

CRISTIANE DE COL BERNARDI

**CRISTAIS MOSAICOS SE COMPORTANDO COMO CRISTAIS PERFEITOS EM
REGIME DE RETRODIFRAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Física, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Cusatis

**CURITIBA
2008**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Agenor e
Neida ao meu irmão Marcelo e ao meu
marido Maurício.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Cesar Cusatis (Física/UFPR) pela orientação, apoio e discussões no decorrer do trabalho.

Ao colega Dr. Marcelo Gonçalves Hönnicke pelo auxílio e sugestões na elaboração do trabalho, bem como pelo empréstimo das amostras de LiF para os experimentos.

Ao Prof. Irineu Mazzaro pela ajuda e dicas em algumas fases deste trabalho.

Aos Profs. Kleber Daum Machado (Física/UFPR) e Evaldo Ribeiro (Física/UFPR) pelas valiosas sugestões apresentadas durante o exame de pré-defesa do mestrado.

À colega técnica do laboratório Kelin R. Tasca pelo apoio, ajuda e suporte na execução deste trabalho.

À colega e amiga Rozecler Santin pelo incansável apoio em todas as horas.

Ao LAMIR - Laboratório de Minerais e Rochas, do Departamento de Geologia – UFPR pela disponibilização do equipamento (fusora) para a realização do ataque químico no cristal alexandrita.

Ao laboratório de Propriedades Elétricas de Materiais (UFPR) pela disponibilização do equipamento (forno) para o recozimento do fluoreto de lítio.

Aos demais professores do departamento de pós-graduação.

A CAPES pela bolsa de estudos.

Aos meus amigos e colegas da pós-graduação em física.

Aos meus pais Agenor e Neida de Col que sempre me incentivaram no decorrer da minha vida e da minha formação acadêmica.

Ao meu marido Mauricio Bernardi pelo apoio e pela compreensão de minha ausência.

Ao físico de linha Dr. Guinter Kellerman pela ajuda técnico/científica no planejamento execução do experimento no LNLS.

EPÍGRAFE

“No final, tudo dá certo. Se ainda não deu certo é porque ainda não acabou”.

Zélia Cardoso de Melo

RESUMO

A grande maioria dos dispositivos monocromadores usados atualmente em ótica de raios x é construída de cristais perfeitos. Porém, a variedade de cristais considerados perfeitos é muito pequena o que limita sua utilização principalmente a cristais de Si, Ge e, mais recentemente, também ao Diamante. Se comprovado que cristais mosaicos se comportem como perfeitos em regime de difração com ângulos de Bragg muito próximos a 90° (retrodifração), pode-se construir novos dispositivos com menor restrição no grau de perfeição cristalina e ainda apresentando alta resolução em energia. O objetivo deste trabalho é comprovar que cristais mosaicos se comportam como perfeitos em regime de retrodifração através da detecção de franjas pendellösung. Para alcançar este objetivo torna-se necessário que, em uma primeira etapa, o cristal apresente mosaicidade menor (ou da ordem de grandeza) do que a largura da curva de difração intrínseca. Foram realizados processos de caracterização estrutural de cristais de alexandrita (BeAl_2O_4), fluoreto de lítio (LiF) e silício através de imagens topográficas e medidas de perfis de difração. O cristal alexandrita apresentou um grau de mosaicidade inviável para o objetivo do nosso trabalho. Já a caracterização do fluoreto de lítio apresentou resultados animadores, como imagens topográficas com regiões de maior uniformidade e perfis de difração de larguras e formas satisfatórias. Um processo de mosaicidade controlada, realizada no cristal de silício mostrou resultados positivos para medidas em regime de retrodifração. Ainda, foram realizadas medidas no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) com um cristal de fluoreto de lítio pela detecção do feixe difratado na direção e sentido do feixe de incidência (feixe o). Os resultados mostram um comportamento de cristal perfeito do fluoreto de lítio difratando a 90° .

