<u>TTTULO</u> : ESTUDO DE DIAMANTES NATURAIS COM INCLUSÕES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X. <u>AUTOR</u> : ARLINDO ANTONIO SAVI

ORIENTADOR : PROF. DR. S.CATICHA ELLIS <u>CO-ORIENTADOR</u> : PROF. DR. SHIH-LIN CHANG

Dezembro de 1978.

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

#### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Shih-Lin Chang, pela ajuda em varios aspectos da parte experimental, pelo estimulo e sujestões dadas.

Ao Prof. Dr. Cirano Rocha Leite, pelas amostras e valiosas discussões.

Ao Jose Alfredo Fraymann, pelos exlentes trabalhos de foto grafias.

A colega Rute Helena Trevisan, responsável pelo trabalho de datilografia.

Aos colegas do laboratório de cristalografia,pela dedicação e amizade.

Aos colegas Cicero e Sheila pelo apoio e sujestões dadas.

Aos professores que compuseram a banca examinadora,pelo prestígio que me foi dado.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas pelo apoio financeiro.

Em especial, agradeço ao Prof. Dr. Stephenson Caticha Ellis, meu orientador, pela valorosa contribuição na minha formação científica e dedicação mostrada d<u>u</u> rante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Diva e Orlindo.

ι

••

r

# <u>INDICE</u>

٦

CAPITULO I : Introdução e objetivos	pa
I.l - Introdução	.1
I.2 - Objetivos do trabalho	.2
I.3 - Anālise do perfil das linhas de Bragg	. 2
I.4 - Difração difusa de raios-X ······	.4
I.5 - Difração multipla de raios-X ·····	• 6
CAPITULO II : Diagramas de pseudo-Kossel	
II.1 - Introdução ······	10
II.2 - Métodos de interpretação dos diagramas de Kossel ······	, 12
II.2.1 - Método de "Lentes" ····································	.12
II.2.2 - Mētodo de mūltiplas exposições ·····	13
II.2.3 - Mētodo R.A.C.E. (Regressive Analysis-Conics Equation)…	15
CAPTILLO III · Métodos Topográficos de Raios-X	
$III l = Introducão \dots \dots$	.18
III.7 - Métodos usuais de topografias de raios-X	. 22
III 2 ] = Tonografias de reflexão	. 22
III 2 1 1 - Matodo de Berg-Barrett	.22
$III = 2 + M\bar{e}$	.22
III.2.2 - Topognafias do transmissão concercion de concerción de concerc	. 22
III 2 2 1 = Motodo do Lang das soccoos tonográficas concentrations	. 22
III.2.2.1 - Metodo de Lang das secções copograficas	. 24
TTT+F*F*F - Merana as hughernes rahada iras	- •

•

.

· · · ·

# g.

CAP <b>I</b> TULO IV : Topografia focalizante de raios-X com feixe diverge <u>n</u> te.
IV.l - Introdução27
IV.2 - Geometria de focalização27
IV.3 - Anālise geomētrica do mētodo
IV.3.1 - Posicionamento do cristal sobre o circulo
_ IV.3.2 - Centro de giro do cristal
IV.4 - Análise teórica dos diagramas
CAPITULO V : Aplicações ao caso do diamante com inclusões V.1 - Parâmetro e identificação do cristal inclusão(Método de pre
cessão)
V.2 - Rede do diamante com inclusão( Método de Kossel)40
V.3 - Topografias do diamante com inclusões(Comparação entre os
mētodos de Lang e Caticha).~42
V.4 - Conclusões gerais45

¢

. .

#### CAPITULO I

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

#### 1. Introdução

Os mētodos empregados atē hoje para elucidar o problema da origem dos diamantes, são principalmente geológicos.Diversos "pontos" ainda não foram totalmente explicados por falta de e<u>s</u> tudos cristalográficos.

O estudo dos defeitos na rede cristalina dos diamantes possue elevado interesse intrínseco podendo fornecer informações relativas à sua gênese ou à história geológica do terreno.

Do ponto de vista cristalográfico, o estudo desses defeitos é importante pelas suas ligações com a simetria, e pelo interesse intrínseco dos processos de espalhamento da radiação nestes defeitos.

Ainda do ponto de vista da Ciência dos Materiais, es tes defeitos podem, como é sabido, causar mudanças importantes nas propriedades físicas do cristal.

As técnicas usadas no estudo dos defeitos possuem uma grande variedade,segundo o tipo de defeito e o tipo de inform<u>a</u> ção procurada.

Em laboratórios de cristalografia, várias técnicas de raios-X são utilizadas com este propósito :

- Análise do perfil das linhas de Bragg

- Medidas de difração difusa de raios-X
- Difração Multipla de Raios-X
- Diagramas de Kossel
- Topografias de Raios-X.

Serā feita uma breve revisão destas tecnicas nos prox<u>i</u> mos parágrafos.

- 1 -

#### 2. Objetivos do Trabalho

Utilizando as técnicas de difração de precessão, diagr<u>a</u> mas de Kossel e Topografia de raios-X,tentamos obter informações sobre a rede de diamante e suas inclusões.

Usando diagramas de precessão estudamos a rede cristalina da inclusão e as relações da mesma com a rede do diamante ho<u>s</u> pedeiro.

Com diagramas de Kossel, estudamos as linhas de reflexão do diamante, para por em evidência o estado tensional e as defo<u>r</u> mações de sua rede, causadas pela inclusão.

Com uma câmara topogrāfica de Lang, obtivemos topografias de transmissão, que proporcionaram a visualização direta das inclusões, assim como das tensões e feixes de deslocações intr<u>o</u> duzidas na rede do diamante.

Aplicamos também um novo método de Topografias de raios X idealizado por Caticha Ellis,(Topografia Focalizante com Feixe-Divergente de raios-X) e o comparamos com os métodos usuais.

A seguir, fazemos um breve estudo de importantes métodos de estudo de defeitos que não são, entretanto, usados neste trabalho.

3. Análise do Perfil das linhas de Bragg

O estudo dos perfis de linha e sua relação com o grau de perfeição de cristais, foi iniciado em 1914 quando a estr<u>u</u> tura mosaico foi introduzida na literatura por Darwin.

O perfil das linhas de Bragg representa a distribuição de intensidade ao redor de um no da rede reciproca e uma ana lise desse perfil é de grande utilidade para o estudo dos defe<u>i</u> tos.

Os parâmetros de um perfil são afetados de diversas fo<u>r</u> mas pelas imperfeições da rede, jã que estã relacionado com gra<u>n</u> dezas físicas do cristal.

- 2 -

Em uma análise do perfil de linha estamos interessados no conhecimento do perfil intrinseco, isto é, devido exclusivamente ao cristal, como é explicado mais abaixo. Com efeito , somente ele contém informações sobre os defeitos do cristal.Existem dois importante fatores que afetam a forma do perfil observado e difi cultam esta análise:

1) Distribuição espectral dos raios-X

2) Fatores geométricos e instrumentais da medida.

Estes fatores podem ser corrigidos levando-se em conta que o perfil observado é o resultado da convolução dos fatores instrumentais com o perfil de um cristal imperfeito.

Seja h(w) a função distribuição espectral, i(w) o resul tado da convolução de todas as funções instrumentais e  $P_i(w)$  o perfil intrinseco de uma dada reflexão de um cristal imperfeito, então o perfil observado f<sub>i</sub>(w) e representado pela convolução

$$f_i(w) = P_i(w) * h(w) * i(w)$$
 (I.1)

(I.2)

chamarei k(w) = h(w) \* i(w)

As informações sobre os defeitos do cristal em estudo podem ser obtidas a partir da equação (I.l) de duas maneiras di<u>s</u> tintas.

A primeira é determinar k(w) experimentalmente medind<u>o</u> -se o perfil de um cristal perfeito sob as mesmas condições e<u>x</u> perimentais com que se obtém o perfil do cristal imperfeito.

