

MEDIDA PRECISA DE PARÂMETROS DA REDE  
CRISTALINA POR DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE  
RAIOS- X

*REMBERTO PORTUGAL P.*

ORIENTADOR

*PROF. Dr. STEPHENSON CATICHA ELLIS*

Tese apresentada ao  
Instituto de Física "Gleb Wataghin" da  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, para  
obtenção do título de Mestre em Ciências

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Física do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas(UNICAMP) com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), do Financiamento para Estudos e Projetos (FINEP) e do Convênio SUBIM

À minha MÃE, e

as memórias de meu pai e de  
minha vovô Soledad.

Agradeço ao Prof. Dr. Stephenson Cabicha Ellis,  
pela orientação e discussões dadas durante todo  
este trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Dr. Shin Lin Chang pelas discussões mantidas continuamente durante este trabalho e pela elaboração dos programas de indexações dos picos de difração múltipla utilizados.

Ao colega C. Campos pela valiosa ajuda no trabalho de Laboratório e pelas discussões.

Aos colegas Lisandro Pavie Cardoso e Sheila M. Del Nery, pela ajuda na gramática portuguesa.

A todos os colegas do Grupo de Cristalografia, pelo apoio e compreensão.

A José Alfredo Fraymann pela preparação das fotografias.

Ao pessoal da Oficina Mecânica do IFGW, pelos serviços prestados.

A Loritilde P. de Paula e a Valdir Aparecido Rios, pela datilografia.

# Í N D I C E

Resumo 01

Abstract 02

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

1.1 - Antecedentes 03

1.2 - Difração Múltipla de Raios-X 07

1.3 - Objetivo do Presente Trabalho 12

## CAPÍTULO II

### MÉTODO DA MEDIDA

2.1 - Fundamentação do Método 14

2.2 - Sensibilidade 20

2.3 - Relações Geométricas na Condição de Máxima  
Sensibilidade 25

2.4 - Otimização das Condições Experimentais 26

## CAPÍTULO III

### ESCOLHA DAS REFLEXÕES USADAS NA MEDIDA

3.1 - Indexação dos Picos de Difração Múltipla 34

3.2 - A Ambigüidade na Indexação dos Picos de  
Renninger e sua Solução 36

3.3 - Seleção dos Planos de Reflexão 37

3.4 - Largura dos Picos de Difração Múltipla 42

## CAPÍTULO IV

### PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - Equipamento Empregado	43
4.2 - Montagem Experimental	44
4.3 - Alinhamento do Feixe de Eletrons no Gerador	46
4.4 - O Monocromador e seu Alinhamento	49
4.5 - Sistema de Controle das Divergências e Alinhamento do Sistema	51
4.6 - Sistema de Rotação do Cristal	53
4.7 - Cristais e sua Orientação	54

## CAPÍTULO V

### MEDIDAS

5.1 - Feixe Direto, Monocromatização e Perfil	59
5.2 - Divergências do Feixe Incidente	61
5.3 - Diagrama de Difração Múltipla	70

## CAPÍTULO VI

### ANÁLISE DAS MEDIDAS

6.1 - Distância Angular dos Máximos	75
6.2 - Análise dos Erros Experimentais	78
6.3 - Estimativa da Precisão	84
6.4 - Tratamento dos Dados Experimentais	85

## CAPÍTULO VII

### RESULTADOS E CONCLUSÕES

7.1 - Resultados	99
7.2 - Conclusões	108

## R E S U M O

A sensibilidade  $S$  da medida de parâmetros de rede por meio da Difração múltipla (D.M.) de raios-X (S. Caticha Ellis, Japan J. Appl. Phys. (1975), 14, 603-611) é dada por:

$$S = 1 / (\gamma \tan \phi \cos^2 \theta_1),$$

onde  $\gamma = \lambda/a$ ,  $\theta_1$  o ângulo de Bragg para a reflexão primária, e  $\phi$  o ângulo formado pelo vetor recíproco  $\vec{H}$  da reflexão secundária com o plano de incidência quando  $\vec{H}$  está em posição de reflexão: Pares de Reflexões múltiplas com  $S$  alto foram escolhidos e o valor do parâmetro  $a$  calculado a partir da diferença angular azimutal entre cada par.

Para mono-cristais de Germânio,  $\text{CuK}\alpha_1$  e reflexão primária (222), foram escolhidos os seguintes pares de picos: (13 $\bar{5}$ ) (31 $\bar{5}$ ), ( $\bar{5}$ 13) ( $\bar{5}$ 31), (1 $\bar{1}$ 7) ( $\bar{1}$ 17) e (7 $\bar{1}$ 1) ( $\bar{7}$ 11) todos eles verificam; 1) o ângulo  $\phi$  é o mais pequeno dando então o maior valor de  $S$ . 2) A separação angular da posição dos picos para cada um destes pares é de aproximadamente  $0,22^\circ$ , que pode ser medida diretamente. 3) Os quatro pares envolvem sô reflexões fracas. Assim, sendo, deslocamentos dos picos devido a interações dinâmicas não são levadas em conta. O experimento foi realizado usando um gerador microfoco ajustado para se ter um foco pontual de raios-X de  $50 \times 50 \mu\text{m}$ , monocromatizados por um cristal curvo de quartzo (10 $\bar{1}$ 1). A separação angular de cada par de reflexões foi medida girando o cristal com uma velocidade de  $0,003^\circ/\text{min}$  com um erro de aproximadamente  $10^{-5}^\circ/\text{min}$ . São apresentados resultados para um cristal perfeito e para um imperfeito.

A B S T R A C T

The sensitivity  $\underline{s}$  of the measurement of lattice parameter by means of multiple diffraction (MD) of X-rays (S. Caticha-Ellis, Jap. J. Appl. Phys. (1975), 14, 603-611) is given by

$$S = 1/(\gamma \tan\phi \cdot \cos^2 \theta_1),$$

where  $\gamma = \lambda/a$ ,  $\theta_1$  is the Bragg angle for the primary reflection and  $\phi$  is the angle formed by the RELV  $H$  of the secondary reflection with the plane of incidence when  $H$  is in a reflecting position. Pairs of MD reflections with high  $\underline{S}$  were chosen and the value of the parameter  $\underline{a}$  calculated from the azimuthal angle difference within each pair. For Ge single crystals,  $\text{CuK}\alpha_1$  and primary reflection 222, the following four pairs were chosen:  $(13\bar{5})$   $(31\bar{5})$ ,  $(\bar{5}13)$   $(\bar{5}31)$ ,  $(1\bar{1}7)$   $(\bar{1}17)$  and  $(71\bar{1})$   $(\bar{7}11)$ . All of them verify: 1) the angle  $\phi$  is the lowest thus giving the highest  $S$ . 2) The angular separation of the peak positions for the each of these pairs is about 0,22 degree so that it can be measured directly. 3) The four pairs involve only weak reflections so that the peak-shift due to dynamical interactions need not be considered.

The experiments were performed by using a microfocus 50 x 50  $\mu\text{m}$  point source of X-rays monochromatized by a curved quartz (1011) crystal. The angular separation of each pair of reflections was measured by rotating the crystal at a speed of 0,003 deg/min with an error of about  $10^{-5}$  deg/min. Results for perfect and imperfect crystals are reported.

## CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

## 1.1 - ANTECEDENTES

Com a descoberta dos raios-X e confirmada a estrutura reticular dos cristais, foi possível obter valores para os parâmetros das redes cristalinas de maneira mais precisa.

Os métodos de difração de raios-X para medir os parâmetros de uma rede podem ser separados em dois grupos .

a) Métodos Fotográficos e b) Métodos de Difratometria. As amostras usadas em ambos os métodos podem ser policristais ou monocristais. Entre os métodos fotográficos estão o método de Bebye Scherrer (policristais), e o de Kossel monocristais. Entre os métodos de difratometria temos: A difratometria de pó e a de monocristais.

Em geral o feixe incidente é previamente monocromatizado, sendo que em nenhum caso ele é perfeitamente monocromático, tendo-se uma largura de banda estreita definida por um intervalo ao redor do valor central:  $\lambda \pm \Delta \lambda$ . O valor  $\Delta \lambda$  está determinado pelo conjunto do monocromador e as fendas usadas.

Diversos pesquisadores contribuíram para o aprimoramento das técnicas, seja mediante a otimização do instrumental seja mediante o estudo teórico dos erros sistemáticos - existentes em cada medida. Diferentes montagens, com amostras poli ou monocristalinas, e o desenvolvimento do difratômetro feram capazes de levar o método de Bragg a um desenvolvimento mui

to difícil de ser superado. Já por volta do fim da década dos 50. Assim em junho de 1959 foi realizada uma conferência no Karolinska Institutet de Stockholm na Suécia, onde os diversos trabalhos ( 1 ) mostram bem que a técnica estava quase no limite de suas possibilidades.

Entretanto, uma nova técnica, a difração múltipla dos raios-X baseada num fenômeno observado primeiro por R. Wagner ( 2 ) em 1920, e cuja sistematização inicial foi dada nos trabalhos de Renninger ( 3 ) em 1937, foi estudada por outros pesquisadores, que como Renninger, pensaram na possibilidade de usá-la na medida de alta precisão de parâmetros da rede cristalina.

O conhecimento da forma em que a difração múltipla (D.M.) afeta as intensidades é importante no campo da determinação de estruturas, já que em muitos casos as medidas são feitas sob condições de difração múltipla. Esse é por exemplo, o caso das intensidades medidas com uma câmara de Weissenberg Quando se usa o método da equi-inclinação.

Em 1962, Cole, Chambers e Dunn ( 4 ) trataram o problema da indexação dos picos de D.M. (Umweganregung) num diagrama de Renninger para uma substância cúbica. A posição angular em que estes picos aparecem no diagrama depende da relação  $a/\lambda$ , onde  $a$  é o parâmetro da rede e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação usada, mas, eles foram pessimistas no que respeita ao uso da técnica da D.M. para medir constantes de rede, pois acharam que este tipo de experimento não oferecia qualquer melhora em precisão sobre as técnicas usuais de raios-X.

Moon e Shull (1964) ( 5 ) fizeram um trabalho teórico e experimental sobre o problema da intensidade espalhada na D.M. de neutrons baseados no modelo de cristal mosaico. Porém este trabalho só encontrou soluções aproximadas baseados num desenvolvimento em série de Taylor, limitado ao termo de segunda ordem. Erroneamente se afirma neste trabalho que essa fórmula é válida em todos os casos independentemente das condições de borde o que está longe de ser verificado na realidade sobretudo quando a absorção não é desprezível.

Em 1965, Zachariasem ( 6 ) tratou teoricamente o efeito da D.M. na intensidade num cristal imperfeito, obtendo soluções aproximadas para casos de dois, três e cinco feixes simultaneos. No entanto as soluções encontradas não são facilmente aplicáveis na prática.

Colella e Merlini estudaram (1969) ( 7 ) o efeito da divergência e da monocromatização do feixe incidente na largura dos picos de D.M., e encontraram que a largura dos picos de D.M. depende em maior grau da divergência vertical que da horizontal do feixe incidente.

Em 1969 S. Caticha Ellis ( 8 ) estudou a intensidade de uma reflexão de raios-X, para um cristal mosaico em forma de placa, sob condições de difração múltipla. O problema é tratado por meio de um conjunto de equações diferenciais simultâneas, obtendo soluções exatas para os casos de dois, três e qualquer número de feixes, obteve também soluções aproximadas de segunda ordem para o caso de  $n$  feixes, e a solução em terceira aproximação para o caso de três feixes. Nesse trabalho é

dada também a teoria e a aplicação de um método para obter o valor do desvio padrão da distribuição mosaico ( $\eta$ ) de um cristal, baseado na medida das intensidades de D.M. relativas. Isto é , neste trabalho são dadas as bases para converter a D.M. numa nova ferramenta para estudo dos defeitos em cristais.

S. Caticha Ellis e B. Parente (1974) (9,10) encontraram uma fórmula geral de recorrência para os termos sucessivos na expansão em série de Taylor, da intensidade multiplamente difratada de raios-X ou neutrons. O uso desta fórmula de recorrência num programa de computação, permite calcular as intensidades com qualquer grau de aproximação num tempo muito curto. No segundo trabalho foram analisadas as intensidades multiplamente espalhadas por um mono cristal de alumínio, usando o procedimento descrito no primeiro trabalho.

Em 1975 S. Caticha Ellis ( 11 ) fez o estudo teórico da sensibilidade do método da difração múltipla para medir constantes de rede em qualquer tipo de mono cristais, com especial referência aos cúbicos, assim como também, analisou a otimização das condições experimentais para se obter medidas precisas de parâmetros de rede. Este trabalho constitui o fundamento teórico da presente tese.

B. Post (1975) ( 12 ) propus um método experi-mental geométrico usando registro por detetor a distâncias cristal-alvo da ordem de um a dois metros para medidas precisas de parâmetros, fazendo uso da técnica de difração múltipla.

Em 1978 C. Campos, S.L. Chang e S. Caticha Ellis ( 13 ) estudaram experimentalmente a dependência da largura dos picos de difração múltipla com as divergências vertical e hori-

zontal do feixe incidente e fizeram uma comparação com as teorias existentes.

Os trabalhos aqui indicados de maneira sucinta junto a outros não indicados aqui mostram a importância crescente da técnica da difração múltipla no campo da investigação da cristalografia.

## 1.2 - DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X

O fenômeno da difração múltipla se produz quando dois ou mais planos cristalográficos de um monocristal estão em condição de difratar simultaneamente o feixe incidente de raios-X. Isto equivale a ter três ou mais nós da rede recíproca do cristal simultaneamente sobre a esfera de Ewald. No espaço recíproco, cada conjunto de planos  $(h\ k\ \ell)$  do cristal está representado por um ponto da rede recíproca, ao qual está associado um vetor recíproco  $\vec{H}_{hkl}$ .

A lei de Bragg, que dá a condição de reflexão para os planos  $(h\ k\ \ell)$ , em termos da rede recíproca está dada por

$$\lambda \vec{H}_{hkl} = 2 \sin \theta_{hkl} \quad (1-1)$$

onde  $\vec{H}_{hkl}$  é o módulo do vetor recíproco  $\vec{H}_{hkl}$ .

Se  $(\vec{S}_0)$  e  $(\vec{S})$  são vetores unitários nas direções incidente e refletida respectivamente o ângulo entre eles será  $2 \theta_{hkl}$ . Da Fig. (1-1) temos que:

$$2d = |\vec{S} - \vec{S}_0| = 2 \sin \theta_{hkl},$$

e pela Eq (1-1) temos:

$$\bar{S} - \bar{S}_0 = \lambda \vec{H}_{hkl} ,$$

De onde

$$\frac{\bar{S}}{\lambda} - \frac{\bar{S}_0}{\lambda} = \vec{H}_{hkl} . \quad ( 1 - 2 )$$

A Eq (1-2) é conhecida como equação de Laue na Fig. (1-2) fazemos a representação esquemática desta equação usando a esfera de Ewald.

Quando  $n$  planos do cristal satisfazem simultaneamente a lei de Bragg, teremos  $n + 1$  pontos recíprocos (nós) sobre a esfera de Ewald. Serão então satisfeitas  $n$  equações de Laue em forma simultânea, isto é,

$$\begin{aligned} \bar{S}_1 - \bar{S}_0 &= \lambda \vec{H}_{h_1, k_1, \ell_1} , \\ \bar{S}_2 - \bar{S}_0 &= \lambda \vec{H}_{h_2, k_2, \ell_2} , \\ \vdots & \quad \quad \quad \vdots \\ \bar{S}_i - \bar{S}_0 &= \lambda \vec{H}_{h_i, k_i, \ell_i} , \\ \bar{S}_n - \bar{S}_0 &= \lambda \vec{H}_{h_n, k_n, \ell_n} . \end{aligned} \quad ( 1 - 3 )$$

Obviamente qualquer combinação linear delas também será satisfeita. A Fig. (1-3) mostra uma representação esquemática num caso de três feixes. Nela pode-se observar que os pontos "0", "1" e "2" da rede recíproca estão simultaneamente sobre a esfera de Ewald.

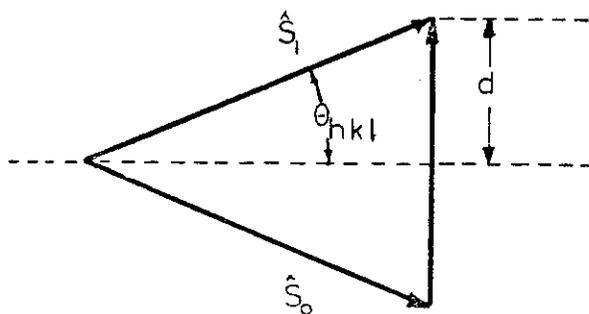


FIG- 1-1 Representação Esquemática da condição de Difração.

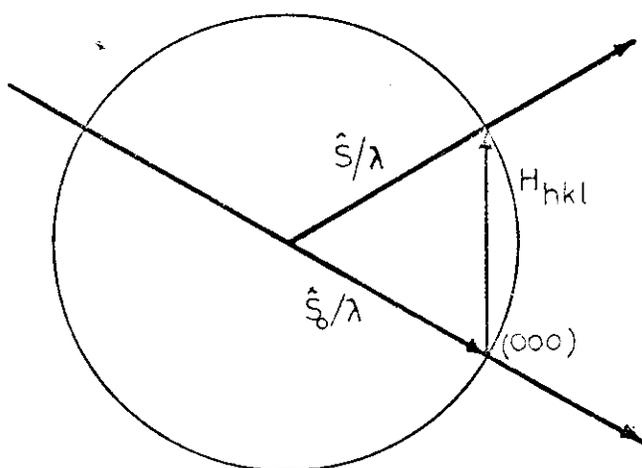


FIG- 1-2 Representação esquemática da condição de Difração em termos da esfera de Ewald.

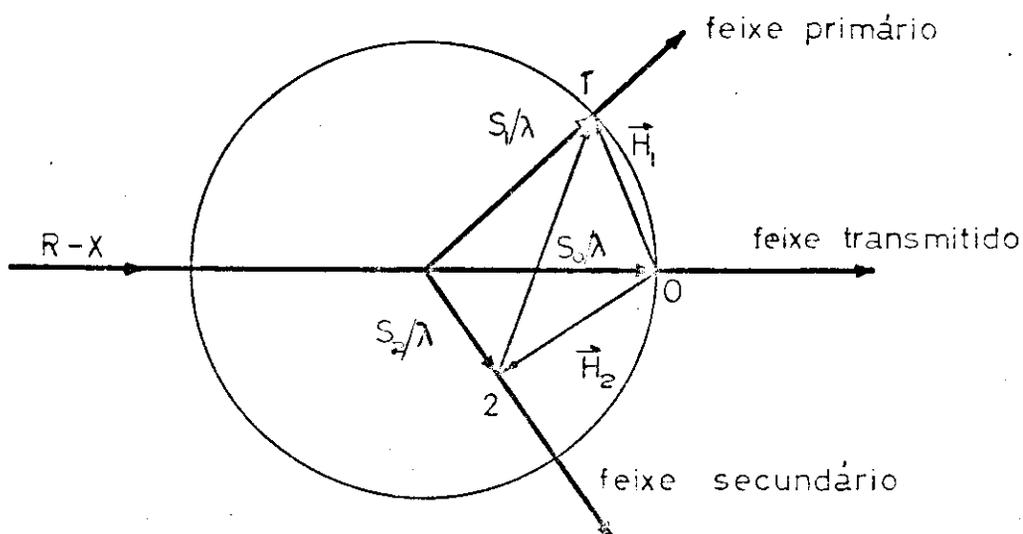


FIG- 1-3 - Representação geométrica da Difração Múltipla para o caso de três feixes simultâneos.

O ponto "0" corresponde à origem da rede recíproca ao qual lhe associaremos o vetor recíproco  $\vec{H}_{000} = \vec{H}_0$  (vetor nulo), aos pontos "1" e "2" estão associados os vetores recíprocos  $\vec{H}_{h_1, k_1, l_1} = \vec{H}_1$  e  $\vec{H}_{h_2, k_2, l_2} = \vec{H}_2$ .

Neste trabalho o sub-índice "zero" será utilizado para designar o feixe incidente, o sub-índice 1 identificará ao feixe refletido primário, cuja intensidade é medida continuamente, os outros sub-índices serão usados para descrever as reflexões secundárias. No caso da Fig. (1-3) os vetores unitários  $\vec{S}_0$ ,  $\vec{S}_1$  e  $\vec{S}_2$  dão as direções dos feixes incidentes, primário e secundário respectivamente.

O processo da difração múltipla implica uma interação dinâmica entre os feixes envolvidos. Quando um novo nó da rede recíproca é acrescentado aos que já estão sobre a esfera de Ewald. O que acontece é uma redistribuição da energia nas ondas de raios-X dentro do cristal. A interação entre duas reflexões simultâneas (i) e (j) envolve a chamada reflexão de acoplamento cujos índices de Miller estão dados por

$$h_a = \pm (h_i - h_j) , k_a = \pm (k_i - k_j) , l_a = \pm (l_i - l_j)$$

onde o sinal (+) dá os índices da reflexão acoplada à reflexão (j) e o sinal (-) os índices da reflexão acoplada à reflexão (i).

O método de Renninger para obter D.M. de modo sistemático é orientar o cristal em posição de reflexão para o plano  $h_1 k_1 l_1$  desejado, de maneira que a direção  $h_1 k_1 l_1$  coincida com um eixo de rotação do sistema mecânico (goniostato) da montagem experimental. Em termos da rede recíproca isto signifi-

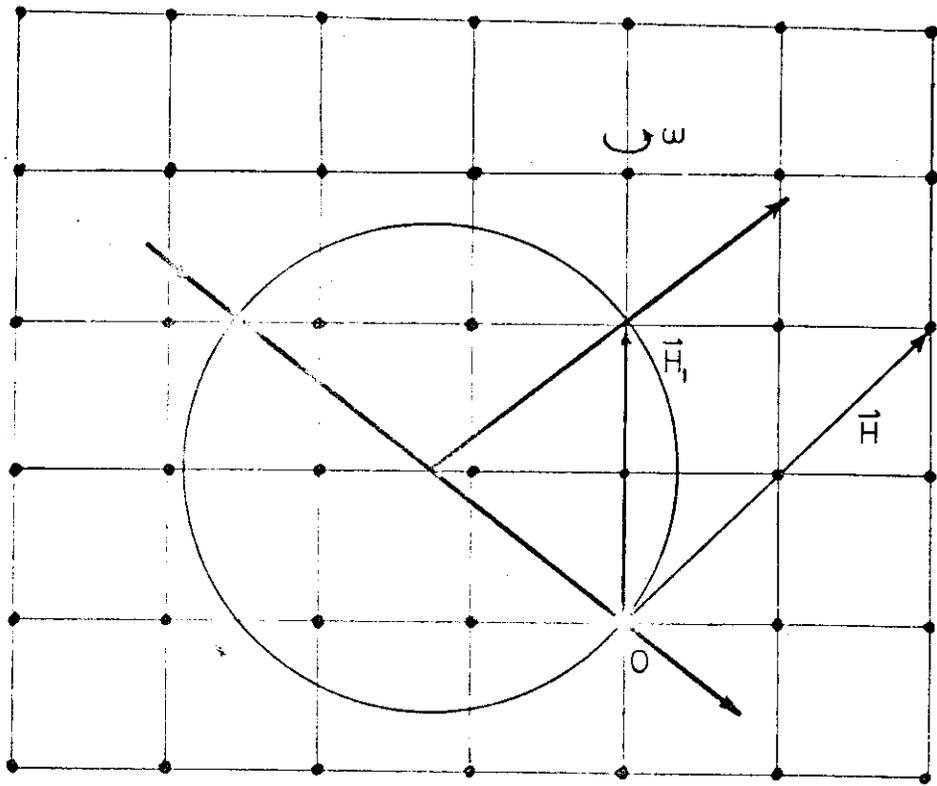


FIG- 1-4 Geometria da produção sistemática da difração múltipla no espaço recíproco.

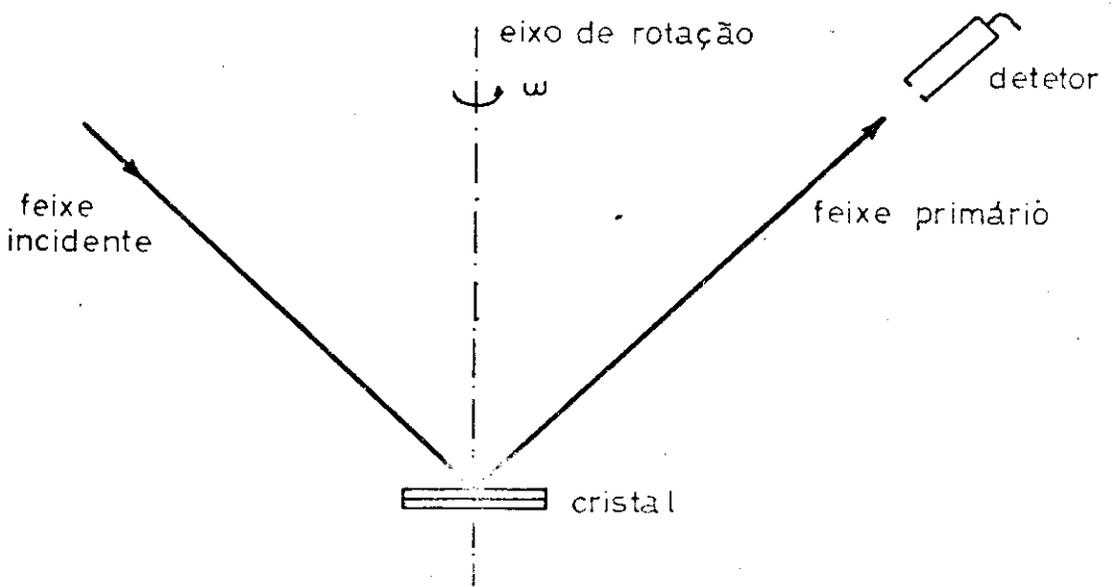


FIG 1-5 Esquema do arranjo experimental básico de Bragg.

ca manter o n $\bar{o}$   $(h_1, k_1, l_1)$  do vetor recíproco  $\vec{H}_1$ , sempre sobre a esfera de Ewald. Assim durante a rotação do cristal, outros n $\bar{o}$ s da rede recíproca cortar $\bar{a}$ o a esfera de Ewald Fig. (1-4), obtendo-se assim o fen $\bar{o}$ meno da D.M. em forma sistem $\bar{a}$ tica. A informa $\bar{c}$ o $\bar{e}$ o  $\bar{e}$  recolhida por um detetor colocado para receber o feixe prim $\bar{a}$ rio  $(h, k, l)$ . A Fig (1-5) mostra em forma esquem $\bar{a}$ tica o arranjo experimental, usado inicialmente por Renninger.

A intensidade do feixe espalhado pelo n $\bar{o}$   $(h_p, k_p, l_p)$  feixe prim $\bar{a}$ rio,  $\bar{e}$  medida na experi $\bar{e}$ ncia em fun $\bar{c}$ o $\bar{e}$ o do Azimut ( $\omega$ ). As reflex $\bar{o}$ es que sucessivamente cortam a esfera, s $\bar{a}$ o conhecidas como feixes secund $\bar{a}$ rios e os seus respectivos vetores recíprocos como vetores recíprocos secund $\bar{a}$ rios. O  $\bar{a}$ ngulo entre os vetores  $\vec{H}_i$  e  $\vec{H}_j$  ser $\bar{a}$  designado por  $\beta_{ij}$ ,  $\theta_1$  o  $\bar{a}$ ngulo de Bragg para a difra $\bar{c}$ o $\bar{e}$ o dos planos  $(h_1, k_1, l_1)$  e  $\omega$  o  $\bar{a}$ ngulo de rota $\bar{c}$ o $\bar{e}$ o do cristal ao redor da dire $\bar{c}$ o $\bar{e}$ o  $(h_1, k_1, l_1)$ .

### 1.3 - OBJETIVO DO PRESENTE TRABALHO

A t $\bar{e}$ cnic $\bar{a}$  da difra $\bar{c}$ o $\bar{e}$ o m $\bar{u}$ ltipla como foi inicialmente assinalado por Renninger, (3) pode ser usada para medir as constantes de rede de um cristal. O fato de que as condi $\bar{c}$ o $\bar{e}$ es para ocorrer a D.M. (de maneira sistem $\bar{a}$ tica) sejam mais cr $\bar{i}$ ticas que as necess $\bar{a}$ rias para a difra $\bar{c}$ o $\bar{e}$ o normal de Bragg, faz com que o m $\bar{e}$ todo seja mais apropriado para tal efeito. Al $\bar{e}$ m do mais o processo de medida envolve um n $\bar{u}$ mero maior de planos durante a rota $\bar{c}$ o $\bar{e}$ o do cristal ao redor de um s $\bar{o}$  eixo.

Entretanto as tentativas feitas para aumentar a precis $\bar{a}$ o das medidas dos par $\bar{a}$ metros falharam (por exemplo -

Cole, Chambers e Dunn) e durante um longo período pensou-se que o método não era capaz de fornecer medidas mais precisas do que as obtidas pelos métodos baseados nas reflexões simples de Bragg.

Foi em 1975 que Caticha Ellis( 11 ) publicou um estudo detalhado sobre a sensibilidade do método de D.M. na medida dos parâmetros de redes cristalinas com expressões matemáticas concretas no caso dos cristais cúbicos, bem como a otimização das condições experimentais. A importância do método é que mostrou que com a escolha dos planos primário e secundário de acordo a certos critérios que analisou, e usando condições experimentais adequadas podem ser obtidas medidas das constantes da rede muito mais precisas do que por outros métodos.