ABSTRACT

The great majority of optical devices currently used in x rays optics are made of perfect crystals. Due to the lack of variety for such crystals, its usage is limited mainly to silicon or germanium and most recently also for diamonds. Once verified that mosaic crystals diffracting at Bragg angles of $\pi/2$ behave as perfect crystals, new devices can be constructed with less restriction in the degree of crystalline perfection and presenting high resolution in energy. The objective of this work is to investigate through pendellösung fringes whether mosaic in back reflection behave as perfect crystals. To reach this objective it is necessary, firstly, that the sample presents a lower degree or order of mosaic structure than the width of intrinsic diffraction curve and also that pendellösung fringes, a perfect crystal characteristics, are observed. Crystal structural characterization of alexandrite, lithium fluoride and silicon crystals, were made by topographic images and by measurements of single and double crystal rocking curves. Alexandrite presented an unsatisfactory mosaicity degree for the purpose of this work. Though, Lithium fluoride presented good results such as topographic images of high uniformity regions and diffraction curves with satisfactory shape and width. A controlled mosaicity process done at a silicon crystal presented positive results for back reflection measurements. Measurements were done at LNLS (Brazilian Synchrotron Light Laboratory) with a Lithium fluoride crystal through detection of diffracted beam at same direction of incident beam (beam o). Results presented a perfect crystal behavior for Lithium fluoride diffracted at an angle of $\pi/2$.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - MODELO DE UM CRISTAL MOSAICO.....	16
FIGURA 2 - TÍPICO PERFIL DE DIFRAÇÃO CASO BRAGG DE UM CRISTAL PERFEITO SEM ABSORÇÃO, PARA UMA ONDA PLANA MONOCROMÁTICA, LONGE DE ÂNGULOS PRÓXIMOS A 90 GRAUS	17
FIGURA 3 – SIMULAÇÃO DO FEIXE DIFRATADO PARA UM CRISTAL DE LIF(511) DE 90 μ m DE ESPESSURA. GEOMETRIA BRAGG. ENERGIA 8000.6152.	20
FIGURA 4 – AMPLIAÇÃO DA FIGURA 3 MOSTRANDO O PERÍODO DE FRANJAS ..	20
FIGURA 5 – SIMULAÇÃO DO FEIXE TRANSMITIDO.	20
FIGURA 6 - AMPLIAÇÃO DA FIGURA 5.....	20
FIGURA 7 - SIMULAÇÃO DO FEIXE DIFRATADO PARA UM CRISTAL DE LIF(511) DE 50 μ m DE ESPESSURA. GEOMETRIA BRAGG. ENERGIA 8000.6152. $\theta_B \approx 89,66^\circ$...	21
FIGURA 8 - AMPLIAÇÃO DA FIGURA 7.	21
FIGURA 9 - SIMULAÇÃO DO FEIXE TRANSMITIDO.....	21
FIGURA 10 - AMPLIAÇÃO DA FIGURA 9.....	21
FIGURA 11 - SIMULAÇÃO DO FEIXE DIFRATADO PARA UM CRISTAL DE LIF(600) DE 90 μ m DE ESPESSURA. GEOMETRIA BRAGG. ENERGIA 9238.40EV. $\theta_B \approx 89,62^\circ$	22
FIGURA 12 - AMPLIAÇÃO DA FIGURA 11.	22
FIGURA 13 – SIMULAÇÃO DO FEIXE	23
FIGURA 14 - AMPLIAÇÃO DA FIGURA 13.....	23
FIGURA 15 - ESQUEMA DO PRIMEIRO ARRANJO EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DE TOPOGRAFIAS BERG-BARRETT DO CRISTAL ALEXANDRITA (101). RADIAÇÃO CuK β	29

