectors" IEEE Trans. Nuc. Sci. (47), No.6, Dec.2000, 1857-1867.

Knoll, G.F. (2000). *Radiation Detection and Measurement 3rd Ed.* Wiley, NY, cap.13.

Li, L., Lu, F., Shah, K., Squillante, M., Cirignano, L., Yao, W., Olson, R.W., Luke, P., Nemirovsky, Y., Burger, A., Wright, G., James, R.B., "A New Method for Growing Detector-Grade Cadmium Zinc Telluride Crystals" 0-7803-7324-3/02, IEEE (2002).

Luke, P.N., "Single-polarity charge sensing in ionization detectors using coplanar electrodes", Appl. Phys. Lett. 65 (22), 28 Nov. (1994), 2884-2886.

Malm, H.L., "Mercuric Iodide Gamma-Ray Spectrometer", IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-19, 263 (1972).

McGregor, D.S., Hermon, H., "Room-temperature compound semiconductor radiation detectors" Nucl. Instr. and Meth. A 359 (1997) 101-124.

Schieber, M., Lund, J.C., Olsen, R.W., McGregor, D.S., VanScyoc, J.M., James, R.B., Soria, E., Bauser, E., "Material properties and room-temperature nuclear detector response of wide bandgap semiconductors" Nucl. Instr. and Meth. A 377 (1996) 492-495.

Schlesinger, T.E. and James, Ralph B. (1995). *Semiconductors for Room Temperature Nuclear Detector Applications - Semiconductors and Semimetals*, vol.43, Academic Press, San Diego.

Schlesinger, T.E., Toney, J.E., Yoon, H., Lee, E.Y., Brunett, B.A., Franks, L., James, R.B., "Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material" Mat. Sci. and Eng., 32 (2001) 103-189.

Rouse, A.A., Szeles, C., Ndap, J.O., Soldner, S.A., Parnham, K.B., Gaspar, D.J., Engelhard, M.H., Lea, A.S., Shutthanandan, S.V., Thevuthasan, T.S., Baer, D.R., "Interfacial Chemistry and the Performance of Bromine-etched CdZnTe Radiation Detector Devices" 0-7803-7324-3/02. IEEE Trans. Nuc. Sci. 49 (4): Part 1 AUG (2002) 2005-2009.

Wright, G.W., James, R.B., Chinn, D., Brunett, B.A., Olsen, R.W., Van Scyoc III, J., Cliff, M., Burger, A., Chattopadhyay, K., Shi, D., Wingfield, R., "Evaluation of NH_4/H_2O_2 Effectiveness as a Surface Passivation Agent for $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Crystals" SPIE 4141, 0277-786X/00/ (2000) 324-335.

Apêndice 1 - Interação dos raios X com a matéria e superfície de dispersão

Os raios X nada mais são que ondas eletromagnéticas (EM) com comprimentos de onda entre nm e pm do espectro eletromagnético, como pode ser visto na fig.A1.1.

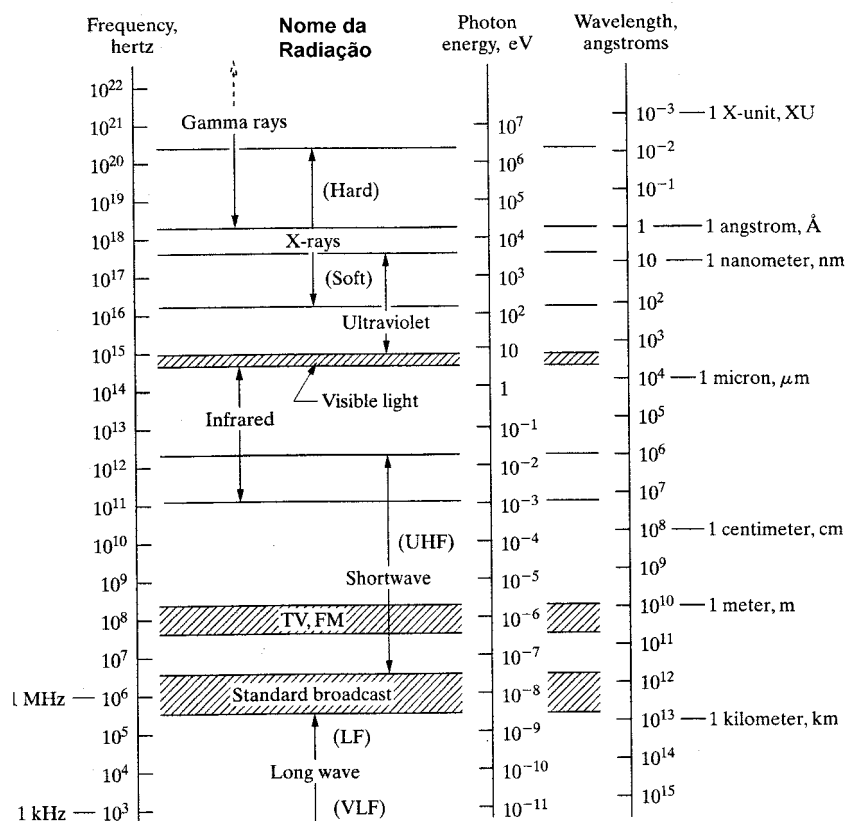


Fig.A1.1 - Espectro eletromagnético: os limites de uma região são arbitrários uma vez que não existe uma divisão bem definida. (Enge *et al.*, 1972)

Pode-se observar na fig.A1.1 que as energias e frequências associadas aos raios X são altas. De um modo geral os raios X compreendem uma faixa de aproximadamente 10 nm a 0,1 Å (120 eV a 120 keV), que é da ordem de grandeza das distâncias inter-atômicas nos líquidos e sólidos, tornando os raios X um elemento de prova singular na caracterização de materiais.

A interação mais intensa dos raios X com os átomos ocorre com os elétrons das camadas mais internas (K, L ou M), devido a energia de ressonância destas camadas estarem dentro da faixa de energias dos raios X.

A interação dos raios X com átomos ocorre principalmente, e simultaneamente, por três processos: espalhamento elástico, espalhamento inelástico e absorção fotoelétrica. A intensidade de cada interação depende do número atômico(z), organização estrutural do

material e da energia dos fótons de raios X. Uma representação gráfica destas três interações é mostrado na fig.A1.2 para o caso do carbono, $z = 6$, e do ouro, $z = 79$.

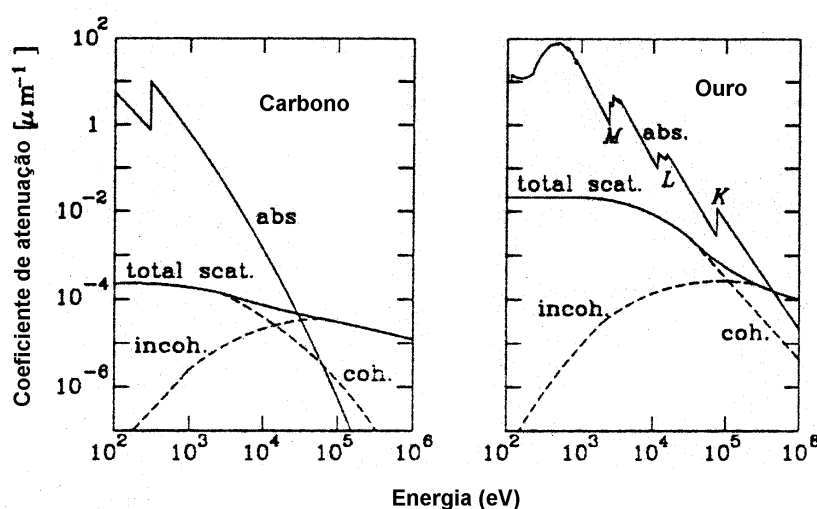


Fig.A1.2 - Espalhamento elástico (coh.), inelástico (incoh.) e absorção (abs.) de raios X para o carbono e o ouro. (Michette & Buckley, 1993)

O espalhamento elástico é principalmente composto pelo espalhamento Thomson (espalhamento clássico por um elétron livre), e pelo espalhamento Rayleigh (devido aos elétrons fortemente ligados). O espalhamento inelástico é composto pelo espalhamento Compton, por elétrons livres ou ligados onde há transferência parcial de energia dos fótons incidentes à estes elétrons. A absorção fotoelétrica ocorre quando um elétron ligado absorve toda energia do fóton incidente, é ejetado e deixa o átomo ionizado. A curva de absorção fotoelétrica (abs) apresenta descontinuidade (fig.A1.2) devido a ressonância entre a energia de ligação dos elétrons com a energia do fóton incidente e estas descontinuidades são conhecidas como bordas de absorção.

A interação dos fótons de raios X com energia E , com um átomo, pode ser descrito pela equação (Michette & Buckley, 1993):

$$A(\theta, E) = A_T(\theta) [f_1(E) + if_2(E)] \quad (1)$$

Onde, $A(\theta, E)$, amplitude complexa, dado por: $A_T(\theta)$, amplitude do espalhamento Thomson por um elétron livre no ângulo θ ; $f_1(E)$ descreve o espalhamento elástico e $f_2(E)$ descreve a absorção fotoelétrica. Em geral, $f_1(E)$ e $f_2(E)$ são considerados independentes do ângulo de incidência ou de espalhamento.

De Manson, 1981:

$$f_1(E) = Z + \frac{4\varepsilon_0 m_e c}{he^2} \int_0^\infty \frac{W^2 \sigma(W)}{E^2 - W^2} dW - \Delta_{rel} \quad (2)$$

$$f_2(E) = \frac{2\varepsilon_0 m_e c}{h} E \sigma(E) \quad (3)$$

Onde z é o número atômico; $\sigma(E)$ é a seção de choque atômica de absorção fotoelétrica; Δ_{rel} é a correção relativística, que deve ser levado em conta próximo das bordas de absorção.

A interação macroscópica dos raios X com a matéria é expressa pelo índice de refração (n) (Michette & Buckley, 1993):

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (4),$$

$$\text{onde } \delta = K f_1 \text{ e } \beta = K f_2 \text{ e } K = \frac{r_0 \lambda^2 N_A}{2\pi A} \rho \quad (5)$$

e r_0 (2,8179 fm) é o raio clássico do elétron; N_A é o número de Avogadro; A o peso atômico e ρ a densidade do material.

Para a maioria dos materiais, o índice de refração é uma quantidade próxima e menor que a unidade. É como se para os raios X o vácuo fosse mais denso que os materiais e portanto o fenômeno de reflexão total **externa** se apresenta. Fenômeno este muito importante para o funcionamento de espelhos para raios X.

Uma revisão da interação dos raios X com a matéria pode ser encontrado nos primeiros capítulos dos livros já citados (Michette & Buckley, 1993, Warren, 1990) e outros, como Cullity & Stock (2001) e Als-Nielsen & McMorrow (2001), neste último os termos (f_1 e f_2) do fator de forma atômico [⁵⁰] estão bem explicados.

Como visto anteriormente, os comprimento de onda dos raios X são da ordem dos espaçamento inter-atômico dos sólidos e a alta energia associada, que permite uma grande penetração em materiais, fazem dos raios X uma ferramenta de prova única na investigação de superfícies e de *bulk* (interior) de materiais.

⁵⁰ Als-Nielsen & McMorrow, 2001. Seção 1.2, eq.1.9.

Sólidos

A matéria no estado condensado, quanto a organização estrutural pode ser dividida em dois grandes grupos: os amorfos, que não possuem uma organização estrutural periódica e os cristalinos que possuem uma organização periódica. Um material cristalino se caracteriza pelo fato de poder ser construído pela simples repetição, nas três dimensões, de uma unidade básica, constituído, por conveniência, de átomos ou moléculas. A esta repetição chama-se de periodicidade e o espaço onde ela ocorre, de rede cristalina. Um exemplo bidimensional pode ser visto na fig.A1.3.

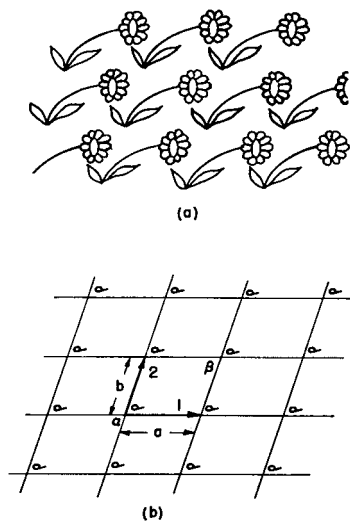


Fig.A1.3 - Rede periódica cuja unidade básica está representado por uma flor. (Feynman *et al.*, 1987).

A flor pode representar um átomo, um conjunto de átomos, uma molécula ou um conjunto de moléculas, que agrupadas podem formar um padrão, como por exemplo o bidimensional em (b) da fig.A1.3. Podemos relacionar um sistema de coordenadas com eixos x, y e z no qual associamos a distância **a** ao eixo x, a distância **b** ao eixo y e a distância **c** (não representada na fig.A1.3) ao eixo z. **a**, **b** e **c** formam o parâmetro de rede do cristal. E definimos os ângulos: α entre os eixos y e z, β entre os eixos x e z e γ entre os eixos x e y. Como o fenômeno de difração ocorre no espaço recíproco é conveniente definirmos as grandezas *h*, *k* e *l* (inteiros) que são o inverso das dimensões de a, b e c respectivamente e conhecidos como índices de Miller. Um objeto com dimensões pequenas no espaço real terá dimensões grandes no espaço recíproco.

A periodicidade da rede faz com que exista espalhamento coerente construtivo em certas direções e destrutivas em outras direções angulares do espaço. Isto e as simetrias

devido a periodicidade, faz o estudo de cristais por espalhamento de raios X um campo interessante e vasto.

Mesmo materiais em que não possuem periodicidade podem ser estudadas por técnicas de espalhamento de raios X, como é o caso de SAXS (*small angle x-ray scattering*), (Craievich, 1988) em que se pode estudar partículas em suspensão em um meio aquoso, por exemplo. Outro exemplo é o estudo do espalhamento de raios X pela água, conforme pode ser visto na fig.A1.4.

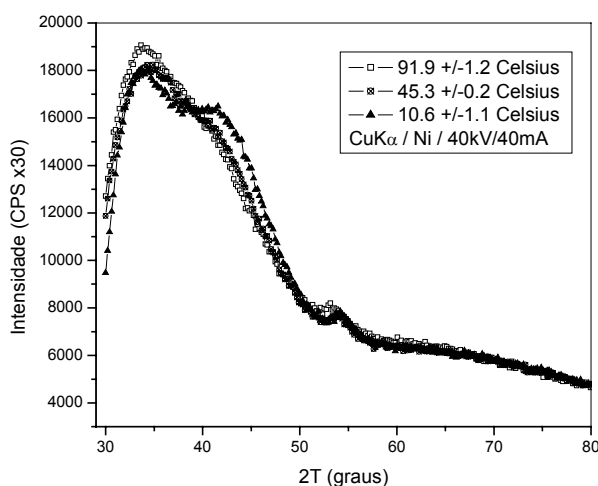


Fig.A1.4 - Estudo do espalhamento de raios X pela água a três temperaturas: 92°C, 45°C e 11°C. CuKα com filtro de Ni e 40 kV / 40 mA no gerador.

O interesse de se estudar o espalhamento de raios X pela água é que 70% ou mais da composição das amostras biológicas vivas é água. Em geral, na reconstrução de imagens de tomografia o espalhamento pela água não é considerada. As medidas da fig.4 foram realizadas em um difratômetro de 4-círculos, com um forno adaptado. Mais detalhes da modificação se encontra no apêndice 11. Podemos observar um espalhamento mais intenso a ângulos baixos, entre 30° e 50°, com modificação no perfil em função da temperatura [51].

Uma tipo de cristal que não possui periodicidade são os cristais gradiente (GC - *gradient crystal*) que são formados por dois elementos miscíveis, A e B, de tal forma a passar do elemento puro A ao elemento puro B ($A_{(x)}B_{(1-x)}$), com x variando continuamente), ou seja, o parâmetro de rede varia gradativamente desde A até B. O sistema monocristalino SrMoO₄ - CaMoO₄ foi estudado em detalhes, do ponto de vista cristalográfico, no capítulo 2.

Outro exemplo de aplicação de raios X é o estudo de sistemas nano-estruturados artificiais, como é o caso apresentado na fig.A1.5.

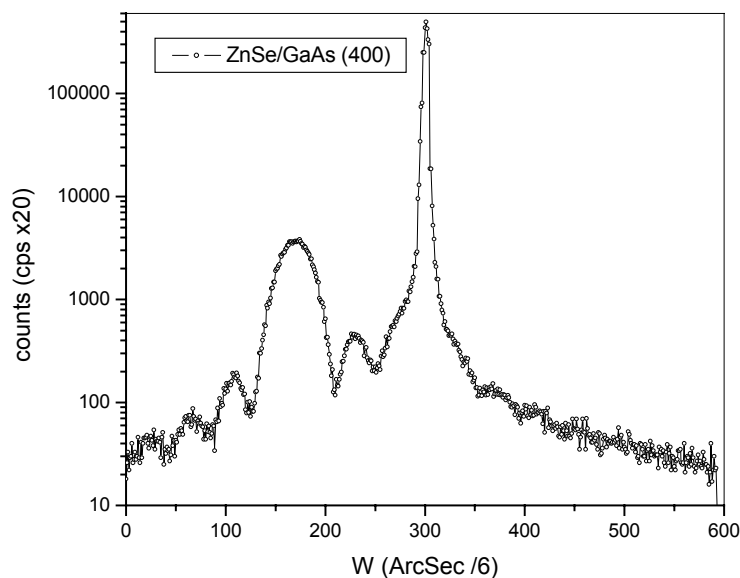


Fig.A1.5 - Difração rasante (GID) de uma amostra de ZnSe depositada sobre GaAs.