Neste trabalho além de medir o valor do parâmetro para o Germânio, tentamos mostrar que o uso desta técnica com a metodologia aqui desenvolvida, possibilitaria aplicações tecnológicas pois ela é sensível a pequenas variações da concentração de impurezas e outros defeitos assim como da temperatura.

## CAPÍTULO II

MÉTODO DA MEDIDA2.1 - FUNDAIMENTAÇÃO DO MÉTODO

O trabalho de Renninger (1937) foi o primeiro em estabelecer as bases das aplicações da D.M., dentre as quais a medida de parâmetros de rede é a que nos interessa aqui.

Cole, Chambers e Dunn em 1962 ( 4, 15 ) estudaram a variação da posição dos picos de difração múltipla em função do valor da relação adimensionada ( $a/\lambda$ ). No caso do diagrama de difração dos picos "Umweganregung" sendo a reflexão proibida ( 222 ) do Germânio a reflexão primária, eles observaram que a posição angular relativa dos picos muda em função da relação  $a/\lambda$ , sendo que para uma variação  $\Delta (a/\lambda)$  ao redor de um valor dado de  $a/\lambda$ , a mudança da posição angular de alguns picos é apreciável, chegando-se em alguns casos até inverter as suas posições relativas. No entanto, a posição angular de outros picos é pouco sensível à esta variação. Estes autores chegaram entretanto à conclusão de que o método de D.M. não leva vantagem sobre o método de Bragg. Essa opinião pessimista não corresponde à realidade, o que foi mostrado por S. Caticha Ellis, quem desenvolveu ainda mais a técnica da difração múltipla, estudando a sensibilidade do método para a medida das constantes de rede ( 11 ). Nesse trabalho é mostrado como deve ser feita a escolha das reflexões adequadas e a técnica instrumental para se obter sensibilidade bem maior que no caso de simples reflexões de Bragg, a que pode então ser superada em duas ordens de grandeza ou mais.

A geometria envolvida no problema está representada na Fig. 2-1 onde:

$\vec{H}_1$  é o vetor recíproco da reflexão primária,

$\vec{H}$  vetor recíproco da reflexão secundária,

$\vec{H}_{||}$  projeção de  $\vec{H}$  na direção  $\vec{H}_1$ ,

$\vec{H}_{\perp}$  projeção de  $\vec{H}$  normal a  $\vec{H}_1$ ,

$\vec{\tau}$  vetor de referência normal a  $\vec{H}_1$ ,

$\vec{K}_0$  vetor de onda do feixe transmitido,

$\vec{K}_{0\perp}$  projeção de  $\vec{K}_0$  normal a  $\vec{H}_1$ ,

$\vec{H}'$  posição de  $\vec{H}$  quando  $\vec{\tau}$  está contido no plano formado por  $\vec{H}_1$  e  $\vec{K}_0$  (plano de difração primária ou plano horizontal),

$\vec{H}''$  posição de  $\vec{H}$  quando este está contido no plano horizontal,

$\beta$  ângulo entre os vetores primário e secundário,

$P_1$  e  $P_2$  pontos onde  $\vec{H}$  intercepta a esfera de Ewald num giro de  $\vec{H}_1$ ,

AoB cone de precessão de  $\vec{H}$  ao redor de  $\vec{H}_1$ ,

$\theta_1$  ângulo de Bragg para a reflexão primária,

$\theta$  ângulo de Bragg para a reflexão secundária,

$\phi$  ângulo entre  $\vec{K}_{0\perp}$  e  $\vec{H}_{\perp}$  quando  $\vec{H}$  está sobre a esfera,

$$N_1 = h_1^2 + k_1^2 + l_1^2,$$

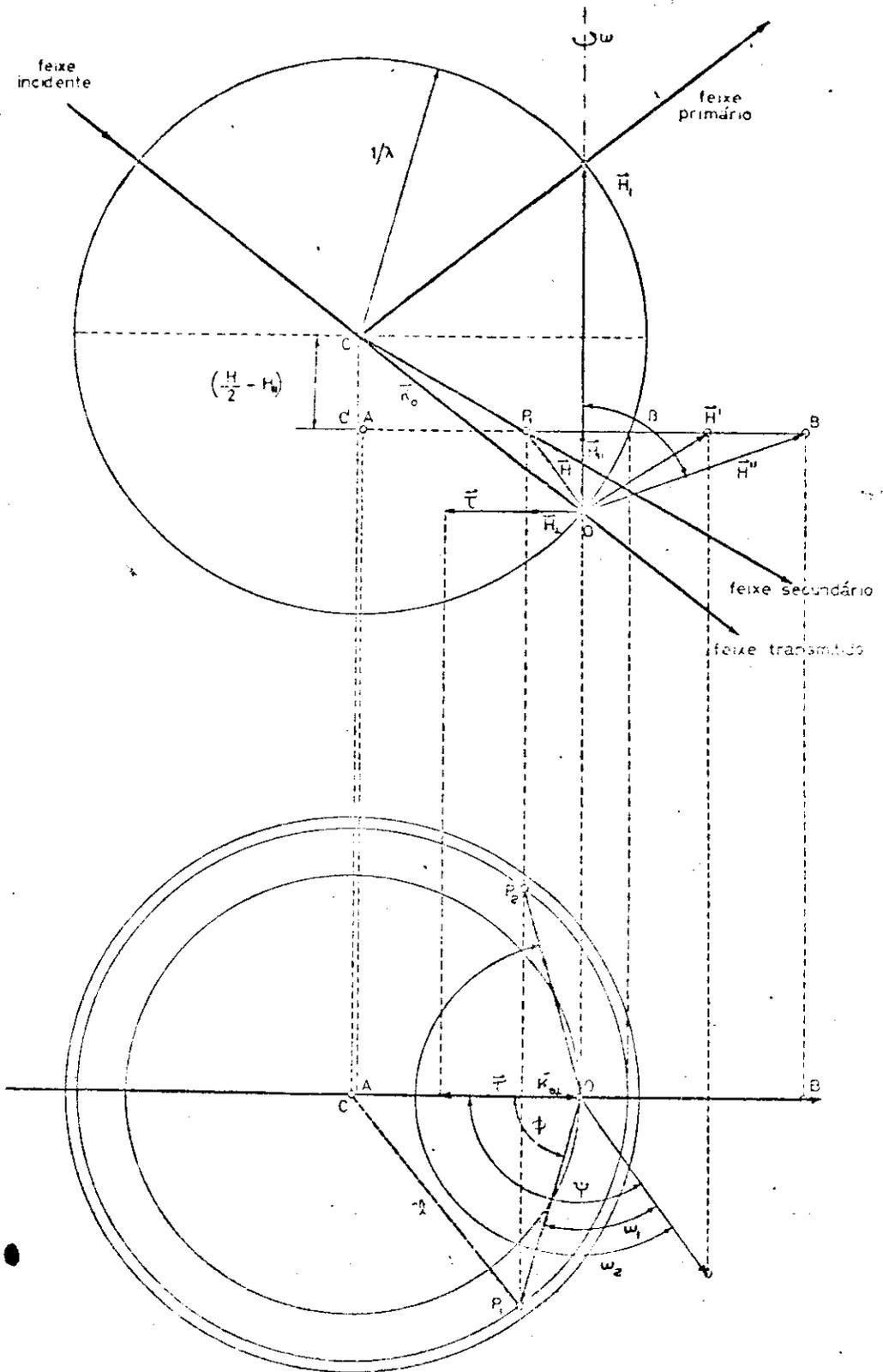


FIG- 2-1 Esquema geométrico da Difração Múltipla.

$$N = h^2 + k^2 + \ell^2$$

$$\gamma = \lambda/a$$

Na Fig. 2-1

$$k_{0\perp} = \frac{\cos \theta_1}{\lambda}$$

$$\ell^2 = \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{H_{\parallel}}{2} - H_{\perp}\right)^2 \quad (2-1)$$

Por outro lado

$$\ell^2 = k_{0\perp}^2 + H_{\perp}^2 - 2 k_{0\perp} H_{\perp} \cos \phi \quad (2-2)$$

Substituindo a Eq (2-1) em (2-2) obtêm-se

$$\cos \phi = \frac{\lambda H^2 - 2 H_{\parallel} \text{Sen } \theta_1}{2 H_{\perp} \cos \theta_1} \quad (2-3)$$

Na mesma Fig. (2-1) vê-se que para o vetor  $\vec{H}$  atingir  $P_1$  e  $P_2$  desde sua posição inicial  $H'$  deve girar-se o cristal do ângulo  $\omega$

$$\omega = \psi \pm \phi \quad (2-4)$$

Das Eq (2-3) e (2-4) pode-se obter a função  $\gamma(\omega, N_1, N)$ , onde  $N_1$  e  $N$  são parâmetros da mesma. A fig. (2-2) mostra algumas dessas funções para pequenos intervalos de  $1/\gamma$ , e ângulos  $\omega$  perto de  $180^\circ$  para Germânio, usando como reflexão primária a reflexão proibida 222 ( $N_1 = 12$ ), e onde

cada curva corresponde a uma reflexão secundária específica. Nesta mesma figura, pode-se ver que a curva para o plano (113), na região mostrada, muda muito pouco quando se modifica o valor de  $\omega$ , o que significa que ela é praticamente insensível às mudanças de  $a$  ou de  $\lambda$  nesse intervalo.

A Fig. 2-3 mostra curvas análogas ao redor de  $\omega = 90^\circ$  na mesma região de  $1/\gamma$  que a da Fig. 2-2. Pode-se observar o comportamento completamente diferente das curvas dos planos (117), (315), (135) (117), para os quais a pequena mudança no comprimento de onda de  $\text{CuK}\alpha_1$  para  $\text{CuK}\alpha_2$  troca a posição relativa dos picos.

As curvas de maior inclinação obviamente são as que fornecem medidas de maior sensibilidade de  $\gamma$ , pois uma pequena variação desta última produz uma variação maior na medida direta que é  $\omega$ .

Como a localização do vetor referência pode implicar em um erro no valor medido de  $\omega$ , o que faremos é medir a diferença angular  $\Delta\omega$  entre dois picos com o mesmo  $\phi$ , um entrando e outro saindo da esfera de Ewald. A inclinação da tangente às curvas nestes pontos possui o mesmo valor absoluto e sinal contrário.

As condições de máxima sensibilidade assim como a otimização das condições experimentais foram determinadas em 1975 por Caticha Ellis (11).

A escolha dos picos "Umweg" usados na medida de parâmetros está baseada nesse estudo e em certas condições geométricas que são analisadas posteriormente. A elaboração desse processo de escolha e cálculo constitui a base do método de

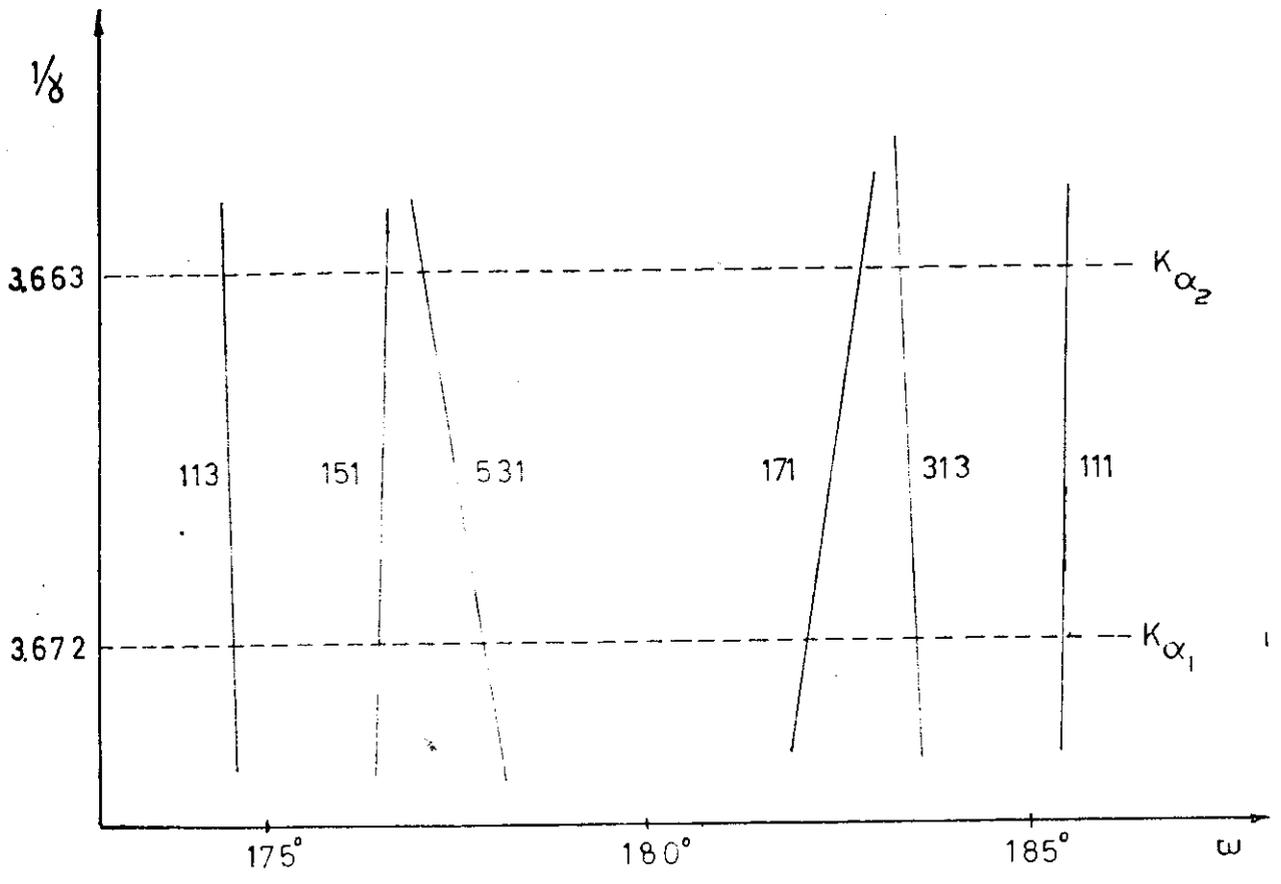


FIG. 2-2 O Pico 113 indo de  $CuK\alpha_1$ , para  $CuK\alpha_2$  muda pouco a sua posição no padrão de difração múltipla do Ge. Reflexão primária: 222, vetor de referência:  $1\bar{1}0$

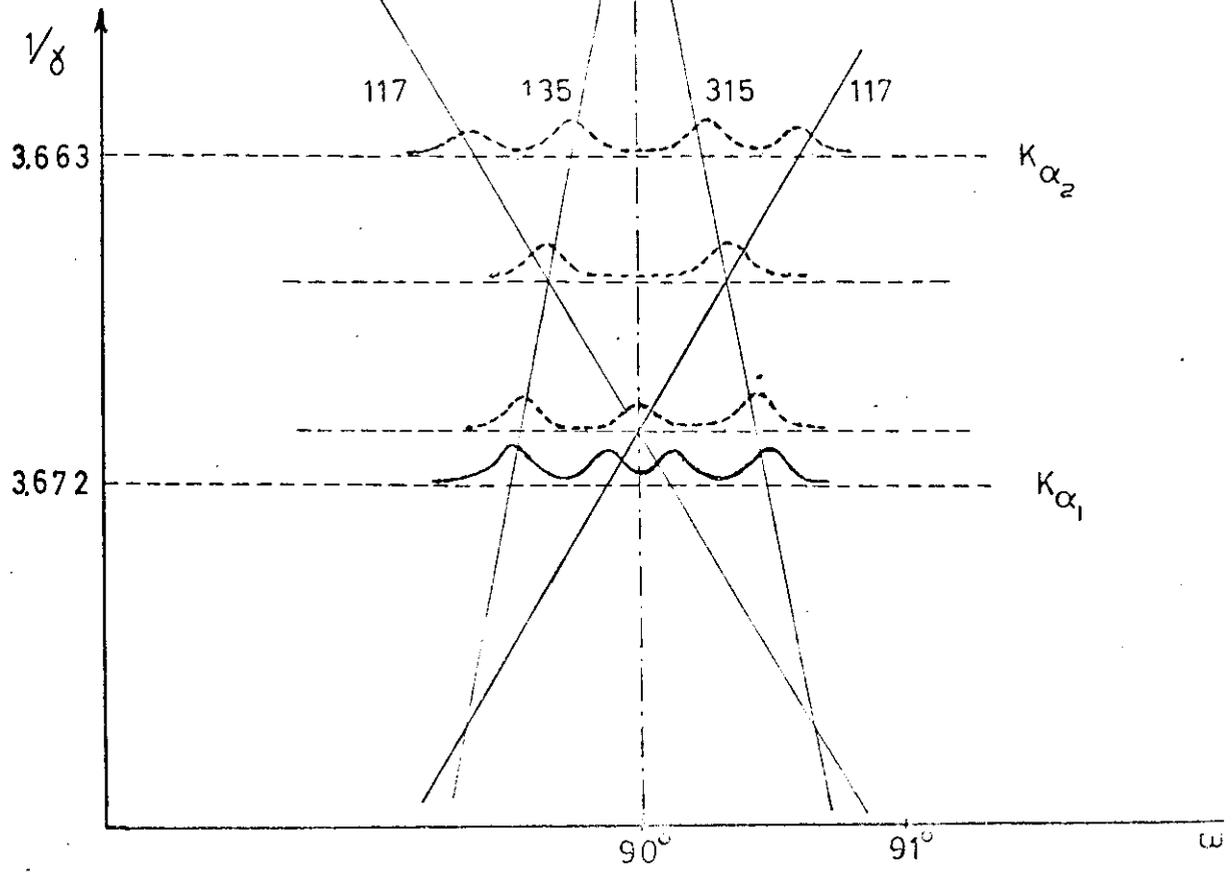


FIG. 2-3 Mudança relativa dos quatro picos em  $\omega=90^\circ$  para Ge (222) vetor de referência  $1, \bar{1}, 0$ . Indo de  $CuK\alpha_1$  (Curvas Inferiores) para  $CuK\alpha_2$  curvas superiores.

envolvido neste trabalho.

## 2.2 - SENSIBILIDADE

Quando a inclinação da curva  $\gamma(\omega)$  se aproxima a zero, o plano correspondente à mesma permite obter medidas de parâmetros bastante precisas, sejam

$$\begin{aligned} \gamma &= \lambda/a, \\ z &= \sqrt{N} \cos \beta, \\ s &= \sqrt{N} \sin \beta, \end{aligned} \quad (2 - 5)$$

onde  $a$  é o parâmetro de cristal,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação usada,  $\beta$  o ângulo entre  $\vec{H}_1$  e  $\vec{H}$ .

Escrevendo

$$\begin{aligned} H_{\parallel} &= z a^*, \\ H_{\perp} &= s a^*, \end{aligned} \quad (2 - 6)$$

a Eq 2-3 se torna

$$\cos \phi = \frac{N - z \sqrt{N_1}}{s (4 - N_1 \gamma^2)^{1/2}}, \quad (2 - 7)$$

e chamando

$$c = \frac{N - z \sqrt{N_1}}{s}, \quad (2 - 8)$$

obtemos

$$\cos\phi = \frac{c}{(4 - N_1 \gamma^2)^{1/2}} . \quad (2 - 9)$$

duas condições limitam o valor de  $\gamma$  na Eq. 2-9

1)  $\cos\phi$  tem que ser real

2)  $-1 \leq \cos\phi \leq 1$ .

A primeira equivale a:

$$4 - N_1 \gamma^2 \geq 0 ,$$

de onde

$$\frac{-2}{\sqrt{N_1}} \leq \gamma \leq \frac{2}{\sqrt{N_1}} , \quad (2 - 10)$$

observa-se que  $\gamma > \frac{2}{N_1}$  implica em  $\sin\theta_1 > 1$

a segunda equivale a

$$\frac{c}{(4 - N_1 \gamma^2)^{1/2}} \leq 1 ,$$

donde

$$-\frac{2}{\sqrt{N_1 + c^2}} \leq \gamma \leq \frac{2}{\sqrt{N_1 + c^2}} . \quad (2 - 11)$$

considerando que a Eq. 2-11 é mais restritiva que a (2-10) e que  $\gamma$  é um valor real maior que zero, os valores permitidos para  $\gamma$  estão dados por

$$0 < \gamma < \frac{2}{\sqrt{N_1 + C^2}} . \quad ( 2 - 12 )$$

Derivando a Eq (2-9) e usando a relação

$$\text{sen} \phi = \sqrt{1 - \cos^2 \phi} \quad ( 2 - 13 )$$

obtem-se:

$$\frac{d\phi}{d\gamma} = - \frac{4 C}{(4 - N_1 \gamma^2) [4 - \gamma^2 (N_1 + C^2)]^{1/2}} . \quad ( 2 - 14 )$$

é fácil ver na fig (2-1) que

$$\cos \psi = \frac{\vec{\tau} \cdot \vec{H}_\perp}{\tau H_\perp} = \frac{\vec{\tau} \cdot \vec{H}}{\tau H_\perp} , \quad ( 2 - 15a )$$

para o caso particular de um sistema cúbico como é o caso do Germânio, o ângulo  $\psi$  para uma reflexão dada independe de  $a$  e de  $\lambda$ , sejam  $H_1 = (h_1, k_1, \ell_1)$  e  $\tau = (k_1, \bar{h}_1, 0)$  então:

$$\cos \psi = \frac{hk_1 - kh_1}{(k_1^2 + h_1^2)^{1/2} (h^2 + k^2 + \ell^2)^{1/2} \text{sen} \beta} . \quad ( 2 - 15b )$$

A Eq (2-4) nos permite escrever no caso de cristais cúbicos

$$\frac{d\omega}{d\gamma} = \pm \frac{d\phi}{d\gamma} = S, \quad (2-16a)$$

isto é,

$$S = \mp \frac{4C}{(4 - N_1 \gamma^2) [4 - \gamma^2 (N_1 + C^2)]^{1/2}},$$

$$(2-16b)$$

Donde S representa a sensibilidade da medida indireta de  $\gamma$  no caso ideal, quando os nós da rede recíproca são pontos geométricos ideais.

Das Eq (2-9) e (2-13) tem-se:

$$\tan\phi = \frac{\sqrt{4 - \gamma^2 (N_1 + C^2)}}{C \gamma}, \quad (2-17)$$

e da lei de Bragg

$$\cos^2 \theta_1 = 1 - \frac{N_1 \gamma^2}{4}. \quad (2-18)$$

Substituindo estas duas últimas expressões na (2-14) obtem-se

$$d\phi = \frac{-1}{\cos^2 \theta_1 \tan\phi} \frac{d\gamma}{\gamma}. \quad (2-19)$$

As expressões (2-19) e (2-16b) são equivalentes, e a condição de limite  $\gamma = 2 / \sqrt{N_1 + C^2}$  é a mesma que  $\tan\phi = 0$ . É ainda possível obter-se uma terceira forma para a condição de limite.

Caso a :

$$\begin{aligned}
 H &< H_1 \\
 \beta &< 90 - \theta = \mu \\
 \phi &= 0 \\
 \theta + \mu &= \theta_1 + \mu_1 = 90 \\
 \beta &= \mu - \mu_1 \quad (b) \\
 \mu - \mu_1 &= \theta_1 - \theta \\
 \theta &= \theta_1 - \beta
 \end{aligned}$$

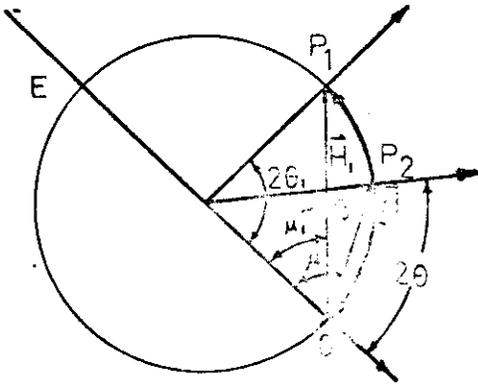


FIG 2-4a

Caso b:

$$\begin{aligned}
 H &> H_1 \\
 \beta &< 90 - \theta_1 = \mu_1 \\
 \phi &= 0 \\
 \theta + \mu &= \theta_1 + \mu_1 = 90 \\
 \mu_1 - \mu &= \beta \\
 \theta &= \theta_1 + \beta
 \end{aligned}$$

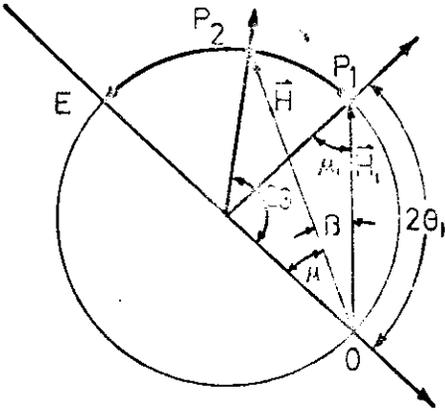
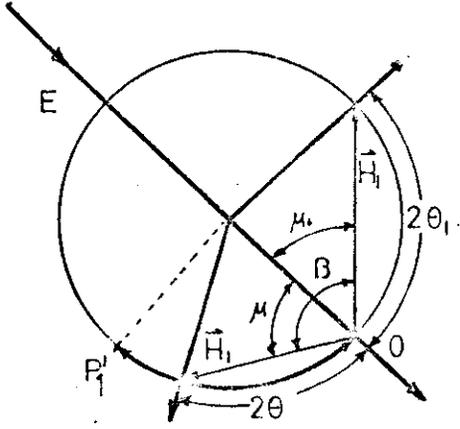


FIG 2-4b

Caso c:

$$\begin{aligned}
 H &< H_1 \\
 \beta &> 90 - \theta_1 \\
 \beta &> 90 - \theta \\
 \phi &= 0 \\
 \theta + \mu &= \theta_1 + \mu_1 = 90 \\
 \beta &= \mu + \mu_1 \quad (b) \\
 \theta + \mu + \theta_1 + \mu_1 &= 180 \\
 \theta + \theta_1 + \beta &= 180
 \end{aligned}$$

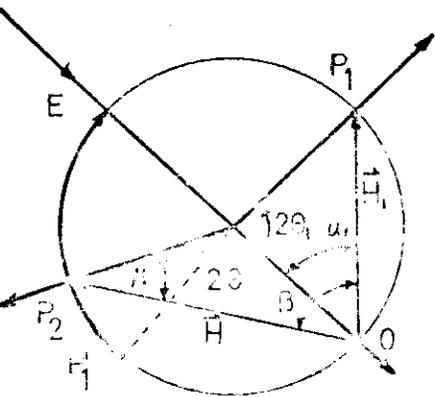
FIG 2-4c



Caso d:

$$\begin{aligned}
 H &> H_1 \\
 \beta &> 90 - \theta_1 \\
 \beta &> 90 - \theta \\
 \phi &= 0 \\
 \theta + \mu &= \theta_1 + \mu_1 = 90 \\
 \beta &= \mu + \mu_1 \quad (b) \\
 \theta + \mu + \theta_1 + \mu_1 &= 180 \\
 \theta + \theta_1 + \beta &= 180
 \end{aligned}$$

FIG 2-4d



4 Representação Geométrica da condição de máxima sensibilidade  
 a) Região I definida pelo arco  $OP_2P_1$  b) Região II definida pelo arco  $P_1P_2E$  c) Região III definida pelo arco  $OP_2P_1$ . Região IV definida pelo arco  $EP_2P_1$ .

Como  $\tan\phi = 0$  implica em  $\cos\phi = \pm 1$ , da Eq ( 2-3 )  
obtem-se

$$\theta = \theta_1 \pm \beta \quad ( 2 - 20 )$$

Quando  $\tan\phi$  tende a zero a sensibilidade  $S$  cresce, e para  $\tan\phi = 0$  os pontos  $P_1$  e  $P_2$  confundem-se em um  $\bar{s}$ , isto  $\bar{e}$ , no diagrama de difração múltipla ambos os picos de difração correspondentes a  $\vec{H}$  ( entrada e saída da esfera de Ewald) se confundem num  $\bar{s}$ .

### 2.3 - RELAÇÕES GEOMÉTRICAS NA CONDIÇÃO DE MÁXIMA SENSIBILIDADE

A condição de máxima sensibilidade foi vista sobre três formas equivalentes isto  $\bar{e}$ :

$$\gamma = 2 / \sqrt{N_1 + C^2},$$

$$\tan\phi = 0,$$

$$\theta = \theta_1 \pm \beta.$$

Sob o ponto de vista geométrico,  $\bar{e}$  fácil encontrar as duas últimas, e ainda acrescentar uma outra a saber

$$\theta + \theta_1 + \beta = 180. \quad ( 2 - 21 )$$

As Fig. 2-4a a 2-4d mostram a forma geométrica de se obter (2-20) e (2-21), o resultado destas considerações geométricas pode ser reunido assim:

$$\left. \begin{array}{l} H < H_1 \\ \beta < 90 - \theta \end{array} \right\} \theta = \theta_1 - \beta$$

$$\left. \begin{array}{l} H > H_1 \\ \beta < 90 - \theta_1 \end{array} \right\} \theta = \theta_1 + \beta$$

$$\left. \begin{array}{l} H < H_1 \\ \beta > 90 - \theta_1 \\ \beta > 90 - \theta \end{array} \right\} \theta + \theta_1 + \beta = 180$$

$$\left. \begin{array}{l} H > H_1 \\ \beta > 90 - \theta_1 \\ \beta > 90 - \theta \end{array} \right\} \theta + \theta_1 + \beta = 180.$$

## 2.4 - OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

No caso real devem ser levadas em conta, a influência da largura mosaico ( $\eta$ ), as divergências vertical ( $\alpha_v$ ) e horizontal ( $\alpha_h$ ) Assim como também a largura de linha dos raios-X. Para abordar o problema do cristal real foram feitas (11) as seguintes 6 suposições simplificativas:

- 1 - A largura de linha dos raios-x é considerada estreita e definida ao redor do valor médio do intervalo  $\lambda \pm \Delta\lambda$ .
- 2 - A constante de rede admite valores dentro do intervalo  $a \pm \Delta a$  onde  $a$  é o valor médio.
- 3 - A distribuição mosaico é considerada Gaussiana e isotrópica com um desvio padrão  $\eta$  (largura mosaico).

