

ESPALHAMENTO DIFUSO DE RAIOS X POR CRISTAIS DE  
LiF IRRADIADOS

CARLOS KENICHI SUZUKI

Orientador: Prof.Dr. S.Caticha Ellis

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

CAMPINAS

JULHO - 1974

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e do Ministério do Planejamento.

Agradeço ao Professor S.Caticha Ellis pela escolha do tema deste trabalho, e pela orientação dada durante todo o seu desenvolvimento.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Dr. Rogério Cezar de Cerqueira Leite, Diretor do Instituto de Física "Gleb Wataghin" pelo incentivo dado ao Laboratório de Cristalografia onde foi desenvolvido este trabalho.

Ao Grupo de Cristalografia da Universidade de São Paulo, em particular à Dra. Cecilia Alvarenga F.Pimentel pela valiosa colaboração e por terem fornecido as amostras irradiadas.

Ao Professor A.Guinier, da Universidade de Orsay pelos esclarecimentos e sugestões dados na interpretação do "modelo de segregação de Guinier".

Ao Dr. Eiichi Osawa e a Dra. Sonoko Tsukahara pela colaboração dada em algumas etapas do trabalho.

Aos técnicos José Alfredo Fraymann e Josemir Marques pela preparação das fotografias e desenhos.

À Sra. Rosa Kawaguchi Anhaia pela dedicação na datilografia deste trabalho.

À Oficina Mecânica do Instituto de Física "Gleb Wataghin" pelos serviços prestados.

A minha família,  
a Emiko

## ÍNDICE

<u>CAPÍTULO I</u>	-	<u>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DA PESQUISA</u>	1
		I-1 - Introdução .....	1
		I-2 - Objetivos desta pesquisa .....	2
<u>CAPÍTULO II</u>	-	<u>ESTUDO DE DEFEITOS EM CRISTAIS</u>	4
		II.1 - Introdução .....	4
		II.2 - Estudo de defeitos por difração difusa de raios X .....	5
		II.3 - Defeitos por irradiação de neutrons e raios gama .....	7
		II.4 - Teoria de Guinier .....	9
		II.5 - Irradiação das amostras .....	12
<u>CAPÍTULO III</u>	-	<u>MÉTODOS AUXILIARES NA MEDIDA DA DIFRAÇÃO DIFUSA</u>	14
		III.1 - Método de Laue .....	14
		III.2 - Método de Precessão de Buerger .....	15
		III.2.1 - Introdução .....	15
		III.2.2 - Causas de erro na intensida- de difusa em diagramas de - precessão .....	15
		III.2.3 - Condições experimentais ....	17
		III.2.4 - Resultados .....	17

<u>CAPÍTULO IV</u>	-	<u>MEDIDA DA DIFRAÇÃO DIFUSA COM DIFRATÔMETRO</u>	....	23
		IV.1 - Esquema da medida com difratômetro e radiação monocromática	.....	23
		IV.2 - Construção do monocromador de raios X e alinhamento	.....	24
		IV.3 - Verificação da contaminação por harmônicos	.....	26
		IV.4 - Método de medida	.....	26
		IV.4.1 - Condição de difração	.....	26
		IV.4.2 - Centragem do cristal	.....	28
		IV.4.3 - Medida da intensidade difusa de raios X	.....	31
		IV.5 - Resultados	.....	32
		IV.6 - Discussão	.....	33
<u>CAPÍTULO V</u>	-	<u>FALHAS DE EMPILHAMENTO E SEGREGAÇÃO DE ÁTOMOS NOS PLANOS (111)</u>	.....	38
		V.1 - Teoria de Paterson	.....	38
		V.2 - Teoria de Willis	.....	41
		V.3 - Medidas de intensidade difusa de raios X na direção (111)	.....	44
		V.4 - Dedução da expressão que relaciona o ângulo de varredura $\omega$ em termos de distância recíproca	.....	45
		V.5 - Resultados	.....	50
		V.6 - Discussão	.....	51

<u>CAPÍTULO VI</u>	-	<u>CONCLUSÕES</u> .....	56
<u>CAPÍTULO VII</u>	-	<u>CONFIRMAÇÃO DAS DESLOCAÇÕES POR MICROSCOPIA</u> <u>ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO</u> .....	57
		VII.1 - Introdução .....	57
		VII.2 - Preparação de amostras e métodos .....	58
		VII.3 - Resultados .....	59
		VII.4 - Discussão .....	60
<u>CAPÍTULO VIII</u>	-	<u>PROBLEMAS QUE SUSCITAM ÊSTE TRABALHO</u> .....	66
		<u>APÊNDICE: DIAGRAMAS DE FEIXE DIVERGENTE</u> .....	67
		<u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	72

## CAPITULO I

### INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DA PESQUISA

#### I.1 - Introdução

Já de algum tempo, o estudo de defeitos em cristais irradiados começou a despertar interesse devido a sua imediata aplicação em tecnologia de materiais, sobretudo na tecnologia nuclear e de semicondutores.

Os danos por irradiação em sólidos receberam um grande estímulo a partir de programas de desenvolvimento de componentes de reatores e de materiais usados em programas de exploração espacial, que estão igualmente sujeitos a intensa irradiação de partículas e ondas eletromagnéticas de alta energia. A existência de defeitos como por exemplo deslocamentos, rege de uma forma preponderante o comportamento mecânico do material utilizado, e compromete diretamente a sua performance.

É igualmente de vital importância em tecnologia de semicondutores o estudo de defeitos e o domínio de uma metodologia para a identificação e análise de diferentes tipos de -

defeitos localizados, visto que por exemplo, a presença de um pequeno número de deslocações causa um efeito catastrófico - nas propriedades semicondutoras.

Atualmente, com o advento de fontes de raios X de alta potência<sup>(1)</sup>, é possível obter-se uma imagem da topografia de raios X de uma pastilha de material semicondutor em poucos minutos e com o domínio dessa metodologia de defeitos localizados, a sua interpretação poderá ser realizada num tempo mínimo. No método convencional necessitaríamos de várias horas somente para a obtenção da imagem topográfica.

Este trabalho, que tem como tema central a difração difusa de raios X no estudo de defeitos por irradiação, é na realidade parte de um programa de pesquisa mais global no 'Estudo de defeitos por irradiação de neutrons e raios X'. Nela utilizam-se diversas técnicas em raios X tais como: difratometria de monocristais a partir do perfil de linha de reflexões de Bragg, técnicas de feixe divergente, difração múltipla de raios X, difração difusa de raios X e microscopia eletrônica de transmissão e de varredura.

## I.2 - Objetivos desta pesquisa

Os objetivos desta pesquisa são:

(1) Tentar identificar os tipos de defeitos predomi-

---

(1) A potência dos tubos convencionais de raios X é da ordem de 2 KW, no entanto os sistemas dotados de anti-cátodo rotativo (~ 3.000 r.p.m.) podem prover uma potência da ordem de 60 KW a 100 KW.

antes a partir de diagramas da distribuição de intensidade difusa no espaço recíproco.

- (2) Correlacionar a ocorrência dos defeitos com as condições de irradiação da amostra.
- (3) Com o auxílio de microscopia eletrônica de transmissão tentar visualizar os defeitos anteriormente evidenciados por meio da difração difusa de raios X.

CAPITULO II  
ESTUDO DE DEFEITOS EM CRISTAIS

II.1 - Introdução

Os defeitos cristalinos ou imperfeições cristalinas relacionam-se diretamente com outros campos, tais como:

- crescimento de cristais
- difusão de átomos em cristais
- propriedades elétricas e magnéticas em sólidos
- fenômenos de superfície
- comportamento mecânico
- efeitos de radiação

Desde que os defeitos interagem com os eletrons de condução, a densidade de defeitos presentes num cristal é de vital importância na ciência e tecnologia de semicondutores.

Os defeitos provêem centros de espalhamento e "armadilhas" para os eletrons, e portanto tornam-se um importante fator na limitação do livre caminho médio dos eletrons.

## II.2 - Estudo de defeitos por difração difusa de raios X.

À princípio, o aparecimento da radiação difusa no espectro de difração de raios X era considerado inconveniente. Naquela época, confundia-se com o background ou seja ruído sem qualquer conteúdo informativo.

À partir do seu estudo do espalhamento de raios X devido às vibrações térmicas, Debye (1913) criou um modelo relacionando a intensidade da radiação difusa espalhada com a intensidade das reflexões de Bragg. Ao desenvolverem este estudo, Faxen (1923) e Waller (1923, 1925 e 1928) perceberam que o caráter anisotrópico das estruturas cristalinas poderia ser facilmente evidenciado.

A experiência pioneira relacionando a variação de temperatura com o espectro de radiação difusa foi conduzido por Laval (1939), cujas medidas de intensidade foram feitas por espectrometria de ionização. Seguiram-se numerosas contribuições teóricas a esse respeito, lideradas por Raman e seus colaboradores (a partir de 1940), Born, Zachariasen, e outros.

Nas últimas décadas, com o desenvolvimento de modelos e teorias a respeito, foi possível mostrar que parte desta radiação difusa pode nos fornecer uma grande quantidade de informações acerca das propriedades físicas do cristal, ou seja o tipo de estrutura, propriedades elásticas 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. Neste projeto de pesquisa nos restringiremos às distorções estáticas da rede.

Por volta de 1946, Huang estabeleceu uma teoria em

difração de raios X devido aos efeitos de imperfeição, e, em especial para um tipo particular de defeito: o defeito pontual devido a átomos estranhos.

Já em 1949, Wilson mostrou que a difração difusa assim como o perfil de reflexões das linhas de Bragg eram modificadas pelo defeito conhecido como "falhas de empilhamento".

Matsubara (1952) estabeleceu um modelo para defeitos pontuais, e deduziu uma expressão geral em que a intensidade da radiação difusa é expressa em termos da transformada de Fourier.

Cochran (1956 - a,b,c) forneceu-nos uma contribuição ao estudo de defeitos, na qual mostra que a intensidade de raios X espalhada pelos defeitos está relacionada em forma simples com a transformada de Fourier desses defeitos.

Certas distribuições de defeitos, chamados de defeitos estruturais, produzem espalhamento difuso em zonas bem definidas do espaço recíproco.

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

O problema inverso de dada uma distribuição de intensidade no espaço recíproco, determinar qual o tipo ou tipos de defeitos que a produziram é muito mais fundamental, mas também muito mais difícil.

Um exemplo clássico desta análise é fornecido pelo caso do diamante, alguns dos quais apresentam "spikes" (espi-

gas) que começam em nós da rede recíproca e se estendem na direção dos eixos cristálinos. Muitas pesquisas foram feitas - tendentes a averiguar qual o tipo de defeito estrutural que causa essa anormalidade no diagrama de raios X (Raman e Nilakantan (1940), Hoerni e Wooster (1955), Caticha Ellis e Cochran (1957, 1958), Elliott (1960), e outros).

### II.3 - Defeitos por irradiação de neutrons e raios $\gamma$

Os reatores atualmente em uso podem prover fluxos da ordem de  $10^{12}$  a  $10^{15}$  neutrons/cm<sup>2</sup>.seg cujo espectro de energia é distribuído no intervalo de 0 a 10 MeV. O fluxo de neutrons é acompanhado de várias outras formas de radiação nuclear e - embora a amostra a ser irradiada possa ser protegida das partículas  $\alpha$  e fragmentos de fissão, existe sempre uma ocorrência de raios gama e raios beta.

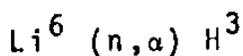
Sabe-se que os neutrons produzem a maioria dos deslocamentos dos átomos em sólidos, também chamado processo direto de deslocamento de átomos. Neste caso contribuem os neutrons de Energia alta ( $E > 10$  MeV). As reações nucleares ou processo indireto são causadas por neutrons de baixa energia  $E < 10$  MeV, sendo que a maior contribuição para este processo se deve aos neutrons térmicos.

No caso do LiF, este se danifica extensivamente como resultado da reação tipo fissão:



produzindo lacunas deixadas pelo  $\text{Li}^6$ , átomos impuros de  $\text{H}^3$  e  $\text{He}^4$ , e fluor. Processos de ionização e deslocamentos atômicos são entretanto os maiores responsáveis pela produção de danos da rede toda vez que a partícula alfa e o átomo de trítio dissipam 4.8 MeV de energia cinética (Ver C.A.F.Pimentel - Tese - 1972).

A contribuição percentual de diferentes espectros de neutrons para a reação



(Pimentel, Tese - 1972, pag. 28) é mostrado na tabela abaixo.

TABELA II.1

Neutrons	Intervalo de Energia	Contribuição percentual para a reação (n, $\alpha$ )
Têrmicos	$10^{-5} \text{ eV} < E < 0.45 \text{ eV}$	93.48
Intermediários	$0.45 \text{ eV} < E < 1 \text{ MeV}$	6.49
Rápidos	$1 \text{ MeV} < E < 10 \text{ MeV}$	0.03
Intermediários + Rápidos	$0.45 \text{ eV} < E < 10 \text{ MeV}$	6.50
Espectro Total	$10^{-5} \text{ eV} < E < 10 \text{ MeV}$	100.00

Por outro lado os raios gama e os raios beta causam um efeito de aquecimento na amostra ("gamma heating"), que é da ordem de 15 mW/gm num reator de grafite com  $10^{12}$  neutrons/cm<sup>2</sup>.seg, e de alguns watts/gm no núcleo de um reator de alto fluxo de D<sub>2</sub>O moderado com  $10^{14}$  neutrons/cm<sup>2</sup>.seg.

Um outro efeito de grande importância decorrente da irradiação de neutrons em cristais de LiF é a dissipação do gás de Fluor, que foi verificado irradiando-se amostras de LiF colocadas em tubos fechados de quartzo (Pério, Tournarie et Gance). O efeito dêste fenômeno irá se constituir na criação de vacâncias e clusters de vacâncias (M.Lambert - 1959).

#### II.4 - Teoria de Guinier: Modelo de plaquetas de átomos segregados de litio metálico paralelos aos planos (100)

Quando ocorre a reação  $\text{Li}^6(n,\alpha)\text{H}^3$ , o número de átomos deslocados foi estimado segundo cálculos teóricos (Seitz-1956), como sendo da ordem de 1.900 para cada fissão. Segundo Guinier para uma irradiação com fluxo integrado de  $1.5 \times 10^{19}$  neutrons/cm<sup>2</sup>, todos os átomos do cristal devem sofrer pelo menos um deslocamento, e quando o fluxo de radiação de neutrons ultrapassa  $5.0 \times 10^{17}$  neutrons/cm<sup>2</sup>, a intensidade difusa no espaço recíproco já apresentaria traços de difusão dirigidos segundo os eixos <100> da rede recíproca. (A.Guinier, 1962).

Entretanto pessoalmente Guinier afirmou que para obter êsse efeito são necessários fluências da ordem de  $10^{19} - 10^{20}$  neutrons/cm<sup>2</sup>. (Guinier, 1974).

O estudo de modelos de defeitos estáticos em cristais em relação com a distribuição da intensidade difusa no espaço recíproco, mostra que quando ocorre uma concentração da intensidade difusa segundo os eixos <100> da rede recíproca, isto significa que existe um defeito "planar" no cristal:

os planos (100) guardam sua estrutura periódica intacta, mas são desordenados uns em relação aos outros, ou seja certos planos entre eles são ocupados por átomos de diferente poder de difusão, e o espaçamento entre estes planos, que permanecem paralelos não correspondem à distância interreticular normal do cristal. Se estes planos de poder de difusão anormal estiverem intercalados no cristal sem que a posição dos planos seja perturbada, não se consegue explicar as variações da intensidade difusa observadas ao longo do eixo [100]. Por conseguinte admite-se que existem camadas de átomos diferentes da matriz.

Portanto, conclui Guinier, as zonas responsáveis pela difusão compreendem átomos diferentes daqueles do cristal. Fe Li e a presença destes átomos anormais provocam distorções da rede. Como o fluoreto de lítio irradiado contém átomos de lítio em excesso, ele supõe que as plaquetas provocadas por difusões planares são devidas às concentrações de átomos de lítio sobre os planos (100).

É difícil de se deduzir a partir de dados experimentais a repartição dos planos reticulares na zona perturbada. Existem dois parâmetros cujas influências se superpõem: o valor do fator de difusão do plano, isto é, a natureza dos átomos que o formam e o deslocamento do plano com respeito à sua posição normal na rede. É possível encontrar modelos para os quais a difusão calculada concorda satisfatoriamente com a experiência. Este modelo deve ser capaz de explicar a presença de um máximo situado na região entre a origem e o nó (200) da rede recíproca. Isto significa que existem planos na zona

perturbada que devem se encontrar a uma distância maior que o intervalo normal.

O modelo proposto por Lambert e Guinier é formado por uma ou duas camadas de átomos de lítio inseridos no fluoreto de lítio; a distância entre os planos segregados são maiores que o normal, desde que os átomos de lítio possuem um diâmetro superior que a médias dos diâmetros dos íons de  $F^-$  e  $Li^+$ .

Portanto, considera-se que no cristal existem segregações de dois tipos:

- a) segregação com um plano de átomos e
- b) segregação com dois planos de átomos.

Para uma proporção de 80% de segregação do tipo (a) e 20% do tipo (b) Lambert e Guinier obtiveram uma curva teórica de intensidade, que reproduz com boa aproximação as características fundamentais das curvas experimentais por eles obtidas.

No entanto devido à simetria cúbica do cristal, os planos de átomos segregados de lítio ocorrem com igual probabilidade nos planos  $\{100\}$ , de modo que a intensidade difusa ao redor de um nó do espaço recíproco, apresentaria de acordo com o modelo de segregação de átomos proposto por Lambert e Guinier, uma distribuição de spikes em três direções perpendiculares como na figura (II.1).



