

Tese de doutorado

*Difração de raios-X de n-feixes na
caracterização estrutural de monocristais
sob a ação de temperatura e campo elétrico
externo.*

Aluno: Adenilson Oliveira dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

***Difração de raios-X de n-feixes na
caracterização estrutural de monocristais sob a
ação de temperatura e campo elétrico externo.***

ADENILSON OLIVEIRA DOS SANTOS

Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb
Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas
para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

*Este exemplar corresponde à redação final da
Tese de doutorado defendida pelo aluno Adenilson
Oliveira dos Santos e aprovada pela Comissão
Julgadora. Cps. 03/05/06 Alencar*

Orientador: PROF. DR. LISANDRO PAVIE CARDOSO

Campinas, Abril de 2006.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

D741d Dos Santos, Adenilson Oliveira.
Difração de raios-X de n-feixes na caracterização
estrutural de monocristais sob a ação de temperatura e
campo elétrico externo / Adenilson Oliveira dos Santos. --
Campinas, SP : [s.n.], 2006.

Orientador: Lisandro Pavie Cardoso.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Raios X – Difração múltipla. 2. Transições de fase.
3. Materiais magnetocalóricos. 4. Materiais ferrelétricos.
I. Cardoso, Lisandro Pavie. II. Universidade Estaduas de
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

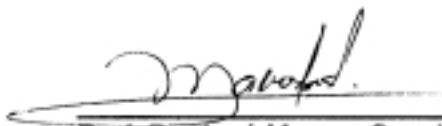
- **Título em inglês:** N-beam X-ray diffraction in the structural characterization of single crystals under temperature and external electric field
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. X-rays – Multiple diffraction
 - 2. Phase transitions
 - 3. Magnetocaloric materials
 - 4. Ferroelectric materials
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Doutor em ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Lisandro Pavie Cardoso
 - Prof. José Marcos Sasaki
 - Prof. Carlos Benedicto Ramos Parente
 - Prof. Sergio Gama
 - Prof. Flávio César Guimarães Gandra
- **Data da defesa:** 10.04.2006

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ADENILSON OLIVEIRA DOS SANTOS – RA 001057** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 10 / 04 / 2006.

COMISSÃO JULGADORA:



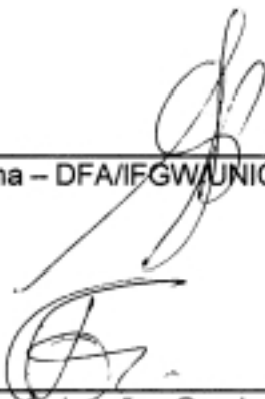
Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso (Orientador do Candidato) –
DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. José Marcos Sasaki – DF/UFC



Prof. Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente – IPEN



Prof. Dr. Sérgio Gama – DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra – DEQ/IFGW/UNICAMP

DEDICO:

À minha esposa Luzeli e meus pais Joanibe e Iracema, pelo amor, confiança e todo apoio dedicado.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas e na estação XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, com o importante auxílio financeiro da CAPES e com o apoio da FAPESP e da FAEP/UNICAMP.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pelo grande auxílio na minha formação, pela sugestão do tema de pesquisa, pelos incentivos, discussões de resultados e sugestões no decorrer deste trabalho e pela amizade durante este tempo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki e ao Grupo de Difração de raios-X da Universidade Federal do Ceará, pela amizade e por fornecerem as amostras de sal de Rochelle utilizadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sérgio Gama e ao Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais (GPCM) do IFGW-UNICAMP, pela amizade, pelas amostras metálicas fornecida para esse trabalho e pela discussão dos resultados dos materiais magnetocalóricos.

Ao Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra e ao Grupo de Metais e Ligas (GML), pela amizade, grande ajuda prestada na confecção do sistema para controle de temperatura usando o dispositivo Peltier e pela discussão dos resultados relacionados aos materiais magnetocalóricos.

Ao Prof. Dr. Douglas Soares Galvão e ao Dr. Ronaldo Giro, pela enorme ajuda na interpretação dos resultados relacionados ao cristal orgânico.

Ao Dr. Luis Humberto Avanci, pela amizade e ajuda na discussão dos resultados no cristal orgânico.

Ao Prof. Dr. Kevin J. Roberts pelo convite e por possibilitar meu estágio (3 meses) na Universidade de Leeds (Inglaterra), também pela amizade da sua família.

Ao Prof. Dr. John Neil Sherwood da Universidade de Strathclyde (Glasgow, Escócia) por ter fornecido os cristais orgânicos.

Aos colegas do Laboratório de Difração de Raios-X, Renata, Thalita e Alan, pela ajuda, amizade e apoio durante a execução deste trabalho.

Ao José Alfredo Fraymann, pela incansável e sempre constante ajuda.

À CAPES pelo apoio financeiro ao projeto.

Resumo

Como primeira contribuição deste trabalho, as varreduras Renninger (VR) da difração múltipla de raios-X foram empregadas no estudo da transição de fase estrutural do Sal de Rochelle (monoclínica-ortorrômbica) induzida por temperatura. Devido ao caráter tridimensional e sensibilidade dessa técnica acompanhamos as deformações na célula unitária com a temperatura, através do deslocamento dos picos secundários com maior sensibilidade. Foi possível determinar os parâmetros de rede e simular cada VR com o programa UMWEG. Os picos secundários de 4-feixes $(0\ 0\ 0)$ $(10\ 0\ 0)$ $(9\ 0\ \bar{1})$ $(1\ 0\ \bar{1})$ e $(0\ 0\ 0)$ $(10\ 0\ 0)$ $(0\ 3\ \bar{2})$ $(10\ 3\ \bar{2})$ da fase ortorrômbica foram medidos na VR para 24°C (T_c). Os coeficientes de expansão térmica do sal de Rochelle também foram obtidos, e estão em bom acordo com a literatura. Como segunda contribuição, usamos a VR na determinação precisa dos parâmetros de rede dos materiais magnetocalóricos PrAl_2 , NdAl_2 e PrNi_5 . Implementamos uma rotina baseada na simulação da VR com o programa UMWEG, através da qual escolhe-se o comprimento de onda adequado para a medida de picos secundários muito sensíveis à distorção na célula unitária. Na aplicação no caso do PrAl_2 usamos o caso de 4-feixes $(0\ 0\ 0)$ $(0\ 0\ 6)$ $(7\ \bar{3}\ \bar{1})$ $(7\ \bar{3}\ 7)$ com $2\beta=6.663(3)^\circ$ e obtivemos com grande precisão $a=8,03332(7)\text{\AA}$. O efeito de polimento mecânico na superfície dessa amostra foi analisado pelo mapeamento das reflexões de superfície (BSD) e o comportamento mosaico do cristal foi evidenciado. Nas outras medidas, como utilizamos a mesma geometria da estação XRD1, não foi possível obter a melhor condição para a rotina apresentada, mas foram obtidos para o NdAl_2 ($a=7,9972(5)\text{\AA}$) e PrNi_5 ($a=4,9590(8)\text{\AA}$ e $c=3,9794(5)\text{\AA}$) com boa precisão. Outra contribuição foi o estudo do efeito de campo elétrico no cristal orgânico MBANP através do monitoramento por curvas de rocking da reflexão $(0\ 0\ \bar{1}0)$. Observou-se uma histerese “asa de borboleta”, ainda não observada em cristais orgânicos, e sem modelo para cristais monoclinicos. Cálculos usando mecânica quântica para moléculas isoladas de MBANP mostram que as principais características da forma de histerese podem ser explicadas em termos de mudanças induzidas pelo campo elétrico nos perfis de carga e na geometria de moléculas isoladas de MBANP.

Abstract

As the first contribution of this work, the Renninger scan (RS) of the X-ray multiple diffraction were used in the study of the Rochelle salt structural phase transition (monoclinic-orthorhombic) induced by temperature. Due to its three-dimensional feature and sensitivity of the technique was possible to follow the unit cell deformations with temperature, through the angular shifts of the most sensitive secondary peaks. We were able to determine the lattice parameters as well as to simulate each RS by using the UMWEG program. The $(0\ 0\ 0)(10\ 0\ 0)(9\ 0\ \bar{1})(1\ 0\ \bar{1})$ and $(0\ 0\ 0)(10\ 0\ 0)(0\ 3\ \bar{2})(10\ 3\ \bar{2})$ 4-beam peaks for the orthorhombic phase were measured in the RS at 24°C (T_c). Rochelle salt thermal expansion coefficients were also obtained in good agreement with literature values. As the second contribution, we have also used the RS in the precise lattice parameter determination of PrAl_2 , NdAl_2 and PrNi_5 magnetocaloric materials. We have implemented a routine based on the RS simulation (UMWEG program), through which, one can choose the adequate wavelength to measure the most sensitive secondary peaks to the unit cell variations. The application of this method in the case of PrAl_2 , has allowed to measure the $(0\ 0\ 0)(0\ 0\ 6)(7\ \bar{3}\ \bar{1})(7\ \bar{3}\ 7)$ 4-beam case that presents $2\beta=6.663(3)^\circ$ and hence, to determine $a=8.03332(7)\text{\AA}$, with high precision. PrAl_2 surface polishing effect was also analyzed by the secondary surface peak (BSD) mapping, through which, the crystal mosaic behavior was exhibited. For the other crystals, the same LNLS geometry was used and the best condition to applying the routine could not be obtained, however good precision lattice parameters were obtained for NdAl_2 ($a=7.9972(5)\text{\AA}$) and PrNi_5 ($a=4.9590(8)\text{\AA}$ and $c=3.9794(5)\text{\AA}$). Another contribution to the study of the electric field application in the MBANP organic crystal through the monitoring of $(0\ 0\ \bar{1}0)$ rocking curves was performed. It was observed a (butterfly wing) hysteresis, not yet observed for organic crystals and with no model suggested for monoclinic crystals. Quantum mechanical calculations on isolated MBANP molecules show that the main features of the hysteresis shape can be explained in terms of field-induced changes in the charge profiles and geometry of isolated MBANP molecules.

Trabalhos publicados durante a Tese de Doutorado

"Piezoelectric Coefficients Of The L-arginine Hydrochloride Monohydrate Obtained By X-ray Multiple Diffraction Using Synchrotron Radiation", J.M.A. Almeida, M.A.R. Miranda, C.M.R. Remédios, F.E.A. Melo, P.T.C. Freire, J.M. Sasaki, L.P. Cardoso, A.O. dos Santos and S. Kycia, J. Appl. Cryst. **36**, 1348 (2003)

"X-ray Multiple Diffraction as a Probe to Determine all Piezoelectric Coefficients of a Crystal: Rochelle Salt Case", A. O. dos Santos, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, M.A.R. Miranda and F. E. A. Melo, J. Phys: Cond. Matter. **15**(46), 7835 (2003)

"Synchrotron Radiation Multiple Diffraction in the Characterization of the PrAl₂ magnetocaloric compound", A. O. dos Santos, J.C.P. Campoy, A. A. Coelho, S. Gama and L.P. Cardoso, J.Magn. and Magnetic Materials **272**, 2154 (2004)

"Hysteresis-like behavior in MBANP crystals"

A.O. dos Santos, L.H. Avanci, L.P. Cardoso, R. Giro, S.B. Legoas, D.S. Galvão and J.N. Sherwood, Cryst. Growth Des. **4** (5): 1079 (2004)

"Magnetization and specific Heat in U_{1-x}La_xGa₂ and Magnetocaloric Effect in UGa₂"

L.M. da Silva, F.G. Gandra, A.N. Medina, A.O. dos Santos and L.P. Cardoso, J.Appl. Phys. **97** (10): A10A921 (2005)

"Structural and electrochemical behaviour of tungsten oxide obtained by solid state reaction", E.A. Souza, A.O. dos Santos, R. Landers, F. Cunha, M.A. Macêdo.

Solid State Ionics **177**, 697 (2006).

"Structural and Magnetic Study of the MnAs Magnetocaloric Compound"

F. C. Nascimento, A. O. dos Santos, A. de Campos, S. Gama and L. P. Cardoso
Materials Research **9** (1), 111 (2006).

Trabalhos apresentados em Conferências Internacionais

"Synchrotron Radiation Multiple Diffraction in the Characterization of the PrAl_2 magnetocaloric compound",

A. O. dos Santos, J.C.P. Campoy, A. A. Coelho, S. Gama and L.P. Cardoso.

International Conference on Magnetism (ICM 2003), Roma, Itália, Julho/2003

"Hysteresislike Behaviour in Organic MBANP Crystals"

L. P. Cardoso, L. H. Avanci, A. O. dos Santos, R. Giro, S. B. Legoas, D. S. Galvão and J. N. Sherwood

6th International Workshop on the Crystal; Growth of Organic Materials (CGOM-6), Glasgow, Escócia, agosto/2003

"Magnetization and specific Heat in $\text{U}_{1-x}\text{La}_x\text{Ga}_2$ and Magnetocaloric Effect in UGa_2 "

L. M. da Silva, F. G. Gandra, A. N. Medina, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso

49th Annual Magnetism & Magnetic Materials Conference, 2004, Jacksonville, Florida, 2004.

"Synchrotron Radiation Renninger Scan in the study of Temperature induced Rochelle Salt Phase Transition"

A. O. dos Santos, R. V. Orloski, T. Chiaramonte, J. M. Sasaki, M A R Miranda, L. P. Cardoso.

20th General Conference, Condensed Matter Division of the European Physical Society, 2004, Prague.

"Structural Characterization of The PrNi_5 Compound by X-Ray Multiple Diffraction"

A. O. dos Santos, M. A. Mota, F. C. Nascimento, A. A. Coelho, S. Gama, L. P. Cardoso.

20th General Conference Condensed Matter Division of the European Physical Society, 2004, Prague.

“X-Ray Multiple Diffraction and Topographic Imaging for Characterization of Crystals”

S. Caddick, X. Lai, C. Ma, K. J. Roberts, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, D. Bogg, M. C. Miller, 2004 Annual Conference of the British Association for Crystal Growth, 2004, Leeds.

“Investigation of the local magnetism at rare-earth sites in RAg (R = rare-earth) intermetallic compounds using perturbed gamma-gamma angular correlation spectroscopy”

R. N. Saxena, A W Carbonari, F H M Cavalcante, J. Mestnik Filho, L F D Pereira, A. J. A. Oliveira, P. E. N. De Souza, A. O. dos Santos.

International Nuclear Atlantic Conference , INAC2005, Santos, Brasil, 28 de agosto a 2 de setembro de 2005, 2005, Santos, SP. CD-ROM, 2005.

“Structural study of phase transition induced by temperature on the MnAs”

F. C. Nascimento, A. O. dos Santos; A. de Campos, L. P. Cardoso, S. Gama, Comment Worldwide Congress on Materials and Manufacturing Engineering and Technology, 2005, Gliwice-Wista, 2005.

“Magnetocaloric effect on $U(Ga,M)_2$ with $M=Al, Ni, Pt, Ge$ and Co ”.

L. M. da Silva, A. O. dos Santos, L. P. Cardoso, F. G. Gandra, 50th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2005, San Jose, California, 2005.

Field-induced ferromagnetic ordering in Ce_2NiSi_3 .

L. M. da Silva, A. O. dos Santos, D. P. Rojas, A. N. Medina, F. G. Gandra. 50th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2005, San Jose, California, 2005.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....	1
1.1- MATERIAIS FERROELÉTRICOS	5
1.2- MATERIAIS FERROMAGNÉTICOS (MAGNETOCALÓRICOS)	6
1.3- OBJETIVO	8
2- TEORIA	13
2.1- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	13
2.1.1- Método Rietveld.....	16
2.2- DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X.....	20
2.2.1- Posição do pico secundário na Varredura Renninger	23
2.2.2-Modelo de cristal mosaico.....	27
2.2.3-Calculo da Intensidade	28
2.2.3-Casos Especiais na DM.....	36
3- EXPERIMENTAL	50
3.1- AMOSTRAS	50
3.1.1- Sal de Rochelle	50
3.1.2 - MBANP	52
3.1.3- PrAl₂ e NdAl₂.....	54
3.1.4- PrNi₅	55
3.2- DIFRAÇÃO MÚLTIPLA COM RADIAÇÃO SINCROTRON	57
3.3- DIFRAÇÃO MÚLTIPLA COM RADIAÇÃO CONVENCIONAL	59
3.4-ARRANJO EXPERIMENTAL PARA APLICAÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO.	61
3.5-ARRANJO EXPERIMENTAL PARA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA.....	62
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
4.1- SAL DE ROCHELLE	65
4.2- MBANP	80
4.3- MATERIAIS MAGNETOCALÓRICOS NdAl ₂ E PrAl ₂	89
4.4- PrNi ₅	106
5- CONCLUSÕES	113
6- POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTE TRABALHO	116

1- INTRODUÇÃO

As técnicas que usam a difração de raios-X são ferramentas essenciais para a caracterização de amostras cristalinas e são muito utilizadas. Atualmente, existem várias técnicas não destrutivas de caracterização de materiais, entre elas as mais frequentemente utilizadas são a difração de raios-X de policristais^[1], a da topografia de raios-X simples ou com monocromador assimétrico^[2], curvas de rocking (varreduras ω) simétricas e assimétricas e varreduras com difratômetro de triplo eixo. A difração de policristais é aplicada nos materiais formados pela pequena agregação aleatória de cristalitos, ou seja, amostras policristalinas, as outras técnicas citadas acima são empregadas para o estudo de materiais sob a forma de monocristais.

Dentre as técnicas citadas, as curvas de rocking são essenciais na caracterização da perfeição cristalina de materiais monocristalinos^[3-8] em que a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração da curva de rocking dá informação direta da perfeição cristalina da amostra analisada. Quanto menor a FWHM mais perfeito é o monocristal. A técnica também tem se mostrado uma ferramenta poderosa no estudo de camadas epitaxiais semicondutoras^[9-11], heteroestruturas^[12-14] e super-redes^[15,16], pois a partir dessas varreduras, é possível obter parâmetros básicos como composição de camadas, descasamento de parâmetros de rede, tensões e espessuras. Em compostos semicondutores ternários e quaternários, onde o parâmetro de rede das ligas está relacionado à sua composição, é possível determinar variações nessa composição ao longo da espessura da camada^[17-19].

As curvas de rocking também são importantes no estudo de deformações na estrutura cristalina causadas por agentes externos como campo elétrico e pressão^[20-22]. Estes estudos começaram após 1971^[23] a partir da determinação da deformação básica induzida em um cristal piezelétrico de α -quartzo por um campo elétrico estático, e através dessa deformação, foi obtido o coeficiente piezelétrico para esse material. Algum tempo depois, em 1976^[24], foram derivadas as equações necessárias para a determinação dos coeficientes piezelétricos a partir de medidas de difração de raios-X.

Recentemente^[25], as curvas de rocking foram utilizadas para estudar a mudança estrutural induzida por campo elétrico em cristais de KDP(KH₂PO₄) e DKDP(KD₂PO₄). Os resultados obtidos estão de acordo com as mudanças estruturais induzidas por temperatura reportadas na literatura. No entanto, a técnica que foi utilizada permite apenas obter informação unidimensional, na direção normal aos planos difratantes.

Além dessas técnicas de difração de raios-X envolvendo apenas 2-feixes, o incidente e o difratado, a difração múltipla de raios-X^[26](n-feixes) (DM), está sendo cada vez mais utilizada na caracterização de materiais monocristalinos, por seu grande potencial e versatilidade. A sua grande precisão na medida de ângulos possibilita cálculos mais precisos de parâmetros de rede. Esse método foi aplicado pela primeira vez, ainda em geometria pseudo Kossel usando feixe divergente, no diamante em 1947^[27] e posteriormente^[28] em 1966, no silício e na incorporação de arsênico na rede do germânio. Um procedimento para a determinação de parâmetros de rede com precisão usando a varredura Renninger foi discutido em 1975^[29].

A DM vem sendo usada por vários autores numa tentativa de solucionar o conhecido “problema das fases” em cristalografia. A informação da estrutura cristalina, a respeito da posição relativa dos átomos ou moléculas na célula unitária, está na amplitude e fase do fator de estrutura, grandeza que descreve a contribuição da célula unitária para o espalhamento. A intensidade obtida em um experimento de difração de 2-feixes é determinada pelo fator de estrutura multiplicado pelo seu complexo conjugado, perdendo-se assim a informação sobre a fase. No final da década de 40^[30], houve a sugestão da análise da mudança na intensidade em um pico de Bragg, quando uma reflexão adicional é excitada simultaneamente, gerando o chamado caso de 3-feixes, um transmitido e dois difratados, propagando-se no interior do cristal. Na DM, a intensidade de reflexões proibidas ou fracas é aumentada se uma segunda reflexão forte é excitada simultaneamente e se as duas reflexões Bragg são comparavelmente fortes, então a interação dinâmica (coerente) dos campos de onda excitados causará mudanças na intensidade dos picos, principalmente devido a efeitos de interferência. Esse contraste de interferência contém informação da diferença de fase das ondas. Devido a essa vantagem da técnica, a partir da década de 70 a aplicação da difração múltipla no “problema da

fase” começou realmente a ser explorada^[31-34]. Atualmente vários pesquisadores utilizam-se dos casos de 3-feixes da difração múltipla para determinar a fase de cristais^[35-37].

A DM está intimamente relacionada à simetria da célula unitária, e é uma técnica que comprovadamente pode fornecer informação bi ou até mesmo tridimensional da rede analisada. A varredura de difração múltipla, ou simplesmente varredura Renninger, exhibe inúmeros picos secundários de difração, com cada um deles carregando informações sobre uma direção no interior do cristal. Embora vinculadas à direção escolhida como primária, a posição de cada um desses picos secundários é basicamente uma função dos parâmetros de rede do cristal. Devido a essas características, a técnica apresenta uma inerente sensibilidade para detectar pequenas variações na rede cristalina, que são obtidas via mudanças na posição dos picos secundários.

Experiências recentes de difração múltipla de raios-X permitiram o desenvolvimento de um método para a determinação dos coeficientes piezelétricos de cristais orgânicos para a ótica não linear mNA (meta-Nitroaniline)^[38] e MBANP [(-)-2-(α -methylbenzylamino)-5-nitropyridine]^[39] de boa qualidade cristalina, todos os 8 coeficientes do sal de rochelle^[40] e coeficientes do aminoácido L-Arginina hidrocloreídrica monohidratada^[41] a partir de varreduras Renninger. Isto foi possível devido às características de sensibilidade e informação tridimensional sobre a rede analisada disponíveis nessa técnica. Dois resultados preliminares obtidos em nosso grupo de pesquisa mostraram que a difração múltipla pode ser utilizada como uma sonda precisa para o estudo de transição de fase em monocristais. Em uma experiência foi utilizada a geometria de feixe divergente em um cristal de K_2SnCl_6 , e as imagens da condição de difração de 6-feixes $(0\ 0\ 0)(0\ 0\ 6)(\bar{2}\ 2\ 2)(2\ \bar{2}\ 4)(2\ \bar{2}\ 2)(\bar{2}\ 2\ 4)$ obtidas a temperaturas abaixo e acima da transição evidenciou claramente as duas fases^[42]. Em outra experiência, na estação XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), realizada com a aplicação de campo elétrico em amostras de KDP na direção do eixo-c (polar), conseguimos induzir uma modificação estrutural na rede desse cristal, observada pela primeira vez numa varredura Renninger, para valores de campo variando até 6 kV/cm. Acima desse valor, o cristal transitou para uma fase metaestável, pois a experiência foi realizada à temperatura ambiente^[43].

A DM apresenta casos de feixes secundários difratados sob condições de extrema assimetria, em que esses feixes são difratados paralelamente aos planos primários, e são chamados de feixes secundários de superfície, ou Difração Bragg-Superfície (BSD)^[44]. Eles fornecem informação sobre a cristalinidade na superfície das amostras^[45] ou mesmo sobre as interfaces em estruturas heteroepitaxiais^[46-48]. O mapeamento dos picos BSD, em outras palavras, o mapeamento da exata condição do espalhamento de três feixes, é utilizado para avaliar a perfeição cristalina dos materiais, e também obter informação do tipo ou regime de espalhamento múltiplo que ocorre dentro da amostra analisada, cinemático (incoerente) ou dinâmico (coerente). Isso permite caracterizar a amostra dentro do modelo de amostra imperfeita (blocos mosaicos) ou quase perfeita (grandes regiões perfeitas difratantes)^[49].

A partir do tratamento usado para o cálculo das intensidades dos feixes secundários da difração múltipla de neutrons por um monocristal^[50,51], através de um sistema de equações diferenciais acopladas, foram desenvolvidos programas para a simulação de varreduras Renninger como MULTI^[52], MULTX^[53] e UMWEG^[54]. No programa MULTI as intensidades das varreduras Renninger, obtidas com nêutrons, são calculadas a partir da fórmula de recorrência desenvolvida no início da década de 70^[55] que utiliza o cálculo iterativo dessas intensidades multiplamente difratadas. O MULTI inicialmente foi utilizado para a análise estrutural detalhada das fases α e β do quartzo, com resultados bastante satisfatórios^[56]. O programa MULTX é uma implementação do programa MULTI de forma a permitir a simulação de diagramas Renninger utilizando raios-X. Ele foi aplicado na análise de camadas epitaxiais semicondutoras quaternárias^[53,57,58]. O programa UMWEG vem sendo desenvolvido e implementado desde 1986, e hoje é o programa mais atualizado para simulação desses diagramas com raios-X e radiação síncrotron, e que permite uma grande versatilidade, e por isso, é de grande utilidade nas pesquisas com a técnica de difração múltipla^[59-62].

Neste trabalho utilizaremos as técnicas de difração de raios-X de 2 e n-feixes para o estudo de materiais monocristalinos ferroelétricos e também na caracterização estrutural de materiais monocristalinos ferromagnéticos que apresentam o efeito magnetocalórico.

1.1- Materiais ferroelétricos

Desde a sua descoberta, na década de 40, os materiais ferroelétricos têm sido amplamente estudados pelas inúmeras possibilidades de utilização na indústria eletro-eletrônica, principalmente como sensores e atuadores^[63,64].

Nos materiais ferroelétricos as propriedades termodinâmicas incluindo dielétricas, elásticas, ópticas e constantes térmicas, mostram consideráveis anomalias para temperaturas próximas de uma temperatura de transição de fase, que é chamada de ponto de Curie (T_c). Um dispositivo constituído de alguns desses materiais pode exibir fortes efeitos não lineares. Propriedades não lineares de materiais são de grande importância tanto pelas suas aplicações práticas^[65] como nos problemas relacionados com as transições de fase^[66, 67]. Existem poucas informações a respeito das propriedades não lineares de materiais, principalmente aquelas próximas à temperatura de transição. Isto se deve as dificuldades experimentais causadas pelo fato de que muitas das propriedades (elásticas, dielétricas, piezelétrica, eletrostritiva, etc.) podem apresentar variações fora do comportamento linear naquelas temperaturas, que são responsáveis pelos efeitos não lineares observados. Recentemente^[68], foi observado um comportamento tipo histerese nas distorções da célula unitária em cristais orgânicos mNA, quando submetidos à ação de campo elétrico externo. A histerese foi explicada em termos das modificações ocorridas nas propriedades de carga (aceitador-doador) das moléculas isoladas de mNA.

O estudo das transições de fase estruturais constitui um campo muito ativo na Física do Estado Sólido, e várias das técnicas de espectroscopia^[69,70] usadas para pesquisar estes fenômenos contribuem para o entendimento das mudanças de fase estruturais em sólidos. O mecanismo das transições envolve distorções da rede que, às vezes, coincidem com deformações homogêneas, que podem ser produzidas externamente com variação da temperatura, aplicação de pressão hidrostática, pressão uniaxial ou campo elétrico estático em direções preferenciais. Conseqüentemente, muitas informações podem ser obtidas sobre os materiais ferroelétricos estudando-se a transição de fase em função da temperatura utilizando, por exemplo, as técnicas de difração de raios-X.

É na interpretação dessas modificações estruturais, com variação de temperatura ou aplicação de um campo elétrico externo, que decidimos utilizar técnicas de difração de raios-X de alta resolução como curva de rocking e difração múltipla de raios-X, para o estudo dos materiais ferroelétricos Sal de Rochelle e MBANP.

O sal de Rochelle é um cristal ferroelétrico bem conhecido^[71-74], que apresenta uma transição estrutural (monoclínica-ortorrômbica) próxima à temperatura ambiente (24°C). Conhecendo o potencial da DM para o estudo de pequenas deformações na rede via picos secundários e a capacidade de gerar informação tridimensional sobre a rede analisada, decidimos usar a varredura Renninger, pela primeira vez, para estudar o fenômeno de transição de fase estrutural induzida por variação de temperatura, monitorando a transição do sal de Rochelle.

Já o MBANP é um cristal orgânico ferroelétrico, intensivamente estudado devido às suas características: de crescimento^[75], óptica^[76], óptica não linear^[77], eletro óptica^[78], elástica e piezelétrica^[38]. Nesse cristal estudaremos o efeito da aplicação de um campo elétrico externo paralelo ao eixo polar do cristal, usando as curvas de rocking como ferramenta.

1.2- Materiais Ferromagnéticos (Magnetocalóricos)

Os compostos intermetálicos que se ordenam magneticamente podem também apresentar um efeito conhecido como efeito magnetocalórico(EMC)^[79]. O EMC corresponde a uma variação de temperatura que é observada quando um corpo magneticamente ordenado sofre uma variação na sua magnetização, ao se variar o campo magnético aplicado^[80]. Se a magnetização é aumentada adiabaticamente, a entropia do corpo diminui devido ao ordenamento dos spins (mantendo constante a entropia total), e a temperatura então aumenta. Inversamente, se a magnetização é diminuída ou reduzida a zero adiabaticamente, a entropia magnética aumenta e a temperatura do corpo diminui^[81,82].

O estudo dos materiais que apresentam o EMC é importante, pois há um interesse tecnológico muito grande nesses materiais devido à possibilidade concreta de sua utilização na construção de refrigeradores magnéticos englobando um amplo intervalo de temperatura, desde a temperatura ambiente até valores criogênicos, com maior eficiência que os processos atuais, e sem o uso de substâncias que agredem o meio ambiente.

O efeito magnetocalórico é um efeito intrínseco de todos os materiais magnéticos e é devido ao acoplamento entre a rede magnética e cristalina com o campo externo^[83]. Por isso, é essencial a caracterização estrutural de compostos que exibem esse efeito.

Os compostos à base de terra rara (PrAl_2 , NdAl_2 e PrNi_5), têm sido muito investigados atualmente devido à variedade de propriedades físicas interessantes que exibem, como efeito magnetocalórico, efeito de campo cristalino e efeito magnetoelástico^[84,85].

Esses compostos intermetálicos monocristalinos serão caracterizados estruturalmente, pela primeira vez, usando técnicas de difração de raios-X de alta resolução (curvas de rocking e difração múltipla de raios-X).

1.3- Objetivo

Neste trabalho pretendemos utilizar a difração múltipla de raios-X, pela primeira vez, no estudo da transição de fase estrutural (monoclínica - ortorrômbica) do sal de Rochelle com a temperatura, via varreduras Renninger. Assim, vamos contribuir com o desenvolvimento dessa técnica, para que ela possa atuar como uma verdadeira microsonda de precisão no estudo de monocristais.

Além disso, vamos simular a transição usando o programa UMWEG. Esse programa também será fundamental para a escolha adequada das reflexões secundárias da difração múltipla dos compostos magnetocalóricos RAl_2 e PrNi_5 , de forma a permitir a determinação dos parâmetros de célula unitária com precisão, bem como, a análise de cristalinidade na superfície das amostras e o regime de espalhamento através do mapeamento dos casos Bragg-Superfície MBSD.

Finalmente, pretendemos também utilizar a difração de raios-X no caso de 2 feixes (curvas de rocking) para o estudo do efeito de campo elétrico aplicado externamente no cristal orgânico MBANP para a ótica não linear.

Referências Bibliográficas do Capítulo 1

- [1] B. E. Warren, em “*X-Ray Diffraction*” (Dover Publications, Inc., New York, 1990).
- [2] B. K. Tanner, em “*X-Ray Diffraction Topography*” (Pergamon, Oxford 1977).
- [3] L. C. Chang, T. A. Read and M. S. Wechsler , *Acta Cryst.* **6**, 567 (1953).
- [4] P. I. Nabokin, D. Souptel e A. M. Balbashov, *J. Cryst. Growth* **250**, 397 (2003).
- [5] M. Halliwell, *Progress in crystal Growth and Characterisation* **19**, 249 (1989).
- [6] A. K. Garg, M. Srivastava, R. C. Narula, R. K. Bagai and V. Kumar, *J. Cryst. Growth* **260**, 148 (2004)
- [7] W. Ge, H. Zhang, J. Wang, J. Liu, X. Xu, X. Hu, J. Li, M. Jiang, *J. Cryst. Growth* **270**, 582 (2004).
- [8] H. Sumiya, N. Toda, Y. Nishibayashi , S. Satoh, *J. Cryst. Growth* **178**, 485 (1997).
- [9] L. Tapfer and K. Ploog. *Phys. Rev.* **B40**, 9802 (1989).
- [10] K. Kamigaki, H. Sakashita, H. Kato, M. Nakayama, N. Sano e H. Terauchi, *Appl. Phys. Lett.* **49** (17), 1071 (1986).
- [11] M. Fatemi, *Appl. Phys. Lett.* **80**(6), 935 (2002).
- [12] P. Velling. *Compound Semiconductor* **8**, 45 (2002).
- [13] M. J. Hafich, H. Y. Lee, and G. Y. Robinson, D. Li e N. Otsuka, *J. Appl. Phys.* **69** (2), 752 (1991)
- [14] D. J. Towner, J. Ni, T. J. Marks e B. W. Wessels, *J. Cryst. Growth* **255** ,107 (2003).
- [15] V. Adivarahan, W. H. Sun, A. Chitnis, M. Shatalov, S. Wu, H. P. Maruska, and M. Asif Khan, *Appl. Phys. Lett.* **85**(12), 2175 (2004)
- [16] M. C. Shrivastava e S. Swaminathan, *Semicond. Sci. Technol.* **4**(6): 495 (1989).
- [17] M. Sacilotti, L. Horiuchi, J. Decobert, M. J. Brasil, L. P. Cardoso, P. Ossart, & J. D. Ganière, *J. Appl. Phys.* **71**(1), 179 (1992).
- [18] C. R. Wie, *J. Appl. Phys.* **66**(2), 985 (1989).
- [19] W. J. Bartels & W. Nijman, *J. Cryst. Growth* **44**, 518 (1978).
- [20] M. T. Sebastian, H. Klapper e R. J. Bolt, *J. Appl. Cryst.* **25**, 274 (1992)
- [21] K. Stahl, A. Kvik e S. C. Abrahams, *Acta Cryst.* **A46**, 478 (1990)
- [22] *G M Meyer, R J Nelmes and C Vettier, J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 4035 (1980).

- [23] A.S. Bhalla, D.N. Bose, E.W. White and L.E. Cross, *Physica Status Solid* **7(a)**, 335 (1971).
- [24] Gerald R. Barsch, *Acta Cryst.* **A32**, 575 (1976).
- [25] S.J. Van Reuwijk, A. Puig-Molin and H. Graafsma, *Phys. Rev.* **B62**, Nº 10, 6192-6197 (2000).
- [26] M. Renninger, *Z. Kristallogr.* **106**, 141 (1937).
- [27] K. Lonsdale, *Philos. Trans.* **A240**, 219 (1947).
- [28] B. J. Isherwood & C. A. Wallace, *Nature* **212**, 173 (1966).
- [29] B. Post, *J. Appl. Cryst.* **8**, 452 (1975)
- [30] W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.* **2**, 193 (1949).
- [31] R. Colella, *Acta Cryst.* **A31**, 155 (1975).
- [32] B. Post, *Acta Cryst.* **A31**, 153 (1975).
- [33] S. L. Chang and F.-S. Han, *Acta Cryst.* **A38**, 414 (1982).
- [34] S. L. Chang *Acta Cryst.* **A38**, 516 (1982).
- [35] S. L. Morelhão, *Acta Cryst.* **A59**, 470 (2003).
- [36] G. Thorkildsen, H. B. Larsen, E. Weckert, F. Mo e D. Semmingsen, *Acta Cryst.* **A61**, 460 (2005).
- [37] S.L. Morelhão and S Kycia, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 015501 (2002)
- [38] L.H. Avanci,. L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, S.E. Girdwood, K.J. Roberts,. D. Pugh, J.N. Sherwood, *Physical Review* **B61**(10), 6506 (2000).
- [39] L.H. Avanci, L.P. Cardoso, S. E. Girdwood, D. Pugh, J.N. Sherwood and K.J. Roberts, *Phys. Rev. Lett.* **81**(24), 5426-5429 (1998).
- [40] A.O. dos Santos, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, M.A.R. Miranda and F. E. A. Melo, J. *Phys. Cond. Matter* **15**, 7835 (2003).
- [41] J.M.A. Almeida, M.A.R. Miranda, C.M.R. Remédios, FEA Melo, P.T.C. Freire, J.M. Sasaki, L.P. Cardoso, A.O. dos Santos and S. Kycia, *J. Appl. Cryst.* **36**, 1348 (2003)
- [42] Campos C & d'Aguiar Neto M F, *Acta Cryst.* **A43**, C223 (1987)
- [43] A.O. dos Santos, R.V. Gelamo, L. P. Cardoso, M. A. R. Miranda, M. A.M. Nogueira, C. M. R. Remédios, F.E.A. Melo, J.M. Sasaki, L.H. Avanci and S.L. Morelhão, *Materials Research* **4**(1), 43 (2001).

- [44] S.L. Chang: *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Springer Ser. Solid-State Sci., Vol. 50 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1984).
- [45] S.L. Morelhão and L.P. Cardoso, *J. Appl. Phys.* **73**(9), 4218 (1993).
- [46] S.L. Morelhão, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki and M.M.G. de Carvalho, *J. Appl. Phys.* **70** (5), 2589 (1991).
- [47] S.L. Morelhão and L.P. Cardoso, *Sol. State Comm.* **88**(6), 465 (1993).
- [48] M.A. Hayashi, S.L. Morelhão, L.H. Avanci, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, L.C. Kretly and S.L. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **71**(18), 2614 (1997)
- [49] S.L. Morelhão and L.P. Cardoso, *J. Appl. Cryst.*, **29**, 446 (1996).
- [50] R. M. Moon & C. G. Shull, *Acta Cryst.* **17**, 805 (1964).
- [51] S. Caticha-Ellis, *Acta Cryst.* **A25**, 666 (1969).
- [52] C.B.R. Parente, V. L. Mazzocchi & F. J. L. Pimentel, *J. Appl. Cryst.* **27**, 463 (1994).
- [53] C. A. B. Salles da Costa, L. P. Cardoso, V. L. Mazzocchi & C. B. R. Parente, *J. Appl. Cryst.* **25**, 366 (1992).
- [54] E. Rossmanith, *Acta Cryst.* **A42**, 344 (1964).
- [55] C.B.R. Parente & S. Caticha-Ellis, *Jpn. J. Appl. Phys.* **13**, 1501 (1974).
- [56] V. L. Mazzocchi, *Tese de Mestrado*, IPEN-CNEN. 1984
- [57] J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos & M. A. Sacilotti, *J. Appl. Cryst.* **29**, 325 (1996).
- [58] J.M.Sasaki, L.P. Cardoso, C. Campos, K.J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos & M.A. Sacilotti, *J. Cryst. Growth* **172**, 284 (1997).
- [59] E. Rossmanith, *J. Appl. Cryst.* **32**, 355 (1999).
- [60] E. Rossmanith, *J. Appl. Cryst.* **33**, 330 (2000).
- [61] E. Rossmanith, *J. Appl. Cryst.* **36**, 1467 (2003).
- [62] E. Rossmanith, *J. Appl. Cryst.* **37**, 493 (2004)
- [63] J.F. Scott , *Ferroelectric Memories* (Springer, Berlin, 2000).
- [64] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and their Applications*, Amsterdam, North-Holland, (1991).
- [65] A.K. Gonguly and K.A. Davis, *J. Appl. Phys.* **51**, 920 (1980).

- [66] N.P. Zagrai, L.K. Zarembo, N.R. Ivanov, O. Yu. Serdobolskaya and L.A. Shuvolov, *Kristallografiya* **25**, 787 (1980).
- [67] G. Sorge, H. Beige and C. Schending, *Ferroelectrics* **41**, 51 (1982).
- [68] L.H. Avanci, R.S. Braga, L.P. Cardoso, D.S. Galvão and J.N. Sherwood, *Phys. Rev. Lett.* **83**(24), 5146 (1999).
- [69] M.E. Lines and A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Claredon, Oxford, 1977).
- [70] J.F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **46**, n1,83 (1974).
- [71] Cady, W. G., *Piezoelectricity*, Dover Pub. Inc. N. York, 1946, ed. Rev. 1964
- [72] E. Suzuki, A. Amamo, R.Nozaiki and Y. Shiozaki, *Ferroelectrics* **152**, 385 (1994).
- [73] A. C. Beevers and W. Hughes, *Proc. Roy. Soc.* **A117**, 251 (1941).
- [74] “Special Issue on Piezoelectricity”, *Ferroelectrics* **40** (3-4) up to 43(1-2), (1982).
- [75] J. N. Sherwood, in *Organic Materials for Nonlinear Optics*, edited by D. Bloor and R. A. Harm (Royal Society of Chemistry, Kent, UK) **69**, 71 (1989).
- [76] R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, P. Pavlides, D. Pugh, J. N. Sherwood, *J. Phy. D-Applied Physics* **24** (2): 135 (1991)
- [77] R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, S. M. G. Guthrie, B. J. McArdle, H. Morrison, D. Pugh, E. E. A. Shepherd, J. N. Sherwood, C. S. Yoon, R. Kashyap, B. K. Nayar, and K. I. White, *Opt. Commun.* **65**, 229 (1988).
- [78] R.T. Bailey, F.R. Cruickshank, D. Pugh, and J.N. Sherwood, *Acta Cryst.* **A47**, 145 (1991).
- [79] E. Warburg, *Ann. Phys.* **13** (1881) 141.
- [80] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 44 (1999).
- [81] Songlin, Dagula, O. Tegus, E Bruck, JCP Klaasse, FR de Boer, KHJ Buschow, *Journal of Alloys and Compounds* **334**, 249 (2002).
- [82] Y Sun, MB Salamon, SH Chun, *J. Appl. Phys.* **92** (6), 3235(2002)
- [83] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3299 (1997).
- [84] A M Tishin, *Handbook of Magnetic Materials*, ed. Buschow K H J, 395 (1999)
- [85] PJ von Ranke Perlingeiro, V K Pecharsky, K A Gschneidner , *Phys. Rev.* **B58**, 12110 (1998).