A amostra de filme fino de ZnSe foi crescida por MBE (*molecular beam epitaxie*) sobre um substrato monocristalino de GaAs. O objetivo foi de explorar os planos perpendiculares à superfície do cristal para poder estudar o casamento do parâmetro de rede do filme com o substrato e obter informações do *stress* mecânico, utilizando a técnica de difração de raios X rasante não coplanar (GID - *Grazing incidence X-ray Diffraction*), *i.e.* a normal à superfície não é paralela ao plano de difração definida pelo feixe incidente e a normal do plano difratante. Este trabalho foi realizado em colaboração com o prof. Dante H. Mosca Jr. do Laboratório de Superfícies, Interfaces e Filmes finos do DF-UFPR.

⁵¹ Este trabalho foi realizado em cooperação com o grupo LAFRAG do IF-UFRJ do Rio de Janeiro, coordenado pelo prof. Dr. Odair D. Gonçalves.

Direção do feixe de raios X

A fig.A1.6 é uma representação gráfica da refração e reflexão especular de raios X por uma superfície plana, sem rugosidade.

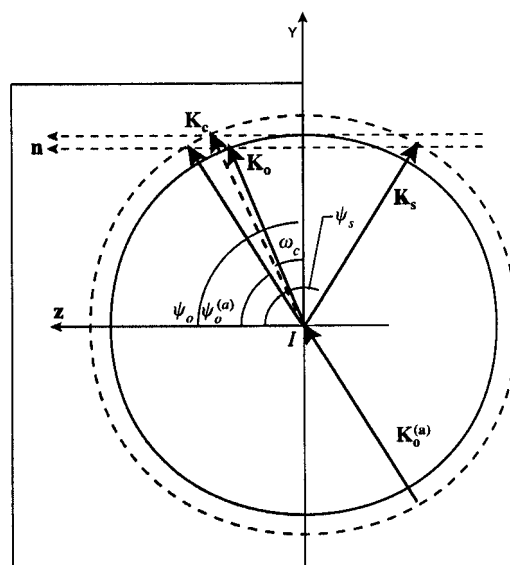


Fig.A1.6 - Refração e reflexão por uma superfície plana. Correlação entre o espaço real (coordenadas yz do material) e o espaço recíproco, vetor \mathbf{K} . (Authier, 2001).

O espaço real e o espaço recíproco estão relacionados pela normal \mathbf{n} à superfície real, que neste caso coincide com a direção z. $\mathbf{K}_0^{(a)}$ [52] é o vetor de onda incidente (no lado do vácuo ou ar); \mathbf{K}_0 é o vetor de onda dentro do material, que é corrigido pelo índice de refração n do material ($\mathbf{K}_0 = n \mathbf{K}_0^{(a)}$) e n é menor que a unidade para os raios X, como visto anteriormente; \mathbf{K}_s é o vetor de onda do feixe espalhado; \mathbf{K}_c é o vetor de onda incidindo na direção (angular) correspondente ao ângulo crítico ω_c para a reflexão total (o que ocorre quando $\psi_0 = 90^\circ$). A circunferência (esfera, no caso 3D) pontilhada corresponde ao vetor de onda incidente, cujo o raio é igual ao módulo de $\mathbf{K}_0^{(a)}$ e a circunferência em linha cheia é correspondente ao vetor de onda dentro do material (meio) e o raio é igual ao módulo de \mathbf{K}_0 . Os ângulos são determinados pela intersecção da normal \mathbf{n} com a respectiva circunferência, por exemplo o ângulo entre o feixe incidente e a normal, $\psi_0^{(a)}$, é obtido deslocando-se a origem do vetor $\mathbf{K}_0^{(a)}$ para o ponto I, por outra extremidade do vetor $\mathbf{K}_0^{(a)}$ traça-se a normal \mathbf{n} , onde esta mesma normal intercepta a circunferência (linha cheia) do vetor de onda dentro do meio é o extremo do vetor \mathbf{K}_0 cuja origem se encontra em I e obtém-se o ângulo ψ_0 . Se $90^\circ - \psi_0^{(a)}$ é menor que ω_c então o vetor \mathbf{K}_0 é refletido para fora do cristal, e \mathbf{K}_s vai ser o vetor

⁵² O vetor de onda \mathbf{K} ($K=2\pi/\lambda$) é a representação no espaço recíproco do comprimento de onda λ da onda incidente.

de onda do feixe refletido specularmente, com origem em **I** e extremidade na esfera do vácuo (o vetor está fora do meio), e ocorre o fenômeno de reflexão total externa. $\psi_s - 90^\circ$ é o ângulo que o feixe refletido forma com a superfície (direção *y*) do material. A região entre as duas circunferências (vácuo e meio) ao longo de *y* é a região de reflexão total. É importante observar que o ângulo de incidência altera dentro do material, assim como o vetor de onda; *i.e.* λ muda dentro do material e estas correções são dadas em função de *n*.

Um modo conveniente de representar um cristal é representá-lo no espaço recíproco, como mostrado na fig.A1.7: **a**, **b** e **c** são os parâmetros de rede; **a***, **b*** e **c*** são os correspondentes no espaço recíproco, **a***, **b*** e **c*** são determinados por (Als-Nielsen & McMorro, 2001):

$$\mathbf{a}^* = 2\pi / v_c (\mathbf{b} \times \mathbf{c}); \mathbf{b}^* = 2\pi / v_c (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \text{ e } \mathbf{c}^* = 2\pi / v_c (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (6)$$

e $v_c = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ volume da célula unitária. (7)

e $\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ (8) é o parâmetro de rede recíproco.

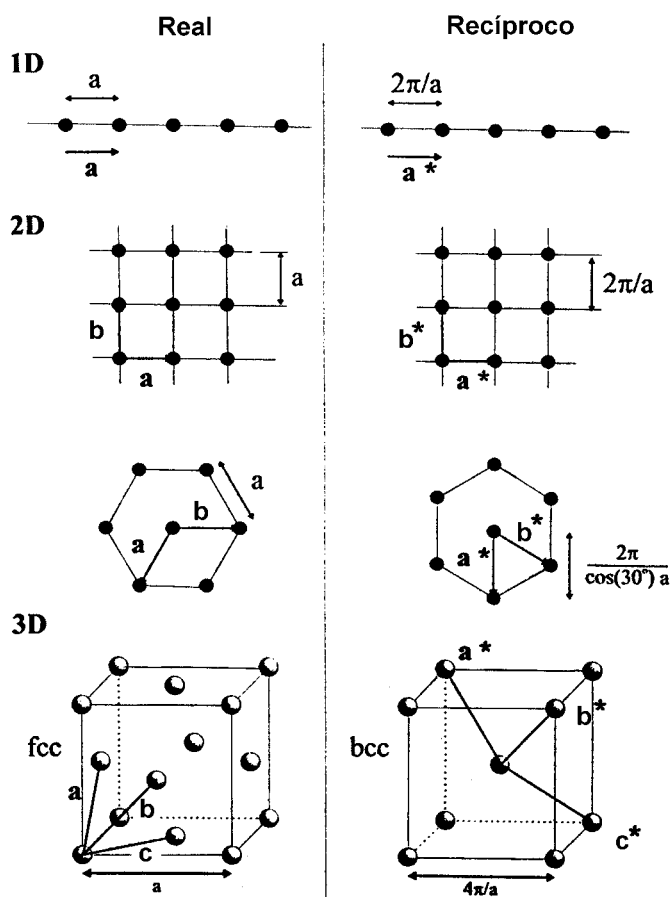


Fig.A1.7 - Exemplos de representação de redes 1D, 2D e 3D no espaço recíproco. fcc representa cubo de face centrada e bcc cubo de corpo centrado. *a*, *b* e *c* são os parâmetros de rede.(Als-Nielsen & McMorro, 2001).

Representação do processo de espalhamento no espaço recíproco

A fig.A1.8 representa o espalhamento (\mathbf{K}_s) do vetor de onda (\mathbf{K}), onde $|\mathbf{K}| = |\mathbf{K}_s| = \frac{2\pi}{\lambda}$, estamos considerando espalhamento elástico. A diferença de fase da onda espalhada a uma distância \mathbf{r} e uma onda na origem é $(\mathbf{K} - \mathbf{K}_s) \cdot \mathbf{r} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}$, o que define o vetor de onda de transferência, \mathbf{Q} . Note que o vetor de onda de transferência, ou vetor de espalhamento, \mathbf{Q} é definido inversamente por alguns autores, como Authier (2001) e Als-Nielsen & McMorrow (2001), isto implica em um valor negativo para os fatores de espalhamento.

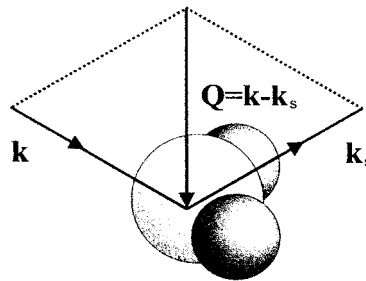


Fig.A1.8 - Representação do espalhamento no espaço recíproco. \mathbf{Q} é o vetor de onda de transferência. (Als-Nielsen & McMorrow, 2001).

A condição para que exista difração (interferência construtiva) por uma rede cristalina é: $\mathbf{Q} = \mathbf{h}$. Que é a condição de Laue para a difração e é equivalente a condição de Bragg : $m\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B$, como é representado na fig.A1.9.

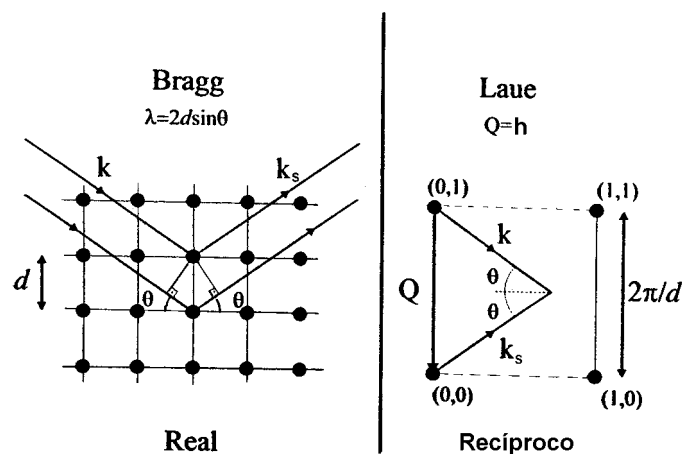


Fig.A1.9 - Representação bidimensional da equivalência da condição de Laue com a Lei de Bragg. (Als-Nielsen & McMorrow, 2001).

Esfera de Ewald

Um método gráfico de visualizar a difração é a utilização da esfera de Ewald (no nosso caso de 2D, círculo de Ewald), como está representado na fig.A1.10. Em (a) é a representação da rede 2D no espaço recíproco, em (b) satisfazendo a condição $(\mathbf{K} - \mathbf{K}_s = \mathbf{Q})$ o vetor de onda incidente $\mathbf{K} = \overline{AO}$ pode ser espalhado e dar origem a qualquer vetor $\mathbf{K}_s = \overline{AH}$ com extremidade na esfera de raio K . A esfera (círculo) de Ewald é a superposição de (a) com (b) e extremidade do vetor \mathbf{K} na origem, \mathbf{O} , da rede recíproca. E se a condição de Laue, $\mathbf{Q} = \mathbf{h}_{hk}$ é verificada, há difração, neste caso do plano (1 2), $h = 1$ e $k = 2$.

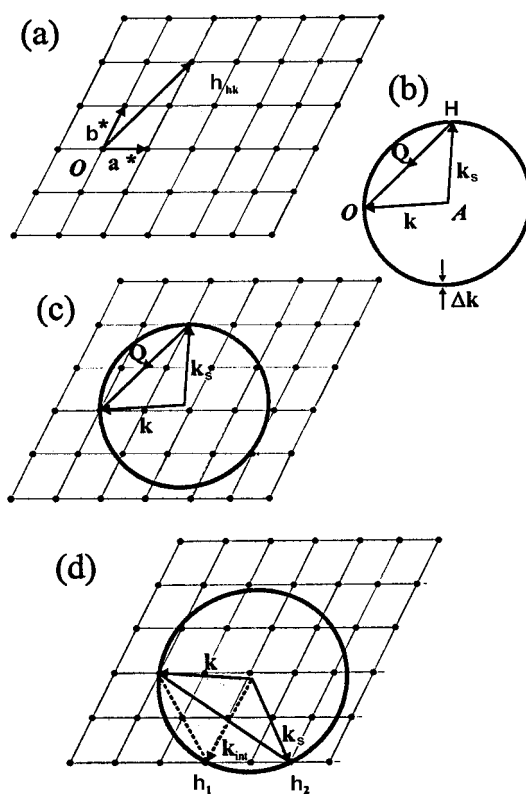


Fig.A1.10 - Visualização da difração por meio do círculo de Ewald. (Als-Nielsen & McMorrow, 2001).

Uma varredura angular do cristal corresponde a girar o círculo de Ewald em torno do ponto \mathbf{O} , quando a circunferência interceptar outro ponto da rede, significa que outro plano de Bragg entrou na condição de difração. Note que mais de um ponto pode coincidir de estar ao mesmo tempo, sobre a circunferência, como em (d): é o caso de difração múltipla. Note também que a cromaticidade do feixe incidente é representado pela espessura $\Delta\mathbf{K}$ da circunferência, fig.A1.10 b.

Para construir a superfície de dispersão para uma determinada difração (hkl) o vetor \mathbf{Q} é fixo, e para cada extremidade do vetor \mathbf{Q} ou \mathbf{h} ($\mathbf{Q}=\mathbf{h}$) desenhamos uma esfera. Na

extremidade **O** a origem da esfera correspondente ao vetor de onda incidente, **K**, e na extremidade oposta, **H**, a esfera correspondente ao vetor de onda espalhado, **K_s**.

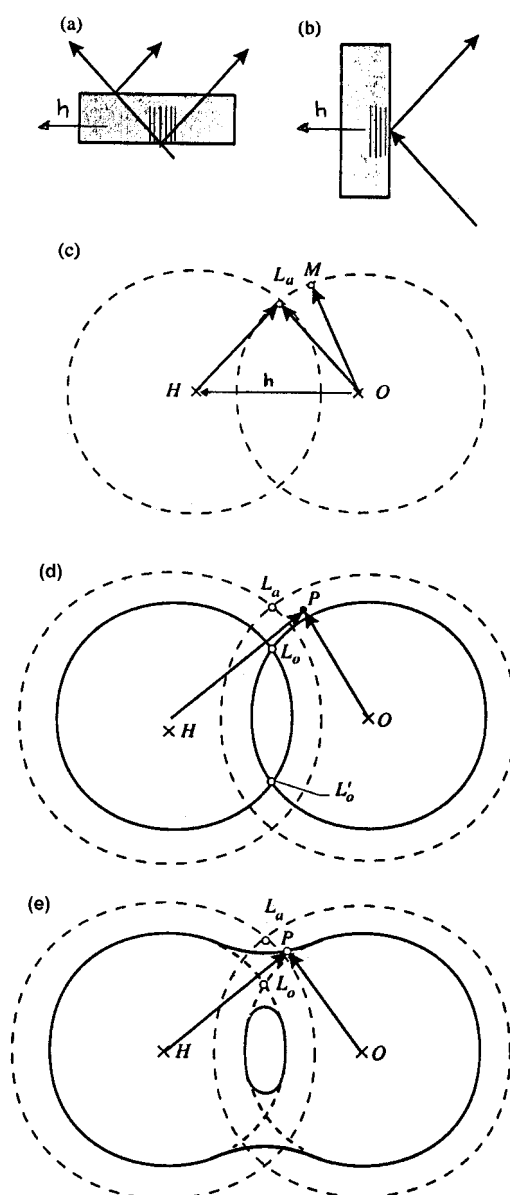


Fig.A1.11 - Construção das superfícies de dispersão: (a) espaço real, geometria Laue, (b) espaço real, geometria Bragg, (c) espaço recíproco, L_a ponto Laue, $\mathbf{OH} = \mathbf{h}$, \mathbf{OL}_a é a onda incidente ($OL_a = k$) e \mathbf{HL}_a é a onda difratada ($HL_a = k$) satisfazendo a condição de Bragg. \mathbf{OM} é a onda incidente que não satisfaz a condição de Bragg. (d) influência do índice de refração n , L_o é o ponto de Lorentz, \mathbf{OP} onda refratada, \mathbf{HP} onda refletida, (e) interação das ondas refratada e refletida, P é o "tie point", a curva sólida é a superfície de dispersão. Authier, 2001.