FIGURA (II.1): SPIKES DE INTENSIDADE DIFUSA DE ACÓRDO COM O MODELO DE GUINIER.

### II.5 - Irradiação das amostras

As amostras irradiadas com neutrons e raios gama foram preparadas em 1972 no Instituto de Energia Atômica, por Cecília Pimentel, K.Imakuma e outros.

Realizaram-se três tipos distintos de irradiações:

- (1) Irradiação com espectro total
- (2) Irradiação com neutrons de energia superior a 0.45 eV.
- (3) Irradiação com espectro gama.

As condições durante a irradiação: o fluxo e a fluência de irradiação, a temperatura da amostra, e o tempo de irradiação são ilustrados na tabela abaixo.

TABELA II.2 - Condições de irradiação dos cristais de LiF

Cristal	Temperatura (°C)	Tempo de Irradiação (horas)	Fluxo (n/cm <sup>2</sup> .seg)	Fluência (n/cm <sup>2</sup> )	Fluência de $\gamma$ (Fotons/cm <sup>2</sup> .seg)
1	113 ± 3	8.22	4.3x10 <sup>13</sup>	1.2x10 <sup>18</sup>	1.0x10 <sup>18</sup>
2	148 ± 4	8.55	4.0x10 <sup>13</sup>	1.0x10 <sup>18</sup>	1.0x10 <sup>18</sup>
3	173 ± 6	8.35	4.2x10 <sup>13</sup>	1.2x10 <sup>18</sup>	1.0x10 <sup>18</sup>
4	121 ± 4	8.50	2.5x10 <sup>13</sup>	0.78x10 <sup>18</sup>	1.0x10 <sup>18</sup>
5	Ambiente	13.95	-		0.1x10 <sup>18</sup>
6	120-180	-8.50	-4.5x10 <sup>13</sup>	-10 <sup>18</sup>	1.0x10 <sup>18</sup>

Sendo que os cristais 1, 2 e 3 foram irradiados com espectro total. O cristal 4 com neutrons rápidos + intermediários, o cristal 5 com espectro gama, e o cristal 6 com neutrons intermediários.

### CAPITULO III

#### MÉTODOS AUXILIARES NA MEDIDA DA DIFRAÇÃO DIFUSA

##### III.1 - Método de Laue

O método de Laue pode nos fornecer apenas uma idéia qualitativa da intensidade difusa no espaço recíproco fora das reflexões de Bragg. Este método não pode dar a distribuição de intensidade difusa quantitativamente porque não é possível separar o efeito dos diferentes comprimentos de onda no filme. Entretanto o chamado diagrama de Laue monocromático, permite obter medidas bastante precisas e têm sido usado extensivamente (Lonsdale - (1943), Amorós - (1957), e outros).

As figuras (III.1) e (III.2) mostram o diagrama de Laue por retrocesso, utilizando radiação de Molibdênio incidindo perpendicularmente no plano (100). A figura (III.1) corresponde ao cristal de LiF não irradiado, e a figura (III.2) corresponde ao cristal de LiF irradiado com neutrons. Nesta última podemos notar o aumento de radiação em torno das manchas de Laue devido aos defeitos produzidos pelos neutrons. O

método de Laue quando usado para o estudo de defeitos é modificado sendo usada radiação monocromática e uma grande precisão na orientação do cristal. Os diagramas ganham em clareza já que então o espalhamento difuso pode diferenciar-se da radiação branca. Esse método foi usado com bastante sucesso por Lonsdale (1942) no estudo do bencilo (Ver James, The Principles of the diffraction of X-rays, placa IV, figura 80). O método não é bem adequado para o estudo quantitativo do que acontece ao redor de um nó da rede recíproca, como mencionado anteriormente, mas é muito útil para detectar a presença de radiação difusa no espaço entre nós. Mesmo estes últimos não se prestam bem a determinações quantitativas, já que elas dependem em forma crítica da intersecção com a esfera de Ewald. Deve-se então usar pôses sucessivas alterando a posição do cristal em intervalos angulares pequenos como fez Lonsdale no trabalho citado.

### III.2 - Método de precessão de Buerger

#### III.2.1 - Introdução

A visão global da distribuição da intensidade difusa na rede recíproca, pode ser obtida utilizando o Método de precessão de Buerger, que fornece uma imagem sem distorção de planos dessa rede.

#### III.2.2 - Causas de erro na intensidade difusa em diagramas de precessão

Entretanto, as intensidades difusas observadas nos -

diagramas de precessão sō podem servir de um modo qualitativo, jã que elas estarãõ afetadas pelos seguintes êrros:

- (1) Os pontos fora dos nōs da rede recíproca que nãõ ficam sōbre o plano do espaço recíproco que estã sendo fotografado aparecem dobrados sōbre o filme, isto ē, cada um dēsses pontos corta duas vezes a esfera de Ewald durante um período de precessão, porē m sōmente aqueles pontos que estãõ sōbre o plano citado originam feixes que incidem sōbre o mesmo ponto do filme.

Este êrro ē de carãter sistemãtico e aparece sempre em todos os diagramas de precessão o que invalida como mētodo para medidas quantitativas de difraçãõ difusa. Contudo a câmara de precessão pode dar uma idēia qualitativa da distribuiçãõ de intensidade e foi com êsse intuito que a utilizamos.

- (2) Normalmente nãõ ē muito crítica a posiçãõ da fenda circular jã que sō sãõ visadas as reflexões de Bragg.

No nosso caso, uma assimetria de posiçãõ dessa fenda com relaçãõ ao feixe difratado (Ver figura III.3) pode cortar em forma assimétrica a distribuiçãõ ao redor de um nō.

- (3) A radiaçãõ utilizada nãõ ē monocromatizada, mas sim filtrada, de modo que teremos nos diagramas de precessão contribuições provenientes de uma parte da radiaçãõ branca.

### II.2.3 - Condições experimentais

Os diagramas de precessão foram obtidos com a câmara de precessão de Buerger acoplada ao gerador de raios X, Philips, modelo PW 1140.

Foi utilizada radiação filtrada de Molibdênio, e as exposições foram da ordem de 30 horas já que a intensidade difusa é bastante fraca. A orientação do cristal neste caso é bastante crítica, e por esta razão foi usado o método devido a Laves (citado por Buerger, "The precession method in X-ray crystallography").

### III.2.4 - Resultados

Dentre as seis amostras (Tabela II.2) analisadas pelo método de precessão, somente uma, cristal 6, irradiado com neutrons intermediários, apresentou uma acentuada distribuição de intensidade difusa.

As figuras (III-4) e (III-5) correspondem a dois planos perpendiculares da rede recíproca do cristal 6 que passam pela origem, (hko) e (ho $\ell$ ) respectivamente.

Observa-se no estrato (hko), da figura (III-4) a aparição da intensidade difusa distribuída segundo uma "espiga" (spike) que é perpendicular ao vetor  $\vec{H}(hk\ell)$  da rede recíproca em todos os pontos do extrato. O fato de as "espigas" ou "rabinhos" não estarem desdobrados em dois, indica que eles se encontram situados exatamente sobre o plano (hko).

Entretanto a figura (III-5), corresponde ao extrato (ho $\ell$ ), que dada a simetria cúbica do cristal deveria ser idên

tica  $\bar{a}$  anterior, mostra que os planos (002) e (00 $\bar{2}$ ) apresentam "rabinhos" embora muito mais fracos do que os das reflexões - (hko).

As figuras (III-6) e (III-7) correspondem aos estratos (hk1) e (hk2) respectivamente. Podemos notar em ambos os diagramas, a presença dos "rabinhos" deslocados para um dos lados dos nós da rede recíproca, e igualmente perpendiculares ao vetor da rede recíproca  $\vec{H}(hk\lambda)$ .

A assimetria da intensidade difusa ao redor de nós obtida por comparação entre os estratos (hko) e (ho $\lambda$ ), mostra que a distribuição dos defeitos já não possui simetria cúbica. A assimetria dos "rabinhos" poderia ser também devida à imprecisão da montagem.

Na verdade como veremos mais adiante essas duas razões para assimetria da distribuição devem estar atuando, já que as linhas de isodifusão medidas são também assimétricas - mas não tanto quanto sugerem os diagramas de precessão.

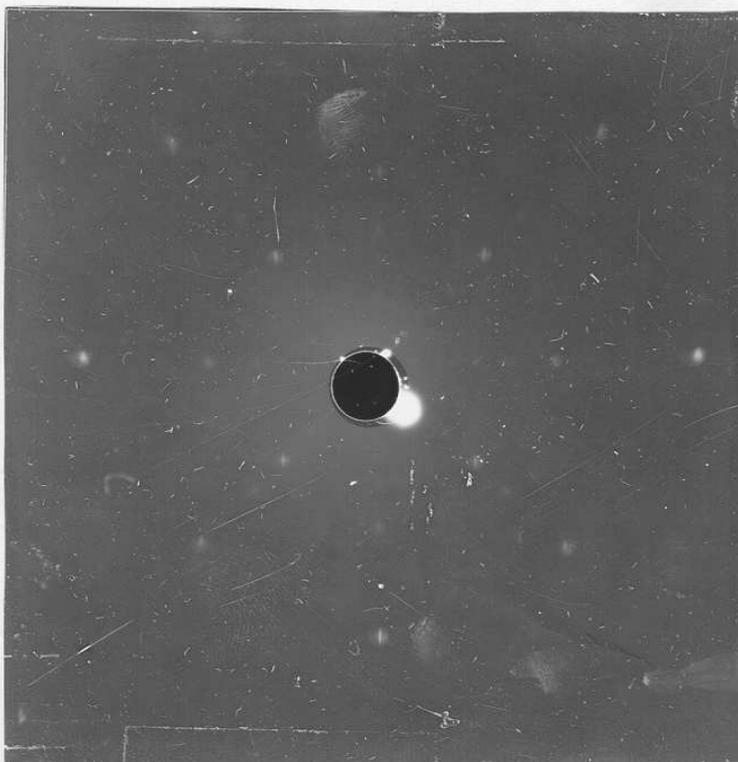


FIGURA (III-1) DIAGRAMA DE LAUE: CRISTAL NÃO IRRADIADO DE LiF. ORIENTAÇÃO: PLANO (100). CONDIÇÕES DO DIAGRAMA: 40KV, 30 MA. ANITCÁTODO - Mo, TEMPO EXPOSTO - 30 MINUTOS.



FIGURA (III-2) RADIAÇÃO DIFUSA DEVIDO AOS DEFEITOS: CRISTAL DE LiF IRRADIADO COM NEUTRONS. ORIENTAÇÃO: PLANO (100) CONDIÇÕES DO DIAGRAMA: 40 KV, 30 mA, ANITCÁTODO - Mo, - TEMPO EXPOSTO - 30 MINUTOS.

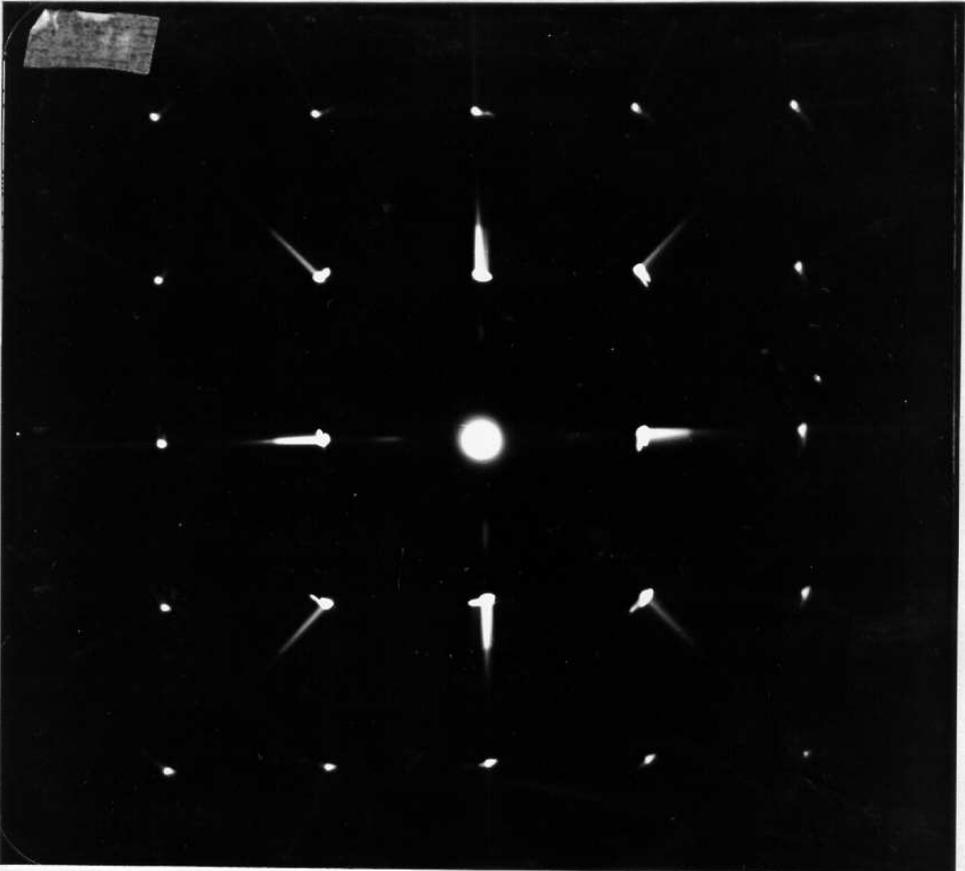


FIGURA (III-4) ESTRATO (hk0). LiF IRRADIADO. CONDIÇÕES DO DIAGRAMA. 40KV, 30 mA, RADIAÇÃO DE Mo (FILTRO:ZR), TEMPO DE EXPOSIÇÃO - 30 HORAS.

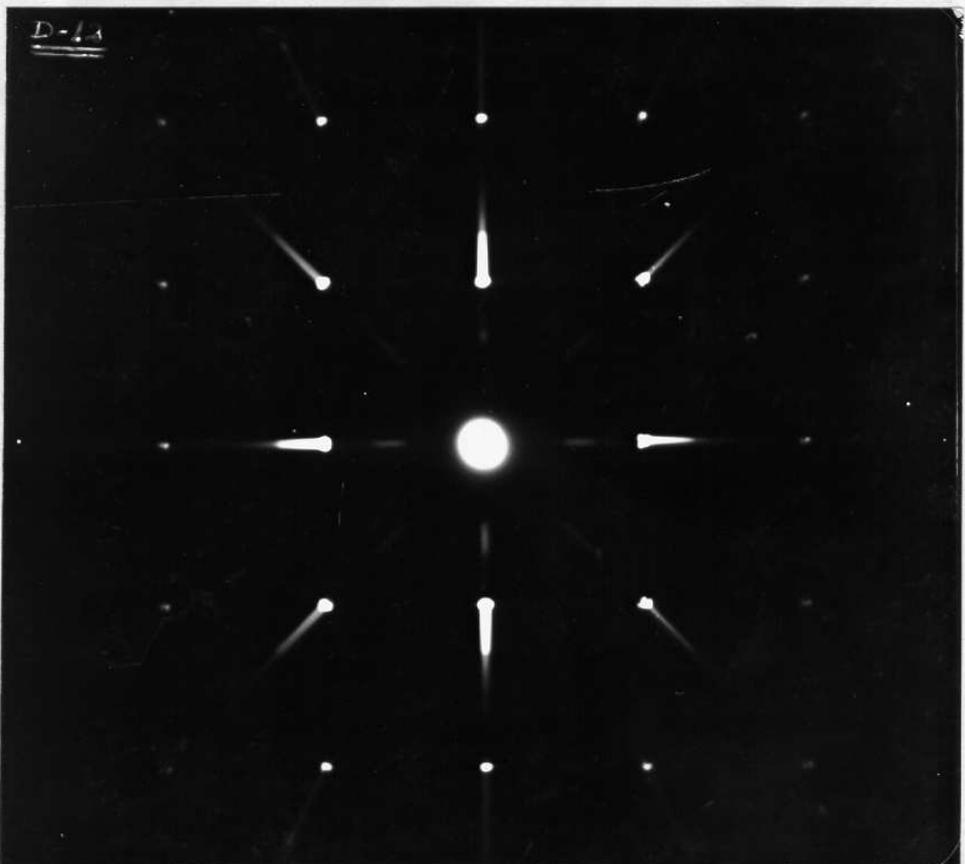


FIGURA (III-5) ESTRATO (ho2). LiF IRRADIADO. CONDIÇÕES DO DIAGRAMA: 40KV, 30 mA, RADIAÇÃO - Mo (FILTRO:ZR), TEMPO DE EXPOSIÇÃO - 25 HORAS.