- 4 - O feixe incidente satisfaz as condições de uniformidade de B.T.M. Willis ( 17 ) dentro dos limites  $\pm \alpha_h$  no plano horizontal e  $\pm \alpha_v$  no plano vertical.
- 5 - São considerados desprezíveis os efeitos, tanto da largura do perfil do cristal perfeito assim como os devido ao tamanho do cristal.
- 6 - Assume-se que o efeito de outros tipos de defeitos na rede tem um comportamento análogo à estrutura mosaico e que o valor de  $\eta$  inclui esses efeitos.

Usando estas hipóteses simplificativas, Caticha-Ellis em 1975 ( 11 ) idealizou e construiu a representação geométrica do  $n\bar{o}$  expandido no espaço recíproco. Para tanto usou esse espaço com  $\lambda$  como fator de escala, como o que a esfera de Ewald possui raio unidade. As variações  $\Delta\lambda$  e  $\Delta a$  se traduzem em variações no comprimento do vetor recíproco  $\lambda \vec{H}$ , e as divergências horizontal  $\alpha_h$  e vertical  $\alpha_v$  modificam as dimensões transversais do  $n\bar{o}$ .

A consideração da distribuição mosaico mostra que também esta contribuirá para a expansão transversal à direção do vetor H e que aparecerá convolucionada com os efeitos da divergência.

Considerando separadamente as divergências horizontal e vertical obtem-se resultados denotados por  $\alpha_{h,\eta}$  e  $\alpha_{v,\eta}$ , para o desvio padrão da convolução da largura mosaico com as divergências horizontal e vertical respectivamente. Considerando este efeito combinado, os alongamentos do  $n\bar{o}$  do

vetor recíproco no plano horizontal e vertical de incidência serão proporcionais a  $\lambda d^* \alpha_{h,\eta}$  e  $\lambda d^* \alpha_{v,\eta}$ . Foi determinado experimentalmente que a forma dos picos de interação de difração múltipla é praticamente Gaussiana, ( 15, 16 ), num amplo intervalo de condições experimentais. Seja  $I(\omega)$  a curva de intensidade  $I$  em função do ângulo azimutal " $\omega$ ", com seu máximo em  $\omega = \omega_0$  e um desvio padrão  $\sigma$  :

$$I(\omega) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad ( 2 - 22 )$$

cujo máximo é:

$$I(\omega_0) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad ( 2 - 23 )$$

Na vizinhança do máximo por expansão em série de Taylor

$$I(\omega) = I(\omega_0) + \left. \frac{dI}{d\omega} \right|_{\omega=\omega_0} (\omega - \omega_0) + \left. \frac{d^2I}{d\omega^2} \right|_{\omega=\omega_0} \frac{(\omega - \omega_0)^2}{2!}$$

$$I(\omega) = I(\omega_0) - \frac{1}{\sigma^3\sqrt{2\pi}} \frac{(\Delta\omega)^2}{2} \quad ( 2 - 24 )$$

$$\Delta I = \frac{(\Delta\omega)^2}{2\sigma^3\sqrt{2\pi}} \quad ( 2 - 25 )$$

onde  $\Delta\omega = (\omega - \omega_0)$  e  $\Delta I = ( I(\omega_0) - I(\omega) )$ .

Seja  $r$  o erro relativo na medida da intensidade, isto é:

$$r = \frac{\Delta I}{I(\omega_0)} \quad (2 - 26)$$

De ( 2 - 23 ) e ( 2 - 26 ) obtemos

$$\Delta I = \frac{r}{\sigma \sqrt{2\pi}} \quad (2 - 27)$$

das Eqs. ( 2-25 ) e ( 2-27)

$$\Delta \omega = \sigma \sqrt{2r} \quad (2 - 28)$$

Substituindo a (2-28) na ( 2-16a) obtem-se

$$\delta \gamma = \frac{\sigma \sqrt{2r}}{S} \quad (2 - 29)$$

onde  $S$  é a sensibilidade.

Substituindo a Eq ( 2-19 ) em ( 2-29 )

$$\frac{\delta \gamma}{\gamma} = \pm \sigma \sqrt{2r} \cos^2 \theta_1 \tan \phi \quad (2 - 30)$$

Considerando o valor de  $\lambda$  bem definido, isto é,  $\Delta \lambda = 0$

$$\frac{\delta a}{a} = \pm \sigma \sqrt{2r} \cos^2 \theta_1 \tan \phi \quad (2 - 31)$$

A largura de um pico de difração múltipla é dada pelo intervalo angular necessário para que o n<sup>o</sup> expandido atravessasse a superfície da esfera de Ewald. Foi mostrado (11) que a largura,  $W$  destes picos esta dada por:

$$W = 2 \sqrt{\text{sen}^2 \phi + \frac{\text{sen}^2 \theta}{\text{sen}^2 \beta}} \left[ \alpha_{v,\eta} + \left( \frac{\cos \theta_1}{\tan \beta \text{ sen} \phi} - \frac{\text{sen} \theta_1}{\tan \phi} \right) \alpha_{h,\eta} + \frac{\text{sen} \theta}{\text{sen} \beta \text{ sen} \phi} \frac{\Delta \gamma}{\gamma} \right],$$

( 2 - 32 )

ou na forma equivalente

$$W = 2 \sqrt{\text{sen}^2 \phi + \frac{\text{sen}^2 \theta}{\text{sen}^2 \beta}} \left[ \alpha_{r,\eta} + \sqrt{\frac{\cos^2 \theta - \text{sen}^2 \beta \text{ sen}^2 \phi}{\text{sen}^2 \beta \text{ sen}^2 \phi}} \alpha_{h,\eta} + \frac{\text{sen} \theta}{\text{sen} \beta \text{ sen} \phi} \frac{\Delta \gamma}{\gamma} \right].$$

( 2 - 32' )

Assumindo, por outro lado, que  $w = 2 \sigma$  (onde  $\sigma$  é o desvio padrão da Gaussiana de ajuste do pico de difração múltipla), e usando a Eq ( 2-29 ) na ( 2-32 ),

obtêm-se:

$$\frac{\delta \gamma}{\gamma} = \sqrt{2r} \cos^2 \theta_1 \tan \phi \sqrt{\text{sen}^2 \phi + \frac{\text{sen}^2 \theta}{\text{sen}^2 \beta}} \times$$

$$\times \left[ \alpha_{v,\eta} + \left( \frac{\cos \theta_1}{\tan \beta \text{ sen} \phi} - \frac{\text{sen} \theta_1}{\tan \phi} \right) \alpha_{h,\eta} + \frac{\text{sen} \theta}{\text{sen} \beta \text{ sen} \phi} \frac{\Delta \gamma}{\gamma} \right]$$

( 2 - 33 )

A Eq. ( 2-33 ) pode escrever-se na forma:

$$\frac{\delta\gamma}{\delta Y} = Q T \left[ \alpha_{v\eta} + G \alpha_{h\eta} + L \frac{\Delta\gamma}{\gamma} \right],$$

onde:

$$Q = 2r \cos^2 \theta_1 \tan \phi, \quad ( 2 - 34 )$$

$$T = \sqrt{\sin^2 \phi + \frac{\sin^2 \theta}{\sin^2 \beta}},$$

$$G = \frac{\cos \theta_1}{\tan \beta \sin \phi} - \frac{\sin \theta_1}{\tan \phi},$$

$$L = \frac{\sin \theta}{\sin \beta \sin \phi}.$$

Definimos ainda:

$$[PR] = \alpha_{v\eta} + G \alpha_{h\eta} + L \frac{\Delta\gamma}{\gamma}$$

Pode-se obter um alto grau de precisão em  $\gamma$ , fazendo com que  $Q$ ,  $T$  e  $[PR]$  sejam mínimos.  $Q$  diminui quando a precisão estatística, se usa uma reflexão primária de índices altos ( $\theta_1$  - grande), e  $\phi$  pequeno. Para diminuir  $T$  precisamos que  $\phi$  e  $\theta$  sejam pequenos, e  $\beta \approx \pi/2$ .

As condições  $\phi$  e  $\theta$  pequenos são compatíveis só quando  $\vec{H} < \vec{H}_1$ , isto é, quando  $\vec{H}$  está sobre a casca esférica definida pelas regiões I e III da Fig ( 2-4 ) fora delas as duas condições são opostas.

Para que  $[PR]$  seja o menor possível, considera-se

$$\tan\phi \text{ [PR]} = \alpha_{v\eta} \tan\phi + \left( \frac{\cos\theta_1}{\tan\beta \cos\phi} - \text{sen}\theta_1 \right) \alpha_{h\eta} + \frac{\text{sen}\theta}{\text{sen}\beta \cos\phi} \frac{\Delta\gamma}{\gamma},$$

para  $\beta = \pi/2$

$$\tan\phi \text{ [PR]} = \alpha_{v\eta} \tan\phi + ( - \text{sen}\theta_1 ) \alpha_{h\eta} + \frac{\text{sen}\theta}{\cos\phi} \frac{\Delta\gamma}{\gamma} .$$

( 2 - 35 )

Em certas condições pode-se obter

$$\alpha_{v\eta} \tan\phi - \text{sen}\theta_1 \alpha_{h\eta} = 0 , \quad ( 2- 36 )$$

com o que

$$\tan\phi \text{ [PR]} = \frac{\text{sen}\theta}{\cos\phi} \frac{\Delta\gamma}{\gamma} ,$$

e ( 2-33 ) reduz-se a:

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \sqrt{2r} \cos^2\theta_1 \sqrt{\text{sen}^2\phi + \text{sen}^2\theta} \frac{\text{sen}\theta}{\cos\phi} \frac{\Delta\gamma}{\gamma} .$$

Em resumo temos que, para uma medida precisa do parâmetro do cristal, são requeridas as seguintes condições para as reflexões múltiplas envolvidas:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Alta Sensibilidade} \\ \phi \text{ pequeno} \\ \theta_1 \text{ grande} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \theta \approx \theta_1 + \beta \\ \theta \approx \theta_1 - \beta \\ 180 \quad \theta_1 + \theta + \beta \end{array} \right.$$

Otimização das Condições  
experimentais

Alta Sensibilidade  
}  $\theta_1$  grande  
}  $\theta$  pequeno  
}  $\beta$  aproximadamente  $\pi/2$

## CAPÍTULO III

ESCOLHA DAS REFLEXÕES USADAS NA MEDIDA3.1 - INDEXAÇÃO DOS PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

O problema da indexação dos picos de difração múltipla é um problema puramente geométrico o qual já foi estudado por diferentes pesquisadores, entre eles Fraenkel e Kalmar Cole, Chambers e Dunn, Imakuma e S. Caticha Ellis.

Com o vetor primário  $\vec{H}_1$  e o vetor de referência  $\vec{\tau}$  escolhidos, para  $\underline{a}$  e  $\lambda$  dados as Eq. (2-3), (2-4) e (2-15a) permitem calcular os ângulos azimutais  $\omega_{hkl}$  que o vetor de referência  $\tau$  tem que girar ao redor do eixo  $\omega$ , para levar aos vetores secundários  $\vec{H}_{hkl}$  até a esfera de Ewald.

O vetor  $\vec{\tau}$  é tal que.

$$\vec{\tau} \cdot \vec{H} = 0$$

os índices de Miller possíveis para  $\vec{\tau}$  são no caso de um cristal cúbico

$$\begin{aligned} & (0, \bar{l}_1, k_1) ; (0, l, \bar{k}_1) \\ & (\bar{l}_1, 0, h_1) ; (l_1, 0, \bar{h}_1) \\ & (\bar{k}_1, h_1, 0) ; (k_1, \bar{h}_1, 0) \end{aligned}$$

Escolhido  $\vec{\tau}$ , calculam-se os ângulos  $\omega_{hkl}$  a partir da Eq. (2-15b). Os ângulos  $\phi_{hkl}$  obtem-se da Eq (2-3).

Conhecidos  $\phi_{hkl}$  e  $\psi_{hkl}$ , fixamos a origem da posição do vetor  $\vec{\tau}$ , como sendo aquela posição do cristal na qual o vetor  $\vec{\tau}$  está contido no plano de incidência primário e apontado em sentido oposto ao do vetor  $\vec{K}_{01}$ , como foi -  
mostrado na Fig 2-1. Nestas condições, usamos a eq. (2-4), isto é,

$$\omega_{hkl} = \psi_{hkl} \pm \phi_{hkl}, \quad (3-1)$$

para determinar  $\omega_{hkl}$ , que é o ângulo que o vetor  $\vec{\tau}$  tem que girar ao redor de  $\vec{H}_1$ , partindo de sua posição de origem até que o nó  $\vec{H}_{hkl}$  esteja sobre a esfera de Ewald. Os sinais (+) e (-) da Eq (3-1) correspondem aos pontos (P<sub>2</sub>) e (P<sub>1</sub>) da Fig. 2-1, respectivamente.

Terminado o cálculo dos valores  $\omega_{hkl}$ , estes são listados e ordenados segundo valores crescentes de 0° até 360°. Todo o processo anterior foi programado o que torna fácil o cálculo de  $\omega_{hkl}$ . Os valores de (hkl) no caso de cristais cúbicos estão limitados por

$$H < \frac{2}{\lambda}, \quad (3-2)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação usada.

O diagrama de Renninger para a reflexão primária (222) do germânio, proibida pelo grupo espacial, é uma repetição de um mesmo modelo a cada 60°, isto é, as séries de picos separados por 60°, são praticamente idênticas e em princípio não é possível distingui-las. Assim, o problema da indexação apresenta uma indeterminação na escolha dos índices de

Miller a serem atribuídos a cada uma destas séries. Esta indeterminação foi recentemente analisada e resolvida por S.L. Chang e S. Caticha Ellis (1978). (18).

### 3.2 - A AMBIGÜIDADE NA INDEXAÇÃO DOS PICOS DE RENNINGER E SUA SOLUÇÃO

A natureza da indeterminação dos índices de Miller, num diagrama de Renninger para a reflexão primária (222) do Germânio, está na escolha do vetor de referência  $\vec{\tau}$  a ser localizado na origem escolhida para calcular o ângulo azimutal  $\omega_{hkl}$ . Escolhendo  $\vec{\tau}$  como (1 $\bar{1}$ 0) ou (0 $\bar{1}$ 1) que são vetores equivalentes, porém deslocados em 60° um do outro encontra-se que aparecem reflexões nos mesmos âzimuthes gerados por ambas as escolhas com a mesma intensidade, contudo os picos correspondentes tem índices diferentes. O problema é determinar qual das duas escolhas é a correta, para os picos observados numa dada experiência.

No caso de três feixes os índices de Miller para  $\vec{\tau} = (1\bar{1}0)$  podem ser escritos de modo geral como:

$$(000) (222) (hkl) / (2-h, 2-k, 2-l) \quad (3-3)$$

e o pico correspondente para  $\vec{\tau} (0\bar{1}1)$  por

$$(000) (222) (2-l, 2-h, 2-k) / (l hk) \quad (3-4)$$

onde os símbolos indicam os nós da origem, primário, secundário e de acoplamento respectivamente. A relação entre ambos os casos é muito interessante, já que se os índices hkl em (3-3) representam um caso Bragg-Dragg, (3-4) será um caso Bragg-Laue e vice-versa.

Entre estes casos podemos escolher o par

(000) (222) (TT1)/(331)

e

(000) (222) (133)/(1TT)

A diferença é clara; a primeira é um caso Bragg-Laue e a segunda um caso Bragg-Bragg, nesta última a intensidade da reflexão secundária será detetada no mesmo lado do cristal em que se encontra o feixe incidente. No entanto na primeira, ela aparece do outro lado, desde que a absorção o permita. Desta maneira - ambas as posições equivalentes podem ser claramente distinguidas.

### 3.3 - SELEÇÃO DOS PLANOS DE REFLEXÃO

#### a) Reflexão primária.

Para que a experiência seja feita de maneira mais simples, é importante que a escolha da reflexão primária se faça de modo a que os picos "Umweg" envolvam um menor número de feixes, isto é, que o diagrama de Renninger seja o mais simples possível. O caso mais simples de difração múltipla é conhecido como "caso de três feixes", a saber Feixes transmitido primário e secundário, dentro deles é possível ainda escolher aquele no qual a reflexão primária seja proibida ou aproximadamente proibida. Uma reflexão é chamada de proibida quando o fator de estrutura da cela unitária é zero, nesta situação, a amplitude da onda resultante da interferência das ondas espalhadas pelos átomos da cela unitária, é zero. Para redes

cristalinas com estrutura tipo diamante, as reflexões que verificam  $h + k + l = 4n + 2$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) têm fator de estrutura zero. Este é o caso do Germânio no qual as reflexões  $(2, 2, 2)$ ,  $(0, 0, 2)$ ,  $(4, 2, 0)$ ,  $(4, 4, 2)$ , etc. são proibidas pelo grupo espacial.

Para "a" e " $\lambda$ " dados, a condição imposta pela Eq (3-2) restringe o número de reflexões proibidas que podem ser usadas a  $(002)$ ,  $(006)$ ,  $(024)$ ;  $(046)$ ,  $(222)$ ,  $(244)$  quando se usa radiação  $\text{CuK}\alpha_1$ .

Para usar um destes vetores como reflexão primária, a escolha tem que ser compatível com as condições de máxima sensibilidade e da otimização das condições experimentais.

A disponibilidade de cristais, durante a realização do presente trabalho, nos levou ao uso da reflexão  $(222)$  como reflexão primária, que segundo os dados da Tabela 3-1 é o único caso onde a separação entre picos de máxima sensibilidade é da ordem de  $0,22^\circ$ , o que permite fazer a medida de  $\Delta\omega$  em forma direta. As maiores sensibilidade se apresentam para as reflexões primárias  $(046)$ ,  $(226)$ ,  $(442)$ ,  $(006)$  e  $(420)$ . Na  $(006)$ , os feixes de máxima sensibilidade, são casos de quatro feixes, que ficam fora da teoria considerada. Além do mais para  $(046)$ ,  $(226)$ ,  $(442)$ ,  $(420)$  e  $(002)$  a separação entre picos de máxima sensibilidade com inclinação oposta é muito grande, e a medida de  $\Delta\omega$  implicaria no uso de aparelhos de extrema precisão mecânica sobre partes extensas da escala angular. A escolha feita minimiza este inconveniente pois  $\Delta\omega = 0,22^\circ$  - o que compensa a diminuição

hkl	$\lambda$ (Å)	$\phi$ (°) (mínimo)	S	$E_i$ $2 \phi$	$S_i$ $\Delta\omega_1$	$E_{i+1}$ $\Delta\omega_2$
046	1.540584	23.41142	234.76	46,82284	29,71156	-----
226	1.540584	14.85727	75.07	29,71454	18,26960	-----
442	1.540584	13.56607	45.74	27.13214	-----	-----
006	1.540584	13.56608	45.74	27.13216	0,00001	-----
420	1.540584	8.37946	39.62	16.75892	-----	-----
222	1.540584	14.01052	18.93	28.02104	4.18318	0,22528
002	1.540584	11.33379	19.79	22.66758	14.20232	6,40738
046	1.540562	23.46364	233.98	46.92728	29.60712	-----
226	1.540562	14.87398	74.97	29.74716	18.23617	-----
442	1.540562	13.57626	45.70	27.15252	-----	-----
006	1.540562	13.57626	45.71	27.15252	1.00000	-----
420	1.540562	8.38829	39.57	16.77658	-----	-----
222	1.540562	14.01474	18.92	28.02948	4.17476	0,23371
002	1.540562	11.33819	19.78	22.67638	14.19351	6,41618

TABELA 3-1 Características das reflexões proibidas ou quase proibidas do Germanio para  $CuK\alpha_1$

de sensibilidade.

Após ter a reflexão primária escolhida é preciso verificar as características dos picos secundários.

b) Reflexões Secundárias

Os planos secundários que possuem o grau de sensibilidade mais alto para a reflexão primária 222 do germânio e radiação  $\text{CuK}\alpha_1$ , estão na tabela 3-2 na qual pode-se observar as características de cada um deles. Os ângulos escolhidos para serem medidos experimentalmente foram.

$$\Delta\omega_1 = \omega_{3\bar{5}1}^S - \omega_{1\bar{5}3}^E,$$

$$\Delta\omega_2 = \omega_{1\bar{1}7}^S - \omega_{\bar{1}17}^E,$$

$$\Delta\omega_3 = \omega_{5\bar{1}3}^S - \omega_{\bar{5}31}^E,$$

$$\Delta\omega_4 = \omega_{\bar{1}71}^S - \omega_{17\bar{1}}^E,$$

$$\Delta\omega_5 = \omega_{1\bar{3}\bar{5}}^S - \omega_{\bar{3}1\bar{5}}^E,$$

$$\Delta\omega_6 = \omega_{7\bar{1}\bar{1}}^S - \omega_{\bar{7}1\bar{1}}^E.$$

( 3 - 10 )

Onde os supra-índices "S" e "E" referem-se à saída e à entrada respectivamente dos vetores recíprocos indicados como sub-índices na esfera de Ewald. Os casos  $\Delta\omega_1$  e  $\Delta\omega_4$  não foram medidos por impedimento da montagem experimental.

$h k l$	Caso de Reflexão Múltipla	$\theta$ (°)	$\beta$ (°)	$\phi$ (°)	$2\phi$ (°)	$\theta - \beta$ (°)	$\phi + \beta$ (°)	$\theta + \phi + \beta$ (°)	$\omega_E$ (°)	$\omega_S$ (°)
3 5 1	B.L.	53.65404	95.60041	14.01052	28.02104	-67.46057	123.74024	177.39429	2.09159	30.11264
1 5 3	B.L.	53.65404	95.60041	14.01052	28.02104	-67.46057	123.74024	177.39429	29.88736	57.90841
1 $\bar{1}$ 7	B.B.	76.47795	55.53404	14.01052	28.02104	-27.39421	83.67388	160.15183	62.09159	90.11264
$\bar{1}$ 1 7	B.B.	76.47795	55.53404	14.01052	28.02104	-27.39421	83.67388	160.15183	89.88736	117.90841
5 1 3	B.L.	53.65404	95.60041	14.01052	28.02104	-67.46057	123.74024	177.39429	122.09159	150.11264
5 3 1	B.L.	53.65404	95.60041	14.01052	28.02104	-67.46057	123.74024	177.39429	149.98736	177.90841
$\bar{1}$ 7 1	B.B.	76.47795	55.53404	14.01052	28.02104	-27.39421	83.67388	160.15183	182.09159	210.11264
$\bar{1}$ 7 1	B.B.	76.47795	55.53404	14.01052	28.02104	-27.39421	83.67388	160.15183	209.88736	237.90841
1 3 5	B.L.	53.65404	95.60041	14.01052	28.02104	-67.46057	123.74024	177.39429	242.09159	270.11264
3 1 5	B.L.	53.65404	95.60041	14.01052	28.02104	-67.46057	123.74024	177.39429	269.88756	297.90841
7 1 $\bar{1}$	B.B.	76.47795	55.53404	14.01052	28.02104	-27.39421	83.67388	160.15183	302.09159	330.11264
7 $\bar{1}$ 1	B.B.	76.47795	55.53404	14.01052	28.02104	-27.39421	83.67388	160.15183	329.33736	357.90841

TABELA 3-2 Características das reflexões secundárias de maior S do Germânio, reflexões primária (222),  $\vec{\tau} = (1\bar{1}0)$  e radiação  $CuK\alpha$

### 3.4 - LARGURA DOS PICOS DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

A largura  $W$  de um pico umweg, num gráfico da intensidade versus o ângulo azimutal  $\omega$ , é função dos parâmetros  $\alpha_{v\eta}$ ,  $\alpha_{h\eta}$  e  $\Delta\gamma$ , onde  $\alpha_{v\eta}$  e  $\alpha_{h\eta}$  representam a convolução das divergências vertical e horizontal com a distribuição mosaico do cristal, e  $\Delta\gamma$ , é tal que:

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} + \frac{\Delta a}{a}, \text{ isto é, inclui a largura espec}$$

tral  $\Delta\lambda$  do feixe e a variação intrínseca  $\Delta a$  do parâmetro da rede.

No caso do germânio foi mostrado experimentalmente: por C. Campos em 1978 (13), que a influência de  $\alpha_{h\eta}$  na largura  $W$  é pequena enquanto o valor  $\delta_h$  da divergência horizontal for maior que o valor da distribuição mosaico  $\eta$ . Foi observado para cristais perfeitos, que quando

$$\delta_h \gg \eta,$$

a largura  $W$  parece não mudar com  $\delta_h$ , sendo que a variação  $W$  com  $\alpha_{v\eta}$ , é bem mais importante. Enquanto que, para a dependência de  $W$  com  $\Delta\gamma$  não se dispõe de dados experimentais até o presente. No modelo do n $\bar{o}$  expandido, foi visto que o efeito de  $\Delta\gamma$  é um alongamento  $\sqrt{N} \cdot \Delta\gamma$  do n $\bar{o}$  na direção do vetor recíproco.

CAPÍTULO IV  
PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - EQUIPAMENTO EMPREGADO

Para o desenvolvimento deste trabalho foram usados os seguintes equipamentos:

a) Gerador Microflex da Rigaku Denki Co. Modelo B-3 provisto de alvos de reflexão e transmissão, filamentos linear e pontual. Foi usado alvo de reflexão de cobre, com filamento linear, sendo que o tamanho efetivo do foco é de  $50 \mu^2$  a potência deste gerador é de 1 Kw ângulo de tomada do feixe  $6^\circ$ .

b) Monocromador curvo de quartzo (10 $\bar{1}1$ )

c) Goniostato de quatro eixos da Rigaku Denki Co. Modelo SG-8, modificado neste laboratório, para acoplar o sistema de rotação do cristal e de simular o Step Scanning no eixo  $\omega$  do Goniostato.

d) O motor e o seletor eletrônico de velocidade de um espectrômetro ótico foram usados, como sistema de rotação e seletor da velocidade de rotação respectivamente, o seletor permitiu atingir uma velocidade de rotação de  $3 \times 10^{-3}$   $^\circ$ /min. Com um desvio padrão ao redor do valor médio da ordem de  $5 \times 10^{-5}$   $^\circ$ /min.

e) O detetor de cintilação da Rigaku Denki Co. catálogo nº 5737, para detecção de raios-X está composto de um cristal de NaI ativado por tálio, e um tubo fotomul

tiplicador. O cristal absorve os raios-x e gera pulsos de luz visível (  $4\ 200\ \text{Å}$  ) Os quais são captados pelo fotocãtodo do fotomultiplicador que emite fotoeletrons em número proporcional a intensidade da luz, os que são amplificados em cascada sendo finalmente enviados pulsos elétricos ao pré-amplificador e deste ao painel eletrônico.

f) Painel eletrônico da Rigaku Denki Co. Este painel recebe os pulso elétricos pré-amplificados no detector de cintilação, e registra a informação tanto na forma grãfica como na digital.

g) A medida da temperatura foi feita com um termopar de cobre-constantan e registrada num registrador - Philips, a ponta do termopar foi mantida a poucos milímetros da amostra.

#### 4.2 - MONTAGEM EXPERIMENTAL

Experiências preliminares feitas com o gerador Geigerflex, e monocromador plano de fluoreto de lítio (LIF) não permitiram alcançar a divergência adequada do feixe sendo ademais o foco demasiado grande com o que os perfis dos picos escolhidos resultaram demasiado largos. Foi então feita a experiência num gerador de micro foco usando-se um monocromador curvo de Quartzo ( $10\bar{1}\ 1$ ), o diagrama de blocos da Fig 4-1 mostra em forma esquemática a montagem usada.

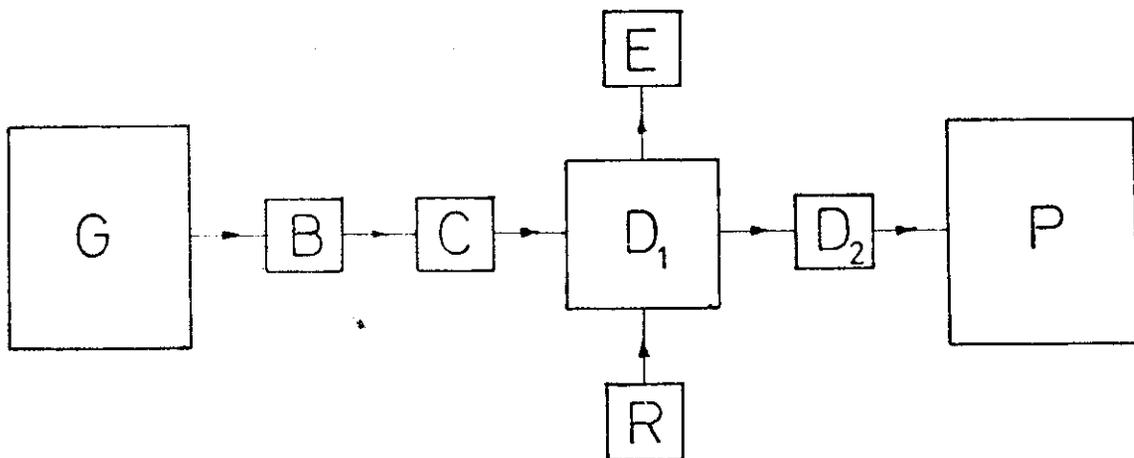


Fig. 4-1 Diagrama de blocos da montagem experimental.