Após o conhecimento de k(w) com boa precisão, pode-se determinar P<sub>i</sub>(w) desconvolucionando-o da equação (I.1).

A segunda maneira e fazer arranjos instrumentais de tal forma que a função k(w) seja tão estreita a ponto de poder ser considerada como uma função delta e consequentemente o pe<u>r</u> fil observado f<sub>i</sub>(w) não ser muito diferente do perfil intrins<u>e</u> co P<sub>i</sub>(w).

O estudo de como os defeitos dos cristais modificam a distribuição de intensidade de raios-X espalhado foi feito por diversos autores, entre os quais mencionamos Guinier, Wilson, Zachariasen e Warren.

Atualmente já é bem conhecido o efeito causado nos pe<u>r</u> fis de cristais que apresentam defeitos específicos tais como: falhas de empilhamento, segregação,"twinning",ordem-desordem , tensões residuais, etc.

## 4. Difração Difusa de Raios-X

O espalhamento difuso de raios-X ocorre nas imediações dos nos da rede reciproca e é causado por vibrações térmicas ou por defeitos estruturais . A difração difusa começou a fazer parte da bibliografia do estudo de defeitos cristalinos no inicio deste século.

Estudando o espalhamento de raios-X devido as vibrações térmicas, Debye(1913) criou um modelo relacionando a in tensidade da radiação difusa espalhada com a intensidade das reflexões de Bragg. Em 1923 , Fáxen (10) concluiu que os movimentos térmicos dos átomos provocavam o aparecimento do espa lhamento difuso, e sua teoria , aplicada inicialmente em cristais cúbicos, foi generalizada por Waller(1925) (28). Desen volvendo este estudo, eles perceberam que o caráter anisotrópi co das estruturas cristalinas poderia ser facilmente evidenci<u>a</u> do.

Os métodos experimentais quantitativos no estudo da d<u>i</u> fração difusa foram iniciados por Laval(1938)<sup>(17)</sup>. Utilizando um espectrômetro de ionização ele obteve importantes resulta dos que relacionavam a variação de temperatura com a distribu<u>i</u> ção da radiação difusa.

- 4 -

Numerosas contribuições teóricas e experimentais, foram publicadas a partir de 1940, lideradas principalmente por Raman, N<u>i</u> lakantan<sup>(24)</sup>, Born e Zachariasen<sup>(33)</sup>. Foi estabelecido exper<u>i</u> mentalmente que não só a intensidade difusa depende da temper<u>a</u> tura, como também as reflexões extra e de Bragg; sendo que a relação de intensidade não é mantida , quer seja de uma subs tância para outra, quer seja de um plano para outro em um me<u>s</u> mo cristal.

Com o desenvolvimento de modelos e teorias a respeito, foi possível mostrar que parte da radiação difusa fornece uma grande quantidade de informações acerca das propriedades fís<u>i</u> cas do cristal, ou seja, o tipo de estrutura, propriedades e lásticas e térmicas (temperatura de Debye), espectro elástico (cujo estudo permite o cálculo das constantes elásticas) distorções estáticas da rede e a orientação de moléculas em cristais.

O estudo dos defeitos pontuais foi estabelecido teoricamente por Huang(1947).

Wilson(1949), mostrou que a difração difusa e o perfil de reflexões das linhas de Bragg eram modificadas pelo defeito conhecido como falhas de empilhamento.

Em 1952, Matsubara estabeleceu um modelo para defeitos pontuais e deduziu uma expressão geral na qual a intensidade de radiação difusa é expressa em termos da transformada de Fo<u>u</u> rier.

Cochran (1956) mostrou que a intensidade de raios -X espalhada pelos defeitos está relacionada em forma simples com a transformada de Fourier desses defeitos.

÷ 5 ×

Alguns modelos desses defeitos foram analisados por Wilson, Guinier e Warren com diferentes colaboradores, de modo que hoje sabe-se o efeito que causa na distribuição de intensidades uma falha de empilhamento, a desordem em ligas,etc

O problema inverso, ou seja, dada uma distribuição de intensidade no espaço reciproco, determinar qual o tipo ou t<u>i</u> pos de defeitos que a produziu, é muito dificil de ser resolvido, embora seja mais fundamental. Um exemplo desta análise é fornecido para o caso do diamante, alguns dos quais aprese<u>n</u> tam "espigas" que começam em nos da rede reciproca e se este<u>n</u> dem na direção dos eixos cristalinos (Caticha-Ellis e Cochran (5) = (6)).

# 5. Difração Multipla de Raios-X

Quando analisamos a intensidade refletida por uma familia de planos (hkl), normalmente consideramos que nenhuma outra reflexão de Bragg, estã ocorrendo ao mesmo tempo. Para certas orientações de cristais, a condição de reflexão de Bragg, pode ser satisfeita para mais de uma familia de planos e a presença destas outras reflexões, modificam a intens<u>i</u> dade da primeira.

O problema geométrico, para se determinar em qual or<u>i</u> entação do cristal ocorrem duas ou mais reflexões simultanea mente, é convenientemente tratado por meio da rede recíproca e da esfera de Ewald.

A condição geométrica para ocorrer uma reflexão sim ples é que um ponto hkl da rede reciproca, esteja sobre a esfera de Ewald. Quando vários pontos da rede ficam sobre ela , então a difração múltipla é produzida.

~ 6 ~

Renninger (1937), mostrou como produzir este efeito sistematicamente, fazendo girar um cristal em torno do eixo OP (figura I.1), que passa pelo ponto hkl e a origen O, ou seja , o vetor hkl da rede reciproca. O efeito foi desde então chamado de"efeito Renninger". Durante a rotação, outros pontos hkl da rede tocam a esfera e consequentemente dois ou mais planos estarão em condições de refletir, originando a difração múltipla.

Somente nos últimos anos, deu-se ênfase (Fankuchen , Zachariasen, entre outros) ao fato de que a geometria usada em muitos métodos para coletar intensidades difratadas na determ<u>i</u> nação de estruturas, é tal que essas grandezas são obtidas sob condições nas quais ocorrea a difração múltipla sistemat<u>i</u> camente.

Embora isto represente um inconveniente para os anali<u>s</u> tas de estruturas, o fenômeno em si pode ser provocado a vont<u>a</u> de e usado para o estudo em física do estado sólido.

A difração multipla de raios-X foi introduzida em 1969 por Caticha Ellis <sup>(7)</sup> como ferramenta para o estudo de defe<u>i</u> tos.Neste trabalho, foi mostrado teoricamente e verificado experimentalmente o efeito da distribuição mosaico do cristal s<u>o</u> bre as intensidades multiplamente espalhadas, sendo que, a intensidade relativa dos picos de difração multipla, pode ser usada na determinação da largura mosaico do cristal e conseque<u>n</u> te verificação de se a distribuição é anisotrópica ou não.

Recentemente o mesmo autor e colaboradores, mostraram que a solução das equações diferenciais simultâneas, resolvi das exatamente em 1969, para o caso de dois e tres feixes, de<u>i</u> xam de ser válidas quando o cristal se aproxima da perfeição ,

- 7 -



<u>Figura I.1</u> - As reflexões multiplas são geradas mediante a rotação do cristal em to<u>r</u> no do vetor reciproco OP. isto ē, quando a largura mosaico η ē menor que 0.01<sup>0</sup> aproxim<u>a</u> damente.

Uma outra aplicação interessante do efeito é a determinação muito precisa do parâmetro de rede de um cristal cúbico, o que foi feito recentemente para um cristal de Ge usando reflexões escolhidas especialmente e técnicas experimentais muito delicadas, neste laboratório.(R. Portugal Postigo, Tese de Mestrado, em preparação.)