2- TEORIA

A ocorrência do fenômeno de difração depende de aspectos geométricos do cristal, isto é, da rede cristalina, e da disposição relativa do cristal com respeito à radiação incidente. Esses fatores geométricos são as distâncias interatômicas, o grupo espacial que caracteriza a simetria do cristal e o comprimento de onda da radiação incidente. Neste capítulo são descritas as bases da difração de raios-X e da difração múltipla de Raios-X.

2.1- Difração de Raios-X

Difração é um fenômeno que ocorre com as ondas quando elas passam por um orifício ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. Por volta de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping. Um ano depois, William Henry Bragg^[1] apresentou uma explicação simples para os feixes de raios-X difratados por um cristal. Ele supôs que as ondas incidentes são refletidas especularmente (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos de átomos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva. Os planos paralelos da rede são separados por uma distância interplanar d , como indicado na Figura 1.

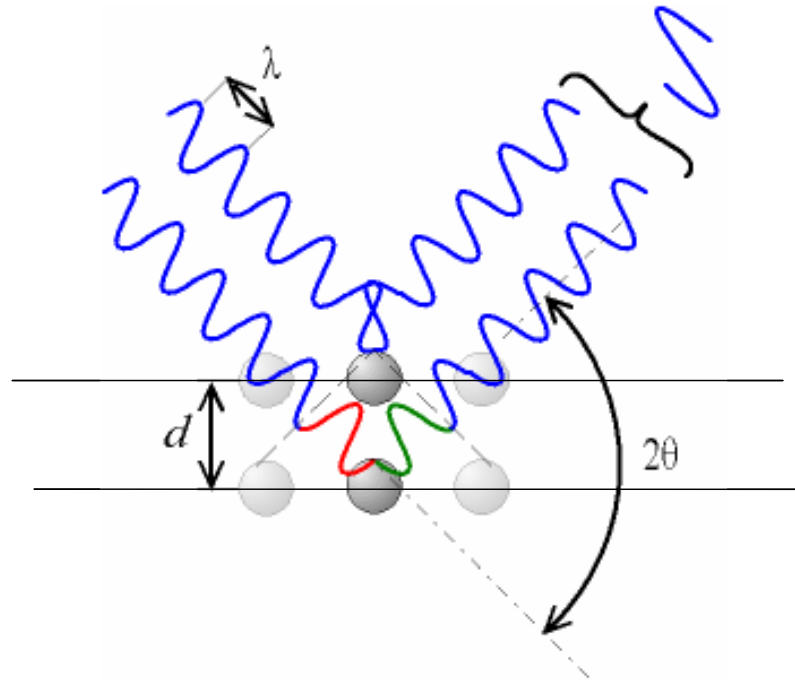


Figura 1 – Representação da difração de Raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distancia d.

A diferença de caminho para os feixes incidente e difratado é $2d \sin\theta$, onde θ é o ângulo medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ), escrita como

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

equação que representa a lei de Bragg, com $d_{hkl} = 1/|H_{hkl}|$, onde h, k e ℓ são os índices

de Miller, $\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*$ é o vetor de difração, $\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}$, $\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}$ e

$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}$ são os vetores recíprocos da rede cristalina e $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ é o volume da

célula unitária.

A lei de Bragg é, portanto, uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina.

A lei de Bragg pode ser visualizada de uma maneira simples e fácil, através da esfera das reflexões, também chamada de esfera de Ewald (esfera no espaço recíproco de raio igual a $1/\lambda$). A difração de um feixe de raios-X incidente sobre um conjunto de planos cristalográficos de um cristal, que chamaremos de primários (h_0, k_0, ℓ_0) , é representada na Figura 2. Ela mostra que um vetor primário $\vec{H}_0$ é o vetor com sua origem na origem da rede recíproca (000) e extremidade no nó primário (h_0, k_0, ℓ_0) . Sempre que dois nós da rede recíproca estiverem tocando a esfera de Ewald simultaneamente, vão definir um vetor que é normal aos planos difratantes, assim como um feixe difratado. No caso descrito, são definidos o vetor recíproco primário e o feixe primário.

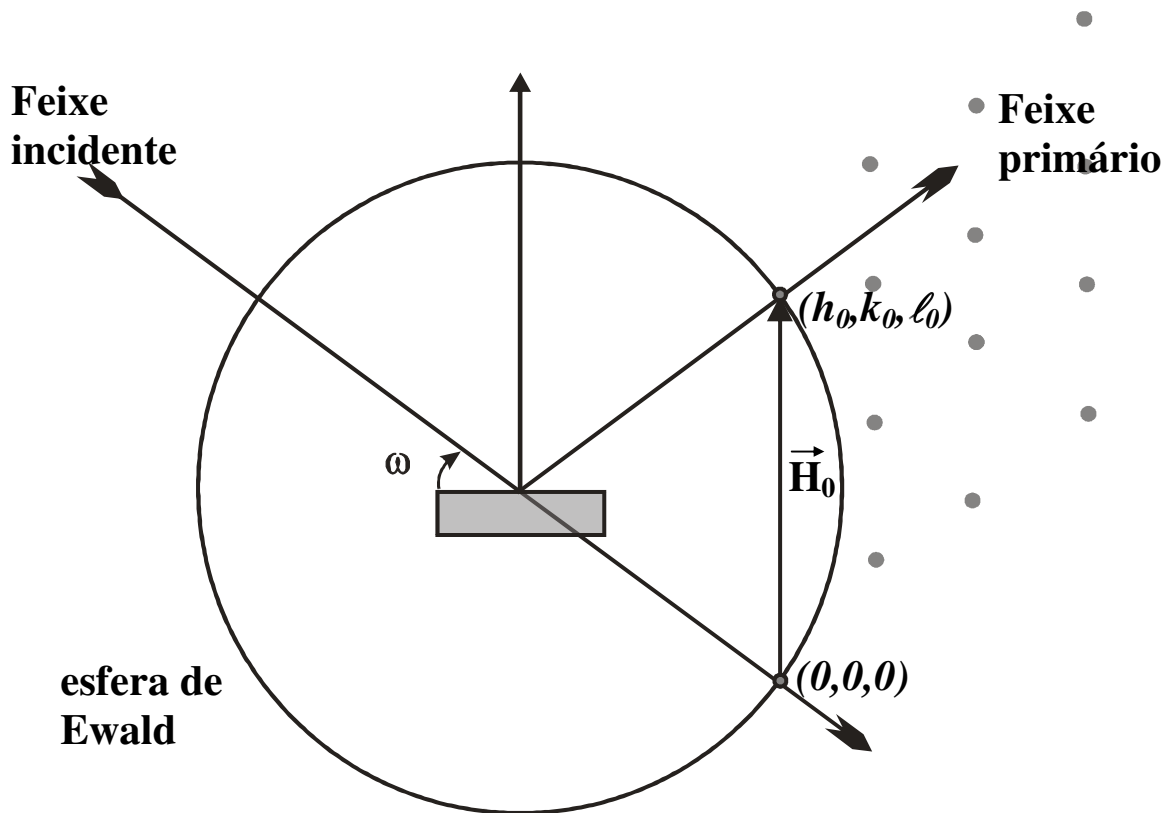


Figura 2 – Representação da difração de Raios-X no espaço recíproco (caso de difração de dois feixes, incidente e primário).

A difração de raios-X é muito utilizada na caracterização de amostras monocristalinas ou policristalinas. No caso das monocristalinas, normalmente elas são analisadas através de curvas de Rocking, topografia de raios-X (reflexão e transmissão), difração múltipla de raios-X, dentre as várias técnicas disponíveis. Com relação às policristalinas, geralmente a difratometria de policristais fornece as informações necessárias às suas caracterizações. Nesse método, o feixe de raios-X incide sobre a amostra na forma de pó (considerando que a distribuição dos cristalitos é aleatória) e um feixe será difratado pelos cristalitos, que estão orientados de forma a difratar o feixe incidente. O feixe incidente forma um ângulo θ com os planos atômicos difratantes e 2θ com o detector (satisfazendo a lei de Bragg). O registro das intensidades difratadas coletadas pelo detector corresponde a um difratograma de raios-X da amostra e representa uma “impressão digital” dela. A análise dos difratogramas obtidos com condições adequadas, através do método desenvolvido por Hugo Rietveld^[2], pode fornecer informações estruturais de grande importância para o estudo de materiais cristalinos, em todos os campos da Ciência.

2.1.1- Método Rietveld

O método Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas^[2], amplamente reconhecido como uma ferramenta poderosa para análises estruturais de quase todos os materiais cristalinos sob a forma de policristais. O método foi aplicado inicialmente para a difração de nêutrons^[3,4], e posteriormente adaptado para a difração de raios-X^[5,6,7]. Nesse método, os parâmetros de uma estrutura cristalina já conhecida são ajustados para reproduzir os resultados obtidos por difratometria da amostra. Nos últimos anos o método de Rietveld tem se firmado como uma ferramenta poderosa em análise quantitativa de fases, e tem sido extensivamente utilizado na Ciência dos Materiais e suas áreas correlatas, como Geologia, Química, Física, Engenharias, etc. Este método é utilizado para obter várias informações estruturais de amostras cristalinas como, por

exemplo, coordenadas atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos, estequiometria da amostra analisada, entre outras.

Esses parâmetros são refinados através do procedimento de *minimização da soma de quadrados* (método de mínimos quadrados) até obter a melhor concordância possível do padrão (difratograma) calculado com o experimental. A quantidade minimizada no refinamento é dada pela somatória das diferenças de intensidade sobre todos os pontos medidos, escrita como

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (2)$$

onde $w_i = 1/y_i$, y_i = intensidade observada no i-ésimo ponto, y_{ic} = intensidade calculada no i-ésimo ponto.

A intensidade calculada pode ser escrita como

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1^p}^{k_2^p} G_{ik}^p I_k \quad (3)$$

onde y_{ib} é a intensidade do background, G_{ik} é função normalizada de perfil de pico, I_k é a intensidade da k-ésima reflexão de Bragg e o sobrescrito p corresponde às possíveis fases presentes na amostra .

A intensidade de Bragg I_k é dada pela expressão

$$I_k = SL_k |F_k|^2 P_k A \quad (4)$$

na qual S é o fator de escala, L_k é o fator de polarização de Lorentz, A é o fator de absorção, P_k é o fator utilizado para descrever efeitos de orientação preferencial e F_k é o fator de estrutura, que é dado por

$$F_k = \sum_{j=1}^n N_j f_j \exp\left[-\frac{B_j \text{Sen}^2 \theta}{\lambda^2}\right] \exp[2\pi i (h X_j + k Y_j + \ell Z_j)] . \quad (5)$$

Aqui, consideramos para o j -ésimo átomo na célula unitária: X_j, Y_j e Z_j as posições atômicas, B o parâmetro térmico, f_j o fator de espalhamento e N_j o fator de ocupação.

A posição do pico de Bragg é determinada a partir das dimensões da célula unitária. A identificação da melhor função que representa o perfil de uma reflexão depende muito do equipamento e da fonte de radiação. As funções para o perfil mais freqüentemente usadas para a difração de raios-X são:

$$\text{Gaussiana} \quad G = \frac{\sqrt{4 \ln(2)}}{H \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{4 \ln(2) (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2}\right] \quad (6)$$

$$\text{Lorentziana} \quad L = \frac{2}{H \pi} \frac{1}{\left[1 + \frac{4 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2}\right]} \quad (7)$$

$$\text{Pseudo-Voigt} \quad pV = \eta_p L + (1 - \eta_p) G \quad (8)$$

$$\text{Pearson VII} \quad P = \frac{2\Gamma(m)(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\Gamma(m - 0.5) H \sqrt{\pi}} \left[1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2}\right]^{-m} \quad (9)$$

onde $\Gamma(m)$ é a função gama, η_p é o parâmetro que estabelece o peso de cada função considerada e H é a largura à meia altura (FWHM) dada por^[8]

$$H = \sqrt{U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W}, \quad (10)$$

e U , V e W são parâmetros refináveis.

Os parâmetros η_p e m podem ser refinados como funções de 2θ da seguinte forma:

$$\eta_p = NA + NB(2\theta) \quad (11)$$

$$m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2} \quad (12)$$

Novamente, NA, NB e NC são funções refináveis.

O método de Rietveld ajustará os parâmetros refináveis de forma a minimizar a quantidade S_y , e para isso, necessitamos estabelecer que quantidades serão utilizadas para estimar a concordância entre os resultados experimentais e o modelo assumido. Essas quantidades são monitoradas durante o refinamento e definidas por:

$$R - \text{perfil} = R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{y_{io}} \quad (13)$$

$$R - \text{perfil ponderado} = R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2}} \quad (14)$$

$$R - \text{esperado} = R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i y_{io}^2}} \quad (15)$$

$$\text{“Goodness of Fit”} = \text{GOF} = S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad (16)$$

onde N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados. O índice “o” indica observado e o “c” indica calculado.

O R_{wp} é o fator estatisticamente mais significativo dessas quantidades e reflete melhor o progresso do refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da soma de quadrados. O *goodness-of-fit* (GOF) deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito, mas na prática valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado.

2.2- Difração Múltipla de Raios-X

O fenômeno de difração múltipla é produzido quando para um único feixe incidente em um monocristal formam-se dois ou mais feixes difratados simultaneamente, ou seja, duas ou mais famílias de planos cristalinos estão simultaneamente em condição de difratar o feixe incidente. A DM pode ocorrer de forma acidental (é o agente perturbador do experimento de difração simples em monocristal) e sistemática (provocada sistematicamente). Em 1920 Wagner^[9] observou pela primeira vez, de forma acidental, a DM como um decréscimo da intensidade refletida que foi denominado *Aufhellung* (picos negativos). O primeiro estudo sistemático da DM foi realizado por Renninger em 1937^[10], neste estudo ele observou acréscimos na intensidade da reflexão (222) proibida pelo grupo espacial do diamante devido aos feixes múltiplos espalhados que ele denominou *Umwegaregung* (picos positivos).

A DM pode ser explicada tanto no espaço real quanto no espaço recíproco. No espaço real (Figura 3) o fenômeno ocorre quando os planos primários difratam o feixe incidente e outros planos chamados secundários são colocados em condição de difração simultaneamente com o primário, através de uma rotação ϕ do cristal em torno da direção normal aos planos primários. No espaço recíproco, utilizando a esfera de Ewald^[11], este fenômeno pode ser entendido como um giro de toda a rede recíproca do cristal em torno do vetor primário, sendo que durante o giro o nó primário permanece tocando a esfera das reflexões, enquanto outros nós que representam planos secundários entram em condição de difração simultaneamente com o primário, tocando a esfera nas posições de entrada e saída.

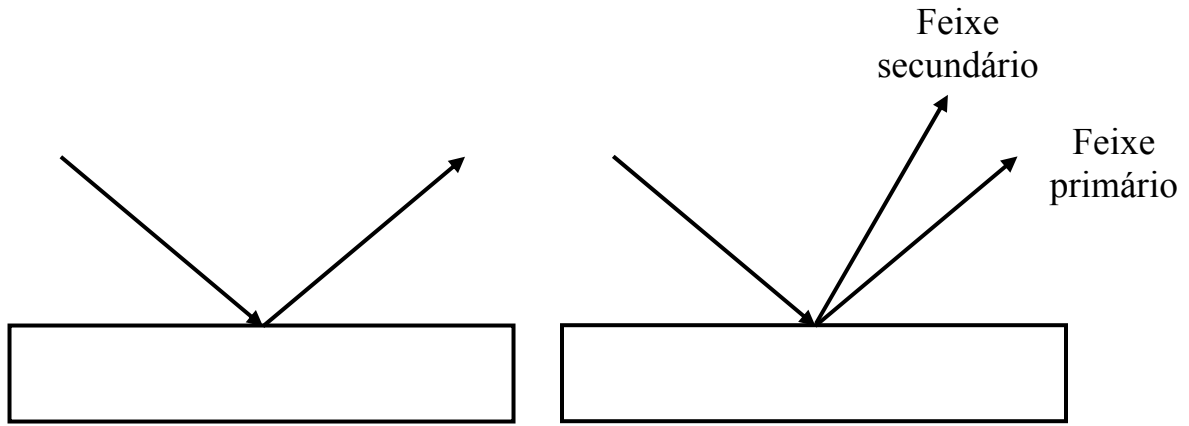


Figura 3 – Representação da difração de Raios-X no espaço real (caso de dois e três feixes)

Para se obter a DM de modo sistemático, o cristal é alinhado para difratar os planos primários, e então com uma rotação do ângulo ϕ em torno desses planos. Essa rotação é equivalente a girar toda a rede recíproca do cristal em torno do vetor $\vec{H}_0$ e deixar o cristal fixo. Com isso, outros nós secundários (h, k, ℓ) entram também em condição de difração. Observa-se da figura que os nós primários e secundários definem o vetor acoplamento ($\vec{H}_{acop} = \vec{H} - \vec{H}_0$), que conecta os dois nós sobre a superfície esfera de Ewald.

à rotação em ϕ . Essa última simetria se dá quando um ponto da rede recíproca (secundário) toca a superfície da esfera de Ewald nas posições correspondentes a sua entrada e saída^[11].

A posição relativa entre os picos em torno dos espelhos é extremamente sensível às mudanças na simetria da rede, e servem em todos os casos, como posição de referência para a determinação de deformações na rede cristalina. Devido a essa sensibilidade pode-se utilizar a DM para estudar transição de fase em cristais^[12], e também determinar coeficientes piezelétricos de materiais sob a ação de campos elétricos^[13,14]. Recentemente^[15], as deformações produzidas por campos elétricos na rede dos cristais de sal de Rochelle, foram detectadas através de variações muito pequenas nas posições de picos secundários, previamente escolhidos nas varreduras Renninger, o que permitiu determinar todos os coeficientes piezelétricos desses materiais.

2.2.1- Posição do pico secundário na Varredura Renninger

A identificação dos índices de Miller das reflexões secundárias multiplamente difratadas, ou seja, a determinação das posições angulares de todas as reflexões secundárias possíveis foi apresentado pela primeira vez por Cole, Chambers e H. Dunn^[16]. A indexação é feita a partir do cálculo do ângulo (ϕ) que se deve girar o cristal a partir de uma origem pré-fixada, considerando um vetor de referência que seja perpendicular ao vetor normal aos planos difratantes (planos primários) do cristal contido no plano de incidência (formado pelos feixes incidente e difratado), até que um nó da rede recíproca atinja a esfera de Ewald.

Utilizando a Figura 5, demonstraremos como obter as posições dos picos secundários em uma varredura Renninger.

$$\cos \gamma = \frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_0}{|\vec{H}| \cdot |\vec{H}_0|} \quad (18)$$

Sabendo se que $\vec{H} = \vec{H}_n + \vec{H}_p$, ou seja, a soma de suas componentes normal e paralela ao vetor primário, temos as relações:

$$|\vec{H}| \cos \gamma = |\vec{H}_p| \quad (19)$$

$$|\vec{H}| \sin \gamma = |\vec{H}_n|. \quad (20)$$

Do triângulo retângulo oab temos os segmentos: $ab = x$, $ob = \frac{1}{\lambda}$ e

$oa = |\vec{H}_p| - \frac{|\vec{H}_0|}{2}$, então

$$x^2 = \frac{1}{\lambda^2} - \left(\vec{H}_p - \frac{\vec{H}_0}{2} \right)^2 = \frac{1}{\lambda^2} - H_p^2 - \frac{H_0^2}{4} + |\vec{H}_p| |\vec{H}_0|, \quad (21)$$

e do triângulo o'ab temos os segmentos: $ab = x$, $o'b = |\vec{H}_n|$ e $o'a = \frac{1}{\lambda} \cos \omega$. Utilizando a lei dos cossenos temos:

$$x^2 = \frac{(\cos \omega)^2}{\lambda^2} + H_n^2 - 2 \frac{|\vec{H}_n|}{\lambda} \cos \omega \cos \beta \quad (22)$$

Igualando as equações (21) e (22) temos:

$$H^2 + \frac{H_0^2}{4} - |\vec{H}_p| |\vec{H}_0| - \frac{(\sin \omega)^2}{\lambda^2} = 2 \frac{H_n}{\lambda} \cos \omega \cos \beta \quad (23)$$

Substituindo as relações (19) e (20) em (23), obtém-se

$$H^2 + \frac{H_0^2}{4} - |\vec{H}| |\vec{H}_0| \cos \gamma - \frac{H_0^2}{4} = 2 \frac{|\vec{H}|}{\lambda} \sin \gamma \cos \omega \cos \beta \quad (24)$$

$$\frac{\lambda |\vec{H}| - \lambda |\vec{H}_0| \cos \gamma}{2} = \sin \gamma \cos \omega \cos \beta \quad (25)$$

Substituindo as relações da equação (17) em (25) temos:

$$\cos \beta = \frac{\sin \theta - \sin \omega \cos \gamma}{\sin \gamma \cos \omega} = \frac{H^2 - |\vec{H}_p| |\vec{H}_0|}{2 |\vec{H}_n| \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4}}} \quad (26)$$

Para um dado plano secundário ($h k \ell$), o ângulo de rotação ϕ é dado por $\phi = \phi_0 \pm \beta$ (o sinal $\pm$ corresponde a entrada e a saída do nó secundário recíproco na esfera de Ewald). Escolhendo um vetor de referência $\vec{H}_{Ref}$ (perpendicular a $\vec{H}_0$), podemos determinar o ângulo ϕ_0 que é dado pela equação

$$\cos \phi_0 = \frac{\vec{H} \cdot \vec{H}_{Ref}}{|\vec{H}_n| \cdot |\vec{H}_{Ref}|} \quad (27)$$

A partir desta teoria foram desenvolvidos programas que permitem a indexação da varredura Renninger a partir de alguns parâmetros de entrada que são: os parâmetros de rede do cristal, o comprimento de onda da radiação incidente, a reflexão primária e o eixo de referência, para gerar uma tabela com a indexação dos picos secundários e as posições angulares, de contribuições secundárias e de acoplamento, ordenadas em valores angulares, além dos valores para o ângulo β .

2.2.2-Modelo de cristal mosaico

Um monocristal é considerado perfeito se a sua estrutura é regular e perfeitamente uniforme em toda a sua extensão. Um cristal real geralmente apresenta muitas imperfeições devidas a defeitos da rede cristalina. Darwin^[17] propôs um modelo para cristais reais que supõe que o cristal seja formado por pequenas regiões perfeitas, chamadas blocos mosaicos, e os cristais que obedecem à este modelo são chamados de cristais mosaicos. O modelo do cristal mosaico é a “idealização do cristal imperfeito”, isto significa que o monocristal é formado por cristalitos que são tão pequenos que a extinção primária dentro de um cristalito pode ser desprezada. A extinção primária ocorre quando o feixe primário difratado por um conjunto de planos é redifratado. Os feixes redifratados na direção do feixe primário interferem destrutivamente e reduzem a intensidade do feixe primário. Os blocos mosaicos têm uma distribuição de orientação W tão estreita que o número de cristalitos com orientação dentro de um intervalo angular $\pm\eta$ é tão grande que a função de distribuição para um cristal pode ser tratada como contínua. Esta função de distribuição é normalmente assumida como sendo a Gaussiana

$$W(w) = \frac{1}{\eta\sqrt{2\pi}} e^{(-w^2/2\eta^2)}, \quad (28)$$

em que η é denominado largura mosaico e pode ser expresso como $\eta = \frac{f}{2\sqrt{2\ln(2)}}$

onde f é a largura a meia altura da distribuição $W(w)$. Portanto quanto menor o η , mais perfeito o cristal.

2.2.3- Cálculo da Intensidade multiplamente difratada

A difração múltipla com enfoque na teoria cinemática foi primeiramente considerada por Renninger^[10], onde duas aproximações cinemáticas são discutidas: a aproximação simples (“simplest approach”) e a aproximação mais sofisticada (“more sophisticated approach”).

A aproximação mais sofisticada é similar às apresentadas ou usadas por Moon & Shull^[18], Zachariasen^[19], Coppens^[20], Caticha-Ellis^[21], Prager^[22], Parente & Caticha-Ellis^[23], Tanaka & Saito^[24], Post^[25], Chang^[26], Soejima *et al.*^[27], Bolotina *et al.*^[28], Parente *et al.*^[29] e Sasaki *et al.*^[30]. Todos estes autores consideram a difração múltipla em cristais imperfeitos como uma extensão da teoria da extinção secundária pela generalização da equação de transferência de intensidade dos casos de dois feixes. Efeitos de interferência bem como difração múltipla coerente dentro dos blocos do cristal mosaico são desprezados. A difração múltipla cinemática dentro de um cristalito perfeito foi considerada por Woolfson & Fan^[31], levando em conta a interferência entre o feixe difratado pela reflexão primária e o feixe “Umweganregung”.

Para simular a varredura Renninger neste trabalho usamos o programa UMWEG, que é baseado na aproximação simples da teoria cinemática da difração múltipla (“Renninger’s simplest approach”) e as teorias descritas nos artigos de Elizabeth Rossmanith^[32-34].

A intensidade devido à difração múltipla é registrada no detector se pelo menos três pontos da rede recíproca tocarem simultaneamente na esfera de Ewald como mostrado na Figura 6. Estes são o ponto **O** da rede recíproca, o ponto **A** pertencendo à reflexão primária e o ponto **B** pertencendo à reflexão secundária. O feixe de raios-X, incidente paralelo a $\mathbf{K}_0$, é difratado tanto na direção de $\mathbf{K}_1$ como também na direção de $\mathbf{K}_2$. Quando o feixe refletido na direção de $\mathbf{K}_1$ atua como o feixe incidente para a reflexão de acoplamento, que em troca reflete parte deste feixe na direção de $\mathbf{K}_2$ há uma redução de intensidade da reflexão primária chamada Aufhellung(I_{Aufh}). Por outro lado, quando o feixe refletido na direção de $\mathbf{K}_2$ age como o feixe incidente para reflexão de acoplamento que em troca reflete parte deste feixe na direção de $\mathbf{K}_1$, há um ganho de intensidade na direção de $\mathbf{K}_1$ chamado “Umweganregung” (I_{Umweg}).

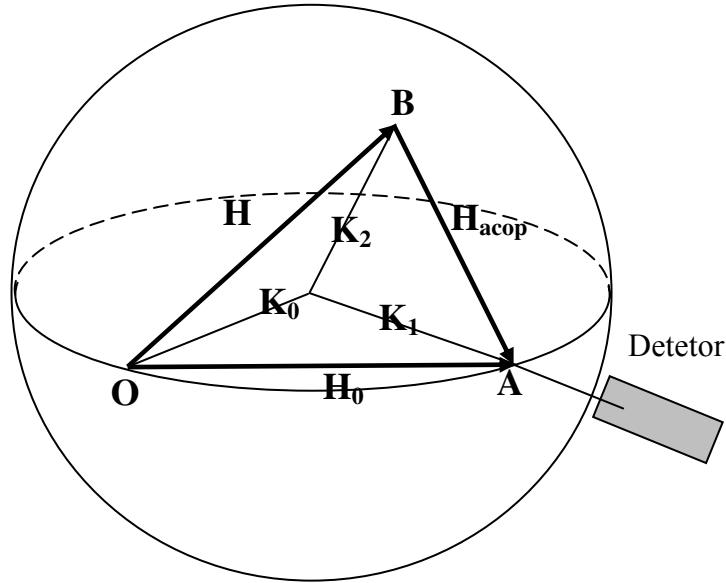


Figura 6- Representação geométrica da difração múltipla no espaço recíproco.

De acordo com a aproximação simples de Renninger incorporada no programa de Rossmanith juntamente com a adição do termo de interferência, a intensidade registrada no detector durante a rotação do eixo ϕ é dada por:

$$I(\phi) = I_{prim}^w + I_{Umweg}^{(w,\phi)} f(\phi) - I_{Aufh}^{(w,\phi)} f(\phi) + I_{Interfer}^{(w)}(\phi). \quad (29)$$

Os termos desta equação são definidos por:

$$I_{prim}^w = \frac{(I_0 q_{so})(\lambda L_w) \bar{t}_{so}}{\Lambda_{prim}^2} \quad (30)$$

$$I_{Umweg}^{(w,\phi)} = \frac{(I_0 q_{s0})(\lambda L_w)(\lambda L_\phi) \bar{t}_{s0} \bar{t}_{s2}}{\Lambda_{sec}^2 \Lambda_{acop}^2} \quad (31)$$

$$I_{Aufh}^{(w,\phi)} = \frac{(I_0 q_{S0})(\lambda L_w)(\lambda L_\phi) \bar{t}_{S0}}{\Lambda_{prim}^2} \left(\frac{\bar{t}_{S0}}{\Lambda_{sec}^2} + \frac{\bar{t}_{S1}}{\Lambda_{acop}^2} \right) \quad (32)$$

$$I_{Interfer}^{(w)}(\phi) = 2\sqrt{(I_{prim}^w - I_{Aufh}^{(w,\phi)} f(\phi)) I_{Umweg}^{(w,\phi)} f(\phi) \cos \phi(\phi)} \quad (33)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente e q_{S0} é a secção de choque normal ao feixe incidente. Para uma dada reflexão α , Λ_α é definido por

$$\frac{1}{\Lambda_\alpha} = \frac{r_0 \lambda |F_\alpha| T K}{V_{cel}} \quad (34)$$

onde r_0 é o raio clássico do elétron, V_{cel} é o volume da célula unitária, K é o coeficiente de polarização para as componentes paralela e perpendicular ao campo elétrico dos raios-X, $|F_\alpha|$ é o módulo do fator de estrutura complexo F_α , que pode ser expresso em função da fase por

$$F_\alpha = |F_\alpha| e^{i\phi_\alpha}, \quad (35)$$

T é o parâmetro de temperatura da reflexão α dado por:

$$T = \exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}\ell^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}h\ell + 2B_{23}k\ell)] \quad (36)$$

onde h , k , ℓ são os índices de Miller para a reflexão α e os B_{ij} são os parâmetros anisotrópicos de temperatura.

O fator de Lorentz L_k , correspondente à rotação em torno do eixo k (ω ou ϕ), é definido por $L_w = 1/\sin(w)$ e $L_\phi = 1/[\lambda H_n \sin(\beta) \cos(w)]$, onde H_n é a componente do

vetor $\mathbf{H}$ normal a H_0 , definido anteriormente. A espessura média da amostra cristalina na direção do feixe incidente é definida como

$$\bar{t}_{Si} = \frac{V_{cristal}}{q_{Si}} y_p \quad (37)$$

onde $V_{cristal}$ é o volume do cristal, q_{Si} é a seção de choque do volume do cristal normal ao feixe incidente na direção $\mathbf{Si}$ e y_p é a correção da extinção primaria.

A função $f(\phi)$ é a função pseudo-Voigt normalizada dada por:

$$f(\phi) = \frac{1}{\Delta} \left\{ \frac{\zeta}{1 + \left[\frac{\pi(\phi - \phi_m)}{\Delta} \right]} + (1 - \zeta) \exp \left[-\pi \left(\frac{\phi - \phi_m}{\Delta} \right)^2 \right] \right\}, \quad (38)$$

onde ϕ_m é a posição do máximo do pico, Δ é a largura total com relação a rotação do ângulo ϕ , ζ é o parâmetro que estabelece a contribuição da função lorentziana e gaussiana para a distribuição pseudo-Voigt.

O valor de ζ é calculado individualmente para cada reflexão secundária no programa UMWEG em função da distância $\overline{MMn}$, como mostrado na Figura 7, dado por

$$\zeta = \begin{cases} |\cos(\beta)| & \text{para } \overline{MMn} > |H_{prim}|/2 \\ |H_{sec}^n|/(2/\lambda) & \text{para } \overline{MMn} \leq |H_{prim}|/2 \end{cases}. \quad (39)$$

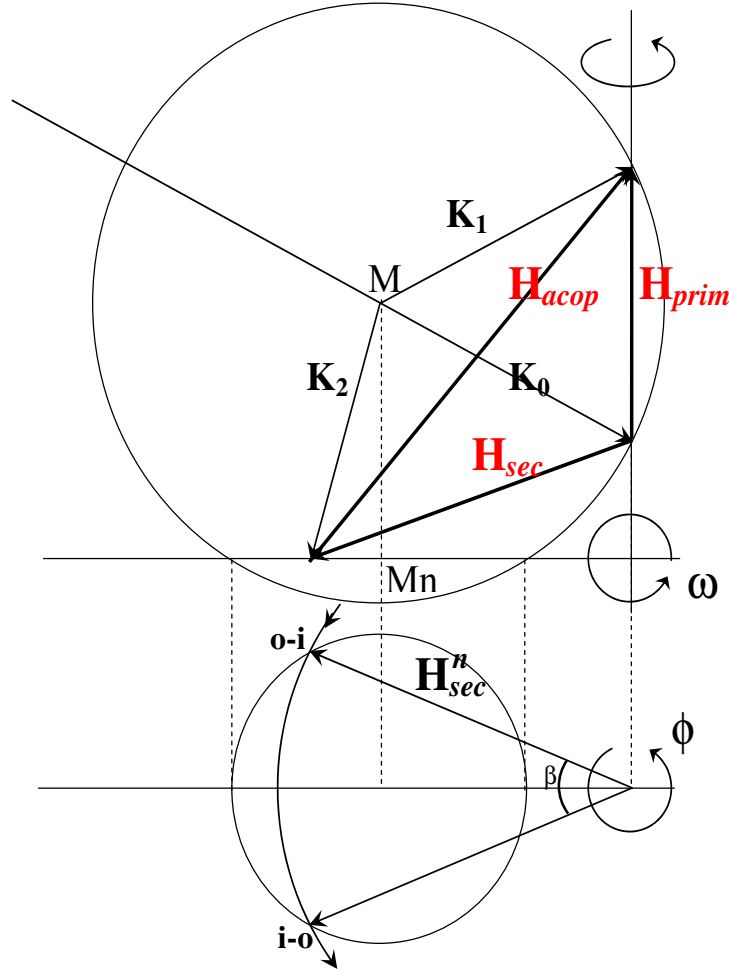


Figura 7- Geometria da varredura Renninger no espaço recíproco.

O deslocamento de fase $\phi(\phi)$ depende da direção em que a esfera de Ewald é cortada pelo nó recíproco correspondente à reflexão secundária durante a rotação no eixo ϕ . Através da Figura 7 podemos notar que um nó recíproco correspondente a uma reflexão secundária qualquer que corta a esfera de Ewald duas vezes durante uma rotação de 360° , na entrada $o-i$ e na saída $i-o$, os dois correspondentes deslocamentos de fase espalhados $\phi(\phi)_{o-i}$ e $\phi(\phi)_{i-o}$ podem ser aproximados por:

$$\begin{aligned}\varphi(\phi)_{o-i} &= \varphi_{\text{sec}} + \varphi_{\text{acop}} - \varphi_{\text{prim}} + \frac{\pi}{2} + \arctan \left[\frac{(\phi_m - \phi)}{\Delta} \right], \\ \varphi(\phi)_{i-o} &= \varphi_{\text{sec}} + \varphi_{\text{acop}} - \varphi_{\text{prim}} + \frac{\pi}{2} + \arctan \left[\frac{(\phi - \phi_m)}{\Delta} \right],\end{aligned}\quad (40)$$

onde φ_{sec} , φ_{acop} e φ_{prim} são as fases do fator de estrutura das reflexões secundárias, acoplamento e primária, respectivamente.

A partir destas equações das intensidades e da posição do pico secundário o programa UMWEG simula a varredura Renninger. A Tabela 1 mostra os parâmetros de entrada para a simulação da reflexão primária (002) do silício (proibida pelo grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$).

Tabela1- Parâmetros de entrada do programa UMWEG para Si (002), $\lambda = 1,540\text{\AA}$.

Varredura Renninger para a reflexão 0 0 2						
si002b.ps						Nome do arquivo de saída
5,4309	5,4309	5,4309	90	90	90	Parâmetros de rede
1	1,54	5,4309	1 1 1	58,19		Fontes, comprimento de onda e dados do monocromador
0,0024	0,0024	84	84	0		Divergências, raio iluminado pelo feixe, raio mosaico, largura mosaico.
-15	60	100	1	1	0	Φ_{inicial} , Φ_{final} , N°. de passos por grau, termos usados para o cálculo
227	1	1				Grupo espacial, N°. de átomos e N°. posições atômicas.
Si	0,2346	0,2891	0			Átomo, f' , f'' , ind. dos fatores de Temp.
1	1,0	0	0	0		Indicação do átomo e posições atômicas
0,0039	0,0039	0,0039	0	0	0	Fatores de temperatura.
0 0 2	0	0	Primária, fator de estrutura e fase.			
45	1	0				
4	0	0				
0	0	0				

Com esses dados de entrada foi possível simular a varredura Renninger para o Silício (002), que neste caso tem a intensidade da reflexão primária nula e a varredura mostra somente picos (“Umweganregung”), como pode ser visto na Figura 8, onde o espelho de simetria de 0° é mostrado. Para este eixo (direção) com simetria 4, têm-se espelhos de simetria a cada 90 graus. No entanto, considerando o plano de simetria estabelecido pela entrada e saída do nó da rede recíproca da esfera de Ewald, aparece mais um espelho a cada 45 graus, que é diferente do espelho de 90 graus.

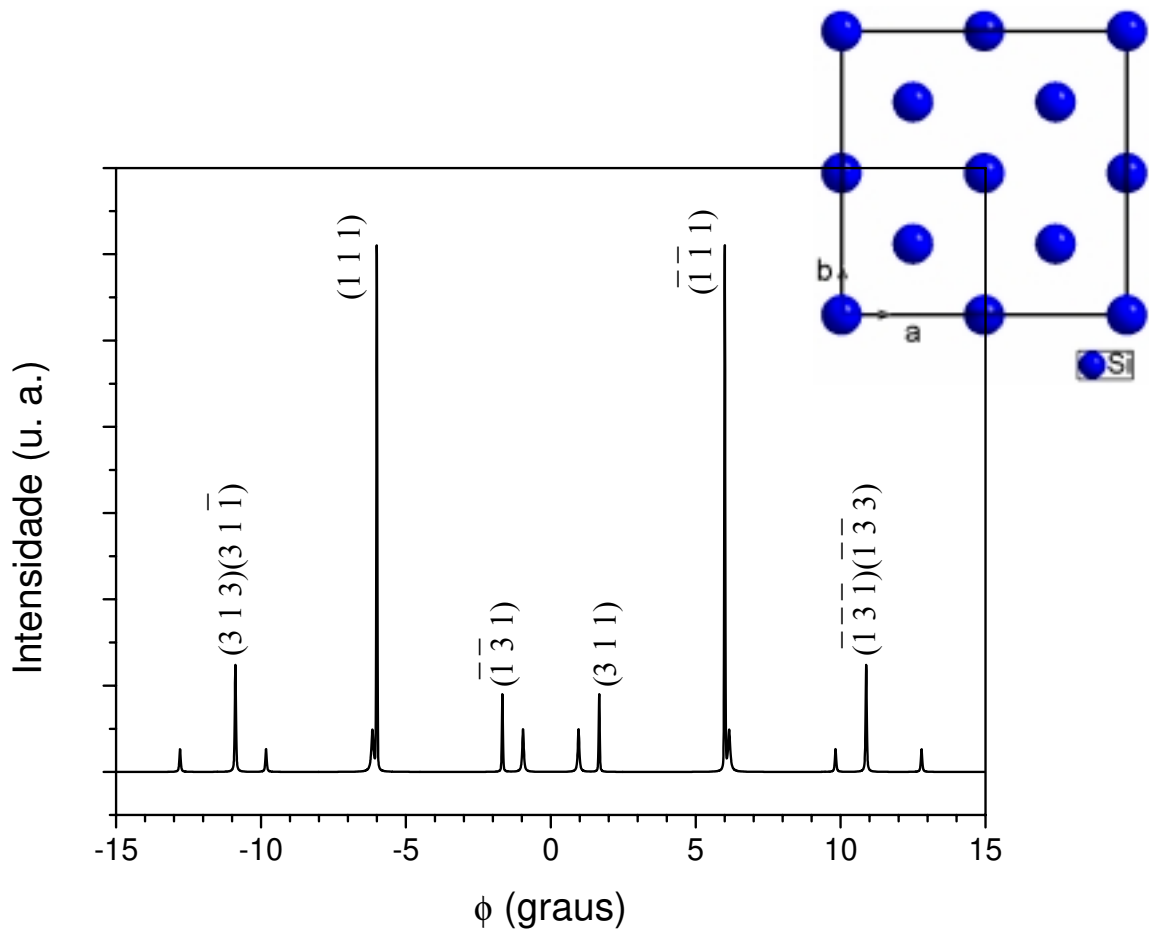


Figura 8- Varredura Renninger simulada para o Si (002), reflexão proibida, eixo de referência (110), mostrando só picos Umweganregung.

2-TEORIA

Utilizando como primária a reflexão mais intensa do cristal, a (111) do Si, obtém-se somente picos negativos (“Aufhellung”) no diagrama, pois na interação primária-secundárias, essas últimas apenas podem retirar intensidade da primária, que é a mais intensa para o Si. A Figura 9 mostra esse caso, e é importante citar que devido à simetria do eixo primário obtém-se espelhos de simetria a cada 30 graus.