- G - Gerador de raios-X,
- B - Monocromador curvo,
- C - Sistema de fendas para controle das divergências vertical e horizontal,
- $D_1$  - Goniômetro tetra axial
- $D_2$  - Detetor de cintilação
- E - Sistema de medida e registro da temperatura,
- R - Sistema de rotação da amostra,
- P - Painel eletrônico.

O feixe de raios-X  $\bar{e}$  é focalizado no plano horizontal por um monocromador B colocado a 51 mm, do alvo do tubo de raios-X. A focalização é seletiva no sentido de que os pontos de convergência para comprimentos de onda diferentes são diferentes, no caso das linhas do duplete  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$  do cobre pode-se diminuir muito a intensidade da linha  $K_{\alpha 2}$  com pouca perda na intensidade de  $K_{\alpha 1}$  mediante o uso de uma fenda no círculo de focalização. Daqui o feixe passa pelas fendas (C) formado por um sistema de fendas vertical e horizontal, para limitar as divergências. A primeira fenda deste sistema está colocada a 76 mm da fenda focalizadora. A seguir o feixe incide sobre a amostra localizada em ( $D_1$ ), a qual é orientada com precisão  $< 0.01^\circ$  na direção pré-escolhida, a distância fenda focalizadora-amostra é de 212 mm.

A temperatura do cristal, medida com um termopar é registrada em um registrador (E). A rotação do cristal, realizada pelo sistema "R" permite obter velocidade de rotação entre  $0,003^\circ/\text{min}$  e  $3^\circ/\text{min}$ .

Finalmente a intensidade é medida com um detetor de cintilação ( $D_2$ ) pré-amplificada e enviada ao painel eletrônico (P) onde é processada. A Fig. (4 - 2) mostra a óptica do sistema.

#### 4.3 - ALINHAMENTO DO FEIXE DE ELETRONS NO GERADOR

O gerador usado consta basicamente de três partes: a parte do vácuo, o canhão de eletrons e o tubo de raios-X.

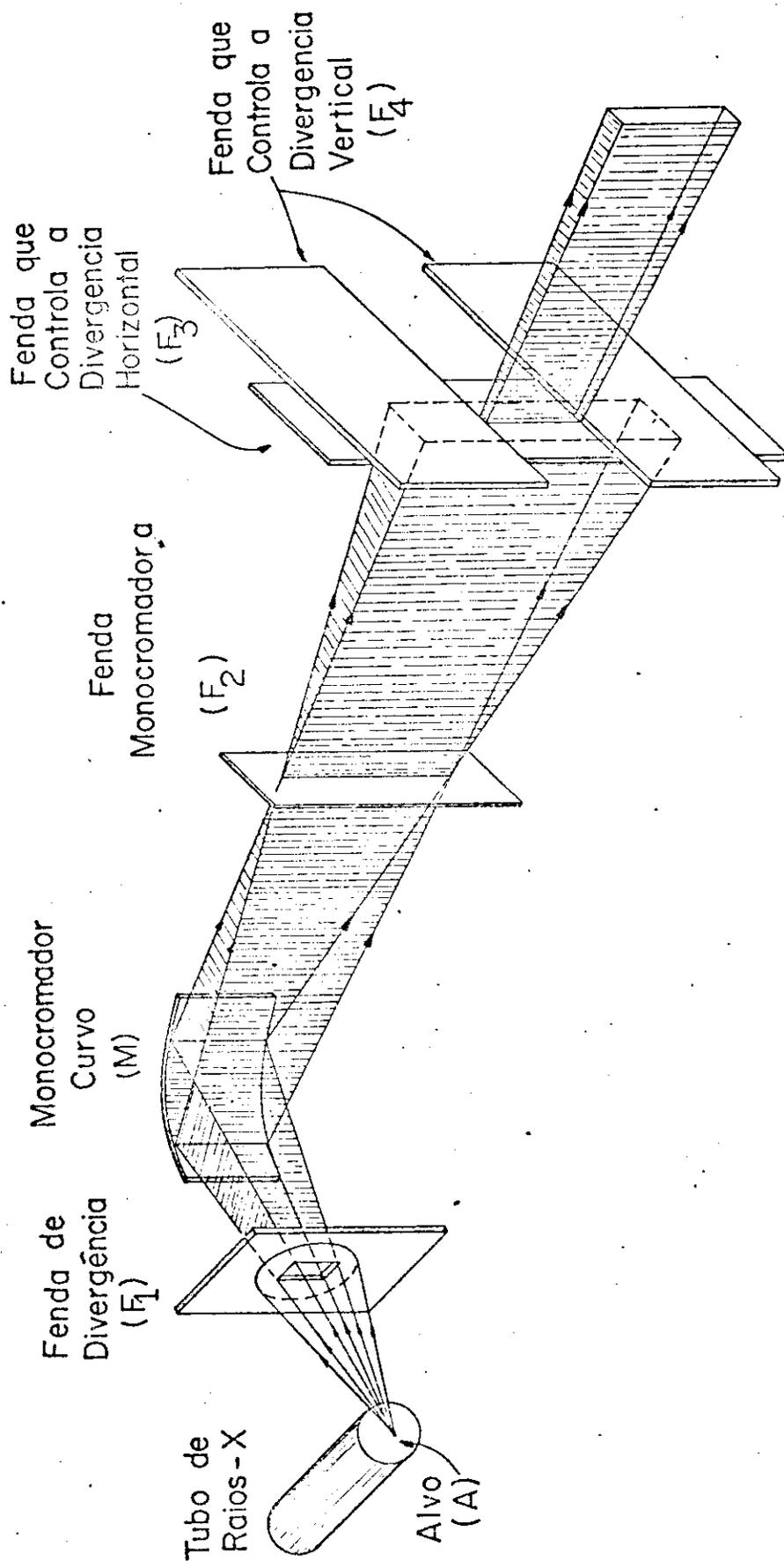


FIG- 4-2 Ótica do Sistema.

A parte do vácuo está formada pelas bombas mecânica e difusora, interligadas por um cilindro que contém válvulas que permitem fazer o vácuo do sistema por etapas.

O canhão de eletrons colocado na região de alto vácuo, possui dois tipos de filamentos: linear e pontual. No nosso caso foi usado o linear. Os eletrons emitidos termicamente pelo filamento, são acelerados, colimados e dirigidos através de uma pequena abertura circular ao tubo de raios-X propriamente dito, o qual passa pelo centro de uma lente magnética. O tubo e o resto do sistema podem ser isolados, por meio de uma válvula, o que permite a troca de alvos sem desligar as bombas de vácuo. Os alvos situam-se aproximadamente a 50 cm do canhão, no extremo do tubo, possuindo duas janelas horizontais para a saída da radiação.

O canhão está composto de um sistema mecânico para deslocar o filamento que é controlado desde o painel do gerador. No alinhamento grosso a imagem direta do feixe de eletrons é obtida numa tela fluorescente circular, colocada no lugar do alvo, com o seu centro sobre o eixo do tubo. Este alinhamento mecânico é feito sem corrente na lente magnética. Terminada a parte mecânica do alinhamento, o feixe de eletrons é concentrado pela ação da lente. Deve verificar-se então, se para distintos valores da corrente da lente o centro da mancha luminosa fica no centro da tela. Normalmente necessitam ser feitos pequenos ajustes na posição da lente através do seu sistema x-y até obter-se a imobilidade do feixe. Feito este alinhamento troca-se a tela fluorescente pelo alvo a ser usado, o tamanho ou foco linear é de 50 x 500  $\mu$ .o

que sob um ângulo de "take -off" de  $6^\circ$  fica como foco pontual de  $50 \times 50 \mu$ .

#### 4.4 - O MONOCROMADOR E SEU ALINHAMENTO

Usou-se um monocromador curvo, de quartzo (10T1), com distância focal de 51mm para  $\text{CuK}\alpha_1$  e círculo de focalização de raio 100 mm.

O monocromador, montado sobre uma cabeça goniométrica, é colocado sobre um suporte que possui três traslações perpendiculares, sendo uma vertical e duas horizontais.

O primeiro ajuste feito é o do suporte principal, ou suporte da cabeça goniométrica. No lugar da cabeça é montada uma tela fluorescente, provida de uma fenda vertical coincidente com o eixo do suporte que é ajustado de modo a ficar a 51 mm do alvo na direção de tomada do feixe, de forma que a imagem deste aproximadamente circular, esteja centrada na tela. A fenda de divergência ( $F_1$ ) é posicionada no ângulo de tomada, a 30 mm do alvo. Nessas condições, o feixe de raios-X que incide sobre a tela, possui intensidade visualmente uniforme de seção retangular centrada sobre a fenda. Este alinhamento garante que o feixe incidirá no centro do cristal monocromador. (ajuste grosso).

Ajustado o suporte do monocromador, coloca-se o cristal monocromador no lugar da tela, ajusta-se então o ângulo de Bragg até que o feixe refletido, seja visível numa tela fluorescente. Inicialmente, a imagem obtida é estreita ou formada por franjas escuras e brilhantes intercaladas.

Os dispositivos de ajuste da cabeça, goniométrica permitem fazer o ajuste fino na orientação do monocromador, com o que desaparecem as franjas escuras e aparece um retângulo de intensidade uniforme e dimensões definidas. Em nosso caso  $\approx 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  para uma distância tela-foco de 10 cm.

Finalmente é posicionada a fenda monocromadora ( $F_2$ ) \* de 0,1 mm de abertura à distância focal de 51 mm. O suporte do monocromador possui dois dispositivos; um que permite deslocar a fenda ao longo de círculos com centro no eixo do suporte, que coincide com o eixo de giro do cristal monocromador, e o segundo para ajustar a distância de ( $F_2$ ) ao monocromador, além de permitir correções no posicionamento vertical da fenda.

Quando a fenda está na posição correta a imagem do feixe na tela não é modificada, isto é, continua a ser um retângulo de 10 mm x 120 mm. Nestas condições o deslocamento da fenda sobre o círculo (D) da FIG 4-3, permite a monocromatização do feixe cortando a radiação  $K_{\alpha 2}$  sem modificar apreciavelmente a intensidade de  $K_{\alpha 1}$ , esta montagem permitiu alcançar facilmente  $( I_{K_{\alpha 2}} / I_{K_{\alpha 1}} ) \approx 0,05$ .

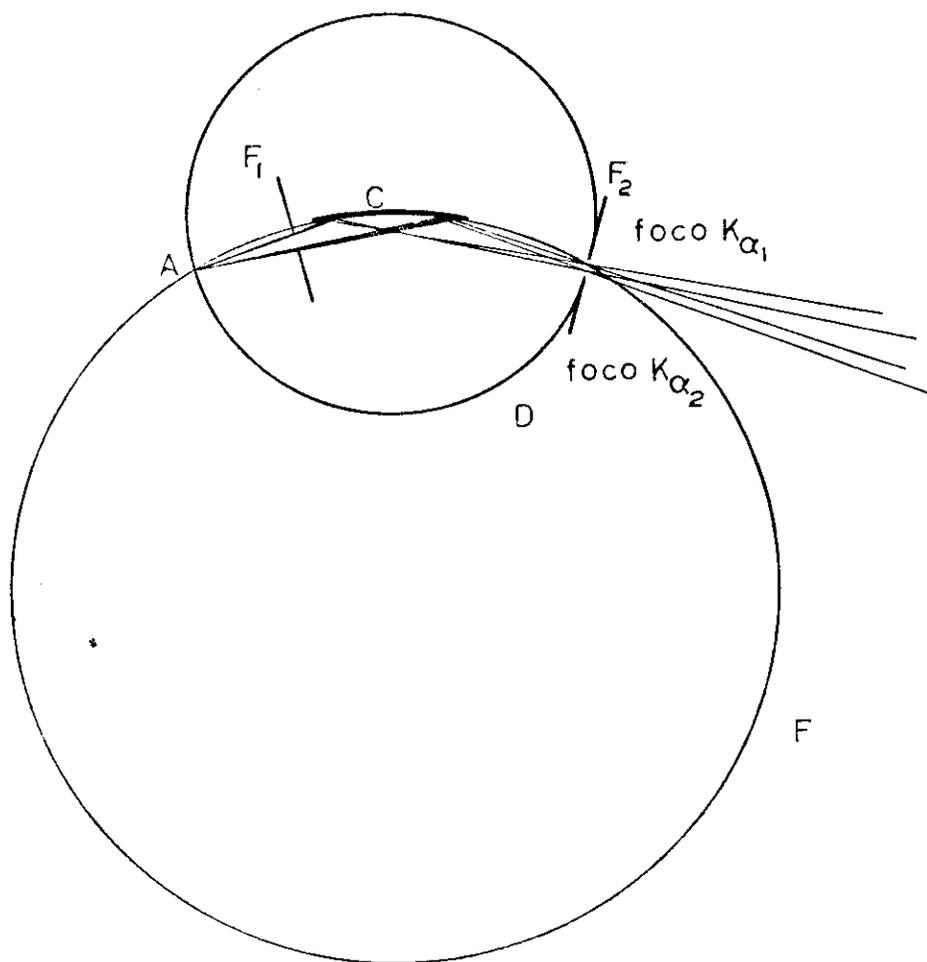


Fig. 4-3 - Esquema da geometria da monocromatização.  $F_1$  fenda da divergência,  $F_2$  fenda monocromadora, A alvo do tubo de raios-X, C cristal monocromador, F círculo da focalização, D círculo de deslocamento da fenda  $F_2$ . Nesta figura pode se ver também os pontos de focalização das radiações  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ .

#### 4.5 - SISTEMA DE CONTROLE DAS DIVERGÊNCIAS E ALINHAMENTO DO SISTEMA.

O suporte que contém as fendas de divergências vertical e horizontal é fixado sobre uma extensão do suporte da lente magnética posicionado no caminho do feixe refletido pelo monocromador. As fendas são ajustadas perpendicularmente à direção do feixe, e colocando-se a fenda vertical ( $F_3$ )

no centro do feixe de raios-X, o que é visualmente observado numa tela fluorescente. A fenda ( $F_3$ ) controla a divergência horizontal ( $\delta_H$ ), cujo valor varia de acordo com as fendas de distinta abertura usadas.

A divergência vertical ( $\delta_V$ ) é controlada pela fenda horizontal ( $F_4$ ). A altura desta fenda foi previamente calculada de modo a posicionar seu centro aproximadamente no caminho do feixe. Esta fenda está constituída por duas lâminas de bordes retos e paralelos, coplanares movimentadas por parafusos micrométricos independentes, o que dá a liberdade de transladar o centro da fenda, possibilitando assim um ajuste fino do seu centro, com relação ao centro do feixe além de permitir mudar o valor da  $\delta_V$ , em forma contínua.

Para iniciar o alinhamento do goniômetro com relação ao feixe de raios-X as fendas ( $F_3$ ) e ( $F_4$ ) são colocadas no máximo das suas aberturas. Coloca-se o detetor em zero ( $2\theta = 0^\circ$ ), e o círculo do goniostato em noventa graus ( $\theta = 90^\circ$ ). Num primeiro alinhamento visual coloca-se  $F_2$ ,  $F_3$ , o centro do círculo do goniostato e o detetor numa mesma linha. Com o feixe ligado, verifica-se o alinhamento visual, que deve acusar no detetor uma intensidade alta. A seguir, ajusta-se a altura do goniostato colocando uma tela fluorescente no seu centro, mantendo horizontal o plano do difratômetro.

A fenda vertical de menor abertura (0,05mm) é usada para ajustar o alinhamento do goniostato. Coloca-se no detetor, na posição em que normalmente são usadas as fendas receptoras e de espalhamento, um par de fendas da mesma abertura, ajusta-se a posição do goniostato até atingir o máximo

de intensidade. Repete-se o processo para pares de fendas de abertura menores, sendo o menor par usado de 0,05mm de abertura. Este processo garante que o feixe passe pelo centro do goniostato com pequeno erro. Para verificar este alinhamento, usa-se uma peça de alinhamento do goniostato, a qual consiste de duas fendas de 0,3 mm de diâmetro e separadas por aproximadamente 3 cm, colocadas no centro do círculo, e fixados por pinos guias. Nestas condições um pequeno desalinhamento bloqueia a passagem dos raios-x. Com este último processo faz-se o ajuste fino do alinhamento, verifica-se também a altura do goniostato, na posição de alinhamento correta o detetor acusará o máximo de intensidade.

Nesta situação verifica-se a uniformidade do feixe refletido pelo monocromador fazendo uma varredura 20 do detetor, após a qual é montada a cabeça goniométrica contendo a amostra.

#### 4.6 - SISTEMA DE ROTAÇÃO DO CRISTAL

Ao eixo de rotação  $\omega$  do goniostato foi acoplado o motor de um espectrômetro ótico, através de um eixo de extensão. O espectrômetro possui um sistema eletrônico para a seleção de velocidades o que permite rodar o cristal a distintas velocidades, assim como também inverter o sentido da rotação.

O indicador numérico do espectrômetro foi calibrado para obter a relação entre a escala do indicador e o ângulo girado pelo cristal. Com esta calibração foi mais fácil controlar a uniformidade da velocidade durante a experiência.

#### 4.7 - CRISTAIS E SUA ORIENTAÇÃO

Dois cristais de germânio foram usados durante a experiência:

a) Cristal quase perfeito - este cristal tem forma de placa aproximadamente trapezoidal, de área  $0,25\text{cm}^2$  e espessura  $1\text{mm}$ , com a direção (111) normal a face de maior área. Usou-se, tricloro etileno, metanol e água destilada nessa ordem para limpar sua superfície por meio de um vibrador ultrasônico.

A largura mosaico deste cristal foi medida por C. Campos (13) sendo o valor da mesma  $\eta < 0,01^\circ$ .

b) Cristal imperfeito - De forma trapezoidal com uma área aproximada de  $0,85\text{cm}^2$  espessura  $0,5\text{cm}$ , sendo a face maior coincidente com o plano (111).

Este cristal foi polido com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e limpo posteriormente da mesma forma que o cristal perfeito, finalmente foi feito um ataque químico.

O cristal é montado na cabeça goniométrica do difratômetro tetra axial (Fig. (4-4)) de modo que a direção (111) coincida o mais possível com o eixo  $\omega$  do aparelho. Os lados do cristal, para maior facilidade da operação são colocados paralelos aos planos dos arcos da cabeça goniométrica.

Posiciona-se o detetor no valor  $2\theta$  calculado para uma certa reflexão  $hkl$  (no caso (333)), procurando

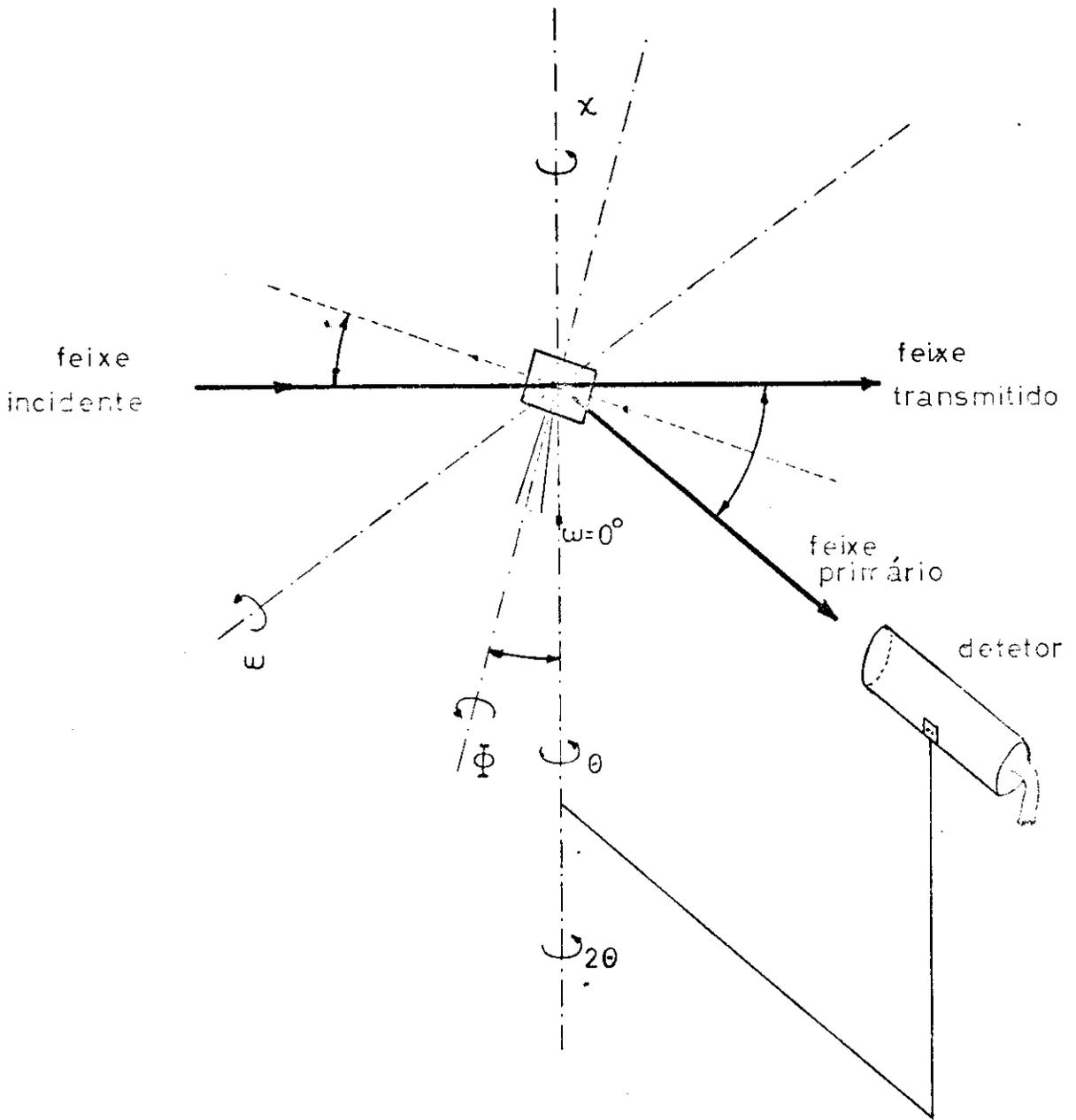


FIG. 4-4 Esquema Geométrico do Difratômetro Tetra Axial

do-se a máxima intensidade refletida ( $I_{\max}$ ), e anota-se o valor de  $\theta = \theta_1$  obtido, assim como também o valor de  $\omega = \omega_1$ .

Fixados  $\theta = \theta_1$ , ajusta-se o ângulo  $2\theta$  na sua melhor posição. Para tal são usadas alternativamente duas fendas que bloqueiam sucessivamente as metades esquerda e direita da entrada dos raios-x. Na posição correta de  $2\theta$  corre então uma queda de  $I_{\max}$  para  $I_{\max}/2$  em ambos os casos.

Fixado o ângulo  $2\theta$  do detetor gira-se o cristal para  $\omega = \omega_1 + 180^\circ$ , procura-se  $I_{\max}$  girando  $\theta$ , seja  $\theta = \theta_2$  nesta posição, calcula-se o valor médio de  $\theta$ , isto é,

$$\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} = \theta_3,$$

Fixa-se  $\theta = \theta_3$  e ajusta-se o ângulo  $\phi$  até que se obtenha  $I_{\max}$ , volta-se para  $\omega = \omega_1$ , e repete-se a mesma operação até que  $I_{\max}$  seja o mesmo para  $\omega_1$  e  $\omega_1 + 180^\circ$ . Obtida a condição anterior, coloca-se  $\omega = \omega_1 + 90^\circ$ , ajusta-se o arco da cabeça goniométrica que fica paralelo ao plano do difratometro até obter-se  $I_{\max}$ . Em  $\omega = \omega_1 + 270^\circ$  verifica-se o alinhamento, devendo-se iterar o procedimento até que  $I_{\max}$  seja independente de  $\omega$ , desta maneira, o nosso cristal está orientado, tendo a direção do vetor recíproco  $\vec{H}_{hkl}$  coincidente com o eixo normal do anel do goniostato, que neste trabalho estamos chamando de  $\omega$ .

Em termos da rede recíproca os passos descritos para a orientação do cristal, estão representados nas Fig. 4-5.