# CAPÍTULO II

#### DIAGRAMAS DE PSEUDO - KOSSEL

## 1. Introdução

Para a obtenção dos diagramas de pseudo-Kossel, deve-se <u>u</u> sar feixes divergentes de raios-X, com divergência angular de <u>a</u> proximadamente 180<sup>0</sup>. Estes feixes são produzidos num gerador microfoco a partir do choque de um fluxo de elétrons com um alvo.

No gerador, um filamento metálico(Fig. II.1), aquecido por uma corrente elétrica, emite elétrons, que passam através de um tubo capilar e são colimados por meio de lentes eletromagnéticas. Os elétrons se chocam com um alvo, produzindo feixes diver gentes policromáticos de raios-X. Quando os feixes incidem sobre um mono cristal, originam cones de difração que são registrados em um filme colocado ou antes,(retro-reflexão), ou depois(trans missão), do cristal.

A intersecção desses cones com o filme, produz curvas de 4<sup>a</sup> ordem,<sup>(37)</sup> às quais referir-nos-emos como sendo"cônicas".Estas cônicas correspondem às reflexões de famílias de planos e a par tir de suas medidas, obtém-se informações sobre a rede cristalina da amostra.

Como em qualquer outra técnica de difração de raios-X a alta simetria da amostra, facilita a interpretação dos diagramas. Diversos autores, entre os quais Lonsdale(1947) e Morris(1965) , desenvolveram métodos de interpretação dos diagramas a fim de se obter informações sobre a orientação da amostra e valores com gra<u>n</u> de precisão dos espaçamentos interplanares.

A aplicação desta técnica no estudo de defeitos cristali nos é ampla.

- 10 -







Figura II.2- Intersecção de cônicas de Kossel projetadas sobre o plano do filme.

O método de pseudo-Kossel é uma das "ferramentas" mais <u>u</u> tilizadas para uma análise sobre o estado tensional da amostra ,  $(^{36})$  além de fornecer informações sobre as distorções da rede ,o que permite o estudo de domínios cristalinos e determinação da <u>o</u> rientação relativa entre blocos mosaicos <sup>(27)</sup>.

Sendo esta uma das técnicas utilizadas neste trabalho , a interpretação dos diagramas será revista em detalhes mais adiante.

# 2. Metodos de interpretação dos diagramas de Kossel

Diversos métodos são empregados para a interpretação dos diagramas de Kossel. Citaremos dois deles e detalharemos o método RACE (Regressive Analysis - Conics Equation), jã que este foi o utilizado por nos para a indexação de um diagrama do diamante.

# 2.1 - Método de "Lentes" (Gielen<sup>(35)</sup>, Yakowitz<sup>(31)</sup>)

O método requer que, pelo menos duas cônicas de difração se interceptem em forma de"lente" (Fig. II.2). Quando isso ocorre , a separação angular entre os pontos de intersecção, 2Г, depende do espaçamento interplanar e do comprimento de onda da radia ~ ção utilizada.

O valor de  $\Gamma$  é determinado a partir de medidas feitas sobre o filme. Pode ser mostrado que :

$$\sec^2 \Gamma = 4ab / (a+b)^2 - L^2$$
 (I.1)

onde L ē a distância entre os pontos de intersecção das lentes,e

$$a = (P_1^2 + Z^2)^{1/2}$$
 e  $b = (P_2^2 + Z^2)^{1/2}$ 

 $e^{-\frac{1}{2}}$ 

onde P<sub>1</sub> e P<sub>2</sub> são as distâncias entre os pontos de intersecção s<u>o</u> bre as lentes e o centro C do filme, e Z é a distância foco-filme.

A equação básica utilizada para determinação do parâme tro de cristais cúbicos ē; a = f sec $\Gamma$ . O valor numérico de f ē calculado a partir do conhecimento do comprimento de onda e dos îndices de Miller (h<sub>1</sub> k<sub>1</sub> l<sub>1</sub>) e (h<sub>2</sub> k<sub>2</sub> l<sub>2</sub>) :

$$f = \frac{\lambda/2}{h_0} h_0 \frac{(h_1 - h_2)^2 + (k_1 - k_2)^2 + (l_1 - l_2)^2}{h_0^2 H_0^2 - (h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2)^2}$$
(1.2)

onde,  $h_0 = h_1^2 + k_1^2 + l_1^2$ ,  $e H_0 = h_2^2 + k_2^2 + l_2^2$ .

<u>Obs</u>.Para simetrias não cúbicas esta relação se torna mais complexa.

A aplicação deste método fornece valôres precisos dos parâmetros de rede, embora possua desvantagens tais como:

a) Os valores de <u>d</u> não são medidos diretamente, mas sim os parâmetros.

b) E necessário que haja pelo menos duas lentes sobre um mesmo diagrama, para eliminarmos o possível erro na medida da di<u>s</u> tância foco-filme.

# 2.2 - Método de múltiplas exposições (Ellis et al (9) )

O método consiste em se fazer várias exposições variando a distância foco-filme e com isso eliminar as principais fontes de erros em medidas que são, as distâncias foco-filme e foco amostra.

A figura II.3 ē um esquema do mētodo. Por simples geometria, pode-se concluir que :

<sup>m</sup> 1	Ħ	p/c	=	tg	(	α - β	)	е	(1(3)
<sup>m</sup> 2	=	q/c	=	tg	(	α <b>+</b> β	)		(1(4)

- 13 -



<u>Figura II.3</u> - Esquema de um diagrama de Kossel obtido por multiplas exposições.



Figura II.4 - Cone de difração e uma cônica sobre o plano do filme.

onde m<sub>1</sub> e m<sub>2</sub> são os coeficientes angulares das retas formadas p<u>e</u> la difração de raios-X,  $\alpha \in o$  ângulo semi-api**cial** do cone de ra ios-X (igual a  $\pi/2 - \theta_B$ ),  $\beta \in o$  ângulo formado pela normal ao plano refletor e o eixo do tubo de raios-X, e <u>c</u> a distância en tre duas posições consecutivas da posição do filme.

Depois de determinados experimentalmente os coeficientes  $m_1 e m_2$  (independente dos parâmetros <u>r</u> e <u>s</u>), os valores de  $\alpha e \theta_B$ são obtidos resolvendo-se ao equações (I.3) e (I.4). Com auxílio da equação de Bragg determina-se os espaçamentos interplanares d.

A maior desvantagem apresentada pelo método é que só podem ser medidas as cônicas completas sobre o filme; a não ser que se utilize um alvo com dois comprimentos de onda diferentes. 2.3 - Método R.A.C.E. (Morris <sup>(20)</sup>)

A interpretação dos diagramas de Kossel é feita a partir da indexação das reflexões de Bragg.

As linhas observadas em um diagrama são aproximadamente secções cônicas representando a intersecção de cones de difração com o plano do filme.Se o eixo do cone e normal a um plano crist<u>a</u> lográfico hkl, então :

 $\cos \alpha = \sin \theta = \lambda / (2 d_{hkl})$  (I.5) onde  $\alpha \in \hat{e}$  angulo entre o eixo do cone e a direção cristalográfica (  $\alpha = \pi/2 - \theta$  ).

Um cone com vértice na origem e eixo ao longo da direção Oz' pode ser representado na forma analítica por (Fig. II.4) :

 $x'^2 + y'^2 = z'^2 tg^2 \alpha$  (I.6)

Um cone qualquer, isto é, cujo eixo não coincide com Oz' mas sim com uma direção Oz diferente, tem por equação a que se

- 15 -

obtem por uma rotação geral da forma :

 $x' = l_{11}x + l_{21}y + l_{31}z$   $y' = l_{21}x + l_{22}y + l_{32}z$  $z' = l_{13}x + l_{23}y + l_{33}z$ 

Substituindo estes valores na equação (I.6), obtemos a equação do cone em termos das coordenadas (xyz) :

$$1_{13}x + 1_{23}y + 1_{33}z = (x^2 + y^2 + z^2)/(1 + tg^2 \alpha)^{1/2}$$
 (1.7)

A equação da cônica sobre um filme colocado normal ao e<u>i</u> xo z ē :

$$L_1 x + L_2 y + L_3 Z = (\lambda / 2d)(x^2 + y^2 + Z^2)^{1/2}$$
 (I.8)

onde L<sub>l</sub>,L<sub>2</sub>,L<sub>3</sub> são os cossenos dos ângulos que o eixo do cone faz com os eixos x,y,e z respectivamente; e <u>Z</u> é a distância do filme ã origem(foco de raios-X).A equação (I.5) representa uma elipse.