O ponto onde ocorre a interseção destas duas esferas é quando a condição de difração é satisfeita. A fig.A1.11 mostra a seqüência de construção destas superfícies: as esferas pontilhadas correspondem as esfera do vetor de onda incidente no vácuo e esfera do vetor de onda difratado no vácuo; as esferas com linhas cheias correspondem aos mesmos vetores dentro do material (meio). Em (a) e (b) são a representação no espaço real na geometria Laue

e Bragg respectivamente. Em (c) é a representação no espaço recíproco, em que a lei de Bragg é verificada no ponto L_a (Laue), OL_a é a onda incidente ($\overline{OL_a} = k$) e HL_a é a onda difratada ($\overline{HL_a} = k$) satisfazendo a condição de Bragg. OM é a onda incidente que não satisfaz a condição de Bragg, portanto não há uma onda difratada correspondente. Em (d) quando o índice de refração, n , do meio é considerado, uma segunda esfera é criada, ver análise da fig.A1.6, correspondentes ao vetor de onda corrigido dentro do material (raio = nk), Lo é o ponto de Lorentz, OP onda refratada, HP onda refletida, Lo' é o ponto de Lorentz associado a $HO = -h$. Em (e) como existe o meio material, há uma interação entre as ondas refratadas e refletidas dentro do material (onda estacionária), provocando uma distorção das respectivas esferas em torno do ponto Lo , criando a superfície de dispersão. O ponto P sobre a superfície de dispersão é comum aos vetores incidente e difratado dentro do meio e chama-se "tie point". O "gap" formado em torno de Lo , e situado entre os dois ramos da superfície de dispersão, é proporcional a intensidade da interação, o que acaba influenciando na largura angular do feixe difratado e largura de Darwin [⁵³], e.g. para o Si a difração dos planos (111) tem um "gap" mais largo que para a difração (333), i.e. na difração (111) a interação entre os raios X e o meio é mais intenso, o perfil de difração é mais largo, assim como o perfil de Darwin, se comparados com a difração dos planos (333).

Uma ampliação em torno do ponto Lo é mostrado na fig.A1.12. O fenômeno da difração ocorre em torno deste ponto, que compreende algumas dezenas de segundo de arco, uma vez que a (menor) distância entre as retas T' e T é de $(1-n)$, que é muito pequena. Os índices o e h referem-se ao feixe incidente e difratado, respectivamente; com $(')$ refere-se ao vácuo e sem $(')$ refere-se ao meio; ① e ② referem-se aos ramo 1 e ramo 2, respectivamente, da superfície de dispersão. É considerando uma seção 2D da superfície de dispersão e as retas T são assíntotas as curvas da superfície de dispersão, equivalentes a desprezar os termos de "ordem superior" no desenvolvimento da teoria dinâmica convencional. Cuidado especial se deve dar no caso de difração com θ_B igual ou próximo de $\pi/2$ (90°) e nos casos em que o feixe incidente e/ou difratado estão rasantes a superfície, igual ou abaixo de ω_c . Para estes casos é necessário fazer uso da teoria dinâmica estendida (Authier, 2001). A condição de continuidade da componente tangencial do campo elétrico da onda incidente a superfície é aplicado ao desenho pela normal n passando por M (fig.A1.12a), para o caso de uma onda incidindo na direção \overline{OM} um pouco fora (alguns segundos de arco) do centro do perfil de Darwin. A normal que passa por M e no ponto onde intercepta os ramos 1 e 2, da origem aos "tie point" P_1 e P_2 respectivamente. Quando o cristal é girado de poucos segundos de arco, a normal n pode, deslocar-se até o ponto I e que nesta situação também passa pelo ponto Lo e

⁵³ Largura angular de aceite do feixe incidente em torno da condição de difração.

da origem aos "tie point" A_1 e A_2 , e esta é a situação em que o cristal está no centro do perfil de Darwin. $K_o^{(a)}$ é o vetor de onda incidente no vácuo, $K_h^{(a)}$ é o vetor de onda difratado (refletido) no vácuo.

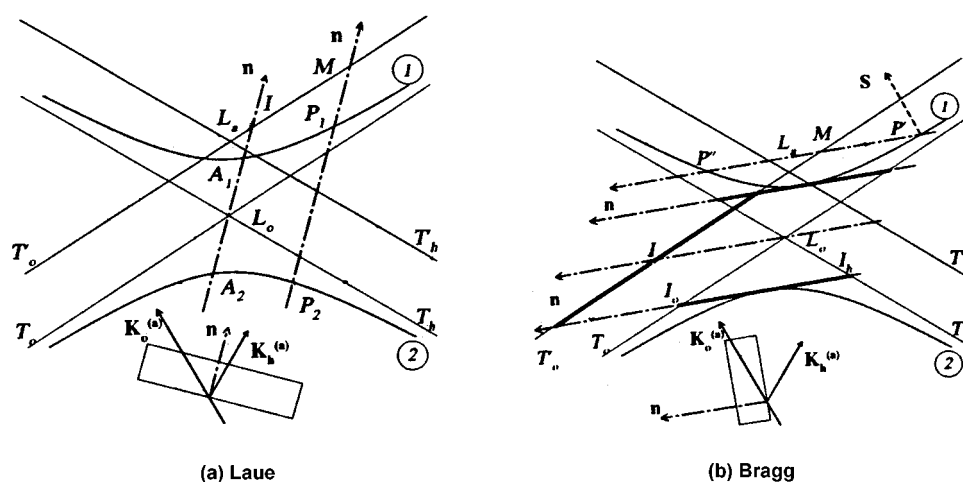


Fig.A1.12 - Ampliação da região em trono do ponto de L_o , (a) e (b) para os casos Laue e Bragg respectivamente, com detalhes da condição de contorno (dado pela normal n) para o feixe de entrada. Authier *et al.*, 1996.

Para o caso Bragg (fig.A1.12b) é análogo ao anterior, porém a normal n agora somente intercepta um ramo de cada vez, *e.g.* se a normal passa por M , intercepta somente o ramo 1 nos pontos P' e P'' e novamente está em uma situação de poucos segundos de arco distante do centro do perfil de Darwin. A medida que o cristal é girado, a normal pode deslocar-se em direção ao ponto I e passa a não interceptar mais nenhuma das duas superfícies de dispersão, entra no "gap" entre as duas superfícies de dispersão, região esta de refletividade unitária (região de reflexão total). Quando a normal passar exatamente em I o cristal estará no centro do perfil de Darwin.

Será denominado de "teoria dinâmica convencional" àquela a qual a superfície de dispersão é aproximado a planos no ponto de interseção (ponto Laue, La, e Lorentz, L_o). Um exemplo é a teoria tratada por Warren (1990) no capítulo 14 e nas referências citadas na introdução histórica. E de "teoria dinâmica estendida" àquela que considera a deformação na curvatura da superfície de dispersão no ponto de interseção, como a tratada por Authier (2001) no capítulo 8.

Quando a "lei de Bragg" é citada, sem complementos ou ressalvas, subentende-se a expressão

$$\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (9)$$

onde θ_B é o ângulo no qual ocorre a difração, ignorando-se a correção no vetor de onda incidente ($\mathbf{K}^{(a)}_0$) imposta pelo índice de refração, $n : \mathbf{K}_0 = n \mathbf{K}^{(a)}_0$.

Será utilizada a mesma notação do Authier (2001) e a fig.A1.13 mostra algumas das definições que utilizaremos.

A fig.A1.13 representa um cristal, com corte assimétrico (α) em torno de 15° , na condição de difração ($\theta_B \sim 45^\circ$) e geometria Bragg. A figura mostra a correlação do espaço recíproco com o espaço real (detalhe com cristal no canto inferior esquerdo da figura) dado pelo vetor $\mathbf{h} = \overline{OH}$.

O raio da esfera \mathbf{T}'_0 , centrada em \mathbf{O} , representa o vetor de onda incidente $\mathbf{K}^{(a)}_0$, no vácuo; o módulo do segmento \overline{OM}_j representa o módulo do vetor $\mathbf{K}^{(a)}_0$ e a direção angular do segmento \overline{OM}_j a direção do vetor $\mathbf{K}^{(a)}_0$ (direção do feixe incidente com o cristal) e o índice j de 1 a 6 ($M_1, M_2 = M_{La}, M_3, M_4 = M_{Lo}, M_5$ e M_6) representam diferentes ângulos de incidência. O ponto **La** (ponto Laue) corresponde a situação exata em que a lei de Bragg é satisfeita. O ponto **Lo** (ponto Lorentz) corresponde ao centro do perfil de Darwin para o feixe incidente e o centro do perfil de difração para o feixe difratado (região de reflexão total).

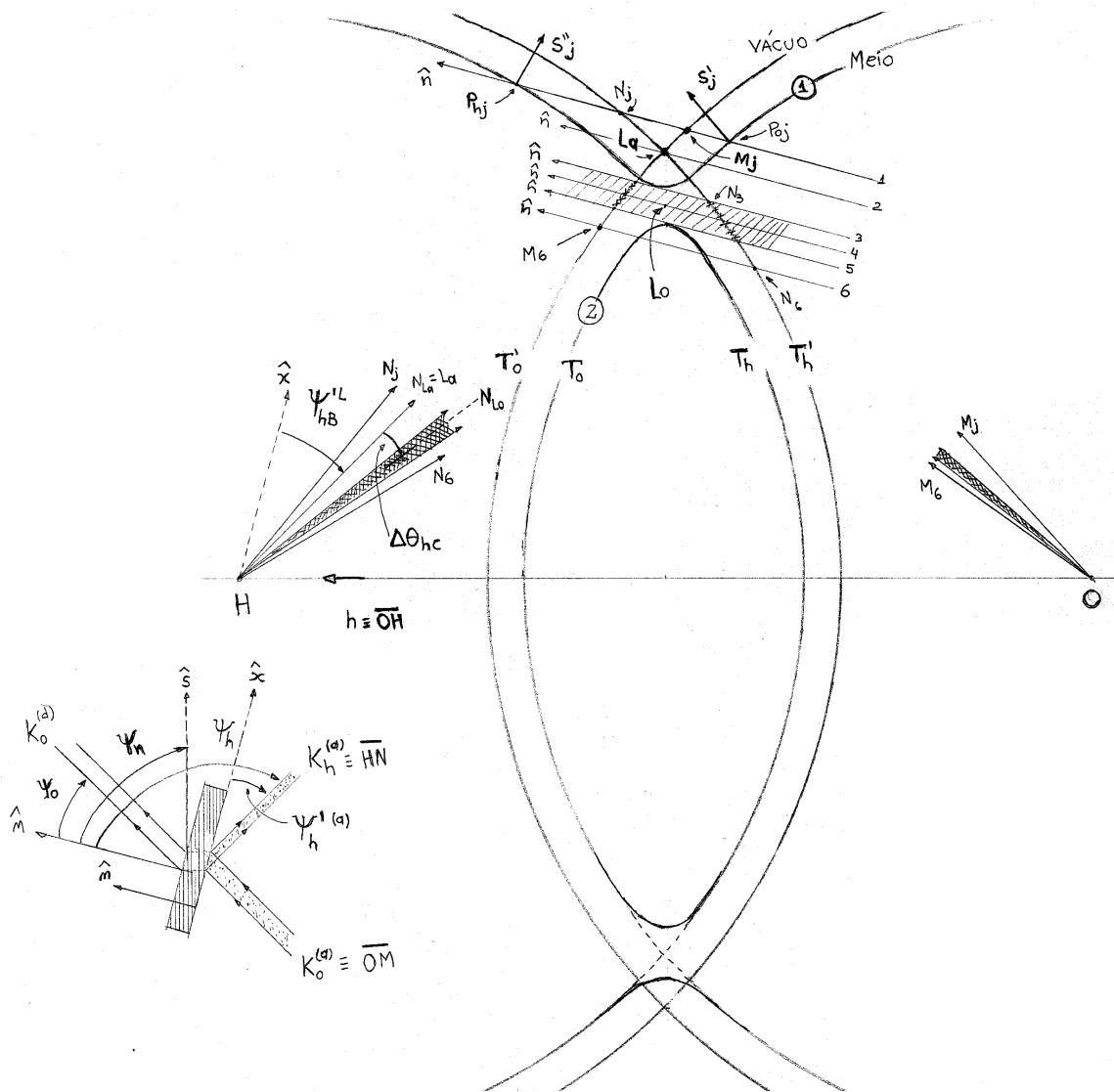


Fig.A1.13 – Superfície de dispersão para caso Bragg assimétrico

O raio da esfera T_o centrada em O , representa o vetor de onda incidente dentro do cristal K_o ; análogo ao caso anterior, o segmento $\overline{OP_{oj}}$ define o módulo e a direção do vetor K_o , o índice o refere-se a esfera centrada em O , *i.e.* feixe incidente. O vetor K_o muda de direção dentro do cristal devido a correção imposta pelo índice de refração n do cristal. A diferença dos raios das esferas centradas em O (ou H) é dado por: $1-n$, *i.e.* $K_o = n K_o^{(a)}$.

O raio da esfera T'_h centrada em H , representa o vetor de onda difratado $K_h^{(a)}$ no vácuo; análogo ao primeiro caso, o segmento $\overline{ON_j}$ define o módulo e a direção do vetor $K_h^{(a)}$, feixe difratado fora do cristal.

O raio da esfera T_h centrada em H , representa o vetor de onda difratado dentro do cristal K_h ; análogo ao primeiro caso, o segmento $\overline{OP_{hj}}$ [⁵⁴] define o módulo e a direção do vetor K_h , o índice h refere-se a esfera centrada em H , ou seja ao feixe difratado.

Para ilustrar o mecanismo de funcionamento, imaginemos uma varredura angular do cristal (*rocking curve*) para obter o perfil de Darwin, considerando uma onda plana e monocromática ($K^{(a)}_o$) incidente: deslocando-se para ângulos crescentes sobre a esfera T'_o , encontramos o ponto M_j (que corresponde ao primeiro ponto dos 6 representados na fig.A1.13 e é a posição do feixe incidente no vácuo), sobre o ponto M_1 traça-se uma reta paralela à normal (n) à superfície (do feixe incidente) do cristal, (linha 1 na fig.A1.13), esta reta vai interceptar a esfera T_o no ponto P_{oj} (que é a posição do feixe incidente dentro do cristal). O ponto P_{oj} excita o ponto P_{hj} cuja posição é determinada pela interseção da normal (que passou pelo ponto P_{oj}) com a esfera T_h . E a interseção da normal com a esfera T'_h , ponto N_j , determina a direção do feixe difratado no vácuo. Perpendicular a superfície, no ponto P_{oj} , temos o vetor S'_j e S''_j que dão a direção do fluxo de energia (vetor de Poyting). Os vetores S'_j (associados aos *tie point* P_{oj}) se orientam para dentro do cristal e têm significado físico, os vetores S''_j (associados aos *tie point* P_{hj}) orientados para fora do cristal não têm significado físico para um cristal semi-infinito e para um cristal finito seriam o vetor S'_j refletido na superfície posterior (oposta a superfície de incidência do feixe de entrada).

Deslocando-se um pouco mais a ângulos maiores (sentido anti-horário para a esfera centrada em O), ao longo de T'_o , encontramos o ponto La por onde passa a linha 2 paralela a normal à superfície do cristal, dando origem aos pontos $M_2 = M_{La} = N_2 = N_{La} = La$, $P_{o2} = P_{oLa}$, $P_{h2} = P_{hLa}$. No ponto Laue (La), $M_{La} = N_{La}$ implica que o ângulo que o feixe emerge é idêntico ao ângulo que o feixe incide em relação ao plano cristalino difratante e é neste ângulo que a lei de Bragg ($\lambda=2dsen\theta_B$) é satisfeita ($K^{(a)}_h = K^{(a)}_o - h$).

Continuando o deslocamento angular, encontramos o ponto M_3 , M_4 e M_5 (não representados na fig.A1.13, mas dado pela interseção da normal – linha 3, 4 e 5 – com a esfera T'_o). Nesta região a normal não intercepta mais as esferas T_o e T_h , do meio. Isto porque as esferas T_o e T_h se acoplam, em torno da região que se interceptam devido ao meio material (cristal), efeito este que não ocorre com as esferas T'_o e T'_h uma vez que não existe meio material, é criando uma região onde as esferas são distorcidas e um segmento de vazio (*gap*) em torno do ponto onde elas deveriam se interceptar: denominado de ponto Lorentz (Lo). Este segmento de vazio corresponde a região de reflexão total do perfil de Darwin (arco entre M_3 e M_5) e o ponto $M_4 = M_{Lo}$ define o centro do perfil de Darwin.

⁵⁴ O Authier utiliza as vezes P_j, P''_j , sem uma padronização. Os pontos P 's são os pontos de excitação ou *tie point*.

O intervalo angular da reflexão total para o feixe incidente está representada pela área achureada com origem no ponto O que corresponde a região em escuro na esfera T'_o , arco entre M_3 e M_5 . E o intervalo angular da reflexão total para o feixe emergente (perfil de difração) está representada pela área achureada com origem no ponto H que corresponde a região em escuro na esfera T'_h , arco entre N_3 e N_5 . Os pontos N_3 , N_4 e N_5 são excitados pelos pontos M_3 , M_4 e M_5 respectivamente e suas posições são dadas pela normal a superfície de emergência (saída do feixe difratado).