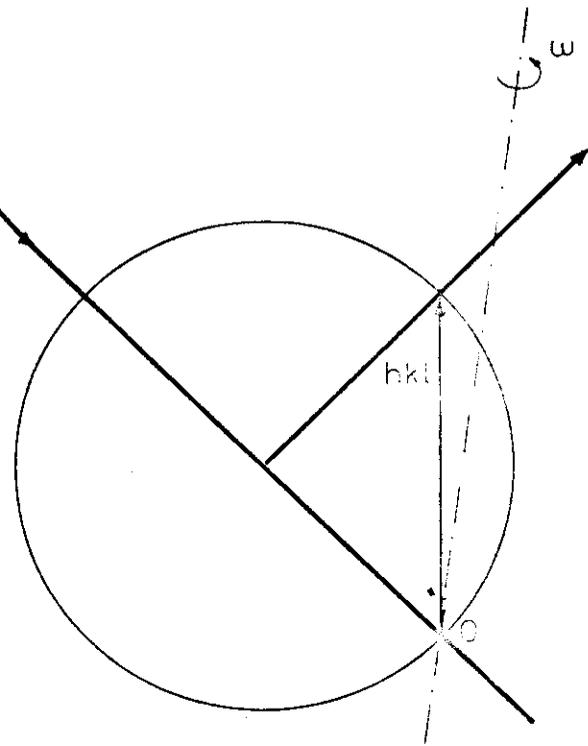
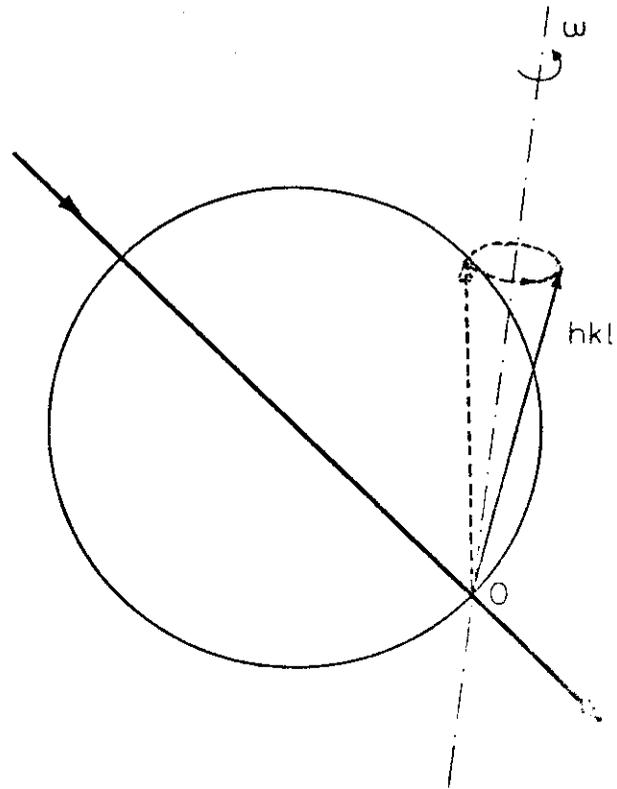
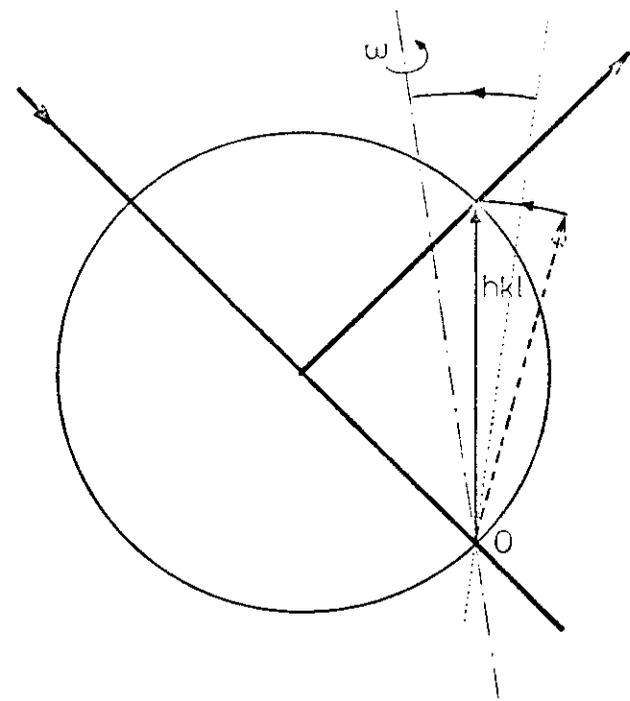
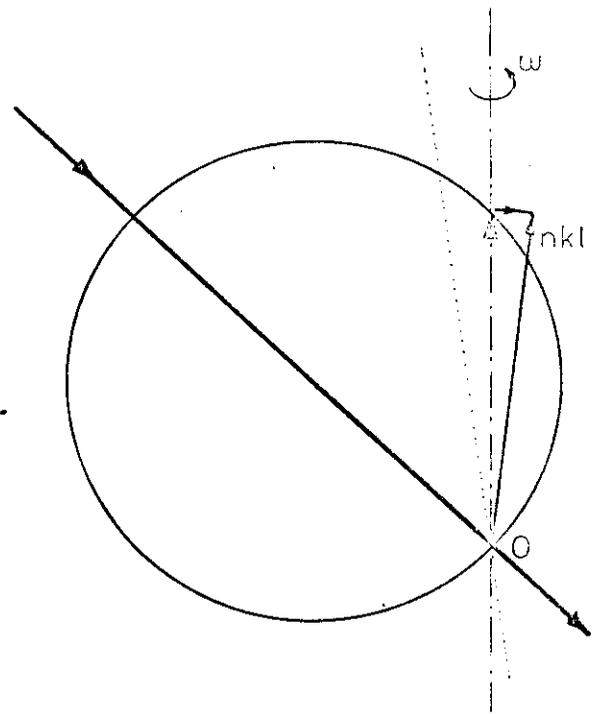
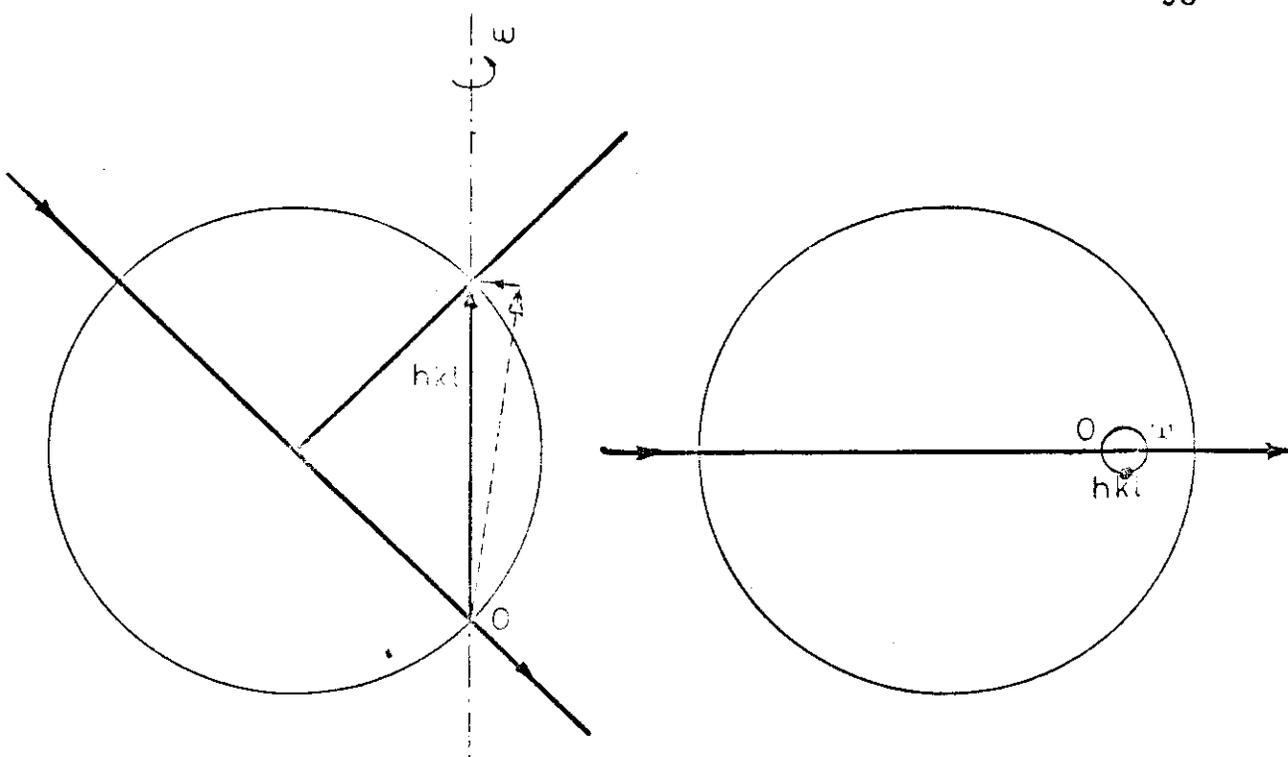
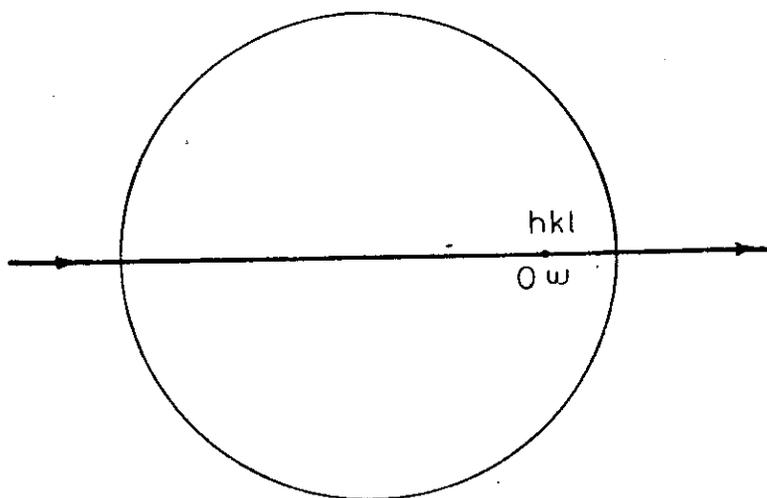
A)  $\theta = \theta_1, \omega = \omega_1$ B)  $\theta = \theta_1, \omega = \omega_1 + 180^\circ$ C)  $\theta = \theta_2, \omega = \omega_1 + 180^\circ$ AJUSTE EM  $\theta$ D)  $\theta = \theta_3, \omega = \omega_1 + 180^\circ$ 

FIG. 4-5 Alinhamento do Cristal



E)  $\theta = \theta_3$  ,  $\omega = \omega_1 + 180^\circ$   
AJUSTE EM  $\Phi$

F)  $\theta = \theta_3$  ,  $\omega = \omega_1 + 90^\circ$   
PLANO VERTICAL



G)  $\theta = \theta_3$  ,  $\omega = \omega + 90^\circ$

AJUSTE NO ARCO DA CABEÇA GONIOMÉTRICA  
PARALELO AO PLANO DO DIFRATOMETRO

FIG. 4-5 Alinhamento do Cristal (continuação)

## CAPÍTULO V

MEDIDAS5.1 - FEIXE DIRETO, MONOCROMATIZAÇÃO E PERFIL.

A distribuição angular da intensidade do feixe refletido pelo monocromador, (feixe direto), deve satisfazer as condições de Willis (17), isto é, o número de fons,  $I(\delta) d\delta$ , com uma divergência horizontal entre  $\delta$  e  $\delta + d\delta$ , deve ser constante para  $\delta < \delta_g$ , e decrescer uniformemente até zero quando  $\delta$  se incrementa desde  $\delta_g$  até  $\delta_h/2$ , sendo  $\delta_h$  a divergência total do feixe.

Feito o alinhamento do sistema segundo o procedimento descrito no capítulo IV, e o monocromador ajustado para a radiação  $\text{CuK}\alpha_1$ , foi analisado o perfil do feixe direto por meio de uma varredura  $2\theta$ , usando na frente do contador uma fenda ( $F_5$ ) de 0,05 mm. Este estudo permitiu melhorar o ajuste inicial do monocromador, feito em forma visual (tela fluorescente), até obter um feixe realmente uniforme.

O método de monocromatização descrito na seção (IV-4), permitiu obter um feixe incidente monocromático, com aproximadamente 95%  $\text{CuK}\alpha_1$  e 5%  $\text{CuK}\alpha_2$ . A Fig. (5-1) mostra a evolução da relação  $\text{IK}\alpha_2 / \text{IK}\alpha_1$ . Os gráficos nesta figura, foram obtidos usando um cristal perfeito de germanio, previamente alinhado segundo a direção (333) e fazendo uma varredura  $\theta:2\theta$  com velocidade angular  $\dot{V}_{2\theta} = 1/8^\circ/\text{min}$ , com ( $F_3$ ), ( $F_4$ ), ( $F_5$ ) iguais a 0,2; 0,1 e 0,15 mm, respectivamente.



IG- 5-1 Etapas sucessivas no processo da monocromatização do feixe incidente. Os valores da relação  $K\alpha_2/K\alpha_1$  são: (a) 0,15- (b) 0,07, (c) 0,05. Os gráficos foram obtidos com varredura  $\theta: 2\theta$  usando um cristal perfeito de Germânio orientado segundo a direção (333)

A varredura  $\theta:2\theta$  é uma rotação acoplada da amostra e do contador ao redor do eixo  $\chi$  do goniostato, sendo que as velocidades de rotação da amostra  $V_\theta$  e do contador  $V_{2\theta}$  estão automaticamente relacionadas por  $V_{2\theta}/V_\theta=2$ . A varredura  $\theta$  é uma rotação da amostra ao redor de  $\chi$ , mantendo o contador fixo enquanto que, na varredura  $2\theta$  o cristal permanece fixo e o contador gira ao redor de  $\chi$ .

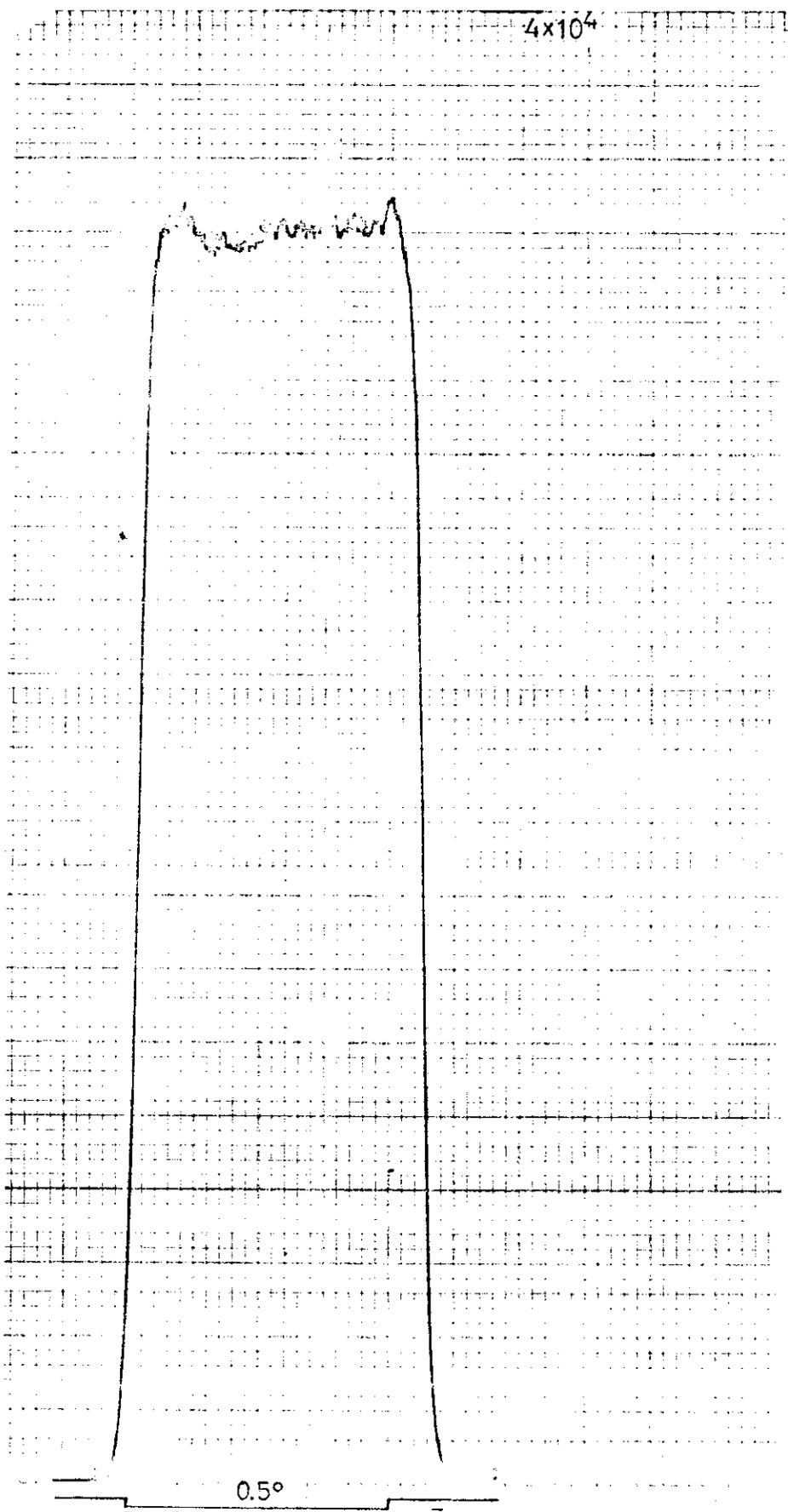
Terminado o processo de monocromatização, a uniformidade do feixe direto é novamente analisada. A fig (5-2) mostra o perfil obtido com  $F_3 = 0,2$  mm,  $F_4 = 0,1$  mm e  $F_5 = 0,05$ mm. Os valores de ( $F_3$ ) e ( $F_4$ ) são os mesmos usados durante a experiência e pode-se observar nela, que a condição de uniformidade requerida é satisfeita com muito boa aproximação.

A Fig. (5-3) são os perfis para o Ge (333) que correspondem as condições de monocromatização especificada na Fig (5-1) obtidas mediante varreduras  $\theta$ .

## 5.2 - DIVERGÊNCIAS DO FEIXE INCIDENTE.

As divergências do feixe incidente, tanto, no plano de incidência primário (plano horizontal), como no plano vertical, foram medidas (13) por meio de varreduras  $\theta$ , realizadas com dois cristais de Germanio, de diferentes larguras mosaico. Eles foram cortados e alinhados segundo a direção (111) e preparados da forma indicada na seção (IV-7).

A Fig (5-4) mostra o perfil obtido usando varredura  $\theta$  para germânio (333) do cristal imperfeito ( $\eta = 5'$ )



5-2 Perfil do feixe refletido pelo monocromador curvo de quartzo ( $10\bar{1}1$ ), para a radiação  $\text{CuK}\alpha_1$  com uma relação  $k\alpha_2/k\alpha_1 \approx 0,05$  obtido por varredura 20 do contador. Fenda no contador 0,05mm, fenda  $F_3 = 0,2\text{mm}$ , fenda  $F_4 = 0,1\text{mm}$ .

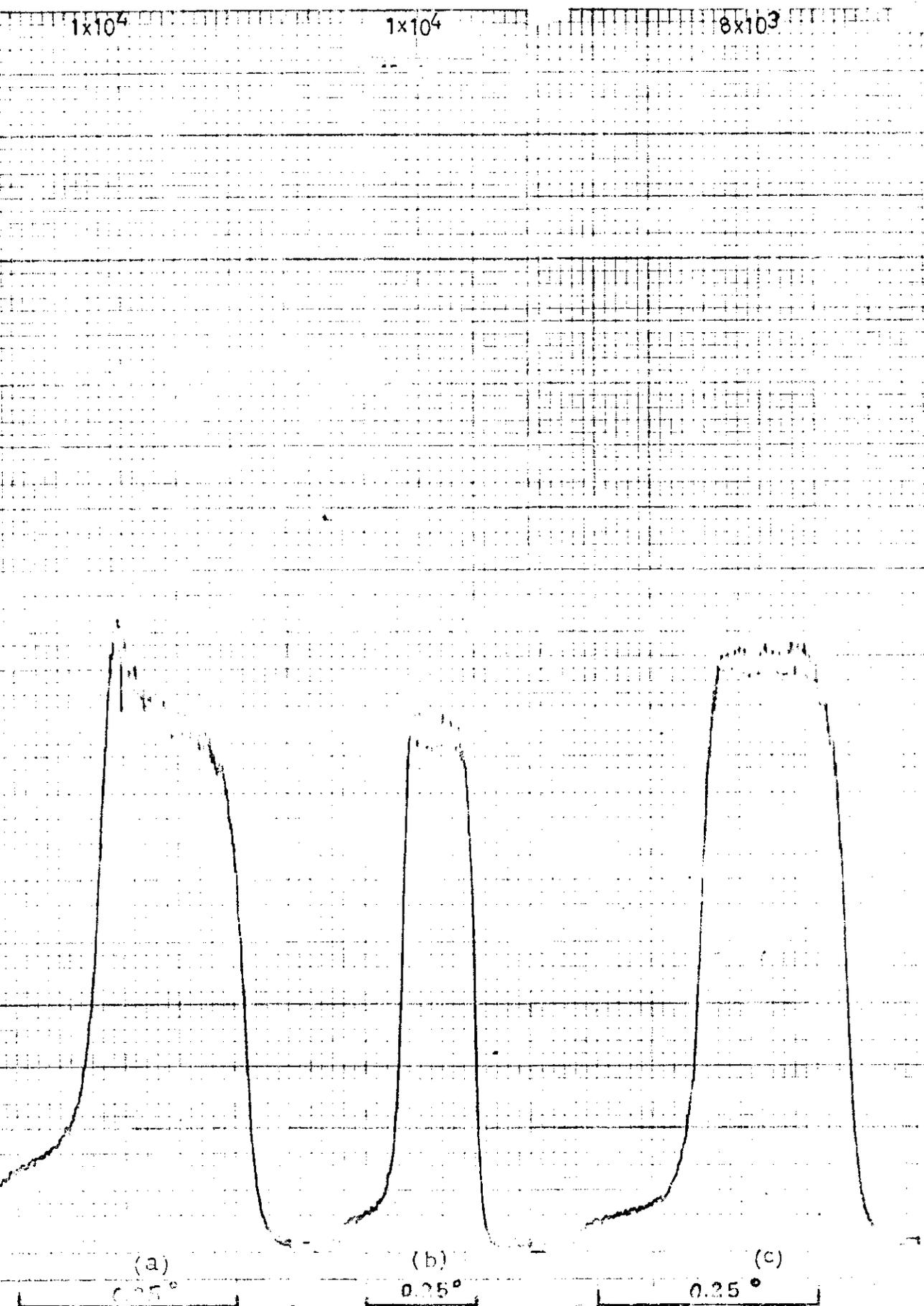
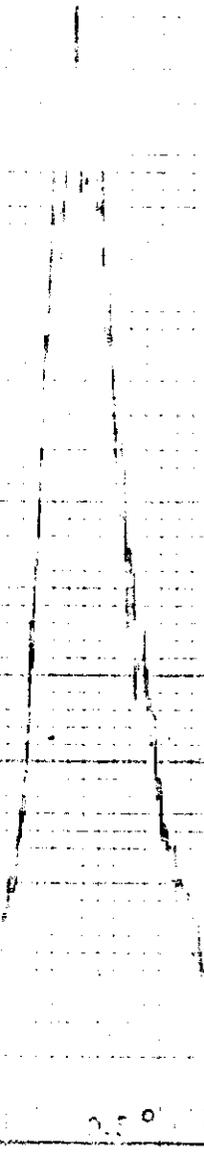


FIG- 5-3 Perfil da linha difratada pelo cristal perfeito, Ge (333) usando varredura  $\theta$  no plano horizontal.

$1 \times 10^4$ 

5-4 Perfil da linha difratada pelo cristal imperfeito, Ge (333) usando varredura  $\theta$  no plano horizontal.

Comparando este perfil com o perfil do cristal perfeito ( $\eta < 0,01^\circ$ ) da Fig. (5-3c), vê-se claramente sua diferença e ela deve-se basicamente ao grau de perfeição dos cristais.

Para medir a divergência vertical, foi construído um suporte trapezoidal, com seu lado inclinado formando um ângulo  $2\theta_{111}$  com a horizontal. Nestas condições, o contador montado sobre a base inclinada do suporte receberá a reflexão (111) do germânio. A varredura foi feita manualmente, usando pesos de  $2,5 \times 10^{-3}(\circ)$  para o cristal perfeito e de  $5 \times 10^{-3}(\circ)$  para o cristal mosaico. Obtendo-se os perfis mostrados nas figs. (5-5 e 5-6).

Esses perfis possuem larguras bem diferentes das apresentadas nas varreduras  $\theta$  horizontais o que poderia ser atribuído ao tratamento superficial da amostra. Por esse motivo preferimos usar para as divergências, os valores  $\delta_h$  e  $\delta_v$  calculados geometricamente (Veja Fig. 5-9) segundo as formulas

$$\delta_h = \frac{F_3}{76} \times \frac{180}{\pi} \times 60' \quad (5-1)$$

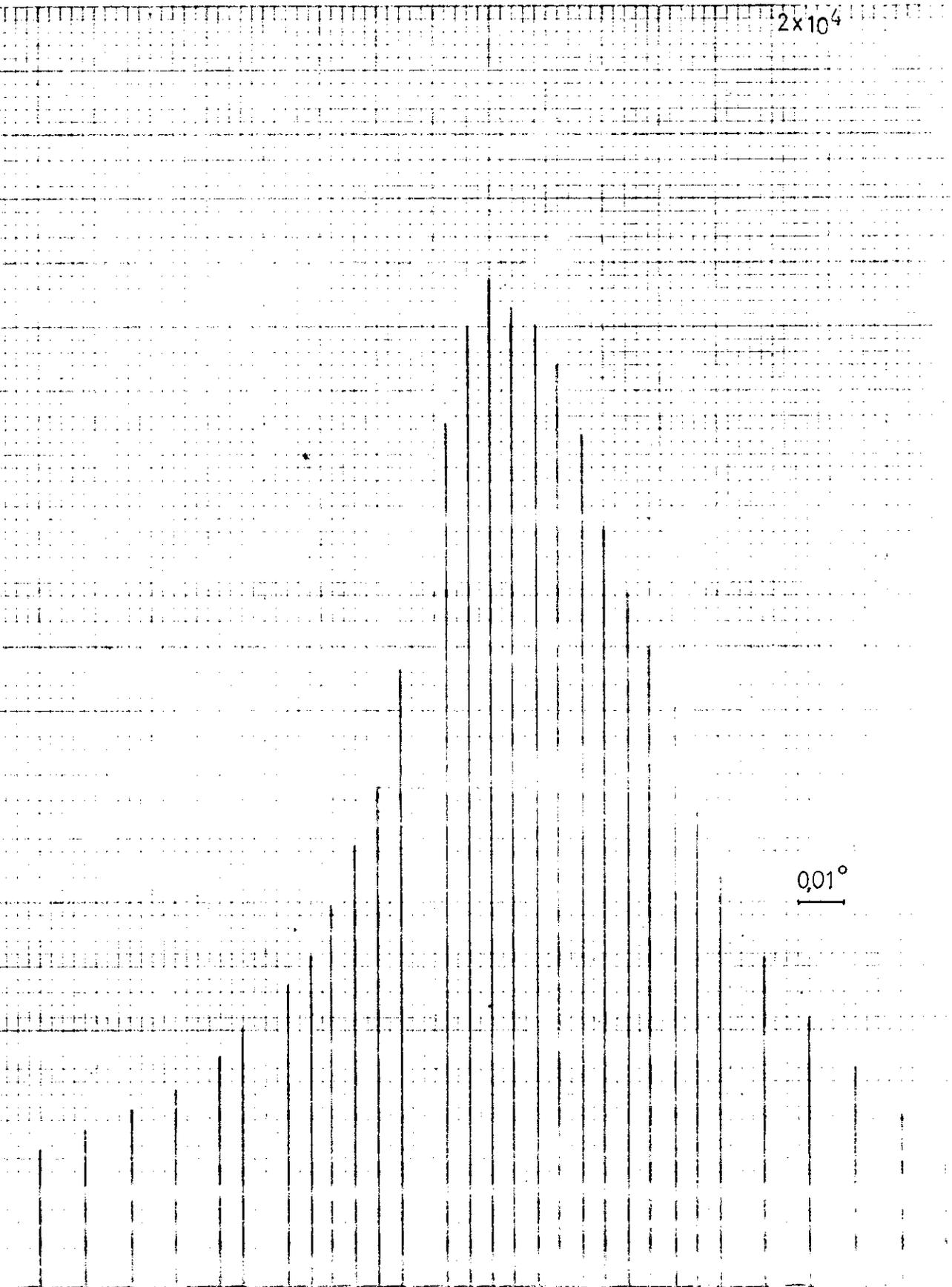
$$\delta_v = \frac{0,05 + F_4}{184} \times \frac{180}{\pi} \times 60', \quad (5-2)$$

que concordam razoavelmente com aqueles medidos dos perfis obtidos por varredura ( $\theta$ ). Os resultados estão na Tabela 5-1

$2 \times 10^4$ 

0,01°

Perfil da linha difratada pelo cristal perfeito, Ge (111) usando varredura ( $\theta$ ), plano vertical



5-6 Perfil da linha difratada pelo cristal imperfeito, Ge (111), usando da varredura  $0$ , plano vertical.

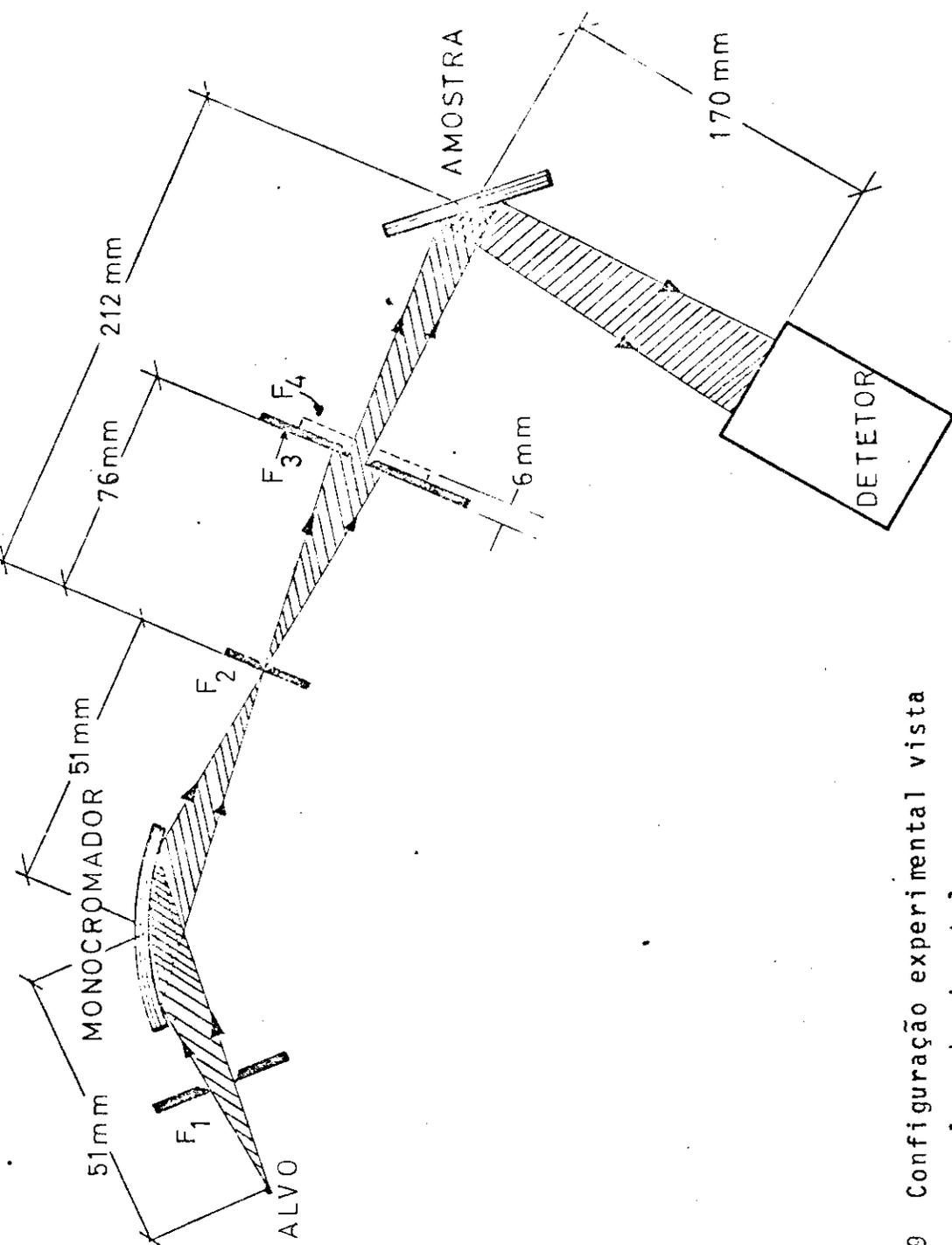


FIG- 5-9 Configuração experimental vista no plano horizontal.

$F_3$	0,05 (mm)	0,1 (mm)	1/4 ( $^{\circ}$ )	0,2 (mm)	1/2 ( $^{\circ}$ )	0,3 (mm)	1 ( $^{\circ}$ )
$\delta_h$ minutos	2,3'	4,9'	6,3'	8,8'	10,3'	13,9'	20,6'

$F_4$ (mm)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8
$\delta_v$ minutos	2,8'	4,6'	6,5'	8,3'	10,2'	12,0'	15,7'

TABELA 5-1 - Valores das divergências  $\delta_h$  e  $\delta_v$  em função de  $F_3$  e  $F_4$ . (13).