Considerando um conjunto de três pontos sobre uma cônica particular,especificado pelas coordenadas <u>x</u> e <u>y</u> de cada ponto e sendo  $\lambda$  conhecido, podemos determinar os cossenos diretores e o espaçamento interplanar do plano cristalográfico que gerou a cônica.

Reescrevendo a equação (I.8) em forma mais simplificada temos :

ax + by + cZ -  $(x^2 + y^2 + Z^2)^{1/2} = 0$  (I.9) onde a = 2dL<sub>1</sub>/ $\lambda$ , b = 2dL<sub>2</sub>/ $\lambda$ , e c = 2dL<sub>3</sub>/ $\lambda$ .

Tomando três pontos sobre a curva, as coordenadas (x<sub>i</sub>,y<sub>i</sub>) dos mesmos são suficientes para determinar os coeficientes a,b,c.

Convém, em geral, com mais de três pontos determinar os coeficientes <u>a,b</u> e <u>c</u> pelo método dos mínimos quadrados , para o que é necessário minimizar :

- 16 -

$$r = \sum_{i=1}^{n} \delta_{i}^{2}$$

onde  $\delta_i = ax_i + by_i + cZ - (x_i^2 + y_i^2 + Z^2)^{1/2}$  (1.10)

Derivando r em relação a a,b e c respectivamente, obtemos as equações :

$$\Sigma x_{i} (x_{i}^{2} + y_{i}^{2} + Z^{2})^{1/2} = a \Sigma x_{i}^{2} + b \Sigma x_{i} y_{i} + c Z \Sigma x_{i}$$

$$\Sigma y_{i} (x_{i}^{2} + y_{i}^{2} + Z^{2})^{1/2} = a \Sigma x_{i} y_{i} + b \Sigma y_{i}^{2} + c Z \Sigma y_{i}$$

$$\Sigma (x_{i}^{2} + y_{i}^{2} + Z^{2})^{1/2} = a \Sigma x_{i} + b \Sigma y_{i} + nc Z$$
(I.11)

•

Resolvendo o sistema de equações (11), determina-se os valores de a,b e c; consequentemente <u>d</u> e os cossenos diretores podem ser obtidos :

$$d = (\lambda/2) (a^{2} + b^{2} + c^{2})^{1/2}$$

$$L_{1} = a/(a^{2} + b^{2} + c^{2})^{1/2}$$

$$L_{2} = b/(a^{2} + b^{2} + c^{2})^{1/2}$$

$$L_{3} = c/(a^{2} + b^{2} + c^{2})^{1/2}$$

•

۰.

#### CAPÍTULO III

#### METODOS TOPOGRAFICOS DE RAIOS-X

#### 1. Introdução

Berg, em 1930, mostrou que usando a difração de raios-X, era possível mapear as imperfeições de um cristal. A geometr<u>i</u> a de seu esquema é mostrada na figura III.1 . Um feixe de radi<u>a</u> ção branca gerado em um foco pontual incide sobre a amostra e os feixes refletidos são registrados num filme.

O método, bastante usado até 1945, foi aperfeiçoado por Barret, quem introduziu algumas modificações , tais como :

1. Diminuição da distância entre o cristal e o filme

2. Aumento da distância entre a fonte de raios-X e o cristal

3. Utilização de um alvo de raios-X de baixo número  $at_{0}^{2}$ mico e filmes de grão fino de alta resolução.

Baseados neste princípio, diversos autores, entre os quais Lang e Kato, refinaram o método embora não obtivessem uma resolução suficiente que permitisse separar as imagens das deslocações individuais.

Atualmente, o uso de raios-X monocromáticos junto com a técnica desenvolvida pelo próprio Lang permitiu a obtenção de topografias de alta resolução (1 a  $2_{\mu m}$ ) capaz de separar estas deslocações.

A topografia de raios-X, permite assim visualizar diretamente os defeitos estendidos da rede cristalina e por meio desta técnica, pode-se selecionar a região que se deseja estu dar, seja na superfície, seja no interior do cristal.

- 18 -





<u>Figura III.1</u> - Esquema dos diagramas de Berg.









Figura III.2 - Exemplo Teórico de imagens de topografias de raios-X.

.

Comparando-se topografias de raios-X e micrografias eletrônicas, nota-se que as de raios-X possuem resolução menor(lµm no máximo)e são pouco sensíveis a defeitos pontuais.Entretanto elas apresentam a grande vantagem de as amostras não necessitarem de uma preparação prévia, enquanto que para as micrografias as amostras experimentam um processo bastante complicado para se obter lâminas de aproximadamente 1000 A de espessura o que é muito difícil de ser realizado sem introduzir novos defeitos na amostra.

Na superfície ou no volume de um cristal os defeitos p<u>o</u> dem estar acumulados com densidades variáveis fazendo com que a imperfeição cristalina mude de um ponto para outro. A topograf<u>i</u> a de raios-X revela estas diferenças através de dois mecanismos que alteram o contraste sobre o filme fotográfico. O primeiro , propriamente devido à perfeição da rede cristalina, é chamado de contraste de EXTINÇÃO e é devido ao fato da refletividade p<u>a</u> ra raios-X ser função da perfeição cristalina. O segundo meca nismo que modifica o contraste, é devido a presença de regiões cristalinas com orientação levemente diferente, sobretudo nos chamados de cristais mosáicos, este efeito é chamado de contra<u>s</u> te por ORIENTAÇÃO. Os efeitos de ambos os contrastes podem ser separados mediante técnicas adquadas. Um exemplo hipotético si<u>m</u> ples de como fazer isto foi dado por Lang(1970).

Considere um cristal perfeito C que possui duas ilhas A e B, cujas redes diferem entre si e da de C,(Fig. III.2).

A ilha A possui imperfeições na rede, sua refletividade integrada é maior que a de C e suas orientações estão bem próx<u>i</u> mas.

- 20 -

A ilha B possui uma rede tão perfeita quanto C, mas suas orientações não coincidem exatamente.

Utilizando-se radiação contínua de raios-X a ilha A será detectada por contraste de extinção devido à diferença de i<u>n</u> tensidades refletidas, enquanto que B não mostrará qualquer contraste, já que sendo o feixe incidente contínuo, haverá um comprimento de onda  $(\lambda + \Delta \lambda)$  que satisfará a lei de Bragg (Fig III. 2 b), quando o filme é colocado próximo a amostra. Separando mais o filme, com o mesmo feixe incidente contínuo, a ilha B s<u>e</u> rá observável na topografia (Fig III.2 c). Isto significa que aumentando a distância cristal-filme a topografia é sensível ao contraste de orientação.

Supondo-se que é usada radiação característica e que o feixe incidente é muito bem colimado, de modo que sua divergên cia ângular seja suficiente para que C satisfaça a lei de Bragg e B não, então a topografia será semelhante à Fig III.2 d. A ilha A apresentará difração, como no caso anterior, por contraste de extinção, enquanto que B, não estará em condições de di fratar.

Se é feita uma rotação apropriada da amostra, pode-se levar B a satisfazer a lei de Bragg sem que A e C difratem(Fig III.2 e).

- 21 -

### 2. Metodos Usuais de Topografias de Raios-X

### 2.1 - Topografias de Reflexão

### 2.1.1 - Método de Berg-Barrett

Um feixe divergente de raios-X incide diretamente no cristal sendo usadas somente as linhas  $K_{\mu}$ .