E deslocando-se um pouco mais, encontramos o ponto M_6 que segue a mesma descrição do ponto M_1 . A varredura angular que corresponde ao arco M_1 - M_6 , tipicamente é realizada em um intervalo de poucos segundos de arco.

Os raios X quando em condição de difração, atingem uma certa profundidade de penetração no cristal que, em geral, é da ordem de algumas micra. Os cristais em geral possuem defeitos e descontinuidades, *i.e.* um cristal macroscópico pode ser formado por milhares de "cristalitos" microscópicos. Se o tamanho dos "cristalitos" forem da ordem ou menor que o comprimento da profundidade de penetração (profundidade de extinção), o cristal é considerado policristalino e o fenômeno de difração é estudado com a teoria cinemática, *i.e.* a atenuação do feixe devido a difração é desprezado. Caso contrário, se o tamanho dos "cristalitos" forem maior que o comprimento de extinção, o fenômeno da difração é estudado com a teoria dinâmica.

Referências

Als-Nielsen, J. and McMorrow, D. (2001). *Elements of Modern X-ray Physics*. John Wiley and Sons, Ltd. Chichester, UK.

Authier, A., Lagomarsino, S., Tanner, B.K. (1996). *X-ray and Neutron Dynamical Diffraction*. Plenum Press / NATO, NY, US.

Authier, A. (2001). *Dynamical Theory of X-ray Diffraction*. Oxford University Press, NY, US.

Craievich, A.F. (1988). *First Workshop, Síncrotron Light: Applications and Related Instrumentation*. World Scientific, NJ, US. 170-186.

Cullity, B.D. and Stock, S.R. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction*. 3rd Ed. Prentice Hall, NJ, US.

Eisberg, R. and Resnick, R. (1979). *Física Quântica*. Ed. Campus Ltda., RJ, Brasil.

Enge, H. A., Wehr, M.R., Richards, J.A. (1972). *Introduction to Atomic Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA.

Feynman, R., Leighton, R.B., Sands, M. (1987). *Física*. Vol.2, Addison-Wesley Iberoamericana, S.A. Wilmington, US.

Michette, A.G. and Buckley, C.J. (1993). *X-ray Science and Technology*. IOP Publishing Ltda, Bristol, UK.

Warren, B.E. (1990). *X-ray Diffraction*. Dover Publications, inc., NY, US.

Aqui, estamos interessados em calcular $\Delta\theta_2$, *i.e.* o deslocamento angular do cristal analisador.

Aplicando relações geométricas no diagrama da fig.1:

$$\text{tg } \theta_1 = \Delta\theta_1 / \Delta\lambda \quad \text{e} \quad \text{tg } \theta_2 = \Delta\theta_2' / \Delta\lambda \quad [1]$$

$$\Delta\theta_2' = \text{tg } \theta_2 \cdot \Delta\theta_1 / \text{tg } \theta_1 \quad \text{e} \quad \Delta\theta_2 = \Delta\theta_2' + \Delta\theta_1 \quad [2]$$

$$\Delta\theta_2 = [(\text{tg } \theta_2 / \text{tg } \theta_1) + 1] \cdot \Delta\theta_1 \quad [3]$$

Determinação de $\text{tg}\theta_2 / \text{tg}\theta_1$:

Da Lei de Bragg, $\lambda = 2d_1 \text{sen}\theta_{B1}$ e $\Delta\lambda = 2d_1 \text{cos}\theta_{B1} \cdot \Delta\theta_1$ [4]

e da fig.1, $\text{tg } \theta_1 = \Delta\theta_1 / \Delta\lambda$ e de [4] temos $\Delta\theta_1 / \Delta\lambda = 1 / (2d_1 \text{cos}\theta_{B1})$

então, $\text{tg } \theta_1 = (2d_1 \text{cos}\theta_{B1})^{-1}$ [5]

de modo análogo, $\text{tg } \theta_2 = (2d_2 \text{cos}\theta_{B2})^{-1}$ [6]

Aplicando [5] e [6] em [3]:

$$\Delta\theta_2 = [(d_1 \text{cos}\theta_{B1}) / (d_2 \text{cos}\theta_{B2}) + 1] \cdot \Delta\theta_1 \quad [7]$$

Quando consideramos o perfil de Darwin e o perfil de refletividade de cada um dos cristais, o diagrama de DuMond fica (fig. A2.2):

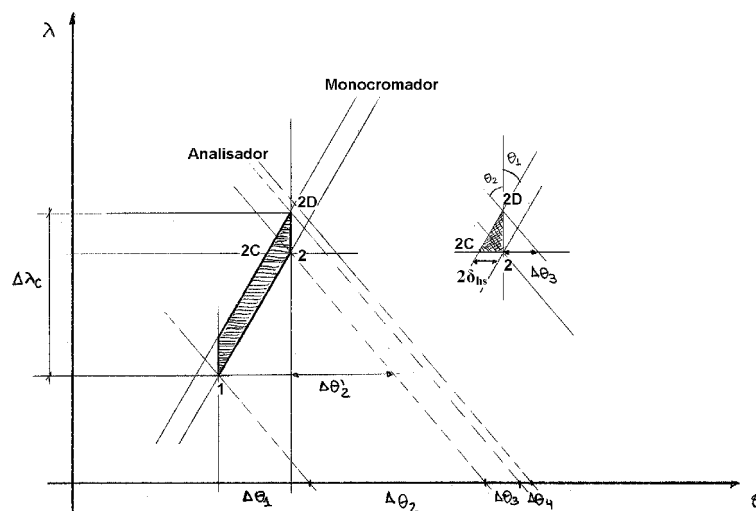


Fig. A2.2 - Diagrama de DuMond (+n,+m), com detalhe da largura do perfil de difração do cristal monocromador, $2\delta_{hs}$, e do perfil de Darwin do cristal analisador, $\Delta\theta_4$.

O perfil de difração do monocromador ($2\delta_{hs}$) varrido pelo cristal analisador de largura zero, resulta no deslocamento angular $\Delta\theta_3$ e este é calculado de modo análogo a $\Delta\theta_2$ (do caso anterior), ver detalhe da fig.A2.2, resultando:

$$\Delta\theta_3 = [(d_1 \cos\theta_{B1}) / (d_2 \cos\theta_{B2})] \cdot (2\delta_{hs})_{\text{monocromador}} \quad [8]$$

E $\Delta\theta_4$ é o próprio perfil de Darwin ($2\delta_{os}$) do cristal analisador:

$$\Delta\theta_4 = (2\delta_{os})_{\text{analisador}} \quad [9]$$

A largura angular máxima obtida pela varredura do cristal analisador é a somatória dos termos $\Delta\theta_2$, $\Delta\theta_3$ e $\Delta\theta_4$.

$$\Delta\theta_{\text{Máx.}} = \Delta\theta_2 + \Delta\theta_3 + \Delta\theta_4 \quad [10]$$

Considerando o perfil do feixe difratado pelo primeiro cristal gaussiano e os perfis de Darwin aproximando para gaussianos também, então a largura agora é dada pela somatória em quadratura [⁵⁵] dos termos:

$$(\Delta\theta)^2 = (\Delta\theta_2)^2 + (\Delta\theta_3)^2 + (\Delta\theta_4)^2 \quad [11]$$

⁵⁵ B. E. warren, "X-ray Diffraction", Dover 1990. Cap. 13.2, p. 258.

A2.2 - Geometria (+n,-m)

Neste caso o analisador e o monocromador estão no mesmo quadrante e um análogo ao caso da fig.A2.1 está representado na fig.A2.3. Para o analisador varrer a divergência $\Delta\theta_1$ (que corresponde a $\Delta\lambda$ em comprimento de onda), desde o ponto **1** ao ponto **2**, precisa realizar um deslocamento $\Delta\theta_2$, que corresponde a varredura do cristal analisador, para o caso onde o perfil de Darwin e o perfil de difração são aproximados a uma função delta.

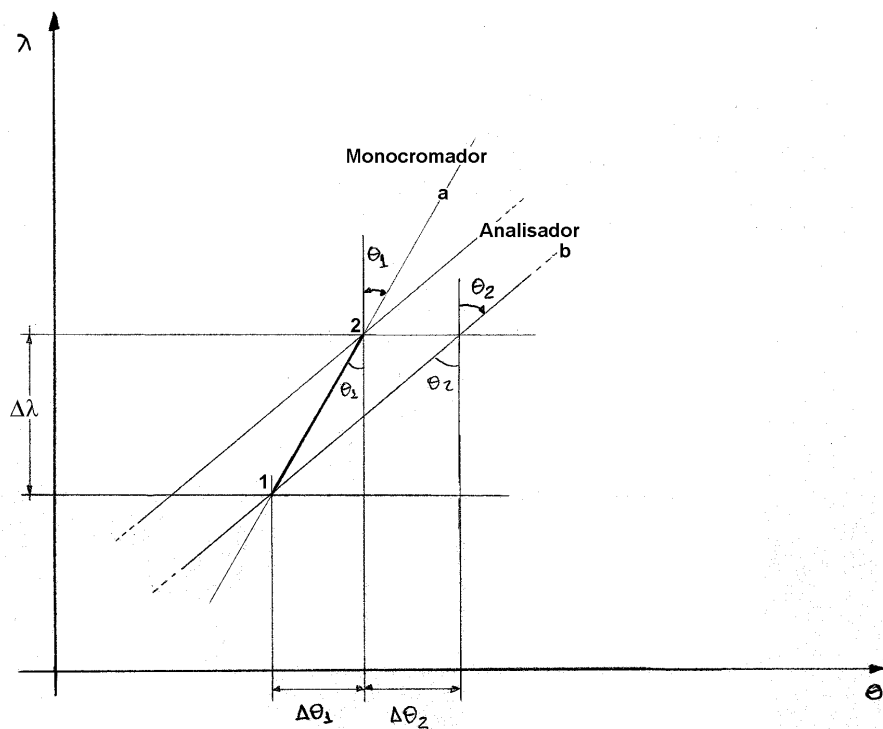


Fig.A2.3 - Diagrama de DuMond (+n,-m) para cristais com largura zero.

Das relações geométricas da fig.A2.3:

$$\operatorname{tg} \theta_1 = \Delta\theta_1 / \Delta\lambda \quad \text{e} \quad \operatorname{tg} \theta_2 = (\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2) / \Delta\lambda \quad [12]$$

$$\Delta\theta_2 = [(\operatorname{tg} \theta_2 / \operatorname{tg} \theta_1) - 1] \cdot \Delta\theta_1 \quad [13]$$

$$\Delta\theta_2 = [(d_1 \cos \theta_{B1}) / (d_2 \cos \theta_{B2}) - 1] \cdot \Delta\theta_1 \quad [14]$$

A fig.A2.4 representa o caso geral em que o perfil de difração e o perfil de Darwin de cada cristal está representado, de modo análogo ao caso da fig.A2.2.

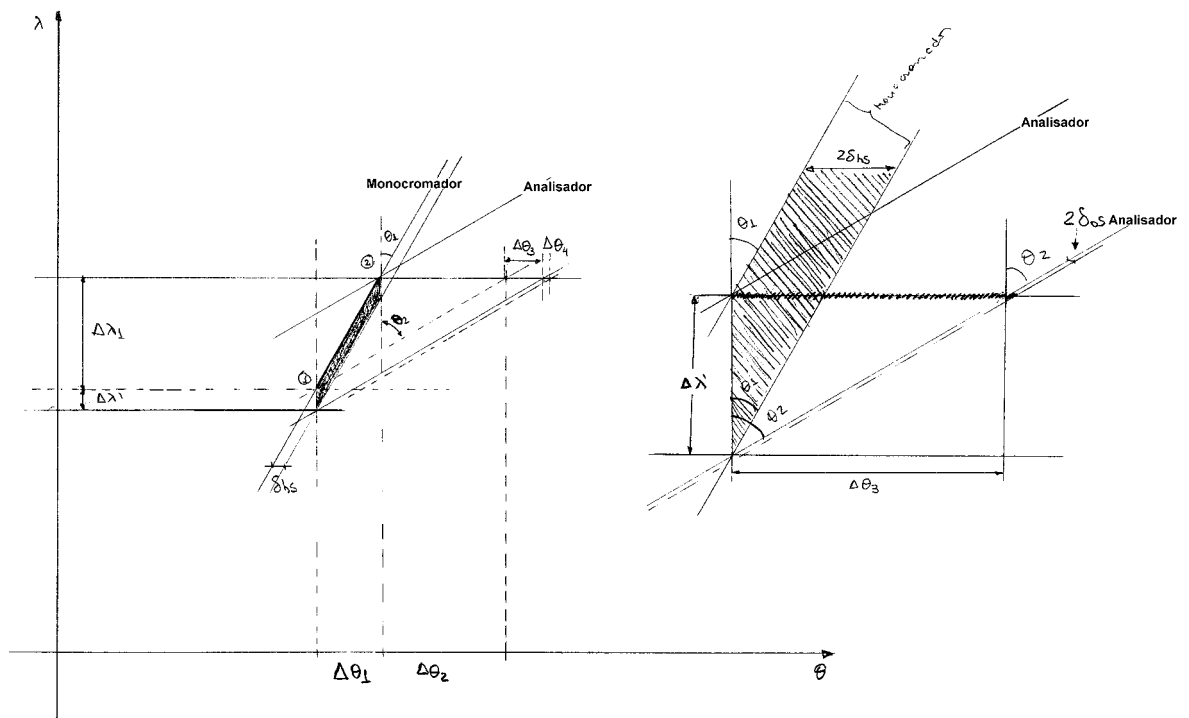


Fig.A2.4 - Diagrama de DuMond (+n,-m), com detalhe da largura do perfil de difração do cristal monocromador, $2\delta_{hs}$, e do perfil de Darwin do cristal analisador, $\Delta\theta_4$.

Da fig.A2.4, $\Delta\theta_3$ é o deslocamento angular do cristal analisador para varrer a largura do perfil de difração ($2\delta_{hs}$) do cristal monocromador e $\Delta\theta_4$ é a própria largura de Darwin ($2\delta_{os}$) do cristal analisador. Aqui estamos interessados em calcular $\Delta\theta_3$.

Das relações geométricas do detalhe da fig.A2.4, temos:

$$\text{tg } \theta_2 = \Delta\theta_3 / \Delta\lambda' \quad \text{e} \quad \text{tg } \theta_1 = 2\delta_{hs} / \Delta\lambda'$$

$$\Delta\theta_3 = [(\text{tg } \theta_2 / \text{tg } \theta_1)] \cdot (2\delta_{hs})_{\text{monocromador}} \quad [15]$$

$$\Delta\theta_3 = [(d_1 \cos \theta_{B1}) / (d_2 \cos \theta_{B2})] \cdot (2\delta_{hs})_{\text{monocromador}} \quad [16]$$

$$\Delta\theta_4 = (2\delta_{os})_{\text{analisador}} \quad [17]$$

Para o caso em que o ângulo de Bragg do cristal analisador é menor que o ângulo do cristal monocromador, para a geometria +n, -m está representado na fig.A2.5:

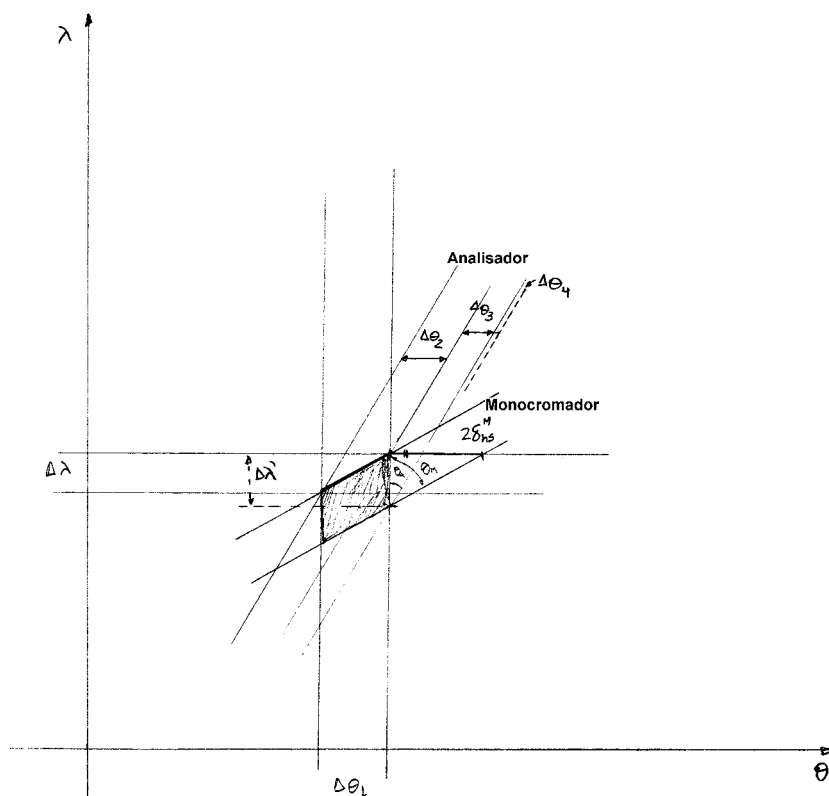


Fig. A2.5 - Diagrama de DuMond (+n, -m), com detalhe da largura do perfil de difração do cristal monocromador, $2\delta_{hs}$, e do perfil de Darwin do cristal analisador, $\Delta\theta_4$. Caso em que $\theta_{B \text{ (analisador)}}$ menor que $\theta_{B \text{ (monocromador)}}$ -

A dedução e os resultados são os mesmos obtidos no caso anterior.