Neste trabalho foram usadas  $F_3 = 0,2\text{mm}$  e  $F_4 = 0,1\text{ mm}$ , Isto equivale a ter trabalhado com uma divergência horizontal de  $8,8'$  e uma divergência vertical de  $2,8'$  o valor de  $\delta_v = 2,8'$  foi escolhido por duas razões fundamentais.

a) estudando os perfis dos picos de difração múltipla num cristal imperfeito, C. Campos (13) encontrou que para valores da divergência vertical maiores que a largura mosaico do cristal, estes tornam-se tão irregulares que chegam a apresentar até dois máximos, tornando impossível a medida da separação angular entre dois picos de difração múltipla. No entanto, para valores  $\delta_v \leq \eta$ , a forma dos picos *umweg* está melhor definida. O valor de  $\eta$  medido para o cristal imperfeito usado nesta experiência é da ordem de  $5'$  (13). Por outro lado, quando comparados dois perfis feitos com diferentes azimutes  $\omega$  as irregularidades nos máximos mudam. Este efeito foi

atribuído parcialmente por C. Campos et al. (13) à mudança de posição dos defeitos com relação ao feixe. Provavelmente o efeito seja devido também a ação cooperativa de reflexões múltiplas. O uso de  $\delta_v < \eta$  além de garantir um perfil bem mais definido, permite ajustar sua forma por meio de uma gaussiana.

b) experimentalmente foi observado, que a largura dos picos de difração múltipla depende mais da divergência vertical que da horizontal. Como a separação angular dos picos envolvidos na experiência é muito pequena ( $\sim 0,2^\circ$ ), é importante, que a largura deles seja menor possível, para diminuir ao máximo a região comum a ambos perfis. Quanto menor seja esta região, menor será a influência mútua dos picos na posição de seus máximos, isto é, teremos casos de três feixes bem mais definidos.

Não foi possível usar uma divergência vertical menor que a empregada, por causa do problema da intensidade, já que para os valores  $\delta_h$  e  $\delta_v$  usados, a intensidade no máximo dos picos é da ordem de 6 pulsos por segundo (P/S) no cristal perfeito, e 18 (P/S) no cristal imperfeito.

O valor da divergência horizontal foi tomado como o menor possível, de modo a não afetar a intensidade dos picos para o cristal perfeito.

### 5.3 - DIAGRAMA DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA.

Na seção 1-2 foi explicada a maneira sistemática de se obter a difração múltipla. No caso particular

desta experiência, o cristal foi orientado de modo que o vetor (222) e o eixo  $\omega$  do goniostato fossem coincidentes. Girando o cristal ao redor do eixo  $\omega$ , foi obtido o diagrama de Renninger para a reflexão proibida (222) do Germânio (Vide Fig. 5-7), e a indexação dos picos foi feita segundo o procedimento descrito no Cap. III. Na mesma Fig. (5-7), pode-se observar a posição das reflexões  $(\bar{5} 31)$  e  $(\bar{5} 13)$  ambas do tipo Bragg-Laue, sendo que a última aparece em duas posições que correspondem à entrada do vetor  $\vec{H}_{\bar{5} 13}$  na esfera de Ewald e a sua saída.

As Figs. (5-8a) e (5-8b) mostram os registros gráficos das intensidades e da temperatura dos cristais perfeito e imperfeito respectivamente. Em ambos os casos, o par de planos secundários envolvidos é  $(1 3\bar{5})$ ,  $(3 1\bar{5})$ . Na análise posterior dos dados encontrou-se a presença do par  $(\bar{1}3\bar{3})$ ,  $(3\bar{1}\bar{3})$  devido à radiação  $\text{CuK}\alpha_2$ . Gráficos semelhantes foram obtidos para os pares  $(\bar{5}13)$ ,  $(\bar{5}31)$ ;  $(1\bar{1}7)$ ,  $(\bar{1}17)$  e  $(71\bar{1})$ ,  $(\bar{7}\bar{1}1)$  para ambos os cristais.

O registro digital dos dados foi usado para ajustar os perfis obtidos, usando o método dos mínimos quadrados.

Nos gráficos da Fig. (5-8a) e (5-8b) o cristal foi girado continuamente ao redor do eixo ( $\omega$ ) do goniostato com uma velocidade de aproximadamente  $3,00 \times 10^{-3}$   $^\circ/\text{min}$ . e um desvio padrão da ordem de  $5 \times 10^{-5}$   $^\circ/\text{Min}$ . No decorrer da rotação o detetor encontrava-se fixo em  $2\theta_{222}$  e com sua janela completamente aberta, fazendo contagens de intensidades durante 400 seg (Cristal perfeito) ou 200 seg (imperfeito) e desligando por 10 seg entre as medidas.

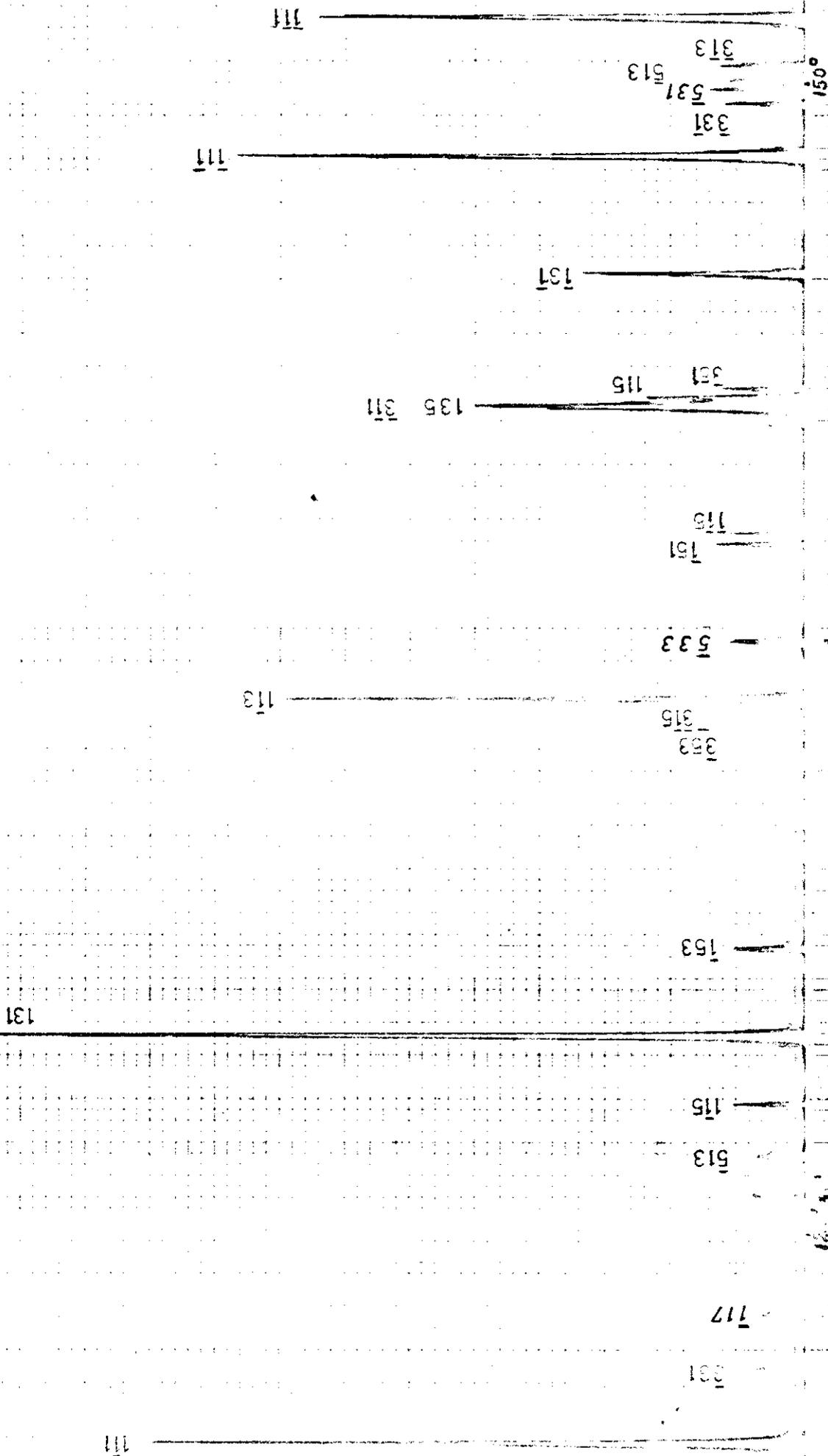


FIG- 5-7 Diagrama de Renninger para a reflexão proibida do Ge (222).

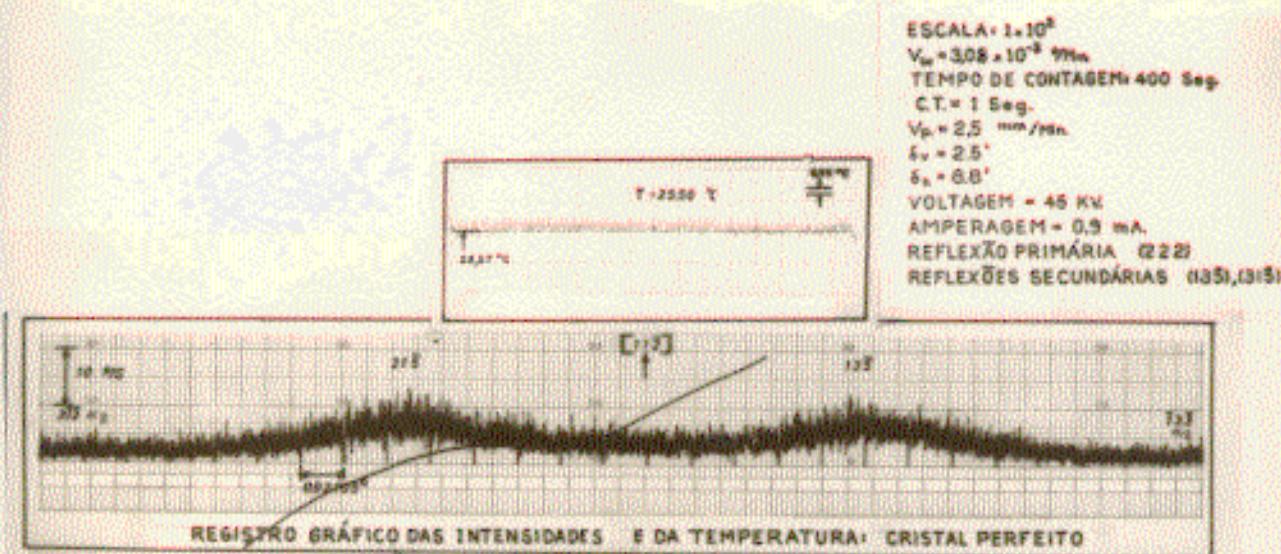


FIG. 5-8a Registro Gráfico das Intensidades. Reflexão Primária (222) Cristal Perfeito.

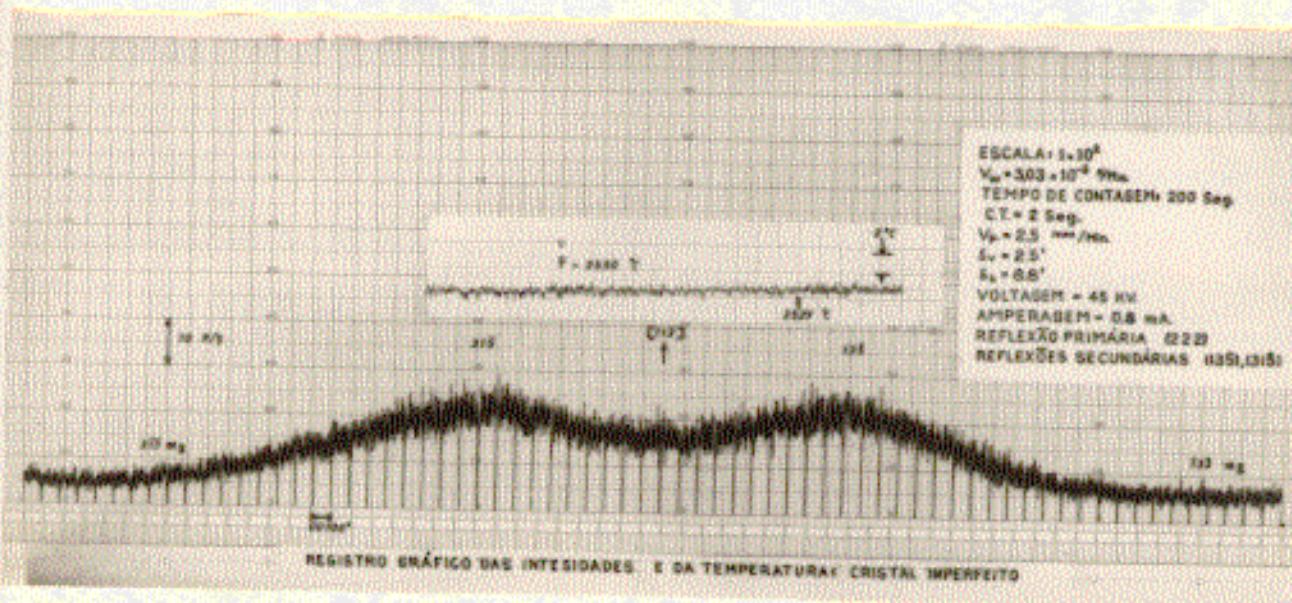


FIG. 5-8b Registro Gráfico das Intensidades. Reflexão Primária (222) Cristal Imperfeito.

FIG.	REFLEXÃO	VARRE DURA	V (KV)	I (MA)	BIAS	ESCALA P/S	VELOCIDADE			CONSTANTE DE TEMPO (S)	TEMPO DE CONTAGEM (S)	F3 (mm)	F4 (mm)	F5 (mm)
							PAPEL (mm/Min)	CRISTAL (°/Min)	DETECTOR (°/Min)					
5-1	(333)	0-20	45	1	14	$2 \times 10^3$	10	1/16	1/8	0,5	--	0,2	0,1	0,15
5-2							10	-	1/8	0,5	--	0,2	0,1	0,05
5-3a							10	1/16	-	0,5	--	0,2	0,1	-
5-3b	(333)	0	45	1	14	$1 \times 10^4$	10	1/8	-*	0,5	--	0,2	0,1	-
5-3c	(333)	0	45	1	14	$8 \times 10^3$	10	1/16	-	0,5	--	0,2	0,1	-
5-4	(333)	0	45	0,8	14	$1 \times 10^4$	10	1/8	-	0,5	--	0,2	0,1	-
5-5	(111)	0*	45	1	14	$2 \times 10^4$	-	-	-	0,5	4	0,2	0,1	-
5-6	(111)	0*	45	0,8	14	$2 \times 10^4$	-	-	-	0,5	4	0,2	0,1	-
5-7	(222)	$\omega$	45	0,9	14	$4 \times 10^2$	2,5	0,36	-	0,5	-	0,1	0,3	-
5-8a	(222)	$\omega$	45	0,9	14	$1 \times 10^2$	2,5	$3,08 \times 10^3$	-	1	400	0,2	0,1	-
5-8b	(222)	$\omega$	45	0,8	14	$1 \times 10^2$	2,5	$3,03 \times 10^3$	-	2	200	0,2	0,1	-

TABELA 5-2 - Condições experimentais para a obtenção dos difratogramas de Germânio ( \* varreduras 0 no plano vertical)

## CAPÍTULO VI

### ANÁLISE DAS MEDIDAS

#### 6.1 - DISTÂNCIA ANGULAR DOS MÁXIMOS

Retomamos neste capítulo, equações vistas no Capítulo II:

$$\cos \psi = \frac{hk_1 - k_{l_1}}{(\cdot k_1^2 + l_1^2)^{1/2} \sqrt{N} \sin \beta} \quad (6-1)$$

$$\omega = \psi \pm \theta, \quad (6-2)$$

onde o signo (+) é usado para o caso em que o vetor  $\vec{h}$  sai da esfera de Ewald e o signo (-) quando entra nela. Como  $\psi$  depende de ( $\gamma$ ):

$$\frac{d\omega}{d\gamma} = \pm \frac{d\phi}{d\gamma} = S$$

onde  $d\phi/d\gamma$  é dada pela equação (2-19)

$$\frac{d\phi}{d\gamma} = - \frac{1}{\gamma \tan \phi \cos^2 \theta_1} \quad (6-4)$$

Escrevendo as equações (6-2), (6-3) e (6-4) para dois picos de D. M. de Índices de Miller diferentes, mas com o mesmo ângulo  $\phi$ , temos:

$$\begin{aligned} \omega_1^E &= \psi_1 - \phi & ; & & \omega_1^S &= \psi_1 + \phi \\ \omega_2^E &= \psi_2 - \phi & ; & & \omega_2^S &= \psi_2 + \phi \end{aligned} \quad (6-5)$$

ou seja:

$$\frac{d\omega_1^E}{d\gamma} = -\frac{d\omega_1^S}{d\gamma} = \frac{d\omega_2^E}{d\gamma} = -\frac{d\omega_2^S}{d\gamma} = -\frac{d\phi}{d\gamma}, \quad (6-6)$$

isto é:

$$\frac{d\omega_1^E}{d\gamma} = \frac{1}{\tan \phi \cos^2 \theta_1} \quad (6-7)$$

$$\frac{d\omega_2^S}{d\gamma} = -\frac{1}{\tan \phi \cos^2 \theta_1},$$

Se não se levar em conta a incerteza em  $\lambda$  (largura espectral intrínseca), as Eq. (6-7) ficam reduzidas, levando em conta que:

$$\frac{d\omega}{d\gamma} = \frac{d\omega}{da} \cdot \frac{da}{d\gamma} = -\frac{a^2}{\lambda} \cdot \frac{d\omega}{da},$$

tem-se

$$\frac{da}{d\omega_1^E} = -a \tan \phi \cos^2 \theta_1 \quad (6-8)$$

e

$$\frac{da}{d\omega_2^S} = a \tan \phi \cos^2 \theta_1.$$

As equações (6-8) mostram que a inclinação das tangentes às curvas  $a(\omega)$  na posição onde aparecem os picos secundários, um de entrada e outro de saída, respectivamente são iguais e de sinais opostos. A Figura (6-1) ilustra essa situação. A importância do sinal contrário em ambas equações, está no fato de que nesse caso a diferença angular entre a entrada e a saída (mesmo tratando-se de nós de R. R. diferentes) é função do valor de  $a$ . Entretanto se fossem usadas duas

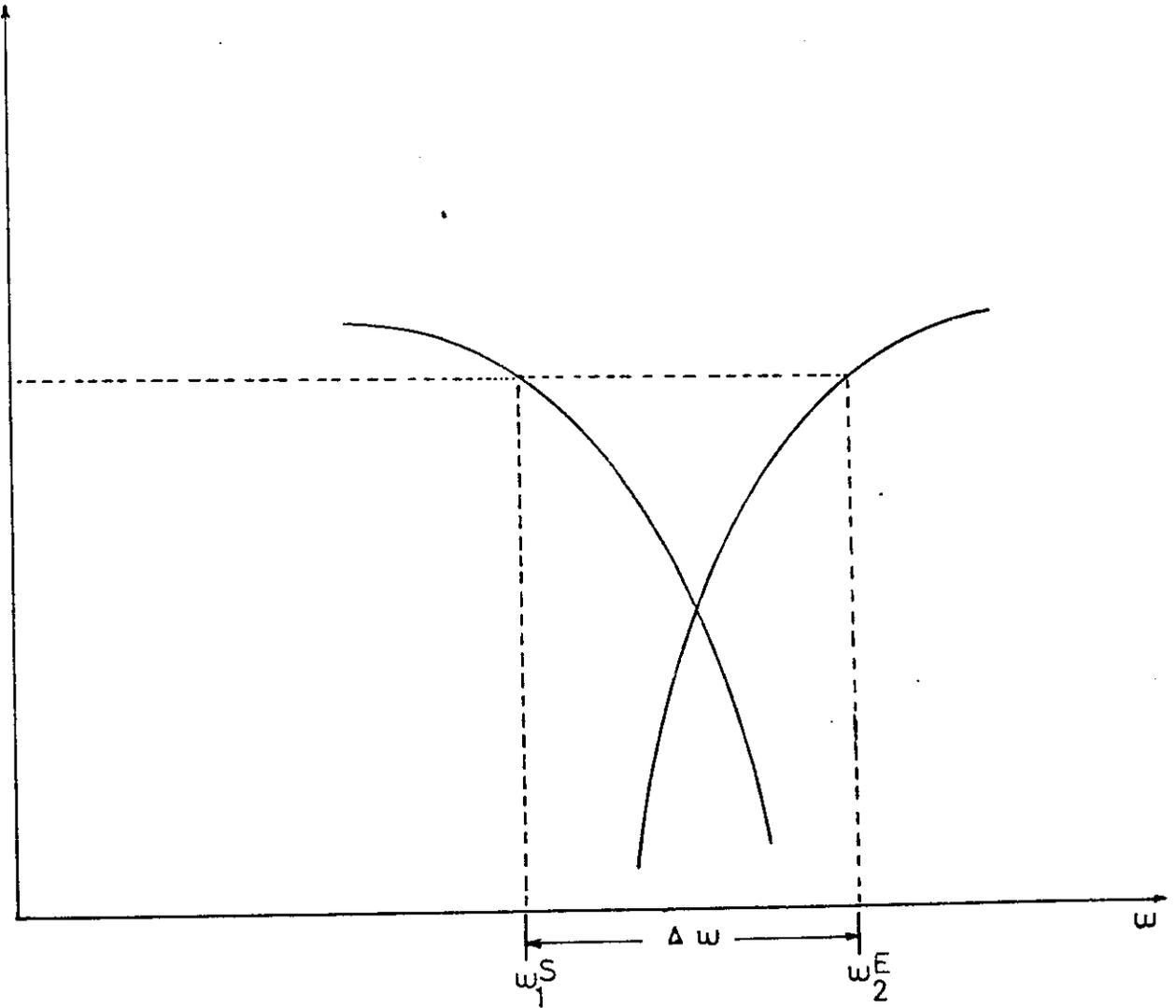


FIG 6-1 Gráfico de  $a(\omega)$  ilustrando a importância do fator de sensibilidade e da necessidade de se usar um pico entrando e outro - saindo da esfera de Ewald.

reflexões de entrada ou duas de saídas as curvas teriam pendentes do mesmo sinal e a diferença dos  $\omega_{hkl}$  variaria pouco com valor de a o que descreveria muito a sensibilidade da medida. A partir das equações ( 2-3 ), ( 6-1 ) e ( 6-5 ) pode-se calcular a distância angular ( $\Delta\omega$ ) entre os picos 1 e 2 (por exemplo (  $\bar{5}31$  ) e (  $\bar{5}13$  )

$$\Delta\omega_{1,2} = \omega_2^S - \omega_1^E$$

$$\Delta\omega = \psi_2 - \psi_1 + 2\phi \quad ( 6 - 9 )$$

A elaboração de uma tabela de valores ( $\Delta\omega_{12}$ ) para uma série de valores de a ajuda na obtenção do valor do parâmetro que corresponde ao valor  $\Delta\omega_{12}$  obtido experimente.

## 6.2 - ANÁLISE DOS ERROS EXPERIMENTAIS

### a) Erros de excentricidade e absorção

No método de difração empregado nesta experiência, como já foi explicado antes o detetor permanece fixo e sua janela completamente aberta (é da ordem de 10mm). Desde que as medidas angulares são feitas sobre a posição do cristal e não sobre os feixes refletidos, nem a excentricidade nem a absorção introduzem erros na medida dos parâmetros de rede neste método. Com efeito só poderia haver uma deslocação dos picos de D.M. nos casos de reflexão assimétrica devido a deslocação do feixe primário. Entretanto sendo que a janela do detetor é muito maior que a seção desse feixe não há possibilidade de se observar mudanças nas posições angulares pois elas são depen -

dem da geometria da rede. Observamos ainda que as intensidades dos picos de D.M. podem ser alteradas pela absorção no caso de assimetria o que, por exemplo, introduziria erros na medida de  $\eta$ .

#### b) Erro do Zero

Este erro que modifica todas as leituras de ângulos numa quantidade constante é eliminado. Desde que o método baseia-se na medida das diferenças angulares  $\Delta\omega$ , isto é, a medida independe da posição do zero do cristal.

#### c) Erro do alinhamento do cristal

O Erro Residual, da ordem  $< 0,01^\circ$ , no alinhamento do cristal, faz com que o vetor primário descreva um pequeno movimento de precessão ao redor do eixo  $\omega$  do goniostato. A análise da situação mostra que a separação angular  $\Delta\omega$  entre dois picos de difração múltipla é modificada da seguinte maneira:

No caso de reflexões secundárias do tipo Bragg-Laué, a separação angular  $\Delta\omega$  aumenta, quando por efeito da precessão, a componente  $H_{\perp}$  diminui de valor com relação à posição ideal de alinhamento. Entretanto quando  $H_{\perp}$  aumenta,  $\Delta\omega$  diminui. No caso de reflexões secundárias do tipo Bragg-Bragg acontece o contrário. Estas conclusões poderão ser facilmente considerando a Fig. 6-2.

Em nesse caso particular de pares de picos separados por  $180^\circ$  no ângulo azimutal  $\omega$  as mudanças em  $\Delta\omega$  são iguais e no mesmo sentido. Em consequência estes erros não podem ser

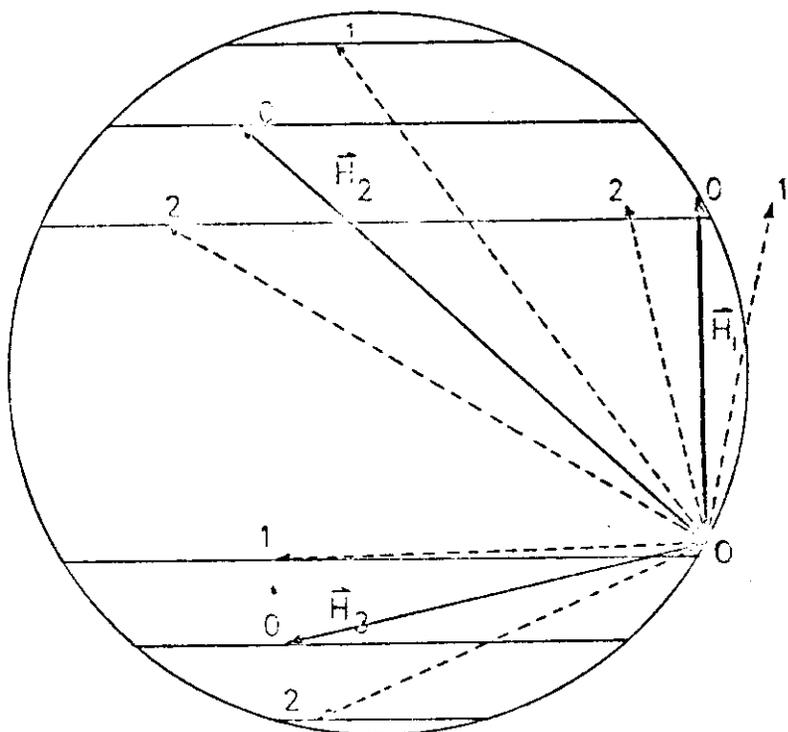


FIG. 6 - 2 Representação geométrica do comportamento qualitativo do erro de desalinhamento.

<u>Caso 1</u>	-	$\left\{ \begin{array}{l} B - B \\ B - L \end{array} \right.$	$\Delta\omega$ decresce	$H_{\perp}$ decresce
			$\Delta\omega$ cresce	$\left\{ \begin{array}{l} H_{\perp} \text{ decresce } \beta < 90^{\circ} * \\ H_{\perp} \text{ cresce para } \beta > 90^{\circ} \end{array} \right.$
<u>Caso 2</u>	-	$\left\{ \begin{array}{l} B - B \\ B - L \end{array} \right.$	$\Delta\omega$ cresce	$H_{\perp}$ cresce
			$\Delta\omega$ decresce	$\left\{ \begin{array}{l} H_{\perp} \text{ cresce para } \beta < 90^{\circ} * \\ H_{\perp} \text{ decresce para } \beta > 90^{\circ} \end{array} \right.$

minimizados ou eliminados tomando o valor promedio da separação angular  $\Delta\omega$  entre pares (Vide Fig. 6-2) separados por  $180^\circ$ . Como estes erros são pequenos não foram considerados.

#### d) Índice de refração dos raios-x

As correções do índice de refração devem levar em conta mudança no comprimento de onda da radiação incidente. As mudanças de  $\theta_1$ , por essa correção são muito pequenas e se encontram além da precisão de nosso aparelho, podendo ser ignoradas no processo de difração múltipla. Em quanto ao comprimento de onda do  $\text{CuK}\alpha_1$  modificado pelo meio cristalino do germânio, é de  $\lambda = 1,540534$  (24).

#### e) Erro da divergência vertical

A influência da divergência vertical na difração simples de Bragg foi analisada por Bond 1960 (1). A correção por ela proposta no valor do parâmetro é de  $\delta v^2/6$ , sendo  $\delta v$  a divergência vertical expressada em radianos. O efeito da divergência vertical em D.M. foi analisado (11) por Caticha Ellis quem encontrou a dependência da largura do perfil com relação a  $\delta h$  e  $\delta v$ . Embora não foi estudado uma possível modificação na posição dos máximos, foi mostrado que a influência das divergências nas condições experimentais otimizadas para medir parâmetros, pode ser até de três ordens de grandeza menor que na difração simples. Na nossa experiência foi usado um feixe com uma divergência vertical de  $2,8'$  o que daria erros da ordem de  $9 \times 10^{-8}$  Å em difração simples e certamente muito menores em D.M. Por esta razão estes erros foram desprezados.

f) Erro na posição  $\theta - 2\theta$  para a reflexão primária

O fato de ser a reflexão (222) do Germânio uma reflexão proibida obriga a se fazer o alinhamento do cristal numa reflexão de ordem diferente, por exemplo a (333), e logo movimentar o sistema cristal-detetor em forma acoplada até a posição (222). No capítulo IV foi explicada a maneira de se posicionar o conjunto cristal-detetor o melhor possível. Experimentalmente se observa que para desvios pequenos de  $\theta_1$ , o decréscimo na intensidade dos picos secundários é apreciável. Este fato permite supor que erros na localização são muito pequenos.