FIGURA 16 - TOPOGRAFIA REALIZADA ATRAVÉS DA TÉCNICA BERG-BARRETT. GEOMETRIA BRAGG. RADIAÇÃO $\text{CuK}\beta$. $\theta_B \approx 12^\circ$	29
FIGURA 17 - ARRANJO EXPERIMENTAL PARA A REALIZAÇÃO DE TOPOGRAFIAS. PRIMEIRO EIXO CRISTAL ASSIMÉTRICO SI (422). SEGUNDO EIXO ALEXANDRITA (303). $\text{CuK}\beta$. $\theta_B \approx 38,5^\circ$ ALEXANDRITA.....	30
FIGURA 18 - TOPOGRAFIA DO CRISTAL ALEXANDRITA (303). GEOMETRIA BRAGG.	31
FIGURA 19 - ESQUEMA EXPERIMENTAL PARA TOPOGRAFIA DE LANG.	32
FIGURA 20 - IMAGEM TOPOGRÁFICA DO CRISTAL ALEXANDRITA (303) REALIZADA ATRAVÉS DO MÉTODO LANG. GEOMETRIA BRAGG. $\text{CuK}\beta$	32
FIGURA 21 - PERFIL DE DIFRAÇÃO DO CRISTAL ALEXANDRITA (303). LARGURA À MEIA ALTURA $w \approx 1200$ SEGUNDOS DE ARCO. $\text{CuK}\beta$. GEOMETRIA BRAGG.	33
FIGURA 22. PRIMEIRA MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DE PERFIS DE DIFRAÇÃO. LIF (200). $\text{CuK}\alpha$	34
FIGURA 23 - PERFIL DE DIFRAÇÃO LIF (200) COM LARGURA À MEIA ALTURA $w \approx 400$ SEGUNDOS DE ARCO. GEOMETRIA BRAGG. $\text{CuK}\alpha$	34
FIGURA 24 - TOPOGRAFIA DE UMA LÂMINA DE LIF (511) DE APROXIMADAMENTE $90\mu\text{m}$ DE ESPESSURA. $\text{CuK}\alpha_1$. FILME KODAK M5.	35
FIGURA 25 - PERFIL DE DIFRAÇÃO DE UMA LÂMINA DE LIF(511) COM APROXIMADAMENTE $90\mu\text{m}$ DE ESPESSURA. GEOMETRIA BRAGG. LARGURA À MEIA ALTURA $w \approx 800$ SEGUNDOS DE ARCO.	36
FIGURA 26 - ARRANJO EXPERIMENTAL PARA A REALIZAÇÃO DE TOPOGRAFIA.	37
FIGURA 27 - TOPOGRAFIA LIF (200). RADIAÇÃO $\text{CuK}\alpha_1$	37
FIGURA 28 - PERFIL DE DIFRAÇÃO LIF(200). LARGURA À MEIA ALTURA $w \approx 700$ SEGUNDOS DE ARCO. GEOMETRIA BRAGG.	38

FIGURA 29 - PERFIL DE DIFRAÇÃO LIF (200). LARGURA À MEIA ALTURA $w \approx 400$ SEGUNDOS DE ARCO. GEOMETRIA BRAGG.	39
FIGURA 30 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ARRANJO 4C GE (220) PARA MEDIDAS DE PERFIS DE DIFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIF(200) DE $90\mu\text{m}$	40
FIGURA 31 - PERFIL DE DIFRAÇÃO DO FEIXE DIFRATADO PELO CRISTAL DE LIF (511) DE $90\mu\text{m}$ DE ESPESSURA. $\theta_B \approx 85,23^\circ$. $w \approx 500$ SEGUNDOS DE ARCO.....	40
FIGURA 32 - ARRANJO EXPERIMENTAL NÃO DISPERSIVO PARA AS MEDIDAS DE PERFIS DE DIFRAÇÃO. SI (400). $\text{CuK}\alpha_1$	42
FIGURA 33 - PERFIL DE DIFRAÇÃO DO FEIXE DIFRATADO DE UMA LÂMINA DE SI (400) COM $50\mu\text{m}$ DE ESPESSURA. LARGURA À MEIA ALTURA $w \approx 50$ SEGUNDOS DE ARCO. GEOMETRIA BRAGG.....	42
FIGURA 34 – TOPOGRAFIA REALIZADA ATRAVÉS DO MÉTODO LANG UTILIZANDO FONTE CONVENCIONAL. MOSAICIDADE ESTIMADA 40 SEGUNDOS DE ARCO.....	43
FIGURA 35 - ARRANJO EXPERIMENTAL PARA OBTENÇÃO DOS PERFIS DE DIFRAÇÃO DE UMA LÂMINA DE LIF[100], UTILIZANDO RETRODIFRAÇÃO DE RAIOS X, NA ESTAÇÃO XRD2 DO LNLS.....	44
FIGURA 36 – MEDIDAS DE RETRODIFRAÇÃO DO LIF (600).....	45

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1 SIMULAÇÕES DOS PERFIS DE DIFRAÇÃO DE UM CRISTAL DE LIF	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 ESCOLHA DOS CRISTAIS	24
3.1.1 Alexandrita (BeAl_2O_4)	24
3.1.2 Fluoreto de Lítio (LiF)	25
3.1.3 Silício	25
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	26
3.2.1 Alexandrita (BeAl_2O_4)	26
3.2.2 Fluoreto de Lítio (LiF)	26
3.1.3 Silício (Si)	27
4. ARRANJO EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES.	28
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MOSAICIDADE (MEDIDAS NO LORXI).....	28
4.1.1 Alexandrita	28
4.1.2 Fluoreto de Lítio (LiF)	33
4.1.3 Silício.....	41
4.2 MEDIDAS DE RETRODIFRAÇÃO (LNLS).....	43
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	47
5.1 CONCLUSÕES	47
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	47
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1. INTRODUÇÃO