A placa fotográfica é colocada tão próxima quanto poss<u>í</u> vel da amostra (Fig. III.3). Deve-se selecionar um plano de Bragg, tal que os feixes difratados estejam próximos à normal da superfície da amostra e incidam perpendicularmente ao filme.

Com uma fonte comum de raios-X , a resolução é de cerca de 4 µ m. A principal vantagem do método é a de necessitar de um equipamento simples, o que é contrabalanceado pelo fato de ser necessário uma considerável habilidade do experimentador p<u>a</u> ra se conseguir a melhor resolução que o método oferece.

## 2.1.2 - Metodo de Schulz

O método consiste em utilizarmos radiação contínua de Raios-X vindo de uma fonte pontual muito pequena(25µ m,por exem plo) incidindo diretamente sobre a amostra. As distâncias fococristal e cristal-filme, são aproximadamente iguais(Fig.III.4).

Como estamos utilizando radiação contínua, ocorrerá difração de Laue da superfície da amostra, dando origem a raios divergentes refletidos do plano previamente orientado.

A resolução da imagem (da ordem de  $10\mu$  m), depende do tamanho do foco e das distâncias relativas entre amostra, filme e fonte de raios-X. Os métodos utilizando radiação continua co<u>n</u> seguem detectar deslocações individuais em cristais quase per feitos.A maior desvantagem dos métodos que usam raios-X contin<u>u</u> os em vez de radiação colimada característica, consiste em que não é possível separar os diferentes grãos mosaicos naquelas s<u>i</u> tuaçõe em que a amostra não possue blocos muito desorientados, um em relação ao outro. Em outros termos, estes métodos são po<u>u</u> co sensíveis ao contraste de orientação .

# 2.2 - Topografias de Transmissão

2.2.1 - Metodo das Secções Topográficas de Lang



•

į

Figura III.3 - Princípio da Topografia de Berg-Barrett.

-



Figura III.4 Método topográfico de Schultz.

•

.

A figura III.5 é o esquema utilizado por Lang, para obtenção de secções topográficas.

Um feixe laminar de radiação colimada característica atr<u>a</u> vessa o cristal C ao longo da secção ab . O filme é montado per pendicular ao feixe difratado,sendo que a fenda SS que deixa passar o feixe refletido serve também para aparar o feixe direto.

A grande utilidade da secção topográfica é localizar a p<u>o</u> sição das imperfeições ( deslocações, inclusões, falhas de superfície) dentro dos cristais.

# 2.2.2 - Método das projeções Topográficas de Lang

O esquema da Fig. III.5 serve também para ilustrar a té<u>c</u> nica de Projeções Topográficas, sendo que neste caso o cristal e o filme se deslocam perpendicularmente ao plano difratante e a fenda permanece estacionária.

A imagem formada sobre o filme sera uma projeção total da região de interesse da amostra.

Se nossa amostra apresenta uma deslocação e obtivéssemos apenas uma secção topográfica, ela seria revelada como sendo uma mancha mais escura. Consequentemente seriam necessárias diversas secções topográficas para estudar o curso de uma deslocação atr<u>a</u> vés do cristal, ao passo que , com uma projeção topográfica, o comprimento total da deslocação pode ser visto.

Para um estudo mais detalhado de uma determinada região dentro da amostra, pode-se limitar uma secção ou projeção topográfica com o auxílio de uma fenda ajustável (Fig. III.6). Esse método é chamado das projeções topográficas limitadas.

Neste caso a fenda SS apara os feixes difratados pela s<u>u</u> perficie da amostra. No filme teremos apenas a imagem de uma fatia do cristal, eliminando assim o efeito causado por irregular<u>i</u> dades da superficie, o que sempre dificulta a interpretação do diagrama.

O comprimento horizontal(medido no plano de incidência) da imagem de uma projeção topográfica, é dado por :

- 24 -



Figura III.5 - Esquema ilustrando uma secção topográfica.



Figura III.6 - Esquema das projeções topográficas limitadas.

onde L é o comprimento da amostra , e  $\theta_{B}$  é o ângulo de Bragg.A magnificação horizontal é então cos  $\theta_{B}$ .

A magnificação vertical ( normal ao plano de incidência ) é :

(b + a)/a ,

onde <u>a</u> e a distância foco-amostra e <u>b</u> a distância amostra-filme.

#### CAPITULO IV

#### TOPOGRAFIA FOCALIZANTE DE RAIOS-X COM FEIXE DIVERGENTE

1. Introdução

Hā um grande interesse em desenvolver novos métodos envo<u>l</u> vendo difração com radiação continua de raios-X por um cristal, jã que estes métodos são simples, rápidos e não requerem instrumentação especial.

Foi feita uma analise do contraste de imagens topográficas obtidas com o novo método proposto pelo Prof. Caticha, utilizando radiação continua de raios-X.

As maiores desvantagens das técnicas usuais que utilizam feixe divergente são :

a) Perda de resolução devido a superposição das imagensα<sub>1</sub> eα<sub>2</sub>.

b) Maior background que quando é utilizado um feixe colimado.

Neste método, procuramos eliminar estes efeitos negativos , já que , o próprio cristal age como monocromador, sendo que podemos selecionar o comprimento de onda desejado por meio de uma fenda colocada no plano focal. Este ponto será visto com maior ê<u>n</u> fase nos próximos parágrafos.

#### 2. Geometria de focalização

A geometria de focalização usada neste método pode ser e<u>n</u> tendida usando-se dos esquemas das figuras IV.l e IV.2 .

F,representa o foco pontual de raios-X. O feixe divergente incide sobre o cristal C. O cristal é orientado de modo a que o plano difratante passe pelo eixo M<sub>1</sub> ao redor do qual ele gira.

- 27 -



Figura IV.1 - Geometria de Focalização.



O feixe incidente deve formar o ângulo  $\theta_{\rm B}$  com o plano difratante. Na projeção da figura, F e M<sub>1</sub> são pontos fixos , deduz-se então que o ponto sobre o cristal que verifica a lei de Bragg ficará s<u>o</u> bre o arco capaz do ângulo  $\theta_{\rm B}$  que passa pelos pontos F e M<sub>1</sub>. Em consequência, quando o cristal gira ao redor de M<sub>1</sub>,o ponto que v<u>e</u> rifica a condição de Bragg migra sobre a superfície.

Como, qualquer que seja a posição do cristal, o ângulo ( $\pi$ - 2 $\theta$ ) (Fig. IV.2), entre os feixes incidente e difratado é constante, então <u>todos os feixes difratados numa posição qualquer</u> <u>do cristal, se focalizam em um ponto fixo (f) sobre o círculo já</u> <u>definido</u>, ao qual denominamos de <u>Círculo de Focalização</u>.Esse ponto fixo é o simétrico de F com relação ao diâmetro que passa por M<sub>1</sub>.

No circulo de focalização, vale a seguinte relação trigonométrica :

$$2 r sen \theta = \ell$$
 (IV.1)

onde <u>r</u> ē o raio do circulo e <sup>‡</sup> a distância do centro de giro ao foco.

Como esta relação tem a mesma forma da lei de Bragg (2dsen $\theta = \lambda$ ), vemos que a relação do raio do círculo com o esp<u>a</u> çamento interplanar é igual a distância foco-motor( $\ell$ ), com o comprimento de onda  $\lambda$ , ou seja :

$$\frac{\mathbf{r}}{\mathrm{d}} = \frac{\mathbf{L}}{\lambda} \tag{IV.2}$$

O feixe difratado deverã passar pela fenda <u>f</u>, que é colocada no ponto onde são focalizados os feixes de um comprimento de onda determinado, difratados pelo cristal.Esta fenda serve e<u>n</u> tão para monocromatizar a radiação,

- 29 -

O filme, que oscila junto com o cristal, deve ser coloc<u>a</u> do tão próximo quanto se possa da fenda, de tal modo que os feixes difratados incidam perpendicularmente à sua superfície.