R. Post (1975) estabeleceu que para cristais perfeitos: a) Mudanças estatísticas não significativas - se apresenta nos valores medidos de  $\Delta\omega$  quando  $\theta_1$  muda em até 20" segundos de arco da sua posição máxima; b) O decréscimo na intensidade dos picos de difração múltipla é apreciável quando  $\theta_1$  muda em valores pequenos da ordem de 10 segundos de arco. Estes fatos permitem desprezar os erros sistemáticos originados no posicionamento do sistema cristal-detetor para a reflexão proibida (222).

a) Velocidade de rotação do cristal

O erro na medida da velocidade absoluta de rotação resultou ser de 0,2% o que produz um erro sistemático de  $4 \times 10^{-4} \text{ }^\circ/\text{min}$  na medida de  $\Delta\omega$  que se traduz numa incerteza de  $4 \times 10^{-6} \text{ \AA}$  na medida do parâmetro. Entretanto, essa velocidade variou de uma a outra medida. Esse efeito foi corrigido usando a escala calibrada em  $10^{-3} \text{ }^\circ$ , o que se estima deve ter contribuído com um erro adicional equivalente ao anterior.

Obviamente o método de medida de velocidades tão pequenos quanto o nosso, de  $3 \times 10^{-3} \text{ }^\circ/\text{min.}$  deve ser consideravelmente melhorado para poder usufruir de todas as vantagens do método de D.M. que por si só poderia atingir precisões de duas ordens de grandeza melhores que as obtidas presentemente. Atualmente já foi desenvolvido um método que produz a medida com a precisão desejada. Entretanto o desvio padrão  $\sigma$  ( $V\omega$ ) devido as flutuações da velocidade obtida experimentalmente é da ordem de  $5 \times 10^{-5} \text{ }^\circ/\text{min.}$  O erro na velocidade média é de  $6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ/\text{min.}$  Considerando-se que a separação angular entre os máximos é de aproximadamente  $0,22 \text{ }^\circ$ , estima-se o erro provável (50%) na separação  $\Delta\omega$  dos picos de  $4,4 \times 10^{-4} \text{ }^\circ$ , o que por sua vez transmite na medida do parâmetro um erro de  $4,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ$ .

#### h) Correções pelos fatores de Lorentz e de polarização.

Ambos fatores produzem pequenos deslocamentos dos picos. Bond (1960) descreveu (1) um procedimento para corrigir o deslocamento do máximo de difração de um pico para ângulos de reflexão altos. Este método pode ser aplicado na difração múltipla desde que sejam usadas expressões apropriadas para ambos os fatores. Cálculos feitos por B. Bost mostraram que correções de  $10^{-4} \text{ }^\circ$  na separação angular dos máximos devem ser feitas, isto equivale a fazer correções no valor do parâmetro de  $10^{-6} \text{ }^\circ$  que é uma ordem de magnitude mais pequeno que o erro sistemático na velocidade de rotação, razão pela qual não foram feitas estas correções.

### 6.3 - Estimativa da precisão

No Capítulo II, foi visto que a relação entre  $S$  e o desvio padrão da Gaussiana  $\bar{\sigma}$ :

$$\delta\gamma = \frac{\sqrt{2r}}{S} \sigma \quad (6-10)$$

onde  $\delta\gamma$  é o erro em  $\gamma$ ,  $r$  o erro estatístico na medida da intensidade,  $S$  a sensibilidade e  $\tau$  o desvio padrão da Gaussiana.

Desprezando a incerteza no comprimento de onda  $\lambda$  depois da D.M. e fazendo uso da Equação 2-31, o erro relativo no parâmetro pode ser calculado a partir de:

$$\frac{\delta a}{a} = \sqrt{2r} \cos^2 \theta_1 \tan \phi. \quad (6-11)$$

A Equação ( 6-11 ) indica que para se obter uma precisão alta no valor do parâmetro da rede devem ser usados: valores altos de  $S$ , picos secundários estreitos e uma boa estatística de contagem. As condições  $S$  grande e pequeno são contraditórias, pois  $S$  grande implica em picos secundários largos, no entanto como a largura dos picos de difração múltipla depende da divergência do feixe incidente e principalmente da divergência vertical ( $\delta v$ ) como foi mostrado por C.Campos (tese de mestrado, Unicamp, 1978) tem-se a possibilidade de obter uma solução de compromisso adequado.

No presente trabalho foi usada a equação ( 6-11 ) para se obter a estimativa do erro relativo no parâmetro  $a$ .

O erro estatístico relativo de cada medida de intensidade feita foi da ordem de 2% para o cristal perfeito e 1,5% para o imperfeito para um só ponto no máximo.

O valor de  $\sigma$  do perfil ajustado usado foi aquele obtido pelo método empregado no tratamento dos dados experimentais. (Cap. VII).

#### 6.4 - Tratamento dos dados experimentais

O procedimento de ajuste dos dados experimentais obtidos, foi o método dos mínimos quadrados para uma função não linear, expandida em série de Taylor, o ajuste é feito em aproximações sucessivas por aplicação cíclica do método básico dos mínimos quadrados, até que os parâmetros ajustados da função, fiquem estabilizados.

A função usada para o ajuste anterior é a soma de duas Gaussianas.

$$I(\omega) = I_0 \left[ e^{-\frac{(\omega-T)^2}{2\sigma^2}} + e^{-\frac{(\omega-P)^2}{2\sigma^2}} \right], \quad (6-12)$$

onde cada Gaussiana representa um dos picos do par de reflexões secundárias envolvidos no diagrama difração múltipla, T e P são as posições dos máximos de difração com relação a uma origem arbitrária,  $\sigma$  é o desvio padrão das Gaussianas e  $I_0$  é a intensidade do máximo de difração. O fato de que os planos secundários em cada par de picos analisados, tenham os mesmos índices de Miller diferenciando-se apenas na ordem de colocação, nos dá a liberdade de usar o mesmo  $I_0$  para ambas

as curvas. Este fato é válido para cristais centro-simétrico como é o caso do Germânio cujo grupo espacial é  $Fd3m$ . Por outro lado estas reflexões cortam a esfera de Ewald numa mesma maneira, isto é, tem o mesmo fator de Lorentz, o que nos permite usar o mesmo  $\sigma$  em ambos os picos.

Os parâmetros ajustados da função  $I(\omega)$ , expandida em primeira aproximação foram  $I_0$ ,  $\tau$ ,  $T$  e  $P$  e a cada ponto da curva lhe foi asignado um peso  $\omega_i$  dado por:

$$\omega_i = \frac{I_i}{\sum_{j=1}^n I_j}, \quad (6-13)$$

onde  $I_i$  é a intensidade registrada para o ponto  $i$ , e  $n$  é o número total de pontos na curva. Este peso foi escolhido com a finalidade de dar mais importância à parte central dos picos e diminuir a influência dos pontos de baixa intensidade, os quais encontram-se influenciados pela presença dos picos  $\alpha_2$  e de reflexões vizinhas.

Os valores iniciais de  $I_0$ ,  $\sigma$ ,  $T$  e  $P$  foram obtidos dos registros gráficos ou digitais. A precisão obtida da Eq. (6-11) é da ordem de  $2 \times 10^{-4}$ . O valor de " $r$ " na Eq. (6-11) foi tomado como sendo o erro estatístico de um  $\bar{s}$  ponto no máximo da curva, entretanto este valor de  $r$  pode ser diminuído se ao envez de usar um  $\bar{s}$  ponto se considerem todos os pontos da curva, com o que  $\delta a/a$  é da ordem de  $8 \times 10^{-5}$  Å. (25).

Os resultados obtidos para o cristal perfeito assim como para o imperfeito são dados no Capítulo VII. As tabelas 6-1 a 6-8 contêm os dados experimentais e as intensidades ajustadas.

$\omega_j$ ( $^{\circ}$ ) (Azimut medido)	$I_j$ EXPERIMENTAL (n $^{\circ}$ de pulsos)	$I_j$ AJUSTADA (n $^{\circ}$ de pulsos)
- 0,26559	214	0
- 0,24516	178	0
- 0,22473	190	0
- 0,20430	171	1
- 0,18387	167	4
- 0,16344	218	16
- 0,14301	228	48
- 0,12258	316	127
- 0,10215	480	290
- 0,08172	631	575
- 0,06129	915	992
- 0,04086	130	1486
- 0,02043	1917	1935
0,00000	2347	2190
0,02043	2181	2155
0,04086	1604	1848
0,06129	1234	1394
0,08172	1033	960
0,10215	986	688
0,12258	898	654
0,14301	991	867
0,16344	1143	1269
0,18387	1541	1734
0,20430	2020	2096
0,22473	2435	2211
0,24516	2088	2028
0,26559	1512	1617
0,28602	1012	1120
0,30645	664	674
0,32688	478	360
0,34731	365	160
0,36774	319	63
0,38817	189	21
0,40860	229	6
0,42903	220	1
0,44946	175	0

TABELA 6-1 Dados experimentais e ajustados do cristal "perfeito", para as reflexões secundárias  $(\bar{5}13)$ ,  $(\bar{5}31)$ .

$\omega_i$ ( ° )	$I_i$ EXPERIMENTAL (nº de pulsos)	$I_i$ AJUSTADA (nº de pulsos)
- 0,28600	92	0
- 0,26400	101	0
- 0,24200	86	0
- 0,22000	157	1
- 0,19800	255	7
- 0,17600	339	22
- 0,15400	224	61
- 0,13200	268	150
- 0,11000	297	320
- 0,08800	487	596
- 0,06600	873	972
- 0,04400	1271	1387
- 0,02200	1776	1734
0,00000	2011	1899
0,02200	161	1828
0,04400	1360	1564
0,06600	1237	1231
0,08800	1073	976
0,11000	1007	908
0,13200	1191	1056
0,15400	1292	1357
0,17600	1638	1682
0,19800	1807	1883
0,22000	2087	1862
0,24200	1659	1617
0,26400	1161	1230
0,28600	698	819
0,30800	439	477
0,33000	264	243
0,35200	191	108
0,37400	279	42
0,39600	279	14
0,41800	269	4
0,44000	148	1
0,46200	89	0

TABELA 6-2 Dados experimentais e ajustados do cristal "perfeito", para as reflexões secundárias ( $1\bar{1}7$ ), ( $\bar{1}17$ ).

$\omega_i$ ( $^\circ$ )	$I_i$ EXPERIMENTAL (nº pulsos)	$I_i$ AJUSTADA (nº de pulsos)
- 0,26741	154	0
- 0,24684	174	0
- 0,22627	194	0
- 0,20570	145	0
- 0,18513	221	3
- 0,16456	299	12
- 0,14399	259	40
- 0,12342	374	118
- 0,10285	546	293
- 0,08228	729	623
- 0,06171	1009	1137
- 0,04114	1487	1777
- 0,02057	2336	2383
0,00000	2991	2740
0,02057	2731	2703
0,04114	2020	2291
0,06171	1491	1681
0,08228	1151	1109
0,10285	1100	759
0,12342	1092	726
0,14399	1187	1017
0,16456	1455	1557
0,18513	1939	2177
0,20570	2574	2647
0,22627	2994	2766
0,24684	2532	2481
0,26741	1713	1908
0,28798	1138	1258
0,30855	738	711
0,32919	540	344
0,34969	367	143
0,37026	321	51
0,39083	240	15
0,41140	225	4
0,43197	198	0
0,45254	172	0
0,47311	159	0
0,49368	185	0
0,51425	207	0
0,53482	320	0

TABELA 6-3 Dados experimentais e ajustados do cristal perfeito para reflexões secundárias (711), (7 $\bar{1}$ 1).

$\omega_j$ ( $^\circ$ )	$I_j$ EXPERIMENTAL (nº de pulsos)	$I_j$ AJUSTADA (nº de pulsos)
- 0,27365	227	0
- 0,25260	177	0
- 0,23155	253	1
- 0,21050	232	3
- 0,18945	366	12
- 0,16840	512	36
- 0,14735	517	94
- 0,12630	539	217
- 0,10525	589	441
- 0,08420	804	789
- 0,06315	1052	1248
- 0,04210	1620	1744
- 0,02105	2257	2151
0,00000	2625	2345
0,02105	2281	2263
0,04210	1795	1943
0,06315	1434	1513
0,08420	1234	1133
0,10525	1194	935
0,12630	1189	985
0,14735	1163	1266
0,16840	1410	1684
0,18945	1887	2090
0,21050	2370	2328
0,23155	2364	2301
0,25260	1965	2011
0,27365	1312	1552
0,29470	934	1058
0,31575	567	637
0,33680	457	339
0,35785	389	159
0,37890	385	66
0,39995	460	24
0,42100	255	7
0,44205	197	2
0,46310	128	0
0,48415	125	0

TABELA 6-4 Dados experimentais e ajustados do cristal perfeito para as reflexões secundárias ( $13\bar{5}$ ), ( $31\bar{5}$ ).

$\omega_j$ ( $^\circ$ )	$I_j$ EXPERIMENTAL (nº de pulsos)	$I_j$ AJUSTADO (nº de pulsos)
- 0,2668	310	1
- 0,2552	274	2
- 0,2436	249	3
- 0,2320	197	6
- 0,2204	282	11
- 0,2088	266	19
- 0,1972	303	32
- 0,1856	319	51
- 0,1740	425	79
- 0,1624	462	120
- 0,1508	500	176
- 0,1392	582	251
- 0,1276	606	348
- 0,1160	651	469
- 0,1044	710	614
- 0,0928	777	781
- 0,0812	900	966
- 0,0696	1113	1161
- 0,0580	1330	1357
- 0,0464	1456	1541
- 0,0348	1616	1702
- 0,0232	1834	1827
- 0,0116	1961	1907
0,0000	2120	1937
0,0116	2043	1915
0,0232	2022	1846
0,0348	1759	1736
0,0464	1606	1600
0,0580	1442	1451
0,0696	1293	1305
0,0812	1149	1178
0,0928	1074	1083
0,1044	979	1029
0,1160	1045	1022

TABELA 6-5 Dados experimentais e ajustados do cristal imperfeito, para as reflexões secundárias ( $7\bar{1}\bar{1}$ ), ( $7\bar{1}1$ ).

$\omega_i$ ( $^\circ$ )	$I_i$ EXPERIMENTAL (n $^\circ$ de pulsos)	$I_i$ AJUSTADO (n $^\circ$ de pulsos)
0,1276	1060	1063
0,1392	1145	1146
0,1508	1218	1265
0,1624	1392	1406
0,1740	1390	1556
0,1856	1616	1698
0,1972	1776	1816
0,2088	1843	1899
0,2204	1990	1936
0,2320	1927	1922
0,2436	1818	1856
0,2552	1666	1743
0,2668	1565	1592
0,2784	1236	1414
0,2900	1077	1220
0,3016	911	1024
0,3132	795	835
0,3248	647	662
0,3364	530	510
0,3480	493	382
0,3596	475	278
0,3712	406	196
0,3828	428	135
0,3944	363	90
0,4060	348	58
0,4176	317	37
0,4292	265	22
0,4408	248	13
0,4524	244	7
0,4640	254	4
0,4756	291	2
0,4872	258	1
0,4988	264	0

TABELA 6-5 Dados experimentais e ajustados do cristal im-  
perfeito, para as reflexões secundárias ( $7\bar{1}\bar{1}$ )  
( $7\bar{1}\bar{1}$ ).

$\omega_i$ ( $^\circ$ )	$I_i$ EXPERIMENTAL (n $^\circ$ de pulsos)	$I_i$ AJUSTADO (n $^\circ$ de pulsos)
- 0,2226	518	22
- 0,2120	561	35
- 0,2014	568	55
- 0,1908	619	85
- 0,1802	746	127
- 0,1696	856	186
- 0,1590	922	266
- 0,1484	1027	372
- 0,1378	1049	507
- 0,1272	1154	677
- 0,1166	1153	884
- 0,1060	1316	1128
- 0,0954	1450	1406
- 0,0848	1640	1714
- 0,0742	1855	2042
- 0,0636	2122	2379
- 0,0530	2410	2709
- 0,0424	2783	3016
- 0,0318	3023	3282
- 0,0212	3322	3493
- 0,0106	3557	3635
0,0000	3717	3700
0,0106	3698	3686
0,0212	3562	3595
0,0318	3406	3437
0,0424	3140	3227
0,0530	2858	2983
0,0636	2536	2725
0,0742	2339	2477
0,0848	2188	2257
0,0954	2017	2084
0,1060	2006	1973
0,1166	1972	1931
0,1272	2075	1963

TABELA 6-6 Dados Experimentais e ajustados do cristal im-  
perfeito, para as reflexões secundárias ( $1\bar{1}7$ ),  
( $\bar{1}17$ ).

Cont. Tabela 6-6

$\omega_i$ ( $^{\circ}$ )	$I_i$ EXPERIMENTAL (n $^{\circ}$ de pulsos)	$I_i$ AJUSTADO (n $^{\circ}$ de pulsos)
0,1378	2096	2065
0,1484	2179	2229
0,1590	2370	2443
0,1696	2544	2689
0,1802	2902	2946
0,1908	3139	3194
0,2014	3475	3410
0,2120	3797	3576
0,2226	4004	3677
0,2332	4092	3703
0,2438	3958	3649
0,2544	3680	3517
0,2650	3301	3316
0,2756	2894	3056
0,2862	2433	2754
0,2968	2244	2426
0,3074	1915	2090
0,3180	1638	1760
0,3286	1463	1448
0,3392	1224	1165
0,3498	1086	916
0,3604	1068	704
0,3710	994	529
0,3816	943	389
0,3922	854	279
0,4028	810	196
0,4134	782	134
0,4240	709	90
0,4346	629	59
0,4452	668	38
0,4558	614	23
0,4664	581	14

TABELA 6-6 Dados experimentais e ajustados do cristal im-  
perfeito, para as reflexões secundárias ( $1\bar{1}7$ ),  
( $\bar{1}17$ ).

$\omega_i$ ( $^\circ$ )	$I_i$ EXPERIMENTAL (n $^\circ$ de pulsos)	$I_i$ AJUSTADO (n $^\circ$ de pulsos)
- 0,2756	967	32
- 0,2650	906	47
- 0,2544	852	68
- 0,2438	890	97
- 0,2332	939	137
- 0,2226	926	188
- 0,2120	1013	256
- 0,2014	997	341
- 0,1908	1034	448
- 0,1802	1183	579
- 0,1696	1241	737
- 0,1590	1316	922
- 0,1484	1433	1134
- 0,1378	1568	1374
- 0,1272	1679	1638
- 0,1166	1906	1922
- 0,1060	2192	2218
- 0,0954	2374	2520
- 0,0848	2526	2818
- 0,0742	2867	3102
- 0,0636	3220	3361
- 0,0530	3291	3587
- 0,0424	3711	3770
- 0,0318	4013	3904
- 0,0212	4145	3986
- 0,0106	4281	4016
0,0000	4352	3997
0,0106	4331	3934
0,0212	4136	3836
0,0318	3914	3715
0,0424	3773	3584
0,0530	3492	3455
0,0636	3192	3341
0,0742	3093	3253
0,0848	3030	3198

TABELA 6-7 Dados experimentais e ajustados do cristal imperfeito, para as reflexões secundárias ( $\bar{5}13$ ), ( $\bar{5}31$ ).

$\omega_i$ ( $^\circ$ )	$I_i$ EXPERIMENTAL (n $^\circ$ de pulsos)	$I_i$ AJUSTADO (n $^\circ$ de pulsos)
0,0954	2969	3182
0,1060	3047	3207
0,1166	3074	3269
0,1272	3207	3364
0,1378	3364	3482
0,1484	3663	3612
0,1590	3541	3742
0,1696	3782	3859
0,1802	3886	3950
0,1908	4014	4005
0,2014	4091	4014
0,2120	4109	3973
0,2226	3860	3880
0,2332	3798	3735
0,2438	3425	3542
0,2544	2966	3309
0,2650	2714	3043
0,2756	2346	2756
0,2862	2074	2456
0,2968	1910	2155
0,3074	1717	1860
0,3180	1570	1580
0,3286	1442	1321
0,3392	1293	1087
0,3498	1254	880
0,3604	1093	701
0,3710	1014	549
0,3816	945	424
0,3922	982	321
0,4028	772	240
0,4134	865	176
0,4240	813	127
0,4346	865	90
0,4452	790	63

TABELA 6-7 Dados experimentais e ajustados do cristal  $ig$  perfeito, para as reflexões secundárias ( $\bar{5}13$ ), ( $\bar{5}31$ ).

$\omega_i$	$I_i$ EXPERIMENTAL (nº de pulsos)	$I_i$ AJUSTADO (nº de pulsos)
-0,2650	705	50
-0,2544	674	72
-0,2438	673	102
-0,2332	674	143
-0,2226	722	196
-0,2120	702	266
-0,2014	832	353
-0,1908	922	463
-0,1802	1054	596
-0,1696	1144	755
-0,1590	1224	941
-0,1484	1448	1154
-0,1378	1556	1393
-0,1272	1639	1654
-0,1166	1862	1932
-0,1060	2047	2221
-0,0954	2334	2512
-0,0848	2559	2796
-0,0742	2880	3062
-0,0636	3000	3302
-0,0530	3261	3505
-0,0424	3264	3664
-0,0318	3556	3774
-0,0212	3666	3831
-0,0106	3667	3836
0,0000	3772	3792
0,0106	3537	3708
0,0212	3472	3592
0,0318	3267	3455
0,0424	3078	3311
0,0530	3065	3172
0,0636	2891	3051
0,0742	2854	2958

TABELA 6-8 Dados experimentais e ajustados do cristal im-  
perfeito, para as reflexões secundárias ( $13\bar{5}$ ),  
( $31\bar{5}$ ).

$\omega_i$	$I_i$ EXPERIMENTAL (nº de pulsos)	$I_i$ AJUSTADO (nº de pulsos)
0,0848	2948	2901
0,0954	2814	2885
0,1060	2829	2912
0,1166	2986	2979
0,1272	3115	3080
0,1378	3226	3207
0,1484	3466	3349
0,1590	3611	3492
0,1696	3750	3625
0,1802	3884	3734
0,1908	4009	3808
0,2014	4357	3839
0,2120	4315	3821
0,2226	4281	3750
0,2332	4014	3627
0,2438	3336	3455
0,2544	3100	3242
0,2650	2824	2994
0,2756	2359	2722
0,2862	2224	2435
0,2968	1981	2144
0,3074	1724	1857
0,3180	1429	1583
0,3286	1353	1327
0,3392	1288	1095
0,3498	1169	889
0,3604	1014	710
0,3710	1071	558
0,3816	1034	431
0,3922	955	328
0,4028	950	246
0,4134	965	181

TABELA 6-8 Dados experimentais e ajustados do cristal  $in$  perfeito, para as reflexões secundárias ( $13\bar{5}$ ), ( $31\bar{5}$ ).

## CAPÍTULO VII

### -RESULTADOS E CONCLUSÕES

#### 7.1 - RESULTADOS

As medidas obtidas para os parâmetros de dois cristais de germânio de diferentes graus de perfeição, chamados por simplicidade de perfeito ( $\eta < 0,01^\circ$ ) e imperfeito ( $\eta = 5'$ ) figuram na Tabela 7.1. A reflexão primária é a (222) e as secundárias as que figuram na 2a. e 3a. colunas. ( $l_i \ k_i \ l_i$ ) indicam o pico produzido quando esta reflexão entra na esfera de e ( $h_i \ k_i \ l_i$ ) indica o pico produzido por essa outra reflexão saindo da esfera. Os pares de reflexões 1 - 2 estão separados diametralmente por  $120^\circ$  o mesmo ocorrendo com os 3 - 4, isto é, as reflexões de cada par se correspondem na simetria ao redor do eixo ternário (111). Entretanto os pares de reflexões 1 - 3 ficam a  $180^\circ$  assim como os 2 - 4. Eles são planos diferentes embora produzam pares de picos separados, praticamente pelo mesmo  $\Delta\omega$ . Como foi explicado no Capítulo III, os pares 1 - 3 ou 2 - 4 correspondem a situações equivalentes.

Nessa Tabela damos também os valores dos desvios padrões das gaussianas de ajuste cujos máximos foram usados para determinar os valores de  $\Delta\omega_{ij}$  da separação entre os picos, e as temperaturas a que foram feitas as medidas.

Na Tabela 7.2 estão colocados os valores dos parâmetros obtidos para ambos os cristais de germânio já corri-

## CRISTAL IMPERFEITO

Medi- das	$h_i k_i l_i$	$h_j k_j l_j$	$\sigma$ (°)	$\Delta\omega_{ij}$ (°)	$a$ (Å)	$T$ (°C)	$V_{\omega}$ (°/Min) $\times 10^{-3}$
1	7 1 $\bar{1}$	7 $\bar{1}$ 1	0.0688	0.2245	5.65779	26.25 $\pm$ 2.10	3.32
2	1 $\bar{1}$ 7	$\bar{1}$ 1 7	0.0703	0.2302	5.65785	26.25 $\pm$ 1.00	3.02
3	5 1 3	5 3 1	0.0834	0.2233	5.65779	26.00 $\pm$ 0,50	3.03
4	1 3 $\bar{5}$	3 1 $\bar{5}$	0.0831	0.2297	5.65784	25.50 $\pm$ 1.00	3.03

## CRISTAL PERFEITO

1	7 1 $\bar{1}$	7 $\bar{1}$ 1	0.0525	0.2136	5.65769 *	25.25 $\pm$ 0.50	2.90
2	1 $\bar{1}$ 7	$\bar{1}$ 1 7	0.0603	0.2042	5.65760	25.25 $\pm$ 0.50	3.22
3	5 1 3	5 3 1	0.0545	0.2147	5.65770	24.75 $\pm$ 0.50	3.01
4	1 3 $\bar{5}$	3 1 $\bar{5}$	0.0597	0.2154	5.65771	25,50 $\pm$ 0,50	3.08

TABELA 7-1 Resultados das medidas dos parâmetros do germânio usando o método de D.M. Reflexão primária (222),  $h_i k_i l_i$  e  $h_j k_j l_j$  indicam os índices de Miller dos planos secundários,  $\sigma$  desvio padrão das gaussianas ajustada, parâmetro da rede,  $\tau$  temperatura média,  $V_{\omega}$  velocidade média de rotação.

gidos por efeito da dilatação térmica até 250°C. As correções no nosso caso são pequenas pois como se indica na Tabela 7 - 1, as temperaturas a que foram feitas as medidas diferem pouco de 250°C.

A Tabela 7.3 compara os valores obtidos neste trabalho com os de outros pesquisadores (19, 20, 21, 22, 23) obtidos usando diversos métodos de difração de raios-X, para a mesma temperatura de 250°C. e com correções pela variação do comprimento de onda pelo efeito de refração.

Os Gráficos das Intensidades em função do ângulo azimutal  $\omega$ , obtidos experimentalmente, assim como as ajustadas, se mostram nas Figuras (7.2a) - (7.2h).

A diferença entre as intensidades experimentais e ajustadas nos extremos das curvas, se explica pela presença de reflexões secundárias devidas a radiação  $\text{CuK}\alpha_2$ . A posição angular destes últimos no diagrama, concorda com a posição calculada, usando o programa de indexação já explicado. E também pela contribuição dos picos secundários  $\alpha_1$  que estão próximos aos picos usados.

A maneira em que foram feitas as leituras das intensidades, isto é, a acumulação de pulsos num certo intervalo de tempo durante o qual o cristal está girando a velocidade constante, modifica a posição dos pontos experimentais levando-os para acima da sua posição correta nas regiões em que a curva é côncava para cima, e para abaixo no caso contrário. Ao redor do ponto de inflexão, o deslocamento anterior é mínimo.

Medidas	$h_i k_i l_i$	$h_j k_j l_j$	$\begin{matrix} \circ & a \\ (\text{Å}, & 250\text{C}) \\ (\text{Cristal} & \text{Mosaico}) \end{matrix}$	$\begin{matrix} \circ & a \\ (\text{Å}, & 250\text{C}) \\ (\text{Cristal} & \text{Perfeito}) \end{matrix}$
1	7 1 $\bar{1}$	7 $\bar{1}$ 1	5,65774	5,65768
2	1 $\bar{1}$ 7	$\bar{1}$ 1 7	5,65780	5,65759
3	$\bar{5}$ 1 3	$\bar{5}$ 3 1	5,65775	5,65771
4	1 3 $\bar{5}$	3 1 $\bar{5}$	5,65782	5,65769

$$= 5,65779^* \quad 5,65769^*$$

$$3,0 \times 10^{-5} ** \quad 1,7 \times 10^{-5} **$$

Tabela 7.2 - Valores obtidos para o parâmetro do germanio reduzidos a 250C.