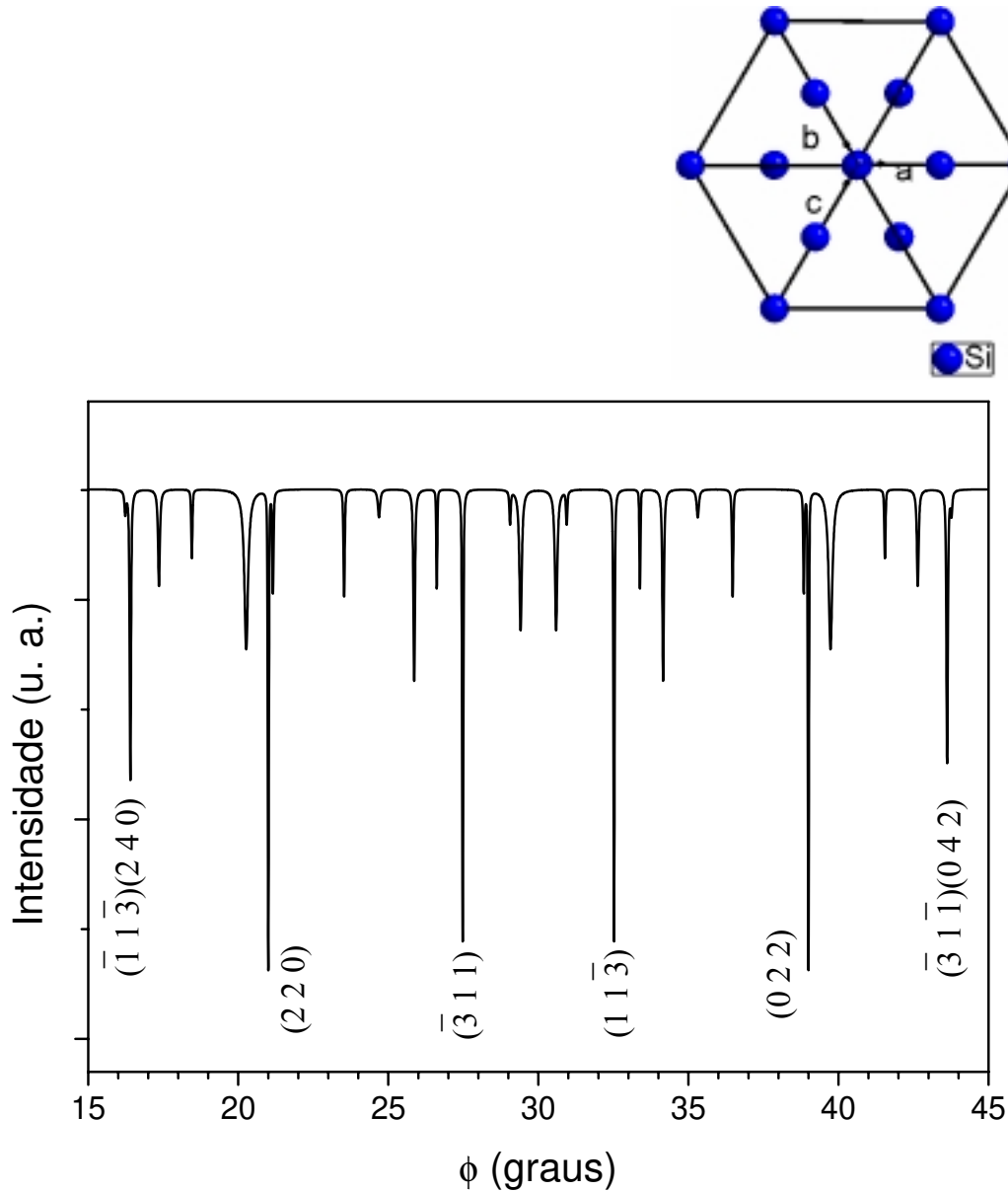


Figura 9- Varredura Renninger simulado para o Si (111), reflexão mais intensa deste cristal, eixo de referência $(\bar{1} 1 1)$, mostrando só picos “Aufhellung”.

2.2.3-Casos Especiais na DM

A DM possui alguns casos especiais como os casos de extrema assimetria em que o feixe secundário é refletido paralelamente à superfície da amostra, ou seja, o nó secundário toca a esfera de Ewald no seu plano do equador. Esses casos de difração múltipla são chamados de Bragg-Superfície ou BSD (do inglês, Bragg Surface Diffraction). Os casos BSD surgem quando os vetores secundários $\mathbf{H}_{0j}$, satisfazem à condição $\mathbf{H}_{0j} \cdot \mathbf{H}_{01} = |\mathbf{H}_{01}|^2/2$. A condição de espalhamento BSD é mostrada na Figura 10 e um esquema planar do seu espalhamento é mostrado na Figura 11. Esses feixes transportam informações sobre a superfície da amostra ou mesmo sobre as interfaces em estruturas heteroepitaxiais^[35], uma vez que a superfície do substrato é a própria interface camada/substrato.

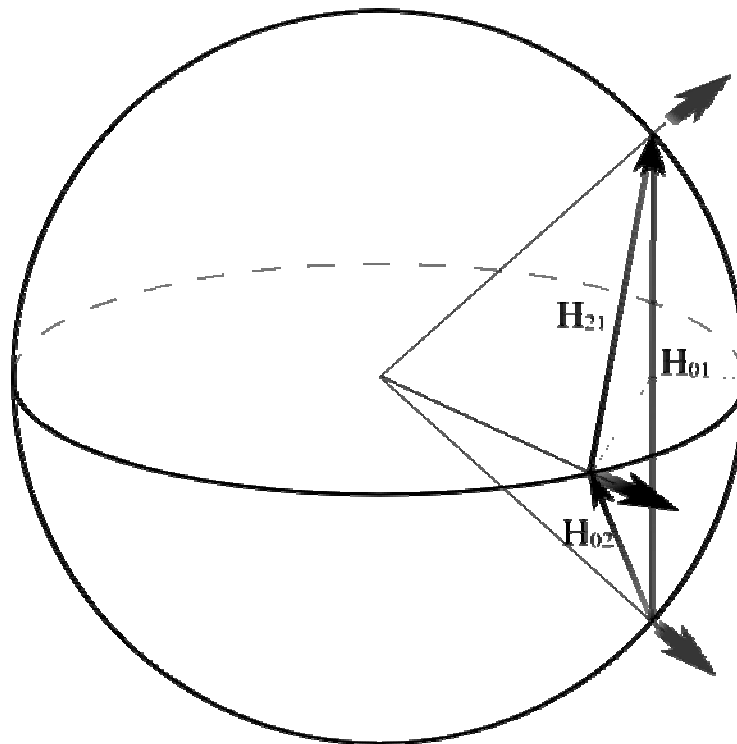


Figura 10- Representação de um caso BSD do fenômeno de difração múltipla no espaço recíproco.

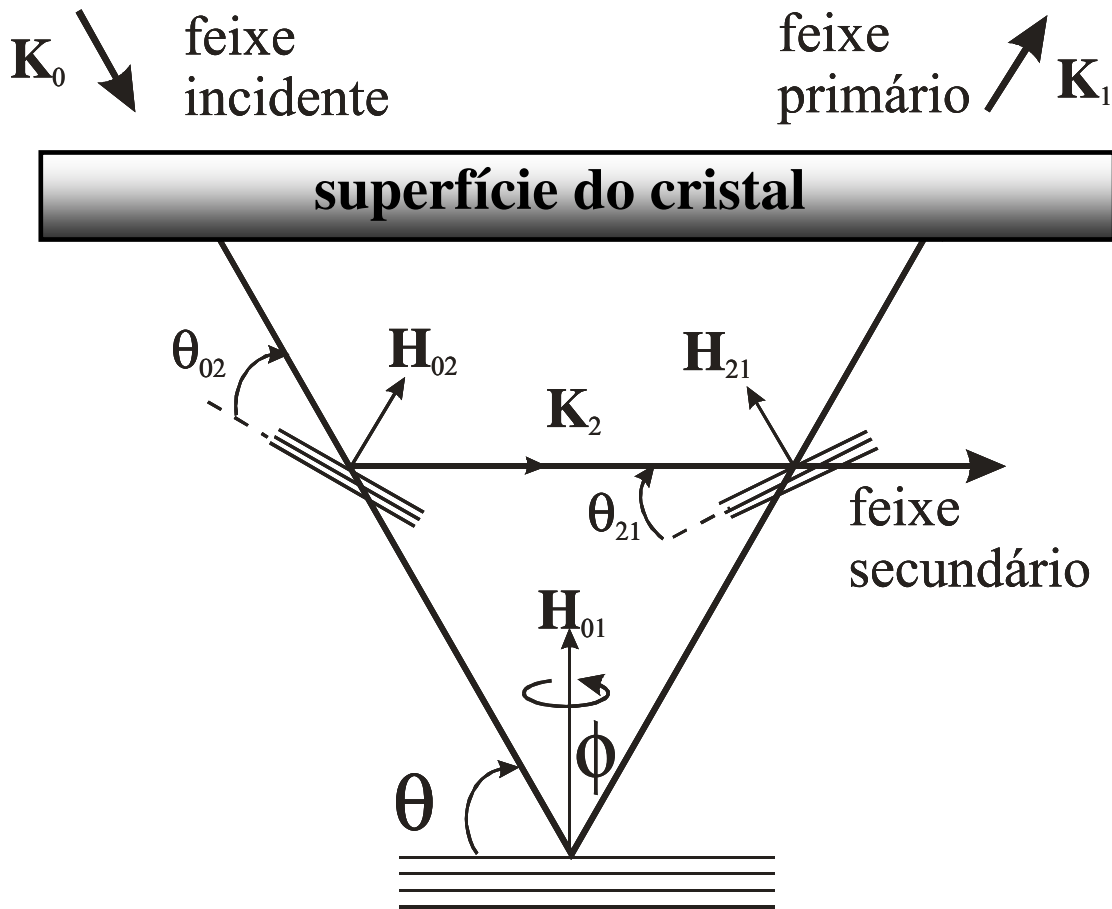


Figura 11- Representação de um caso de três feixes do fenômeno de difração múltipla. A lei de Bragg é satisfeita simultaneamente por dois conjuntos de planos, neste exemplo, 01 e 02. Os planos 21 representam os planos de acoplamento.

O mapeamento do caso especial de 3-feixes, caso BSD, fornece informação sobre a superfície da amostra bem como o regime de espalhamento envolvido, cinemático ou dinâmico. O que determina o regime de espalhamento em que a difração vai ocorrer é o grau de perfeição do cristal. Sob o regime dinâmico, a transferência de momento (intensidade) dar-se-á através da extinção primária, enquanto que no regime cinemático, a transferência ocorre através da extinção secundária.

Na extinção secundária, os blocos cristalinos difratantes estão suficientemente orientados de forma que a intensidade do feixe incidente ou difratado (ou ambos), por um bloco a uma certa profundidade dentro do cristal, é diminuída pela difração de outro bloco a uma profundidade diferente, que acontece quando, apenas por acaso, a orientação entre os blocos permite. Isto faz com que o feixe difratado pelo bloco a maior profundidade seja re-espalhado pelo outro bloco, em uma direção diferente do feixe difratado. Esse é o caso do cristal idealmente imperfeito que obedece ao modelo de cristal mosaico.

Na extinção primária, os blocos que difratam coerentemente são grandes o suficiente para que a intensidade do feixe incidente seja reduzida por processos de espalhamento dentro dessas regiões, todas com a mesma orientação, ou seja, há a extinção primária, e esse é o caso dos cristais perfeitos. Neste caso, a atenuação da onda dentro do cristal é considerada como o resultado da interferência de componentes refletidas repetidamente e incidentes na mesma direção, porém com fases opostas, diminuindo a amplitude das ondas.

Ainda podemos considerar um modelo de cristal que seja intermediário aos mencionados acima, isto é, no qual os blocos sejam grandes o suficiente para permitir a extinção primária dentro deles, mas que estejam desorientados de modo que a coerência entre as regiões seja desprezível. Este é o chamado modelo de cristal quase perfeito, também considerado cristal real.

As curvas de rocking, pelo seu caráter unidimensional, não conseguem distinguir os efeitos da extinção primária e secundária, nem verificar a desorientação entre as regiões fora da direção normal aos planos difratantes.

Na difração múltipla, uma varredura combinada da normal aos planos primários (eixo ϕ) e do ângulo de incidência aos planos primários (eixo ω), chamada varredura $\omega:\phi$ ou mapeamento do caso Bragg-Superfície (MBSD), dá informação sobre a qualidade cristalina no plano da superfície da amostra, segundo o regime (dinâmico ou cinemático) em que ocorre a difração. A largura à meia altura nas curvas de isointensidade desses mapas está relacionada à perfeição cristalina que é dada pela largura mosaico na direção paralela (η_ϕ) e perpendicular (η_ω) à superfície do cristal investigado.

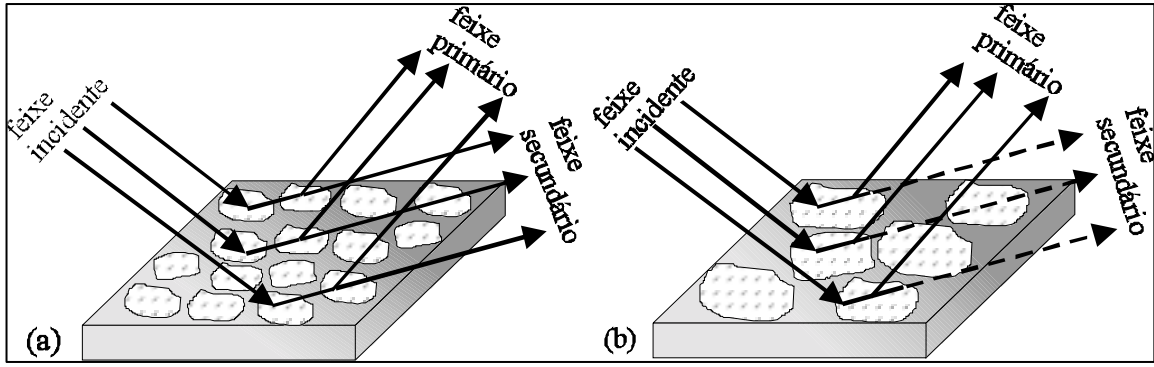


Figura 12 - Processos de transferência de energia entre o feixe incidente e secundário.
(a) cristal mosaico; (b) cristal quase perfeito.

Nos cristais mosaicos, cujo modelo é apresentado na Figura 12(a), considera-se que a desorientação entre os blocos é tal que a coerência entre as regiões é desprezível, e essa desorientação entre os blocos segue uma distribuição Gaussiana isotrópica. Portanto, o perfil do pico de difração múltipla para esse modelo é dado por ^[36]

$$P_{mosaico}(\omega, \phi) = (Q_{MD} - Q_{01})e^{(-\Delta\theta_{02}^2 / 2\eta^2)} \cdot e^{(-\Delta\theta_{21}^2 / 2\eta^2)} + Q_{01}e^{(-\Delta\theta_{01}^2 / 2\eta^2)}, \quad (41)$$

onde Q_{MD} e Q_{01} são as refletividades de pico no modelo cinemático, na exata condição de difração múltipla, e quando somente os planos primários estão difratando. Aqui, o produto de exponenciais representará o número de blocos envolvidos no processo de transferência de energia durante a DM, e a exponencial do segundo termo da soma está relacionada ao perfil da reflexão primária, η é a largura mosaico e $\Delta\theta_{ij}$ é o desvio angular da condição de Bragg, dado por

$$\Delta\theta_{ij}(\omega, \phi) = \arcsen\left(-\lambda[K_i(\omega, \phi) \cdot H_{ij}] / |H_{ij}|\right) - \theta_{ij}^{Bragg}, \quad (42)$$

onde $\mathbf{K}_0(\omega, \phi)$ é o vetor de onda incidente e $\mathbf{K}_2 = \mathbf{H}_{02} + \mathbf{K}_0(\omega, \phi)$ é o vetor de onda secundário.

No caso dos cristais quase perfeitos, a transferência de energia entre o feixe incidente e o secundário (casos de três feixes) é governada pela teoria dinâmica^[37, 11]. Ela

deve ocorrer dentro de cada bloco perfeito (Figura 12(b)), e nesse caso, os blocos em condição de difração múltipla contribuem com a intensidade do feixe primário, dependendo somente da extinção primária.

A condição de difração múltipla para apenas um bloco é dada pelo ponto T, representando a interseção das superfícies de dispersão associadas às reflexões primária e secundária, que é a mesma condição de difração para um monocristal perfeito. Devido à periodicidade da susceptibilidade elétrica no bloco perfeito, o ponto T se estende sobre alguns segundos de arco, definindo a largura intrínseca dinâmica do pico de difração múltipla^[11]. Quando a desorientação entre os blocos é maior que a largura intrínseca, um agregado de pontos T, Figura 13, de todos os blocos determina o perfil do pico para um cristal quase perfeito, cuja expressão é dada por:

$$P_{Q_{perf}}(\omega, \phi) = (Q_{MD} - Q_{01})e^{-\Delta^2/2\eta^2} + Q_{01}e^{-\Delta\theta_{01}^2/2\eta^2}. \quad (43)$$

Aqui, Δ é o ângulo entre o feixe incidente e o centro do agregado, isto é, o máximo da distribuição Gaussiana em (ω_0, ϕ_0) , ou seja, $\Delta = \lambda^2 \mathbf{K}_0(\omega, \phi) \cdot \mathbf{K}_0(\omega_0, \phi_0)$. As refletividades Q , dinâmicas, podem ser calculadas como para um cristal perfeito, com dimensões de um bloco médio.

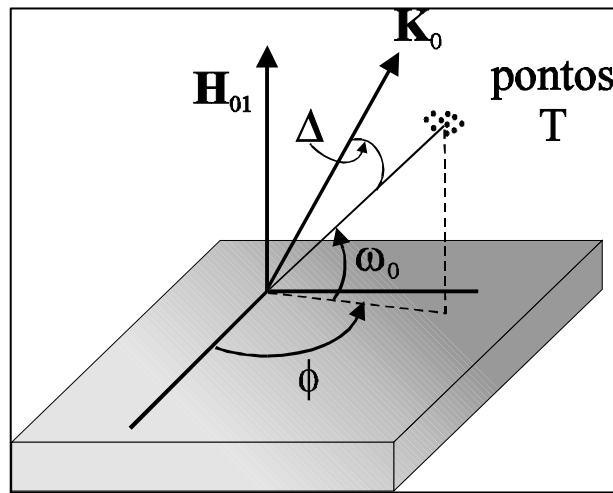


Figura 13 - O agregado de pontos T em cristais quase perfeitos, onde cada bloco tem dimensão suficiente para definir um ponto T.

O perfil do pico de DM é afetado pela desorientação entre os blocos em ambas as direções (perpendicular e paralela), porém, é considerada a existência de uma certa coerência entre o feixe espalhado por uma região cristalina e outra, fazendo com que o espalhamento seja coerente. Portanto, devemos considerar que há a real possibilidade de uma anisotropia nessa orientação dos blocos, e a largura mosaico deve ter valores diferentes, η_{paralelo} e $\eta_{\text{perpendicular}}$ nessas direções. Então foi proposta a seguinte função para representar a largura mosaico ^[36]

$$\eta(\xi) = (\cos^2 \xi / \eta_{\text{perp}}^2 + \sin^2 \xi / \eta_{\text{par}}^2)^{-1/2} \quad (44)$$

onde η foi substituído por $\eta(\xi)$, na expressão para P_{mosaico} , e ξ é a posição azimutal do feixe i , em torno do vetor $\mathbf{H}_{ij}$. Em P_{Qperf} , ele é a posição azimutal do feixe incidente em torno da direção (ω_0, ϕ_0) , que é o centro do agregado de pontos T .

Podemos analisar as diferenças entre os modelos de cristais, através das varreduras $\omega:\phi$, usando as expressões (41) e (43). A Figura 14 mostra as simulações do caso de três feixes (000)(002)(1 $\bar{1}$ 1) feitas para um cristal de GaAs(001) considerando os dois modelos. A principal diferença entre as duas simulações está na FWHM. Para o cristal mosaico, a largura em ω ($W_\omega = 138''$) é maior que a obtida nas curvas de rocking da reflexão 002 (fora da condição de difração múltipla), $W_\omega^{002} = 43''$, e maior que a largura em ϕ ($W_\phi = 111''$). Esse aumento em W_ω não depende da anisotropia da largura mosaico ($\eta_{\text{perp}}/\eta_{\text{par}}$), e é sempre observado nos cálculos usando o modelo de cristal mosaico. No caso do modelo do cristal quase perfeito, temos $W_\omega \cong W_\omega^{002}$, e a razão W_ω/W_ϕ é proporcional à razão ($\eta_{\text{perp}}/\eta_{\text{par}}$), desde que, para P_{Qperf} , $W_\omega = 2,355\eta_{\text{perp}}$ e $W_\phi = 2,355\eta_{\text{par}}(\cos\omega_0)^{-1}$. Os valores obtidos para o modelo de cristal quase perfeito foram $W_\omega = 58''$ e $W_\phi = 144''$. Nas expressões para o perfil de pico são consideradas somente as geometrias envolvidas nos dois regimes de transferência de energia (extinção primária ou secundária), desse modo, quando o valor observado de W_ϕ for maior que W_ω , não há espalhamento entre os blocos, ou seja, a extinção primária (regime dinâmico) é dominante. De outro modo, quando a extinção secundária é dominante, W_ϕ será menor que W_ω .

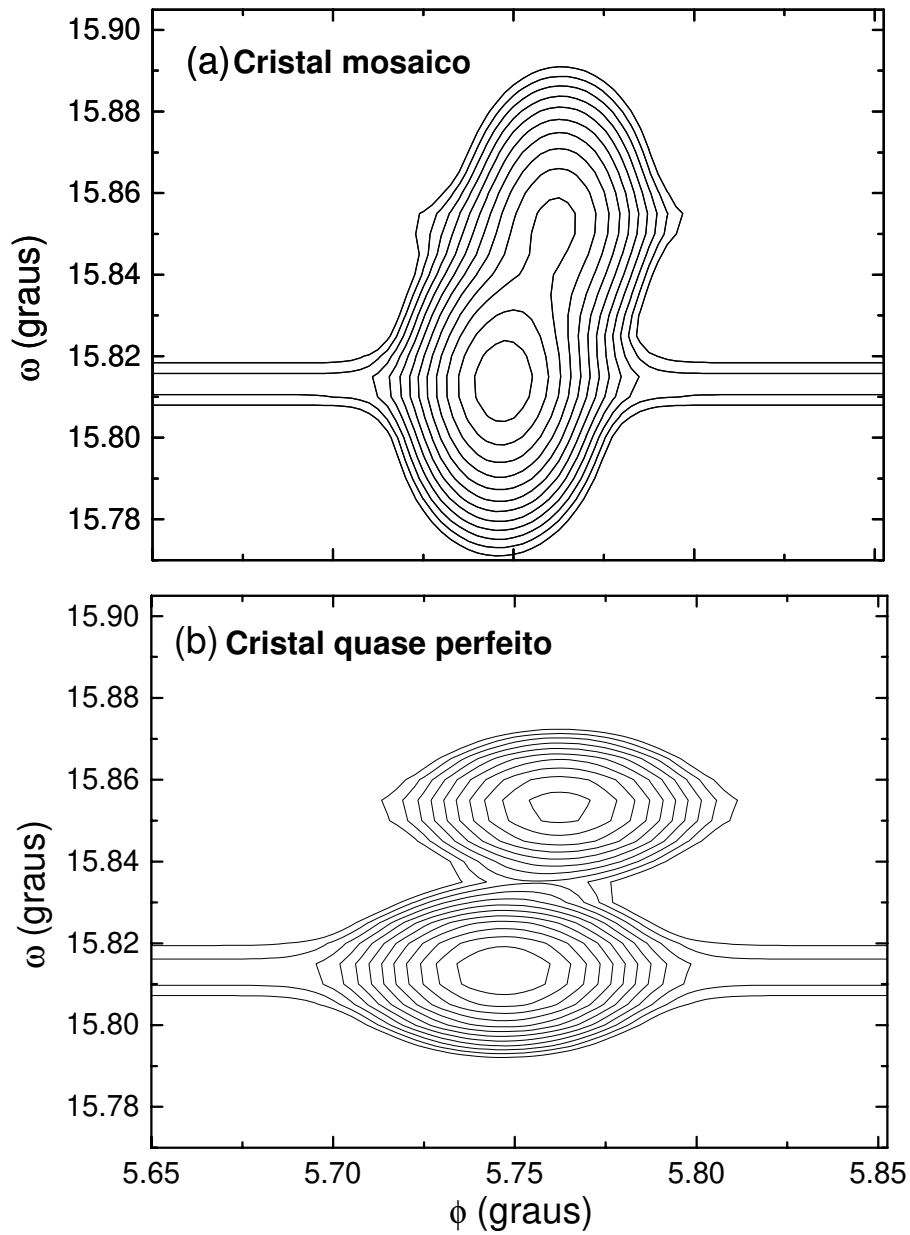


Figura 14 - Mapeamento do pico BSD (000)(002)(1 $\bar{1}$ 1) do GaAs com alvo de $\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{K}\alpha_2$ utilizando o modelo de cristal mosaico(a) e quase perfeito(b). Os dois picos observados correspondem à contribuição do duplete $\text{K}\alpha_1$ e $\text{K}\alpha_2$.

A partir da visualização direta do MBSD podemos dizer o tipo do regime de espalhamento e a perfeição cristalina da amostra, em duas direções: perpendicular e paralela à sua superfície.

Outros casos importantes acontecem quando os ângulos de entrada e saída do feixe secundário na esfera de Ewald são pequenos, casos esses, que apresentam alta sensibilidade às pequenas distorções na célula unitária. A partir da equação (26) podemos estudar a sensibilidade do ângulo β na determinação do parâmetro de rede e para isso utilizamos a equação da posição do pico para um cristal cúbico com primária $(00\ell_0)$ que é dada por.

$$\cos(\beta) = \frac{h^2 + k^2 + (\ell - \ell_0)\ell}{2\sqrt{(h^2 + k^2)\left(\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 - 1\right)}} \quad (45)$$

Na difração múltipla, como o ângulo ϕ é medido, a sensibilidade pode ser definida como o quociente da variação da resposta do instrumento $\Delta\phi = \Delta\beta$ pela variação correspondente ao estímulo Δa , logo:

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta a} = \frac{\cos(\beta)}{\sin(\beta)} \frac{a}{(a^2 - \lambda^2)} \quad (46)$$

Desta equação temos que a e λ são constantes, então a sensibilidade depende apenas de β .

Analisando a equação notar-se que quanto menor o valor de β , maior a variação de ϕ , em outras palavras, a utilização de picos secundários que tenham β pequeno promove a capacidade de detectar uma pequena variação de a através de uma grande variação na posição do pico na varredura Renninger, e conseqüentemente, a determinação desse parâmetro de rede com mais precisão.

Para escolher uma condição de alta sensibilidade utilizaremos o diagrama $\phi-\lambda$, para calcularmos as reflexões secundárias possíveis e desta forma poderemos escolher as mais sensíveis para nosso estudo. A Figura 15 mostra o diagrama $\phi-\lambda$ para o silício utilizando como primária a reflexão proibida (002), e como eixo de referência, a

direção [110]. O comprimento de onda varia de 1,2 Å a 1,6 Å e o ângulo ϕ varia de 0° a 90° devido à simetria da amostra. As parábolas que aparecem neste gráfico representam as reflexões que possuem o ângulo 2β menor que as outras. As parábolas tocam o eixo ϕ duas vezes para um dado λ e o ângulo formado entre o início e o fim da parábola é 2β .

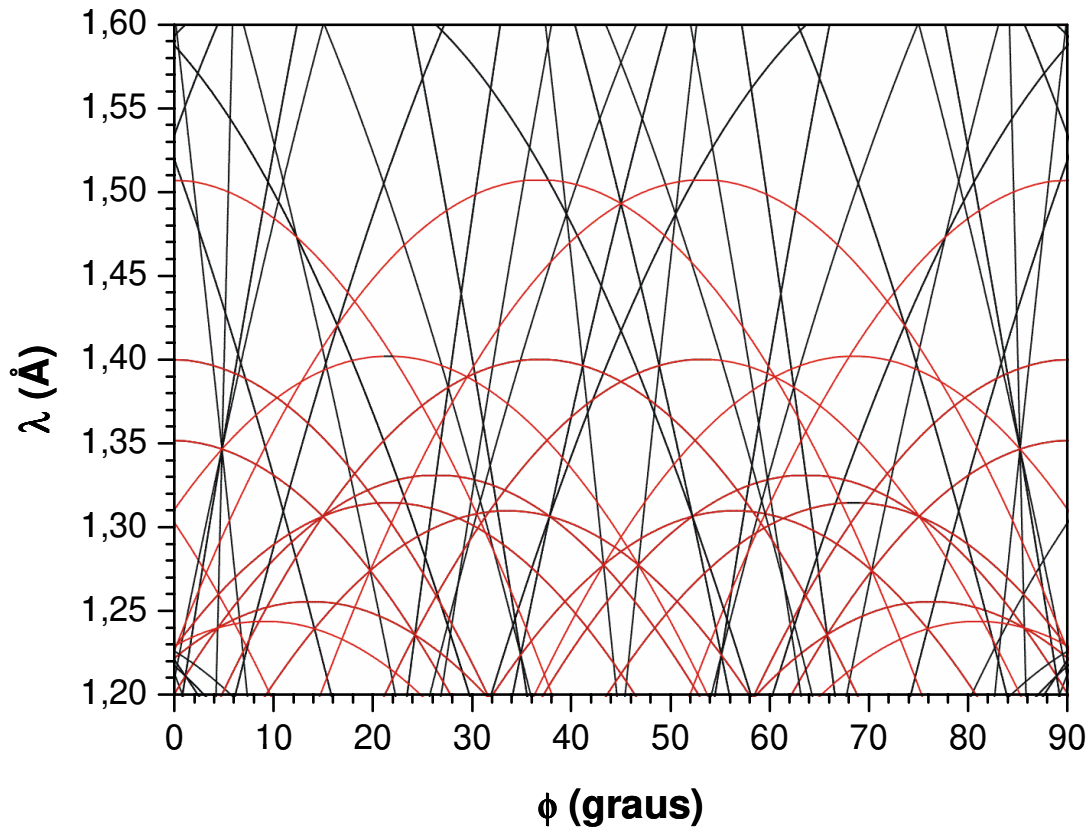


Figura 15- Diagrama ϕ - λ para Si (002), mostrando em vermelho as reflexões com 2β pequeno .

Na Figura 15 podemos ver que com o comprimento de onda próximo ao emitido pelo alvo de cobre não existem reflexões muito sensíveis à variação de parâmetro de rede para a amostra de Si, mas, com o recurso da radiação síncrotron, podemos escolher qualquer comprimento de onda para as experiências. Com essa vantagem também podemos escolher se trabalhamos com casos de poucos ou muito feixes, que podemos selecionar através do comprimento de onda, lembrando que as intersecções no gráfico são os casos de muitos feixes (por exemplo, para $\phi=5^\circ$ e $\lambda=1,345$ Å). Se visarmos, por

exemplo, a determinação do parâmetro de rede do Si com precisão, a partir do gráfico, nota-se que o melhor comprimento de onda que pode ser usado está próximo a 1,4 Å e a Figura 16 mostra esta condição.

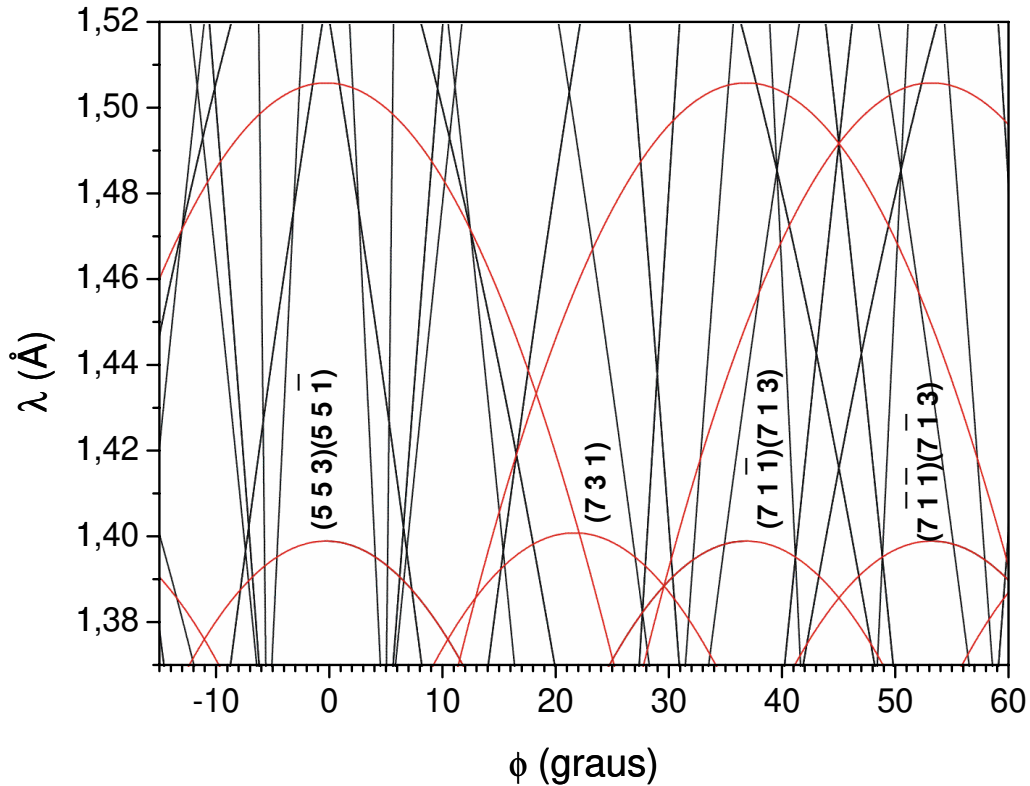


Figura 16- Diagrama ϕ - λ para Si (002), mostrando reflexões sensíveis próximas aos espelhos de 0° e 45° .

Na Figura 16 são mostradas as reflexões indexadas que apresentam menores valores para β . Através desse diagrama podemos visualizar que o melhor λ para estudar a precisão na determinação do parâmetro de rede seria em torno de 1,395 Å, pois seriam medidas essas reflexões secundárias com alta sensibilidade para a determinação dos parâmetros da célula unitária.

A Figura 17 mostra a simulação com $\lambda=1,399$ Å para o silício supondo uma variação no parâmetro de rede $\Delta a = \pm 0,0005$ Å. Esta pequena variação é sentida pelas reflexões $(5\ 5\ \bar{1})(5\ 5\ \bar{3})$ e $(7\ 3\ 1)$ que sofrem variações nas posições relativas aos seus picos na varredura Renninger. No entanto, ao contrário do efeito observado nessas

reflexões, nas outras que aparecem na figura, apenas variações muito pequenas (mesmo imperceptíveis) nas posições correspondentes aos seus picos são observadas.

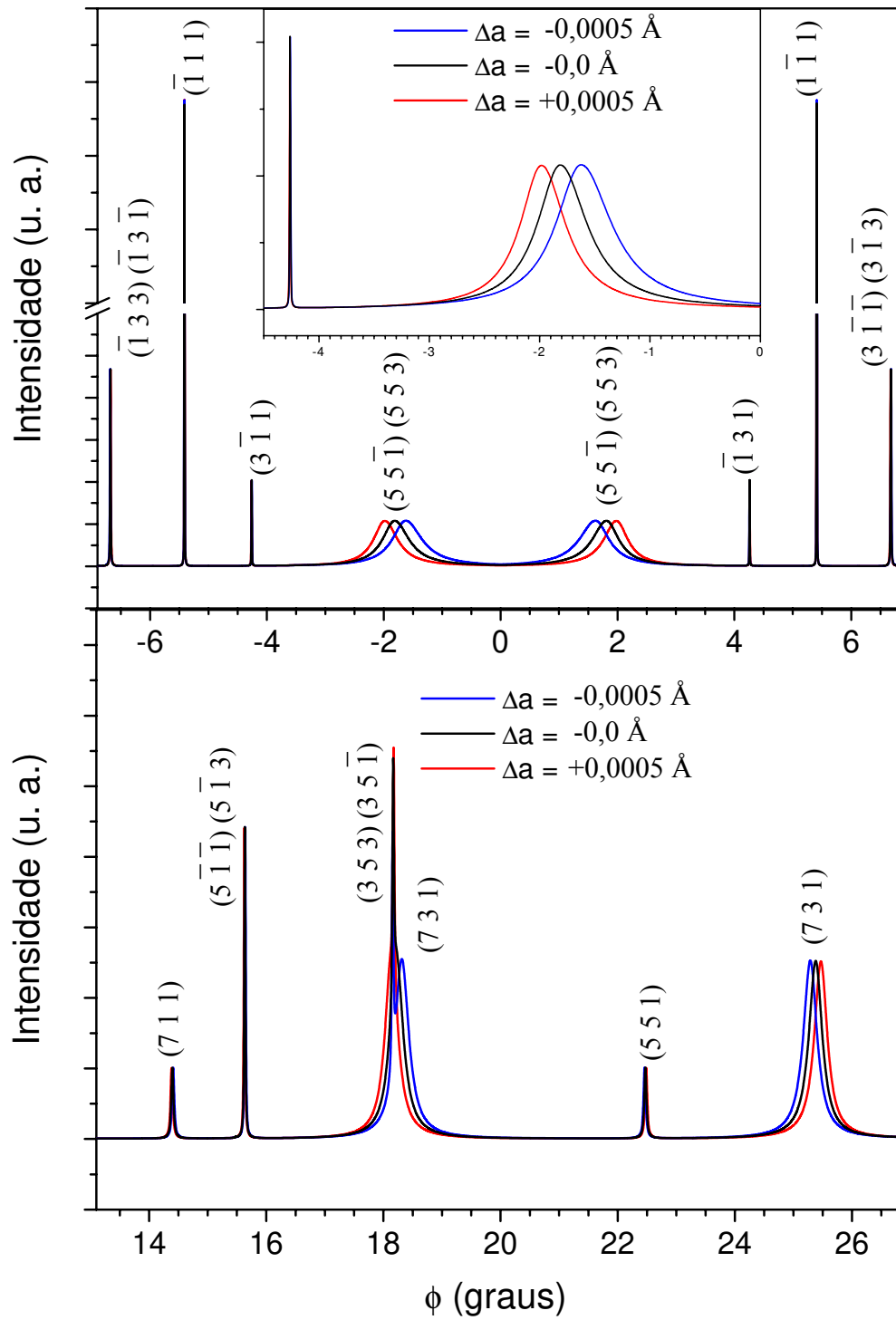


Figura 17- Varredura Renninger para Si (002), mostrando reflexões sensíveis próximas aos espelhos de 0° e na região de 20° .

A partir da definição de sensibilidade dada pela equação (46) podemos traçar curvas de sensibilidade para algumas reflexões mostradas na varredura Renninger da primária (002). A Figura 18 mostra essas curvas de sensibilidade na determinação do parâmetro de rede para 5 reflexões secundárias.

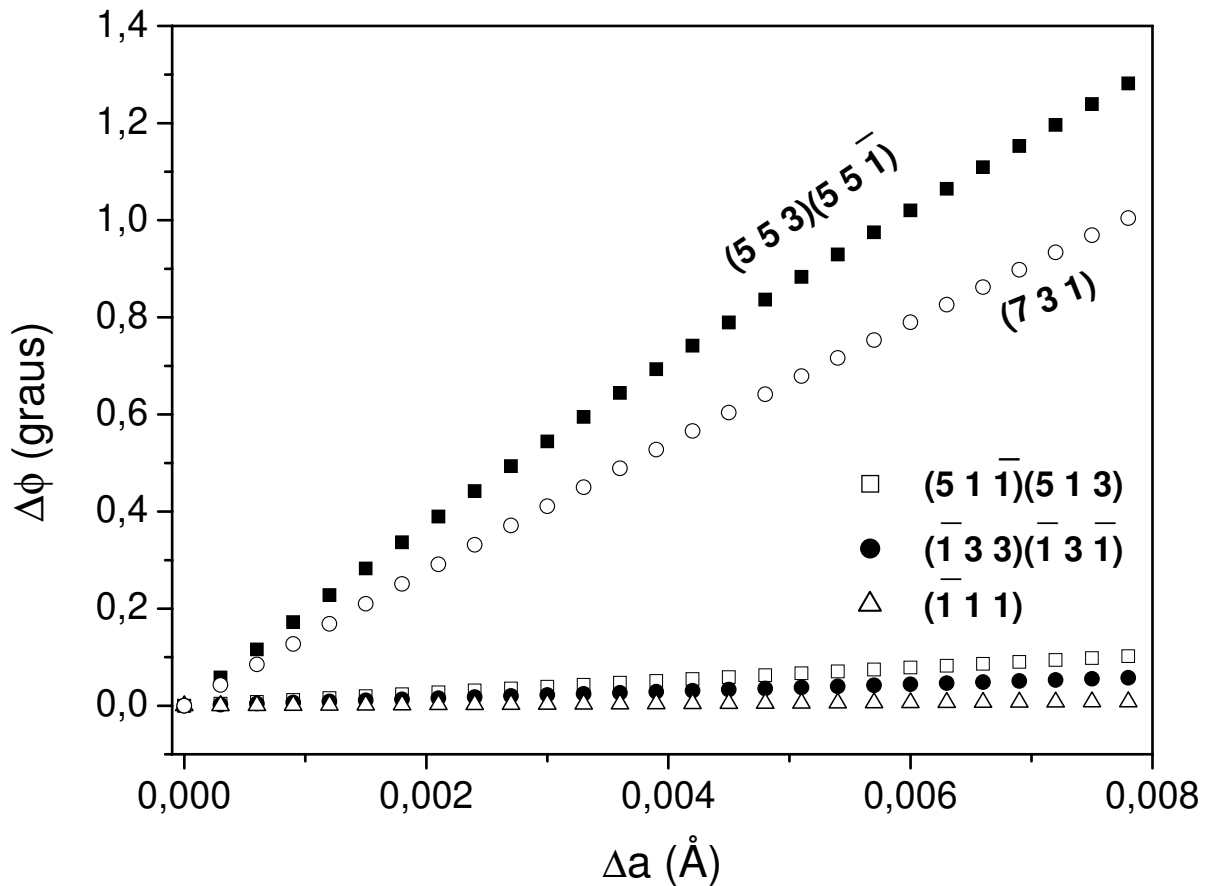


Figura 18- Sensibilidade das reflexões secundárias a pequenas deformações na rede.

Neste gráfico, podemos notar que para $\lambda=1,399\ \text{\AA}$, a reflexão secundária mais sensível a pequenas variações Δa é a $(553)(55\bar{1})$, visto que apenas uma pequena variação em a , provoca uma variação perceptível em ϕ . Por outro lado, a reflexão $(\bar{1}11)$ é a menos sensível à variação do parâmetro de rede.