### 3. Anālise Geomētrica do Mētodo

Embora as condições de focalização determinadas nos par<u>ã</u> grafos anteriores sejam verificadas com o cristal colocado em qualquer parte do circulo de focalização e ainda com o cristal girando seja ao redor de  $M_1$ , seja ao redor de  $M_2$ , convém discu tir em que condições deverão ser feitas as topografias para se obter melhor resolução nos casos de transmissão e de reflexão . Com efeito encontraremos mais abaixo que o centro de giro é diferente em ambos os casos e que o cristal deve ficar em zonas d<u>e</u> terminadas do circulo de focalização.

#### 3.1 Posicionamento do Cristal Sobre o Circulo

A resolução das topografias sofre influência direta da posição do cristal em relação ao filme e ao foco. Sabe-se que <u>pa</u> ra obter topografias com boa resolução, a distância cristal -fi<u>l</u> me deve ser a menor possível e o ângulo  $\theta_{\rm B}$  deve ser tal que os feixes difratados se aproximem da normal à superfície da amostra.

Nas topografias de reflexão, estas condições são respectivamente satisfeitas se :

a) o cristal for colocado próximo a fenda,

b) O foco estiver mais próximo de M<sub>2</sub> que do seu simétrico M<sub>1</sub> , sendo que isto garante também que os feixes difratados se foca lizem num ponto sobre o círculo ao invés de o fazerem seus pro longamentos.

Para topografias de transmissão, a situação é bastante semelhante, com a diferença que se deve deslocar o foco sobre o

-30 -



reflexão.





<u>FiguraIV.4</u>- Esquema mostrando que o cristal não pode ser oscilado em torno de M<sub>2</sub> para topografias de reflexão.



<u>Eigura IV.5</u>- Para topografias de transmissão o cristal não pode ser oscilado em torno de M<sub>1</sub>.

cīrculo em direção a M<sub>l</sub>, ou seja, levar o cristal mais próximo de M<sub>l</sub> que de M<sub>2</sub> (Fig. IV.3).

# 3.2 Centro de Giro do Cristal

Uma condição necessária para obtenção das topografias é que todos os feixes difratados se focalizem em um ponto sobre o círculo mesmo com o cristal oscilando em torno dos pontos fixos M<sub>1</sub> ou M<sub>2</sub> (capítulo IV.2).

Nas topografias de reflexão, se o movimento é feito em torno de  $M_2$ , o ângulo  $M_1$  C F não é permanentemente igual a  $\theta_B$ , o que faz com que os feixes refletidos não se focalizem no circulo (Fig. IV.4). Portanto o movimento deve ser feito em torno de  $M_1$ , já que o plano que satisfaz a lei de Bragg está constantemente <u>a</u> linhado na direção de  $M_1$ , qualquer que seja a posição do cristal sobre o circulo(Topografias 1 e 2).

Para topografias de transmissão, ocorre o inverso. Quando oscilamos o cristal em torno de M<sub>1</sub>, teremos apenas num dado instante os feixes difratados passando pela fenda, já que os pl<u>a</u> nos de Bragg saem rapidamente do círculo de focalização, devido a pouca espessura da amostra (necessária para topografias de tran<u>s</u> missão) (Fig. IV.5). Neste caso teríamos sobre o filme apenas uma secção do cristal apresentando bom contraste de orientação(t<u>o</u> pografia 3).

Devemos consequentemente movimentar o cristal em torno de M<sub>2</sub>, jã que os planos difratantes (alinhados perpendicularmente a superfície da amostra), estão sempre na direção de M<sub>1</sub>(topografia 4).

### 4 . Anālise Teorica dos Diagramas '

A partir do conhecimento das posições do centro de giro

- 33 -



<u>Figura IV.6</u> - Princípio das topografias de reflexão. Na posição 2, toda secção do cristal que está sobre o círculo está em condições de refletir.



Figura IV.7 - Esquema para topografias de transmissão.

e do cristal pode-se fazer uma análise teórica das imagens que as topografias devem apresentar, quer seja de transmissão, quer seja de reflexão.

Nas topografias de reflexão, esquematizadas na figura IV.6, vê-se que na posição 1, apenas um ponto da superfície do cristal estã sobre o círculo, ao passo que na posição 2, isto não acontece. Este fato pode dificultar a interpretação da imagem sobre o filme, pois na posição 2, uma secção transversal do cristal tem seus feixes difratados passando pela fenda.

Para o caso de transmissão, a fenda deve ser colocada de tal modo que só passe por ela os feixes difratados pela secção do cristal que corta o círculo de focalização(Fig. IV.7).

Quando o movimento é em torno de M<sub>2</sub>, outra secção do cristal "entra" no círculo de focalização dando origem a feixes difratados de outra região da amostra e obtem-se sobre o filme uma projeção topográfica.

<u>Obs</u>. Como foi visto em IV.3 , o movimento feito em torno de M<sub>2</sub> provoca uma pequena variação na direção do plano de Bragg e, consequentemente hã uma perda no contraste de orientação prejudicando a imagem topográfica.

#### APLICAÇÕES AO CASO DO DIAMANTE COM INCLUSÕES.

## CAPITULO V

#### CARACTERÍSTICAS DA REDE DA INCLUSÃO E DO DIAMANTE:

# Parametro e identificação do cristal inclusão(metodo de preces são.

O método de precessão de Buerger, mostrou-se muito eficaz em nosso estudo pois, além de fornecer informações relativas as redes do diamante e da inclusão, não requer a destruição da amostra.

Os diagramas de precessão, constituem a projeção, sem di<u>s</u> torção, da rede recíproca, e se conhecemos a orientação do cris tal com relação ao feixe incidente, a sua interpretação é imediata.

Com a câmara de precessão de Buerger, obtiyemos primeiramente fotografias de orientação de um diamante contendo inclusões .Estas fotografias,obtidas com radiação policromática de Mo e  $\mu = 10^{\circ}$ , revelam, além das reflexões do diamante (muito intensas) , as da inclusão(mais fracas) (foto 1). A partir destes diagramas pode-se selecionar um nível recíproco de ordem zero, da inclusão, que depois de orientado, é fotografado sem distorções (foto 2). Neste trabalho, estes diagramas, foram tomados com  $\mu = 30^{\circ}$  e rad<u>i</u> ação de Mo filtrada com Zr.

Na foto 2, vē-se que uma direção reciproca  $[h_0k_0l_0]$ , da inclusão, coincide com o eixo de rotação do dial da câmara. Nesta posição, é possível fotografar outro plano de espaço reciproco que contém a direção  $[h_0k_0l_0]$ , bastando para isso, apenas girar o dial da câmara, levando o cristal a uma orientação diferente da anterior e obter uma fotografia de outro plano do espaço reciproco (foto 3).

- 36 -



<u>FOTO 1</u> Fotografia de orientação do diamante com inclusão:



# FOTO 2

Diagrama do nível zero da inclusão cuja direção rec<u>í</u> proca(110)<sup>\*</sup> é perpendicular ao plano do filme.



# F0T0 3

Diagram do nivel zero da inclusão com a direção reciproca (111) <sup>\*</sup> perpendicular ao plano do fi<u>l</u> me:. A identificação da inclusão, foi efetuada pela comparação dos d<sub>hkl</sub> obtidos nas fotos 2 e 3 e do arquivo de difração JCPDS, (antigo ASTM),confrontando-se também as medidas angulares entre as direções recíprocas [110] <sup>\*</sup> (foto 2) e [111] <sup>\*</sup> (foto 3) e o ângulo girado no dial (35<sup>0</sup>25'). (Tabela I).