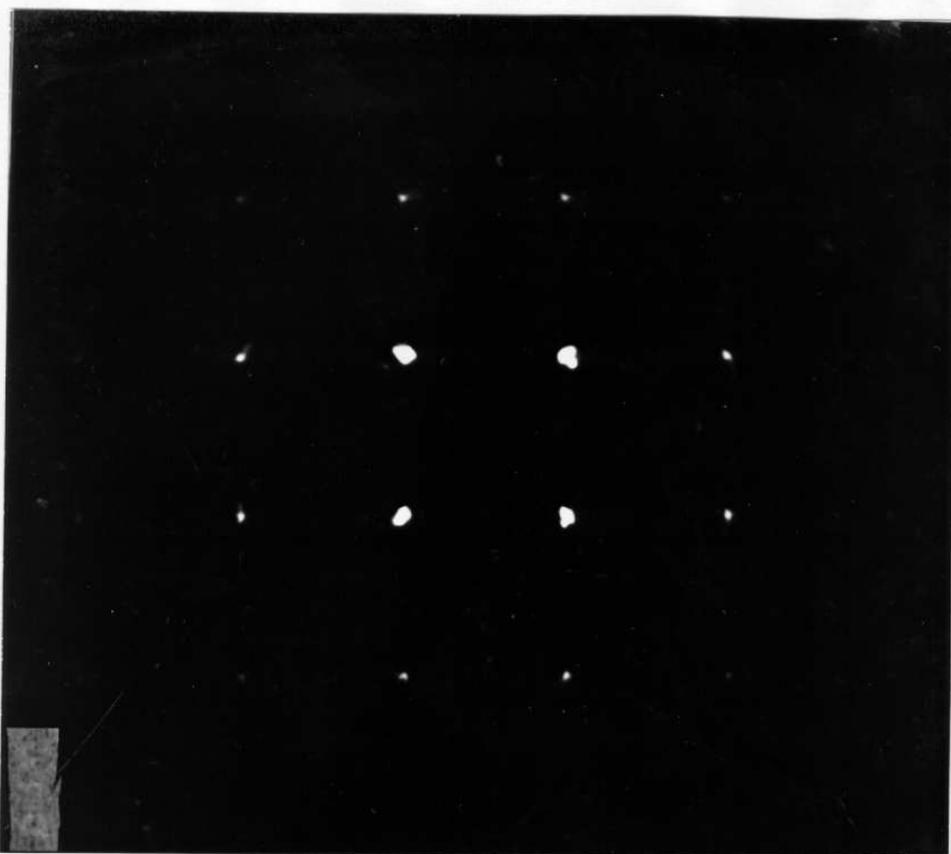


FIGURA (III-6) ESTRATO (hk1). LiF IRRADIADO. CONDIÇÕES:  
RADIÇÃO - Mo (FILTRO:ZR), 40 KV, 30 mA, TEMPO EXPOSTO -  
- 25 HORAS.

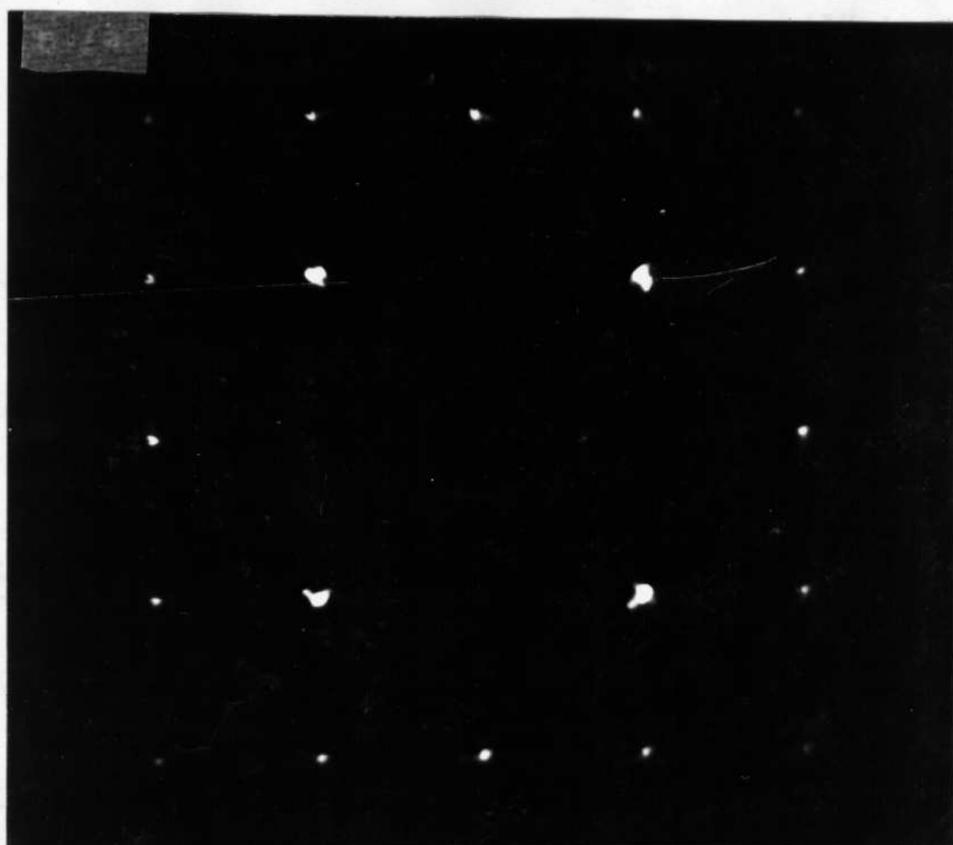


FIGURA (III-8) ESTRATO (hk2). LiF IRRADIADO. CONDIÇÕES:  
RADIÇÃO - Mo (FILTRO:ZR), 40 KV, 30 mA, TEMPO EXPOSTO -  
- 25 HORAS.

## CAPÍTULO IV

### MEDIDA DA DIFRAÇÃO DIFUSA COM DIFRATÔMETRO

#### IV.1 - Esquema da medida com difratômetro e radiação monocromática

O arranjo experimental usado neste trabalho para a medida da difração difusa esquematizado na figura (IV.1) consta do monocromador, goniostato de monocristal e detetor de cintilação.

A radiação após colimada incide no cristal monocromador. A radiação difratada é novamente colimada antes de incidir na amostra. Nesta montagem o cristal monocromador e a amostra formam um arranjo paralelo.

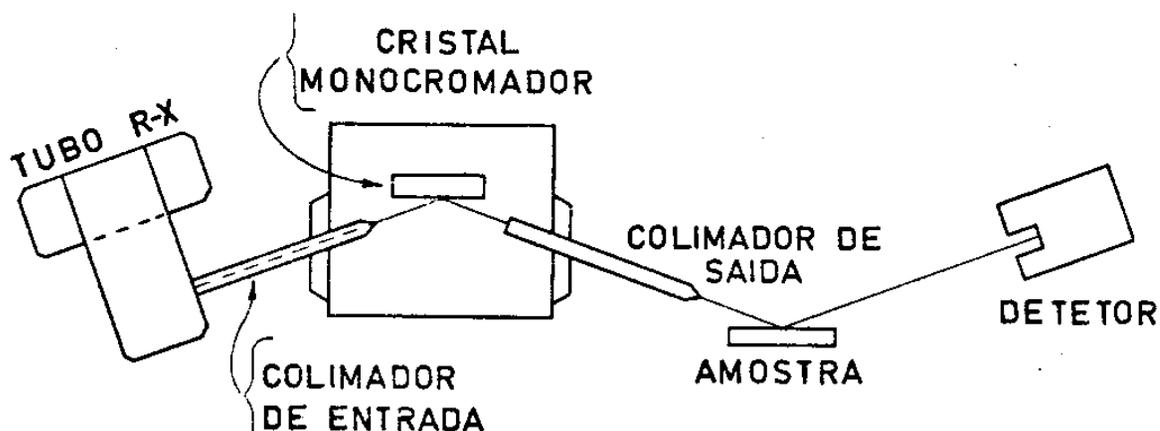


FIGURA (IV.1). ESQUEMA DO ARRANJO EXPERIMENTAL: O CRISTAL MONOCROMADOR E A AMOSTRA FORMAM UM ARRANJO PARALELO.

Os equipamentos usados foram:

- Gerador de raios X, Rigaku Denki, modelo D-10C, Estabilidade: variação de  $\pm 0.005\%$  na saída para uma variação de  $\pm 10\%$  na entrada.
- Goniômetro horizontal, Rigaku Denki, modelo SG-8B.
- Goniostato de quatro eixos.
- Equipamento auxiliar para alinhamento do monocromador : Laser He-Ne.

#### IV.2 - Construção do monocromador de raios X e alinhamento.

A sua escolha deu-se devido à ausência do harmônico de segunda ordem, devido a que a reflexão 222 é proibida, assim como à propriedade de boa refletividade deste material e à sua resistência a exposições prolongadas aos raios X.

O monocromador de raios X projetado e construído no Laboratório de Cristalografia da UNICAMP, como parte deste projeto de pesquisa, consta basicamente de um corpo central onde é montado uma cabeça goniométrica sobre um eixo suprido com movimento de rotação. Este eixo dispõe de dois ajustes : um ajuste-grosso e outro fino, afim de variarmos o ângulo de incidência no monocromador. Na cabeça goniométrica é fixado então o cristal de Germânio, cuja superfície (orientado na direção (111)) - perfeitamente polida permite um alinhamento óptico prévio. O cristal monocromador pode então dispor de dois movimentos de translação (x e y), e de dois movimentos de rotação perpendiculares entre si. Além disso dois colimadores são ajustados no corpo central: o colimador de entrada e o colimador de saída. Ambos dispõem de ajustes que possibilitam movimentos em qualquer direção.

e podem funcionar com diferentes diâmetros das fendas, de acordo com a divergência do feixe monocromático requerido.

A figura (IV-2) nos fornece uma vista do monocromador já ajustado e alinhado junto ao tubo de raios X e ao difratômetro horizontal.

O alinhamento do monocromador foi feito com radiação de cobre, sendo que inicialmente foi efetuado um alinhamento prévio com o auxílio de um laser Helio-Neon colocado no lugar do detector (mantendo a posição  $\theta$  e  $2\theta$  no zero), de modo que o feixe de luz seguisse uma trajetória inversa daquela seguida pelos raios X.

Em seguida esta operação foi efetuada com raios X sendo registrado a distribuição de intensidade numa película fotográfica colocada no centro do goniostato.

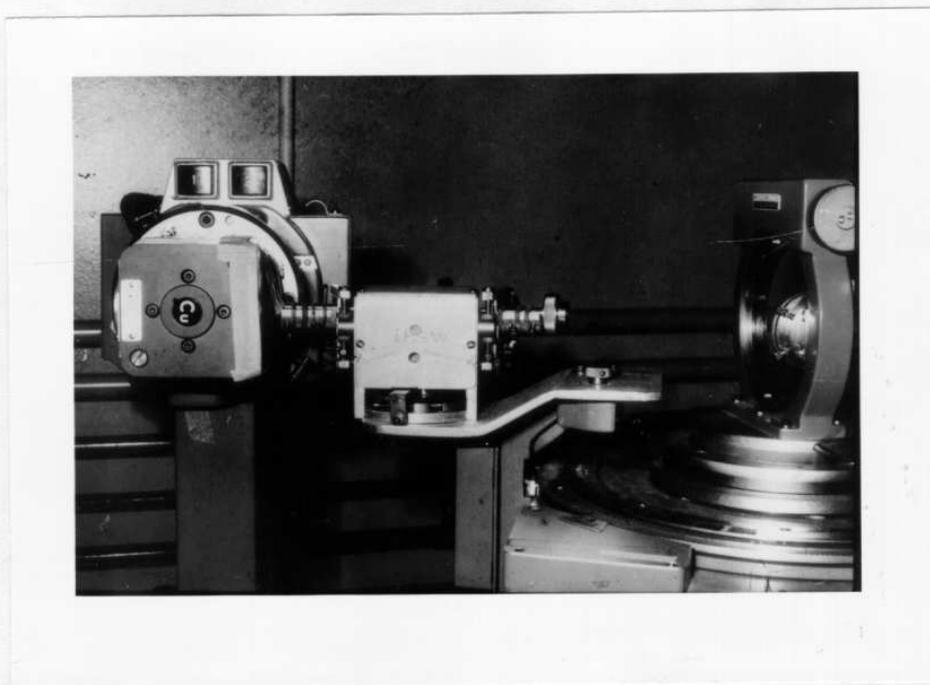


FIGURA (IV-2). MONOCROMADOR DE RAIOS X AJUSTADO JUNTO AO TUBO E AO GONIÔMETRO.

O alinhamento final e o refinamento foram feitos adap

tando-se fendas convenientes e ajustando o colimador de saída de modo a eliminar a radiação  $K\alpha_2$  e de que a  $K\alpha_1$  passasse pelo eixo do goniostato.

#### IV-3 - Verificação da contaminação por harmônicos

O cálculo para verificação da contaminação por harmônicos no feixe difratado indica a existência de harmônicos de ordem 1 a 4, para uma tensão de aceleração dos eletrons de 45KV. A segunda harmônica é nula para o Ge nessa orientação. Para o caso da terceira harmônica a relação de intensidade para  $\lambda CuK\alpha$  e  $\lambda CuK\alpha/3$  foi calculado por Caticha-Ellis e K.Imakuma- (1972) mostrando ser da ordem de  $3.0 \times 10^4$ .

#### IV.4 - Método de Medida

##### IV.4.1 - Condição de Difração

A figura (IV.3) nos fornece uma representação da condição de difração para uma posição particular do cristal.

O monocristal da figura é provido de movimentos de rotação através dos eixos  $\psi, \chi$  e  $\omega$ , sendo esses eixos perpendiculares entre si; associamos a esse cristal a rede recíproca correspondente. Seja  $\vec{s}_0$  a direção do feixe de raios X incidente, e  $\vec{s}$  a direção do feixe difratado. Se através dos eixos de rotação alteramos a geometria de difração, de modo que a extremidade do vetor  $(\vec{s} - \vec{s}_0)$  toque um nó da rede recíproca, teremos um feixe difratado.

Ao variarmos o ângulo  $\theta$ , que é formado pela direção do feixe incidente e o plano refletor, o vetor  $(\vec{s} - \vec{s}_0)$  desloca-se na direção do eixo  $\vec{c}^*$  nas condições da figura (IV.3) Deste modo podemos medir intensidades ao longo de todo o eixo  $\vec{c}^*$ .

O eixo  $\chi$  possibilita uma variação do vetor recíproco - ao longo de um arco que está contido no plano  $(\vec{b}^*, \vec{c}^*)$ . Para pequenas variações de  $\chi$ , podemos considerar que a extremidade do vetor recíproco se desloca na direção do eixo  $\vec{b}^*$ .

O eixo  $\psi$  acarreta uma variação no plano  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$ , como é mostrado através da circunferência gerada pela intersecção do cône com o plano  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$ . Este cône é obtido posicionando-se o vetor recíproco no ponto  $P'$  (figura IV.3), com o auxílio do eixo  $\chi$ , e a seguir girando o cristal em torno do eixo  $\psi$ .

Desta forma, coordenando-se convenientemente os movimentos dos eixos  $\psi, \chi, \omega$  e  $2\theta$  (detetor), podemos efetuar medidas de intensidade difusa em todo o espaço recíproco.

A figura (IV.4) representa igualmente a condição de difração, porém com o auxílio da esfera de Ewald.

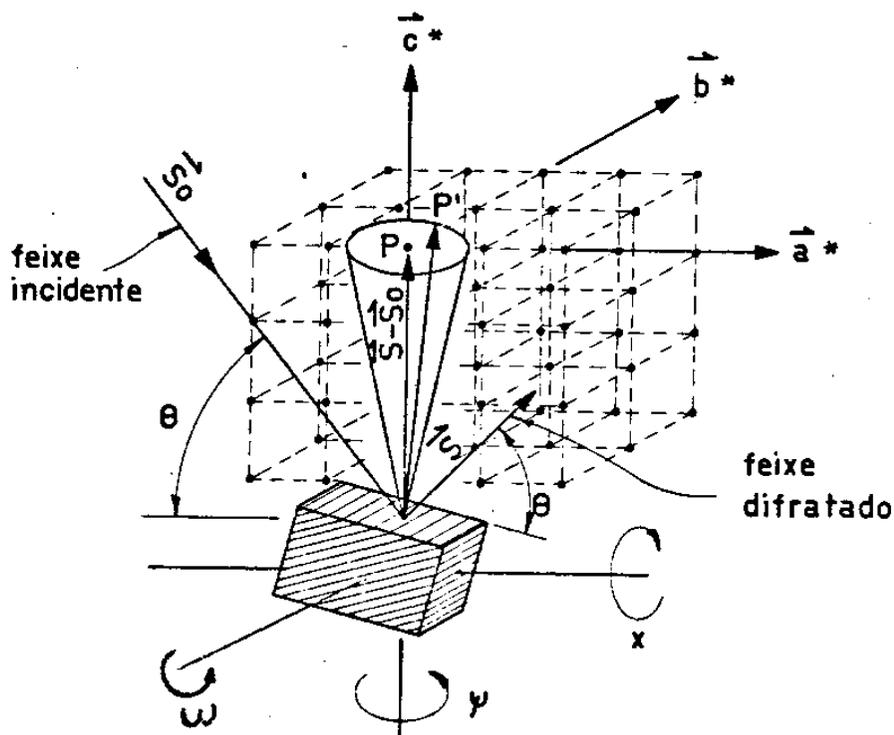


FIGURA (IV.3). REPRESENTAÇÃO DA CONDIÇÃO DE DIFRAÇÃO EM TÊRMOS DA REDE RECÍPROCA.

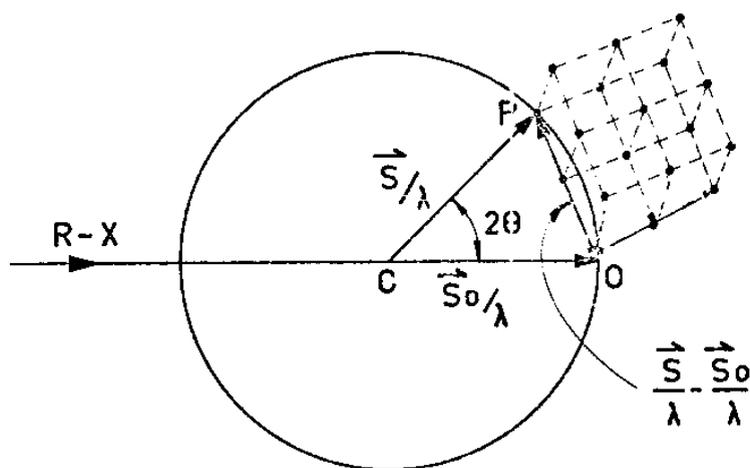


FIGURA (IV.4). A REPRESENTAÇÃO DA CONDIÇÃO DE DIFRAÇÃO COM O AUXÍLIO DA ESFERA DE EWALD.