Referências Bibliográficas do Capítulo 2

- [1] W. L. Bragg. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **17**, 43 (1913).
- [2] R.A. Young, “*The Rietveld Method*”, Oxford: University Press (1993).
- [3] H.M. Rietveld, *Acta Cryst.* **22**, 151 (1967).
- [4] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [5] G.Malmros. and J. O. Thomas, *J. Appl. Cryst.* **10**, 7(1977).
- [6] R.A. Young, P.E. Mackie e R.B.Von Dreele, *J. Appl. Cryst.* **10**, 262(1977).
- [7] C.P. Khattak and D.E. Cox, *J. Appl. Cryst.***10**, 405(1977).
- [8] G. Caglioti, A. Paoletti e F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods* **35**, 223 (1958).
- [9] E. Wagner, *Phys. Z.* **21**, 94 (1923).
- [10] M. Renninger, *Z. Phys.* **106**, 141 (1937).
- [11] S.L. Chang, *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Springer Verlag, Ser. Solid-State Sci., **Vol. 50**, Berlin, Heidelberg, New York, 1984.
- [12] C. Campos and N. L. Sanjurjo, *Acta Cryst.* **A43**, 575, C-223 (1987).
- [13] L.H. Avanci, L.P. Cardoso, S.E. Girdwood, D. Pugh, J.N. Sherwood, K.J. Roberts *Phys. Rev. Lett.* **81** (24): 5426 (1998).
- [14] L.H. Avanci, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, S.E. Girdwood, K.J. Roberts, D. Pugh, J.N. Sherwood, *Phys. Rev.* **B61**(10), 6506 (2000).
- [15] A.O. dos Santos, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, M.A.R. Miranda, F.E.A. Mello, *J.Phys.: Condens. Matter* **15** (46), 7835 (2003).
- [16] H. Cole, F.W. Chambers and H.M. Dunn, *Acta Cryst.* **15**, 138 (1962).
- [17] C. G. Darwin, *Philos. Mag.* **27**, 315 (1914).
- [18] R. M. Moon e C. G Shull, *Acta Cryst.* **17**, 805 (1964).
- [19] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **18**, 705 (1965).
- [20] P.Coppens, *Acta Cryst.* **A24**, 253 (1968).
- [21] S. Caticha-Ellis, *Acta Cryst.* **A25**, 666 (1969).
- [22] P. R. Prager, *Acta Cryst.* **A27**, 563 (1971).
- [23] C. B. R. Parente e S. Caticha-Ellis, *Jpn J. Appl. Phys.* **13**, 1501 (1974).
- [24] K. Tanaka e Y. Saito, *Acta Cryst.* **A31**, 841 (1975).

- [25] B. Post, *Acta Cryst.* **A32**, 292 (1976).
- [26] S. L. Chang, *Acta Cryst.* **A38**, 41 (1982).
- [27] Y. Soejima, A. Okazaki e T. Matsumoto, *Acta Cryst.* **A41**, 128 (1985).
- [28] N. B. Bolotina, T. S. Chernaya e A. M. Golubev, *Sov. Phys. Cryst.* **35**(2), 167 (1990).
- [29] C. B. R. Parente, V. L. Mazzocchi e F. J. F. Pimentel, *J. Appl. Cryst.* **27**, 463 (1994).
- [30] J. M. Sasaki, L. P. Cardoso, C. Campos, K. J. Roberts, G. F. Clark, E. Pantos e M. A. Sacilotti, *J. Appl. Cryst.* **29**, 325 (1996).
- [31] M. M. Woolfson e H.-F. Fan, *Physical and Non-Physical Methods of Solving Crystal Structures*, Cambridge University Press (1995).
- [32] E. Rossmannith, *Acta Cryst.* **A48**, 596 (1992).
- [33] E. Rossmannith, *Z. Krist.* **213**, 563 (1998).
- [34] E. Rossmannith, *J. Appl. Cryst.* **33**, 921 (2000).
- [35] M.A. Hayashi, S.L. Morelhão, L.H. Avanci, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, L.C. Kretly and S.L. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **71**(18), 2614 (1997).
- [36] S. L. Morelhão & L. P. Cardoso, *J. Appl. Cryst.* **29**, 446 (1996).
- [37] Z. G. Pinsker, *Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals*, Springer Series Solid-State Science, vol. 3, Springer-Verlag, Berlin (1977).

3- EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os detalhes das amostras e dos equipamentos utilizados nas medidas de difração de raios-X com n-feixes, que foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX), do IFGW da UNICAMP para $n = 2$ feixes, e na estação XRD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), para $n \geq 2$.

3.1- Amostras

3.1.1- Sal de Rochelle

O sal de Rochelle é um tartarato de sódio e potássio hidratado, cristaliza-se com 4 moléculas de H_2O por célula unitária, $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, e foi o primeiro cristal a ter as suas propriedades ferroelétricas e piezelétricas descobertas e estudadas^[1]. Ele apresenta a sua fase ferroelétrica entre as temperaturas de $-18^{\circ}C$ e $24^{\circ}C$, e a fase paraelétrica, fora desse intervalo^[2,3]. A transição de fase estrutural que ocorre nesse cristal é de segunda ordem, ou seja, é uma transição contínua.

A estrutura do sal de Rochelle na fase ferroelétrica é monoclinica (grupo espacial $P2_111$) com $a=11,869\text{\AA}$, $b=14,268\text{\AA}$, $c=6,222\text{\AA}$ e $\beta_m=89,26^{\circ}$, e apresenta uma polarização espontânea na direção $\vec{a}$ ^[4], enquanto que sua fase paraelétrica é ortorrômbica (grupo espacial $P2_12_12$) com $a=11,880\text{\AA}$, $b=14,298\text{\AA}$, $c=6,225\text{\AA}$.

O sal de Rochelle é ligeiramente solúvel em álcool, mas completamente solúvel em água, e seu ponto de fusão é aproximadamente à $75^{\circ}C$. Ele foi usado como medicamento devido à sua propriedade de laxante medicinal, e também é um ingrediente da solução de Fehling (usada na determinação de açúcar em soluções). Os cristais de sal de Rochelle são facilmente crescidos pelo método de evaporação lenta e são usados em

3-EXPERIMENTAL

dispositivos piezelétricos. O principal interesse científico são suas anomalias elétricas, que são observadas quando aplicamos campo elétrico externo na amostra, que provoca deformações estruturais. Para as medidas do sal de Rochelle, o monocristal foi cortado na forma de placas de $5 \times 2,5 \times 1,5 \text{ mm}^3$ e os contatos térmicos foram colocados paralelos à maior face do cristal e o feixe de raios-X incidiu na menor face do cristal.

A figura a seguir mostra a estrutura do sal de Rochelle na fase paraelétrica.

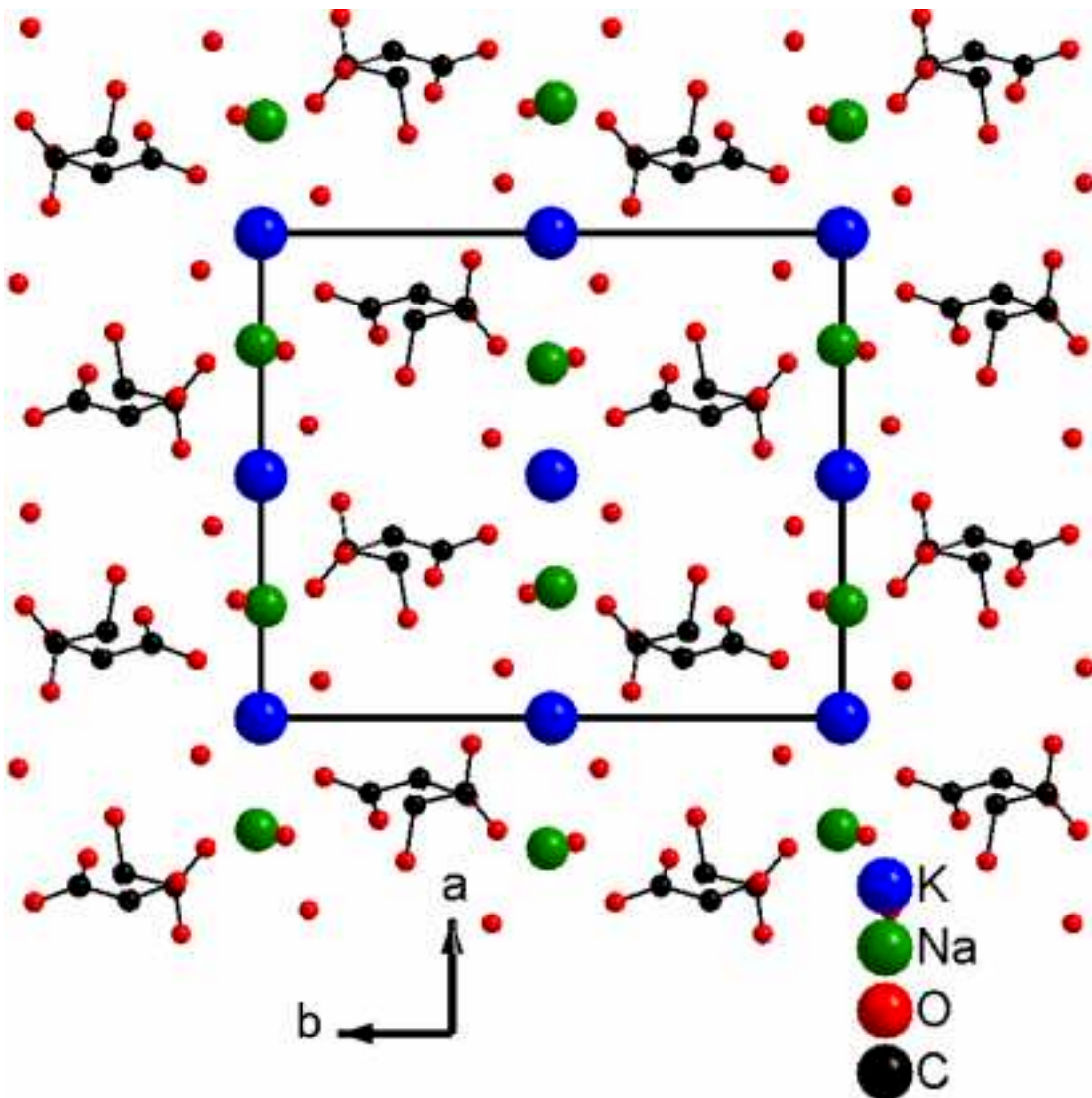


Figura 19- Estrutura do sal de Rochelle na fase paraelétrica (ortorrômbica).

3.1.2 - MBANP

O cristal de MBANP [(-)-2-(α -methylbenzylamino)-5-nitropyridine] com fórmula molecular $C_{13}H_{13}N_3O_2$, cristaliza-se com estrutura monoclinica, grupo espacial $P2_1$, com duas moléculas por célula unitária, e parâmetros de rede $a = 5,392 \text{ \AA}$, $b = 6,354 \text{ \AA}$, $c = 17,924 \text{ \AA}$ e $\beta_m = 94,6^\circ$. A molécula do MBANP tem forma de borboleta (Figura 20) contendo 2 anéis aromáticos com ângulo de $84,6^\circ$ entre eles. A transferência de carga ocorre entre o nitrogênio do grupo amino e o nitrogênio do grupo nitro^[5]. Isto resulta no aparecimento do momento de dipolo molecular $\vec{p}$ com maior componente na direção $[001]$, a um ângulo de $33,25^\circ$ do eixo $\vec{b}$.

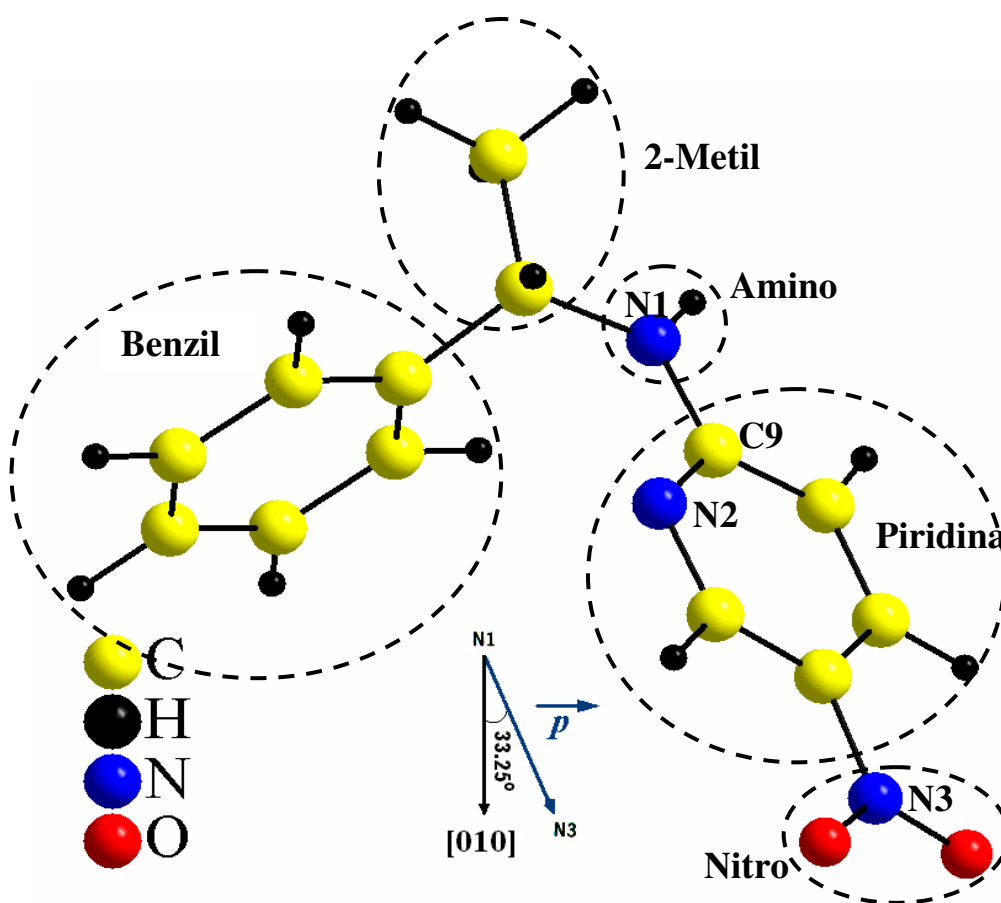


Figura 20- Molécula de MBANP com todos os grupos orgânicos identificados.

3-EXPERIMENTAL

Os anéis de Piridina e Benzeno são planares e as ligações inter-moleculares tipo ponte de hidrogênio ocorrem na direção $[011]$ entre moléculas relacionadas por uma translação $[1,1,0]$. Devido a isto, o MBANP pode contribuir para a propagação de ondas em ambas direções: $[010]$ e $[001]$. Embora as ligações através das pontes de hidrogênio não tenham um grande efeito na forma molecular, elas desenvolvem um importante papel impondo um alinhamento aos dipolos moleculares^[6] dentro do material (Figura 20). O alinhamento dos dipolos moleculares contribui para os efeitos não-lineares do material.

No MBANP, os grupos metil-benzil-amino causam perda do centro de simetria da molécula, e os grupos Nitro (aceitador) e Amino (doador) contribuem com a polarizabilidade, que é necessária para a geração do segundo harmônico^[7]. A hiperpolarizabilidade no MBANP é principalmente devida à transferência de carga intra-molecular forte que acontece do grupo Amino ao grupo Nitro pelo anel de Piridina. O eixo polar deste cristal é o eixo $\bar{b}=[010]$ como mostra a Figura 21.

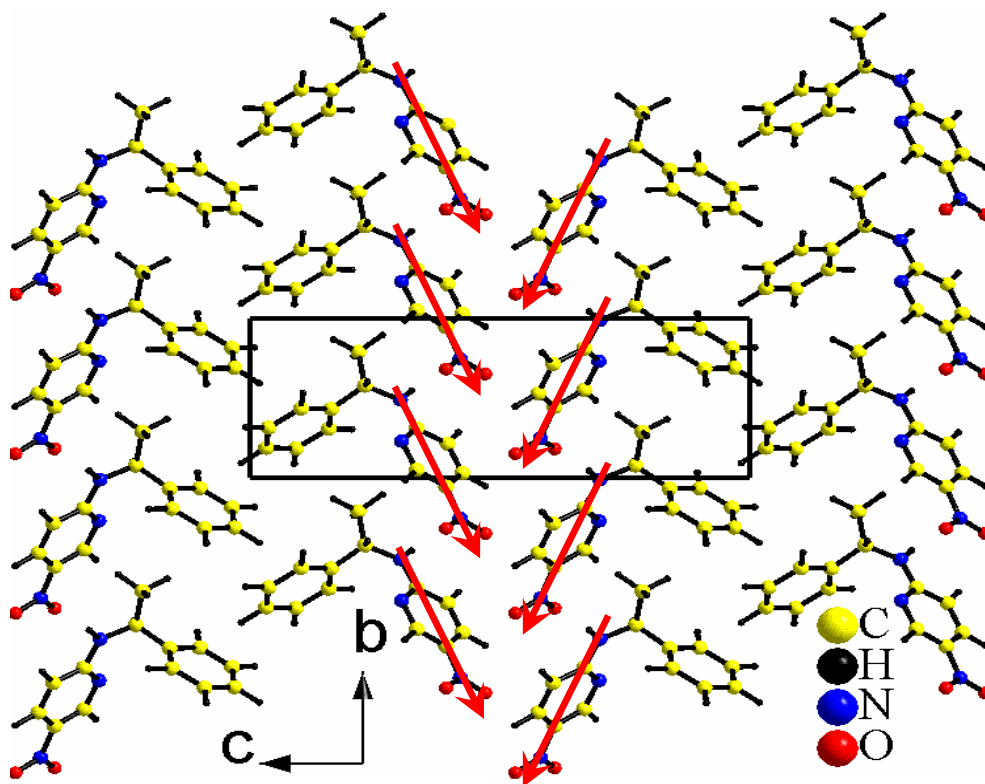


Figura 21- Estrutura do cristal MBANP projetada no plano $(1\ 0\ 0)$.

Os cristais de MBANP foram crescidos por evaporação lenta a partir de uma solução de cloreto de hexano-metileno^[8,9] e depois, cortado na forma de placas de $5 \times 1,5 \times 2,5 \text{ mm}^3$, para a aplicação do campo elétrico na direção $\vec{b}$, ou seja, na face menor do cristal para garantir a homogeneidade do campo no interior da amostra.

3.1.3- PrAl_2 e NdAl_2

As amostras dos compostos à base de terra rara combinados com alumínio, componentes da série RAl_2 (onde R é um metal terra rara), cristalizam-se com a estrutura cúbica tipo MgCu_2 ^[10], grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (Figura 22). Esses compostos exibem características interessantes como o ordenamento magnético, efeito de campo cristalino e o efeito magnetocalórico^[11-13]. O MCE pode ser útil para muitas aplicações tecnológicas, inclusive na refrigeração magnética, uma alternativa para a refrigeração tradicional.

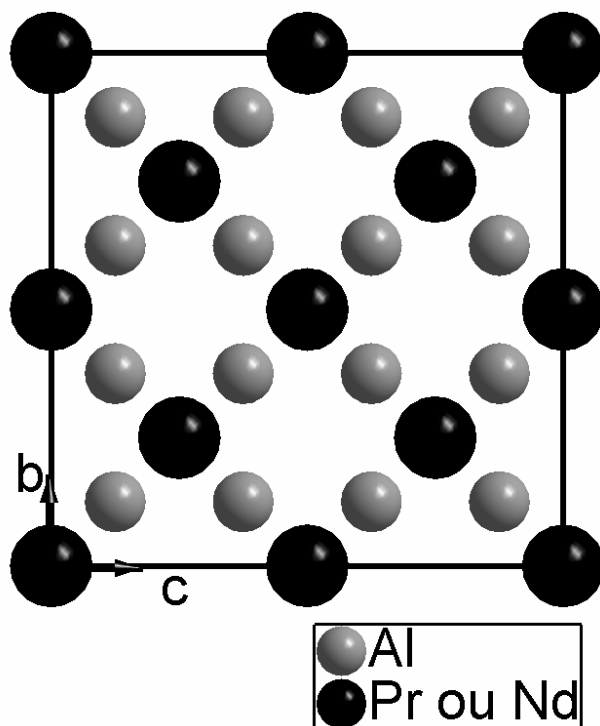


Figura 22- Célula unitária para os compostos RAl_2 .

Inicialmente foram preparadas amostras policristalinas com cerca de 10g de PrAl_2 e NdAl_2 em forno de arco sob atmosfera de Ar, com elementos constituintes de 99,999% de pureza de alumínio e 99,9% de praseodímio ou neodímio (metal terra rara). Os monocristais foram crescidos pelo método Czochralski^[16] em um cadinho de cobre refrigerado, sob atmosfera de Ar com pressão de 2 atm, usando uma ponta de W para o puxamento do material. O crescimento foi realizado com uma taxa de puxamento e rotação de 4 mm/h e 10 rev/min, respectivamente. Foram obtidos monocristais de cerca de 5 mm em diâmetro e 40 mm em comprimento. Pequenas partes dos monocristais foram orientadas pelo método de Laue e cortadas nas direções [001] e [110].

3.1.4- PrNi_5

O composto PrNi_5 cristaliza-se com estrutura hexagonal tipo CaCu_5 ^[17], grupo espacial $P6/mmm$ com $a = 4,964 \text{ \AA}$ e $c = 3,975 \text{ \AA}$ ^[18], como mostra a Figura 23. Seu magnetismo é devido ao ion Pr^{3+} . Embora ele apresente pequenas interações de troca entre esses íons, não é observado ordenamento magnético em baixas temperatura devido à existência de um singlete de campo cristalino no estado fundamental^[19,20]. Esse composto também apresenta excelente propriedade de resfriamento na desmagnetização adiabática^[21] e efeito magnetocalórico anômalo^[22].

A amostra policristalina foi preparada com materiais de pureza 99,9% para a terra rara e 99,99% para o Ni. Depois de pesar as proporções apropriadas dos elementos, as amostras foram fundidas no forno a arco três vezes em uma atmosfera de Ar. Durante o processo de fusão os metais constituintes da amostra foram movimentados adequadamente para garantir uma boa homogeneização da amostra.

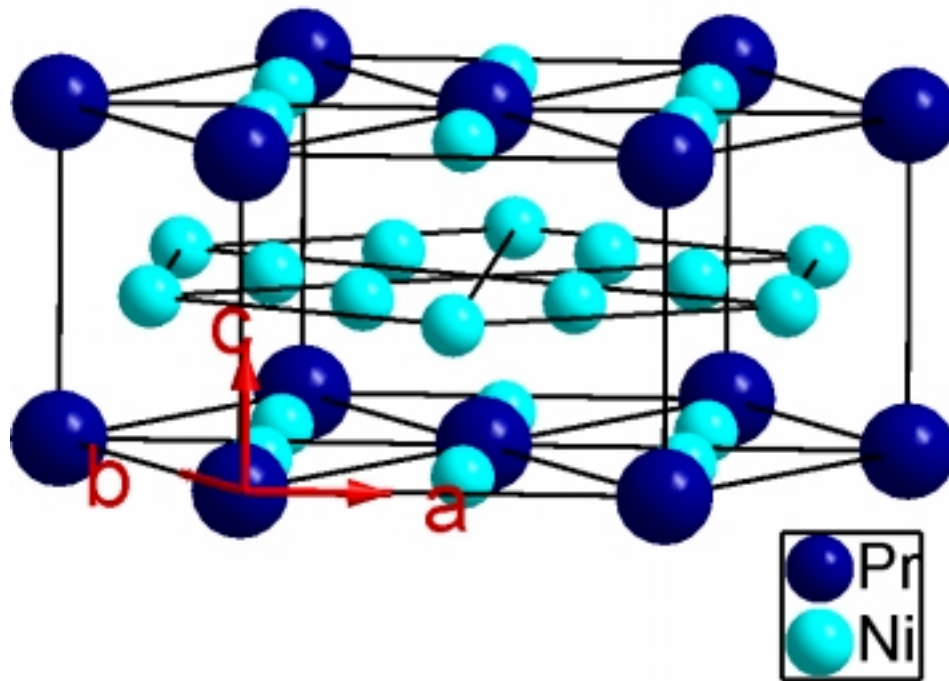


Figura 23- Estrutura do PrNi₅.

Os monocristais foram crescidos pelo método de Bridgman^[23], uma técnica que consiste basicamente na lenta passagem do material fundido, contido em um cadinho de Nd₂O₃, por um forte gradiente de temperatura, em cujo intervalo se encontra a sua temperatura de solidificação. A velocidade de passagem do material pelo gradiente de temperatura foi de 5 mm/h. Foram obtidos monocristais de cerca de 6 mm em diâmetro e 20 mm em comprimento. Pequenos pedaços de monocristais foram orientados pelo método de Laue e cortados nas direções [111] e [001].

3.2- Difração Múltipla com Radiação Síncrotron

As medidas de difração múltipla de raios-X usando radiação síncrotron foram realizadas na estação XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP.

A estação XRD1 opera na faixa de raios-X duros (2 - 12 KeV, 1-6 Å), e é utilizada em estudos de tensões residuais e texturas, análise química de traços e mapeamento de composição química, propriedades estruturais de mono e policristais, multicamadas e camadas finas.

A tabela abaixo mostra algumas características da estação XRD1:

Tabela 2- Características da estação XRD1 do LNLS.

Fonte de radiação	Ímã defletor D12 (4°), $\sigma_y = 0,263$ mm, fluxo da amostra: 2×10^9 fótons/s.mrad @ 8keV
Monocromador	Dois- (2C)(1) e quatro- (4C)(2) cristais com saída constante; faixa de energia: Si(111) (2d=6,271 Å): 2,010-15000 keV, Si(220) (2d=3,84 Å): 3,300-18,500 keV, Ge(111) (2d=6,53 Å): 1,920 - 15 keV.
Sistema focalizante	Focalização sagital (10 mrad) por curvatura elástica do segundo cristal (2C).
Goniometria	Difratometria de múltiplos eixos (monocristais e multicamadas) e difratometria $\theta - 2\theta$ (policristais)
Detetores	Cintilador, detetor pin-diode, câmara de ionização, detetor rápido.

Para a realização das medidas de DM nesta estação foram necessárias algumas modificações como, por exemplo, a adição de um difratômetro Huber 3-eixos. Para permitir medidas de polarização do feixe incidente (Figura 24), esse difratômetro foi fixado em uma mesa que possibilita fazer a rotação entre 0 e 90° no eixo χ em torno da direção do feixe primário. Essa geometria permite obter curvas de rocking (eixo ω) e

3-EXPERIMENTAL

varreduras Renninger (eixo ϕ) com alta resolução e passos de $0,0002^\circ$ e $0,0005^\circ$, respectivamente, além de permitir também o mapeamento do espaço recíproco (varreduras $\omega/2\theta$). Outras técnicas não convencionais, como o mapeamento da condição BSD (varredura $\omega:\phi$) são ainda possíveis. Os elementos giratórios (ω , ϕ e 2θ) possuem alta resolução e foram desenvolvidos para possibilitar o uso do goniômetro em direções verticais e horizontais. Então, experimentos de difração usando radiação síncrotron na estação de XRD1 podem ser executados com a vantagem de escolha da polarização linear que varia de 0° até 90° em relação ao ângulo de incidência do difratômetro. E desta maneira é possível escolher qualquer reflexão primária, e levar a sua intensidade para um valor menor possível, e assim, realizar um alinhamento dessa reflexão primária mais perfeito e fácil. Com isso, todas as contribuições secundárias serão positivas (umweganregung) ^[24,25], o que é muito vantajoso para as nossas experiências, pois faz com que a medida dos deslocamentos angulares de picos, com baixa intensidade primária (background), seja muito mais precisa do que as oscilações negativas (aufhellung) em varreduras com alto background.

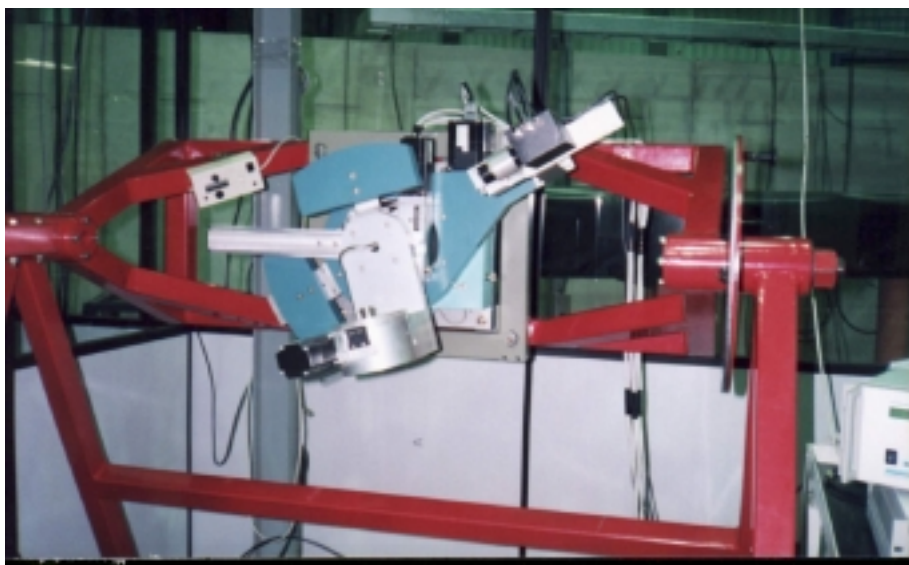


Figura 24- Montagem experimental usada na estação XRD do LNLS, permitindo realizar as varreduras Renninger e curvas de rocking.

3.3- Difração Múltipla com Radiação Convencional

A Figura 25 mostra um esquema básico para a realização das medidas de difração múltipla com radiação convencional (tubos de raios-X). Este arranjo permite obter um feixe incidente de raios-X colimado e de baixa divergência vertical, requisito básico para os experimentos.

Após ser gerado, o feixe de raios-X passa por um longo colimador de comprimento ℓ , em cuja extremidade existe um suporte para a fenda de saída, que pode ser substituída, variando assim a divergência do feixe incidente. As fendas utilizadas são circulares com um diâmetro F . Nesta figura também são mostrados os ângulos envolvidos nas varreduras ω e Renninger. A amostra é colocada numa cabeça goniométrica que permite seu completo alinhamento para as experiências.

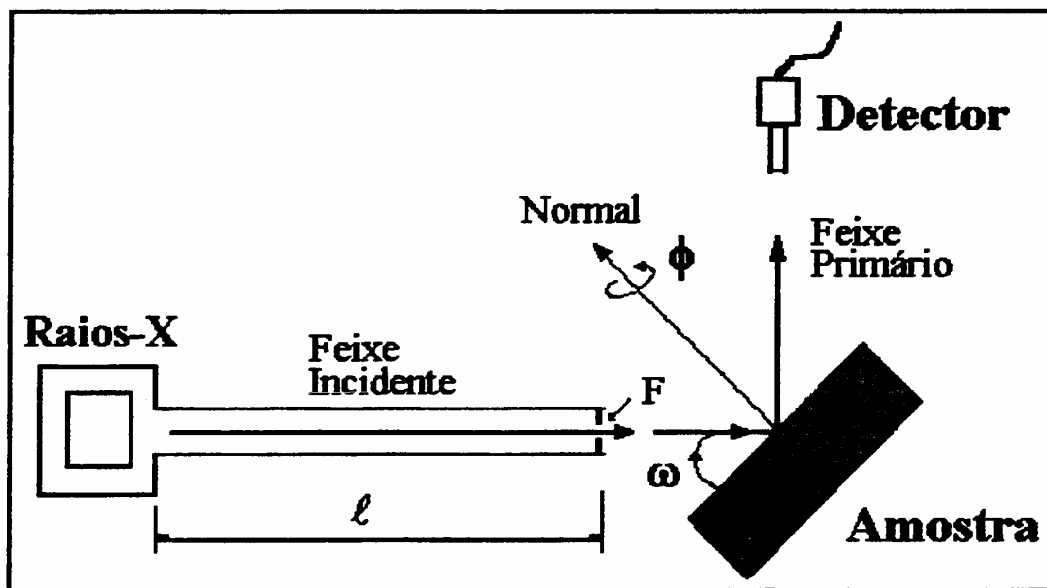


Figura 25 - Esquema da montagem experimental para as varreduras Renninger e curvas de rocking. F é o diâmetro da fenda de saída e ℓ é o comprimento do colimador.

3-EXPERIMENTAL

As varreduras ω e ϕ foram realizadas em um difratômetro para monocristais SIEMENS modelo P4, modificado com a inclusão de um longo colimador em cujo interior contém hélio, de forma a diminuir a absorção pelo ar. O feixe de raios-X é gerado por um tubo de difração com ânodo de cobre, disposto numa geometria que faz com que as dimensões do foco efetivo sejam 0,4mm x 0,8mm, de forma a possibilitar as experiências de DM com razoável divergência, uma vez que a divergência vertical é um parâmetro importante a ser controlado^[26]. Os outros parâmetros que caracterizam o equipamento são listados na tabela abaixo:

Tabela 3- Características do difratômetro SIEMES P4 modificado.

Comprimento do colimador	$\ell=1750$ mm	Menor passo em ω	$0,0008^0$
Diâmetro da fenda de saída	$F=0,5$ mm	Divergência vertical	$\delta_v= 107''(\phi)$
Radiação incidente	Cu K(α_1 e α_2)	Divergência horizontal	$\delta_h= 149''(\omega)$
Menor passo em ϕ	$0,005^0$		

3.4-Arranjo Experimental para aplicação do campo elétrico.

A Figura 26 mostra o esquema utilizado para aplicação do campo elétrico nas amostras. O campo foi gerado por uma fonte DC, variável, de baixa corrente elétrica. Os contatos elétricos foram estabelecidos através de esponjas condutoras, fornecidas pela SGL Carbon Group, Meitingen, Alemanha. Essas esponjas foram colocadas entre as placas de metal e a face maior do cristal, de forma a estabelecer um campo elétrico uniforme no interior da amostra. As esponjas também previnem o pré-tensionamento mecânico do cristal devido ao contato com as placas metálicas.

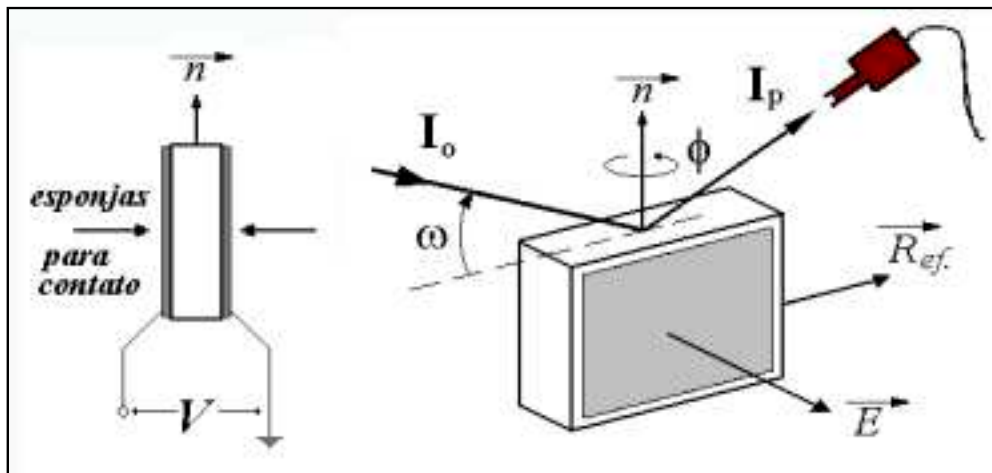


Figura 26 - Esquema para aplicação do campo elétrico permitindo a realização de varreduras Renninger e curvas de Rocking, com a mesma montagem e equipamento.

Nesta figura ainda são mostrados os ângulos de incidência (ω) e o de rotação (ϕ). O vetor $\vec{n}$ é normal aos planos escolhidos como primários, $\vec{E}$ é a direção de aplicação do campo, $\vec{R}_{ef}$ representa o vetor referência (tomado quando $\phi=0^0$), I_0 representa o feixe incidente e I_p o feixe primário difratado.

É importante destacar que o feixe de raios-X sempre incide sobre a menor face da amostra, permitindo a realização das varreduras Renninger, mantendo o mesmo alinhamento.

3.5-Arranjo experimental para variação de temperatura.

Para as medidas de difração múltipla e curvas de rocking com variação na temperatura da amostra construímos um sistema utilizando uma célula Peltier. Esse dispositivo é composto por diversos pares de elementos semicondutores tipo-n e tipo-p que, quando alimentados com uma corrente elétrica funciona como uma bomba de calor. O calor é transferido de um lado “frio” para outro lado “quente” via o movimento de elétrons, e a capacidade de bombeamento de calor é proporcional à corrente e ao número de pares de elementos tipo-n e tipo-p. Esse dispositivo foi colocado em um suporte e ligado a um controlador de temperatura como mostrado na Figura 27. A amostra foi colocada entre paralelepípedos de cobre para garantir um bom contato térmico e estabilizar a temperatura mais rapidamente. Um termopar (Cobre-Constantan) é colocado próximo da amostra.

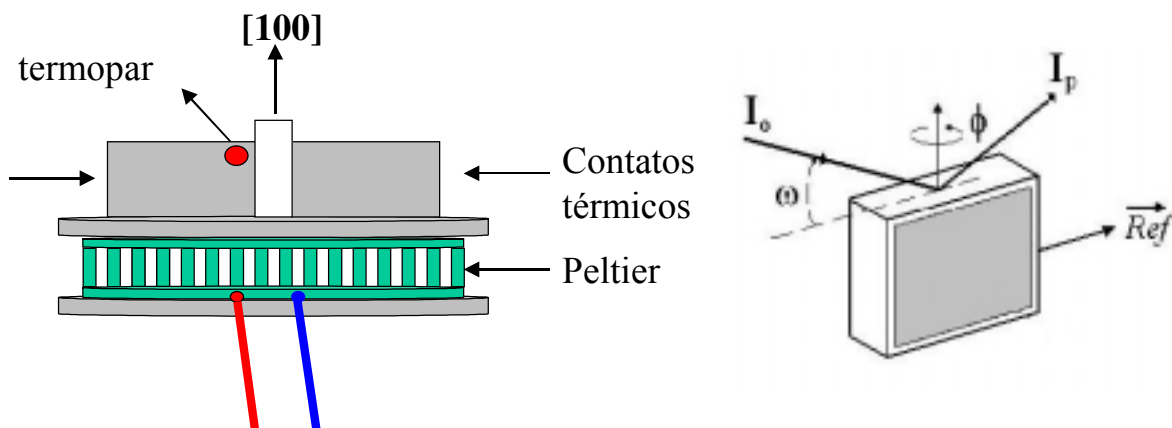


Figura 27-Suporte montado para variar a temperatura na amostra permitindo a realização de varreduras Renninger e curvas de rocking

As medidas foram realizadas após a estabilização da temperatura na amostra e para realização das varreduras Renninger a amostra foi alinhada para cada uma das respectivas temperaturas.

Referências Bibliográficas do Capítulo 3

- [1] P. Curie & J. Curie, “Développement par compression de l’électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées”, Bulletin 4 de la Société Minéralogique de France, (1880) **3**, 90 e C. R. Acad. Sc. Paris **91**, 294 (1881).
- [2] W.G. Cady, *Piezoelectricity*, Dover Pub. Inc. N. York, 1946, ed. Rev. 1964.
- [3] B. C. Frazer, M. McKeown, and R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **94**, 1435 (1954).
- [4] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals* - Pergamon Press, Oxford (1962).
- [5] R. Twieg, A. Azema, K. Jain E Y. Y. Cheng, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 208 (1982).
- [6] J. M. Cole, A.E. Goeta, J.A.K. Howard e G. J. McIntyre *Acta Cryst.* **B58**, 690 (2002).
- [7] T. Kondo, N. Ogasawara, R. Ito, K. Ishida, T. Tanase, T. Murata e M. Hidai, *Acta Cryst.* **C44**, 102 (1988).
- [8] G. Bettoni, S. Catsiotis, R. Perrone E V. Tortorella, *Gazz. Chim. Ital.* **107**, 111 (1977).
- [9] J. N. Sherwood, in *Organic Materials for Nonlinear Optics*, edited by D. Bloor and R. A. Harm (Royal Society of Chemistry, Kent, UK, 1989), No. 69, p. 71.
- [10] Wernick J H and Geller S, *Trans. Metall. Soc. AIME* **218**, 866 (1960).
- [11] K. N. R. Taylor e M. I. Darby, *Physics of Rare Earth Solids* (London: Chapman and Hall), (1972).
- [12] Wallace W E and Segal E, *Rare Earth Intermetallics* (London: Academic), (1973).
- [13] Buschow K H J, *Rep. Prog. Phys.* **40**, 1179 (1977)
- [14] Wallace W E, Sankar S G and Rao V U S, *Struct. Bonding* **33**, 1 (1977).
- [15] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, M. V. Tovar Costa, E. P. Nobrega, A. Caldas and I. G. de Oliveira, *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 970 (2001).
- [16] J. Czochralski, *Z. Phys. Chem.* **92**, 219 (1918).
- [17] J. H. Wernick and S. Geller, *Acta Cryst.* **12**, 662 (1959).
- [18] A.E. Dwight, *Trans. Am. Soc. Metals* **53** 479 (1961)
- [19] V. M. T. S. Barthém, D. Gignoux, A. Nait-Saada, D. Schmitt and G. Creuzet, *Phys. Rev.* **B37**, 1733 (1988).
- [20] K. Andres e S. Darack, *Phys. Rev.* **B19**, 5475 (1979).

- [21] M. Kubota, H. R. Folle, Ch. Buchal, R. M. Muller and F. Pobell, *Physica B* **108**, 1093 (1981);
- [22] P. J. von Ranke, M. A. Mota, D. F. Grangeia, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, A. A. Coelho, A. Caldas, N. A. de Oliveira and S. Gama, *Phys. Rev.* **B70**, 174429 (2004)
- [23] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.* **60**, 305 (1925).
- [24] Y.P. Stetsko, H.J. Jeretschke, Y.S. Huang, C.H. Chao, C.K. Chen and S.L. Chang, *Acta Cryst.* **A56**, 394 (2000).
- [25] S.L. Morelhão and L.H. Avanci, *Acta Cryst.* **A56**, 507 (2001).
- [26] R. Colella and A. Merlini, *Phys. Status Solidi* **18**, 157 (1966).

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento desta tese e que envolvem a transição de fase estrutural do Sal de Rochelle, o estudo do efeito de campo elétrico no cristal orgânico MBANP, e a caracterização estrutural de materiais monocristalinos que apresentam o efeito magnetocalórico PrNi_5 , NdAl_2 e PrAl_2 , com a análise da perfeição cristalina na superfície das amostras, através dos picos secundários BSD.

4.1- *Sal de Rochelle*

Uma vez que já estudamos a piezeletricidade do cristal de sal de Rochelle, e sabendo que ele apresenta uma transição de fase estrutural de segunda ordem em 24°C, da estrutura monoclínica para a ortorrômbica, decidimos estudar essa transição de fase usando a difração múltipla de raios-X como sonda. Essa técnica, como já discutido anteriormente, fornece informação tridimensional sobre a rede cristalina analisada e alta sensibilidade para o estudo de pequenas deformações na rede cristalina.