O caso particular da difração em ângulos de Bragg próximos e exatamente a 90° (retrodifração) (Caticha & Caticha-Ellis, 1982), apesar de ser uma geometria ainda pouco explorada, está abrindo novos caminhos no desenvolvimento da óptica de raios x. Porém, até cerca de 1990 poucos trabalhos experimentais existiam nesta área. Isto se justifica pela dificuldade experimental do uso da difração de raios x em $\theta_B \cong 90^\circ$, uma vez que a detecção do feixe retrodifratado (feixe h) torna-se difícil, justamente pelo fato do feixe difratado estar sobre o feixe incidente (retrodifração). Apesar destas dificuldades Kushnir (Kushnir & Suvorov, 1989) foi um dos primeiros a elaborar métodos experimentais de medida e utilização do feixe de raios x difratado em ângulos de Bragg em torno de, e inclusive em 90° o que mais tarde Stepanov (Stepanov & Kondrashkina, 1990) e Giles (Giles, 1991) também vieram a fazer.

A difração em ângulos próximos de 90° visa, entre outras aplicações, a utilização em monocromadores de alta resolução em energia, tanto para fontes convencionais (Giles & Cusatis, 1991), como para luz síncrotron (Cusatis *et al.*, 1996) bem como para a construção de interferômetros de Fabri-Perrot (Caticha & Caticha-Ellis, 1990; Chang *et al.*, 2005).

Uma propriedade importante deste regime, além da alta resolução em energia do feixe difratado, são as grandes larguras nos perfis de difração que ocasionam uma menor sensibilidade às tensões da rede. Esta característica faz com que cristais mosaicos (pequenos blocos de cristais levemente desorientados um em relação ao outro) possam se comportar como cristais perfeitos, desde que a mosaicidade dos mesmos seja menor ou da ordem da largura da curva de difração intrínseca (curva de Darwin) (Authier, 2001).

A primeira tentativa de provar que cristais mosaicos se comportam como perfeitos em regime de retrodifração foi realizada por Woodruff (Woodruff *et al.*, 1987). Tal comportamento foi demonstrado por medidas de ondas estacionárias de raios x em cristais mosaicos. Mais tarde com o mesmo objetivo, Nakahata (Nakahata *et al.*, 1989) realizou medidas de perfis de difração em um cristal de cobre, as quais demonstraram

estar de acordo com a teoria dinâmica de raios x. Entretanto franjas pendellösung (troca periódica de energia entre o feixe na direção incidente (feixe o) e o feixe na direção do feixe difratado (feixe h)) que são características particulares de cristais perfeitos, até onde sabemos, nunca foram detectadas. Tal detecção pode servir como uma evidência concreta que cristais mosaicos realmente se comportam como perfeitos no regime particular de difração de raios x (retrodifração).

Com o objetivo de realizar as primeiras medidas no LORXI (Laboratório de Óptica de Raios x e Instrumentação), a escolha dos cristais foi baseada em alguns critérios: parâmetro de rede em função da temperatura (cristais cuja difração próxima ou a 90 graus ocorresse à temperatura ambiente) e energia (disponível em raios características de fontes convencionais). Os cristais que mais se adequaram aos critérios foram a alexandrita (BeAl_2O_4) e o fluoreto de lítio (LiF). No presente trabalho mostraremos também os resultados das medidas no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) as quais foram realizadas também com um cristal de fluoreto de lítio. Neste caso, este cristal foi escolhido por apresentar planos que difratam a noventa graus para a energia específica de 9238eV e por apresentar um período de franjas teórico (aproximadamente 50 segundos de arco), viável para o experimento.

Durante o desenvolvimento do trabalho, surgiu a idéia de usarmos também amostras de silício. Este foi escolhido pelo fato de ser perfeito, o que é vantajoso. Nosso objetivo foi submeter a amostra a tensão mecânica, de maneira a deixá-lo com características mosaicas, como por exemplo, perfis de difração largos.

A possibilidade de construir monocromadores de alta resolução em energia com menor restrição no grau de perfeição cristalina foi uma das motivações para este trabalho.