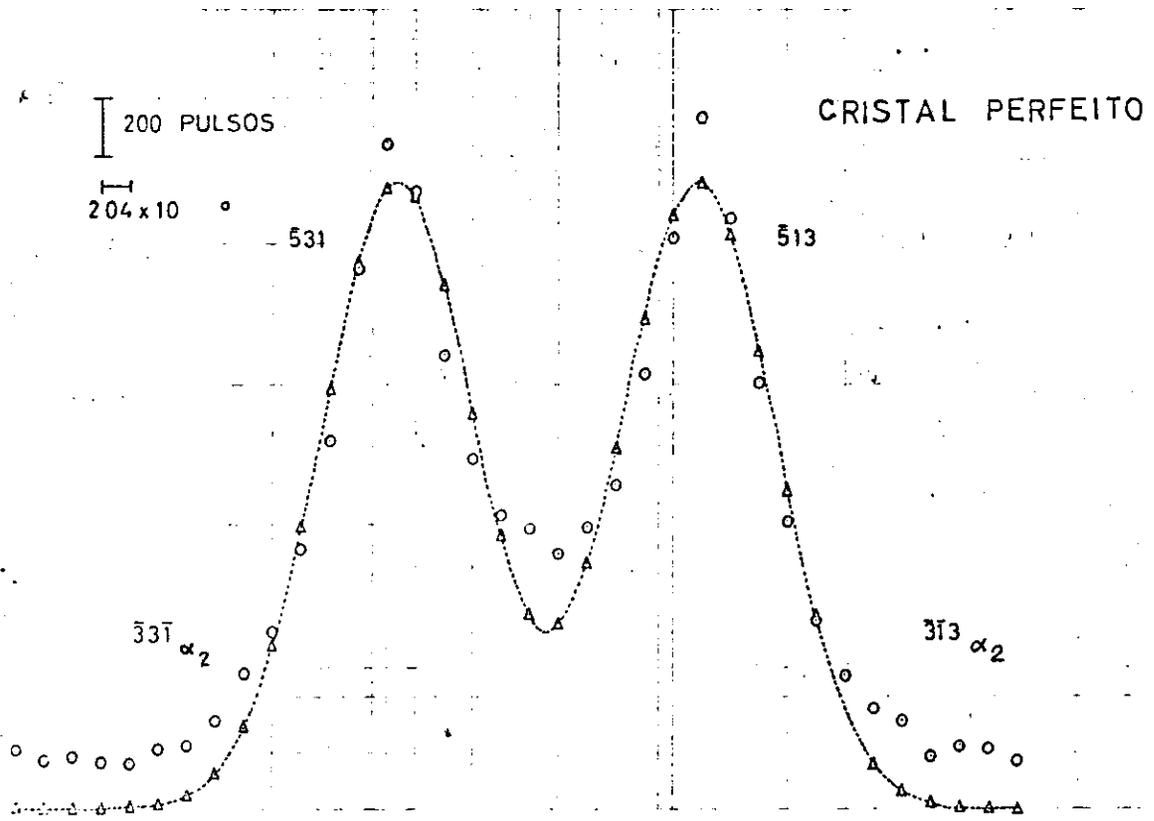
(\* ) Valores médios (no cálculo do valor médio de  $a$  do cristal perfeito não foi considerada a medida 2, e  $a$  1 no imperfeito)

(\*\*) Desvio padrão das medidas

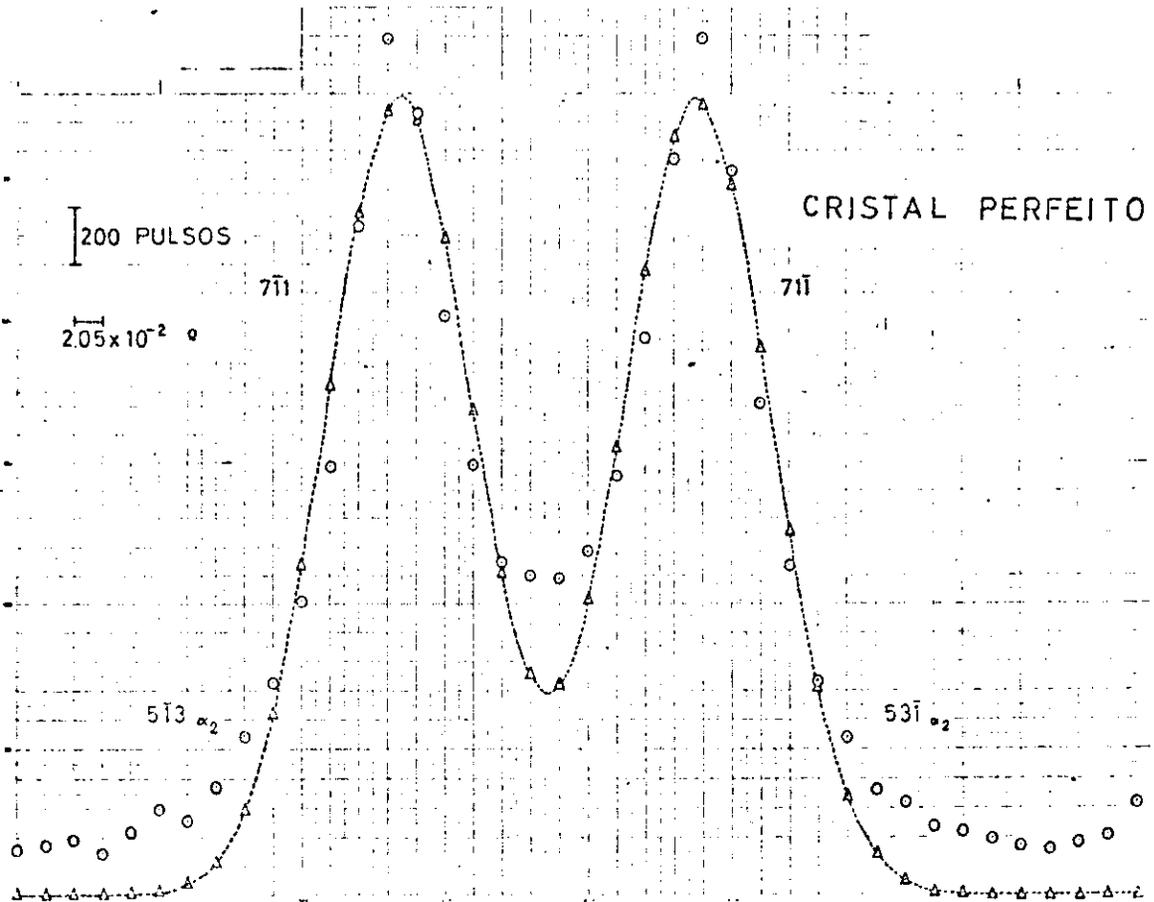
Pesquisadores	$\begin{matrix} \circ & a \\ (\text{Å}, & 250\text{C}) \end{matrix}$	$\Delta a$	Referência
A	5,65780	$\pm 3 \times 10^{-5}$	19
B	5,65775	$\pm 2 \times 10^{-5}$	20
C	5,65778	$\pm 2 \times 10^{-5}$	21
D	5,65796	$\pm 7 \times 10^{-5}$	22
E	5,65782	$\pm 5 \times 10^{-6}$	23
CP	5,65769	* $\pm 8,5 \times 10^{-5}$	
CM	5,65779	* $\pm 8,1 \times 10^{-5}$	

Tabela 7.3 - Comparação dos valores obtidos nesta experiência com os valores da literatura.

(\* valor obtido usando a Eq. 6-11)



7-2a Picos de Difração múltipla, para o Germânio, reflexão primária (222) reflexões secundárias ( $\bar{5}13$ ), ( $\bar{5}31$ ) radiação  $\text{CuK}\alpha_1$



7-2b Picos de Difração múltipla, para o Germânio, reflexão primária (222) reflexões secundárias ( $7\bar{1}\bar{1}$ ), ( $7\bar{1}\bar{1}$ ) radiação  $\text{CuK}\alpha_1$

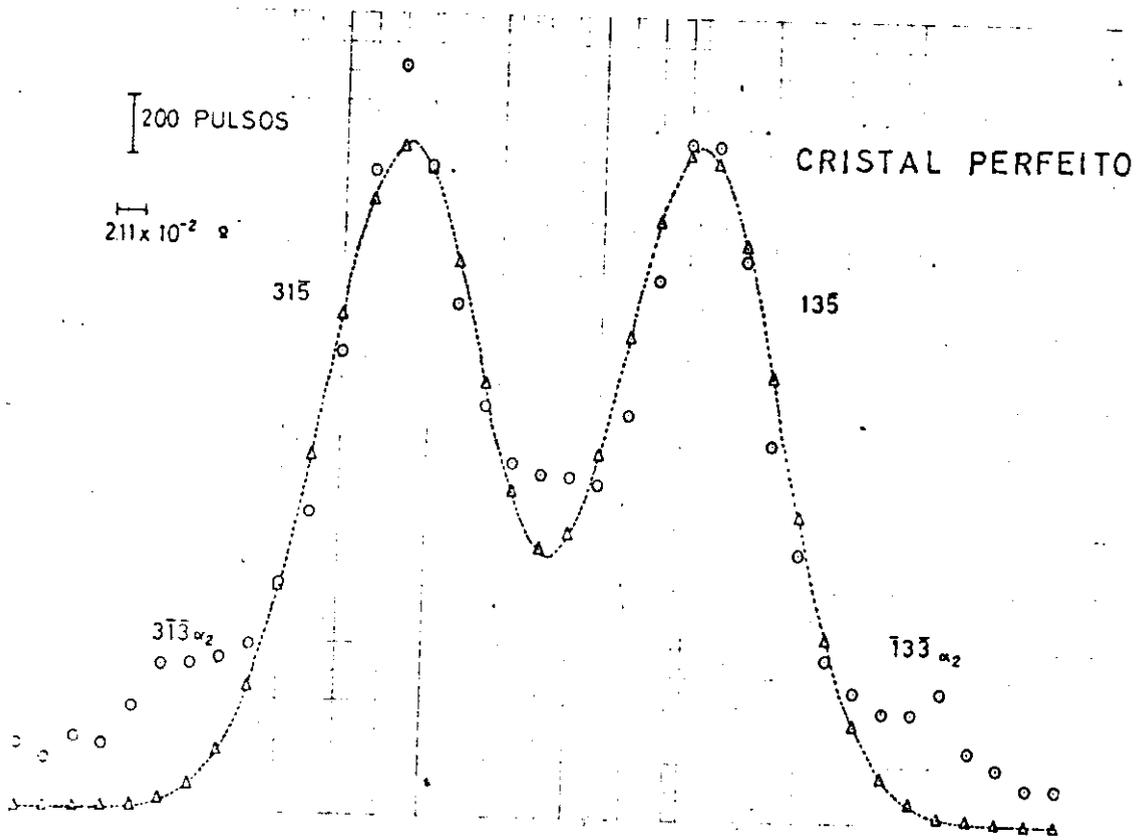


FIG. 7-2c Picos de Difração Múltipla, para o Germânio, Reflexão primária (222) reflexões secundárias (135), (315) radiação  $\text{CuK}\alpha_1$

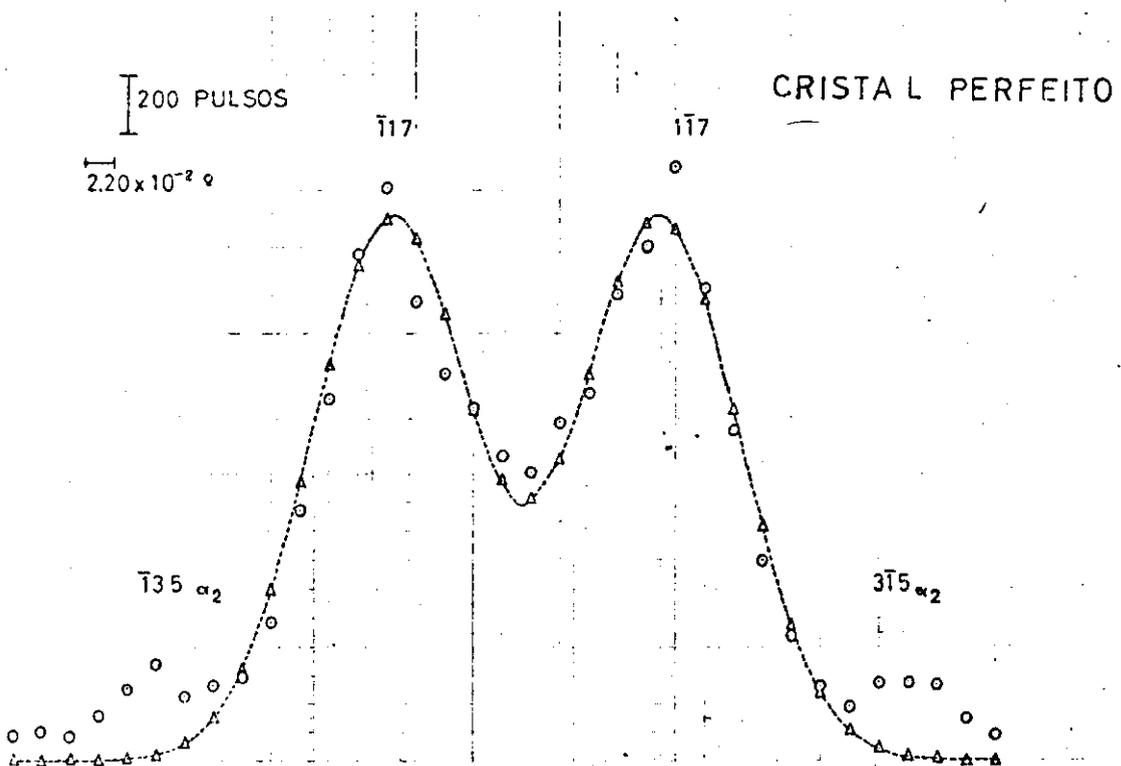


FIG. 7-2d Picos de Difração Múltipla, para o Germânio, Reflexão primária (222) Reflexões secundárias (117), ( $\bar{1}\bar{1}7$ ), radiação  $\text{CuK}\alpha_1$

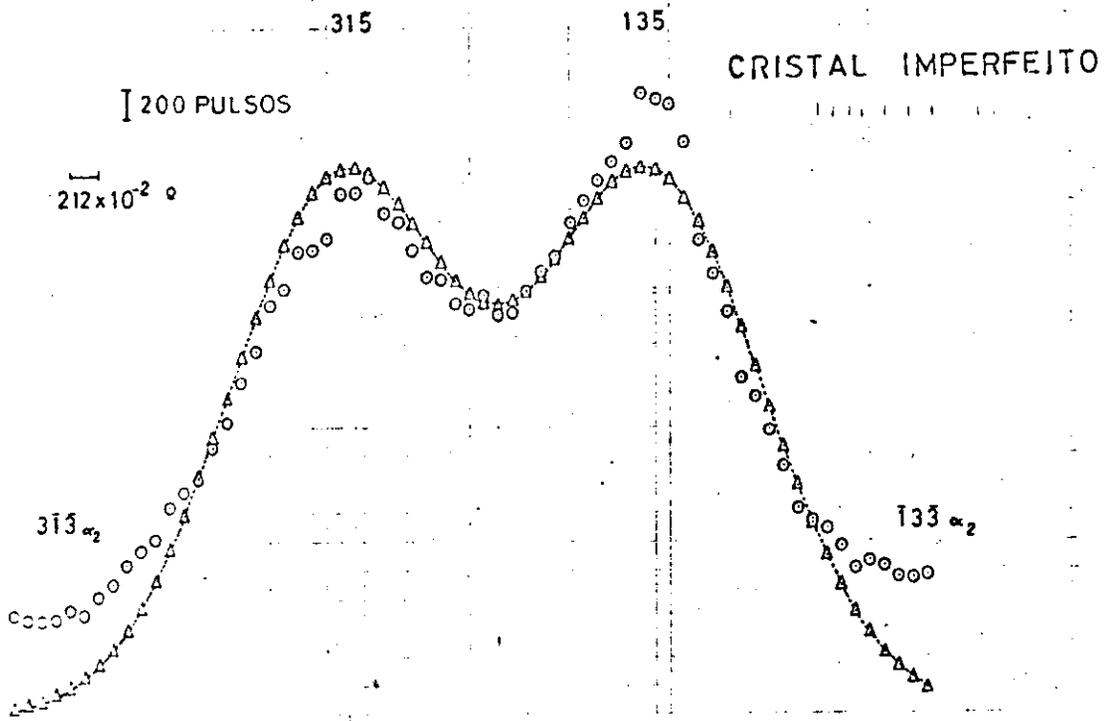


FIG. 7-2e Picos de Difração múltipla, para o germânio, reflexão primária (222) Reflexões secundárias (135), (315) radiação  $\text{CuK}\alpha_1$

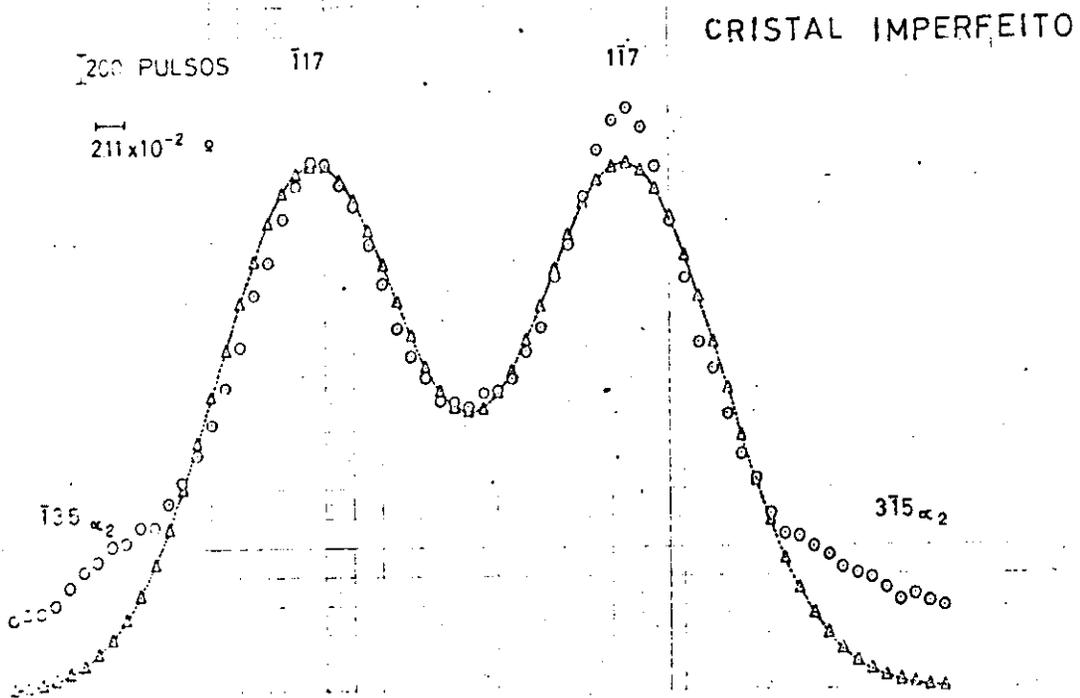


FIG. 7-2f Picos de Difração Múltipla, para o Germânio, reflexão primária (222) reflexões secundárias (117), (117) radiação  $\text{CuK}\alpha_1$

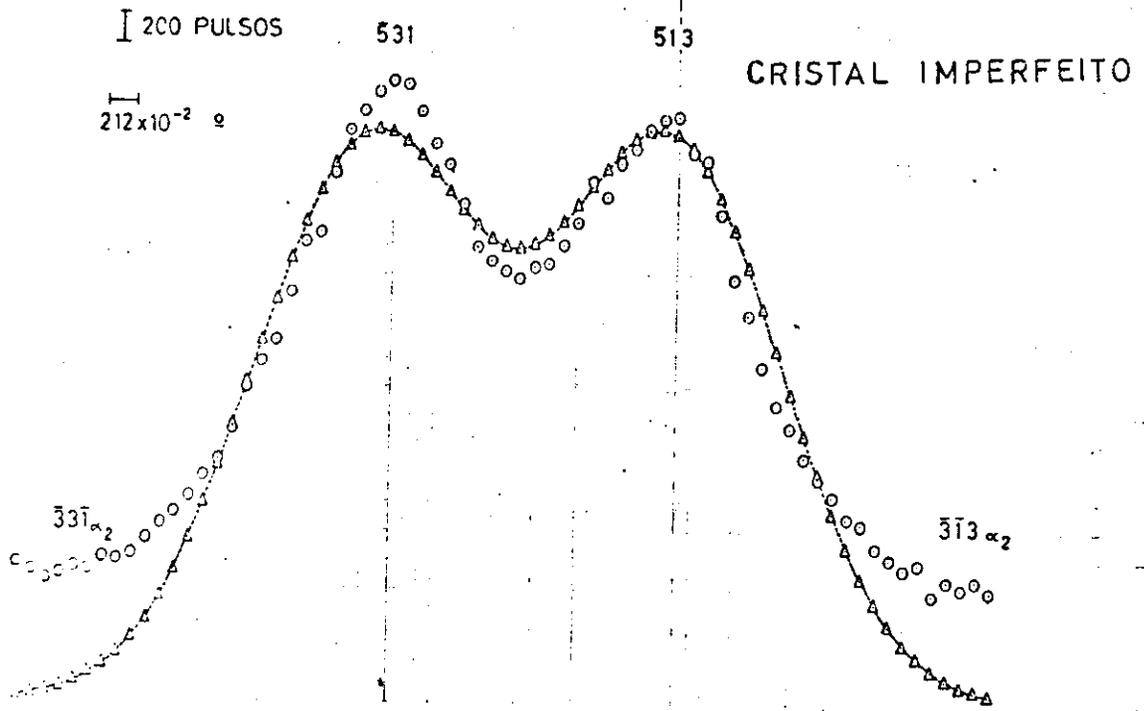


FIG. 7-2g Picos de Difração Múltipla, para o Germânio, reflexão primária (222) reflexões secundárias ( $\bar{5}13$ ), ( $\bar{5}31$ ) radiação  $\text{CuK}\alpha_1$

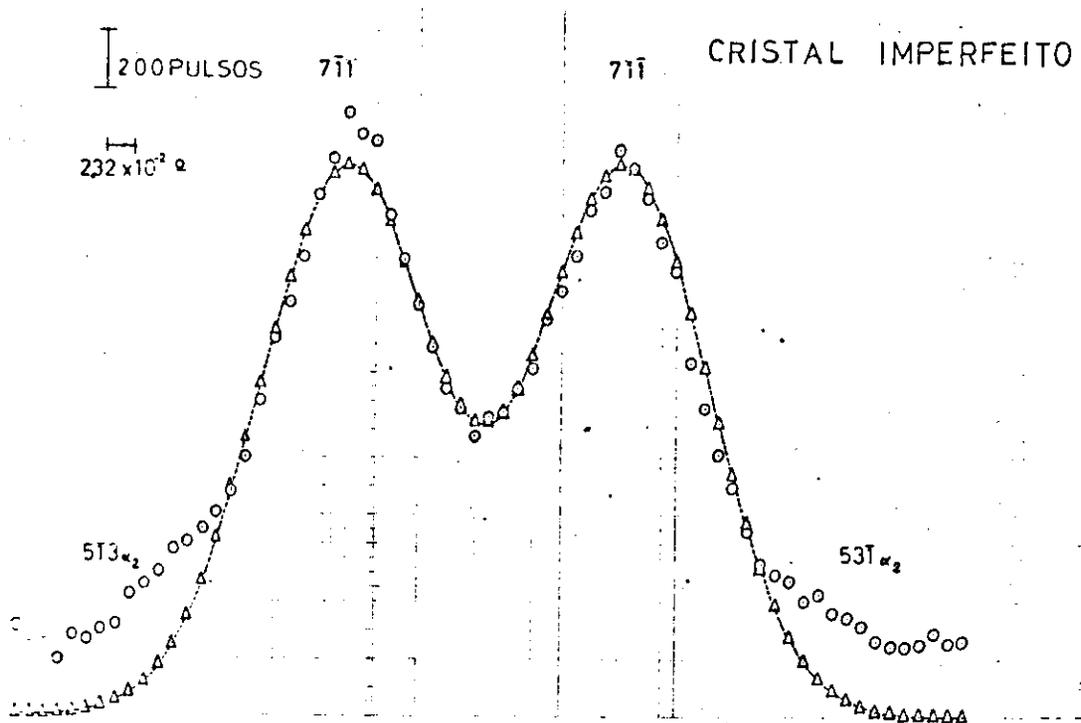


FIG. 7-2h Picos de Difração Múltipla, para o Germânio, reflexão primária (222), reflexões secundárias ( $7\bar{1}\bar{1}$ ), ( $7\bar{1}\bar{1}$ ) radiação  $\text{CuK}\alpha_1$

Esta maneira de se deformar a curva, poderia explicar em parte o comportamento da curva ajustada na parte central. No caso do cristal perfeito, se espera que os pontos experimentais estejam mais acima dos pontos ajustados, que no caso do cristal mosaico. Além do mais nesta região comum a ambos os picos, o valor da intensidade deveria ser tratado analiticamente como um caso de quatro feixes, simultâneos e a suposição de que a intensidade é a soma de duas gaussianas já não é correta. No caso de quatro feixes o rearranjo da distribuição da energia dos raios-X dentro do cristal pode causar seja um aumento seja uma diminuição de intensidade. As curvas ajustadas indicam como mais provável a existência de um aumento. No caso do cristal mosaico este efeito é mais evidente que no caso do cristal perfeito, como pode se observar nas Figuras (7.2a) a (7.2h).

A diferença entre os pontos ajustados e os experimentais nos máximos dos picos indicam que a distribuição gaussiana não é suficiente para ajustar em detalhes os perfis dos picos de difração múltipla. Ajustes feitos usando uma distribuição lorentziana, concordam melhor com os dados experimentais na região dos máximos. Entretanto, essa possibilidade está influenciada pelo fato de que as contribuições  $\alpha_2$  estão situadas nos rabos dos picos  $\alpha_1$  estudados. Com efeito, no processo de monocromatização, fica um remanente de 5% de radiação  $\alpha_2$ , cuja eliminação teria exigido uma perda de intensidade demasiado grande. Esse efeito mostra ainda que seria conveniente usar radiação  $\beta$  nestas medidas, as que, apesar de possuir uma intensidade da ordem de 6 a 7 vezes menor não exige maiores esforços do ponto de vista de sua separação.

## 7.2 - CONCLUSÕES

Os valores obtidos finalmente para o parâmetro do germânio estão enormemente influenciados pelas variações da velocidade de rotação da amostra, o que levou a um erro total da ordem de  $10^{-5}$  Å. Apesar disto este trabalho mostrou que o método é capaz de fornecer resultados de alta precisão, pois o erro absoluto final é praticamente o mesmo que o determinado por efeito do erro citado da velocidade. Os demais erros juntos chegam a ser da ordem de  $10^{-6}$  Å, o que é tão bom quanto o das melhores medidas feitas em outros laboratórios.

Entretanto seria muito melhor usar um sistema de step Scanning para movimentar o cristal, o que permitiria fazer medidas da intensidade ponto a ponto. Assim como também melhorar a estatística da contagem, com o que poderia-se atingir precisões da ordem de  $10^{-6}$  Å, isto é,  $\delta a/a \approx 10^{-7}$ .

Finalmente, a largura dos picos da difração múltipla poderia dar informação sobre o grau de perfeição dos cristais.

BIBLIOGRAFIA

- 01 - W. Parrish (editor) International union of Cryst. Papers Presented at Conference held at Karolinska Institute Stockholm, Suécia, Junho, 1959.  
Precision Lattice Parameter Determination,  
Acta Cryst, Vol. 13, part 10, pp 813-850, october 1960
- 02 - Wagner R. (1920). Phys. 2. 21, 632.
- 03 - Renninger M. (1937). 2 Phys. 106, 141.
- 04 - N. Cole, F.W. Chambers and H.M. Dunn. Acta Cryst. (1962). 15,138.
- 05 - R.M. Moon and C.G. Shull. Acta Cryst. (1964), 17, 805.
- 06 - W.H Zachariasen. Acta Cryst. (1965). 18, 705.
- 07 - R. Colella e A. Merlini. Phys. Stat. Sol. (1966), 18, 157.
- 08 - S. Caticha Ellis, Acta Cryst (1969). A25, 666.
- 09 - C.B.R. Parente e S. Caticha Ellis, Japan J. Appl. Phys. (1974) Vol.13, No. 10, 1501.
- 10 - C.B.R. Parente e S. Caticha Ellis. Japan J. Appl. Phys. (1974). Vol. 13. No.10, 1506.
- 11 - S. Caticha Ellis. Japan J. Appl. Phys. (1975) Vol. 14 No. 5, 603.
- 12 - B. Post. J. Appl. Cryst. (1975), 8, 452.
- 13 - C. Campos, Tese de Mestrado - Unicarp (1978), (Campinas)- (São Paulo - Brasil).

- 14 - W.H. Zachariazen. "Theory of X-Ray Diffraction in Crystals" (1945). Dover Publications.
- 15 - C.B.R. Parente Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo - (1973) (São Paulo - Brasil).
- 16 - K. Imakura - Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo (1973) - (São Paulo - Brasil).
- 17 - B.T.M. Willis - Acta Cryst (1960). 13, 763.
- 18 - S.L. Chang, S. Caticha Ellis - Acta Cryst. (1978). A34, - 825-826.
- 19 - M.E. Straumanis, E.Z. Aka (1951) J. Amer. Chem. Soc. 73 , 5643-5647.
- 20 - A.S. Makula e J. Kalnajs. (1955) Phys. Rev. 99 - 1937-1950.
- 21 - Ann S. Cooper (1962) Acta Cryst. 15, 578.
- 22 - D.N. Batchelder e R.O. Simons. (1965) J. Appl. Phys. 36, 2864-2868.
- 23 - T. Hom, W. Kiszewick e B. Post. (1975). J. Appl. Cryst, 8, 457.
- 24 - S.L. Chang Tese de Doutorado (1975) Polytecnic Institute of New York.
- 25 - E.M. Pugh e G.A. Winslow "The Analysis of Physical Measurements" (1966) Addison Wesley.