#### TABELA I

ASTM(diamante)	FOTO 2	FOTO 3	( h k l )
d <sub>hk1</sub> (Å)	d <sub>hkl</sub> (Å)	d <sub>hkl</sub> (Å)	
2.06	2.054		(111)
1.261	1.266	1.265	(220)
1.0754	1.078	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	(311)
.8916	.8921		(400)
.8182			(331)
.7279	.7322	.7276	(422)

DITÂNCIAS INTERPLANARES DA INCLUSÃO

Da tabela I, conclui-se que a natureza do cristal incluido é a mesma do diamante hospedeiro.

Nos diagramas (da inclusão) 2 e 3, nota-se também as reflexões (muito intensas) do diamante hospedeiro. Estas refle - xões, são referentes aos planos  $(11\overline{1}), (1\overline{1}1), (3\overline{3}\overline{1}), e (\overline{3}31)$  no d<u>i</u> agrama 2 e  $(131), (\overline{1}\overline{3}\overline{1}), (220), (\overline{2}\overline{2}0)$  e  $(\overline{1}11)$  no diagrama 3.Com estes resultados, pode-se concluir também que a direção  $[1\overline{1}\overline{1}]^*$  da inclusão coincide com a  $[1\overline{1}2]^*$  do diamante hospedeiro e a direção  $[110]^*$  da inclusão faz um ângulo de 5° com a direção  $[131]^*$  do diamante.

- 39 -

#### 2. Rede do diamante com inclusão(Método de Pseudo-Kossel).

Com o gerador microfoco operando a 50 kV(voltagem) e  $150 \mu A$ (corrente de raios-X), obtivemos por reflexão, um diagrama de pse<u>u</u> do-Kossel de uma amostra de diamante contendo inclusões(foto 4).

Utilizando o método RACE<sup>(20)</sup> já descrito no capítulo II, indexamos o filme.

Foram calculados os desvios  $\delta_i$  de cada um dos pontos med<u>i</u> dos sobre o filme,(tabela 2) depois de determinados os cossenos d<u>i</u> retores L<sub>1</sub>,L<sub>2</sub>,L<sub>3</sub> e os espaçamentos interplanares pelo método dos mínimos quadrados(tabela 3).

Pela tabela 3 vê-se que várias cônicas apresentam os mesmos valores para os espaçamentos interplanares. Estas cônicas foram identificadas como sendo pertencentes as famílias {331} as quatro primeiras e{422} as outras.

## CONCLUSÕES

Nota-se no diagrama um alargamento nas linhas de difração de Kossel e pelos cálculos um aumento considerável nos espaçamentos interplanares do cristal hospedeiro.

Embora, a menor medida deformação(variação no espaçamenta) de uma reflexão particular foi maior que o erro experimental, a an<u>ã</u> lise de tensões baseada no método do feixe divergente requer condições especiais tanto para a amostra como para o diagrama tais como: (30).

 A superfície da amostra não deve apresentar muitas irregularidades ou distorções,

2) Não deve haver um alargamento muito grande nas linhas, jã que isto frequentemente conduz a uma precisão pobre, podendo o erro chegar a superar a variação a ser medida, o que aparentemente não é o caso. Entretanto, o cálculo dos erros na medida dos espa-

- 40 -

# TABELA 2

Medidas de uma cônica de Kossel.

ponto nº ·	× <sub>i</sub> (mm)	y <sub>i</sub> (mm)	δ <sub>1</sub> (mm)(x 10 <sup>-3</sup> )
1	21.60	8.95	- 24
2	25.05	17.15	8
3	21,15	35.85	9
4	10.30	43.20	3
5	-4.00	41.70	- 15
6	-14.4	29.60	- 9

# TABELA 3

Espaçamentos interplanares, indices de Miller e cossenos diretores de cônicas de Kossel do diamante hospedeiro.

cônica nº	d <sub>hk1</sub> Å	hk1	L	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>
1	0.8227	133	0.6864	0.1944	0.7008
2	0.8235	331	-0.1035	-0.3616	0.9265
3	0.8245	313	-0.2760	0.2525	0.9274
4	0.8227	133	0.3333	0.0943	0.9382
5	0.7317	242	0.2217	-0.2261	0.9485
6	0.7332	422	-0,3303	-0.0934	0.9393
7	0.7325	224	0.0683	0.3080	0.9489

çamentos resulta demasiado impreciso, devido a estas condições não serem estritamente satisfeitas. Consequentemente não se co<u>n</u> seguiu fazer uma análise precisa do estado tensional da amostra,

A tabela I, que fornece as medidas dos d<sub>hkl</sub> da inclusão obtidas a partir dos diagramas de precessão e cuja precisão não é muito grande, sugere que essa inclusão está comprimida no sentido lll havendo expansão em outras direções. Uma medida mais pr<u>e</u> cisa destas distâncias interplanares e a sua comparação com as de um cristal livre de tensões permitira através do tensor de tensão deformação, obter a medida quantitativa do estado tensional do cristal hóspede. Obviamente o mesmo poderia ser feito em relação ao hospedeiro.

Ainda com relação à inclusão, nota-se no diagrama de Ko<u>s</u> sel, que suas reflexões são pontuais, devido à sua pequena dimensão. Pela distribuição dos pontos sobre o diagrama, pode-se ver que a mesma tem um eixo recíproco bem próximo à direção 111<sup>\*</sup> do diamante hospedeiro.

3. Topografias do diamante com inclusões.

(Comparação entre os métodos de Lang e Caticha)

Com a câmara de Lang, utilizando a linha caracteristica K<sub> $\alpha_1$ </sub> do Mo, obtivemos as topografias 5 e 6. As topografias 7 e 8 foram obtidas com a câmara de Caticha e radiação K<sub> $\alpha$ </sub> do Cu.

Nota-se nas duas primeiras fotografias, que suas resolução e contraste são melhores. Deve-se levar em conta que o co<u>m</u> primento de onda ideal empregado para topografias de transmissão foi o utilizado com a **c**âmara de Lang, embora jã esperãssemos que estes dois importantes fatôres (contraste e resolução), não pudessem ser superados por este novo método.

- 42 -





Diagrama de Kossel do diamante com a direção recíproca (111) <sup>\*</sup> perpendicular ao plano do filme. O método proposto por Caticha Ellis, é de grande util<u>i</u> dade, quando queremos uma análise rápida, embora de não muito boa resolução, de como estão estendidos os defeitos pela amostra.

As maiores vantagens deste metodo estão no curto tempo de exposição necessário para obtensão das topografias (cerca de 20 vezes menor que o metodo de Lang) e na instrumentação que e de fácil manejo e baixo custo.

#### 4. CONCLUSÕES GERAIS

A partir dos valores calculados com o método de precessão identificamos a inclusão e determinamos qual sua orientação relativa ao diamante hospedeiro.

Deve-se acrescentar que para este cristal, o que ocorre é um caso típico de geminação durante a cristalização, ou seja, ho<u>u</u> ve maior desenvolvimento de um dos indivíduos e um cristal passou a englobar o outro.

Sabe-se que as inclusões do diamante em geral se orientam em relação ao hospedeiro(38) e no cristal estudado, a direção 112 da inclusão, coincide com a 111 <sup>\*</sup> do diamante.

Com o método de pseudo-Kossel, concluimos que houve um a<u>u</u> mento substancial nos espaçamentos interplanares do diamante e que este aumento foi provocado por tensões.

Não nos foi possível analisar com maiores detalhes o estado tensional do diamante, pois, ficou estabelecido por Weisemann e colaboradores<sup>(36)</sup> que somente o início do processo do tensionamento pode ser observado pelo método descrito. Quando a amostra se apresenta muito tensionada, como neste caso, ocorre um alargamento e, ou quebra nas linhas de difração, o que impossibilita obter valores precisos de S =  $\Delta$  d/d.

A interpretação das topografias, neste caso, ficou facilitada pelo conhecimento prévio dos tipos de defeitos que a amostra apresenta (dados obtidos pelos métodos anteriores).