Para este estudo utilizamos a radiação síncrotron devido à sua alta intensidade, associada a alta coerência do feixe. Um sistema para controle de temperatura usando um dispositivo de efeito Peltier que permite fazer curvas de rocking e varreduras Renninger foi construído, como descrito no item 3.5 (arranjo experimental). O sistema foi calibrado usando a temperatura de 0° e 100°C, respectivamente, e montado na estação XRD1 do LNLS. Usando um cristal de Silício como padrão, a partir da varredura Renninger com a primária (0 0 2), determinamos o comprimento de onda como sendo: $\lambda=1,49840(5)$ Å. Na temperatura ambiente (25°C), a amostra de sal de Rochelle foi alinhada para a reflexão (4 0 0) e em seguida, a reflexão (10 0 0) foi escolhida como a melhor primária para este experimento por apresentar a melhor razão sinal ruído na varredura Renninger. Além

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

disso, por envolver maiores índices de Miller, maior será a sensibilidade às variações da célula unitária. As medidas foram realizadas nas temperaturas de 13°C, 17°C, 24°C, 30°C e 40°C, respectivamente.

A Figura 28 mostra as curvas de rocking para cada temperatura, notando que a cada temperatura de medida, obtivemos a varredura Renninger para a posição de máximo. Através dessas medidas notamos que há uma variação aparentemente contínua na posição do máximo da reflexão (10 0 0), que é característica da transição de segunda ordem, com uma maior variação para $T > 24^\circ\text{C}$. A transição foi confirmada pela presença de picos da nova fase na varredura Renninger, como discutiremos adiante.

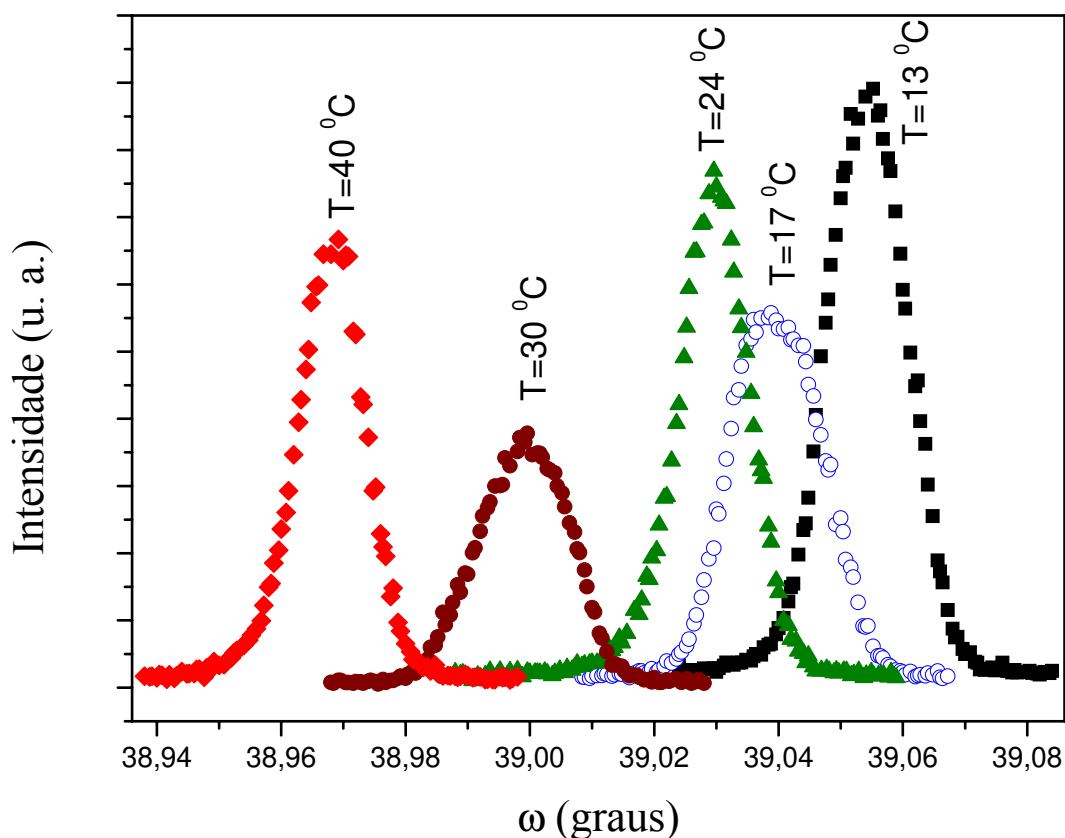


Figura 28– Curvas de rocking (10 0 0) do sal de Rochelle em função da temperatura.

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para analisarmos melhor a transição traçamos o gráfico dos máximos da reflexão (10 0 0) em função da temperatura, como mostra a Figura 29. Analisando o gráfico, notamos uma pequena descontinuidade na temperatura de 24°C, que deve estar próxima da temperatura de transição do Sal de Rochelle.

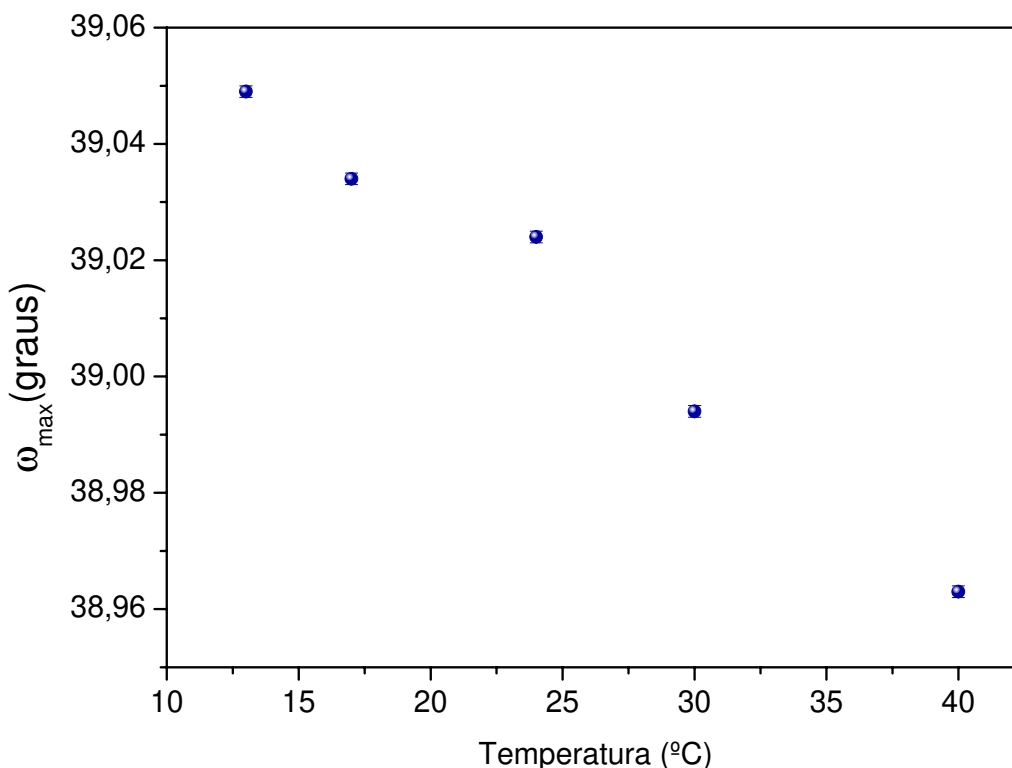


Figura 29– Posições ω dos máximos das curvas de rocking (10 0 0) em função da temperatura.

A varredura Renninger da amostra na fase ortorrômbica usando a reflexão (10 0 0) apresentou os picos secundários daquela fase, e como há a variação contínua dos parâmetros de rede durante a transição, isto tornou difícil a indexação utilizando o programa MNCB, obrigando-nos a usar a simulação com o programa UMWEG, para ter a determinação segura dos índices correspondentes às contribuições secundárias. Cabe informar que essa simulação complica-se no caso do sal de Rochelle, devido aos muitos átomos na sua estrutura, com suas diferentes posições atômicas e coeficientes de temperatura que precisam ser ajustados^[1,2].

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 30 mostra a simulação do diagrama Renninger indexado para a amostra de sal de Rochelle na temperatura de 30°C, usando a reflexão (10 0 0) como primária e o eixo de referência [001].

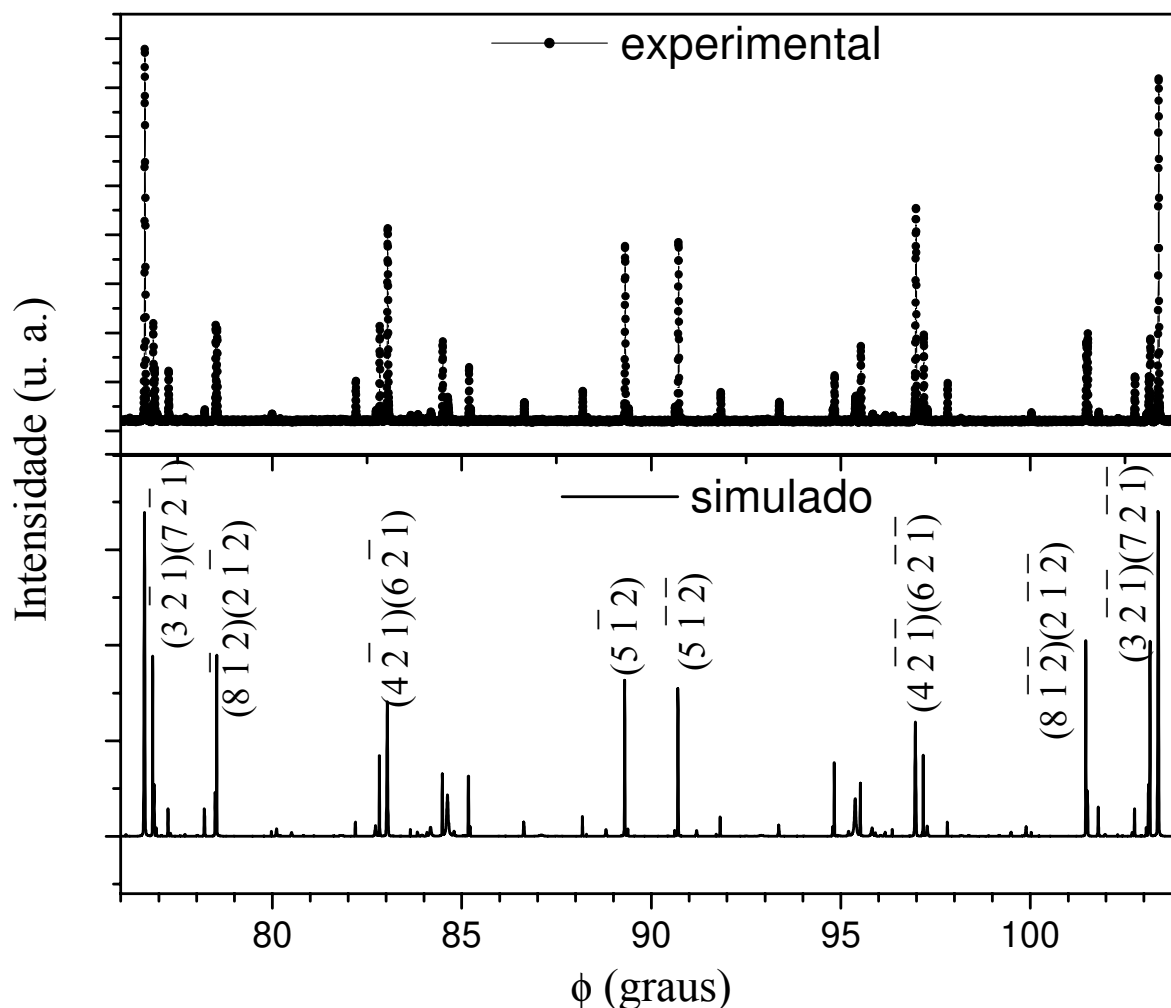


Figura 30– Varreduras Renninger (10 0 0) do sal de Rochelle, experimental e simulada, mostrando a indexação de alguns picos secundários.

Todos os picos secundários dessa varredura Renninger foram indexados, mas nessa figura mostramos apenas os principais, para que a figura seja melhor visualizada. O caso de três feixes (0 0 0)(10 0 0)(5 $\bar{1}$ 2), que é uma reflexão BSD, forma um ângulo grande entre a entrada e saída do nó recíproco da esfera de Ewald ($\beta \cong 78^\circ$), indicando

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

que certamente o seu pico correspondente apresentará apenas um pequeno deslocamento angular quando a temperatura variar.

As Figuras 31 e 32 mostram as varreduras Renninger obtidas para as fases monoclinica ($T=13^{\circ}\text{C}$) e ortorrômbica (40°C), antes e após a transição de fase estrutural da amostra, para os espelhos de 90° e 0° .

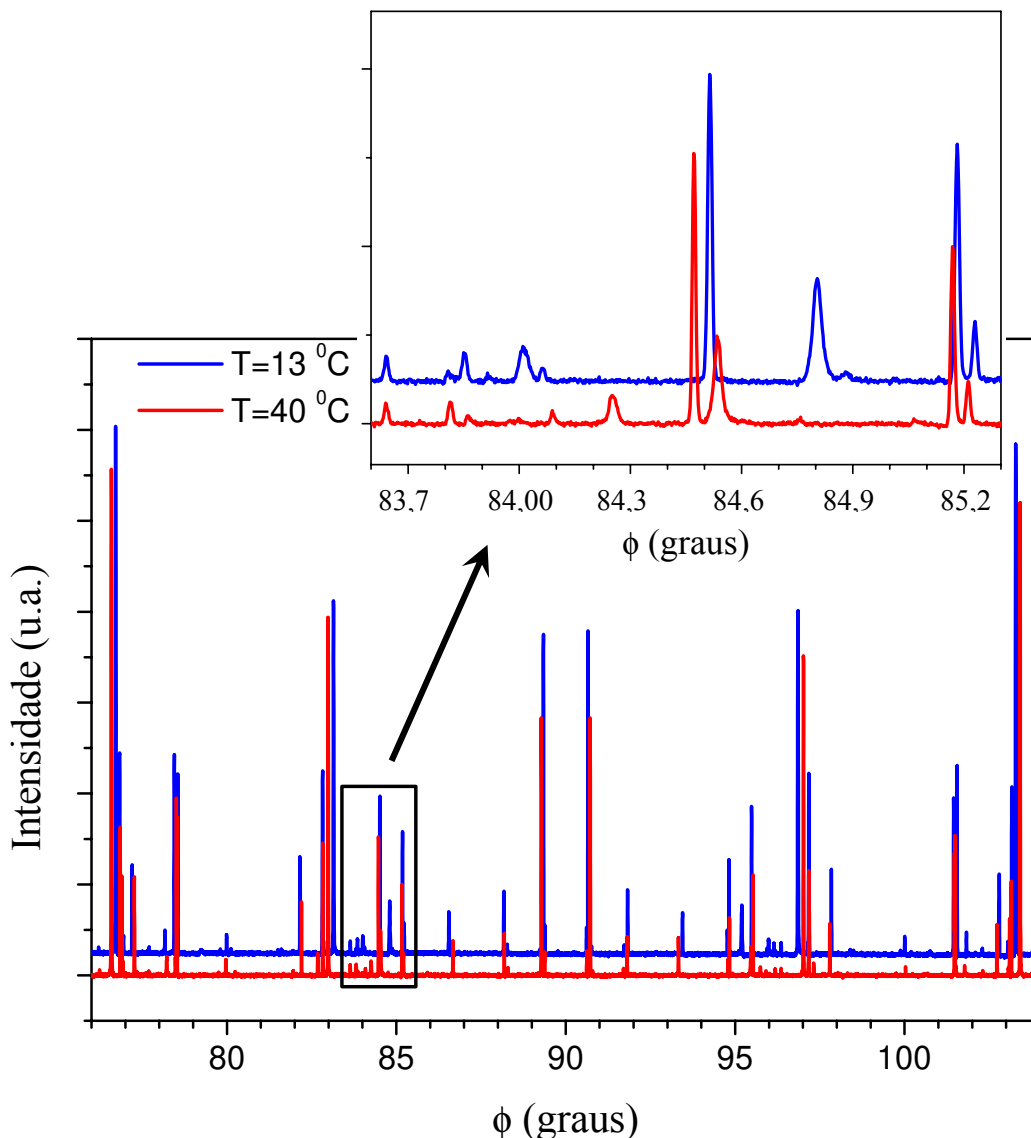


Figura 31– Varreduras Renninger(10 0 0) para as fases monoclinica (13°C) e ortorrômbica (40°C) do sal de Rochelle. Destaque para a região com grande variação na posição dos picos secundários.

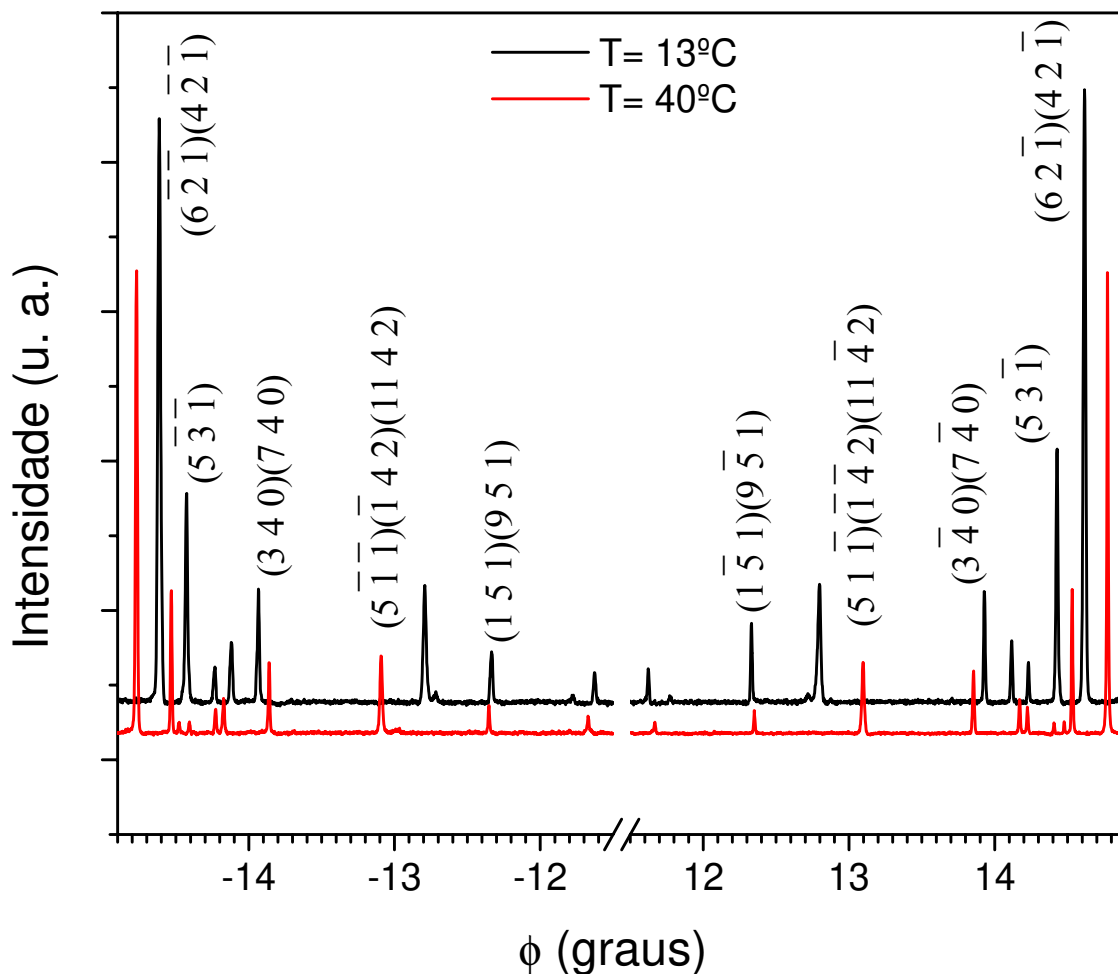


Figura 32– Varreduras Renninger(10 0 0) para as fases monoclinica (13°C) e ortorrômbica (40°C) do sal de Rochelle, variação na posição dos picos secundários do espelho de 0° .

Para evidenciar melhor essa transição, destacamos partes da varredura do espelho de 90° , que apresentou efeitos mais interessantes, e as acompanhamos para todas as temperaturas, de forma a analisar melhor a transição de fase de segunda ordem que estamos interessados.

A Figura 33 mostra a região em torno do espelho, evidenciando a mudança na posição da reflexão secundária ($5\ \bar{1}\ 2$) com relação ao espelho. Observa-se que a posição da reflexão secundária ($6\ 1\ \bar{3})(4\ 1\ \bar{3})$ varia muito pouco com a temperatura, uma vez que

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

ela apresenta a condição adequada para servir de referência às outras reflexões medidas ($\beta=82^\circ$).

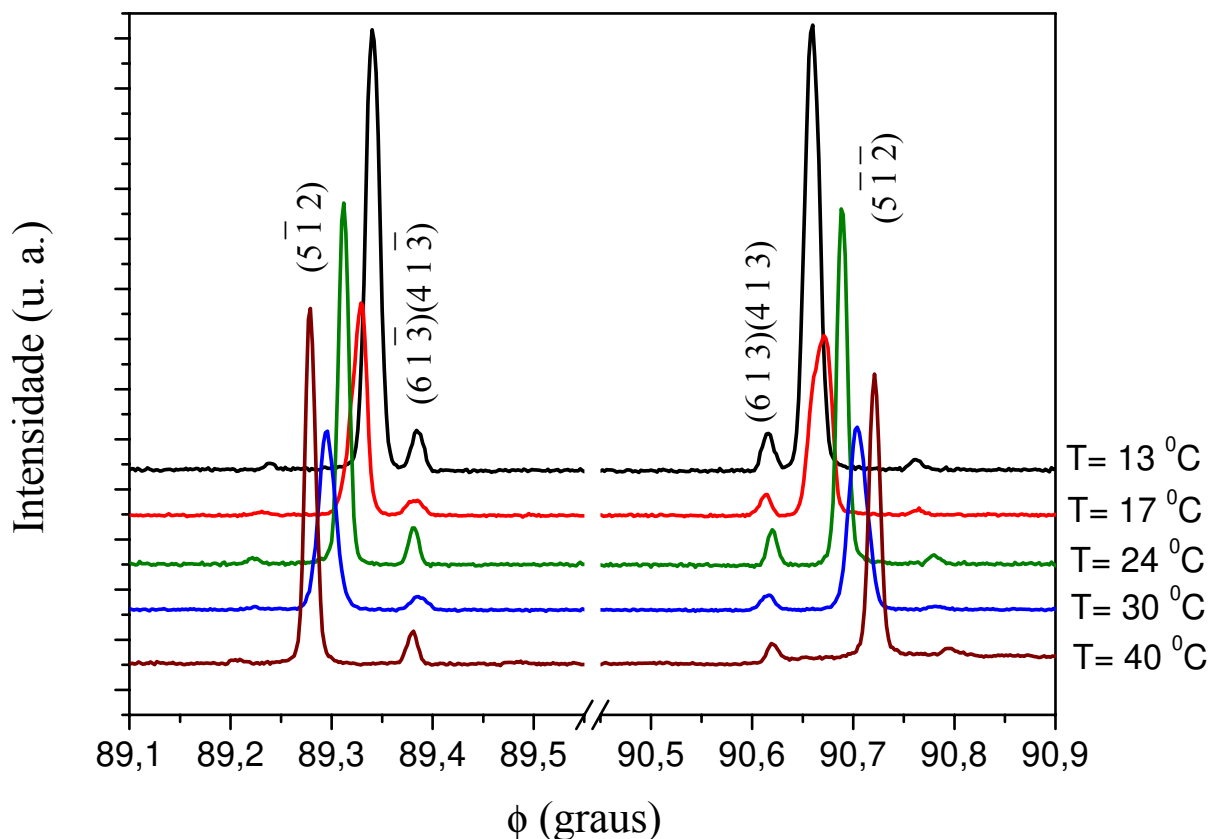


Figura 33- Comportamento dos picos secundários em torno do espelho (90°) em função da variação de temperatura.

Apesar das dificuldades para a simulação da varredura Renninger do sal de Rochelle (cálculo das intensidades e dos perfis das reflexões secundárias), depois de muito trabalho variando os parâmetros térmicos e obtendo os parâmetros de rede através das varreduras a partir da escolha de um conjunto de picos secundários no espelho de 90° e 0° , conseguimos ter êxito nas simulações para cada temperatura, apesar de pequenas diferenças na intensidade. A Figura 34 mostra a simulação da região do espelho de 90° para o sal de Rochelle.

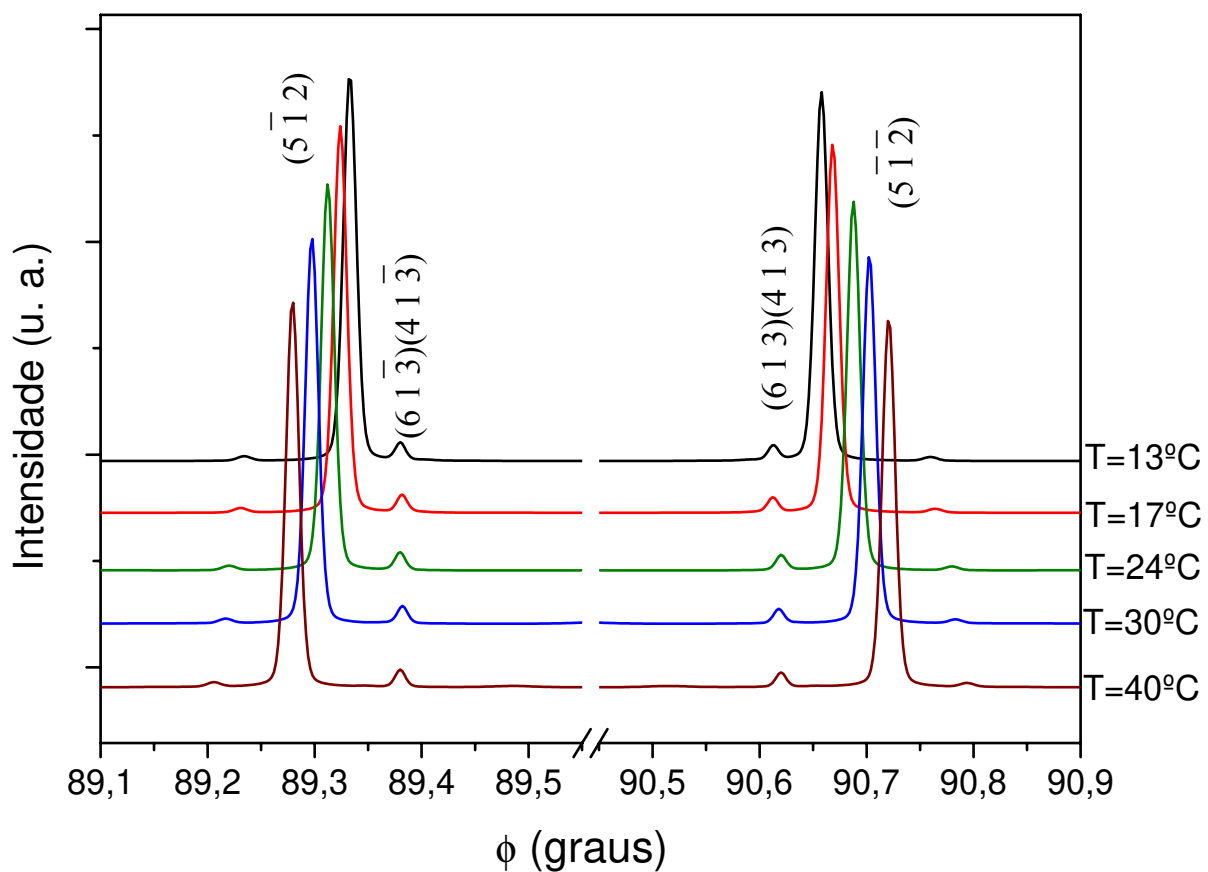


Figura 34- Simulação dos picos secundários em torno do espelho (90°) em função da variação de temperatura

O interessante da difração múltipla de raios-X nesse caso da transição de fase do sal de Rochelle é que os picos secundários se movem em sentidos distintos sob a variação de temperatura como é mostrado adiante, evidenciando o caráter tridimensional dessa técnica, pois diversos planos cristalográficos entram em condição de difração simultaneamente dentro do monocristal.

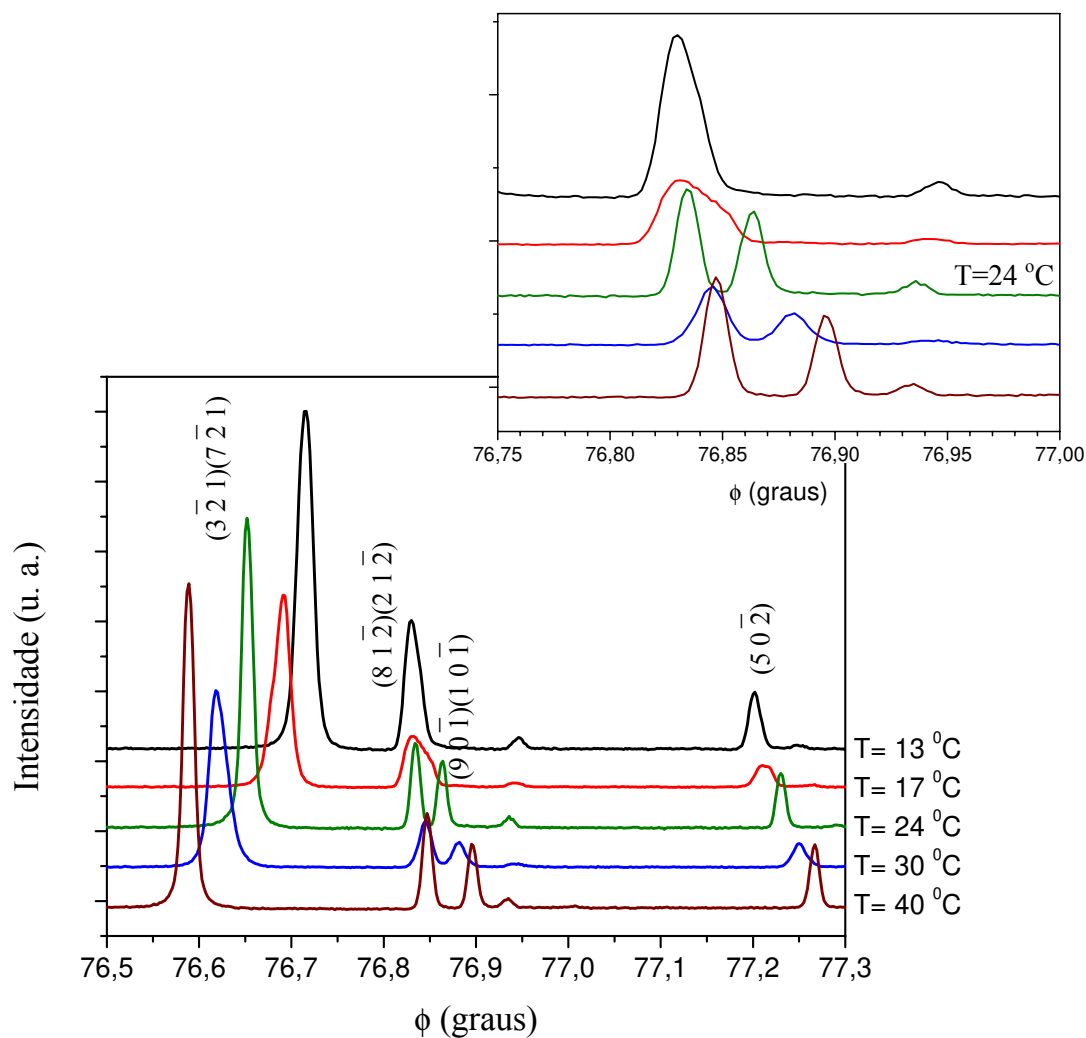


Figura 35– Região da varredura Renninger $(10\ 0\ 0)$ em função da temperatura na transição de fase estrutural do sal de Rochelle. No destaque, o surgimento do pico secundário $(9\ 0\ \bar{1})(1\ 0\ \bar{1})$ da fase ortorrômbica a $T=24^\circ\text{C}$.

As Figuras 35 e 36 mostram que os picos secundários se movem em direções distintas no diagrama Renninger, além disso, evidenciam o surgimento de novos picos secundários da fase ortorrômbica no diagrama Renninger: $(9\ 0\ \bar{1})(1\ 0\ \bar{1})$ e

$(0\ 3\ \bar{2})(10\ 3\ \bar{2})$, que podem ser observados, ambos na temperatura de transição, ou seja $T=24\ ^\circ\text{C}$.

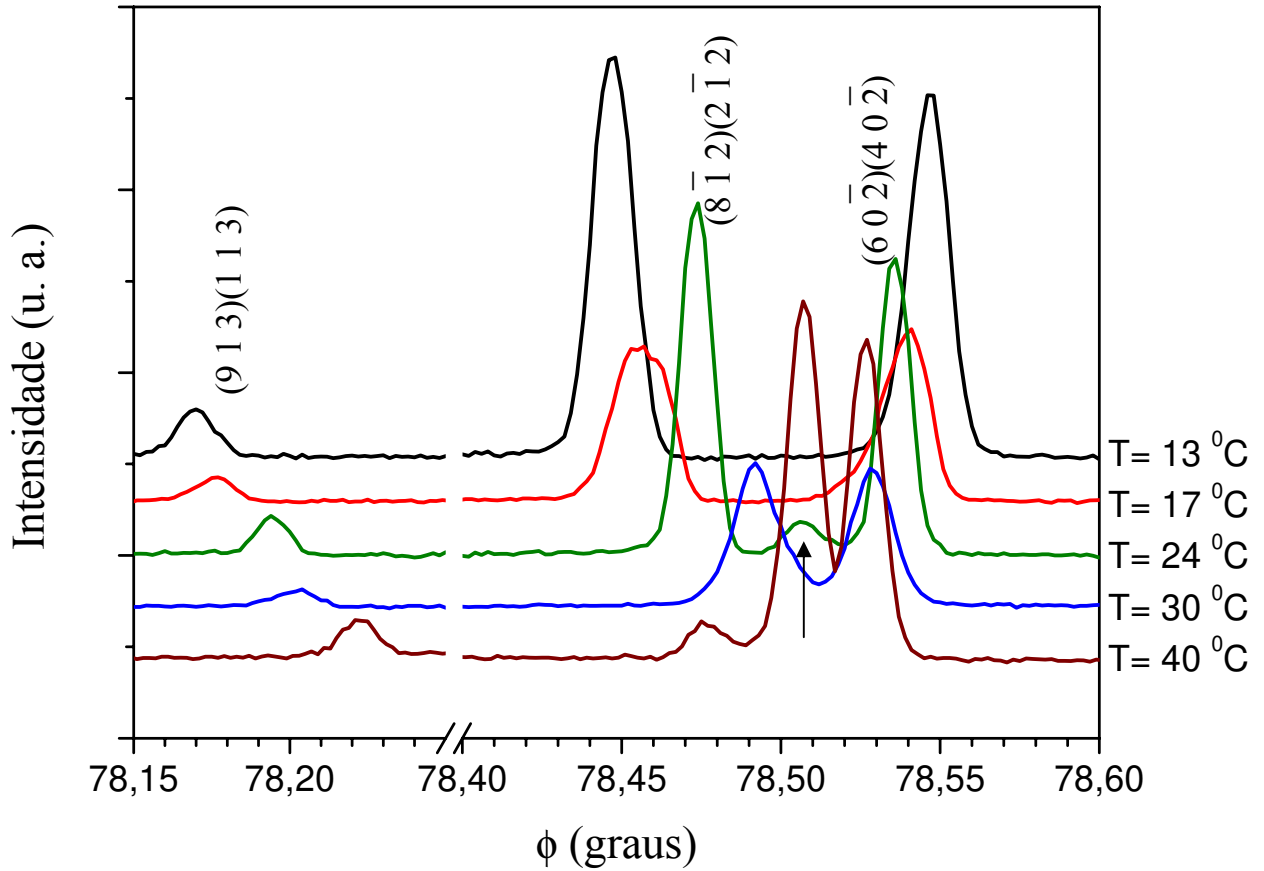


Figura 36– Variação da posição de alguns picos secundários na varredura Renninger $(10\ 0\ 0)$ em função da variação da temperatura, e o surgimento do pico $(0\ 3\ \bar{2})(10\ 3\ \bar{2})$.

A Figura 37 mostra o pico secundário $(12\ 4\ \bar{1})(\bar{2}\ 4\ \bar{1})$, que forma um ângulo pequeno ($\beta=34,88^\circ$) entre a entrada e saída do nó recíproco da esfera de Ewald. É importante citar que esse é o menor ângulo encontrado na região da varredura medida, o que o torna mais sensível à variação dos parâmetros de rede, ou seja, a partir da equação (46), podemos analisar que quanto menor o β maior $\Delta\phi$, como é mostrado nesta figura.

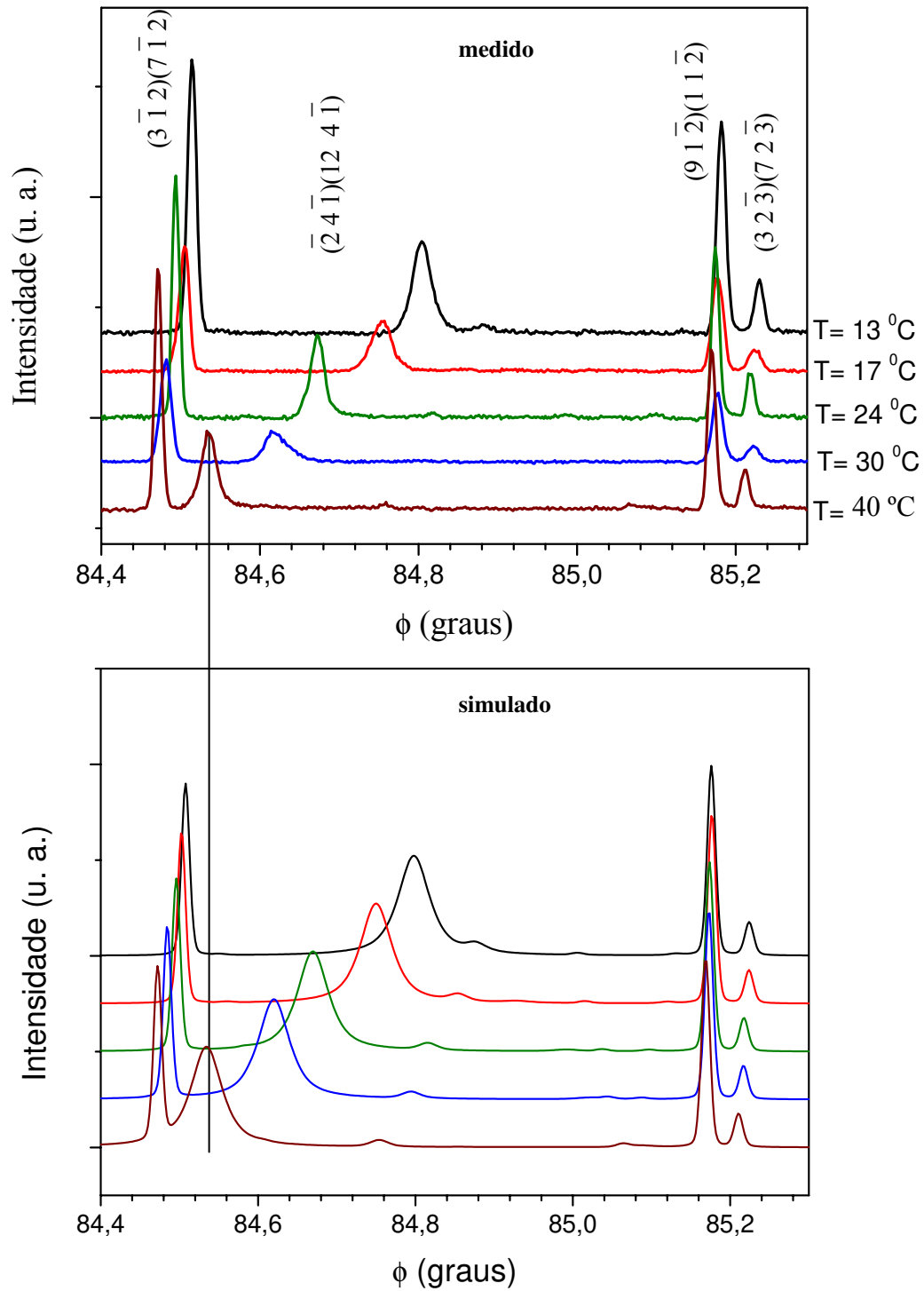


Figura 37– Variação na posição do pico $(12\ 4\ 1)(2\ 4\ 1)$, o mais sensível medido e simulado, em função da variação da temperatura .

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da escolha de um conjunto de picos que possuem o ângulo β pequeno foi possível estudar a variação dos parâmetros de rede em função da temperatura na fase ortorrômbica. As Figuras 38 e 39 mostram a variação dos parâmetros de rede em função da temperatura.