Simulações de perfis de difração utilizando o programa XOP (del Rio & Dejus, 2000) para diferentes energias e para diferentes espessuras de um cristal de fluoreto de lítio, foram realizadas servindo como base de comparação para as medidas experimentais. Algumas destas simulações serão apresentadas no próximo capítulo.

A detecção de franjas pendellösung apresenta algumas dificuldades. A primeira está em encontrar um cristal de pequena espessura, que apresente uma mosaicidade menor do que a largura da curva de Darwin. Os resultados da caracterização da

mosaicidade dos cristais que foram realizadas no LORXI serão apresentados no capítulo 4.

O segundo desafio é dispor de um monocromador com banda passante da ordem de $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 1 \times 10^{-6}$ e uma divergência da ordem de $\Delta\theta = 1 \times 10^{-5}$ rad para que a aproximação de onda plana e monocromática seja adequada. Para isto foi empregado um monocromador 4C Si (551) disponível no LORXI em medidas realizadas no LNLS. O uso de radiação síncrotron para a realização de medidas se justifica pelo fato de estarmos utilizando retrodifração com uma energia específica (9,238 keV), não disponível em fontes convencionais.

Na próxima etapa deste trabalho (capítulo 2) está apresentada uma breve fundamentação teórica. No capítulo seguinte serão descritos os critérios de escolha dos cristais mosaicos bem como do silício e a preparação dos mesmos. Os arranjos experimentais, os resultados e as discussões constam no capítulo 4, seguido das conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Desde a sua descoberta por Bragg em 1912, a difração de raios x tem sido uma técnica muito utilizada na compreensão da estrutura cristalina da matéria condensada. Seu estudo tem como principal objetivo resolver o problema da interação de um campo de ondas eletromagnéticas com um meio cristalino onde existe periodicidade. Ao contrário de Ewald que considerava o cristal formado por uma rede tridimensional de dipolos oscilantes, responsáveis pelo espalhamento do campo eletromagnético (Authier, 2001), Laue assumiu uma distribuição contínua de cargas, descrita por uma constante dielétrica complexa e periódica em todo o volume do material.

A interação da radiação com o meio cristalino é explicada basicamente pela Teoria Cinemática ou pela Teoria Dinâmica de difração de raios x.

A mais conhecida, a Teoria Cinemática (TC) trata o espalhamento da onda eletromagnética incidente sobre cada elemento de volume do material como independente de outros elementos de volume. Contudo, os valores experimentais para as intensidades difratadas por cristais perfeitos não coincidem com os da TC. Isto se justifica pelo fato de que as interações entre o campo de onda espalhado e o campo de onda incidente dentro do cristal tem grande influência na intensidade difratada. A TC é utilizada quando se trabalha com materiais policristalinos.

O primeiro modelo de estrutura mosaica foi proposto por Darwin em 1914 (Zachariasen, 1967). Darwin tinha como premissa que os átomos ou estavam arranjados em camadas que não eram totalmente planas ou os átomos estavam arranjados em inúmeros blocos adjacentes encaixados imperfeitamente.

A Fig. 1 mostra o modelo hoje aceito como o que melhor descreve um cristal mosaico. Pode-se dizer então, que cristais mosaicos são conjuntos de blocos de cristais que difratam independentemente um dos outros.



FIGURA 1 - MODELO DE UM CRISTAL MOSAICO.
FONTE: ALS-NIELSEN & MCMORROW, 2001.

A outra teoria, a teoria dinâmica (TD) leva em conta todas as interações da onda eletromagnética com o meio cristalino. Ela é utilizada quando se trabalha com monocristais perfeitos.

A radiação incidente no cristal induz um movimento acelerado nos elétrons, nesse caso, o campo de onda formado no meio cristalino consiste de um feixe incidente demais feixes difratados coerentemente acoplados (Born & Wolf, 1999). Para a realização deste trabalho foi usada a aproximação de duas ondas ou, em outras palavras, o acoplamento existente somente entre o feixe incidente (feixe o) e o feixe difratado, (feixe h). Foi usada também a aproximação de onda incidente plana e monocromática.

A base da TD está em resolver as equações de Maxwell considerando uma constante dielétrica periódica e complexa. Outra condição é que as soluções das equações de onda sejam consistentes com a Lei de Bragg.

Da TD o que será utilizado no presente trabalho são as curvas de refletividade e suas larguras à meia altura. Todos esses parâmetros servem para a análise dos resultados experimentais obtidos.