Na topografia (foto 5), podemos ver que as inclusões po<u>s</u> suem orientação próxima ou coincidente ao diamante (mancha escura no centro da fotografia) e tensionaram a sua rede. As tensões são visíveis no diagrama, como sendo linhas radiais "saindo" de seu ce<u>n</u> tro.

- 45 -

1. Projeção Topográfica (reflexão) movimento em torno de M1 radiação: Cu K<sub>R</sub> espessura da amostra : 1.4mm distâncias : foco-motor - 21.83 cm foco-fenda - 39.22 cm fenda-filme - 0.5 cm cristal filme - 4.53 cm motor-cristal - 17 cm largura da fenda - 500 µm foco-cristal - 36.01 cm filme : AA-54 Kodak tempo de exposição : 1 h reflexão :[]11] Projeção Topográfica (reflexão) movimento em torno de M2 radiação : Cu K<sub>e</sub> reflexão [111] distâncias : foco-motor - 32.15 cm foco-fenda - 21.72 cm fenda-eristal 2.82 cm fenda-filme - 0.5 cm cristal-filme - 3.12 cm foco-cristal - 19.47 cm tempo de exposição : 1 h filme AA-54 Kodak largura da fenda : 400 µm obs. imagem com contraste ruim, devido ao movimento feito em tor-

no de M<sub>2</sub> (ver cap. IV.3).





- 46

3. Projeção Topográfica (transmissão)

movimento em torno de M<sub>1</sub> radiação: Cu K<sub>β</sub> reflexão: [220] distâncias : foco-motor - 25 cm foco-fenda - 41.69 cm fenda-cristal - 217 cm fenda-filme - 0.5 cm cristal-filme - 3.2 cm motor-fenda - 25 cm motor-cristal - 24.64 cm foco-cristal - 40.5cm tempo de exposição: 2h 30' filme : AA-54 Kodak



largura da fenda : 600  $\mu$ m obs. Resolução e contraste ruim.Movimento feito em torno de M<sub>1</sub>. (ver Capítulo IV.3)

4. Projeção Topográfica(transmissão)

movimento em torno de M<sub>2</sub>
radiação: Cu K β
reflexão:[220]
distâncias:
 foco-motor - 32.15 cm
 foco-fenda - 21.72 cm
 fenda-cristal - 2.82 cm
 cristal-filme - 3.32 cm
 motor-fenda - 32.15 cm
 motor -cristal - 33 cm
 foco-cristal - 19.47 cm
tempo de exposição : 4 h
filme : AA-54 Kodak
largura da fenda : 300 u<sup>m</sup>



- 47



5. Projeção Topográfica (transmissão) Método de Lang radiação: Mo K reflexão: (220)<sup>α1</sup> distâncias : foco-cristal -300 mm foco-filme - 0.8 mm tempo de exposição : 27 h filme : DR (grão fino) Kodak

<u>6. Secção Topográfica (transmissão)</u> Método de Lang radiação : Mo K reflexão : [220]<sup>α1</sup> distâncias : foco-cristal - 9.5 mm foco-filme - 300 mm tempo de exposição : 1 h filme AA 54 Kodak



7. Projeção Topográfica (transmissão)

Movimento em torno de  $M_2$ radiação : Cu  $K_\beta$ reflexão: [220] distâncias : foco-motor - 31.77cm foco-fenda - 35.05 cm fenda-cristal - 2132cm fenda-filme - 0.5 cm cristal-filme - 2.82 cm motor-fenda - 31.77 cm motor-cristal - 33 cm foco-cristal - 34.01 cm filme : AA 54 Kodak largura da fenda : 600  $\mu$ m tempo de exposição : 3.5 h



8.	Secção Topográfica (transmissão)
	radiação: Cu K <sub>R</sub>
	reflexão : [220]
	distâncias :
	foco-motor - 25 cm
	foco-fenda -41.69 cm
	fenda-cristal - 217 cm
	fenda-filme - 0.5 cm
	cristal filme - 3.2 cm
	motor-fenda - 25 cm
	motro-cristal - 24.64.cm
	foco-cristal - 40.65 cm
	tempo de exposição : 40 min.
ob	s, centro da amostra.



#### BIBLIOGRAFIA

- Aristov, V.V.; Shimytko, I.M.; Shulakov, E.V.; Acta Cryst.
   412-418 (1977).
- Arnt, V.W.; Willis, B.T.M.; Single Crystal Diffractometry -(1969).
- 3. Authier, A. Contrast of Images in X-Ray Topography, (1970).
- 4. Burbank, R.D. Acta Cryst. 19,957, (1965).
- 5. Caticha Ellis, S.; Cochran, W. Acta Cryst. 10,826, (1957).
- 6. Caticha Ellis, S.; Cochran, W. Acta Cryst. 11,245,(1958).
- 7. Caticha Ellis, S. Acta Cryst. A25,666(1969).
- Elliott,R.J. Clarendon Laboratory, Oxford Ref. nº 23/60 (1960).
- 9. Ellis, T.; Nanni, L.F.; Shrier, S.; Weissmann, S.; Padawer,
  G.E. and Nosokawa, N. J. Appl. Phys. 35, 3364 (1965).
- 10. Faxen, H. Z.Phys. 17,266(1923).
- 11. Hoerni, J; and Wooster, W.A.; Acta Cryst. 8, 187(1955).
- Imakuma, K. Tese de doutoramento U.S.P. (1970).
- 13. Jones, F.W. Proc. Roy. Soc. Lond A 166, 16 (1938).
- 14. Kossel, W. Ann Phys, 26, 533, (1936).
- 15. Lang, A.R.; Recent Applications of X-Ray Topography (1970).
- 16. Lang, A.R. ; Acta Metal. ,5,358,(1957).
- 17. Laval, J. ; C.R. Acad. Sci. Paris, 208, 1512(1939).
- 18. Lonsdale and Smith -Proc.Roy.Soc.A179,8,(1941).
- 19. Lonsdale, K. Phil. Trans. A240, 219(1947).
- 20. Morris, W.G. ; -J. Appl. Phys. 39, 1813(1968).
- 21. Newkirk, J.B. X-Ray Diffraction Microscopy (1962).
- 22. Newkirk, J.B. Trans. AIME, 215, 483 (1959).
- 23. Pimentel, C.A.F. -Tese de Doutoramento -U.S.P. (1972).

- 24. Raman, C.V. and Nilakantan, P.; Proc.Acad.Indian Sci, A12, 83 (1940).
- 25. Renninger, M.V. Acta Cryst. 8,606(1955).
- 26. Schulz, L.G. Trans. AIME , 200, 282 (1954).
- 27. Soledade Junior, T. Tese de mestrado, (1976). (IFGW-UNICAMP)
- 28. Waller, I.Z. Phys. 17, 398 (1923).
- 29. Webb,W.W. X-Ray Diffraction Topography(1970).
- 30. Yakowitz, H. A Practical Examination of the Kossel X-Ray Diffraction Techinique (1970).
- Yakowitz, H. Advances in Eletronics and Electron Phys. suppl.
   6, 361(1969).
- 32. Young, R.A. Acta Cryst. A25, 55 (1969).
- 33. Zachariasen, W.H. Theory of X-Ray Diffraction in Crystals -Dover Publications, Inc, N.Y. (1945).
- 34. Zachariasen, W.H. Acta Cryst. 18,705(1965).
- 35. Gielen, P. ; Yakowitz, H. ; Ganow, D. and Ogilvie, R.E. J. Appl. Phys. 33,1429(1962).
- 36. Imura,T.; Weissmann,S. and Slade Jr.,S. Acta Cryst.15,786, (1962).
- 37. Newman, B.A. J. Appl.Cryst.3,191 (1970) .
- 38. Leite, C.R. Tese de Doutoramento U.S.P. (1969).