A relação [14] para $\Delta\theta_2$, é corrigida para:

$$\Delta\theta_2 = [1 - (d_1 \cos\theta_{B1}) / (d_2 \cos\theta_{B2})] \cdot \Delta\theta_1 \quad [18].$$

Exemplo:

Radiação $\text{CuK}\alpha_1$ através de um 4C-Ge(111) e analisado por Si(111) na configuração

(+n,+m):

Dados:

$$\begin{aligned} \text{Ge(111)} : \quad \theta_B &= 13,639^\circ \\ d &= 3,2665 \text{ \AA} \\ 2\delta_{os} = 2\delta_{hs} &= 15,431'' \text{ (sigma)} \\ \text{DC} [^{56}] &= 21,822'' \text{ (sigma)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Si(111)} : \quad \theta_B &= 14,234^\circ \\ d &= 3,1355 \text{ \AA} \\ 2\delta_{os} = 2\delta_{hs} &= 6,0334'' \text{ (sigma)} \\ \text{DC} &= 8,5325'' \text{ (sigma)} \end{aligned}$$

$\Delta\theta_1 = 15,43''$ (A saída do 4C é a intrínseca de um dos cristais)

$$(d_1 \cos \theta_{B1}) / (d_2 \cos \theta_{B2}) = (3,2665 \cdot \cos 13,64) / (3,1355 \cdot \cos 14,23) = 1,0444$$

$$\Delta\theta_2 = [(d_1 \cos \theta_{B1}) / (d_2 \cos \theta_{B2}) + 1] \cdot \Delta\theta_1 = (1,0444 + 1) \cdot 15,43 = \mathbf{31,55''}$$

$$\Delta\theta_3 = [(d_1 \cos \theta_{B1}) / (d_2 \cos \theta_{B2})] \cdot (2\delta_{hs})_{\text{monocromador}}$$

$$\Delta\theta_3 = 1,0444 \times 15,431 = \mathbf{16,12''}$$

$$\Delta\theta_4 = (2\delta_{os})_{\text{analisador}} = \mathbf{6,03''}$$

$$(\Delta\theta)^2 = (\Delta\theta_2)^2 + (\Delta\theta_3)^2 + (\Delta\theta_4)^2 = (31,55)^2 + (16,12)^2 + (6,03)^2 = 1291$$

$$\Delta\theta = \mathbf{35,9''}$$

O valor medido no P3 foi de **38''**.

⁵⁶ DC = Duplo Cristal

Cálculo da divergência entregue pelo monocromador da XPD:

Monocromador duplo cristal de Si(111), espelho e focalização Sagital. E = 9131,5 eV

Dados:

$$\begin{aligned}\text{Si}(111) : \quad \theta_B &= 12,504^\circ \\ d &= 3,1355 \text{ \AA} \\ 2\delta_{os} = 2\delta_{hs} &= 6,0334'' \text{ (sigma)} \\ DC &= 8,5325'' \text{ (sigma)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Si}(220) : \quad \theta_B &= 20,705^\circ \\ d &= 1,9201 \text{ \AA} \\ 2\delta_{os} = 2\delta_{hs} &= 4,4249'' \text{ (sigma)} \\ DC &= 6,2578'' \text{ (sigma)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Si}(440) : \quad \theta_B &= 44,997^\circ \\ d &= 0,96005 \text{ \AA} \\ 2\delta_{os} = 2\delta_{hs} &= 1,8303'' \text{ (sigma)} \\ DC &= 2,5885'' \text{ (sigma)}\end{aligned}$$

Caso +n,+m, Si(111) com Si (220), $\Delta\theta = 33''$ (medido)

$$(d_1 \cos \theta_{B1}) / (d_2 \cos \theta_{B2}) = (3,1355 \cdot \cos 12,50) / (1,9201 \cdot \cos 20,71) = 1,70434$$

$$\Delta\theta_3 = [(d_1 \cos \theta_{B1}) / (2d_2 \cos \theta_{B2})] \cdot (2\delta_{hs})_{\text{monocromador}} = 1,70434 \cdot 6,03 = 10,28''$$

$$\Delta\theta_4 = (2\delta_{hs})_{\text{analizador}} = 4,43''$$

$$(\Delta\theta)^2 = (\Delta\theta_2)^2 + (\Delta\theta_3)^2 + (\Delta\theta_4)^2$$

$$(33)^2 = (\Delta\theta_2)^2 + (10,28)^2 + (4,43)^2$$

$$\Delta\theta_2 = 31,04''$$

$$\Delta\theta_2 = [(d_1 \cos \theta_{B1}) / (d_2 \cos \theta_{B2}) + 1] \cdot \Delta\theta_1 = 31,04 = (1,70434 + 1) \cdot \Delta\theta_1$$

$$\Delta\theta_1 = 11,5''$$

Cromaticidade : $\Delta\lambda / \lambda = \cotg \theta_{B1} \cdot \Delta\theta_1 = \cotg 12,50 \cdot 11,5'' = 4,511 \cdot 55,75 \mu\text{rad}$
 $\Delta\lambda / \lambda = 2,515 \times 10^{-4}$
 $\Delta E \cong 2,3 \text{ eV}$

Caso +n,+m, Si(111) com Si (440), $\Delta\theta = 73''$ (medido)

$$(d_1 \cos \theta_{B1}) / (d_2 \cos \theta_{B2}) = (3,1355 \cdot \cos 12,50) / (0,96 \cdot \cos 45) = 4,5094$$

$$\Delta\theta_3 = [(d_1 \cos \theta_{B1}) / (2d_2 \cos \theta_{B2})] \cdot (2\delta_{hs})_{\text{monocromador}} = 4,50939 \cdot 6,03 = 27,19''$$

$$\Delta\theta_4 = (2\delta_{os})_{\text{analizador}} = 1,83''$$

$$(\Delta\theta)^2 = (\Delta\theta_2)^2 + (\Delta\theta_3)^2 + (\Delta\theta_4)^2$$

$$(73)^2 = (\Delta\theta_2)^2 + (27,19)^2 + (1,83)^2$$

$$\Delta\theta_2 = 67,72''$$

$$\Delta\theta_2 = [(d_1 \cos \theta_{B1}) / (d_2 \cos \theta_{B2}) + 1] \cdot \Delta\theta_1 = 67,72 = (4,5094 + 1) \cdot \Delta\theta_1$$

$\Delta\theta_1 = 12,3''$

Cromaticidade : $\Delta\lambda / \lambda = \cotg \theta_{B1} \cdot \Delta\theta_1 = \cotg 12,50 \cdot 12,3'' = 4,511 \cdot 59,63 \mu\text{rad}$
 $\Delta\lambda / \lambda = 2,69 \times 10^{-4}$
 $\Delta E \cong 2,5 \text{ eV}$

Apêndice 3 - Avaliação do “tilt” na correção do ângulo de Bragg

Para o caso de não haver erro de alinhamento do cristal com o feixe incidente, o plano de difração está no plano xy , *i.e.* a normal N do plano de difração está paralela ao plano xy . O plano de difração é definido pela direção do feixe incidente e a direção da normal do plano difratante.

Agora considere-se o feixe incidindo na direção do eixo x com uma rotação em torno do eixo y (ou seja, um erro de alinhamento do cristal – ver fig.A3.1), isto porque uma rotação em torno do eixo x (direção do feixe incidente) não muda o ângulo entre o feixe incidente e os planos difratantes, a menos da polarização, e uma rotação no eixo z é a varredura (“rocking curve”) em torno do pico de Bragg. Para o caso em que $2\theta_B = 90^\circ$, o feixe incide na direção x e difrata na direção y .

Para simplificar, primeiro vamos considerar uma rotação direta na normal, N (do plano cristalino difratante), e este formando um ângulo β com o plano xy , conforme fig. A3.1.

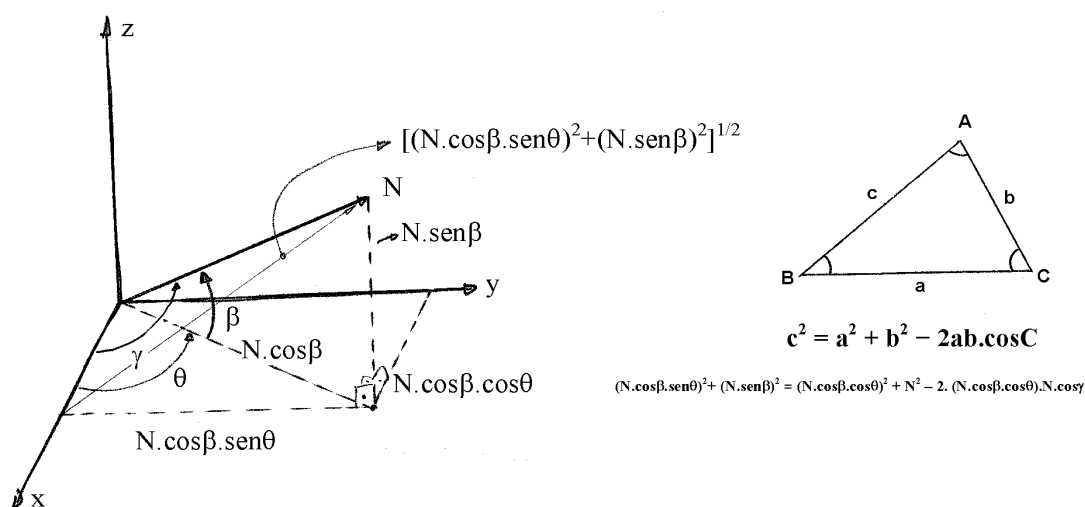


Fig.A3.1 – Deslocamento β da normal N em relação ao plano xy .

O que se quer determinar é o quanto o ângulo θ (entre o feixe incidente e a normal N) desloca se este feixe sair do plano xy por um ângulo β , *i.e.* passa a formar o ângulo γ com o feixe incidente. O ângulo γ é obtido a partir das relações de um triângulo qualquer:

$$(N.\cos\beta.\sen\theta)^2 + (N.\sen\beta)^2 = (N.\cos\beta.\cos\theta)^2 + N^2 - 2.(N.\cos\beta.\cos\theta).N.\cos\gamma \quad (1)$$

$$\cos^2\beta.(\sen^2\theta - \cos^2\theta) + \sen^2\beta - 1 = -2.\cos\beta.\cos\theta.\cos\gamma \quad (2)$$

Fazendo β pequeno ($<10^\circ$) e expandindo o coseno e o seno:

$$(\cos^2\beta = 1-\beta^2) \text{ e } (\sin^2\beta = \beta^2) \quad (3)$$

$$(1-\beta^2). (\sin^2\theta - \cos^2\theta) + \beta^2 -1 = -2.\cos\beta.\cos\theta. \cos\gamma \quad (4)$$

$$\cos^2\theta.(\beta^2 -1) = -\cos\beta.\cos\theta. \cos\gamma \quad (5)$$

$$\cos\gamma = (1-\beta^2). \cos\theta / \cos\beta \quad (6)$$

Retornando a consideração da rotação em torno do eixo y , *i.e.* o cristal gira de um ângulo δ em relação ao eixo z e então a projeção da normal N no plano xz gira de δ em relação ao eixo x (isto não está representado na fig.A3.1). A partir da projeção de N no plano xz e relações de triângulo retângulo, obtemos: $\text{tg}\beta = \text{tg}\delta . \cos\theta$

A tabela A3.1 mostra algumas correções para o caso de $\theta_B = 45^\circ$.

Tabela A3.1 - Correção $\Delta\gamma$ no θ_B em função do desvio (“tilt”) δ .

δ (graus)	β (graus)	γ (graus)	$\Delta\gamma$ (Seg. de arco)	θ_{Bragg} (graus)
2°	1,4145°	45,017464°	62,87”	44.982536°
0,5°	0,3536°	45,001091°	3,927”	44.998909°
0,28°	0,1980°	45,000342°	1,232”	44.999658°
0,2°	0,1414°	45,000175°	0,628”	44.999826°
0,1°	0,07071°	45,000044°	0,157”	44.999956°

γ é o ângulo entre o feixe incidente e a normal N do plano difratante. O ângulo entre o feixe incidente e o plano difratante é: $\theta_B = 90 - \gamma$.

Para um comprimento de onda fixo, o “tilt” estará ajustado na posição de mínimo para o ângulo θ (o que ajusta o θ_B), que deve corresponder a “rocking curve” com menor largura angular.

Apêndice 4 - Programa para o cálculo de $\Delta\theta_{hc}$ e $2\delta_{hs}$

Segue a listagem do programa escrito para o Mathematica v.2.2 [⁵⁷] para o cálculo das equações 1.3, 1.4 e 1.5.

Quisi0 = χ_o , entrar com o valor da susceptibilidade, $-5,55 \cdot 10^{-6}$ para o caso do Si a 9,1 keV; ThetaLagraus = θ_B , entra com o ângulo dado pela lei de Bragg, em graus; ThetaAssymgraus = α , entra com o ângulo que os planos difratantes formam com a superfície do cristal. Na primeira parte do programa é calculado o valor de ψ_{hB}^L a partir dos dados de entrada para poder calcular $\Delta\theta_{hc}$ no caso das equações 1.3 e 1.4 e $2\delta_{hs}$ no caso da equação 1.5. Na Segunda parte do programa, é permitido que ψ_{hB}^L varie (foi escolhido de 0 a 1080", mas este intervalo pode ser mudado) simulando uma variação no ângulo de assimetria, α .

A4.1 - Equação 1.3, caso Bragg:

```
Quisi0 = -5.55 10^-6
ThetaLagraus = 45.00
ThetaLa = Degree ThetaLagraus //N
ThetaAssymgraus = 44.982 (* angle between crystal plane and surface*)
ThetaAssym = Degree ThetaAssymgraus //N
x = (ThetaLa + ThetaAssym) - 2 ThetaLa //N
(*Gama e GamaH are negative for Bragg case and GamaH = sin [PsiLaHB] *)
PsiLaHB[x_] := x

DeltaThetaHC = ((Sqrt[ PsiLaHB[x]^2 + (PsiLaHB[x]*Quisi0*Tan[ThetaLa]) - Quisi0 ]) +
PsiLaHB[x]) / Degree * 3600
N[%, 10]

Plot[(((Sqrt[ PsiLaHB[-x/3600 Degree]^2 + (PsiLaHB[-x/3600 Degree] * Quisi0 *
Tan[ThetaLa]) - Quisi0 ]) + PsiLaHB[-x/3600 Degree]) / Degree * 3600, {x, 0, 1080})]

-Graphics-
Show[%, Frame -> True,
FrameLabel -> {"Psi (ArcSec)",
"Deta2Theta (ArcSec)"},
GridLines -> Automatic
```

⁵⁷ Wolfram Research inc. (www.wolfram.com)

A4.2 - Equação 1.4, caso Laue

```
Quisi0 = -5.55 10^-6
ThetaLagraus = 45.00
ThetaLa = Degree ThetaLagraus //N
ThetaAssymgraus = 45.2
(*Angle between crystal plane and surface, 90 degree is the symmetric Laue case*)
ThetaAssym = Degree ThetaAssymgraus //N
x = (ThetaLa + ThetaAssym) - 2 ThetaLa //N
(* Gama and GamaH are positive for Laue case and GamaH = sin[PsiLaHB] *)
PsiLaHB[x_] := x

DeltaThetaHC = (- (Sqrt[ PsiLaHB[x]^2 - (PsiLaHB[x]*Quisi0*Tan[ThetaLa]) - Quisi0 ])
+ PsiLaHB[x]) / Degree * 3600
N[%, 10]

Plot[(- (Sqrt[ PsiLaHB[x/3600 Degree]^2 - (PsiLaHB[x/3600 Degree] * Quisi0 *
Tan[ThetaLa]) - Quisi0 ]) + PsiLaHB[x/3600 Degree]) / Degree * 3600, {x, 0, 1080}]

-Graphics-
Show[%, Frame -> True,
FrameLabel -> {"Psi (ArcSec)",
"Deta2Theta (ArcSec)"},
GridLines -> Automatic ]
```

A4.3 - Equação 1.5, calculo da largura do feixe difratado para o caso Bragg.

```
Quisi0 = -5.55 10^-6
DoisDelta0ArSc = 2.19
DoisDelta0 = DoisDelta0ArSc * Degree / 3600 //N
ThetaLagraus = 45.00
ThetaLa = Degree ThetaLagraus //N
ThetaAssymgraus = 44.982 (*angle between crystal plane and surface*)
ThetaAssym = Degree ThetaAssymgraus //N
x = (ThetaLa + ThetaAssym) - 2 ThetaLa //N
(*Gama and GamaH are negative for Bragg case and GamaH = sin [PsiLaHB] *)
PsiLaHB[x_] := x
GamaH = Sin[x]
GamaO = Sin[2*ThetaLa + x]
Gama = GamaH / GamaO
Sqrt[1 / (Abs [Gama])]

DoisDeltaHC = (DoisDelta0 * (Sqrt[1 / (Abs [Gama])]) * Abs [PsiLaHB[x]]) /
(Sqrt[ PsiLaHB[x]^2 - (PsiLaHB[x]*Quisi0*Tan[ThetaLa]) - Quisi0 ]) / Degree * 3600 //N

Plot[(DoisDelta0 * (Sqrt[1 / Abs [Sin[-x/3600 Degree] / Sin[2*ThetaLa-x/3600 Degree]]]) *
Abs [PsiLaHB[-x/3600 Degree]]) / (Sqrt[ PsiLaHB[-x/3600 Degree]^2 - (PsiLaHB
[-x/3600 Degree]*Quisi0*Tan[ThetaLa]) - Quisi0 ]) / Degree * 3600, {x, 0.001, 1080}]

-Graphics-
Show[%, Frame -> True,
FrameLabel -> {"Psi (ArcSec)",
"2DeltaHC (ArcSec)"},
GridLines -> Automatic ]
```

Apêndice 5 - Monocrolimador, dados técnicos.