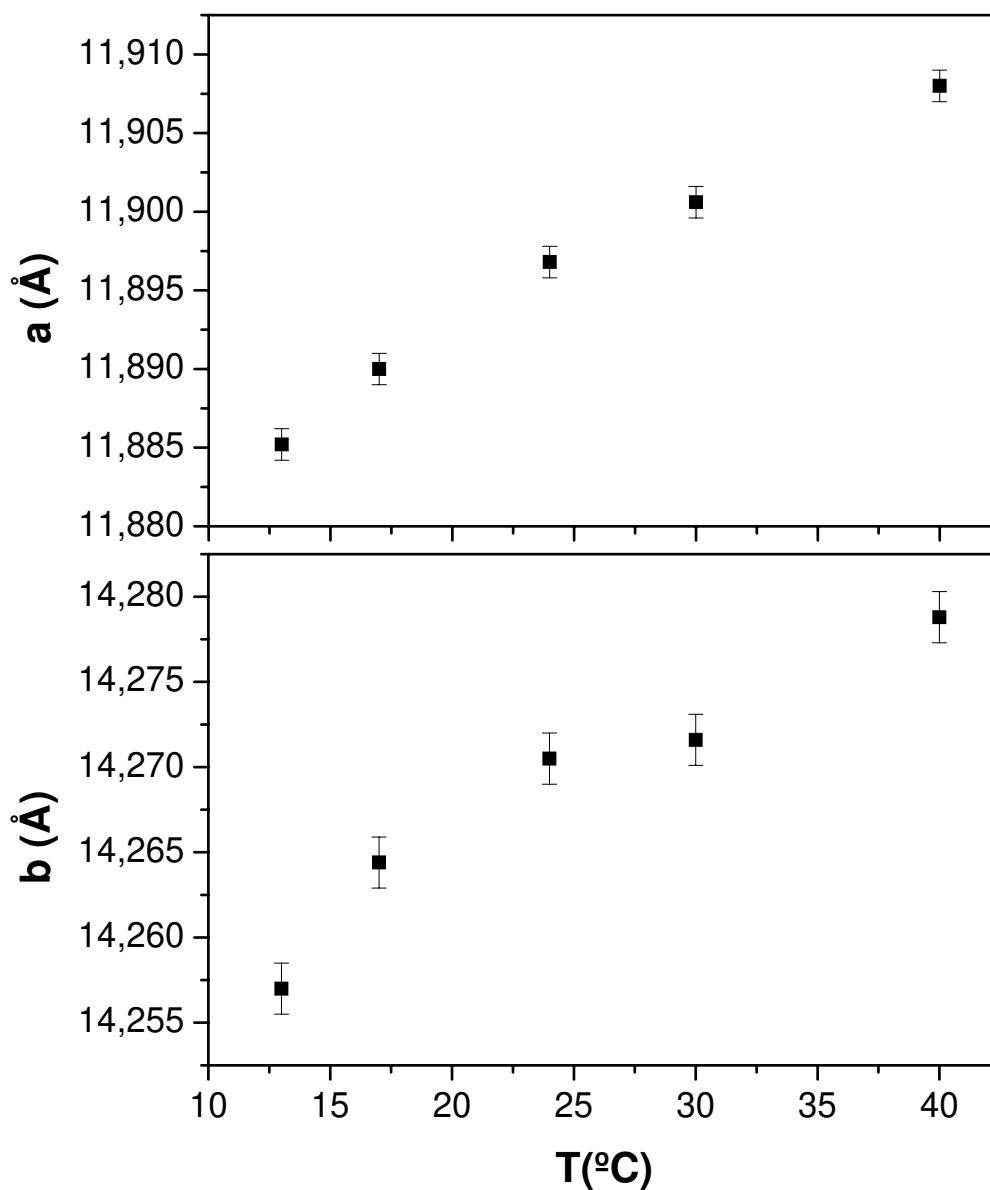


Figura 38–Parâmetros de rede a e b do sal de Rochelle em função da temperatura .

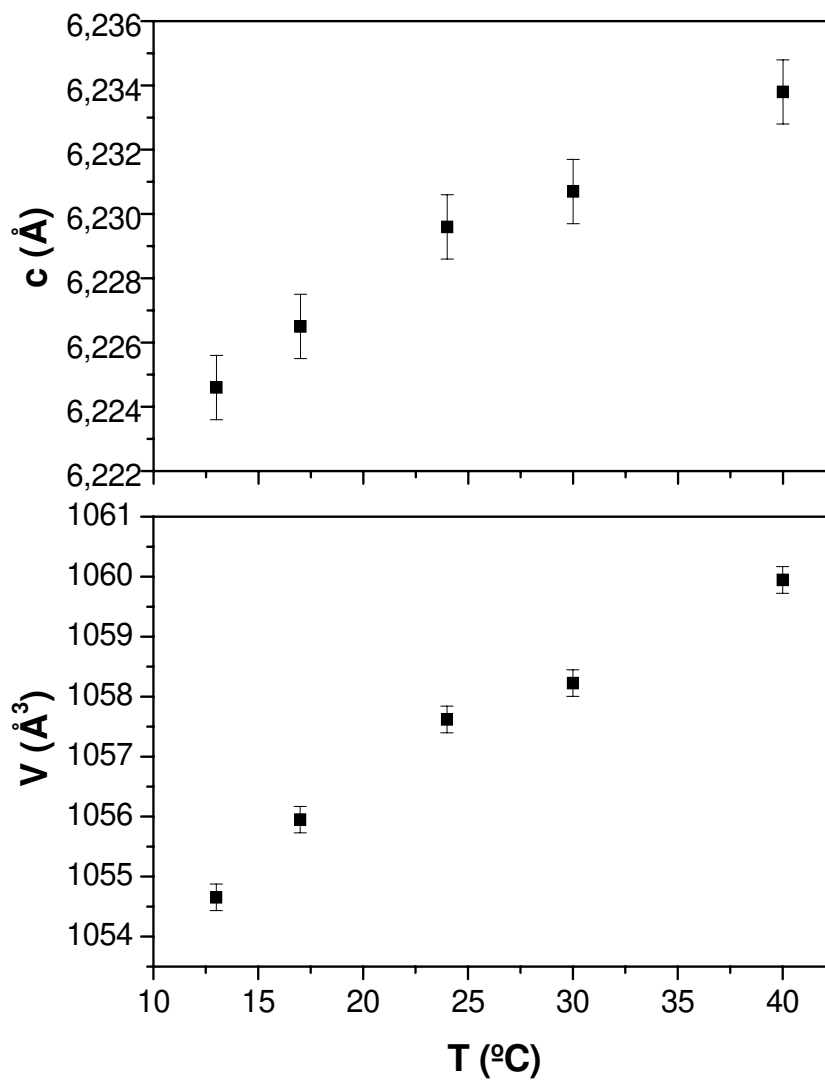


Figura 39–Parâmetros de rede c e volume da célula unitária do sal de Rochelle em função da temperatura .

Nas Figuras 38 e 39 observamos que o efeito da transição é mais notável na variação do parâmetro de rede b , enquanto que os parâmetros de rede a e c variam mais linearmente.

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da obtenção dos parâmetros de rede do sal de Rochelle em função da temperatura, podemos estimar os coeficientes de expansão térmica da amostra usando as equações $\alpha_{[100]} = \frac{1}{a} \left(\frac{da}{dT} \right)$, $\alpha_{[010]} = \frac{1}{b} \left(\frac{db}{dT} \right)$ e $\alpha_{[001]} = \frac{1}{c} \left(\frac{dc}{dT} \right)$. A estimativa é feita a partir dos três valores obtidos para os parâmetros de rede da fase ortorrômbica, logo, tem-se o coeficiente de expansão térmica para essa fase. A Figura 40 mostra o gráfico de onde obtivemos a estimativa dos coeficientes $\alpha_{[100]} = 59(2) \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = 39(8) \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ e $\alpha_{[001]} = 43(5) \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$.

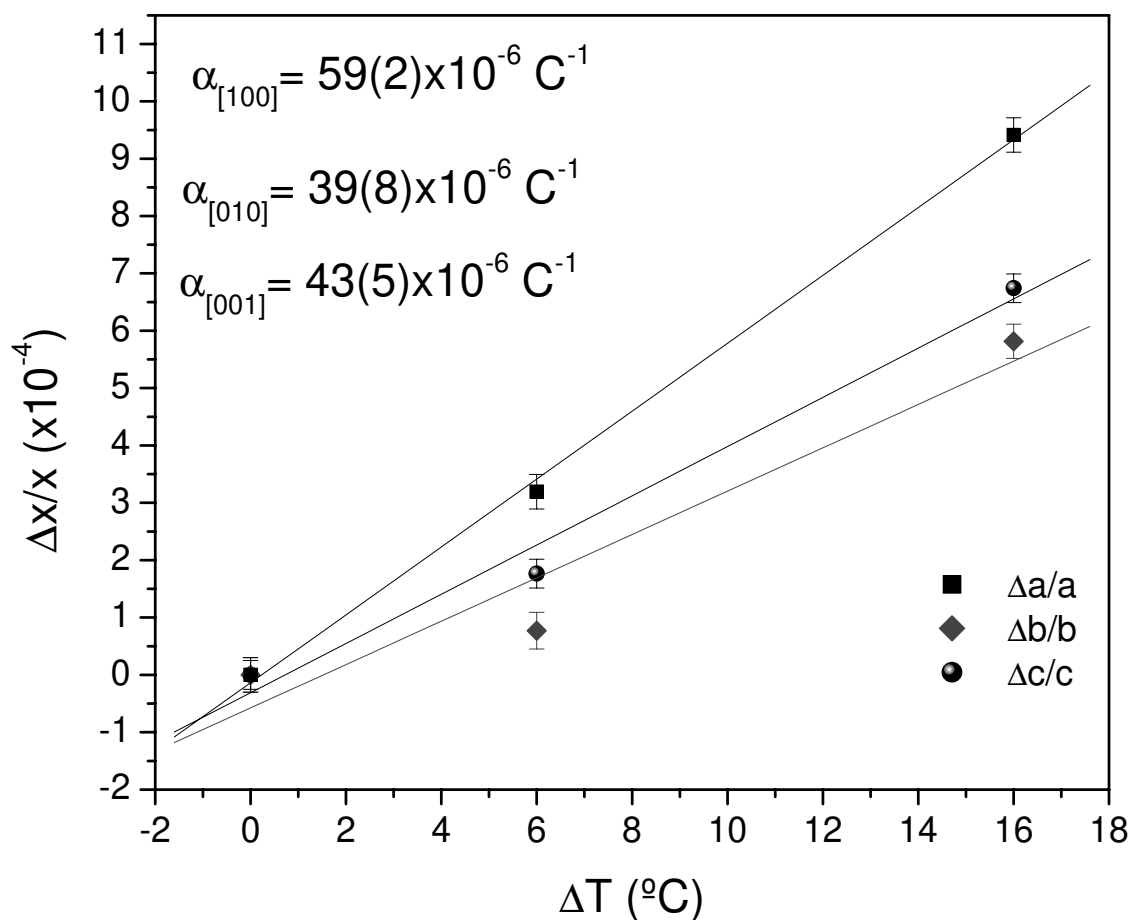


Figura 40–Coeficientes de expansão térmica da fase ortorrômbica da amostra de sal de Rochelle .

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores encontrados com a difração múltipla de raios-X estão em bom acordo com os publicados na literatura^[3], como pode ser comparado na tabela 4.

Tabela 4- Coeficiente de expansão térmica obtidos por DM e da literatura.

	Literatura* $\alpha(10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$	DM $\alpha(10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$
$\alpha_{[100]}$	58-62	59(2)
$\alpha_{[010]}$	42-54	39(8)
$\alpha_{[001]}$	43-54	43(5)

A partir desses resultados observou-se que a difração múltipla de raios-X é uma ferramenta com muito boa sensibilidade e ótimo potencial para o estudo dos fenômenos de transição de fase, seja por temperatura como por outro agente externo, como campo elétrico, pressão, etc. Numa única varredura é possível obter informação sobre diversos planos cristalográficos com diferentes orientações dentro do monocristal. Além disso, mostra excelente potencial também para análises da expansão térmica em monocristais, como foi mostrado para a fase ortorrômbica.

4.2- MBANP

A investigação de efeitos ópticos não-lineares em cristais orgânicos tem sido uma área muito ativa de pesquisa durante a última década ^[4-7]. A motivação para esta atividade foi a descoberta de que algumas moléculas orgânicas têm polarizabilidade de segunda ordem excepcionalmente grande (1ª hiperpolarizabilidade) comparado com materiais inorgânicos.

As respostas não-lineares de cristais têm origens nas não-linearidades moleculares^[8], mas a estrutura cristalina e as interações intermoleculares têm também uma importância crucial na determinação da natureza dos efeitos produzidos. Para o MBANP os efeitos não lineares eletro-ópticos (LEO), a geração de segundo harmônico (SHG) ^[9,10] e também o efeito piezelétrico^[11] já foram estudados.

As curvas de rocking da difração de raios-X, quando obtidas sob geometria de alta resolução, representam uma ótima ferramenta para o estudo unidimensional das pequenas distorções na célula unitária associadas à aplicação de campos elétricos externos em cristais que apresentam efeitos não lineares ^[12]. Devido a essa característica da técnica, decidimos usá-la no presente estudo da aplicação de campo elétrico em cristais orgânicos MBANP. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX), IFGW-UNICAMP, usando a geometria mostrada nas Figuras 25 e 26. Visando estudar efeitos não lineares neste cristal, escolhemos a direção $\vec{b} = [010]$ (direção polar do cristal) para a aplicação de campo elétrico. O efeito do campo elétrico externo foi monitorado através de curvas de rocking da reflexão $(0\ 0\ \bar{1}0)$ com radiação $\text{Cu}_{K\beta}$ ($\lambda=1,3922\ \text{\AA}$), para evitar a contribuição do duplete $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ e $\text{Cu}_{K\alpha 2}$. A Figura 41 mostra a curva de rocking no início das medidas ainda sem a aplicação do campo ($E=0$).

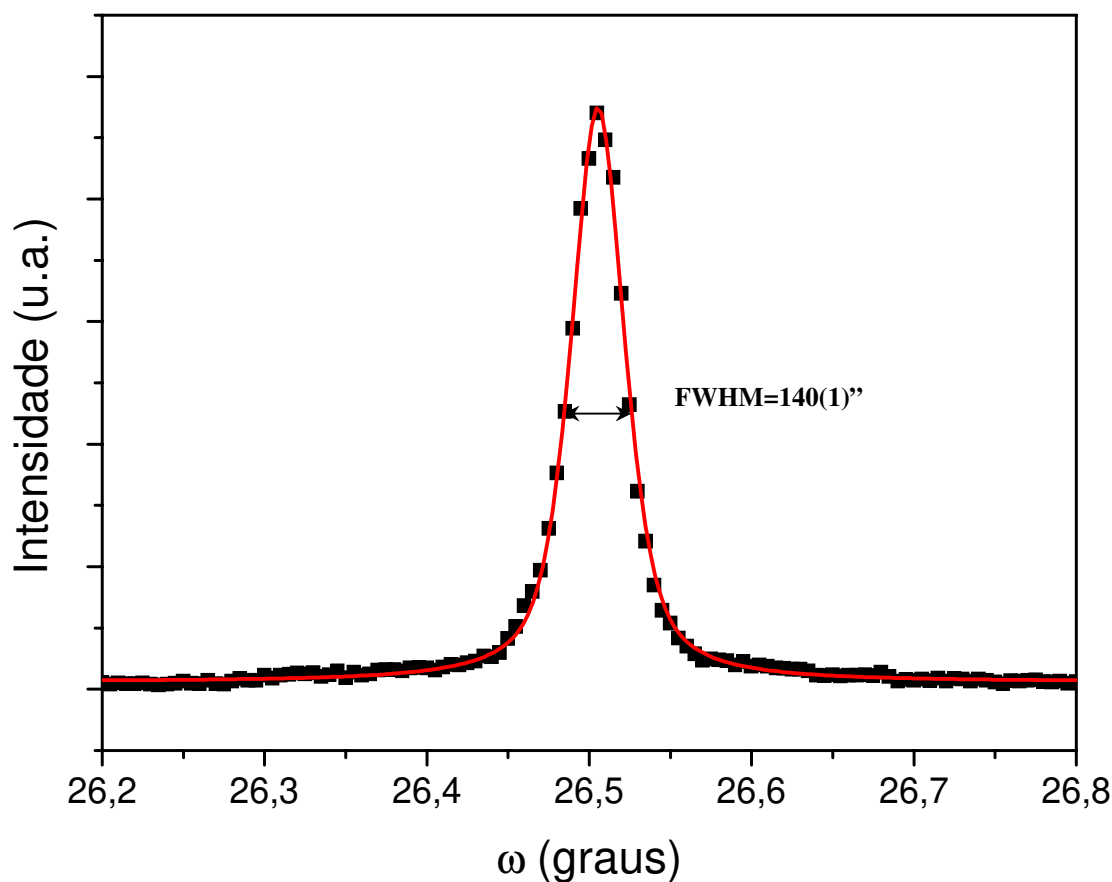


Figura 41- Curva de rocking da reflexão $(0\ 0\ \overline{10})$ da amostra sem campo elétrico.

Foram realizadas 3 curvas de rocking repetidas com as mesmas condições, para garantir a precisão da medida com o goniômetro, e os resultados não apresentaram diferença dentro do limite de erro de $0,00008^\circ$. Após esses testes, realizamos as medidas com campo elétrico, permitindo sempre alguns minutos para a estabilização da rede cristalina com o estímulo externo. A Figura 42 mostra um esquema de aplicação de campo elétrico na direção polar do MBANP. Na figura podemos notar que os dipolos moleculares tenderão a se alinhar com o campo elétrico externo aplicado paralelo à direção $\vec{b}$, lembrando que estamos medindo os efeitos do campo através de curvas de rocking da reflexão $(0\ 0\ \overline{10})$.

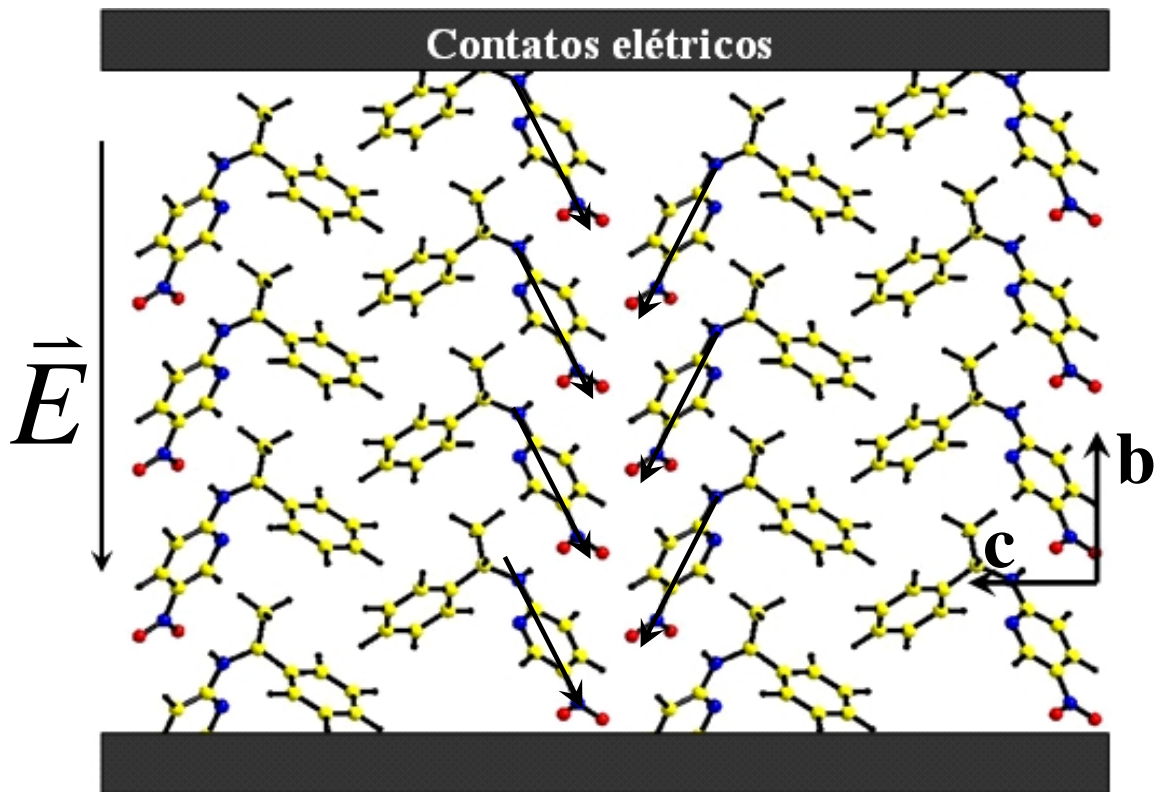


Figura 42- Esquema de aplicação do campo elétrico no cristal de MBANP.

Quando aplicamos um campo elétrico externo em um cristal ferroelétrico induzimos deformações na célula unitária^[13]. No caso do MBANP temos um cristal monoclinico com distancia interplanar dada por:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{1}{\sin\beta} \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2} - \frac{2h\ell \cos\beta}{ac}}$$

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação da posição da reflexão $(0\ 0\ \ell)$ com o campo elétrico em função dos parâmetros de rede pode ser obtida a partir da diferenciação da lei de Bragg

$$\begin{aligned}\lambda &= 2d_{00\ell} \sin(\omega_{00\ell}) = \frac{2c \sin(\beta) \sin(\omega_{00\ell})}{\ell} \\ &\Downarrow \\ \frac{\Delta\lambda}{\lambda} &= \frac{\Delta c}{c} + \cot(\omega_{00\ell}) \Delta\omega + \cot(\beta) \Delta\beta \\ &\Downarrow \\ \frac{\Delta c}{c} + \cot(\beta) \Delta\beta &= -\cot(\omega_{00\ell}) \Delta\omega\end{aligned}\tag{41}$$

considerando como nula a variação espectral da radiação incidente ($\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0$).

A partir das medidas de curvas de rocking na direção $(0\ 0\ \overline{10})$ podemos obter a deformação $\frac{\Delta c}{c} + \cot(\beta) \Delta\beta$ em função do campo aplicado E_y , que foi aplicado de 0 V/cm até $3,4 \times 10^5$ V/m e depois removido, retornando a 0 V/cm. A partir daí, a polaridade do campo foi invertida e repetiu-se o procedimento anterior, fazendo desta forma um ciclo completo de aplicação de campo elétrico.

Os efeitos de campo elétrico podem ser visualizados na Figura 43, que mostra a variação da posição da reflexão $(0\ 0\ \overline{10})$ com o campo elétrico.

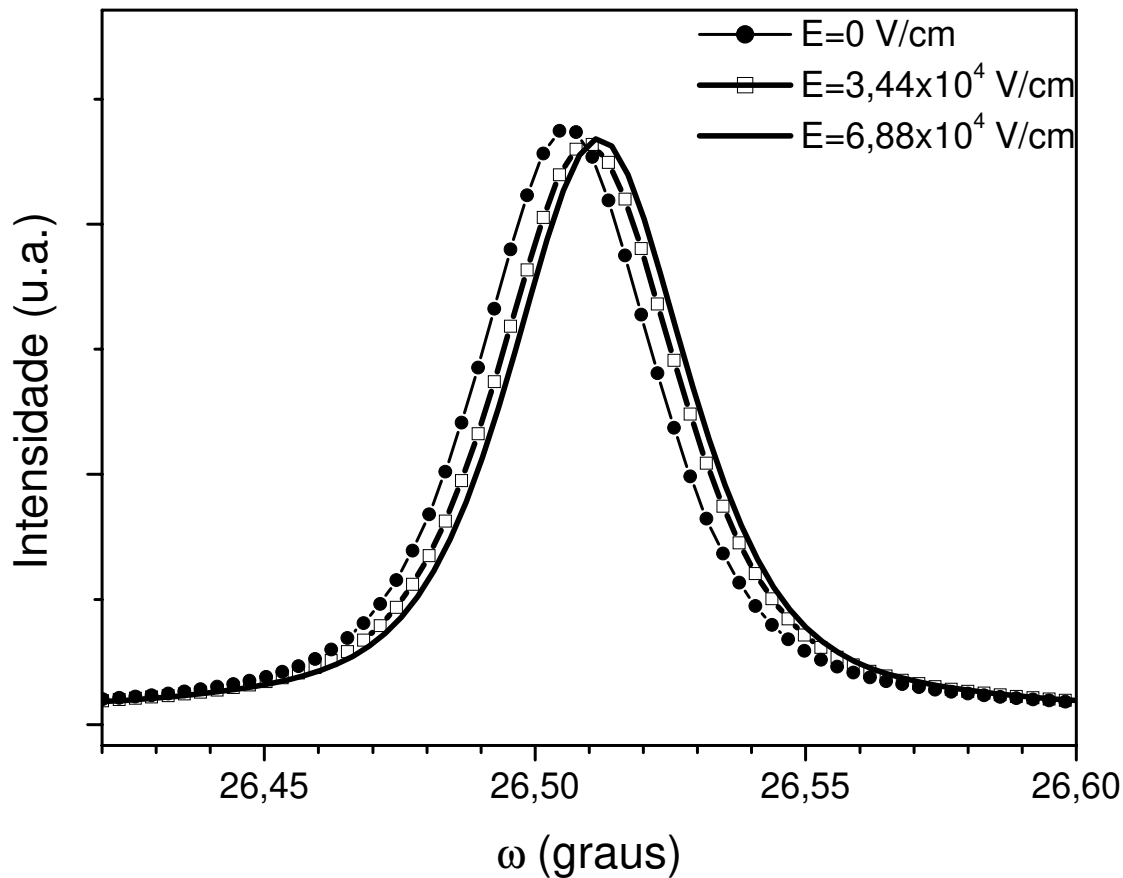


Figura 43- Curva de rocking da reflexão $(0\ 0\ \overline{10})$ em função do campo elétrico.

O resultado das deformações em função do campo elétrico aplicado na direção polar do cristal MBANP, apresentou como resultado muito interessante, uma histerese com forma de “asa de borboleta”, como mostra a Figura 44. A histerese nessa forma já foi encontrada em outros materiais piezelétricos, como monocristais de Titanato de Bário (BaTiO_3)^[14, 15] e cerâmicas PZT ($\text{PbZr}_{(x)}\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$)^[16, 17, 18]. Entretanto, pelo que sabemos, essa é a primeira observação da histerese tipo asa de borboleta gerada em resposta à aplicação de campo elétrico em cristais orgânicos.

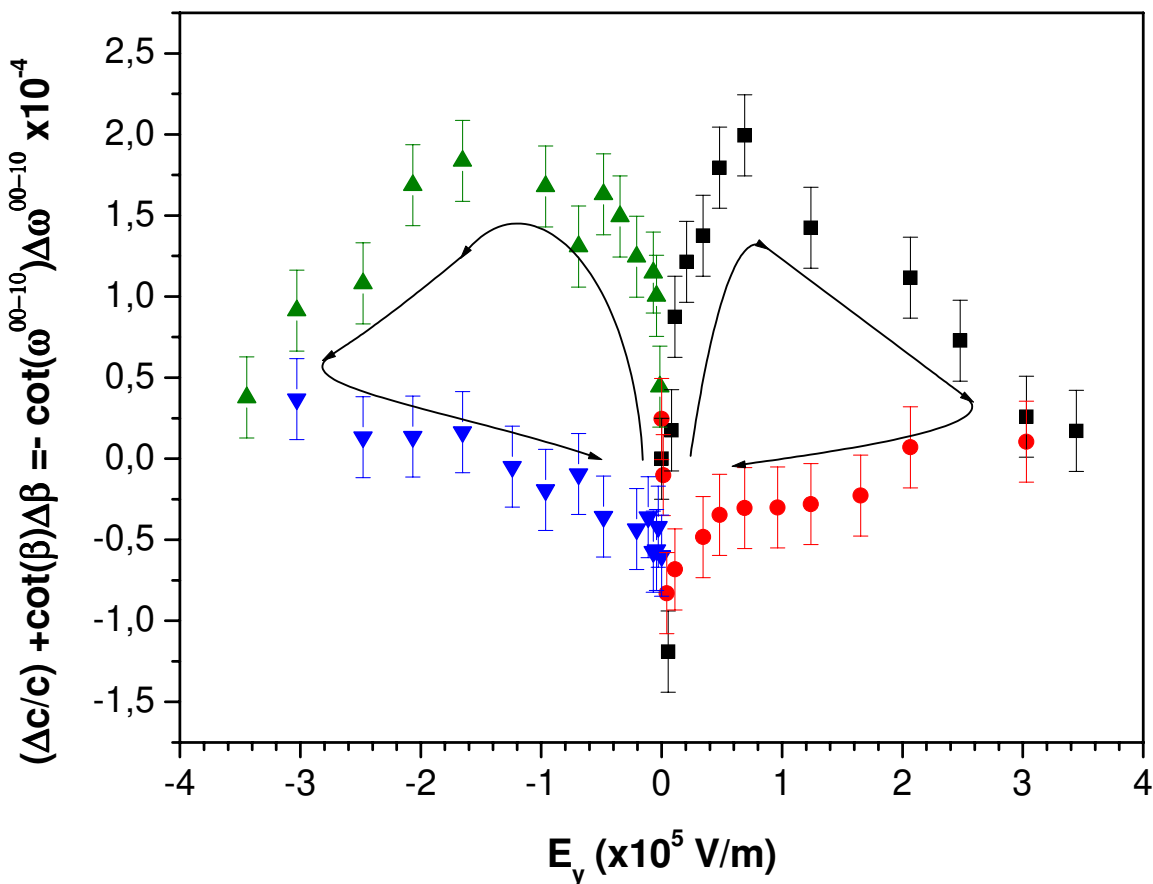


Figura 44- Deformação (asa de borboleta) na rede através das curvas de rocking $(0\ 0\ \bar{1}0)$ em função do campo elétrico aplicado.

Os modelos existentes para explicar esse tipo de histerese são baseados nos domínios ferroelétricos e são aplicados a cerâmicas piezelétricas com transformação da microestrutura tetragonal-cúbica^[19 -21], ainda não existem modelos para cristais monoclinicos, como é o caso do MBANP. Explorando as propriedades de simetria desse cristal, podemos qualitativamente expressar as deformações na rede em termos do efeito em uma molécula de MBANP isolada. Desta forma, é possível investigar as principais características desse tipo de histerese a partir de cálculos moleculares. Para isso foi realizado o cálculo da população de carga usando o método semi-empírico “Austin method one” (AM1)²², com uma modificação que permite a introdução de um termo de campo elétrico externo na Hamiltoniana, metodologia essa já discutida anteriormente por

S. O. Dantas e outros^[24]. O método semi-empírico tem sido uma ferramenta eficiente para o estudo de estrutura eletrônica de materiais orgânicos^[23].

Os resultados mostram que a aplicação do campo elétrico causa como maior efeito na molécula uma rotação no anel de benzeno (no grupo benzil), aproximando-o do grupo CH₃ em torno da ligação N1-C9 (Figura 20), além de uma distorção no comprimento da ligação N-C. Essas distorções podem ser associadas à mudança da população de cargas, uma vez que ambos têm o mesmo comportamento qualitativo^[24,25]. A decisão de usar a população de carga ao invés de deformação no comprimento das ligações está baseada no fato de que a população de carga é uma propriedade intrínseca de estruturas moleculares e é mais fácil de visualizar. O uso da deformação da ligação requeria correções geométricas (projeção no plano) para cada valor de campo elétrico e isso seria um trabalho árduo e não adicionaria muita informação para nossa análise, que é apenas qualitativa.

A Figura 45 mostra o resultado dos cálculos da população de carga para o grupo NH, grupo NO₂ e o intermediador anel de Piridina. Quando o campo elétrico é positivo ao longo da direção do dipolo da molécula, os grupos NO₂ e NH transferem cargas para o anel de Piridina. Para valores negativos de campo elétrico, o grupo NH transfere cargas para o grupo NO₂ e o anel de Piridina, ou seja, o anel de Piridina está sempre recebendo cargas. Estas mudanças distintas e o comportamento não linear podem estar relacionados a diferentes tipos de deformações geométricas: alongamento simples da ligação na direção de transferência de elétrons e alongamento seguido por torção na direção de perda de elétrons.

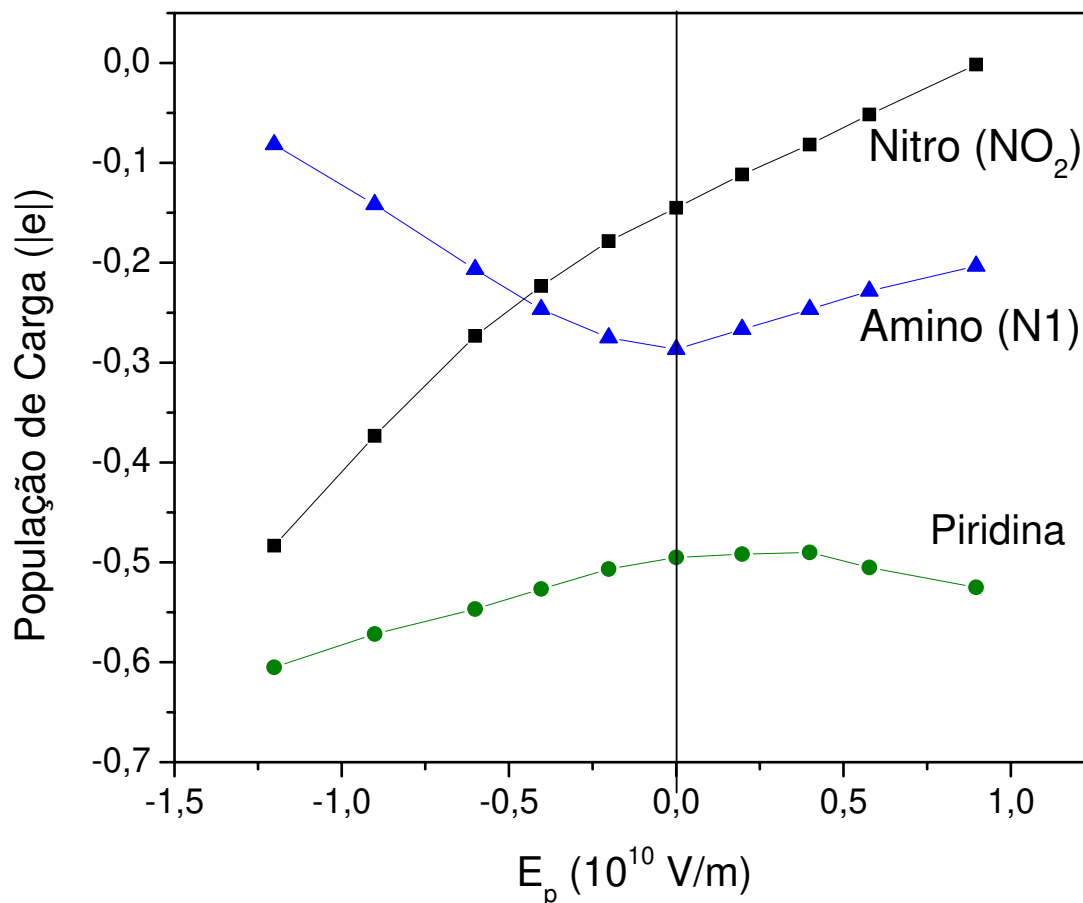


Figura 45- Mudança na população de carga do grupo nitro(NO_2), amino (N1), e anel de piridina em função do campo elétrico aplicado na direção do momento de dipolo $\vec{P}$.

A torção no anel de benzeno em torno do grupo NH é caracterizada por uma rotação positiva em torno do eixo N1-C9 até o máximo valor de campo elétrico. Após isto, com a diminuição do campo, observamos uma rotação negativa enquanto atravessamos o valor zero de E para o mais baixo valor negativo de E. Finalmente, com a diminuição de E para zero pelo eixo negativo, observamos uma rotação positiva novamente. Este comportamento é repetido sucessivamente enquanto o campo elétrico muda de valores positivos para negativos.

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estas mudanças originam o efeito macroscópico de memória se os tempos de relaxação tiverem diferentes tempos de escala.

Interações moleculares também serão muito importantes na definição do comportamento macroscópico de cristais de MBANP. Como as moléculas são organizadas de diferentes modos no cristal, a rotação do anel de benzeno em função de campo elétrico apresentará orientações diferentes, que poderia resultar em um efeito de memória. No entanto, mais cálculos são necessários para investigar esta possibilidade.

Em resumo, os resultados anteriores sugerem fortemente que a histerese observada pode estar associada diretamente com mudanças nas propriedades doador-aceitador de moléculas isoladas do cristal orgânico MBANP.

4.3- Materiais magnetocalóricos NdAl_2 e PrAl_2

As amostras da série RAl_2 (onde R é um metal terra rara) cristalizam-se sob uma estrutura cúbica tipo MgCu_2 [26] e apresentam uma série de propriedades interessantes, sendo que atualmente esse sistema tem sido amplamente estudado devido a suas propriedades magnetocalóricas [27].

Os compostos desta série foram caracterizados na forma policristalina e também monocristalina. A caracterização da amostra NdAl_2 foi iniciada com a amostra policristalina em um difratômetro Philips X-Pert MRD, usando a geometria focalizante Bragg-Brentano com cristal monocromador de grafite para feixe difratado e radiação de Cobre. As medidas foram analisadas usando o método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas. A Figura 46 mostra o difratograma experimental, o simulado, além da diferença entre ambos os difratogramas, mostrando a qualidade do ajuste.

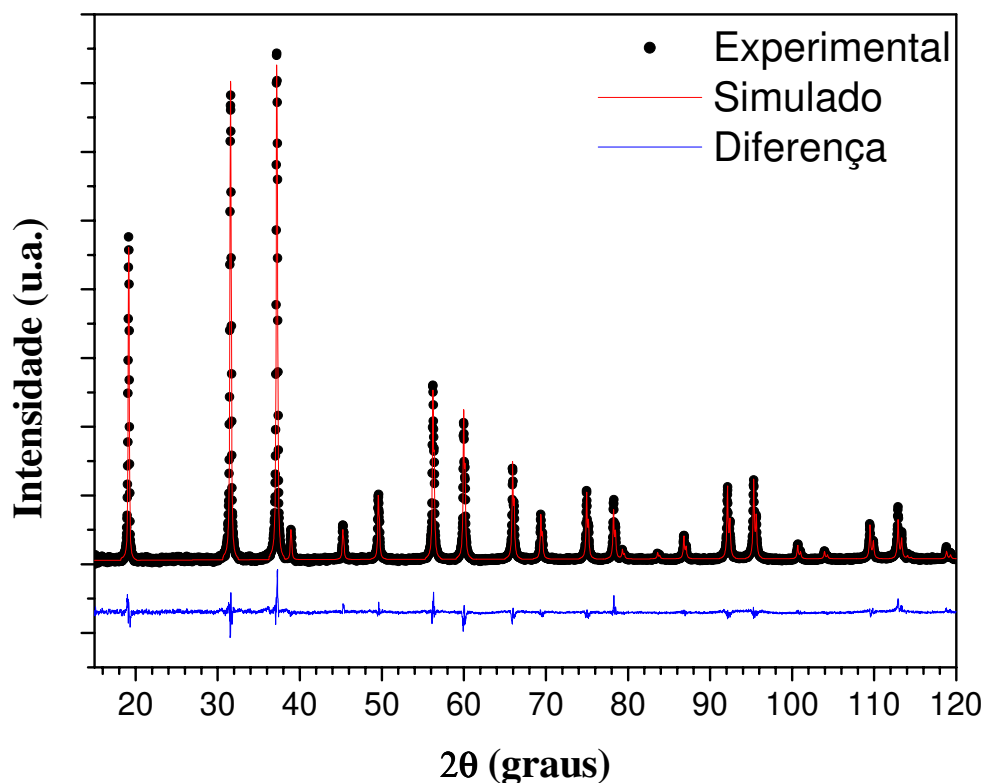


Figura 46- Difratograma da amostra NdAl_2 experimental e simulado usando o método Rietveld, e o diagrama da diferença (abaixo).

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma foi ajustado a partir do refinamento da estrutura calculada para o NdAl_2 até que a melhor concordância com o resultado experimental fosse obtida. As quantidades que estimam a concordância entre as intensidades observadas e calculadas neste método são: R_{wp} e R_p , que apresentaram valores muito bons em torno de 8% e 5% respectivamente. Algumas informações estruturais como parâmetro de rede, posições atômicas (x,y,z) e fator de temperatura equivalente (U) obtidas do refinamento para a amostra policristalina podem ser vistas na Tabela 5.

Tabela 5- Dados estruturais do composto NdAl_2 obtidos do Refinamento Rietveld.

NdAl_2 (F d $\bar{3}$ m) a=8,0014(6) Å					
Átomo	Wyck.	x	y	z	U (eq) (Å²)
Al	16d	0,5	0,5	0,5	0,990(6)
Nd	8a	0,125	0,125	0,125	1,288(3)

A amostra policristalina apresentou fase única e parâmetro de rede $a = 8,0014(6)$ Å, valor este em excelente acordo com os encontrados na literatura, que variam entre 7,987 e 8,0029(5) Å^[28].

A amostra monocristalina foi crescida pelo método de Czochralski e apresentou basicamente 2 domínios, sendo que um deles de aproximadamente 5 mm por 3 mm, crescido originalmente na direção [110], foi orientado e cortado na direção [001] usando o método de orientação de monocristais de Laue.

Para caracterizar esta amostra, utilizamos as técnicas de difração de raios-X com geometria de alta resolução, que são as curvas de rocking e a difração múltipla, usando a radiação síncrotron. A largura à meia altura (FWHM) da curva de rocking, que representa os desvios angulares em relação a uma direção média normal aos planos difratantes da amostra, é uma medida direta do intervalo de orientação dos blocos mosaicos e está associada à largura mosaico (η) da amostra analisada. Essa largura mosaico é usada para medir a perfeição cristalina da amostra, de forma que menores FWHM indicam amostras mais perfeitas.

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 47 mostra a curva de rocking obtida para uma amostra de Si, cortada na direção [001] usando a reflexão (004), que vamos usar como padrão nas nossas experiências. A FWHM dessa amostra é muito estreita, embora maior que a largura intrínseca do Si, e portanto, vamos utilizá-la como a largura instrumental da nossa geometria.

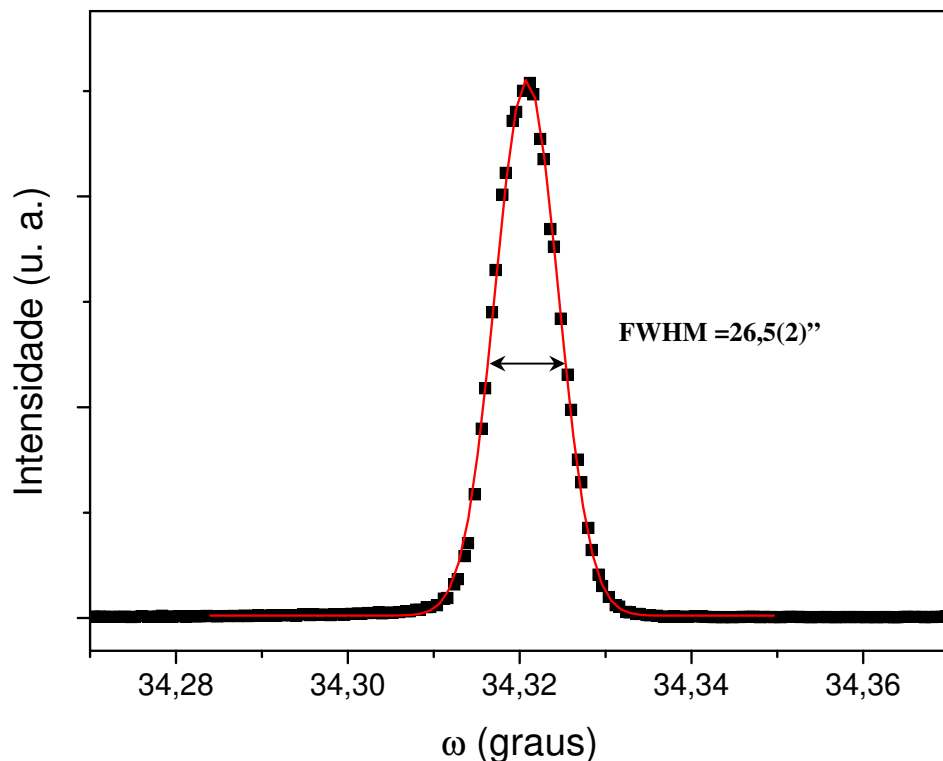


Figura 47- Curva de rocking para a reflexão (004) de uma amostra de Si, usada como padrão.