A condição necessária para que uma dada família de planos cristalinos entre em condição de difração é expressa pela lei de Bragg. Quando a lei de Bragg é citada, sem complementos ou ressalvas, subentende-se a expressão:

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \text{sen}\theta_{(hkl)} \quad (1)$$

onde $\theta_{(hkl)}$ é o ângulo de incidência do feixe de raios x em relação aos planos de Bragg (hkl) , $d_{(hkl)}$ é a distância interplanar e λ é o comprimento de onda da radiação (ou raios x) incidente. As ondas espalhadas pelos átomos que interferirem em fase originam os máximos de intensidade difratada medidos no detector de raios x.

A razão entre o fluxo total difratado (fótons/segundos) e o fluxo total incidente é chamado de refletividade e é uma função do desvio da condição de Bragg (Fig. 2). Esta função é chamada “rocking curve” (RC) ou perfil de difração. Para um cristal perfeito, com absorção desprezível, esta razão é constante e igual a um para um dado intervalo angular que satisfaz a condição de Bragg, e cai rapidamente a zero para ângulos fora ou distantes da condição de Bragg.

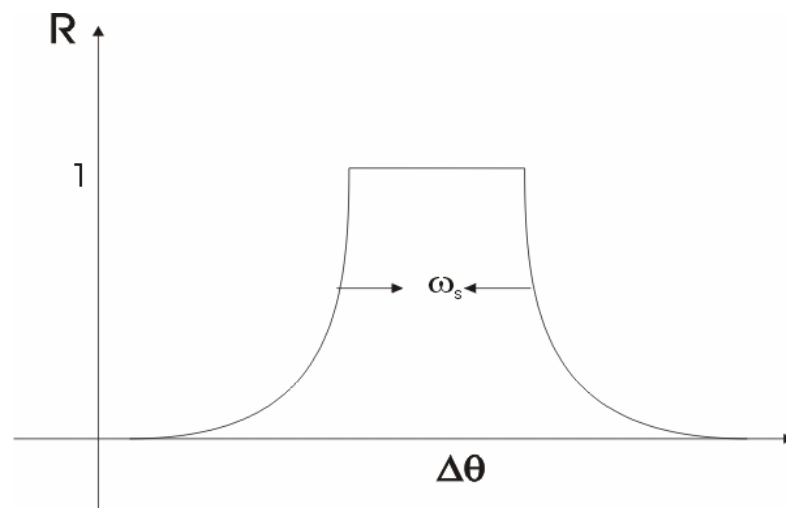


FIGURA 2 - TÍPICO PERFIL DE DIFRAÇÃO CASO BRAGG DE UM CRISTAL PERFEITO SEM ABSORÇÃO, PARA UMA ONDA PLANA MONOCROMÁTICA, LONGE DE ÂNGULOS PRÓXIMOS A 90° .

FONTE: O AUTOR

Somente aqueles raios aceitos dentro do intervalo angular ω_s são difratados com intensidade significativa, onde ω_s é a largura da RC.

Para o caso particular de difração próximo de ou a 90° , a largura da curva de refletividade, ao invés de ser da ordem de alguns segundos de arco, como na maioria dos casos, passa a ser de até alguns minutos de arco. Esta característica faz com que cristais mosaicos possam se comportar como cristais perfeitos (Nakahata *et al.*, 1989), uma vez que a mosaicidade das amostras deve ser menor ou da ordem da curva de difração intrínseca (curva de Darwin) (Authier, 2001) calculada pela teoria dinâmica de raios x.

Outra característica principal deste regime de difração é a alta resolução em energia e a alta sensibilidade dos perfis de difração com relação a variações no parâmetro de rede (Caticha & Caticha-Ellis, 1982).

O comportamento dos campos de onda se propagando no material dá origem a fenômenos característicos como, por exemplo, franjas de interferência, também chamadas de franjas de Pendellösung (Pinsker, 1978; Authier, 2001). As franjas são causadas devido à troca periódica de energia entre o feixe na direção incidente (feixe o) e o feixe na direção do feixe difratado (feixe h).

Uma evidência concreta de que cristais mosaicos se comportariam como perfeitos em regime de retrodifração, além dos perfis de difração estarem de acordo com a teoria dinâmica de raios x, seria a detecção de franjas de Pendellösung, característica exclusiva de cristais perfeitos.