#### IV.4.2 - Centragem do cristal

O feixe monocromatizado foi alinhado de modo a incidir exatamente no centro do goniostato de quatro eixos. Esta verificação é feita por meio de duas fendas circulares e paralelas de diâmetro 0.3 mm aproximadamente, e que se adaptam no goniostato de quatro eixos. O cristal é montado sobre uma cabeça goniométrica que se adapta ao goniostato, de modo que o eixo  $\psi$  seja normal à superfície refletora do cristal, como mostrado na Figura (IV.5). Dessa maneira fazemos com que a borda (traço) do cristal coincida com o centro da focalização da luneta através do ajuste na cabeça goniométrica. Ao girarmos a amostra de  $180^\circ$  em torno do eixo  $\chi$ , a borda do cristal deverá também ser coincidente com o centro da focalização da luneta. Esta operação com  $\chi = 0^\circ$  e  $\chi = 180^\circ$  deverá ser repetida até que haja coincidência dos traços nas duas posições.

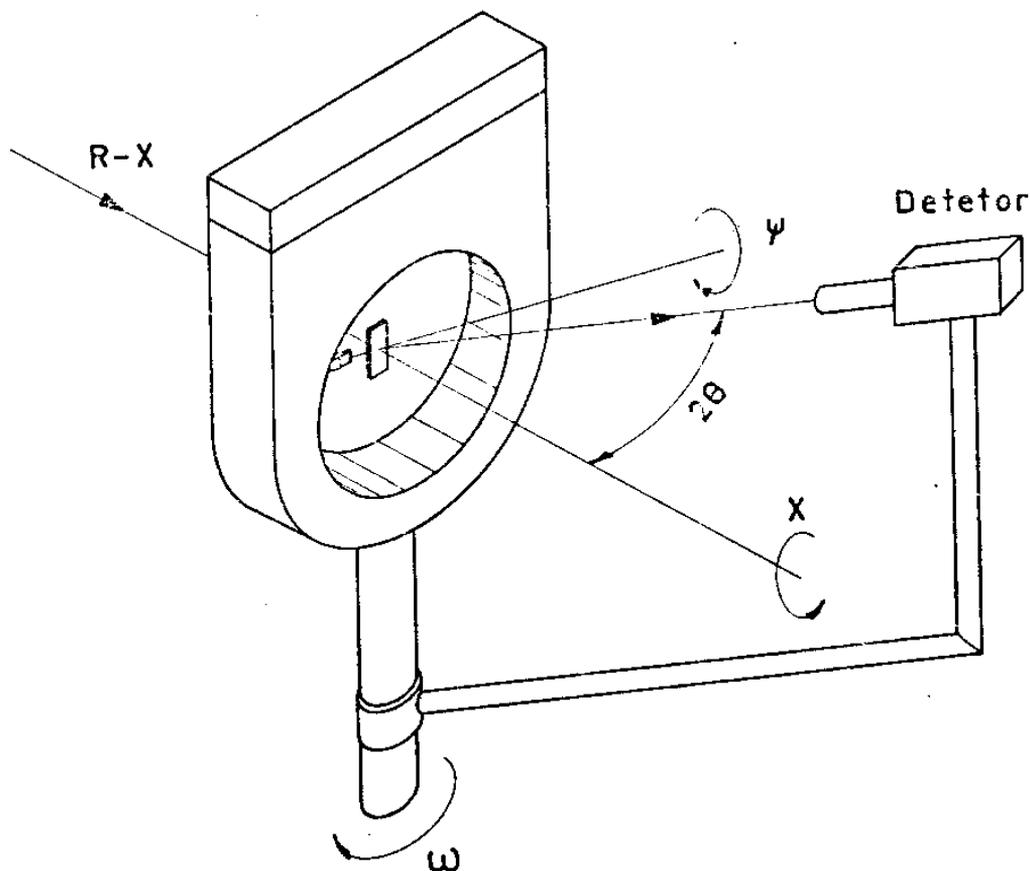


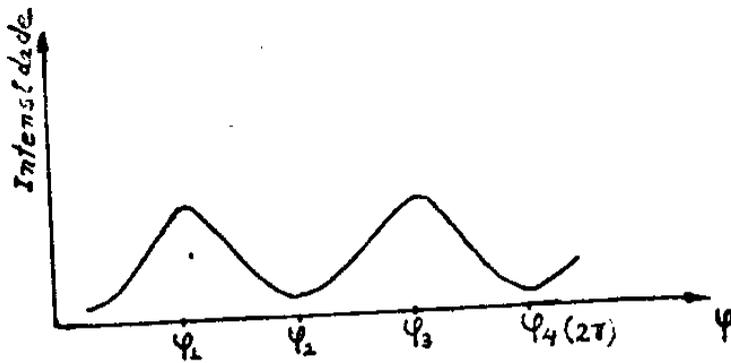
FIGURA (IV.5). GONIOSTATO DE QUATRO EIXOS: MONTAGEM DO CRISTAL COM O EIXO  $\psi$  PERPENDICULAR À SUPERFÍCIE REFLETORA DO CRISTAL.

Na etapa seguinte, a centragem do cristal se efetua com o feixe de raios X. Com o  $n\bar{o}$  (200) por exemplo na condição de difração, devemos ter intensidade difratada constante para qualquer valor de  $\psi$ , exceto quando ocorre difração múltipla, desde  $\psi = 0^\circ$  até  $\psi = 360^\circ$ , o que significa que o eixo  $\psi$  está coincidente com o vetor recíproco  $\vec{H}_{200}$ . Para isto devemos efetuar o alinhamento de modo a superpor o eixo  $\psi$  ao vetor recíproco  $\vec{H}_{200}$ .

A figura (IV.6) ilustra a condição de difração para o  $n\bar{o}$  200, no entanto com o vetor recíproco  $\vec{H}_{200}$  ainda não coincidente com o eixo  $\psi$ . Portanto se girarmos a amostra em torno do eixo  $\psi$ , a partir de  $\psi_1$ , o vetor  $\vec{H}_{200}$  não mais estará tocando a superfície da esfera de Ewald, não havendo pois feixe difratado. Somente teremos novamente um feixe difratado quando  $\vec{H}_{200}$

tocar a esfera na posição  $\psi_2$ . A variação de intensidade quando giramos ao redor de  $\psi$  terá então dois máximos como na figura - (IV.7). Com o eixo  $\psi$  perpendicular ao eixo  $\omega$ , o ajuste pode fazer-se rapidamente tomando um valor  $\psi_{12} = (\psi_1 + \psi_2)/2$  e ajustando o eixo  $\omega$  e o arco da cabeça goniométrica (arco horizontal) que fornece uma rotação paralela ao do eixo  $\omega$ . Como geralmente não ocorre que um dos arcos esteja horizontal para o valor  $\psi_{12}$ , então será necessário iterar o processo até que a intensidade seja constante para qualquer valor do ângulo  $\psi$ , a menos das posições em que ocorrem reflexões múltiplas.

As posições  $\psi_3$  e  $\psi_4$  dos mínimos podem as vezes serem usadas para refinar o ajuste quando se está perto da posição final.



FIGURA(IV.6). VARIAÇÃO DA INTENSIDADE EM FUNÇÃO DO EIXO  $\psi$ .



200, que coincide de uma forma bastante aproximada com o plano (2k $\ell$ ).

Para um certo valor de  $\psi$ , o eixo k fica no plano da figura (vêr figura (IV.8)). Para explorar o plano (hko), basta deixar  $\psi$  fixo nesse valor e usando  $2\theta$  como parâmetro fazer sucessivas varreduras  $\omega$ .

Para o plano (hol) basta repetir o processo com o valor de  $\psi$  incrementado de  $90^\circ$ .

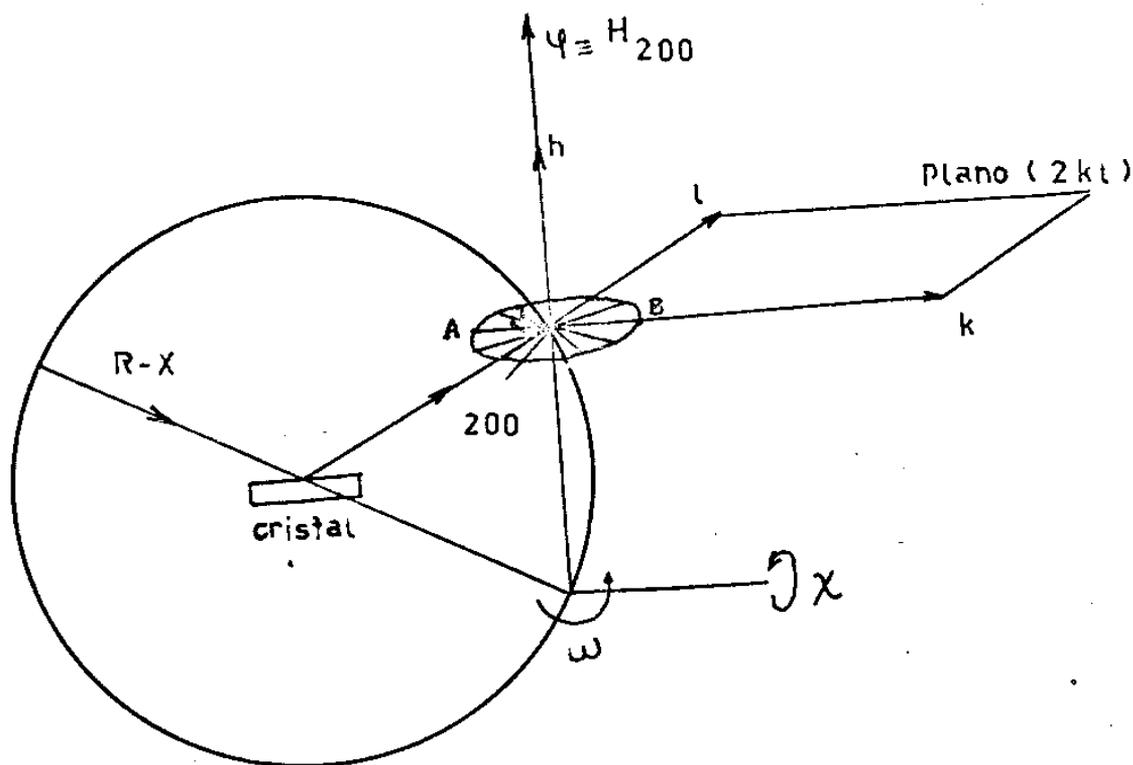


FIGURA (IV.8). MEDIDA DE INTENSIDADE DIFUSA EM TRÊS PLANOS PASSANDO POR 200.

#### IV.5 - Resultados

A partir das medidas de intensidade difusa, foram confeccionados diagramas da distribuição de isointensidades sôbre os três planos passando pelo n $^\circ$  200 e perpendiculares entre si. O diagrama da figura (IV.9), (IV.10) e (IV.11) corres-

pondem a distribuição de isointensidade ao redor de 200 nos planos  $(2k\ell)$ ,  $(hko)$  e  $(ho\ell)$  respectivamente.

Podemos notar que há uma concordância na distribuição dessas medidas com as obtidas anteriormente pelo método de precessão, embora não sejam visíveis rabinhos tão acentuados quanto nestas últimas. Este fato justifica-se plenamente, de acordo com a observação feita no item (III.2.2 - Causas de erro na intensidade difusa em diagramas de precessão), e ao fato de que o filme comporta-se como um detetor não linear.

#### IV.6 - Discussão

Um cristal danificado de acordo ao modelo de segregação de átomos nos planos 100 proposto por Guinier para o caso do fluoreto de lítio irradiado com neutrons, deverá apresentar "spikes" de intensidade difusa nas três direções dos eixos recíprocos e passando pelo nó (200) por exemplo. Como vimos no Capítulo II, item II.4, esta distribuição foi atribuída por Guinier à existência de plaquetas de lítio metálico segregadas paralelamente aos planos (100).

No nosso caso constatamos com diagrama de precessão, a existência de rabinhos perpendiculares aos vetores recíprocos de intensidade forte na direção  $\vec{H} \wedge \vec{c}^*$ , e mais fraca na direção  $\vec{H} \wedge \vec{b}^*$ . As medidas de intensidade referidas acima mostram uma distribuição em torno dos nós da rede recíproca. No entanto, esta distribuição mostra que o dano não verifica o modelo de segregação tipo Guinier.

Podemos concluir que no caso de irradiação do fluoreto de lítio com neutrons intermediários e sob as condições de irradiação especificadas na tabela II.2, não há ocorrência de pla -

quetas de lítio metálico segregadas.

O fluxo ou dose recebida pelo cristal é da ordem de  $10^{18}$  neutrons/cm<sup>2</sup>, sendo que na opinião do Prof. Guinier seria necessário uma dose da ordem de  $10^{19}$  a  $10^{20}$  neutrons/cm<sup>2</sup> para produzir a plaqueta. Observamos entretanto que o fenômeno é qualitativamente diferente do que foi observado por Guinier e colaboradores em condições de irradiação não bem especificados no que se refere a espectro e temperatura, cuja influência nos danos produzidos foi mostrado por Pimentel e Caticha-Ellis (1974).

Acreditamos que o diferente comportamento desta amostra deve ser atribuído fundamentalmente ao fato de se ter evitado a irradiação com neutrons térmicos, que são responsáveis pela formação de 93.4% dos defeitos.

PLANO (2kl)

Escala:

~~1~~cm: 4' (em  $\omega$ )

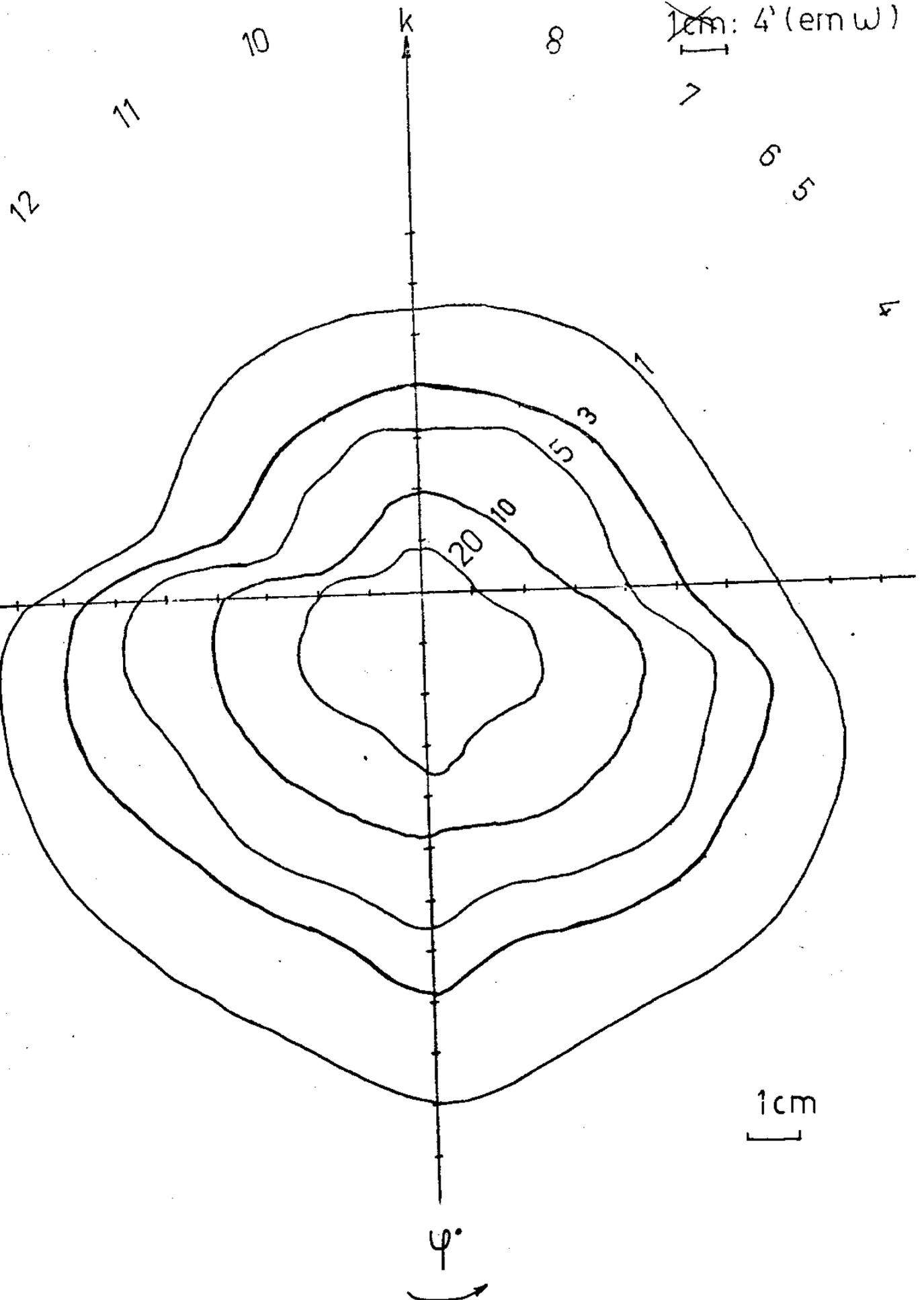


FIGURA (IV.9) DISTRIBUIÇÃO DAS ISOINTENSIDADES NO PLANO (2kl).