Com a largura instrumental determinada, podemos obter a largura mosaico do monocrystal de NdAl_2 , a partir da curva de rocking experimental e ajustada com um perfil pseudo-Voigt ($\eta_p=0,95$), mostrada na Figura 48. O resultado obtido para NdAl_2 é aproximadamente 9 vezes maior que a largura instrumental, em outras palavras, a amostra é monocrystalina, mas não apresenta perfeição cristalina muito boa.

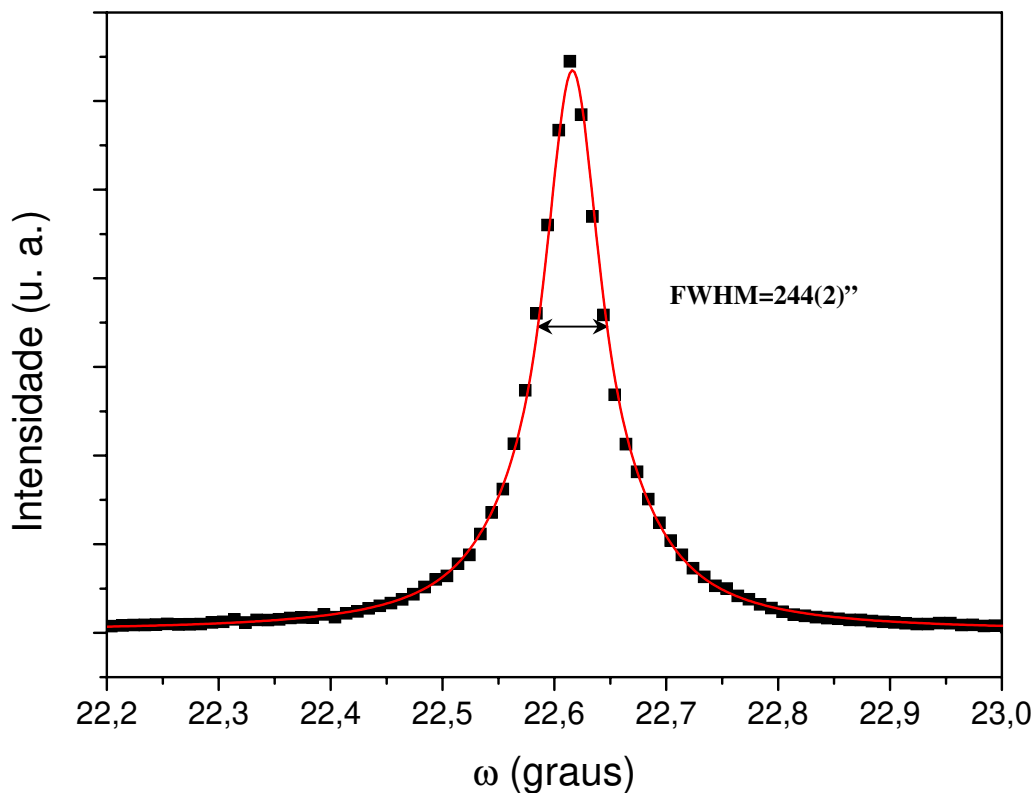


Figura 48- Curva de rocking para a reflexão (004) do NdAl_2 .

Para a caracterização da amostra usando a difração múltipla de raios-X com radiação síncrotron, ajustamos a divergência vertical da linha (ajuste de fendas) e determinamos o comprimento de onda utilizando a amostra padrão. Para isso, obtivemos uma varredura Renninger para Si utilizando como reflexão primária (002) e usamos as reflexões secundárias medidas, juntamente com o valor dado na literatura para o parâmetro de rede da amostra padrão $a=8,43094(2)$ Å. O comprimento de onda foi determinado como $\lambda = 1,53826(5)$ Å. Na Figura 49 são apresentados os dados experimentais e a simulação da varredura Renninger com o programa UMWEG usando a reflexão (002) como primária.

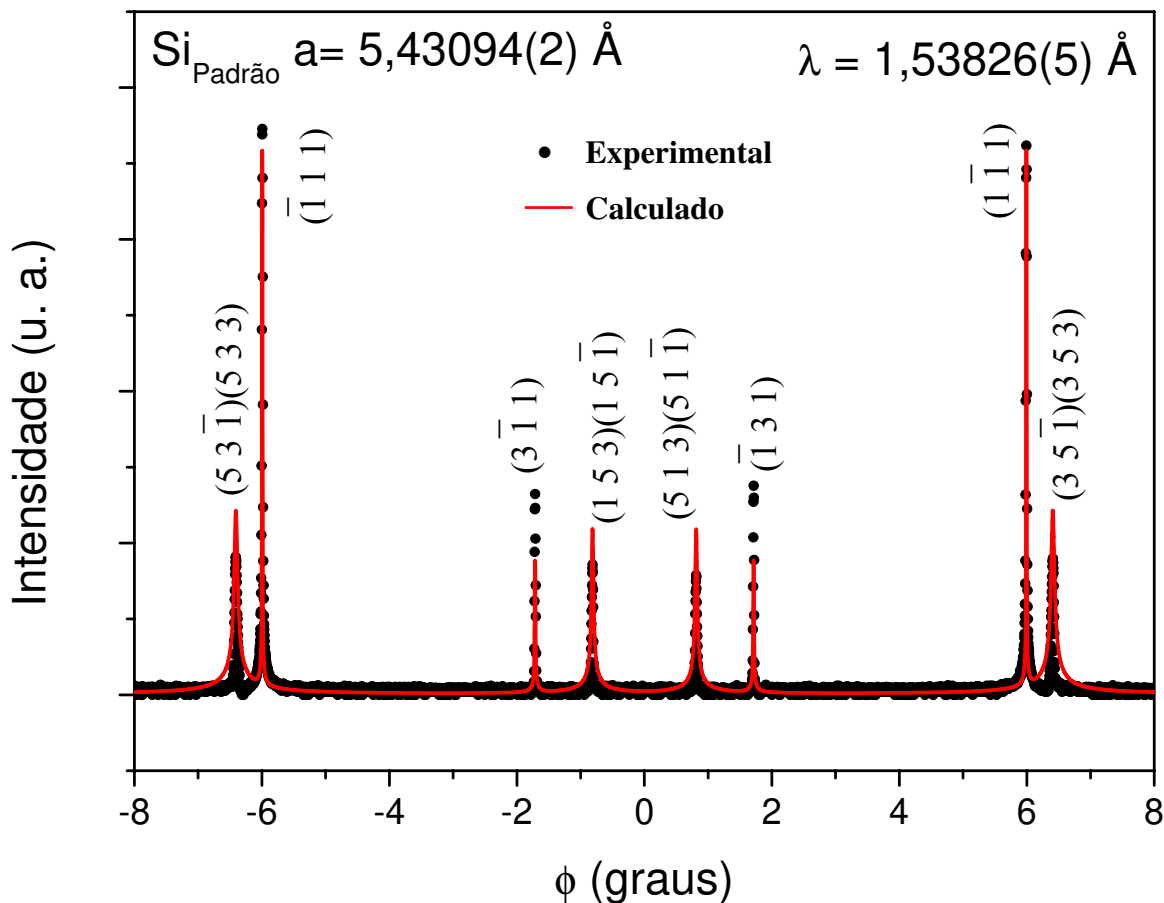


Figura 49- Varredura Renninger para a reflexão proibida (002) do Si (experimental e calculada).

Sabendo que as reflexões (002) e (006) são proibidas para as amostras do grupo espacial $Fd\bar{3}m$, estrutura diamante, como é o caso do Si e dos compostos RAI_2 , resolvemos usar esta reflexão como primária para a difração múltipla de raios-X. Desta forma, teremos uma razão sinal-ruído maior para os picos secundários na varredura Renninger. Isto permite a indexação e simulação dessa varredura, com facilidade, pois os espelhos de simetria são identificados diretamente.

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 50 mostra a varredura Renninger da reflexão primária (002) indexado, mostrando o espelho de simetria de 45° .

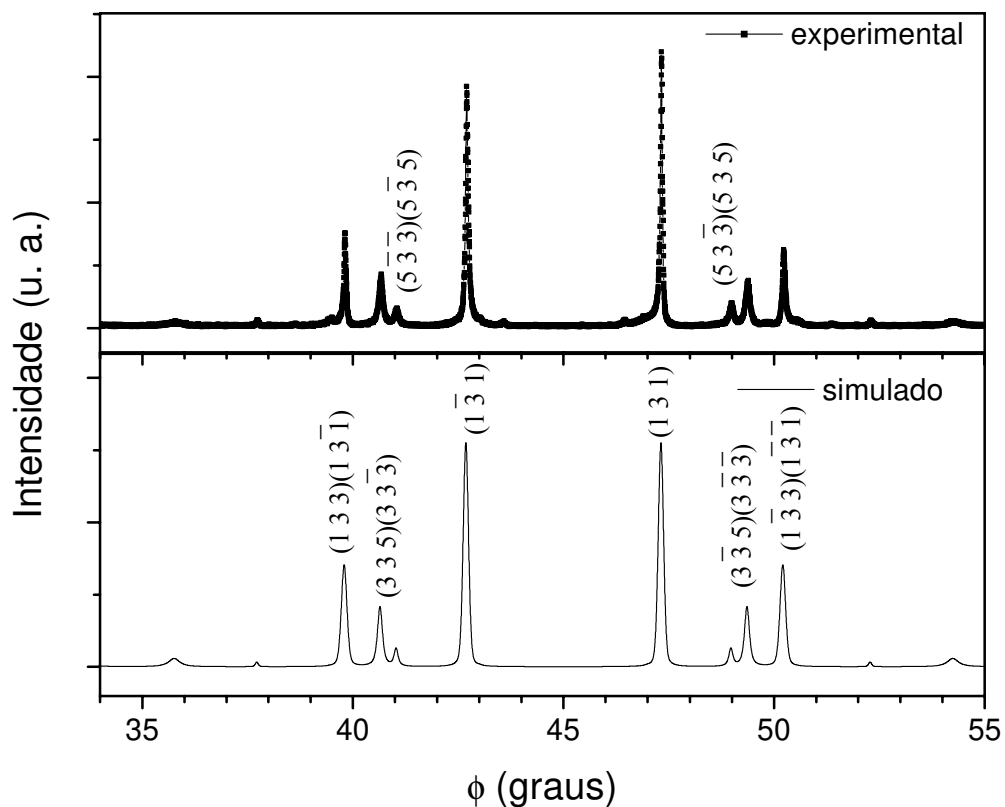


Figura 50- Varredura Renninger da reflexão primária (002) para o NdAl_2 exibindo o espelho de simetria $\phi = 45^\circ$.

Este diagrama mostra que os picos secundários são bem mais largos que os picos do Si (Figura 49), ou seja, a largura mosaico é bem maior. Para determinarmos o parâmetro de rede com mais precisão, usamos a primária (006), que também é proibida pelo grupo espacial, e uma reflexão secundária sensível como é o caso da $(000)(006)$ $(7\ 1\ 7)(5\ 5\ \bar{1})$ que tem $\beta = 18,3316^\circ$ e aparece em $\phi = 18,3316^\circ$.

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

O parâmetro de rede encontrado utilizando essa reflexão e a equação (45) foi 7,9972(5) Å, valor este que concorda muito bem com o valor encontrado para a amostra policristalina (Rietveld), e está em muito bom acordo com os dados da literatura.

A amostra de PrAl_2 possui a mesma estrutura do NdAl_2 , com parâmetro de rede diferente. A Figura 51 mostra o refinamento Rietveld para essa amostra e nota-se que as intensidades simuladas apresentam, também, uma boa concordância com as observadas ($R_{\text{wp}}=8\%$ e $R_p=6\%$).

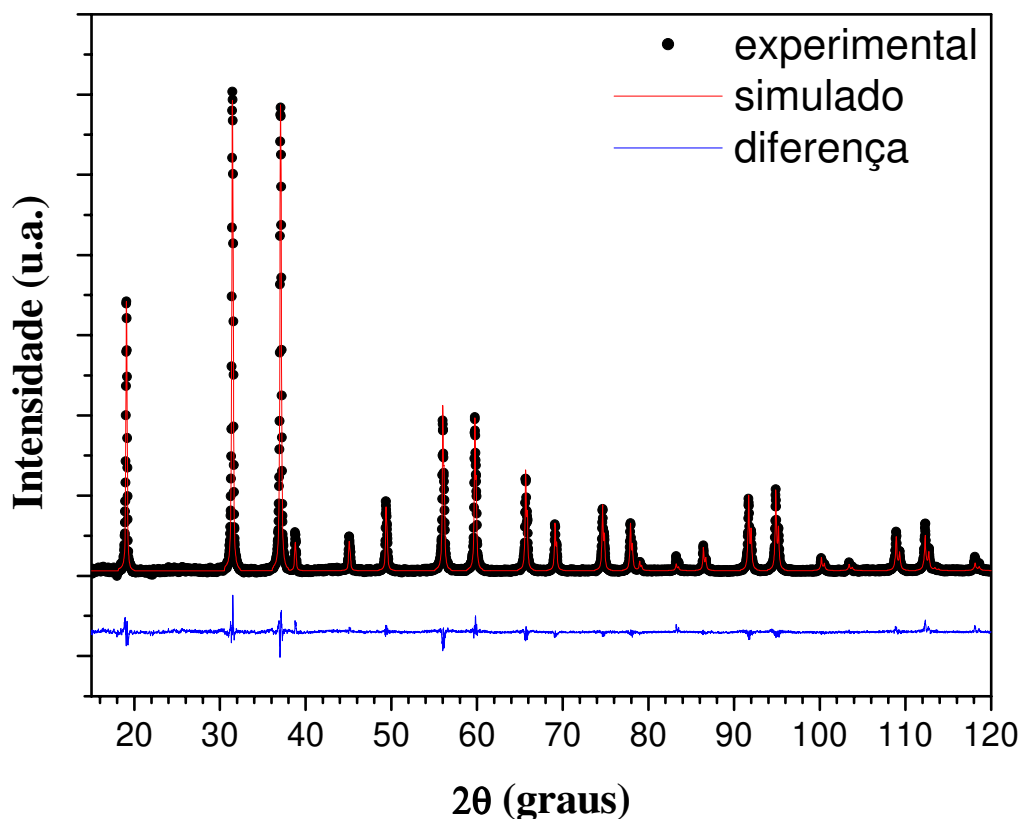


Figura 51- - Difratoograma da amostra PrAl_2 analisado usando o método de Rietveld.

As informações estruturais obtidas da amostra de PrAl_2 na forma policristalina podem ser vistas na tabela 6. Neste caso, nota-se que o Praseodímio ocupa o sítio 8a, que era ocupado pelo Neodímio em NdAl_2 . Os parâmetros térmicos obtidos do refinamento Rietveld foram utilizados para a simulação das varreduras Renninger.

Tabela 6- Dados estruturais do composto PrAl_2 obtidos do Refinamento Rietveld.

PrAl_2 (F d $\bar{3}$ m) a= 8,0302 (5) Å					
Átomo	Wyck.	x	y	z	U (eq) (Å ²)
Al	16d	0,5	0,5	0,5	0,880(6)
Pr	8a	0,125	0,125	0,125	1,017(3)

A curva de rocking do PrAl_2 também apresentou FWHM grande (8,4 vezes maior que a do Si) e conseqüentemente também não exibe uma boa perfeição cristalina. Os blocos mosaicos dessas amostras são pequenos e com isso a largura mosaico é grande. A Figura 52 mostra o ajuste da curva de rocking para o PrAl_2 usando um perfil pseudo-Voigt ($\eta_p=0,98$).

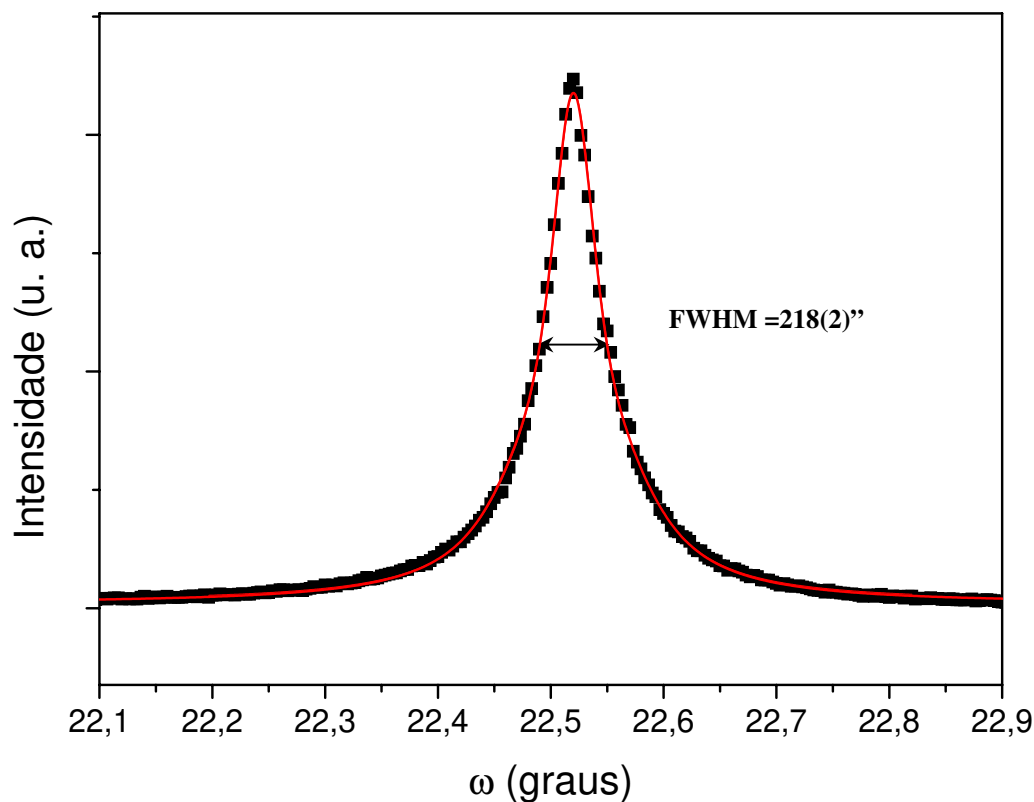


Figura 52- Curva de rocking para a reflexão (004) do PrAl_2 .

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

As varreduras Renninger também foram realizadas nas reflexões primárias (002) e (006). A Figura 53 mostra a varredura Renninger da reflexão (002) com a respectiva simulação do espelho de simetria para 0° . Para esta simulação ter uma boa concordância com os dados obtidos, foi assumido a largura mosaico η 9 vezes maior que a largura instrumental (Si) e um raio do bloco mosaico (parâmetro de entrada para simulação da varredura Renninger no programa UMWEG) com tamanho bem menor que o do silício.

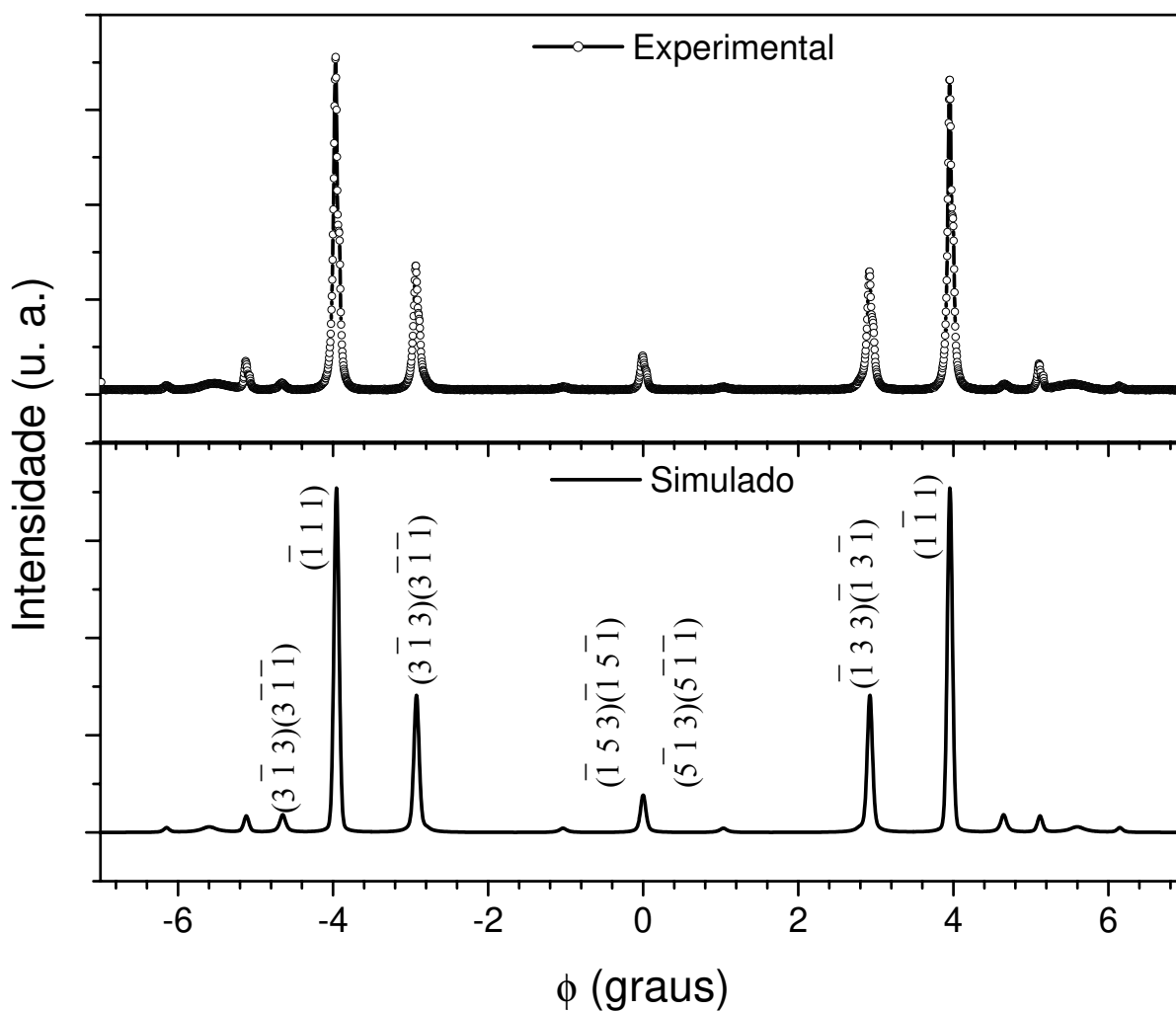


Figura 53- Varredura Renninger da reflexão primaria (002) PrAl_2 mostrando o espelho de simetria $\phi = 0^\circ$.

Através desta figura também notamos que a amostra não tem uma boa qualidade cristalina, pois os picos de difração múltipla são largos se comparados com o Si, mas sabe-se que é bem mais fácil crescer uma amostra de silício do que uma amostra metálica ou uma amostra de material orgânico.

Para determinarmos o parâmetro de rede dessa amostra com precisão, utilizamos a reflexão (006), pois devido a uma simulação prévia, encontramos um pico secundário que apresenta uma alta sensibilidade para a determinação do parâmetro da célula unitária. A comparação entre os espelhos de simetria de 0° medido e simulado é mostrada na Figura 54.

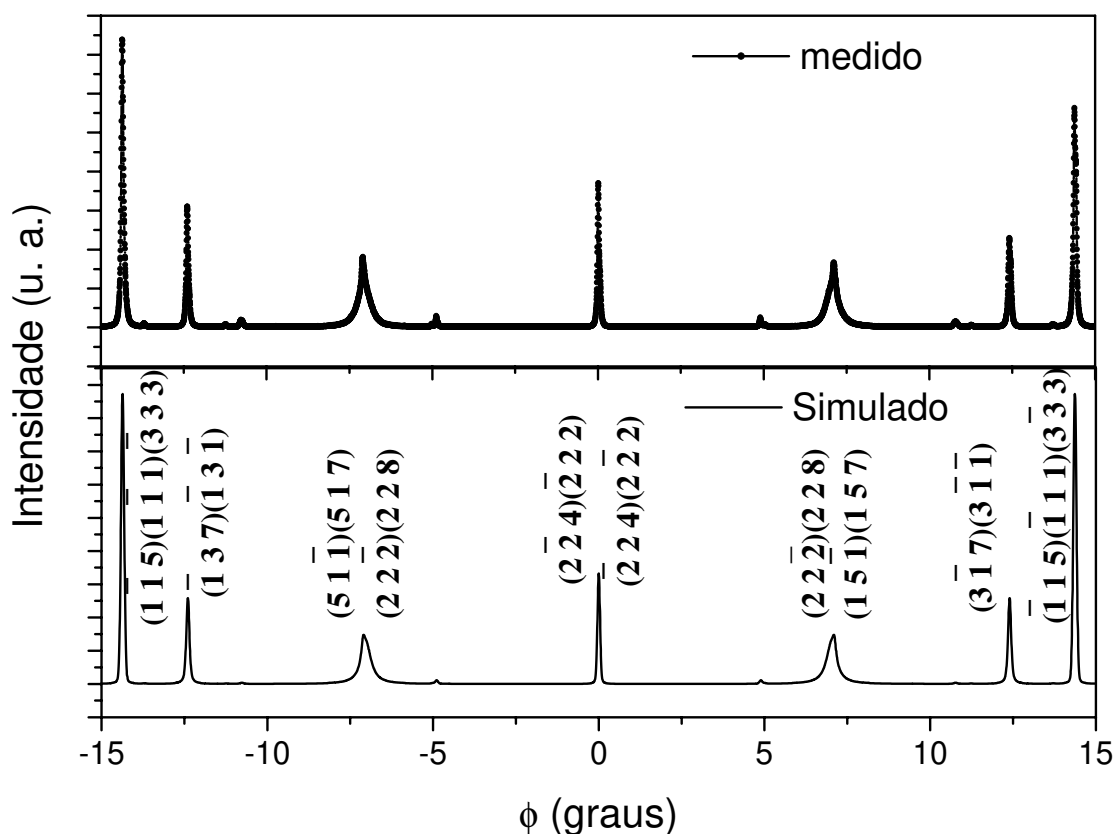


Figura 54- Varredura Renninger da reflexão primária (006) PrAl_2 mostrando o espelho de simetria $\phi = 0^\circ$.

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse diagrama encontramos casos de espalhamentos simultâneos de 5 e 6 feixes secundários. Isto acontece devido à alta simetria do cristal, que é cúbico ($Fd\bar{3}m$), e eles são $(000)(006)(1\bar{1}5)(1\bar{1}1)(\bar{3}33)$ e $(000)(006)(2\bar{2}4)(\bar{2}22)(\bar{2}24)(2\bar{2}2)$, respectivamente.

A reflexão escolhida para a determinação do parâmetro de rede com precisão foi a de quatro feixes $(000)(006)(7\bar{3}\bar{1})(7\bar{3}7)$, que possui o ângulo de entrada e saída da esfera de Ewald $2\beta=6.663(3)^\circ$ e como dito anteriormente é a melhor condição que esperamos obter, pois quanto menor β mais precisa a determinação do parâmetro de rede. A Figura 55 mostra a região da varredura Renninger onde aparece a entrada e saída para a reflexão $(000)(006)(7\bar{3}\bar{1})(7\bar{3}7)$.

Com o intuito de evidenciar claramente a sensibilidade dessa reflexão fizemos algumas simulações variando o parâmetro de rede de $\pm\Delta a = 0,0009 \text{ \AA}$, como pode ser visto na Figura 56.

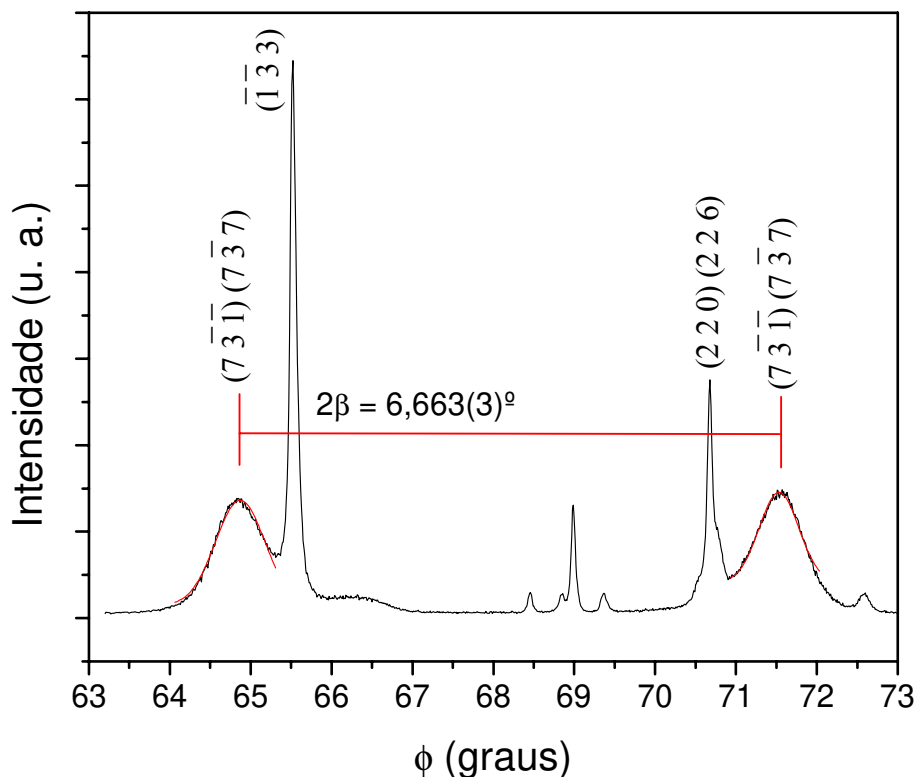


Figura 55- Região do diagrama Renninger (006) $PrAl_2$, mostrando o pico com β muito pequeno.

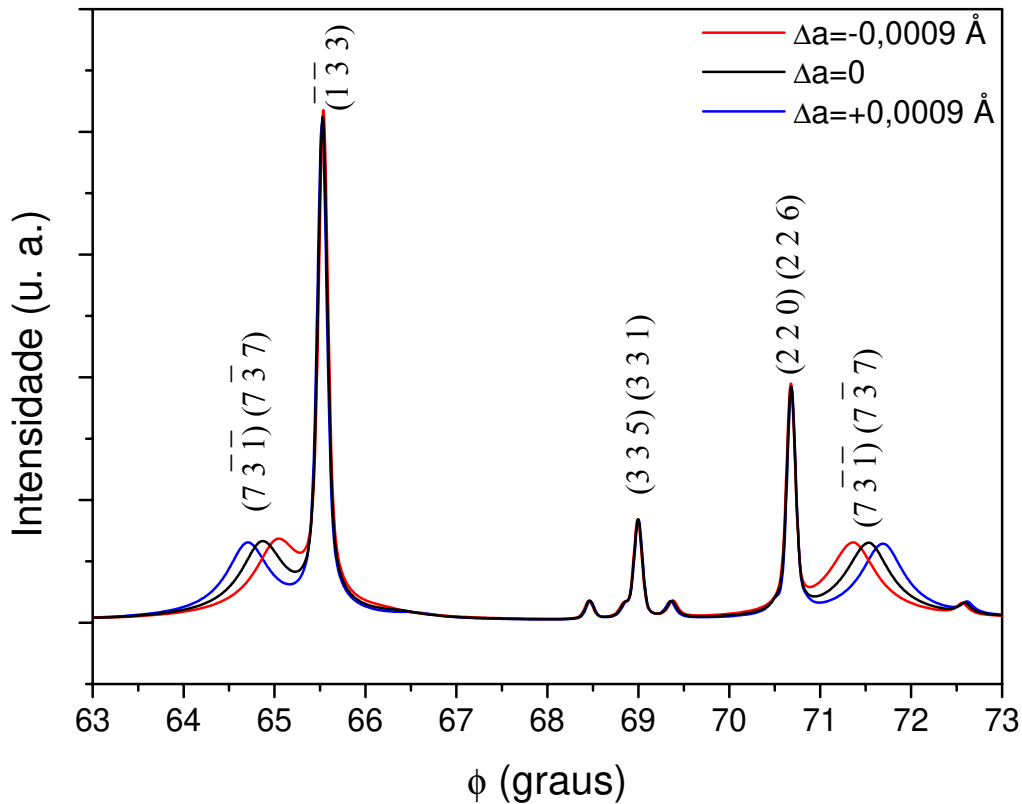


Figura 56- Simulação da varredura Renninger (006), sob variação $\pm \Delta a$ do parâmetro de rede.

Como definimos a sensibilidade como sendo a razão $\Delta\phi/\Delta a$, construímos um gráfico que mostra a sensibilidade das reflexões secundárias de quatro-feixes $(000)(006)(7\bar{3}1)(7\bar{3}7)$ e $(000)(006)(220)(226)$ na determinação do parâmetro de rede. A Figura 57 mostra as curvas de sensibilidade para essas duas reflexões, que justificam, sem sombra de dúvidas, a razão de nossa escolha.

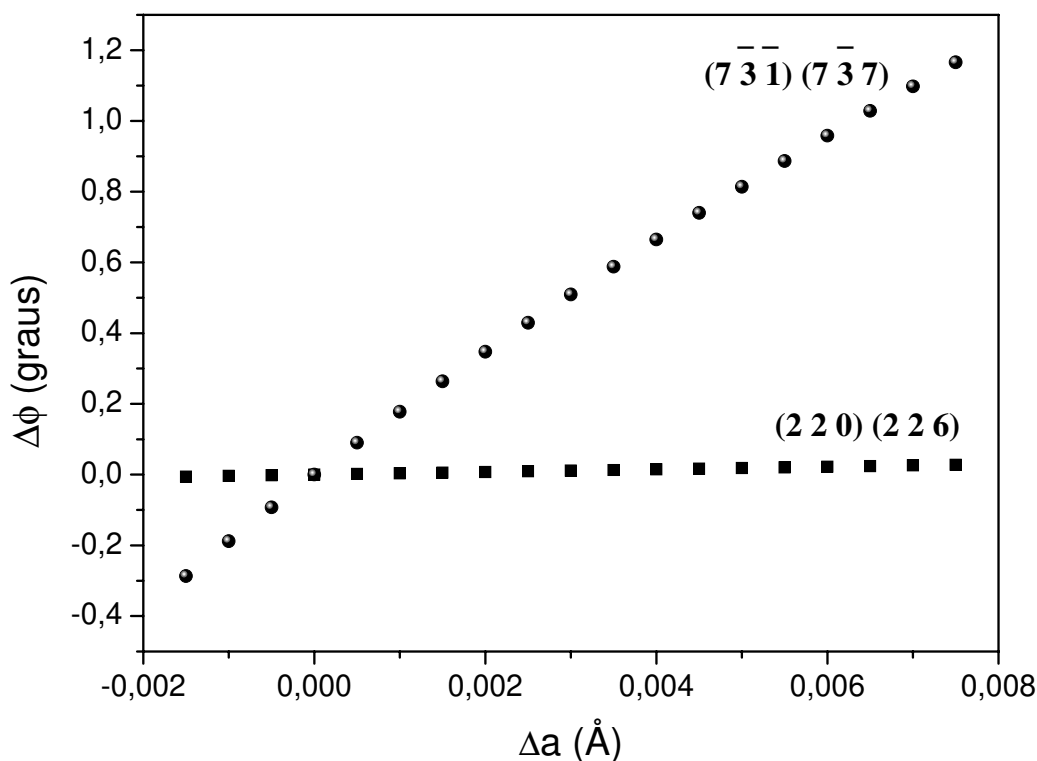


Figura 57- Curva de sensibilidade na determinação do parâmetro de rede para as reflexões secundárias $(7\bar{3}1)$ $(7\bar{3}7)$ e (220) (226) .

Então, utilizando a reflexão secundária mais sensível medida na varredura Renninger para a determinação do parâmetro de rede do PrAl_2 , encontramos o valor $a=8,03332(7)$ Å. A simulação usando esse parâmetro mostrou uma ótima concordância visual com a varredura Renninger observada. Logo, o parâmetro foi determinado com uma precisão muito boa e o valor está dentro do intervalo de valores encontrados na literatura para o PrAl_2 ^[28].

Para essa amostra decidimos também realizar o estudo de perfeição cristalina na superfície usando o método baseado na difração múltipla de raios-X^[29]. Para isso, medimos os casos de 3 feixes com propagação paralela à superfície da amostra (BSD) antes e após um polimento mecânico, que realizamos tentando melhorar essa superfície e demonstrar a real sensibilidade do feixe secundário de superfície. A Figura 58 mostra a

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

curva de rocking antes e após o polimento, e como podemos notar na figura, não há diferença na curva de rocking devido ao polimento da amostra. Isso ocorre porque a curva de rocking dá informação apenas na direção normal à superfície, isto é, perpendicular aos planos difratantes.

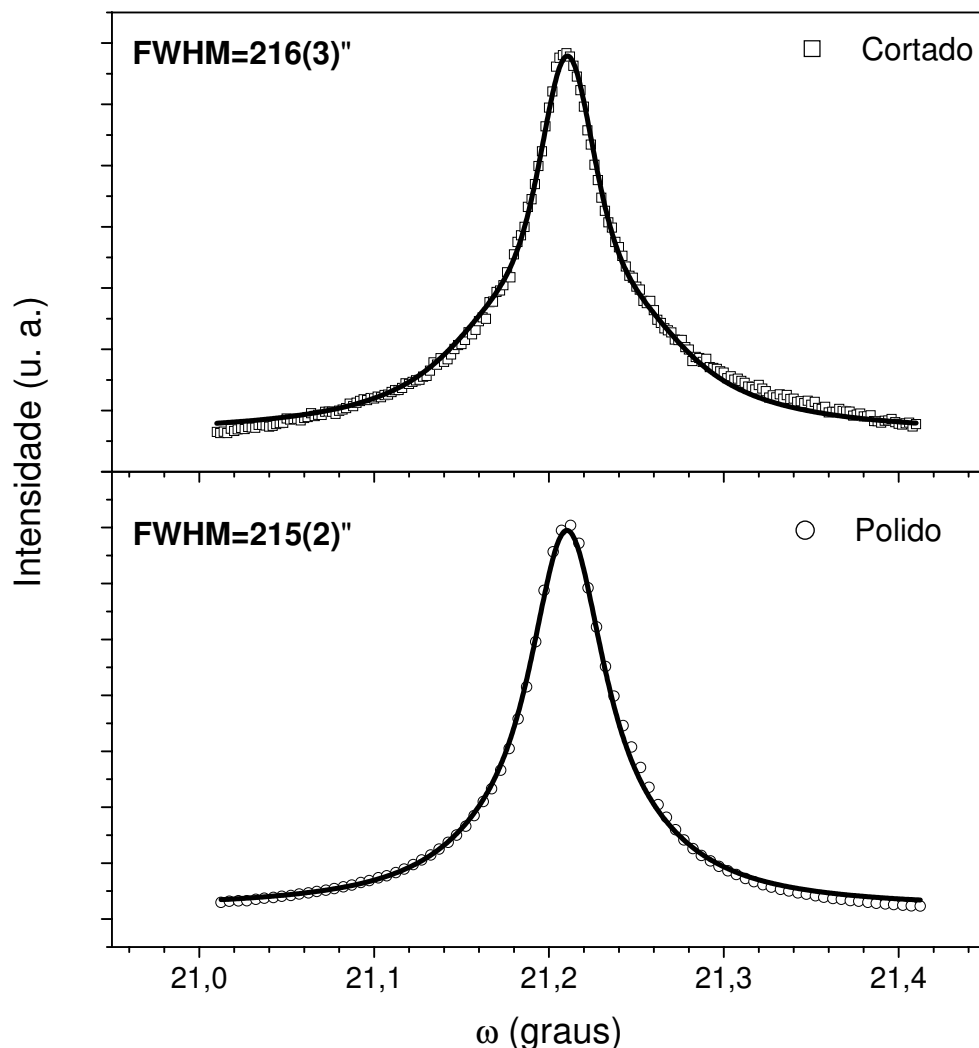


Figura 58- Curvas de rocking para PrAl_2 (004) como cortado e após polimento mecânico .

Para obter a informação da perfeição cristalina na superfície da amostra ($\eta_{//}$) usamos um programa de computador baseado na teoria de difração múltipla de raios-X para cristais mosaicos^[29] para o ajuste do perfil das reflexões BSD ($1\bar{1}1$) e (131) que aparecem medidas nos espelhos de 0° e 45° , para a primária (002).