Condições de contorno

1. O feixe deve incidir a 90° com a superfície, em qualquer porção da superfície.
2. O ângulo do feixe difratado deve ser: $2\theta_B = 90^\circ + \theta_{\text{reflexão}}$.

A fig. A5.1 ilustra estas condições:

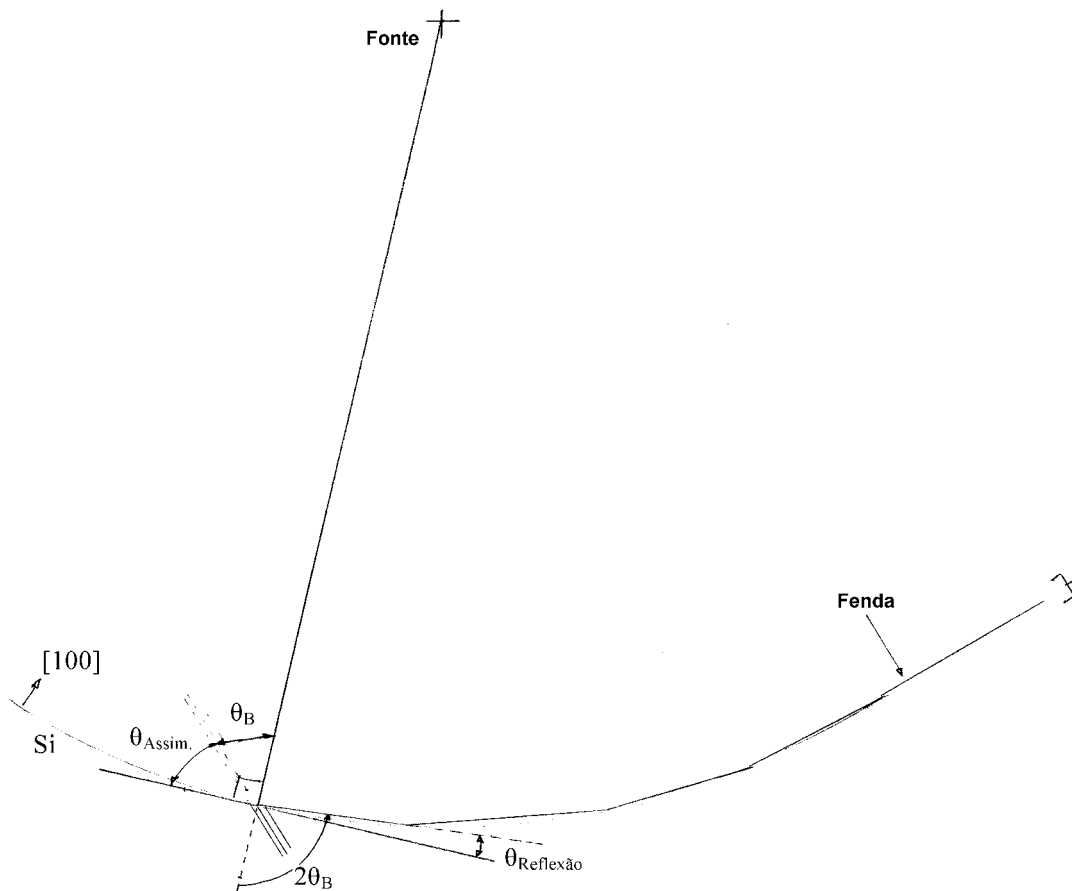


Fig.A5.1 - Condições de contorno para que um feixe difratado se propague por N reflexões sucessivas em uma superfície curva.

Da fig.A5.1:

$$\theta_B + \theta_{\text{Assim.}} = 90^\circ \quad \text{e} \quad 2\theta_B = 90^\circ + \theta_{\text{reflexão}}, \text{ então}$$

$$\theta_{\text{Assim.}} = 90^\circ - 45^\circ - (\theta_{\text{reflexão}} / 2) = \alpha$$

$$\alpha = 45^\circ - (\theta_{\text{reflexão}} / 2) \quad (1)$$

Cálculo do número de reflexões, N , em função do raio de curvatura, R .

O detalhe da figura A5.2 representa a difração seguida por uma reflexão de um raio de raios X .

Temos:

$$(\beta / 2) + \gamma = 90^\circ \quad \text{e}$$

$$\alpha + \gamma = 90^\circ \quad \text{então}$$

$$\beta = 2\alpha$$

Se a flâmula tem comprimento l ,

$$\Delta = l / R$$

Δ é o ângulo de aceitação da flâmula curvada.

então o número de reflexões, N é:

$$N = \Delta / \beta \quad (2)$$

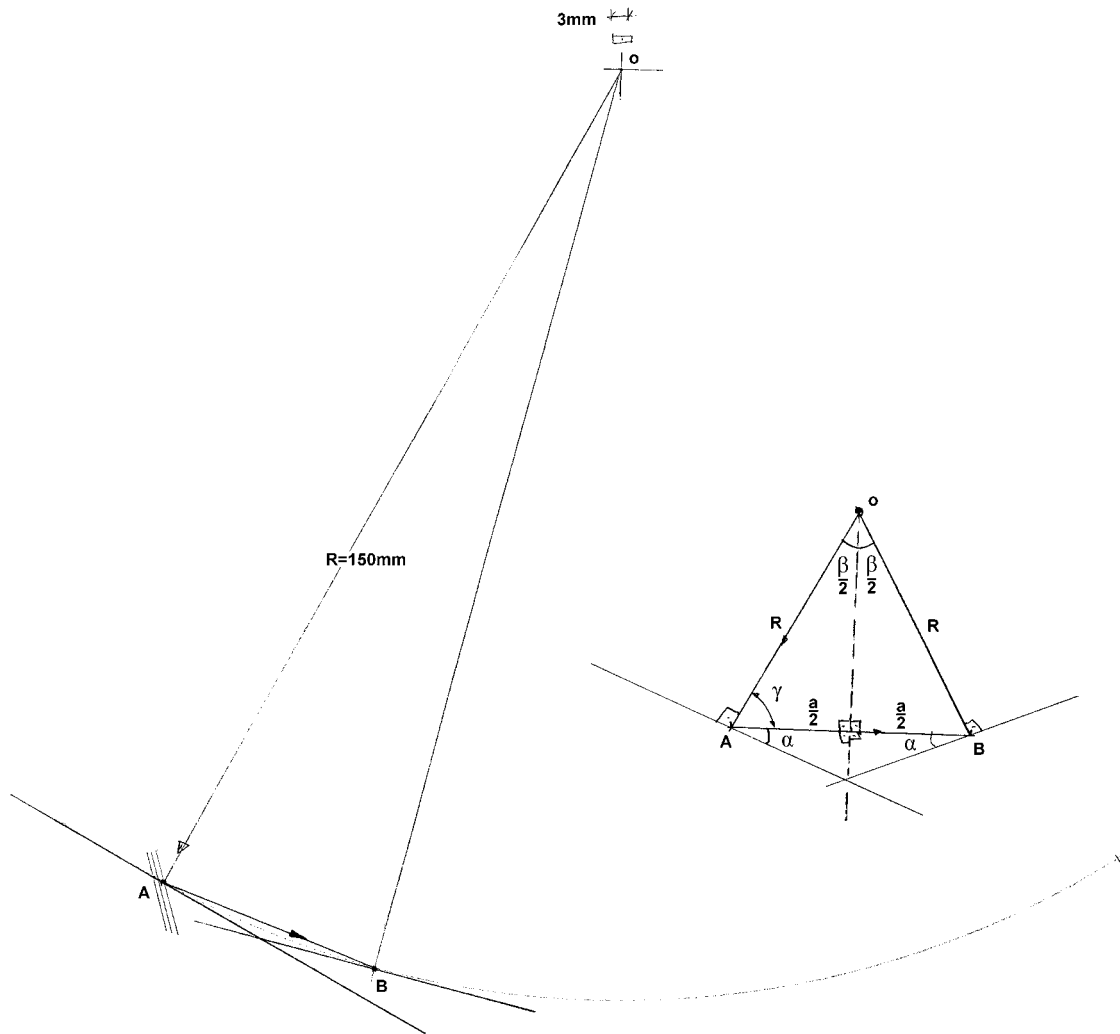


Fig.A5.2 - Número de reflexões, N , em função do raio de curvatura, R .

A5.2 - Desenho do suporte da flâmula:

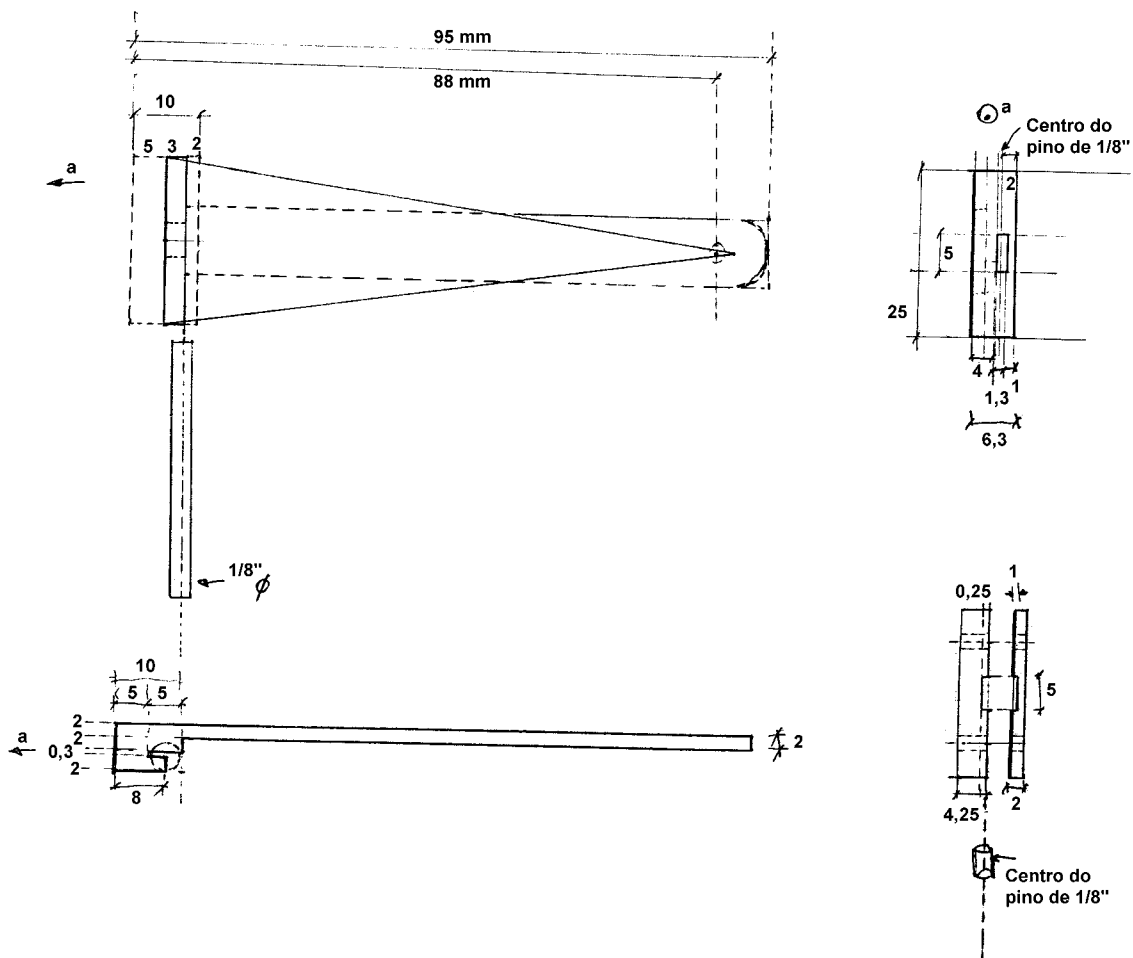


Fig.A5.3 - Suporte de metal (latão) e curvador para a flâmula

O suporte foi projeto do próprio laboratório (LORXI) e a oficina mecânica do departamento de física (DF-UFPR) a confeccionou em latão.

Apêndice 6 - Procedimentos experimentais para caracterização de CG por raios X.

Para o polimento químico foi utilizado solução de 0,5% de ácido bórico (0,5g de H₃BO₃ em 100ml de H₂O destilado). A amostra ficou na solução por 2 horas e, após isto, enxaguada em H₂O destilado. Durante o polimento químico a amostra foi ocasionalmente agitada.

A amostra foi montada em uma cabeça goniométrica com possibilidades de translação X e Y e também com os respectivos eixos de rotação α e β . O alinhamento ótico foi feito com o auxílio da lupa do difratômetro. Ainda foi necessário um ajuste no alinhamento quando o cristal foi instalado na montagem experimental, fig.2.12 ou fig.2.14 (difratômetro duplo eixo). O alinhamento com o feixe de raios x foi realizada utilizando-se o feixe branco e o CCD, sendo utilizado como absorvedor a tampa de alumínio que protege a janela de Be do CCD. A potência do gerador foi mantida ao mínimo (20kV / 5mA) e tempo de exposição entre 3 a 4 segundos.

Procedimento no alinhamento: foi posicionada ao fim do colimador uma fenda larga do difratômetro de pó (4°) para poder localizar mais facilmente a amostra. Para ajustar a translação X e a rotação α : verificar as posições X e α com a primeira imagem, girar a amostra de 180° no duplo eixo, verificar as novas posições de X e de α com a segunda imagem, posicionar X e α de modo a ficar no valor médio da primeira com a segunda imagem. O mesmo segue para a posição Y e β . Após feito o ajuste da cabeça goniométrica, posicionar a amostra no centro do feixe utilizando a mesa divisora no qual o duplo eixo está assentado. Colocar fendas mais estreita no colimador.

As imagens com CCD foram obtidas com tempo de exposição de 9 min., sendo o eixo ω acionado simultaneamente através de acionamento manual ao longo dos 9 min. Para as imagens tomou-se o cuidado de se nivelar o CCD. Nesta seqüência de imagens, pode ser feita ou não a subtração do BG para cada aquisição.

Apêndice 7 – Dispositivo calibrador de energia

Este dispositivo permite uma acurácia de 0,1 eV em 10 keV, independentemente de uma referência absoluta (por exemplo, o zero dado pelo feixe paralelo aos planos difratantes) ou um goniômetro com escala absoluta. Com acurácia, só dependente da precisão do parâmetro de rede do cristal e de estabilidade da temperatura ambiente em torno de 1 K.

Seguindo o diagrama da fig.1.10, é necessário um goniômetro de alta resolução para posicionar o cristal em relação ao feixe incidente e posterior realização de varreduras em torno do perfil de difração (“rocking curves”) porém não há necessidade de precisão nem acurácia na goniometria. Por exemplo um dispositivo translador PZT seria adequado.

A tabela A7.1 mostra as energias correspondentes a alguns planos cristalinos do silício e do germânio, que estão a 90° entre si e que formam 45° simultaneamente com o feixe incidente normal a superfície. Para estender a faixa de energias pode-se utilizar reflexões de ordem mais alta e/ou outros cristais.

Os valores de espaçamento entre planos foram obtidas de Sutter (2001) e Shvyd'ko (2000) para o silício e Baker e Hart (1975) [⁵⁸] para o germânio.

Os comprimentos de onda e energias calculadas nas colunas 3 e 4 respectivamente, foram obtidas utilizando somente a Lei de Bragg, sem correções. A coluna 5 mostra a correção no ângulo de Bragg de incidência, utilizando-se o programa Xcrystal1.2 do pacote do XOP2.1 B3, e a energia corrigida da coluna 6 pela relação $\Delta E / E = \cotg\theta * \Delta\theta$, então $E_{corr.} = (\cotg\theta * \Delta\theta + 1) * E$.

A $\cotg\theta = 1$ ($\theta = 45^\circ$) e $\Delta\theta$ em radianos.

A coluna 7 relaciona a dependência da energia em função da variação do parâmetro de rede do cristal com a temperatura. Os valores da coluna 7 estão em meV para uma variação na temperatura de 1 K. O coeficiente de expansão térmica do silício (α_{Si}) é de $2,56 E^{-6} / K$ a $22,5^\circ C$ (Sutter, 2001) e para o germânio (α_{Ge}) é de $6,1 E^{-6} / K$ a $26,85^\circ C / 300 K$ [⁵⁹]. E a relação fica $\Delta E = \alpha * \cotg\theta * \Delta T * E = \alpha * E$.