PLANO (hko)

Escala :

1 cm :  $(\frac{1}{16})^\circ P\theta \sigma u$

0.5 cm :  $(\frac{1}{16}) P/2\theta$

1 cm :  $(\frac{1}{16}) P/w$

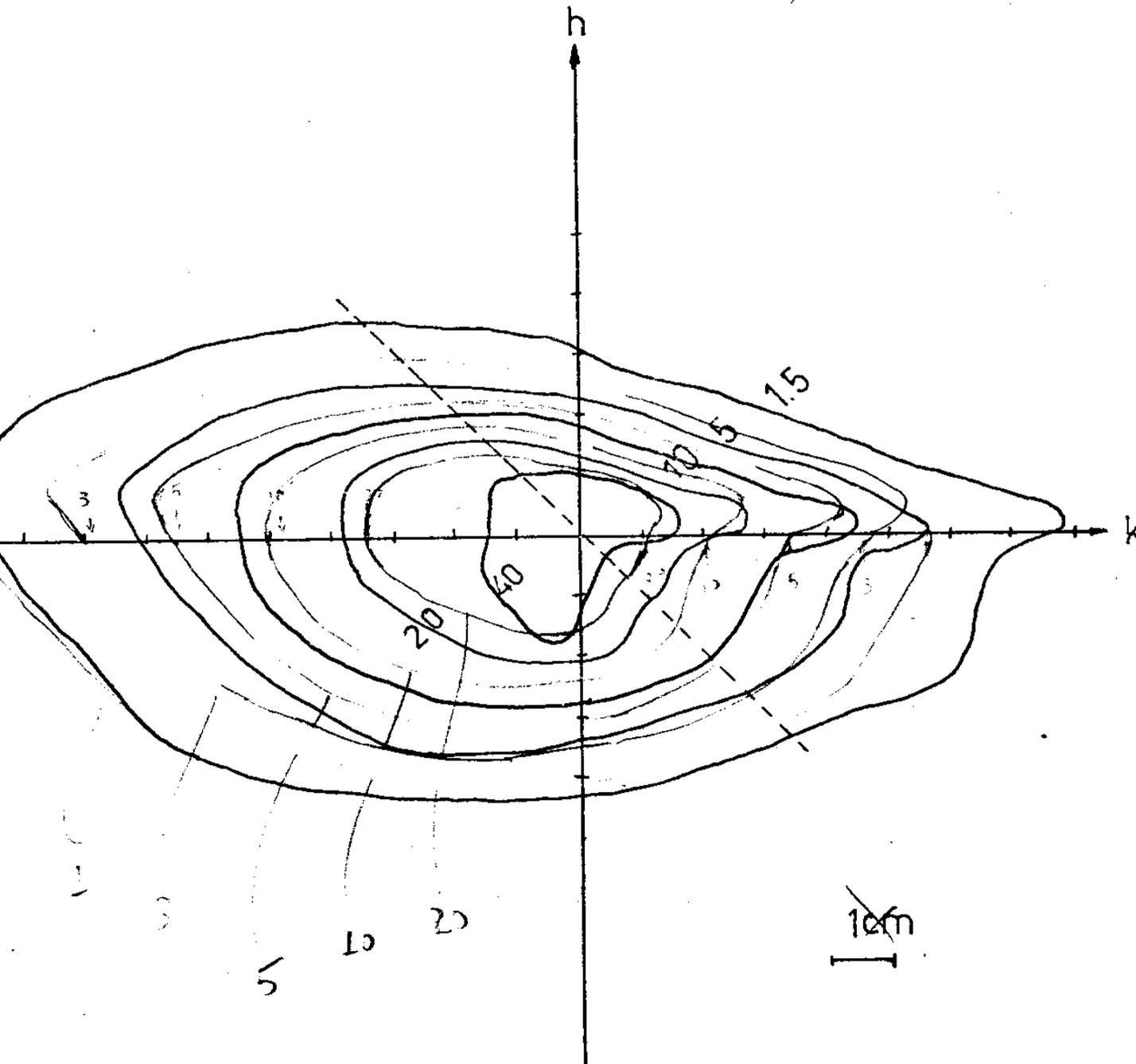


FIGURA (IV.10) INTENSIDADE DIFUSA NO PLANO (hko)

PLANO (hol)

Escala:

0.5cm :  $(\frac{1}{16})^\circ P/2\theta$

1cm :  $(\frac{1}{16})^\circ P/w$

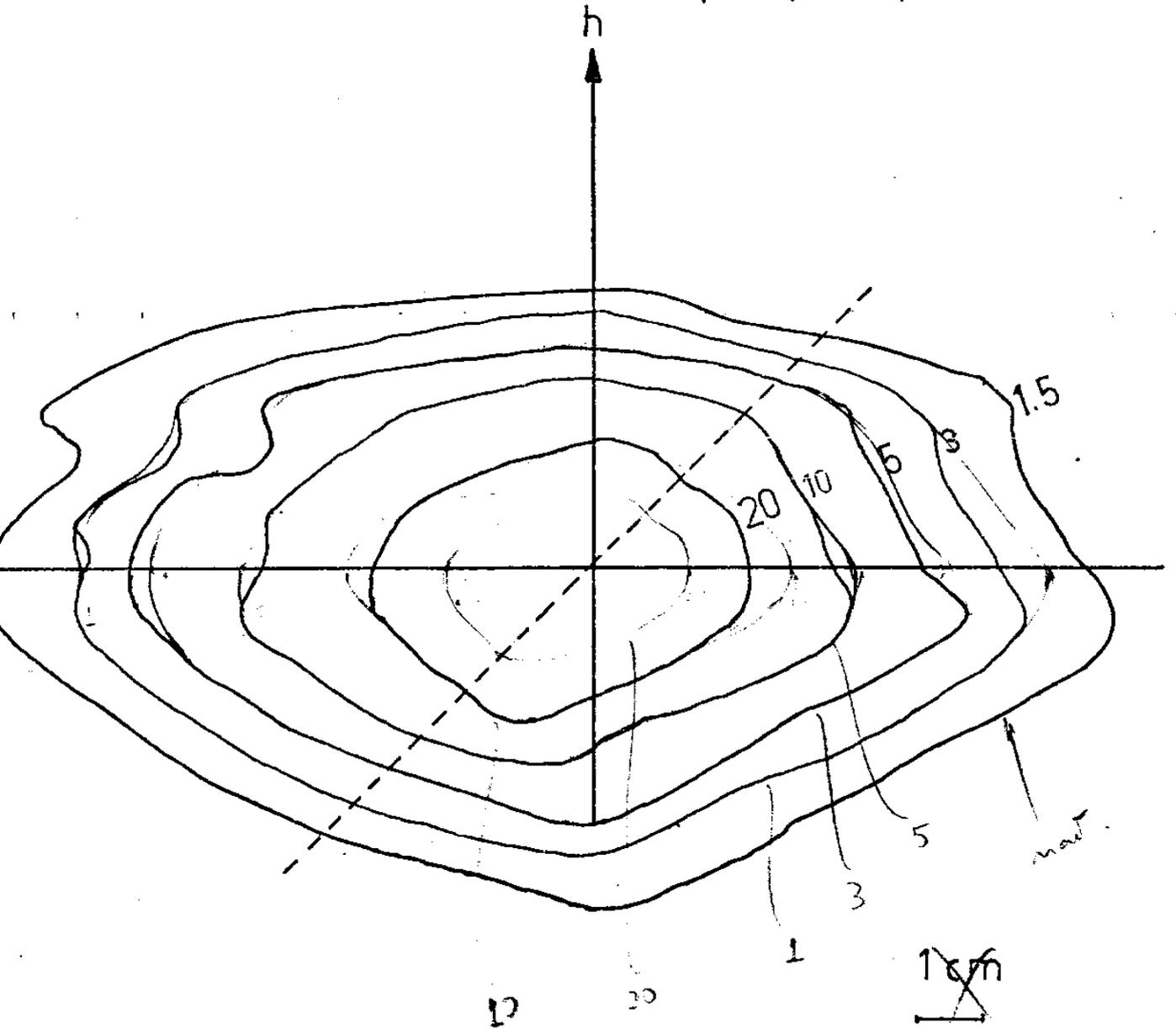


FIGURA (IV. 11) DISTRIBUIÇÃO DA INTENSIDADE DIFUSA NO PLANO (hol).

Se denominarmos por  $\vec{S}_0$  a direção do feixe de raios X incidente, a intensidade espalhada na direção  $\vec{S}$  será:

$$I = \sum_j \sum_{j'} F_j F_{j'}^* \exp \left[ \frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}) \right], \quad (1)$$

onde  $F_j$  e  $F_{j'}$  são os fatores de estrutura das celas unitárias nas posições definidas pelos raios vetores  $\vec{r}_j$  e  $\vec{r}_{j'}$ .

Escrevendo:

$$(a) \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3,$$

onde  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$  são os vetores de base da rede recíproca hexagonal e  $h_1$ ,  $h_2$  e  $h_3$  são variáveis contínuas, sendo  $h_3$  a direção perpendicular ao planos (111);

$$(b) \vec{r}_j = j_1 \vec{a}_1 + j_2 \vec{a}_2 + j_3 \vec{a}_3,$$

onde  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são vetores de base da rede cúbica.

$$(c) \text{ Sejam: } j_1' = j_1 + m_1$$

$$j_2' = j_2 + m_2$$

$$j_3' = j_3 + m_3$$

Então,

$$I = \sum_j \sum_m F_j F_{j+m}^* \exp \left[ 2\pi i (h_1 m_1 + h_2 m_2 + \frac{h_3 m_3}{3}) \right] \quad (2)$$

Seja  $J_m = \langle F_j F_{j+m}^* \rangle$ , o valor médio do produto  $F_j F_{j+m}^*$  para todos os pares das celas separadas pelo vetor  $m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$ ,

$F_j$  e  $F_{j+m}$  podem ser assumidas como a amplitude espalhada por átomos que pertencem às camadas compactas separadas por  $(m_3 \vec{a}_3)$ . Portanto  $J_m$  pode ser calculado em termos da densidade de falhas e do valor de  $m_3$ , pois não há perturbação no arranjo regular no interior das camadas compactas.

Então  $J_m = J_{m_3}$ , independente de  $m_1$  e  $m_2$ .

Portanto,

$$I(h_1, h_2, h_3) = \sum_{m_1} \exp[2\pi i h_1 m_1] \sum_{m_2} \exp[2\pi i h_2 m_2] \sum_{m_3} J_{m_3} \exp\left[\frac{2\pi i h_3 m_3}{3}\right] \quad (4)$$

que é diferente de zero somente quando,

$$h_1 = H$$

$$h_2 = K$$

com  $H$  e  $K$  inteiros.

Ou seja,

$$I(H, K, h_3) = C \sum_{m_3} J_{m_3} \exp\left[2\pi i h_3 \frac{m_3}{3}\right], \quad (5)$$

onde  $C$  é uma constante.

A equação (5) expressa que o alargamento do pico corresponde à direção  $\vec{b}_3$  no espaço recíproco, ou seja, perpendicular ao plano das falhas.

Sejam  $P_m^0$ ,  $P_m^+$  e  $P_m^-$  as probabilidades de que duas camadas  $m$  se encontrem na posição relativa A...A, A...B, e A...C respectivamente, e se denominarmos por  $\alpha$  a probabilidade de que uma falha ocorra em uma dada camada na sequência ABC ABC....

Paterson mostrou que:

$$J_{m3} = P_m^0 + P_m^+ \exp \left[ 2\pi i \frac{H-K}{3} \right] + P_m^- \exp \left[ -2\pi i \frac{H-K}{3} \right], \quad (6)$$

$$\text{sendo } P_m^0 + P_m^+ + P_m^- \equiv 1$$

Para  $H-K = 3N$  ( $N$  inteiro),  $J_{m3}=1$ , e para êste valor a equação (5) apresenta um pico de intensidade para  $h_3=3N'$ , e valor zero fora dêste ponto.

Substituindo a equação (6) em (5), e considerando o caso em que  $H-K=3N \pm 1$  ( $N$  inteiro) temos:

$$I(H,K,h_3) = C \left\{ 1 + 2 \sum_1^{\infty} \left[ (1-3\alpha(1-\alpha))^{1/2} \right]^n \cdot \cos 2\pi n \left( \frac{h_3}{3} + \frac{1}{2} \pm \frac{\theta}{2\pi} \right) \right\} \quad (7)$$

A expressão (7) corresponde a uma distribuição simétrica de intensidade e depende da probabilidade de ocorrência de falhas ( $\alpha$ ) e da distância recíproca ( $h_3$ ) na direção  $[111]$ .

## V.2 - Teoria de Willis

Willis fez uma extensão da teoria de Paterson para o espalhamento difuso de raios X de cristais cúbicos de faces centradas com falhas de empilhamento, considerando o efeito de segregação em planos normais a direção  $[111]$ . O efeito de segregação reflete-se na assimetria da distribuição de intensidade no espaço recíproco.

A intensidade espalhada das reflexões  $H-K=3N \pm 1$  ( $N$  inteiro) em função da distância recíproca  $h_3$  ( $h_3$  corresponde a direção  $[111]$ ), e dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  ( $\alpha$  corresponde a proba

bilidade de ocorrência de falhas de empilhamento, e  $\beta$  corresponde a probabilidade de ocorrer átomos segregados) foi obtida por Willis como sendo:

$$I(h_3) = 1 + 2\alpha(1-\alpha)\beta(\beta+2) - 2E \cos(2\pi h_3 \pm E) + 2D \frac{\cos(4\pi h_3 \pm \delta) + Z \cos(2\pi h_3 \pm \delta \mp \gamma)}{1 + Z^2 + 2Z \cos(2\pi h_3 \pm \gamma)} \quad (8)$$

onde:

$$E \cos \epsilon = \frac{1}{2} [1 + 4\alpha(1-\alpha)\beta + \alpha(1-\alpha) \cdot \beta^2]$$

$$E \sin \epsilon = \frac{1}{2} \sqrt{3} (1-2\alpha) [1 - \alpha \cdot (1-\alpha) \cdot \beta^2]$$

$$Z^2 = 1 - 3\alpha + 3\alpha^2 \quad (9)$$

$$\tan \gamma = \sqrt{3} (1-2\alpha)$$

$$D \cos \delta = -\frac{1}{2} + 3\alpha - 3\alpha^2$$

$$D \sin \delta = \frac{1}{2} \sqrt{3} (1-2\alpha) [1 + 2\alpha \cdot (1-\alpha)\beta]$$

O parâmetro  $\beta$  é definido como,

$$\beta = \frac{f_2}{f_1} - 1,$$

onde  $f_2$  e  $f_1$  são os fatores de espalhamento atômico da camada segregada e da matriz respectivamente.

O valor de  $\beta=0$  corresponde ao caso de Paterson (item V.1) em que não se considera a existência de segregação.

Se substituirmos o valor de  $\alpha=0,25$  e  $\beta=0,0$  nas expressões (8) e (9), a distribuição de intensidade no espaço recí-

proco apresentará um efeito de alargamento do perfil, mantendo entretanto uma simetria em relação ao máximo de intensidade. Este corresponde ao caso de falhas sem segregação, Figura (V.1) - curva (a). No caso em que consideramos falhas com segregação em que  $\alpha = 0.25$  e  $\beta = 1.0$ , a distribuição de intensidade será influenciado simultâneamente pelo efeito de alargamento e de assimetria do perfil, Figura (V.1) - curva (b).

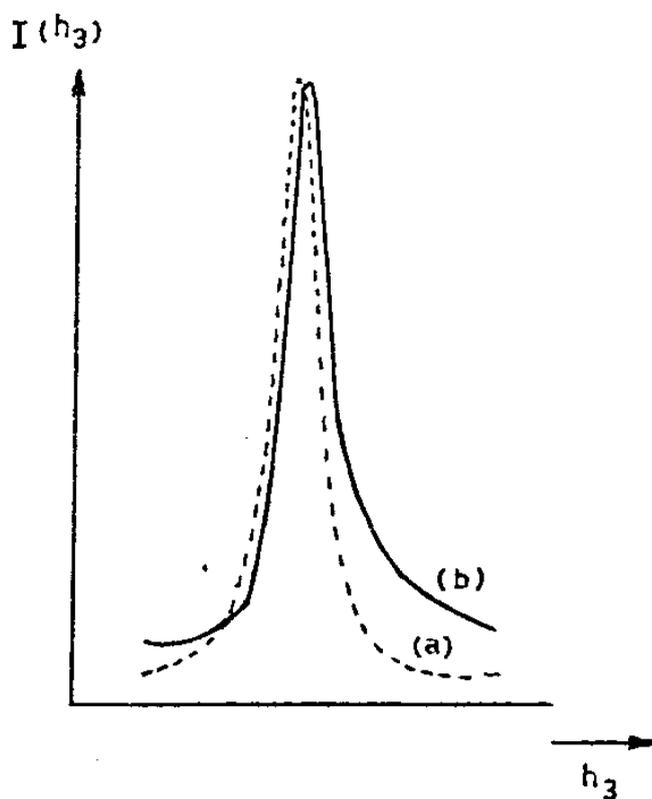


FIGURA (V.1): DISTRIBUIÇÃO DE INTENSIDADES NA DIREÇÃO

111 PARA REFLEXÕES COM  $H-K = 3N \pm 1$ .

CURVA (A): FALHAS SEM SEGREGAÇÃO.

CURVA (B): FALHAS COM SEGREGAÇÃO.

V.3 - Medidas de intensidade difusa de raios X na direção  $[111]$

A distribuição de intensidade difusa na direção  $[111]$  do cristal de LiF irradiado foi efetuada a partir da medida da distribuição de intensidade difusa no plano ( $\pi$ ) contendo o eixo recíproco  $h$  e a direção  $[111]$ . (Figura (V.2)).