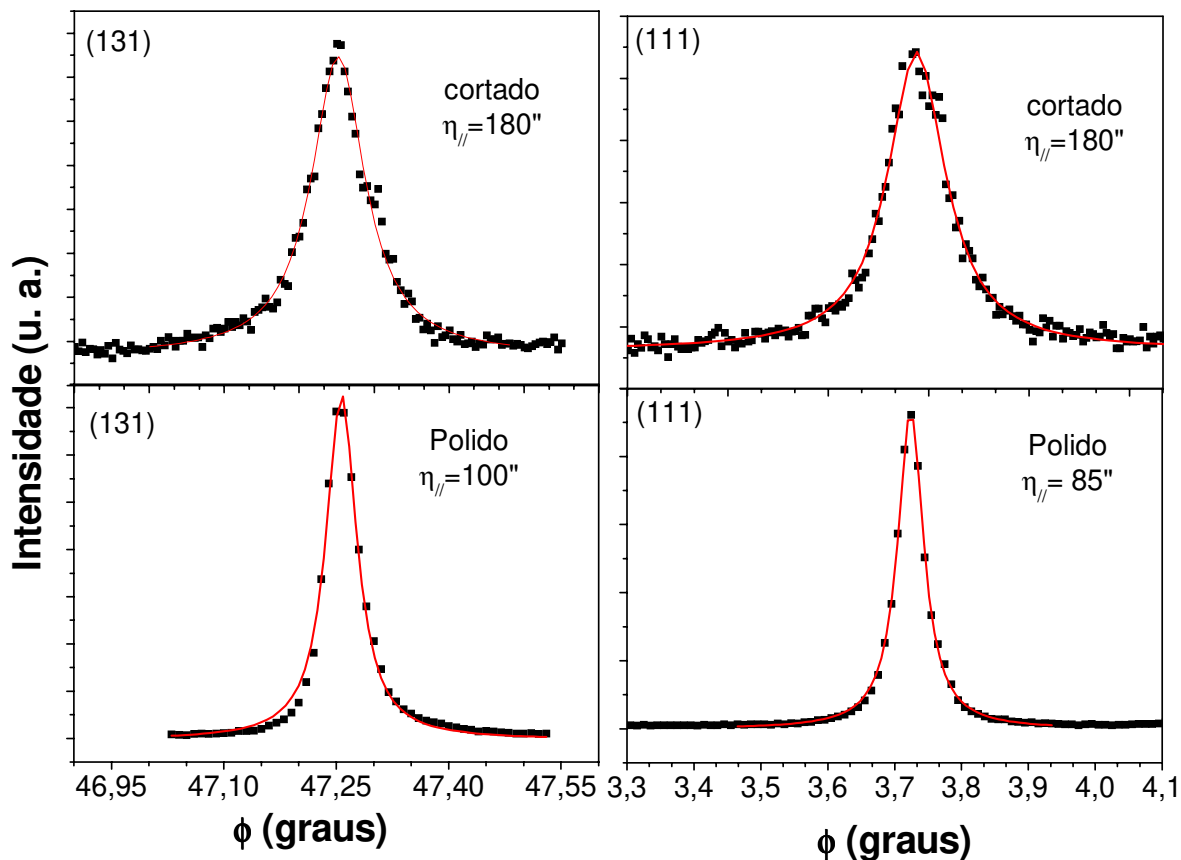


Figura 59-Efeito visível do polimento mecânico nos picos BSD (131) e $(1\bar{1}1)$.

O polimento mecânico induz uma melhora na qualidade cristalina da superfície da amostra, como pode ser visto através da redução da largura mosaico $\eta_{//}$ na Figura 59, mas a melhor maneira de se estudar perfeição cristalina na superfície é através do mapeamento dos picos BSD (MBSD). Neste mapeamento podemos inferir se o espalhamento ocorre sob o regime dinâmico (cristal quase perfeito, por exemplo, Si) ou o regime cinemático (cristal mosaico)^[30].

O regime de espalhamento dinâmico só ocorre quando a largura a meia altura em ϕ (W_{ϕ}) é muito maior que a largura em ω (W_{ω}). A Figura 60 mostra o mapeamento do

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

pico BSD ($1\bar{1}1$) para o cristal padrão de silício, onde notamos que $W_\phi \gg W_\omega$, logo o regime de espalhamento é dinâmico (cristal quase perfeito).

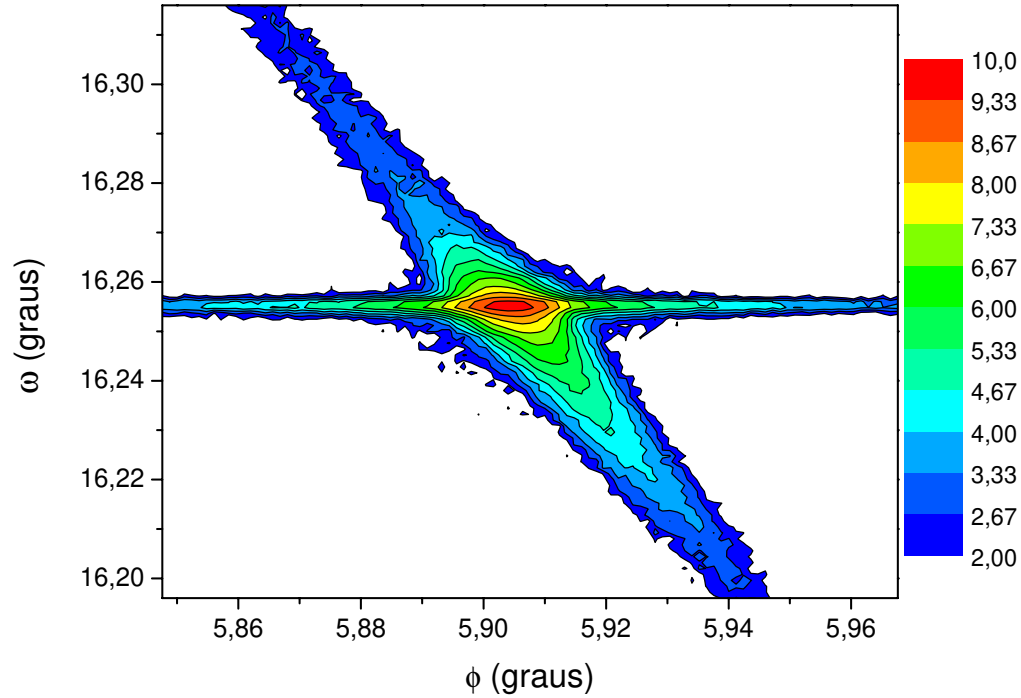


Figura 60- mapeamento do pico BSD ($1\bar{1}1$), para o cristal quase perfeito de silício.

No nosso caso, como já mostramos, o monocristal de PrAl_2 não tem uma boa perfeição cristalina, portanto é um cristal mosaico. Então, o regime de espalhamento deve ser cinemático e a largura W_ω deve ser maior ou quase igual à largura W_ϕ no mapeamento do pico BSD. Após o polimento mecânico há uma melhora real na qualidade cristalina da superfície, embora só esse tratamento ainda não seja suficiente para modificar o regime do espalhamento, que continua sendo cinemático, devido às imperfeições no interior do monocristal, já observadas nas curvas de rocking.

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 61 mostra o mapeamento do pico BSD (1 3 1) para o PrAl_2 antes e depois de polido. Nesta figura notamos a variação na largura W_ϕ , mas a largura W_ω não varia como era esperado, pois o polimento afeta somente a superfície da amostra.

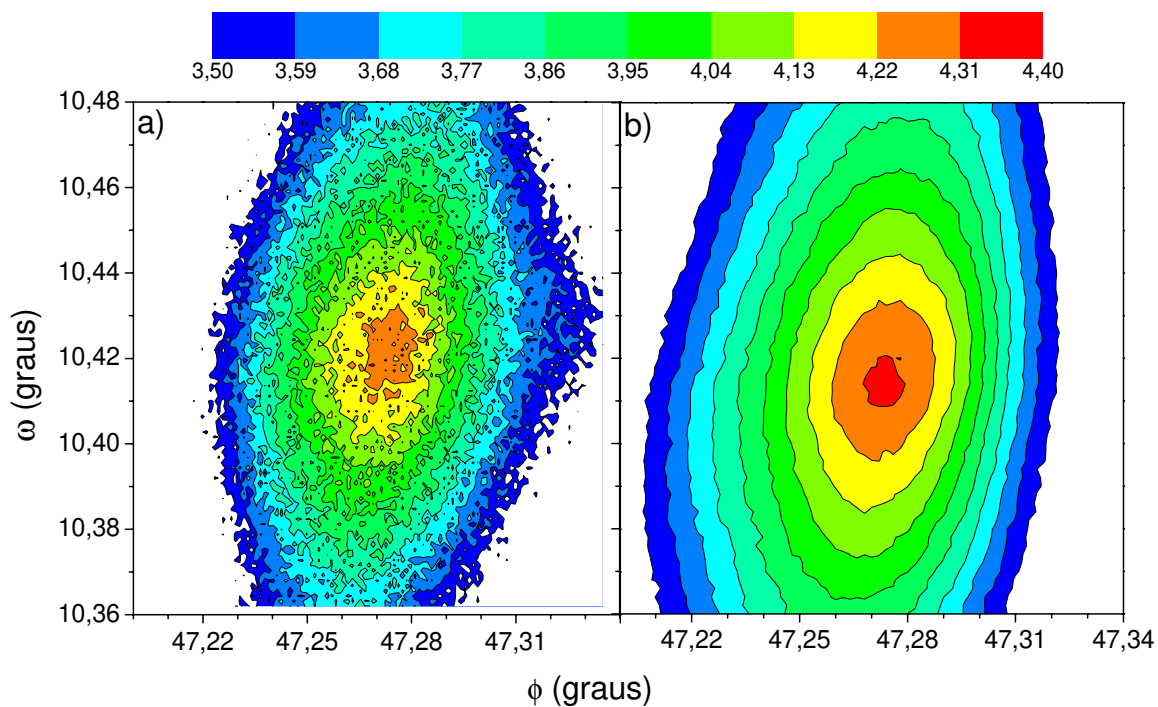


Figura 61- Mapeamento do pico BSD (131) antes(a) e após(b) o polimento mecânico.

4.4- PrNi_5

As amostras PrNi_5 cristalizam-se sob uma estrutura hexagonal, tipo CaCu_5 ^[31] e são interessantes devido as suas propriedades magnéticas, como por exemplo, o efeito magnetocalórico anômalo^[32].

Foram preparadas amostras de PrNi_5 na forma policristalina e também monocristalina. A caracterização dessa amostra foi iniciada sob a forma policristalina no difratômetro Philips X-Pert MRD, usando a geometria focalizante Bragg-Brentano.

A Figura 62 mostra o difratograma de raios-X experimental e simulado pelo método Rietveld do PrNi_5 na forma policristalina, mostrando que a amostra apresenta fase única.

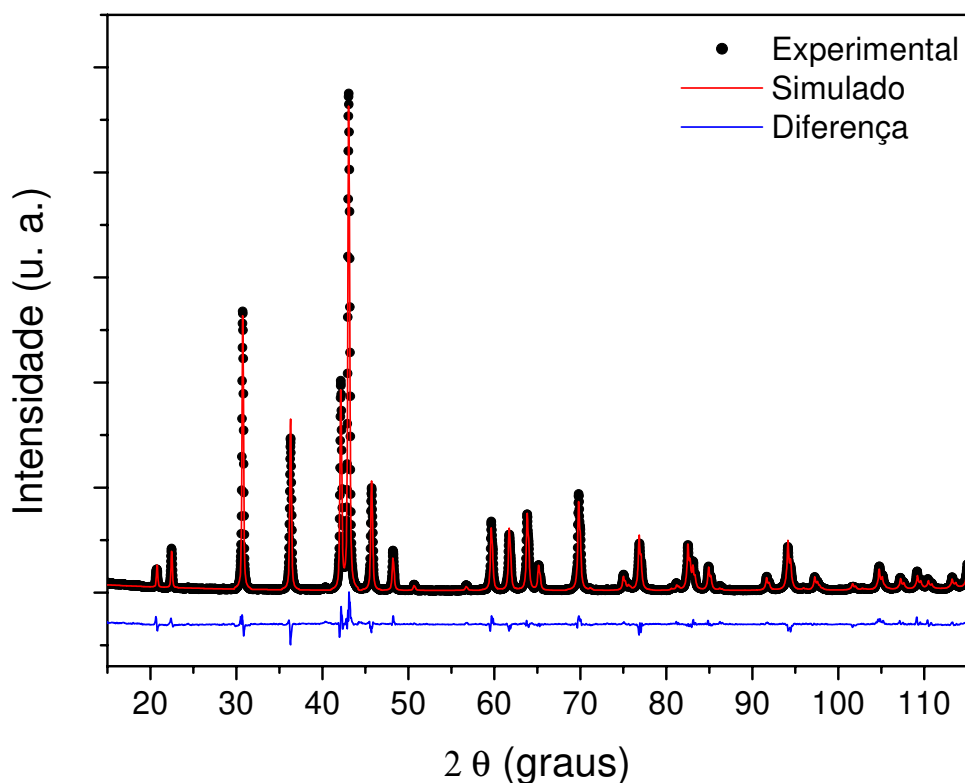


Figura 62- Difratograma da amostra PrNi_5 experimental e simulado pelo método Rietveld.

Notamos pela Figura 62 que o difratograma simulado teve uma boa concordância com o experimental ($R_{wp}= 10,8\%$ e $R_p= 8,2\%$). Algumas informações estruturais da amostra policristalina podem ser vistas na tabela 7.

Tabela 7 - Dados estruturais do composto PrNi_5 obtidos do Refinamento Rietveld.

PrNi_5 (P6/mmm) $a= 4,965(1)\text{\AA}$, $c= 3,978(1)\text{\AA}$					
Átomo	Wyck.	x	y	z	U (eq) ($\text{\AA}^2$)
Pr	1a	0,0	0,0	0,0	0,886(8)
Ni	2c	1/3	2/3	0,0	1,07(1)
Ni	3g	1/2	0,0	1/2	1,08(1)

Os parâmetros de rede obtidos pelo método Rietveld mostram um acordo muito bom com os valores encontrados na literatura ($a= 4,964 \text{\AA}$ e $c=3.975 \text{\AA}$)^[33].

Para a análise da amostra monocristalina por difração múltipla de raios-X, foram realizadas medidas preliminares do PrNi_5 no difratômetro de monocristais SIEMENS P4 modificado. A amostra foi cortada na direção [111], e no LDRX conseguimos medir somente a reflexão primária (111), que é a reflexão mais intensa desse cristal. Devido a essa limitação todos os picos medidos na varredura Renninger para a primária (111) são negativos.

Os espelhos de simetria de 0° e 90° que aparecem nas varreduras Renninger indexadas para a amostra PrNi_5 , com a reflexão primária (111) e eixo de referência ($\bar{1}10$), podem ser vistos nas Figuras 63 e 64, respectivamente.

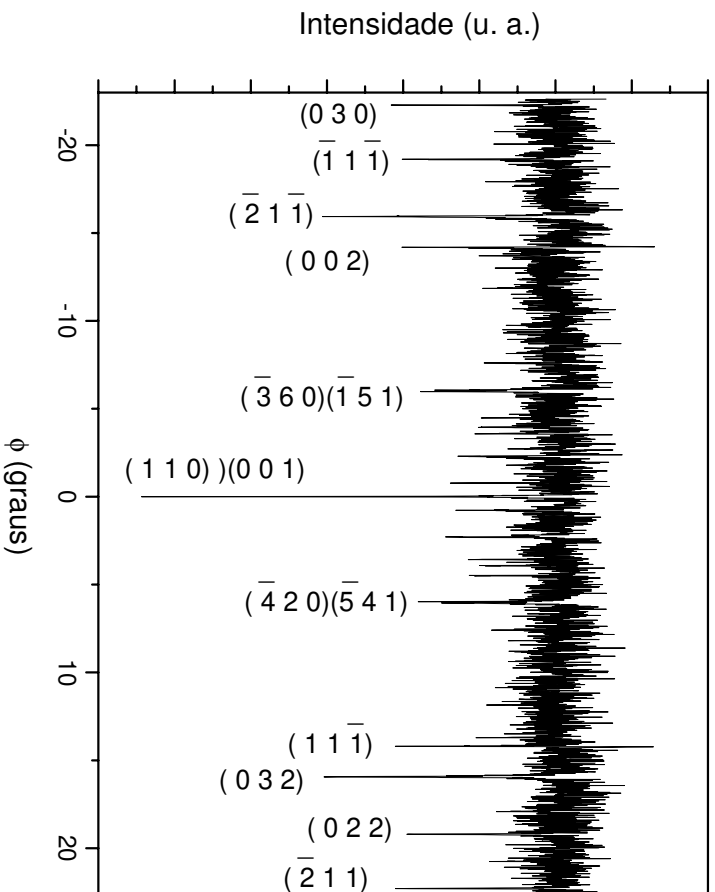


Figura 63– Varredura Remninger indexada do $PrNi_5$, primária (III), região do espelho de simetria em torno de $\phi=0^\circ$.

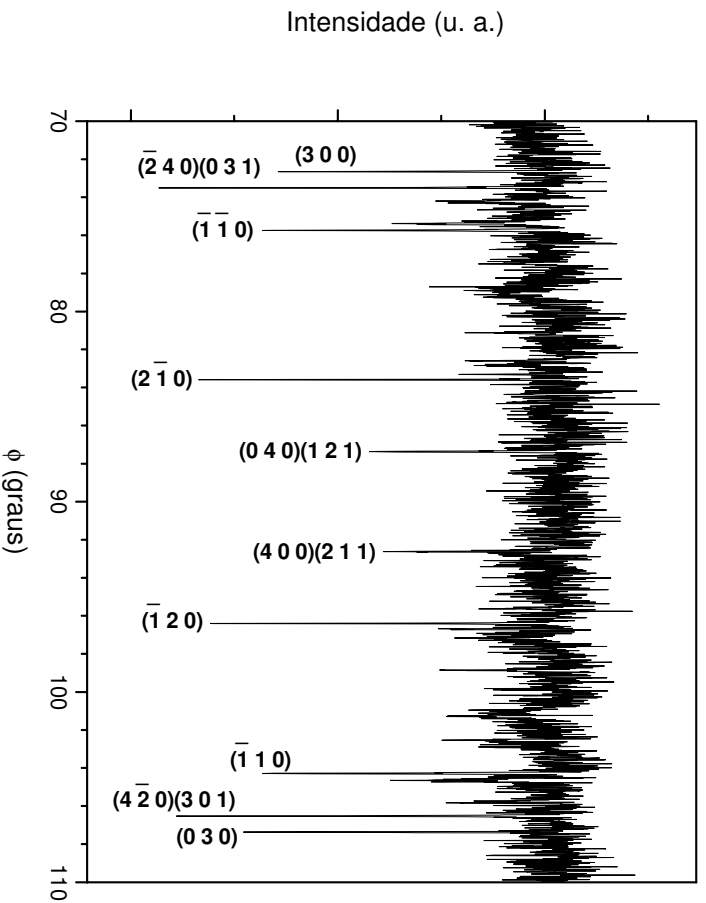


Figura 64 – Varredura Remninger indexada do $PrNi_5$, primária (III), região do espelho de simetria em torno de $\phi=90^\circ$.

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Usando a reflexão (111) como primária, só temos estes dois espelhos de simetria, e é interessante notar que o pico secundário (0 0 0)(1 1 1)(1 1 0)(0 0 1) define o espelho de 0^0 na Figura 63.

Como estamos trabalhando com uma amostra hexagonal, o mais interessante para nossas experiências é realizar medidas na direção [001], pois nessa direção teríamos espelhos de simetria a cada 30^0 , além de ser mais fácil a obtenção dos parâmetros de rede da amostra monocristalina. Então, a amostra foi orientada e cortada na direção [001] usando o método de Laue e medida no laboratório de luz síncrotron, pois no LDRX não conseguimos intensidade suficiente para as medidas nesta direção.

A Figura 65 mostra a varredura Renninger usando como primária a reflexão (001) que não é muito intensa, e isso explica o surgimento de alguns picos positivos e negativos na varredura Renninger, como podemos observar nessa figura. O pico secundário de 4-feixes (000)(001)($\bar{1}$ 2 1)($\bar{1}$ 2 0) é um exemplo desse fato.

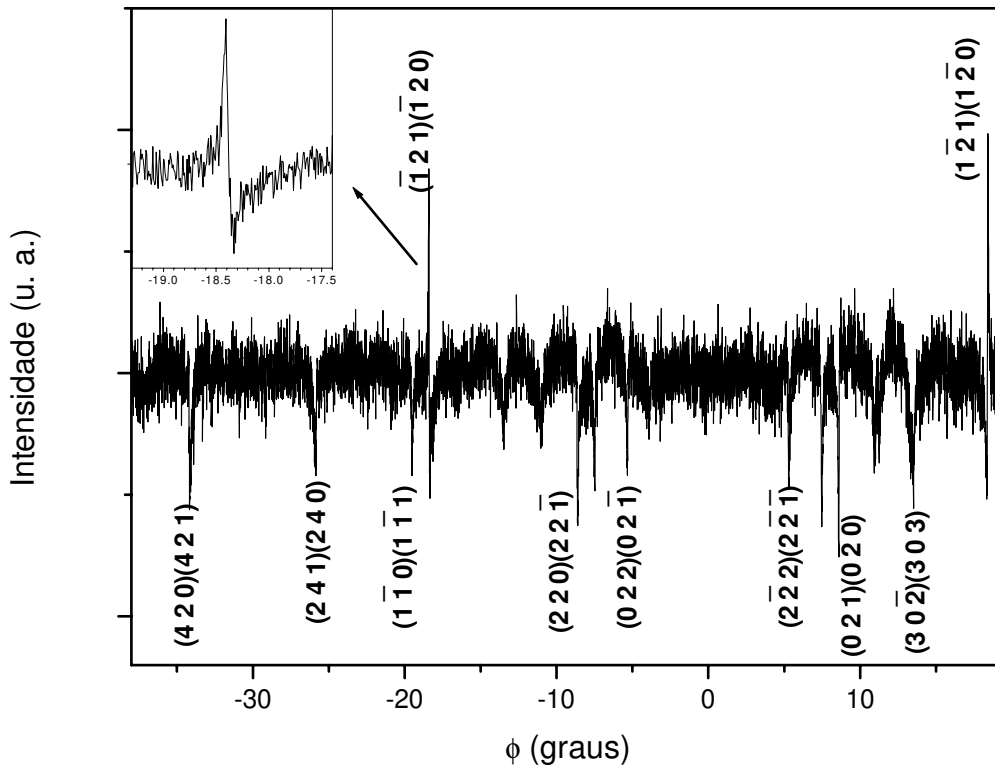


Figura 65- Diagrama Renninger indexado do PrNi_5 , primária (001), região do espelho de simetria em torno de $\phi = -30^0$ e $\phi = 0^0$.

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da escolha dos dois picos secundários de quatro feixes $(000)(001)(241)(240)$ e $(000)(001)(30\bar{2})(303)$ que possuem o ângulo β pequeno (muito sensíveis para a determinação dos parâmetros de rede) e da equação

$$\cos(\phi \pm \phi_0) = \frac{4c^2(h^2 + hk + k^2) + 3b^2(\ell - 1)\ell}{2bc\sqrt{3(h^2 + hk + k^2)(\frac{4c^2}{\lambda^2} - 1)}}, \quad (47)$$

determinamos os parâmetros de rede da amostra monocristalina PrNi_5 com precisão: $a=4,9590(8)$ Å e $c= 3,9794(5)$ Å. Esses valores mostram um bom acordo com os encontrados pelo método de Rietveld e na literatura^[33].

A tabela abaixo mostra todos os valores dos parâmetros de rede obtidos neste trabalho e os valores da literatura.

Tabela 8 - Parâmetros de rede das amostras metálicas.

Material	<i>Policristal</i>		<i>Monocristal</i>
	Rietveld (Å)	literatura (Å)	DM (Å)
NdAl₂	8,0014(6)	7,987 a 8,0029	7,9972(5)
PrAl₂	8,0302(5)	8,015 a 8,035	8,03332(7)
PrNi₅	a= 4,965(1)	a= 4,964	a= 4,9590(8)
	c= 3,978(1)	c=3,975	c= 3,9794(5)

Nesta tabela podemos ver que os valores dos parâmetros de rede encontrados nesse trabalho concordam com os encontrados na literatura.

Referências Bibliográficas do Capítulo 4

- [1] Solans X, Gonzalez-Silgo C and Ruiz-Pérez, *J. of Soli. State Chem.* **131**, 350 (1997).
- [2] Eisuke Suzuki and Yoichi Shiozaki, *Phys. Rev.* **B53**, 5217 (1996).
- [3] W. Bronowska, *J. Appl. Cryst.* **14**, 203 (1991)
- [4] “*Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*”, ACS Symp. Series, Edited by: D. J. Williams (Am. Chem. Soc. Washington DC, 1983).
- [5] “*Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*”, volumes 1 and 2, Editado por: D. S. Chemla and J. Zyss, (Academic Press, Orlando, 1987).
- [6] “*Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*”, NATO ASI Series, Edited by J. Messier, F. Kajazar and P. Prasad (Kluwer Academic, Dordrecht, 1991) 5.
- [7] “*Principles and Applications of Nonlinear Materials*”, Edited by R. W. Munn and C. N. Ironside (Blackie and Son, Glasgow, 1992).
- [8] D. Pugh and J. O. Morley in “*Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*”, volume 1, 192-225, (1987).
- [9] R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, P. Pavlides, D. Pugh and J. N. Sherwood, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 135 (1991).
- [10] R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, S. M. Guthrie, B. J. McArdle, H. Morrison, D. Pugh, E. A. Shepherd, J. N. Sherwood and C. S. Yoon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **166**, 267 (1989).
- [11] L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, S. E. Girdwood, K. J. Roberts, D. Pugh and J. N. Sherwood, *Phys. Rev.* **B61**, 6507 (2000).
- [12] L.H. Avanci, R.S. Braga, L.P. Cardoso, D.S. Galvão and J.N. Sherwood, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5146 (1999).
- [13] Nye, J.F.: “*Physical Properties of Crystals*”, Oxford Science Publications (Clarendon Press, Oxford) (1957).
- [14] E. Buresu, G. Ravichandran and K. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.* **77**(11), 1698 (2000)
- [15] S. E. Park and T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [16] S. Dunn, *J. Appl. Phys.* **94**, 5964 (2003).

- [17] FX Li, S Li, DN Fang, *Materials Science and Engineering* **B120**, 119(2005).
- [18] D.N. Fang and C.Q. Li, *J. Mater. Sci.* **34**, 4001 (1999).
- [19] Y.S. He, JH Fan, *ACTA Mechanica Solida Sinica* **17**(3): 189 (2004).
- [20] H Sahota, *Continuum Mech. Thermodyn.* **16**, 163 (2003).
- [21] J.E. Huber, N. A. Fleck and R. M. Mcmeeking, *Ferroelectrics* **228**, 39 (1999).
- [22] M.S. Dewar, E.G. Zoebish, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [23] D. S. Galvão, D. A. dos Santos, B. Laks, C.P. de Melo, M. J. Caldas, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 786 (1989).
- [24] S. O. Dantas, M. C dos Santos, D. S. Galvão, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 207 (1996).
- [25] Toledano, J. C.; Toledano, P. *The Landau Theory of Phase Transitions*; World Scientific: Singapore, (1987).
- [26] J H Wernick e S Geller, *Trans. Metall. Soc. AIME* **218**, 866 (1960).
- [27] P J Von Ranke Perlingeiro, V K Pecharsky, K A Gschneidner, *Phys. Rev.* **B58**, 12110 (1998).
- [28] B Appa Rao , K Satyanarayana Murthy and P Kistaiah, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, 1077 (1987).
- [29] S. L. Morelhão and L. P. Cardoso, *J. Appl. Phys.* **73** (9), 4218 (1993).
- [30] S. L. Morelhão and L. P. Cardoso, *Appl. Cryst.* **29**, 446 (1996).
- [31] J. H. Wernick and S. Geller, *Acta Cryst.* **12**, 662 (1959).
- [32] P. J. von Ranke, M. A. Mota, D. F. Grangeia, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, A. A. Coelho, A. Caldas, N. A. de Oliveira e S. Gama, *Phys. Rev.* **B70**, 174429 (2004).
- [33] AE Dwight, *Trans. Am. Soc. Metals* **53**, 479 (1961)

5- CONCLUSÕES

Este trabalho representa, inicialmente, mais uma contribuição à implementação da técnica de difração múltipla de raios-X como uma ferramenta de alta resolução na caracterização estrutural de materiais monocristalinos, esforço que vem sendo desenvolvido pelo LDRX no IFGW/UNICAMP há mais de duas décadas.

O trabalho com a geometria envolvida no fenômeno da difração múltipla permitiu o estudo das condições especiais que os feixes secundários devem cumprir, para apresentar uma condição de mais alta sensibilidade na investigação de deformações muito pequenas na rede cristalina analisada. O resultado desse desenvolvimento mostrou uma dependência da maior sensibilidade com o menor ângulo 2β (entrada e saída do nó recíproco da esfera de Ewald). A aplicação desse estudo associado à operação do programa UMWEG, que simula varreduras Renninger, foi essencial para que estabelecêssemos uma rotina de determinação de parâmetros de rede em geral, com boa precisão. Além disso, a técnica também permite inferir as dimensões dos blocos mosaicos nos monocristais, a partir da comparação com uma referência, no caso um cristal de Si de boa perfeição.

A rotina foi aplicada, com sucesso, na caracterização do material PrAl_2 , que apresenta o efeito magnetocalórico, através dos picos secundários com β pequeno, especialmente no caso de 4-feixes $(0\ 0\ 0)(0\ 0\ 6)(7\ \bar{3}\ \bar{1})(7\ \bar{3}\ 7)$ do PrAl_2 com $2\beta=6,663(3)^\circ$, para a obtenção do parâmetro de rede $8,03332(7)\text{\AA}$. Esse valor está dentro do intervalo de valores publicados na literatura para esse cristal ($8,015\text{\AA}$ a $8,035\text{\AA}$). Para as outras amostras, também materiais magnetocalóricos analisados, usamos as mesmas condições experimentais no LNLS e os casos mais sensíveis detectados geraram os parâmetros de rede NdAl_2 ($7,9972(5)\text{\AA}$) e para PrNi_5 ($a=4,9590(8)\text{\AA}$ e $c=3,9794(5)\text{\AA}$). A simulação por UMWEG também indicou, em todos os casos simulados, que os blocos mosaicos dos monocristais magnetocalóricos eram pequenos, resultando em picos largos na varredura Renninger, gerando uma informação bi-dimensional dos defeitos. Com o intuito de completar essa informação, utilizamos curvas de rocking para obter informação da outra dimensão, que também apresentou picos largos, indicando que esses

monocristais metálicos não possuem boa perfeição cristalina o que é um bom parâmetro para se desenvolver o método de crescimento desses cristais. As medidas comparativas entre os picos BSD $(0\ 0\ 0)(0\ 0\ 2)(1\ \bar{1}\ 1)$ e $(0\ 0\ 0)(0\ 0\ 2)(131)$, para as amostras de PrAl_2 com e sem polimento mecânico, evidenciaram o efeito do tratamento na superfície da amostra, sem afetar, como esperado, a característica do cristal mosaico. O mapeamento do pico BSD $(0\ 0\ 0)(0\ 0\ 2)(131)$ exhibe, por inspeção direta, o efeito do polimento de superfície na amostra.

A varredura Renninger da difração múltipla de raios-X também foi utilizada como ferramenta de alta resolução, no estudo da transição de fase estrutural do Sal de Rochelle (monoclínica-ortorrômbica), induzida por variação de temperatura. A possibilidade de obter informação tridimensional sobre a rede cristalina analisada, desde que vários planos cristalográficos, com diferentes orientações, difratam simultaneamente, aumenta ainda mais o potencial da técnica na caracterização de materiais monocristalinos.

As deformações sofridas na célula unitária do Sal de Rochelle devido à variação de temperatura foram acompanhadas através do deslocamento angular na posição dos picos secundários na varredura Renninger. A transição de fase foi caracterizada pelo aparecimento dos casos de 4 feixes $(0\ 0\ 0)(10\ 0\ 0)(9\ 0\ \bar{1})(1\ 0\ \bar{1})$ e $(0\ 0\ 0)(10\ 0\ 0)(0\ 3\ \bar{2})(10\ 3\ \bar{2})$ na varredura com temperatura de 24°C , ou seja, temperatura de transição do sal de Rochelle. Observou-se, claramente, a sensibilidade do pico secundário $(0\ 0\ 0)(10\ 0\ 0)(12\ 4\ \bar{1})(\bar{2}\ 4\ \bar{1})$ que apresenta $\beta=34,88^\circ$, às deformações na célula unitária através de um maior deslocamento na sua posição angular para o intervalo de temperaturas medido. Alguns outros picos variam muito pouco as suas posições, e podem servir como referência interna na determinação do espelho de simetria da varredura. A partir da escolha desses picos sensíveis foi possível obter os parâmetros de rede da amostra para cada temperatura, e com o ajuste dos parâmetros atômicos térmicos simulamos, com sucesso, as varreduras Renninger para cada temperatura do sal de Rochelle usando o UMWEG. A simulação passa a ser essencial no estudo de transição de fase de monocristais com a difração múltipla por permitir, a priori, a escolha

das condições apropriadas para a realização de novas experiências, tais como: comprimento de onda adequado, região da varredura Renninger mais apropriada, etc.

Além da contribuição inédita de aplicação de varreduras Renninger no estudo de transição de fase de monocristais, também mostramos que a técnica pode contribuir ao estudo da expansão térmica em monocristais. No caso do sal de Rochelle, a partir de varreduras Renninger para cada temperatura, foi obtida uma estimativa dos coeficientes de expansão térmica do cristal, cujos valores são $\alpha_{[100]}=59(2)\times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, $\alpha_{[010]}=39(8)\times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ e $\alpha_{[001]}=43(5)\times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, em bom acordo com os encontrados na literatura.

Finalmente, também decidimos estender o estudo iniciado no mestrado sobre o efeito de campo elétrico em monocristais ferroelétricos, investigando o caso de um cristal orgânico para a óptica não linear MBANP, obtido através da colaboração do LDRX com a University of Strathclyde, Glasgow, Escócia. O campo elétrico foi aplicado ao longo do eixo polar do cristal e curvas de rocking para a reflexão $(0\ 0\ \overline{10})$ foram medidas para diferentes campos. Uma histerese com forma de “asa de borboleta” foi observada no gráfico da deformação da rede em função do campo, que ainda não tinha sido observada em cristais orgânicos. O comportamento não linear dessa amostra em função do campo elétrico externo foi explicado usando o cálculo da população de carga de uma molécula isolada. Esses cálculos mostraram que quando o campo elétrico é positivo, os grupos NO_2 e NH transferem cargas para o anel de Piridina. Para valores negativos, o grupo NH transfere cargas para o grupo NO_2 e o anel de Piridina, de forma que o anel de Piridina (doador) está sempre recebendo cargas. Associamos essas mudanças distintas e o comportamento não linear aos diferentes tipos de deformações geométricas: alongamento simples da ligação na direção de transferência de elétrons e alongamento seguido por torção na direção de perda de elétrons. A torção no anel de benzeno em torno do grupo NH é caracterizada por uma oscilação em torno do eixo amino-nitro (N1-C9) durante um ciclo completo de campo elétrico. Estes resultados originam o efeito macroscópico de memória se a relaxação tiver diferentes tempos de escala, uma vez que a facilidade para a transferência de carga está relacionada com a dureza de estruturas moleculares (ciclo tensão/deformação). Os resultados obtidos neste trabalho sugerem fortemente que a histerese observada pode estar associada diretamente com as mudanças nas propriedades doador-aceitador de moléculas isoladas do cristal orgânico MBANP.

6- POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTE TRABALHO

Uma possível extensão deste trabalho é o uso da difração múltipla de raios-X no estudo de pressão uniaxial em monocristais e um dos candidatos poderia ser o PrAl_2 , pois recentemente [S. Gama et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237202 (2004)] foi observado que alguns materiais ferromagnéticos quando submetidos à pressão hidrostática apresentam efeito magnetocalórico colossal. A DM é útil nesse caso porque fornece informação simultânea sobre várias direções no interior do monocristal e é bastante sensível às pequenas deformações estruturais através de picos secundários com β pequeno. A Figura 65 mostra a simulação da varredura Renninger para a reflexão primária (0 0 6) do PrAl_2 , supondo que uma pressão uniaxial no eixo a do cristal provoque uma deformação de 0,05% no valor desse parâmetro de rede.

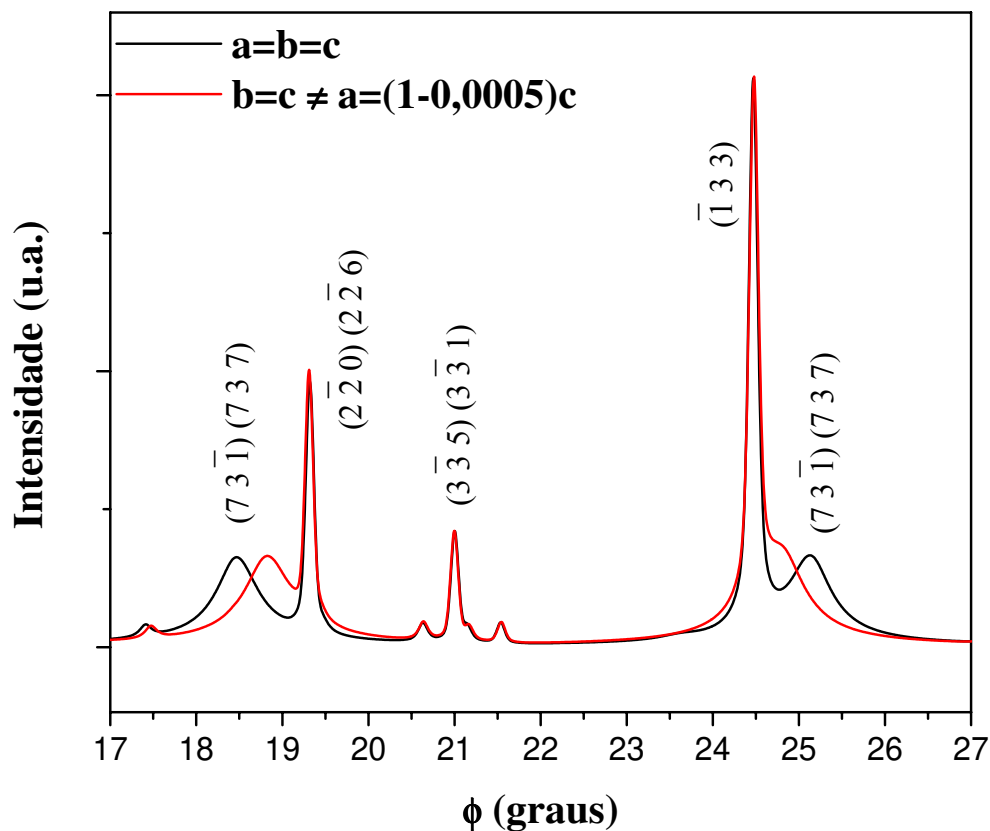


Figura 66- Simulação da varredura Renninger para PrAl_2 , primária (006), sob ação de uma pressão uniaxial ao longo do eixo a .

Outro experimento interessante seria, uma vez obtido um monocristal de MnAs, estudar a transição de fase de primeira ordem magneto-estrutural (hexagonal-ortorrômbica) que ocorre à temperatura de 45°C, usando a difração múltipla de raios-X. Devido à diferença de simetria entre ambas as fases, a simulação mostra uma diferença notável nas varreduras Renninger, como pode ser visto na simulação da *Figura 67*. Também nesse caso poderíamos estudar a variação dos parâmetros de rede em função da temperatura.

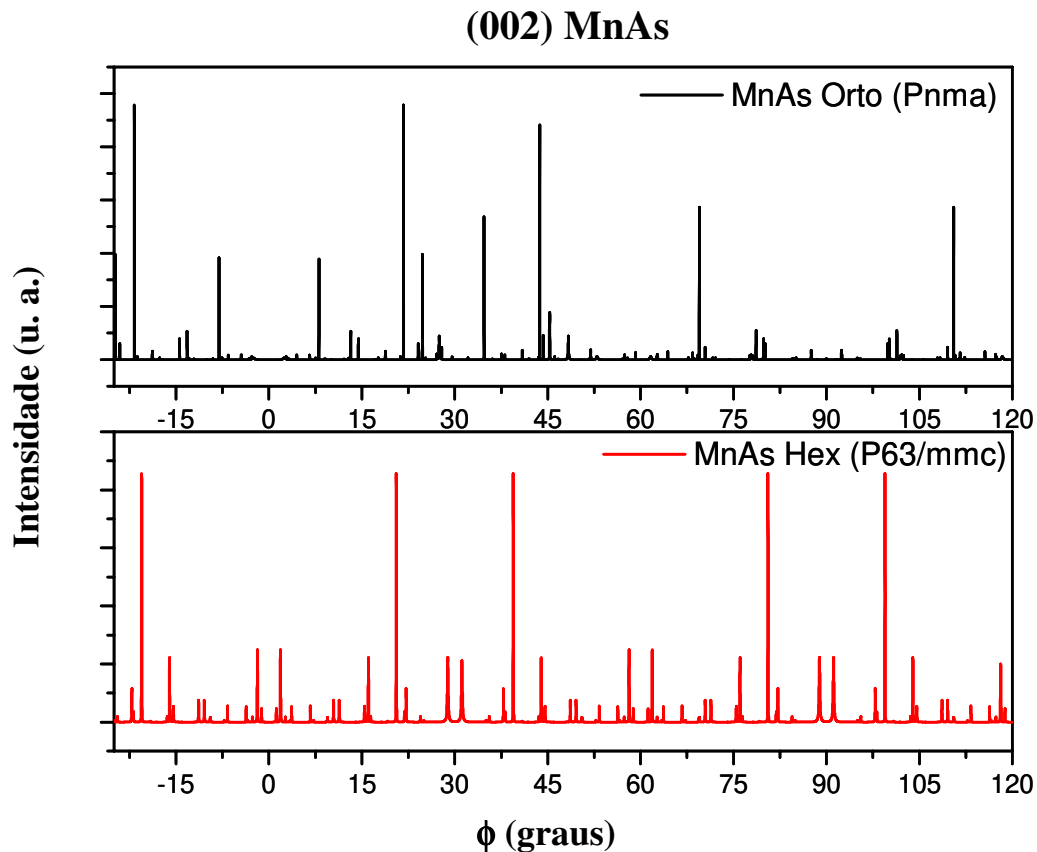


Figura 67- Simulação das varreduras Renninger para a transição de fase do MnAs.

6-POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTE TRABALHO

Com relação ao cristal orgânico MBANP seria interessante utilizar a difração múltipla de raios-X para estudar a variação dos parâmetros de rede em função dos campos elétricos que foram utilizados na medida da histerese (asa de borboleta) e dessa forma, verificar o comportamento da rede desse cristal em função do campo elétrico.

Com os trabalhos já realizados nesse campo, fica evidenciada a grande potencialidade da aplicação da DM no estudo dos efeitos da aplicação de estímulos externos à rede cristalina, e abre-se um novo campo para o estudo da dilatométrica em monocristais, utilizando a mesma técnica de DM. Também se observa a importância da simulação prévia das varreduras Renninger com o efeito dos estímulos externos já mencionados.