⁵⁸ J.F.C. Baker and M. Hart “An absolute Measurement of the Lattice Parameter of Germanium Using Multiple-Beam X-ray Diffractometry”, Acta Cryst. (1975). A31, 364-367.

⁵⁹ D.R. Lide “CRC Handbook of Chemistry and Physics 78th Ed.” CRC Press 1998.

Tabela A7.1 – Energia calculadas possíveis de serem calibradas com precisão limitada pelo parâmetro de rede do cristal, com planos a 45° com o feixe incidente.

<i>Plano Cristalino</i>	<i>d_{spacing} (nm)</i>	<i>Comprim. Onda (nm)</i>	<i>Energia (eV) @ 45°</i>	<i>Δθ (SegArc.)</i>	<i>Energia (eV) Corrigida</i>	<i>ΔE (meV) p/ ΔT=1K</i>
Ge(220)	0,2000333	0,2828898	4382,77	10,1	4382,99	26,7
Si(220)	0,1920156	0,2715510	4565,78	4,8	4565,89	11,7
Ge(400)	0,1414449	0,2000333	6198,18	5,0	6198,33	37,8
Si(400)	0,1357755	0,1920156	6456,99	2,4	6457,06	16,5
Ge(440)	0,1000167	0,1414449	8765,55	2,5	8765,65	53,5
Si(440)	0,09600778	0,1357755	9131,56	1,2	9131,61	23,4
Ge(620)	0,08945762	0,1265122	9800,18	1,96	9800,27	59,8
Si(620)	0,08587197	0,1214413	10209,4	0,96	10209,4	26,1
Ge(800)	0,07072246	0,1000167	12396,4	1,25	12396,4	75,6
Si(800)	0,06788775	0,09600778	12914,0	0,61	12914,0	33,1
Ge(660)	0,06667778	0,09429662	13148,3	1,13	13148,4	80,2
Si(660)	0,06400519	0,09051700	13697,3	0,54	13697,4	35,1
Ge(840)	0,06325609	0,08945762	13859,5	1,03	13859,6	84,5
Si(840)	0,06072065	0,08587197	14438,3	0,48	14438,3	37,0

Para manter uma acurácia de 0,1 eV em 10 keV, será necessário ajustar o “tilt”, rotação em torno do eixo **z**, conforme fig.1.10, com precisão de 1000” (0,28°), que corresponde a uma correção no θ_B em 1,2” (tabela A3.1 do apêndice 3), que por sua vez corresponde a uma variação em energia de 58,2 meV em 10 keV.

Apêndice 8 - Aplicações de Cristais Gradiente em óptica de raios X

Um deles é um dispositivo monocromador e focalizante, com esquematizado na fig.A8.1: a fonte de raios X está posicionada de forma que o ângulo de incidência dos raios provenientes da fonte mudem ao longo do cristal, permitindo uma relação constante de $d_{(hkl)} * \text{sen}(\theta_{\text{incidência}})$, que é a lei de Bragg, *i.e.* o mesmo comprimento de onda (λ) é difratado ao longo do cristal e ainda numa geometria focalizante. Uma eficiência maior é obtida, pois todos os raios emitidos dentro do ângulo $\Delta\theta$ será coletado pelo cristal, monocromatizado e focalizado na posição da amostra, conforme fig.A8.1:

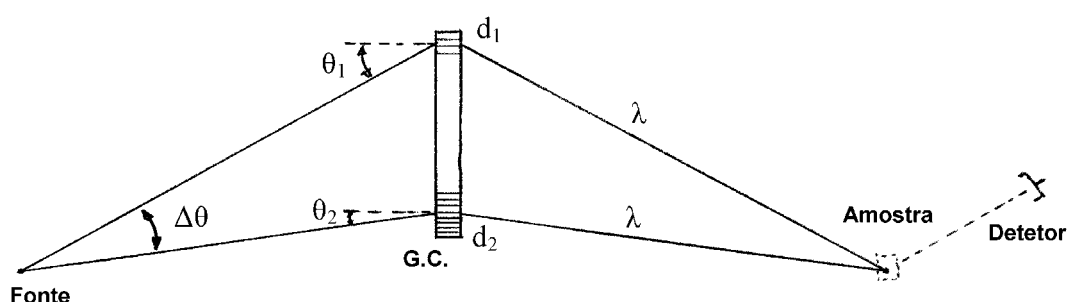


Fig.A8.1 - Geometria focalizante.

Um segundo dispositivo é um monocromador para uma estação de retro-difração (Caticha-Ellis and Caticha, 1990) ($\theta_B = 90^\circ$), conforme fig.A8.2. O único modo de ajustar a energia (na condição de retro-difração) é mudar a distância interplanar $d_{(hkl)}$, pois $\lambda = 2d_{(hkl)}$. Uma vez que no regime de retro-difração o feixe difratado retorna sobre o feixe incidente, é necessário montar a estação experimental do lado oposto ao lado convencional do dipolo magnético (BM - *bend magnet*). A geometria de retro-difração é desejada, pois nesta situação o perfil de Darwin é uma ou duas ordens de grandeza maior que no caso padrão ($5^\circ < \theta_B < 85^\circ$), permitindo coletar feixe da fonte em um ângulo $\Delta\theta_B$ maior. A resolução em energia é maior também, pois é dada por $\Delta E/E = \cot\theta * \Delta\theta$, como a $\cot\theta$ de 90° é zero, a relação anterior tende a zero. Também devido a largura do perfil de Darwin, o requerimento de perfeição cristalina do monocromador pode ser um pouco relaxada.

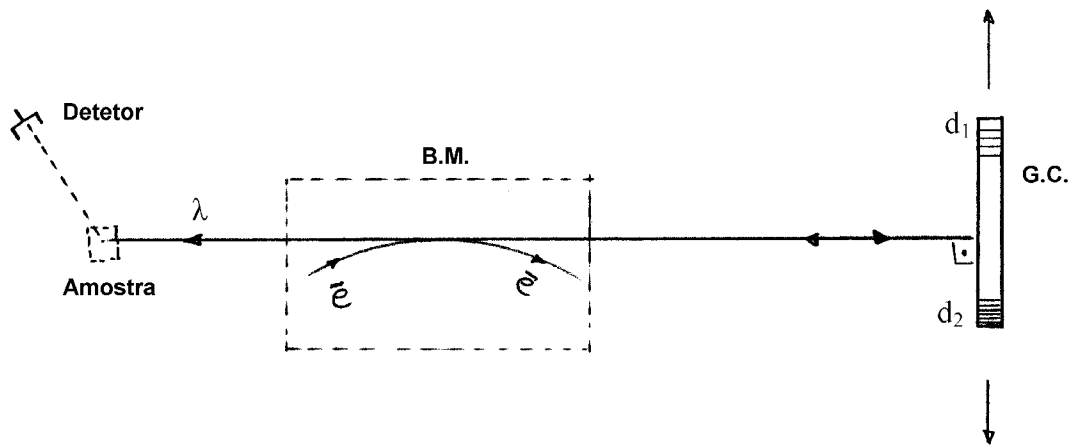


Fig.A8.2 - Ajuste de energia em $\pi / 2$.

Referências

Caticha-Ellis, S., and Caticha, A. (1990) em *Second Workshop, Synchrotron Light: Applications and Related Instrumentation II*, editor A. Craievich, World Scientific, NJ, US. 245-257.

Apêndice 9 - Participação e trabalhos apresentados em eventos científicos, entre 2000 a 2004.

XXVII ENFMC - Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2004, Poços de Caldas - MG, com trabalho apresentado: "Three x-ray diffracted beams from a single incident beam".

X ICFA School on Instrumentation in Elementary Particle Physics, 2003, Itacuruçá - RJ. Participação com apresentação de painel e com financiamento parcial (hospedagem) pelo evento.

Conferencia Internacional Software Livre 2003 Brasil, 2003, Curitiba - PR. Participação sem a apresentação de trabalho.

UFPR: Cursos e Profissões - Uma feira de ideias para o seu Futuro, 2003, Curitiba - PR, participação em balcão de divulgação científica sem produção de literatura impressa.

XXVI ENFMC - Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2003, Caxambú - MG, com trabalho apresentado: " Desenvolvimento de Detectores de Raios-X Baseados em Cristais de CdZnTe".

Workshop on Frontiers in Synchrotron X-Ray Microbeam Diffraction, 2003, BNL, Upton - NY - USA. Participação sem a apresentação de trabalhos.

2002 NSLS Annual User's Meeting and Workshop, 2002, BNL, Upton - NY - USA. Participação sem a apresentação de trabalhos.

Mini-curso Fundamentos e Aplicações da Espectroscopia de Absorção de Raios-X, 2001, LNLS, Campinas - SP. Participação com financiamento pleno pelo LNLS.

XXIV ENFMC - Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2001, São Lorenço - MG, com o trabalho: Auto Detecção da Condição de Bragg em Detector de Raios-X e sua Aplicação em Retrodifração.

8a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisadores Nikkeis - SBPN, 2000, Curitiba - PR, com trabalho apresentado: " Teste de desempenho do detector de 120 pixels em aplicação de EXAFS em síncrotron".

School on Synchrotron Radiation, 2000, ICTP, Trieste - Itália. Participação com financiamento pleno pelo ICTP.

X Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2000, LNLS, Campinas - SP. Participação sem a apresentação de trabalhos.

XXIII ENFMC - Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2000, São Lorenço - MG, com trabalho apresentado: " Teste de desempenho do detector de raios x de 120 pixels tipo pin-diode Com alta resolução em energia e altas taxas de contagens".

Resumos publicados em eventos, no período de 2000 a 2004:

Kakuno, E.M., Cusatis, C., (2004), "Three x-ray diffracted beams from a single incident beam", **XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2004**, Poços de Caldas - MG, Resumos.

Siddons, D.P., Camarda, G., Kakuno, E.M.(2003), "1-D CdZnTe (CZT) strip detector for spot tracking experiment, with high energy X-rays (20keV to 100keV)", **The Eight International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI2003)**, SRI2003 Proceedings - AIP, San Francisco, Ca, USA. Resumo.

Kakuno, E.M., Cusatis, C., Camarda, G., Siddons, D.P., Siddons, D.P. (2003), "Desenvolvimento de detectores de Raios-X Baseados em Cristais de CdZnTe", **XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2003**, Poços de Caldas - MG, Resumos. 2003.

Ardila, D. R., Barbosa, L. B., Kakuno, E. M., Camparin, R. H., Cusatis, C., Andeeta, J. P. (2003), "Development and Study of Oxide Crystals with Programmed Lattice Parameters Gradients", **XVI Reuniao da Sociedade Brasileira de Cristalografia**, Sao Carlos - SP, Resumos.

Kakuno, E. M., Camparin, R. H., Cusatis, C., Barbosa, L. B., Andeeta, J. P., Ardila, D. R., (2002), "Structural Properties of Fiber-Like Delta Crystals: Crystalline Perfection Study" **XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002**, Caxambu - MG, Resumos.

Cusatis, C., Mazzaro, I., Lubambo, A. F., Kakuno, E. M., (2002), "Modificação de um difratômetro Nicolet P3 para coleta de dados de cristais perfeitos" **XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002**, Caxambu - MG, Resumos.

Barbosa, L. B., Andeeta, J. P., Ardila, D. R., Kakuno, E. M., Camparin, R. H., Cusatis, C., (2002), "Design and Growth of Crystals with Controlled Change in Their Lattice Constants by the LHPG Technique" **XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002**, Caxambu - MG, Resumos.

Hönnicke, M. G., Kakuno, E. M., Mazzaro, I., Cusatis, C. (2002), " Caracterização Estrutural de um Detector Diodo PIN" **XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002**, Caxambu - MG, Resumos.

Hönnicke, M. G., Kakuno, E. M., Mazzaro, I., Cusatis, C. (2002), "Autodeteção da Condição de Retrodifração em Detector de Raios X" **XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002**, Caxambu - MG, Resumos.

Barbosa, L. B., Andrade, L. H. C., Siu Li, M., Andeeta, J. P., Ardila, D. R., Kakuno, E. M., Camparin, R. H., Cusatis, C., (2002), " Processing and Characterization of AMoO₄ (A=Ca,Sr) Single Crystal Fiber Growth by LHPG", **XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002**, Caxambu - MG, Resumos.

Honnicke, M.G., Mazzaro, I., Kakuno, E. M., Cusatis, C. (2001), "Auto Detecção da Condição de Bragg em Detector de Raios-X e sua Aplicação em Retrodifração", **XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2001**, São Lorenço - MG, Resumos.

Kakuno, E.M., Cusatis, C., Siddons, D.P., Pietraski, P., Khalid, S.M., Miller, L. (2000), "Teste de desempenho do detector de 120 pixels em aplicação de EXAFS em síncrotron". **8a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisadores Nikkeis - SBPN, 2000**, Curitiba - PR, Resumos.

Siddons, D.P., Pietraski, P., Kakuno, E.M.(2000), "Teste de desempenho do detector de raios x de 120 pixels tipo pin-diodo Com alta resolução em energia e altas taxas de contagens". **XXIII ENFMC - Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2000**, São Lorenço - MG, Resumos.

Apêndice 10 - Relatório PIDDP (Planetary Instrument Definition and Development Program)

Relatório interno de Brookhaven do avanço das atividades em detetores CZT.

AN ADVANCED GAMMA-RAY SPECTROMETER FOR DETERMINING GEOLOGICAL ACTIVITY AND COMPOSITION OF PLANETARY BODIES

PIDDP Phase 1 Report
November 17, 2002

Collaborators: Ralph James¹, Larry Franks¹, Gomez Wright¹, Jim Lemley¹, Guisepe Camarda¹, Edson Kakuno¹, Pete Siddons¹, Longxia Li², Jeff Schweitzer³, Yossi Eisen⁴, Sam Floyd⁴, and Jack Trombka⁴

¹Brookhaven National Laboratory, Upton, NY

²Yinnel Tech, South Bend, IN

³University of Connecticut, Storrs, CT

⁴NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, MD

1. Introduction

The purpose of this project is to develop the technical basis for an advanced gamma-ray spectrometer capable of determining the geological activity and geological composition of planetary bodies. The objective is to provide design parameters for a spectrometer that is lightweight, tolerant of the radiation environment on long duration cruise phases missions, and suitable for both Lander and Orbital missions. The 3-year plan to develop these parameters was shortened to a 2-year program with a corresponding reduction in budget. The collaborating institutions received most of the funding for the project near the beginning of the third quarter of FY-2002. The prime objective remains unchanged: the development of a parameter base for the eventual development of an advanced gamma-ray spectrometer capable of determining more information on elemental content than can be achieved with current spectrometers. Efforts are focused on the fabrication and characterization of cadmium zinc telluride semiconductor-based spectrometers, and in particular on determining their ability to spectrally resolve U-238 gamma-ray series emission lines.

2. Background

One of the major goals of planetary science is to understand the origin, evolution and current state of the solar system. To understand the evolution and dynamics of condensed bodies in the solar system, a number of questions must be addressed including:

- What is the composition of the primitive solar nebulas?
- What was the method of condensation?
- What were the heat sources within each body?
- What were the differential processes and how did atmospheres evolve?

Pertinent to these questions is the measurement of departures from secular equilibrium in the natural uranium-238 decay series. Heavy elements such as uranium can be brought to the surface of a planetary body by volcanic activity. Because of the half-life of the elements in the decay chain, it takes on the order of a million years to establish secular equilibrium. When secular equilibrium is reached, all the elements in the decay series will be present in fixed concentration ratios. The concentration ratios are governed by the respective decay rates and satisfy the relationship given by the expression:

$$N_1\lambda_1=N_2\lambda_2\dots\dots=N_i\lambda_i \quad (1)$$

where N_i is the number of atoms of the i^{th} element, and λ_i is the decay constant.

Before secular equilibrium is reached, the uranium parent and the early daughters in the decay series will be relatively abundant whereas the later members will be largely absent. After secular equilibrium is established, removal of any element in the decay chain by chemical or physical processes gives rise to disequilibrium. If one or more of the early members of the decay chain and one or more members of the later part can be identified and quantified, the condition of secular equilibrium (or disequilibrium) can be determined. The time-dependent equations, which give rise to equation 1, in the long-time limit can be solved to determine the time either since early members of the decay chain were deposited in their current location, or when later members of the decay were separated from the early ones through migration (e.g. percolation of radon gas). Thus, a gamma-ray spectrometer capable of quantifying early and late members of the natural uranium decay series can be used to determine earlier volcanic activity or gas-permeable rocks.

The measurement of disequilibrium in the uranium decay chain (or in other naturally occurring chains) requires the unequivocal identification of spectral lines and their relative intensities. U-238 series spectral lines of particular interest are at energies of 186, 242, 295, 352, 609, 1120 and 1763 keV. These lines must be spectrally resolved among more than 100 other lines that appear in the natural background, which extends to energies up to 2614 keV (Tl-208). A prior analysis indicated that a minimum energy resolution about 2% at 662 keV would be required to identify the lines of interest. Such resolution will not, of course, resolve all the lines of possible interest. For example, the 186.1-keV line of U-238 cannot be discerned from the 185.7-keV line of U-235, or even more widely spaced lines with greatly different intensities.