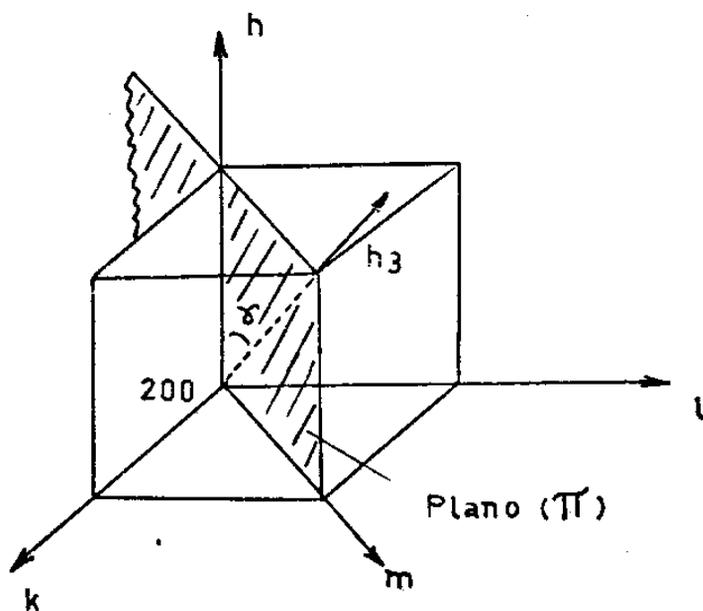


FIGURA (V.2): PLANO ( $\pi$ ) PASSANDO PELO NÓ 200 E CONTENDO A DIREÇÃO  $[111]$ .

A medida de intensidade no plano ( $\pi$ ) foi obtida usando o mesmo procedimento do item (IV-4.3), isto é, para o valor de  $\psi$  ( $\psi=45^\circ$  a partir do eixo b) de modo que o eixo m fique no plano da figura (ver Figura (V.3)), foram efetuadas sucessivamente varreduras em  $\omega$  usando  $2\theta$  como parâmetro.





E então:

$$v = v_{\parallel} \quad (2)$$

Denotando a seguir a relação entre os ângulos:

$$\Delta\omega = \epsilon - \alpha + \delta \quad (3)$$

$$\tan\delta = \delta = \frac{\Delta x^* \operatorname{sen} \gamma}{H + \Delta x^* \cdot \operatorname{cos} \gamma} \quad (4)$$

$$\operatorname{cos} \alpha = \operatorname{sen} \theta_v = \frac{v/2}{1/\lambda} = \frac{\lambda \cdot v}{2} = \frac{\lambda}{2} (H + \Delta x^* \cdot \operatorname{cos} \gamma) \quad (5)$$

$$\operatorname{cos} \epsilon = \operatorname{sen} \theta = \frac{H/2}{1/\lambda} = \frac{\lambda H}{2} \quad (6)$$

Substituindo os valores dos ângulos  $\delta$ ,  $\alpha$  e  $\epsilon$  das expressões (4), (5) e (6) em (3):

$$\Delta\omega = \operatorname{Arc} \operatorname{cos} \left( \frac{\lambda H}{2} \right) - \operatorname{Arc} \operatorname{cos} \left( \frac{\lambda v}{2} \right) + \operatorname{Arc} \operatorname{tan} \frac{\Delta x^* \cdot \operatorname{sen} \gamma}{H + \Delta x^* \cdot \operatorname{cos} \gamma} \quad (7)$$

Se assumirmos que  $\Delta x^*$  é muito menor que  $H$ , então:

$$\operatorname{Arc} \operatorname{tan} \frac{\Delta x^* \cdot \operatorname{sen} \gamma}{H + \Delta x^* \cdot \operatorname{cos} \gamma} = \frac{\Delta x^* \operatorname{sen} \gamma}{H} \quad (8)$$

E portanto,

$$\Delta\omega = \operatorname{Arc} \operatorname{cos} \left( \frac{\lambda H}{2} \right) - \operatorname{Arc} \operatorname{cos} \left( \frac{\lambda v}{2} \right) + \frac{\Delta x^* \operatorname{sen} \gamma}{H} \quad (9)$$

De acordo com a relação (5), como:

$$\frac{\lambda v}{2} = \frac{\lambda H}{2} + \frac{\lambda \Delta x^*}{2} \cdot \operatorname{cos} \gamma,$$

podemos expressar a diferença dos Arco cossenos na equação (9):

$$\text{Arc cos } \left( \frac{\lambda H}{2} \right) - \text{Arc cos } \left( \frac{\lambda V}{2} \right)$$

na forma,  $F(H) - F(H + \Delta H) = \Delta H \left( \frac{dF}{dH} \right)$  .

Onde  $F = \text{Arc cos } \psi(H)$

$$\psi(H) = \cos F$$

$$\frac{d\psi}{dF} = - \sin F$$

Então,

$$\frac{dF}{dH} = \frac{d\psi}{dH} \frac{dF}{d\psi} = - \left( \frac{d\psi}{dH} \right) \frac{1}{\sin F} \quad (10)$$

mas:  $\psi = \frac{\lambda H}{2}$  ,  $\frac{d\psi}{dH} = \frac{\lambda}{2}$  e

$$\sin F = \sin \left[ \text{Arc cos } \left( \frac{\lambda H}{2} \right) \right] = \sin \left( \frac{\pi}{2} - \theta \right) = \cos \theta$$

Substituindo na relação (10):

$$\frac{dF}{dH} = - \left( \frac{\lambda}{2} \right) \frac{1}{\cos \theta}$$

A diferença dos Arco cossenos torna-se:

$$\text{Arc cos } \left( \frac{\lambda H}{2} \right) - \text{Arc cos } \left( \frac{\lambda V}{2} \right) = \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\cos \theta} (\Delta x^* \cos \gamma) \quad (11)$$

Portanto a equação (9) pode ser escrita finalmente co

mo:

$$\Delta\omega = \left[ \frac{\lambda}{2} \frac{\cos \gamma}{\cos \theta} + \frac{\text{sen } \gamma}{H} \right] \Delta x^* \quad (12)$$

Substituindo na expressão (12) os valores de:

$$\cos \gamma = 1/\sqrt{3}$$

$$\text{sen } \gamma = \sqrt{2/3}$$

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$$

$$H = 2a^*$$

Temos:

$$\Delta\omega = 2.12 \Delta x^* \quad (13)$$

Sendo  $\Delta\omega$  expresso em radianos e

$\Delta x^*$  expresso em  $\text{\AA}^{-1}$

Se expressarmos  $\Delta\omega$  em graus, e  $\Delta x^*$  como fração do es  
paçamento recíproco  $a^*$ , temos:

$$\delta x^* = \frac{\Delta x^*}{a^*} = \frac{\Delta\omega(^{\circ}) \cdot \pi/180}{2.12 \cdot a^*} \frac{\text{\AA}^{-1}}{\text{\AA}^{-1}}$$

$$\therefore \delta x^* \cong \frac{\Delta\omega(^{\circ})}{30.0} \quad (14)$$

Onde  $\delta x^*$  é o deslocamento na direção  $[111]$  medido a partir de 200 com unidades  $a^*$ .

Portanto  $\delta x^*$  variará entre 0 e  $\sqrt{3}$ , quando o ponto P da figura (V.4) variar entre os nós  $P_0(200)$  e  $(311)$ .

### V.5 - Resultados

A distribuição das isointensidades no plano  $\pi$  é mostrada na figura (V.5). A escala do eixo horizontal (m) é graduada em centímetros, onde usamos o fator de conversão para 1 cm. correspondendo a  $(1/16)^\circ$  em  $\omega$ . Sobre o eixo vertical (h) um centímetro corresponde a  $(1/8)^\circ$  de  $2\theta$ . As isointensidades correspondem a unidades arbitrárias, sendo que o centro do diagrama corresponde ao pico de Bragg do nó 200.

A partir desta distribuição foi traçado o perfil de intensidade ao longo do eixo  $h_3$  (Figura (V.6)), sendo a distância recíproca convertida em unidades de espaçamento recíproco ( $a^*$ ).

Observamos a presença de assimetria na distribuição da intensidade em torno do máximo de Bragg, a que poderia ser devida a presença de falhas de empilhamento com segregação nos planos perpendiculares a direção  $h_3$ , ou seja os (111), ou então a deslocações. Poderão coexistir também defeitos pontuais que ocasionam o aparecimento de intensidade difusa na base do perfil, no entanto distribuída simetricamente em torno do nó da rede recíproca.

Procuramos então verificar se realmente existem falhas de empilhamento com segregação, para o que aplicamos a

Teoria de Willis para o cálculo dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  que regem a probabilidade de ocorrência de falhas de empilhamento e de átomos segregados respectivamente nas medidas obtidas. Devido a complexidade das expressões (8) e (9) do item V.2, que relacionam a intensidade de raios X espalhado em função desses parâmetros e de  $h_3$ , este cálculo foi efetuado por método numérico.

Se chamarmos o primeiro membro da expressão (8) por

$$A = I(h_3) \quad ,$$

$$\text{e por } B = f(\alpha, \beta, h_3) \quad ,$$

que corresponde ao segundo membro da expressão considerada, definimos  $F$  como sendo:

$$F = A - B$$

Para cada valor da distância recíproca ( $h_3$ ) em  $B$ , corresponde um valor da intensidade ( $I(h_3)$ ), que no caso foi utilizado os dados da curva experimental. Como são conhecidos os limites de variação da probabilidade de falhas de empilhamento e da probabilidade de ocorrer átomos segregados (Willis-1959), foram tomados valores de  $\alpha$  e  $\beta$  incrementados de 0.01 a partir do limite inferior, esperando-se que quando obtivessemos  $F=0$ , isto corresponderia aos valores de  $\alpha$  e  $\beta$  procurados. O resultado deste cálculo é apresentado na figura (V.7), que mostra a convergência de  $F$  para um valor mínimo, correspondendo a  $\beta = -0.49$  e  $\alpha = 0$ .

#### V.6 - Discussão

A interpretação dada para a ocorrência do valor nulo

para o parâmetro  $\alpha$  é que o modelo de Willis não ocorre neste caso, ou seja que não há falhas de empilhamento, e portanto - não há segregação nos planos (111).

Uma vez comprovada a não existência de segregação , de falhas de empilhamento, e o conhecimento de que os defeitos pontuais não podem causar assimetria no perfil, todos êsses - resultados sugerem a existência de deslocações no cristal irradiado.

A existência das deslocações foi comprovada posteriormente por microscopia eletrônica de transmissão, que será - abordada no Capítulo VII.

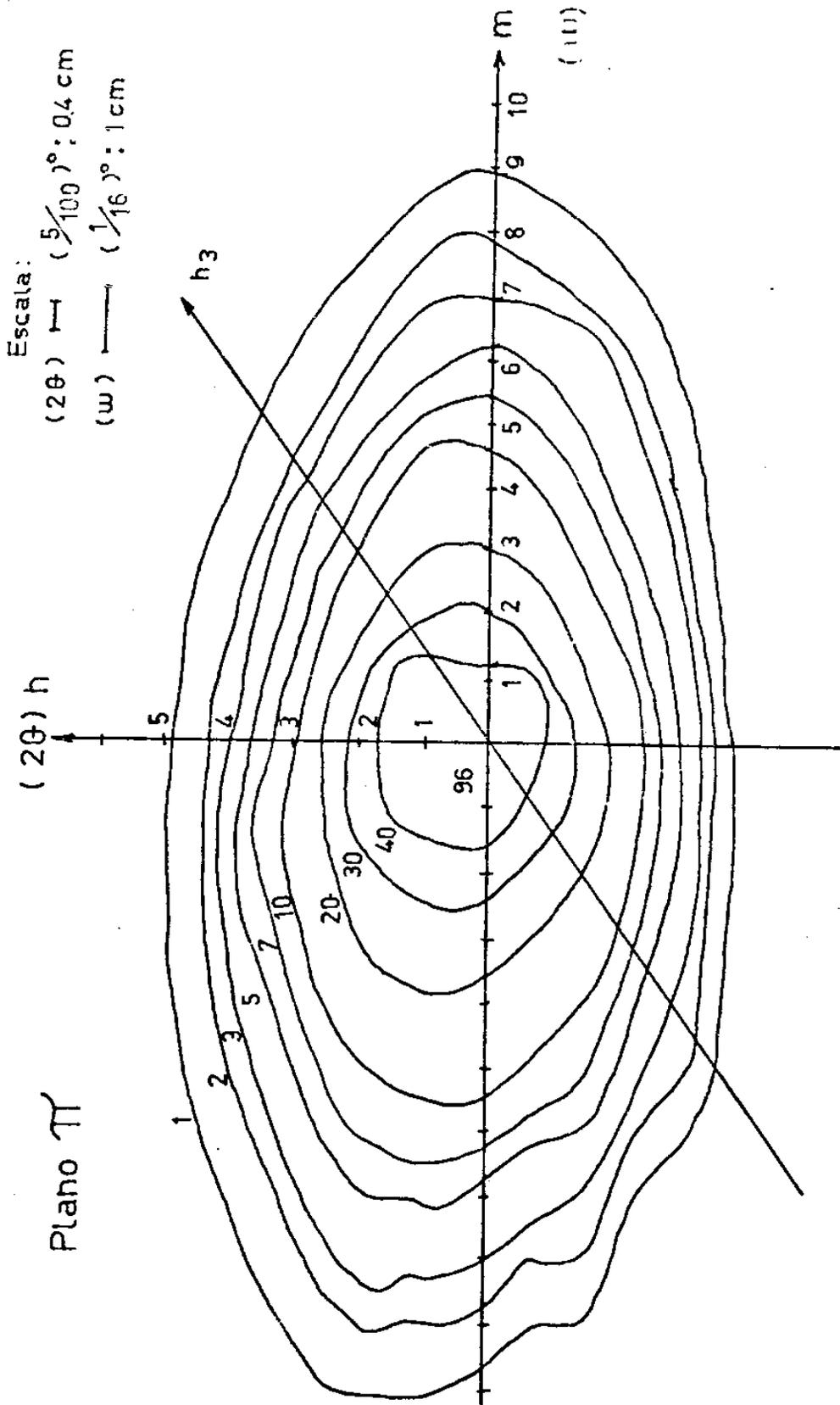


FIGURA (V.5): DISTRIBUIÇÃO DE ISOINTENSIDADES NO PLANO  $\pi$  QUE CONTEM A DIREÇÃO [111].

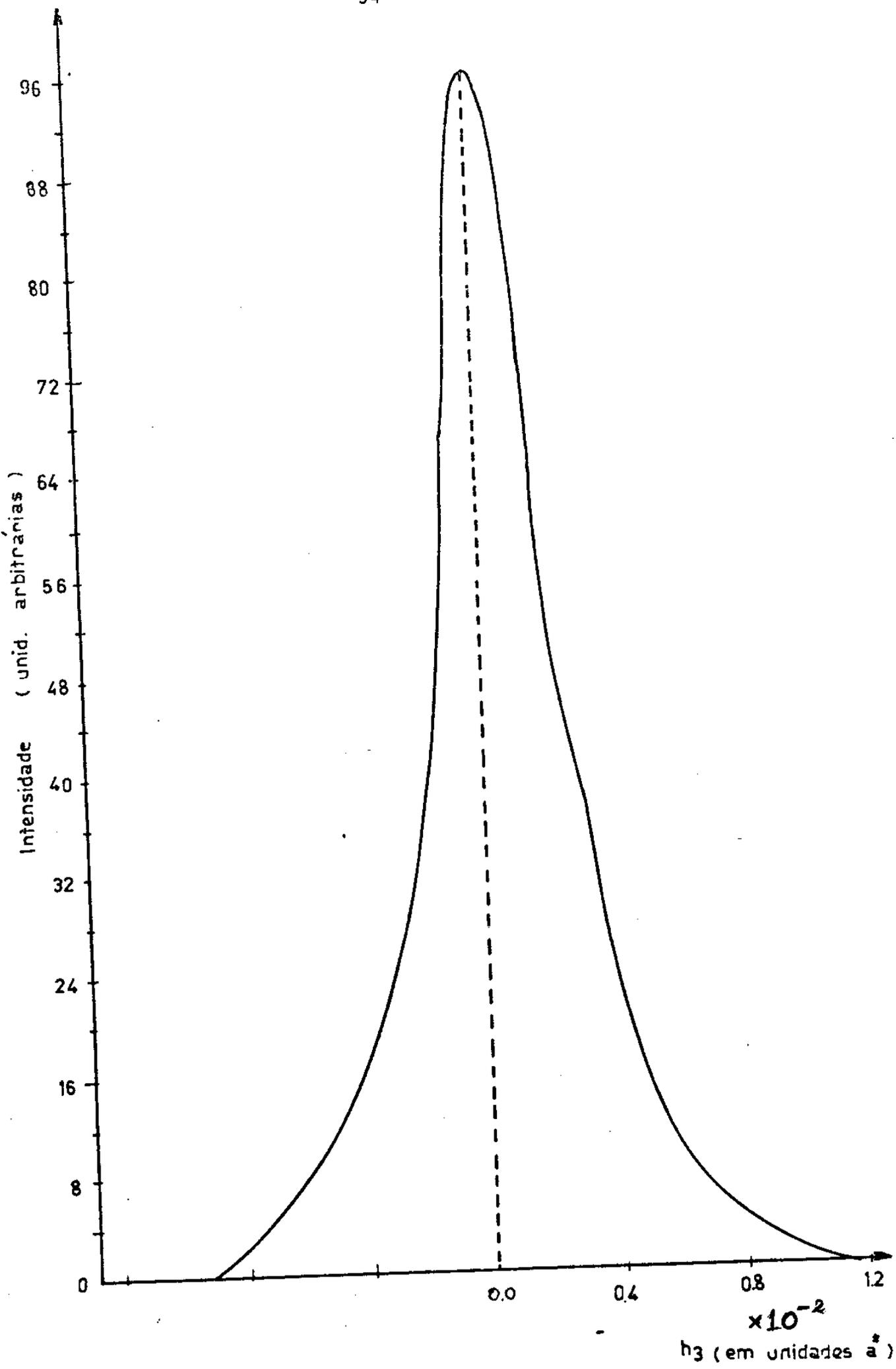


FIGURA (V.6): PERFIL DE INTENSIDADE AO LONGO DA DIREÇÃO [111].