Para a detecção das franjas no regime de retrodifração em cristais mosaicos é necessário o uso de um monocromador para produzir um feixe cuja divergência seja menor que o período de franjas fornecido pela simulação teórica. Para que a aproximação de onda plana e monocromática possa ser aplicada, o monocromador deve possuir uma banda passante da ordem de $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 1 \times 10^{-6}$ e uma divergência da ordem de $\Delta\theta = 1 \times 10^{-5}$ rad.

Neste trabalho foram usadas amostras de cristais mosaicos de alexandrita e fluoreto de lítio. Os perfis de difração teóricos do fluoreto de lítio foram calculados no programa (XOP) e serão mostrados a seguir. Para o cristal de alexandrita não serão

apresentados, pois não foi desenvolvido um novo programa para este cálculo uma vez que os resultados experimentais não foram satisfatórios (alto grau de mosaicidade). No caso do cristal de silício apresentaremos apenas os resultados experimentais.

2.1 SIMULAÇÕES DOS PERFIS DE DIFRAÇÃO DE UM CRISTAL DE LiF

Para conhecermos a espessura necessária do cristal de LiF bem como o comportamento do período de franjas, devemos recorrer à teoria dinâmica de difração de raios x, para o caso de cristais perfeitos e onda plana e monocromática.

Realizamos através do programa XOP, várias simulações de perfis de difração para o cristal de LiF(511). O plano de difração 511 foi usado pelo fato de difratar em um ângulo próximo de noventa graus dentro das raias características de fontes convencionais ($\text{CuK}\alpha_2$). Estas simulações foram feitas variando a espessura do cristal num intervalo de $100\mu\text{m}$ a $50\mu\text{m}$. A faixa de energia utilizada foi de 8 keV (fonte convencional).

Prevendo as dificuldades experimentais, simulamos o perfil de difração do feixe difratado (feixe h) e do feixe transmitido (feixe o). A vantagem de se detectar o feixe o está na facilidade da medida, uma vez que, a detecção do feixe retrodifratado (feixe h) torna-se mais difícil, justamente pelo fato do feixe difratado estar sobre o feixe incidente (retrodifração).

Os resultados mostrados nas Figs. 3,5,7 e 9 serviram como base para a comparação de perfis de difração experimentais.

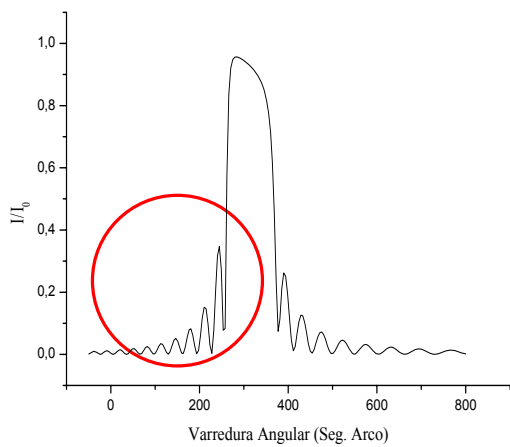


FIGURA 3 – SIMULAÇÃO DO FEIXE DIFRATADO PARA UM CRISTAL DE LIF(511) DE 90 μ m DE ESPESSURA. GEOMETRIA BRAGG. ENERGIA 8000.6152 EV. $\theta_B \approx 89,66^\circ$ FONTE: O AUTOR