We have chosen to concentrate efforts on the semiconductor material cadmium zinc telluride, which is the most promising of the wide band gap detectors currently under development. This choice is based on its relatively high atomic number, wide band gap, potential for good spectral resolution, and commercial availability. The objective of this phase of the study is to determine if CZT spectrometers can provide sufficient energy resolution to unambiguously identify the U-238 lines of interest. Several CZT spectrometers were fabricated and tested along with a few relatively small, commercial devices.

3. Technical Approach

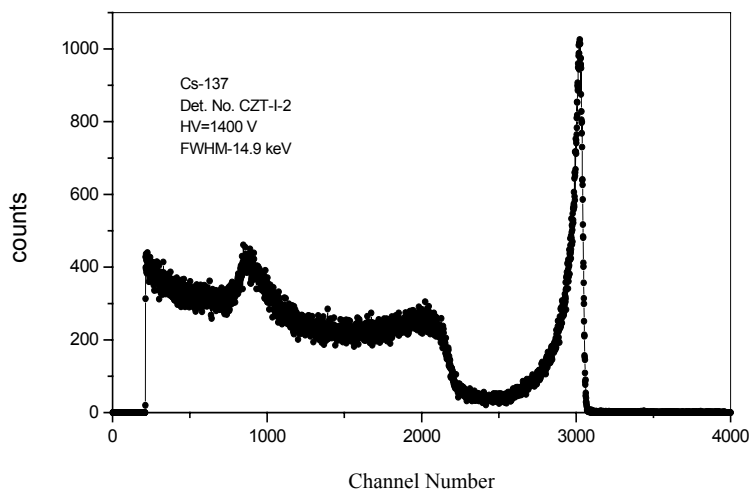
Four cadmium zinc telluride (CZT) spectrometers were fabricated from high-resistivity ($\rho > 5 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$) wafers obtained from Yinnel Tech, which is located in South Bend, IN. The devices had a size of $10 \times 10 \text{ mm}^2 \times 5 \text{ mm}$. Electrodes were applied in a geometry (quasi-hemispherical) that produces internal electric fields similar to that from truly hemispherical crystals. This internal field geometry promotes electron charge collection and thus mitigates the effects of hole trapping, a phenomenon that seriously degrades the energy resolution of thick detectors. Characterization measurements included determination of the electron mobility-lifetime product ($\mu\tau$), peak to Compton-edge ratio, and the energy resolution (FWHM) at 662 keV.

In addition, a commercial spectrometer ($3 \times 7 \text{ mm}^2 \times 3 \text{ mm}$) was obtained from eV Products and evaluated with different gamma-ray sources. Included in these measurements was the spectrum of a low-purity uranium ore sample, which was used to assess the energy resolution requirement.

4. Results

Typical of the Cs-137 data obtained with the four Yinnel Tech based devices is the energy spectrum shown in Figure 1. The spectrum exhibits a well-defined photopeak with minimal pulse height distortion (indicative of carrier trapping) with a FWHM of 2.25%. Energy resolutions measured for the other 3 devices were 2.4%, 3.1 % and 3.4%. The peak to Compton-edge ratios ranged from 3.3 to 3.9. The electron mobility-lifetime products ranged from 3 to $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$.

Figure 1. Spectrum of Cs-137 obtained with an electron-transport-only device from a 10 x10 x 5 mm³ CZT blank grown at Yinnel Tech. The FWHM at 662 keV is 2.25%. The bias voltage was 1400 V. The spectrum obtained from an eV Products detector using a low-purity uranium ore sample is shown in Figure 2. The spectral feature near channel 900 is attributed to gamma rays with energies above the ADC maximum digitization. Gamma rays from uranium series elements are clearly evident at energies of 241, 352, 609 and 768 keV. Many of the known uranium series lines are missing, either because of the low intensity of the source or, in the case of higher energy lines, due to the lack of efficiency of the 3-mm thick spectrometer. It is clear, however, that the energy resolution provided by this small spectrometer shows promise for identifying uranium series lines to quantify departures from secular equilibrium. The energy resolution of this spectrometer is about 3- 3.5 %.



Channel Number

Figure 2. Spectrum of a low purity Uranium ore sample obtained with a 3x7x3mm commercial CZT spectrometer purchased from eV Products. The channel numbers of the prominent peaks are indicated. The energies of a number of the peaks are given in the text.

5. Conclusions

Four CZT spectrometers were fabricated from high-resistivity wafers and compared to a commercial device. The spectrum of a low-purity uranium ore sample was obtained and clearly shows that the energy resolution obtainable with these small spectrometers may be adequate to identify the U-238 series lines of interest. It is also evident that spectrometers thicker than 3 mm will be required to provide the efficiency required for detection of many of the important higher energy lines.

6. Future Activities

The next phase of this project will emphasize achievement of improved detection efficiency for gamma rays in the region beyond 1.0 MeV. Other alternative approaches will be pursued, including thicker CZT crystals and multi-spectrometer stacks of detectors. The challenge will be to achieve the desired efficiency, while maintaining or preferably improving the overall energy resolution.

Apêndice 11 - Modificações no difratômetro 4-circulos, Nicollet P3.

Trabalho em fase de preparação.

Modification on Nicolet P3 diffractometer

Introduction

We report a modification in a Nicolet P3 diffractometer in order to increase 10 times the resolution on the omega (ω) axis aiming single crystal diffractometry. The basic modification is: increasing the sensitivity of ω motor driver feedback to increase the ω electro-mechanical resolution. Design and built a four crystal, 4C, Ge(111) monochromator to have a suitable x-ray beam source and a software modification for collecting larger data set. A thermal stage was design and built too. Results and analysis on characterization of 4C monochromator are presented and in addition some results of grazing incidence (GID) measurement in ZnSe and some results on water scattering in function of temperature.

Modifications

All four axis of diffractometer are belt drive by dc motor to rigid axis that is directed connected to an encoder. To increase ω sensitive to the encoder signal, the feedback (FB) resistance [^a] was increase to decrease the negative FB of motor drive. A switch to short cut the extra resistance was added because in some situation the modification allows the axis oscillates and loses the real position. The resolution was improved from 0,01 degree to 0,001 degree (3,6 arc sec.).

To match the new resolution, a 4C Ge (111) monochromator [1] were design and built to conditioning the x-ray beam before the sample. The monochromator was home made from a bulk Germanium crystal: two double bounces, channel cut, crystal was cut, chemical polished and mounts in an elastically brass support.

The original MicroVax II (Digital Equipment Co.) was upgraded to an IBM-PC and BRUKER AXS kindly supplied the software. Small modifications on the control software in the acquisition segment were done in order to allow a larger data table, because after the ω axis modification the amount of data increases ten times.

Experiment

A setup to measure the “rocking curve” of a perfect crystal was done, following fig.1.

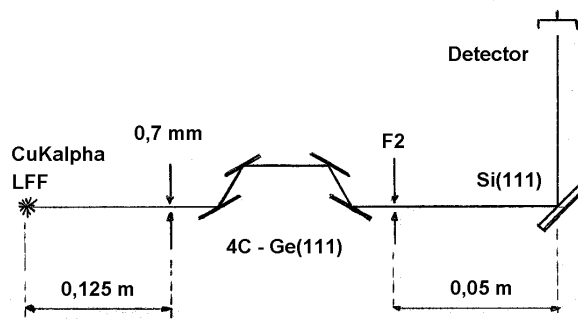


Fig. 1 – Experimental setup

The source was a conventional x-ray generator with copper target in point focus (LFF – $1.2 \times 0.8 \text{ mm}^2$). A pin hole with 0.7 mm was positioned just before the 4C monochromator, about 0,125 m of the source, to limit the size of the incident beam and limit the scattering inside of monochromator. A perfect Si (111) single crystal was assembled on the W axis to test all the system.

Results

Figures 2 and 3 shows a comparison of a rocking curve of Si(111) crystal, before and after the modifications respectively.

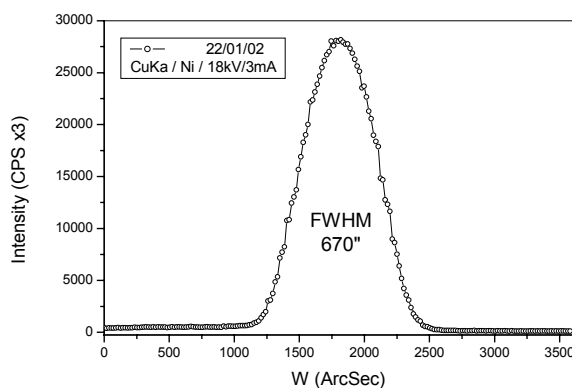


Fig. 2 – Rocking curve of Si(111) with CuK α line with 0.2 m collimator and a 0.5 mm pin hole.

^a Added a 94 kOhm resistance in series with R8, diagram 104130.

The rocking curve of Si(111) shown in fig. 2 was obtained with a 0.5 mm pin hole at 0.2 m from the CuK target source with Ni filter. The measured width is 670" before the modifications.

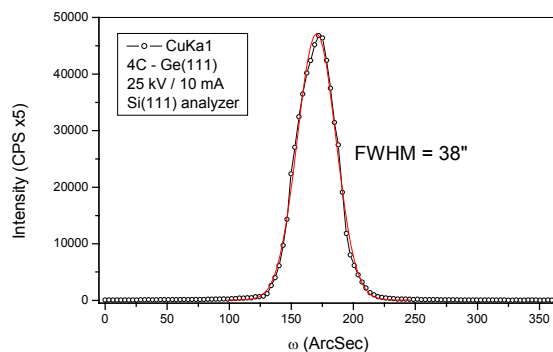


Fig. 3 – Rocking curve of Si(111) with CuK α 1 from a 4C-Ge(111) monochromator.

After modifications, a rocking curve of Si (111) was done in the +n, +m configuration with 4C-Ge(111) monochromator, and the width of FWHM of 38" is shown in fig. 3. The theoretical calculations, that are show on appendix, expect 35" of FWHM.

Applications in GID analysis of ZnSe on GaAs

A sample of ZnSe growth by MBE over GaAs single crystal substrate [2]. The aim is explore the crystal planes perpendicular to the surface by grazing incidence of X-rays, in order to study the mismatch on the ZnSe/GaAs interface, that is about 1%.

Fig. 4 show a CCD image of diffracted beam from the (400) plane perpendicular to the surface.

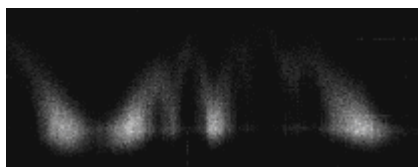


Fig. 4 – ZnSe (040) diffraction

The image was collected by a direct conversion CCD at maximum of the rocking curve of the sample and the exposition time was 10 minutes. The spots are regions of compression or

expansion of the ZnSe film. Following a conventional $\theta/2\theta$ scan was done the (400) plane parallel to the surface, fig. 5.

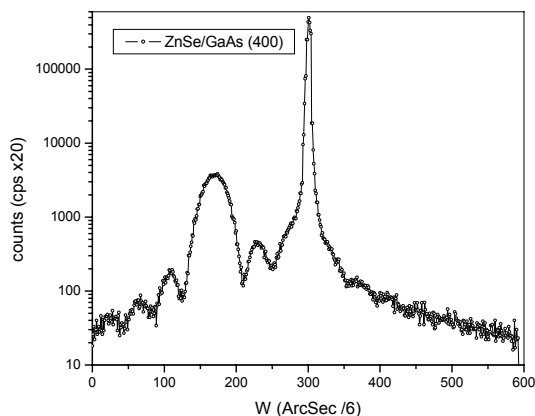


Fig. 5 - $\theta/2\theta$ conventional scan of (400) plane parallel of the surface.

The simulated profile match with 230" of FWHM and thickness of 74 nm (+/- 2.5 nm) and an estimated misfit of 0.6 % [2].

Thermal stage

A computer controlled oven from 0°C to 100°C was built. The control system is a IBM-PC computer running LabView software (National Instruments) with a home made program that control the parallel port to turn on/off the power of the oven. The temperature feedback is provide by a thermocouple read by a multimeter and connected to the PC by a serial port.

X-ray scattering by water

Water has diffuse scattering that is temperature dependent, as can see on fig. 6.

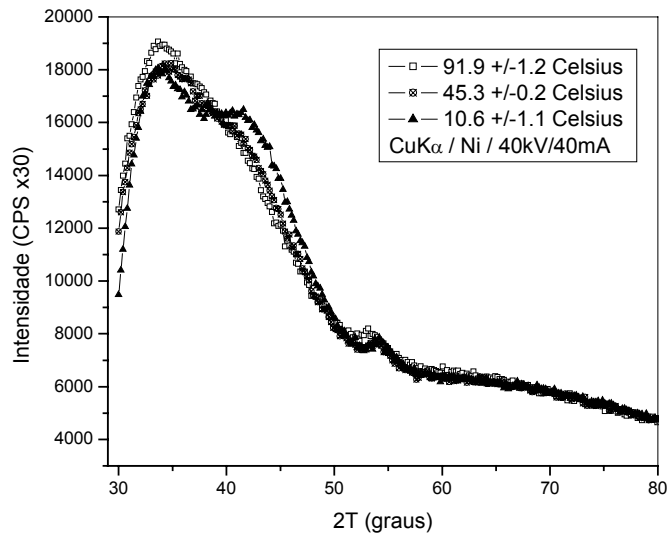


Fig. 6 – X-ray scattering by water

The experiment was done using $\text{CuK}\alpha$ radiation with Ni filter and a PIN-diode [3] to discriminate the working energy. It is possible to see some changes on the scattering profile and this information could be used to refine tomography algorithm, considering the scattering from the water.

Conclusions

Successful modification to increase 10 times the power resolution of W axis of a P3 (Nicolet) diffractometer was shown with some results. Additional results using a home made thermal stage was shown.

Acknowledgements

The authors thank to Douglas S. D. da Silva and Ilton C. Guimarães to help in the machine shop, to Dr. Irineu Mazzaro in helping to design the four crystal monochromator, to Dr. Dante H. Mosca Jr. that kindly permit to publish data from ZnSe/GaAs, to Joao..... in helping on software modifications, to CNPq for the scholarship of EMK and PRONE/CNPq.

References

[1] Bartels. W.J. (1980). *Characterization of Thin-Layers on Perfect Crystals with a Multipurpose High-Resolution X-Ray Diffractometer*. J. Vac. Sci. & Tech. B **1** (2): 338-345.

[2] D. H. Mosca et al., “Chemical and structural aspects of annealed ZnSe/GaAs(001) heterostructures”, J. Appl. Phys., Vol. 92, No. 7, (2002). (Apêndice 13).

[3] AmpTek XR-100T, www.amptek.com

Apêndice 12 - Trabalhos completos aceitos para publicação

1. G.W. Wright, G. Camarda, E. Kakuno, L. Li, F. Lu, C. Lee, A. Burger, J. Trombka, P. Siddons, R. B. James, "The Effects of Chemical Etchants Ability to Remove Surface Damage on Large-Volume Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te Nuclear Radiation Detectors"

(Trabalho aceito para publicação no *Proceedings of SPIE* Vol.#5189).

2. D. Peter Siddons, Giuseppe Camarda and Edson Kakuno, "A Cadmium-Zinc-Telluride strip detector for high-energy diffraction applications"

(Trabalho aceito para publicação no *Proceedings of SPIE* Vol.#5189).

3. Giuseppe S. Camarda, Edson M. Kakuno, Gabriela Carini, A. E. Bolotnikov, G. W. Wright, R. B. James, D. Peter Siddons, "Micro-Scale 2D Mapping of Cadmium-Zinc Telluride Strip Detectors"

(Trabalho aceito para publicação no *IEEE Transactions on Nuclear Science*).

Apêndice 13 - Trabalhos completos em periódicos indexados, publicados de 2000 a 2004

1. Zhang W., C., Li Z., Siddons D., P., Huang T., Zhao L., J., Kakuno E., M., Pietraski P., Li C., J. (2000). *Design, simulation and testing of large area silicon drift detectors and detector array for X-ray spectroscopy*, IEEE Transactions on Nuclear Science, **47** (4): 1381-1385 Part 1
2. Mosca D., H., Schreiner W., H., Kakuno E., M., Mazzaro I., Silveira E., Etgens V., H., Eddrief M., Zanelatto G., Galzerani J., C. (2002). *Chemical and structural aspects of annealed ZnSe/GaAs(001) heterostructures*, Journal of Applied Physics **92** (7): 3569-3572.
3. Barbosa L., B., Ardila D., R., Kakuno E., M., Camparin R., H., Cusatis C., Andreetta J., P. (2003) *Processing of crystals with controlled lattice parameter gradient by the LHPG technique*, Journal of Crystal Growth **250** (1-2): 67-71.
4. Honnicke M., G., Kakuno E., M., Cusatis C., Mazzaro I. (2004). *A new method to detect an X-ray diffracted beam at an angle of 90 degrees*, Journal of Applied Crystallography **37**: 451-454 Part 3.
5. Kakuno, E.M., and Cusatis, C. (2004) *Three exit beams from a single hkl X-ray diffraction plane*, Acta Cryst. **A60**, 585-590.