Cálculo de  $\alpha$  e  $\beta$  Pela  
teoria de Willis

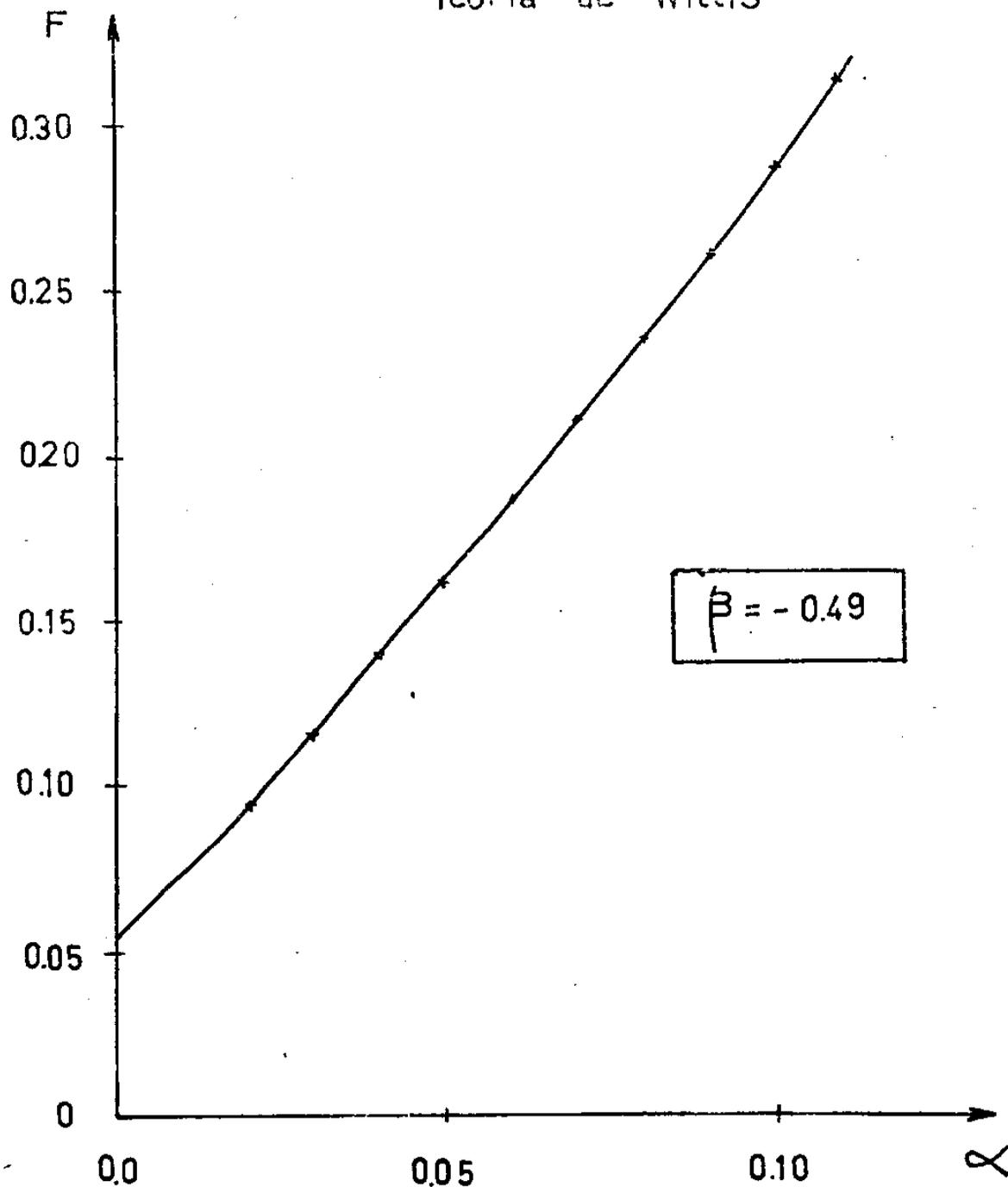


FIGURA (V.7): VARIAÇÃO DO PARÂMETRO  $F$  EM FUNÇÃO DE  $\alpha$ , COM  $\beta$  FIXO:

## CAPITULO VI

### CONCLUSÕES

Os estudos de difração difusa de raios X efetuados no cristal de fluoreto de lítio irradiados com neutrons intermediários e raios gama (Amostra nº 6) nos permitiram chegar às seguintes conclusões acêrca dos defeitos introduzidos nêste - processo de irradiação:

- (1) Não há ocorrência de plaquetas de Li metálico segrega<sub>u</sub>dos nos planos (100).
- (2) Não há falhas de empilhamento.
- (3) Não há ocorrência de segregação de Li nos planos (111).
- (4) O alargamento do pico indica a presença de defeitos - pontuais.
- (5) A assimetria indica a presença de deslocações.

## CAPITULO VII

### CONFIRMAÇÃO DAS DESLOCAÇÕES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

#### VII.1 - Introdução

Uma das dificuldades no estudo de cristais iônicos por Microscopia Eletrônica de Transmissão (M.E.T.), reside na preparação de amostras que devem ter uma espessura da ordem de  $10^3 \text{ \AA}$ .

Experiências realizadas por Mannami e outros (1967), por M.E.T., no estudo do LiF irradiado com neutrons térmicos, revelaram somente a existência de defeitos pontuais em forma de clusters. Não se observaram "defeitos estendidos", o que é bastante surpreendente, devido ao fato da existência de defeitos estendidos mesmo em cristais de LiF não irradiados e livres de tensões. (Ver por exemplo o diagrama (A-3) de feixe divergente, do Apêndice I). No entanto, isto justifica-se devido ao fato de que durante o processo de polimento, quando a amostra atinge espessura da ordem de  $10^{30} \text{ \AA}$ , ou mesmo de vários

microns, ocorre uma fuga ou migração desses defeitos estendidos para fora do cristal.

Um outro inconveniente em se utilizar diretamente a amostra (no caso de cristal iônico) para estudo por transmissão, é o efeito de danos por irradiação dos eletrons. Dêste modo, os defeitos observados na amostra poderiam ser correspondentes à superposição dos defeitos produzidos por irradiação de neutrons e danos por irradiação de eletrons.

Assim sendo, resolvemos utilizar a técnica de réplica para estudar a topografia da superfície das amostras de LiF irradiado.

## VII.2 - Preparação de amostras e métodos.

Foram preparadas amostras de dois cristais:

1. Cristal de LiF não irradiado.
2. Cristal de LiF irradiado com neutrons intermediários (Amostra nº 6).

As amostras foram polidas por processo químico, utilizando ácido ortofosfórico mantidos à uma temperatura de  $130^{\circ}\text{C}$ . Nestas condições a razão de polimento se processa à velocidade de 7 microns/minuto (Mannami). Seguiu-se uma lavagem com água destilada e álcool metílico.

A seguir efetuou-se "etching" utilizando-se uma solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%).

### Equipamentos empregados:

Na preparação de amostras foi empregado o evaporador

Hitachi, modelo HUS-4GB.

As micrografias foram obtidas com o Microscópio Eletrônico de Transmissão, Hitachi, Modelo HU-12.

Condições de operação - Tensão de aceleração: 75 KV.

Lentes: ZOOM.

### VII.3 - Resultados

As micrografias das figuras (VII.1), (VII.2), (VII.3) e (VII.4) correspondem ao cristal não irradiado. As figuras de "pits" apresentam formas cúbicas com faces paralelas aos planos (100). Podemos notar regiões onde há predominância desses "pits" de dimensões apreciáveis cuja superfície superior é da ordem de  $100 \mu\text{m}^2$ , e outras regiões onde ocorrem "pits" bem menores, cujas superfícies alcançam  $0.01 \mu\text{m}^2$  a  $0.1 \mu\text{m}^2$  aproximadamente (Figura VII.1).

Essas figuras poderiam ser devidas à presença de degraus de clivagem, e mesmo devido aos bordos de grãos, uma vez que neste tipo de material, o polimento no processo de "etching" ocorre com muito maior intensidade nos planos (111) do que nos planos (100), e como resultado poderia haver a predominância das superfícies paralelas aos planos (100).

A figura (VII.2) focaliza um domínio em que há maior uniformidade dos pits em relação à micrografia anterior, sendo que os pits de pequenas dimensões são focalizados com maior detalhe na figura (VII.3). E na micrografia (VII.4) foi usada uma magnificação elevada para focalizar os bordos de uma delas.

As micrografias (VII.5), (VII.6), (VII.7) e (VII.8) referem-se à amostra irradiada (cristal nº 6). Podemos observar uma mudança bastante acentuada em relação às figuras anteriores, em virtude da diminuta escala a que ficaram reduzidas as figuras de pits e da sua crescente não uniformidade. A figura (VII.5) que apresenta a mesma magnificação da figura (VII.1) (Amostra não irradiada) nos dá uma visão qualitativa dessa variação.

Entretanto podemos notar nesta mesma micrografia (VII.5), a ocorrência de pequenos "pits" que ampliadas na figura (VII.6) apresentam formato piramidal, cujo eixo é perpendicular à superfície da réplica (plano (100)). As micrografias (VII.7) e (VII.8) nos fornecem uma imagem detalhada dessas figuras, a partir da qual podemos estimar as suas dimensões como sendo da ordem de  $0.2 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$  na base da pirâmide, e a sua altura também pode ser estimada através da sua sombra, uma vez que é conhecido a inclinação durante o processo de sombreamento da amostra.

#### VII.4 - Discussão

Pelos trabalhos de Johnston e Gilman (1959) em LiF, usando a técnica de "etch pits" ficou bem caracterizado que a ocorrência de pits em forma piramidal são devidos à existência de deslocamentos na direção do eixo da pirâmide, que no nosso caso corresponde à direção perpendicular aos planos (100).

Na amostra nº 6 foi constatada a ocorrência de aproximadamente 100 deslocamentos numa região de  $100 \mu\text{m}^2$ , o que

equivale grosseiramente a uma densidade de  $10^8$  deslocaciones/cm<sup>2</sup>. Como não foi efetuada a estatística para a contagem das deslocaciones, êste número não pode ser considerado representativo.

CRISTAL NÃO IRRADIADO

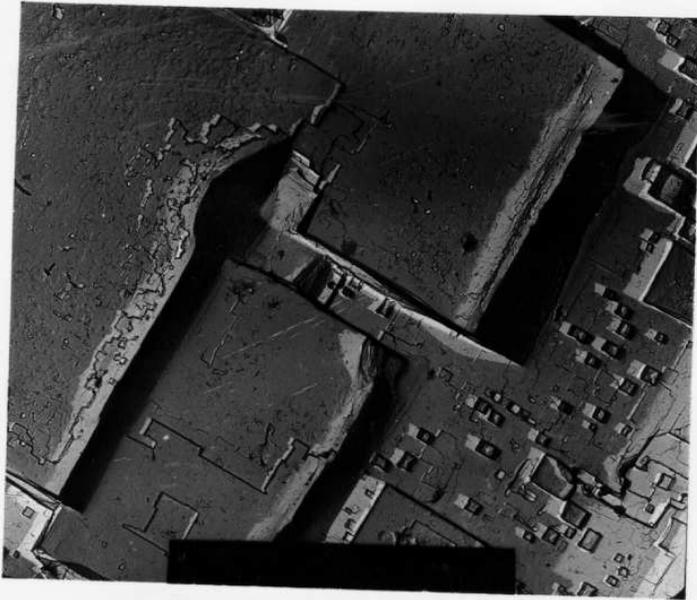


FIGURA (VII.1): MAGNIF.:  $6 \times 10^3$

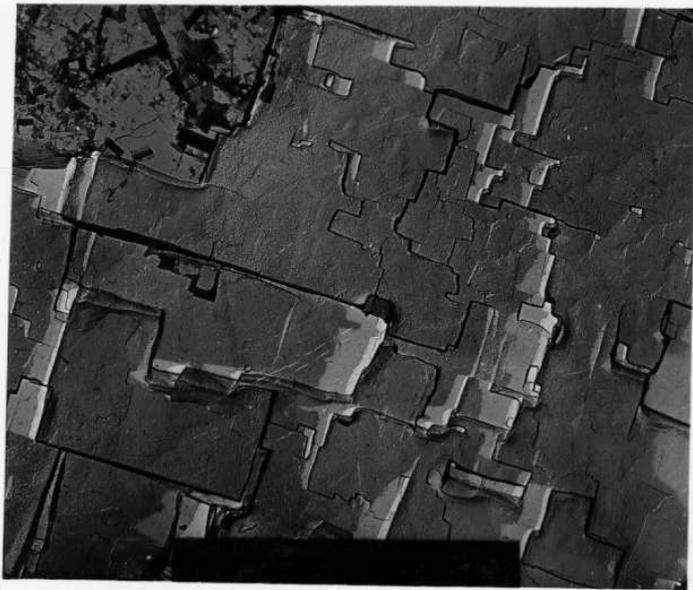


FIGURA (VII.2): MAGNIF.:  $10 \times 10^3$

CRISTAL NÃO IRRADIADO



FIGURA (VII.3): MAGNIF.:  $55 \times 10^3$

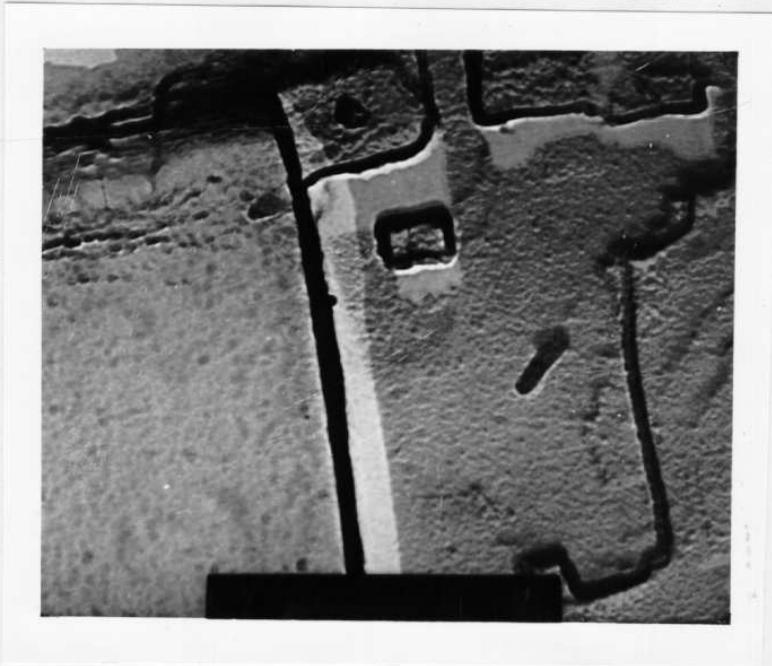


FIGURA (VII.4): MAGNIF.:  $100 \times 10^3$

CRISTAL IRRADIADO

(AMOSTRA Nº 6)

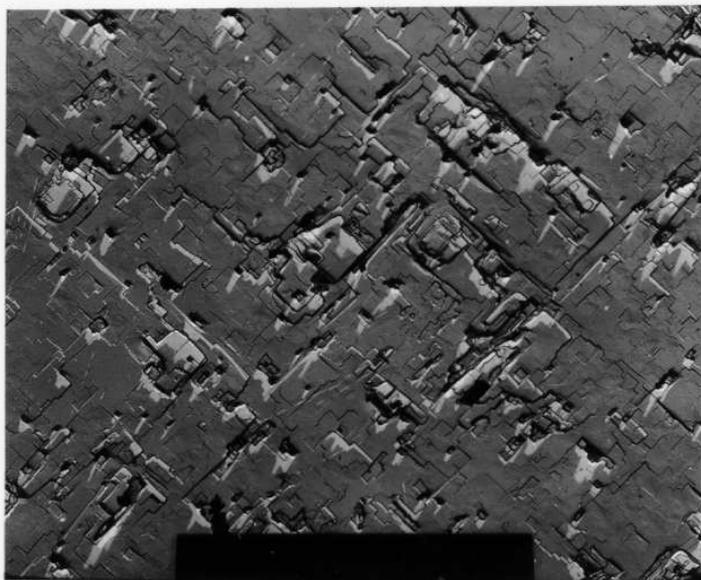


FIGURA (VII.5): MAGNIF:  $6 \times 10^3$



FIGURA (VII.6): MAGNIF.:  $21 \times 10^3$

CRISTAL IRRADIADO

(AMOSTRA Nº 6)

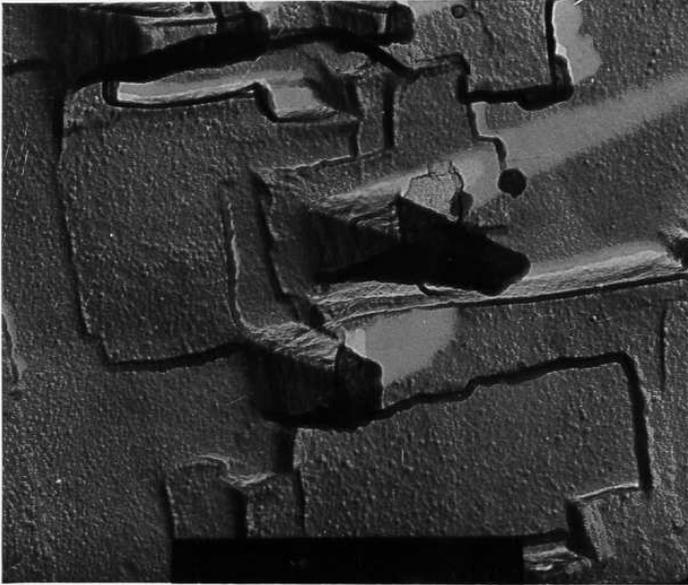


FIGURA (VII.7): MAGNIF.:  $70 \times 10^3$



FIGURA (VII.8): MAGNIF.:  $90 \times 10^3$

### CAPITULO VIII

#### NOVOS PROBLEMAS QUE SUSCITAM ESTE TRABALHO

Citamos alguns novos problemas que foram levantados por êste trabalho, e que ficam como sugestão para futuros trabalhos:

- (1) Problema das modificações do perfil devidas às deslocações. Efeito de assimetria. A ser resolvida teòricamente.
- (2) Influência do sinal das deslocações na distribuição de intensidade de raios X.
- (3) Criação das deslocações em relação à direção preferencial do fluxo de neutrons.
- (4) Modificação da teoria de Willis, precisando o sentido físico do parametro  $s$ , e levando em conta a possibilidade de se ter falhas de empilhamento em outra direção para um cristal qualquer.
- (5) Interpretação detalhada das fotografias de réplica, em cristais iônicos.

APENDICE I

DIAGRAMAS DE FEIXE DIVERGENTE.

PSEUDO-KOSSEL

A técnica de feixe divergente usado para a obtenção do diagrama de Pseudo-Kossel para monocristais, permite a determinação precisa do parâmetro de rede (de uma parte em  $10^5$ ), é usado ainda no estudo de imperfeições cristalinas e na análise de tensões internas.

Este método consiste em focalizar um feixe de elétrons acelerados sobre uma área bastante pequena no anticátodo (da ordem de microns), que neste caso funciona por transmissão, e deste modo obtemos um feixe altamente divergente, como é esquematizado na figura (A.1).

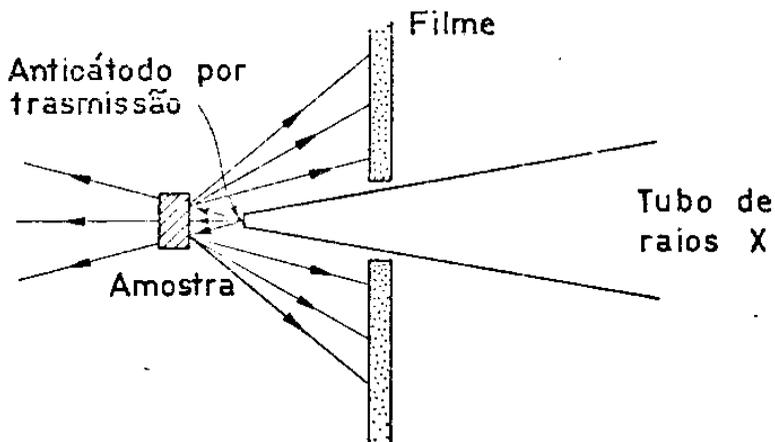


FIGURA (A.1): ANTICÁTODO POR TRANSMISSÃO

Se denominarmos por  $\ell_0$  a distância do foco ao cristal (amostra), e  $\ell_h$  a distância do cristal à placa fotográfica, a condição para obtermos o diagrama de Pseudo-Kossel é:

$$\ell_h \gg \ell_0$$

A figura (A.2) ilustra o aparecimento das linhas de Kossel, quando é empregado um feixe divergente sôbre um monocristal.

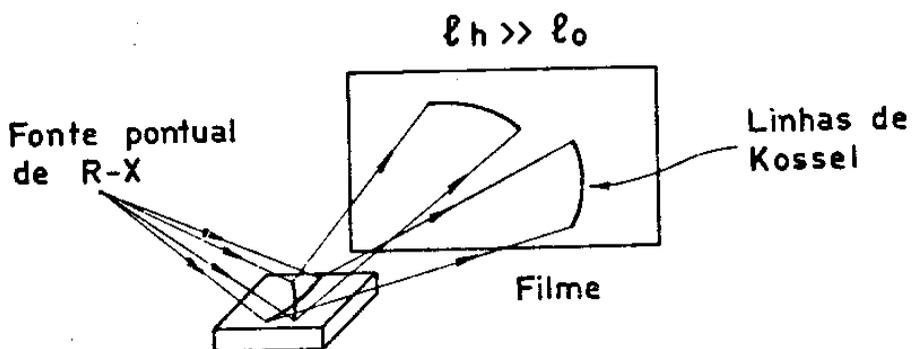


FIGURA (A.2): FEIXE DIVERGENTE. "BACK REFLECTION"

Podemos observar no diagrama da figura (A.3) a ocorrência de algumas falhas nas linhas de Kossel (descontinuidade e desordem em algumas linhas), que são decorrentes de defeitos localizados. Foi usado o cristal de LiF não irradiado. As linhas duplas correspondem às radiações características  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  do cobre. As condições de operação foram:

Anticátodo de cobre

Tensão do Tubo: 50 KV

Corrente do feixe eletrônico: 200  $\mu$ A

Tempo de exposição: 30 minutos

A figura (A.4) corresponde ao diagrama de Pseudo-Kossel para o cristal de LiF irradiado (amostra nº 6). Notamos a presença maciça de intensidade difusa. As condições de operação foram:

Anticátodo de cobre

Tensão do Tubo: 50 KV

Corrente do feixe eletrônico: 200  $\mu$ A

Tempo de Exposição: 20 minutos.

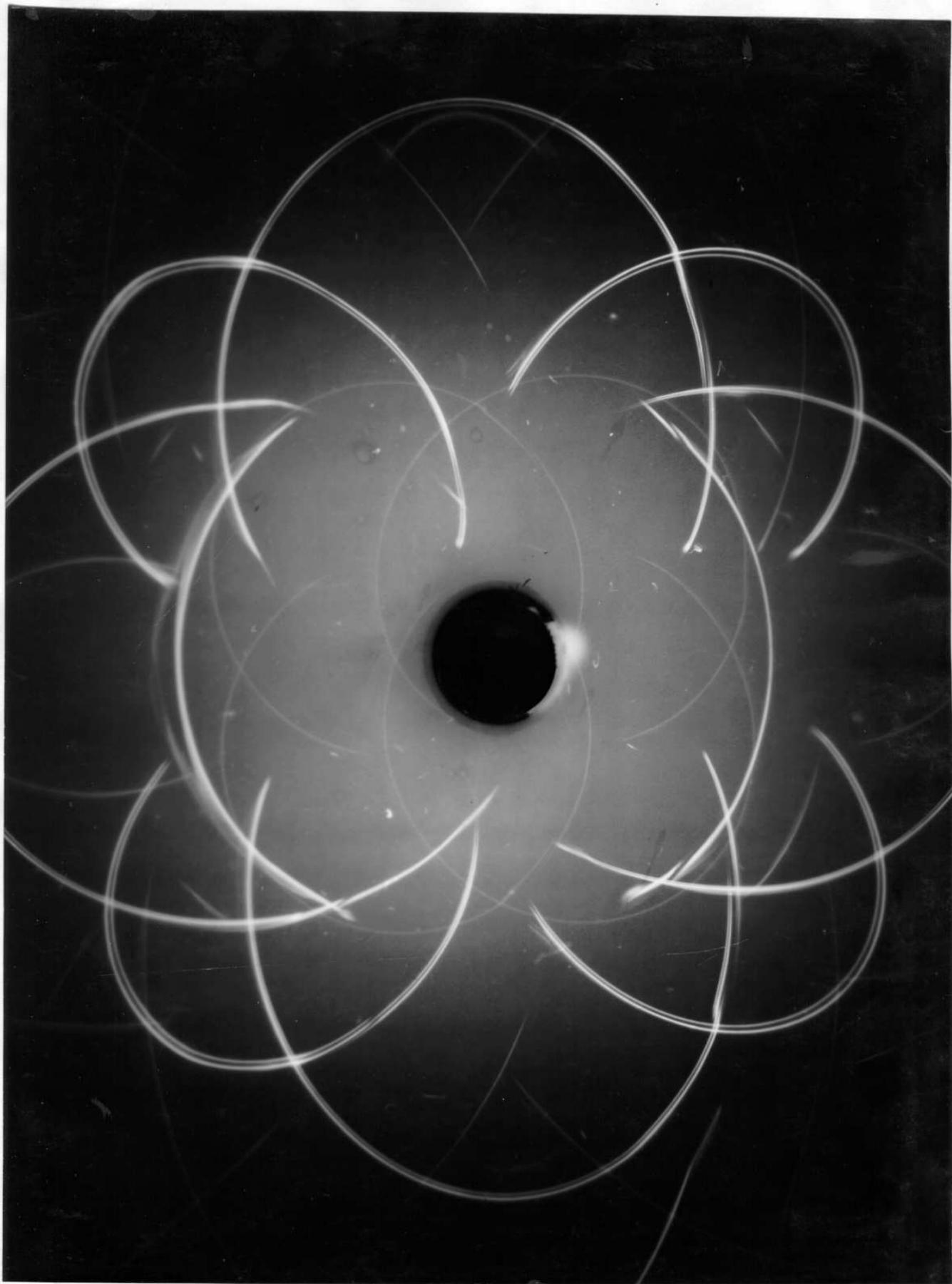


FIGURA (A.3): DIAGRAMA DE PSEUDO-KOSSEL DO LiF NÃO IRRADIADO.  
(AMOSTRA Nº 6)

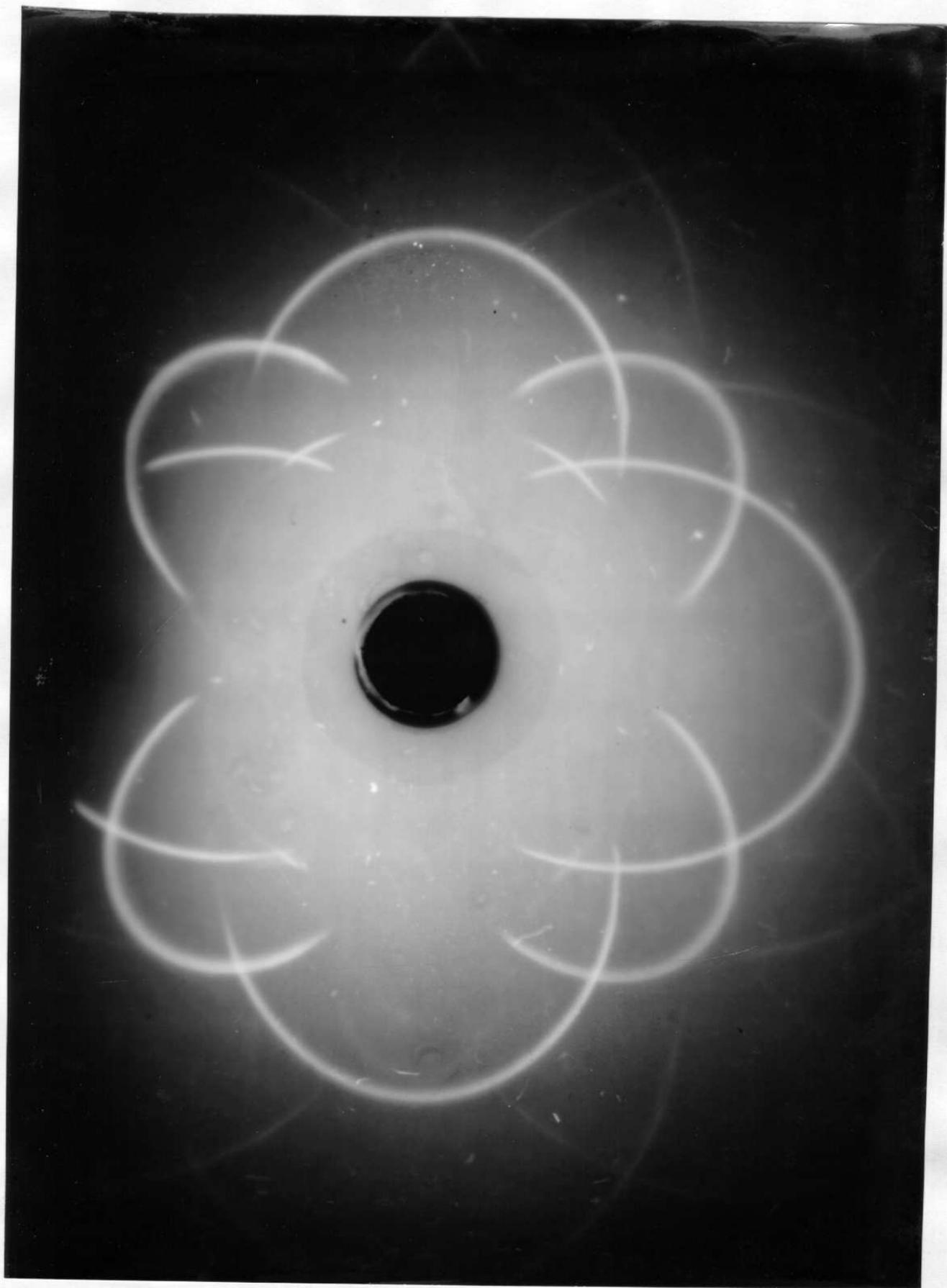


FIGURA (A.4): DIAGRAMA DE PSEUDO-KOSSEL DO LiF IRRADIADO.  
(AMOSTRA Nº 6).

BIBLIOGRAFIA

1. ARNDT, V.W. and WILLIS, B.T.M. - "Single Crystal Diffractometry"-  
Cambridge at the University Press (1969).
2. AZAROFF, L.V. - "Elements of X-ray Crystallography".  
International Student Edition (1968).
3. BARRET, C.S. and MASSALSKI, T.B. - "Structure of Metals" -  
MacGraw-Hill Book Company (1966).
4. BUERGER, M.J. - "The precession method in X-ray crystallography"-  
New York - John Wiley (1964).
5. CATICHA ELLIS, S. and COCHRAN, W. - Acta Cryst. (1957), 10, 826.
6. CATICHA ELLIS, S. and COCHRAN, W. - Acta Cryst. (1958), 11, 245.
7. COCHRAN, W. - Acta Cryst. (1956), 9, 259.
8. COCHRAN, W. and KARTHA - Acta Cryst. (1956), 9, 941.
9. COCHRAN, W. and KARTHA - Acta Cryst. (1956), 9, 944.
10. CULLITY, B.D. - "Elements of X-ray diffraction" -  
Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1967).
11. DEBYE, P. - Verh. dtsh. Phys. Ges. (1913), 15, 678.
12. ELLIOTT, R.J. - Clarendon Laboratory, Oxford Ref. n<sup>o</sup> 23/60 (1960).
13. FAXEN, H. (1923) Z.Phys. 17, 266.
14. GUINIER, A. - "X-ray Diffraction" - W.J.Freeman and Company (1963)
15. GRUBER, B. - "Theory of Crystal Defects" - Academic Press,  
N.York (1964).
16. HEINDENREICH, R.D. - "Fundamentals of Transmission Electron  
Microscopy" - Interscience Publishers (1964).
17. HOERNI, J. and WOOSTER, W.A. - Acta Cryst. (1952), 5, 626

18. HUANG, K. - Proc. Roy. Soc. A 190, 102 (1947).
19. HOERNI, J. and WOOSTER, W.A. - Acta Cryst. (1955), 8, 187.
20. IMAKUMA, K. - Tese de Doutorado, USP, (1972).
21. JAMES, R.W. - "The Optical Principles of Diffraction of X-rays" - London, G. Bell and Sons (1948).
- 22a. JOHNSTON, W.G. and GILMAN, J.J. - Journ. of Appl. Phys. (1959), Vol. 30, 2, 129.
- 22b. GILLMAN; J.J. and JOHNSTON, W.G. - Journ. of Appl. Phys. (1956), 27, 1018.
23. KLUG and ALEXANDER - "X-ray diffraction procedures".
24. LAMBERT, M. - Etude des imperfections de structure du fluorure de lithium irradié, Rapport C.E.A. (1959), C.E.N. Saclay France.
25. LAVAL, J. - C.R. Acad. Sci., Paris, 207, 169 (1938).
26. LAVAL, J. - C.R. Acad. Sci., Paris, 208, 1512 (1939).
27. LONSDALE, K. - Rep. on Progress in Phys., 9, 256, (1943).
28. LONSDALE and SMITH - Proc. Roy. Soc. A 179, 8 (1941).
29. MANNAMI ET ALL - Jap. Journ. of Appl. Phys. (1967), 6, 283.
30. MATSUBARA, T.J. - J. Phys. Soc. of Japan (1952), 7, 270.
31. PARRISH, W. - "X-ray Analysis Papers" - Centrex Publishing Company - Eindhoven (1965).
32. PATERSON, M.S. - J. Appl. Phys. (1952), 23, 805.
33. PÉRIO, TOURNARIE ET GANCE - "Action des rayonnements de grande énergie sur les solides" - (Paris, 1956), pag. 116.
34. PIMENTEL, C.A.F. - Tese de Doutorado, USP, (1972).
35. RAMAN, C.V. and NILAKANTAN, P. - Proc. Acad. Indian Sci. A 12, 83 (1940).
36. SEITZ et KOEHLER: "Solid State Physics" - vol. II, New York (1956).