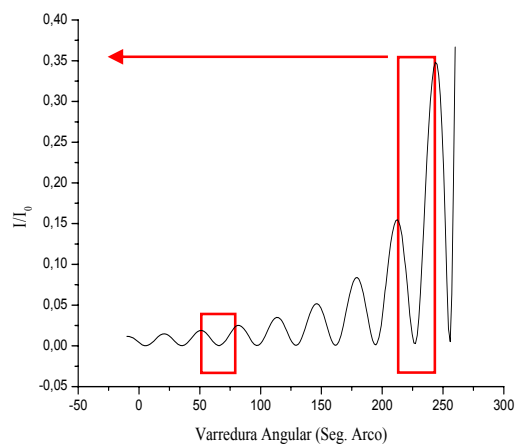


FIGURA 4 – AMPLIAÇÃO DA FIGURA 3 MOSTRANDO O PERÍODO DE FRANJAS FONTE: O AUTOR

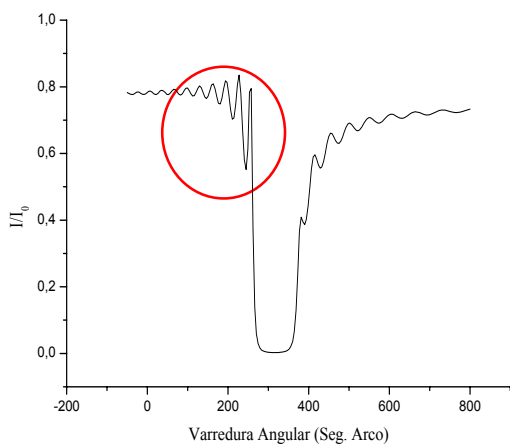


FIGURA 5 – SIMULAÇÃO DO FEIXE TRANSMITIDO. FONTE: O AUTOR

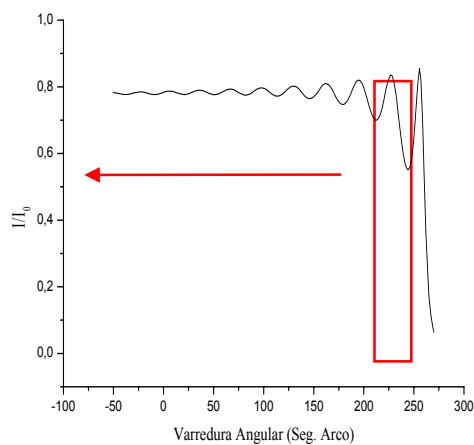


FIGURA 6 – AMPLIAÇÃO DA FIGURA 5. FONTE: O AUTOR

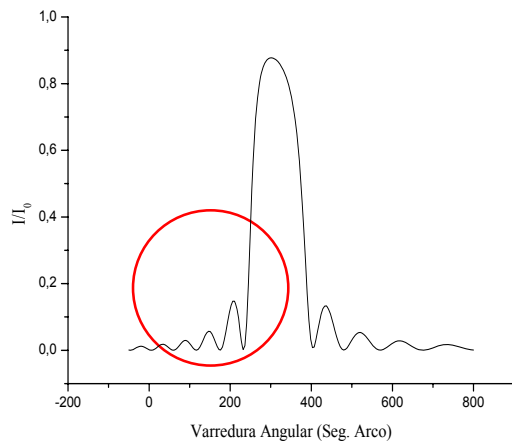


FIGURA 7 - SIMULAÇÃO DO FEIXE DIFRATADO PARA UM CRISTAL DE LIF(511) DE 50 μ m DE ESPESSURA. GEOMETRIA BRAGG. ENERGIA 8000.6152 EV. $\theta_B \approx 89,66^\circ$. FONTE: O AUTOR

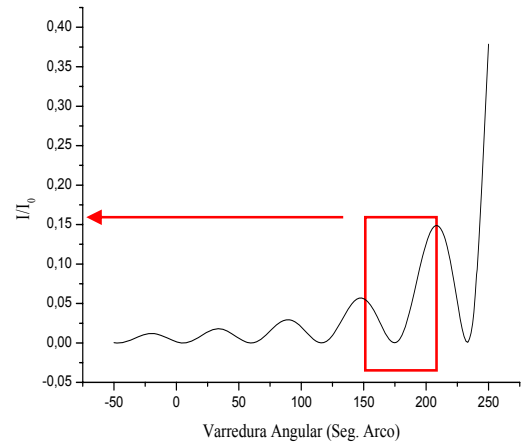


FIGURA 8 - AMPLIAÇÃO DA FIGURA 7. FONTE: O AUTOR

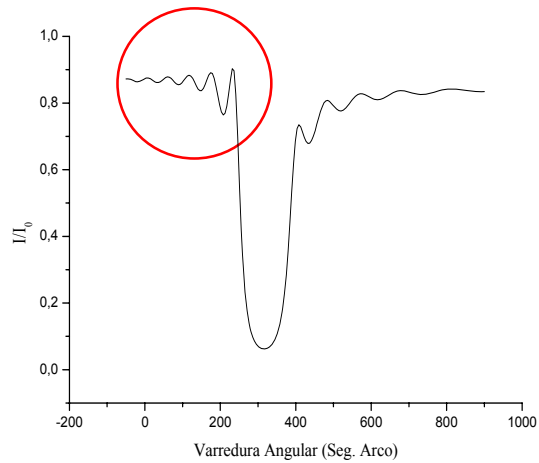


FIGURA 9 - SIMULAÇÃO DO FEIXE TRANSMITIDO. FONTE: O AUTOR

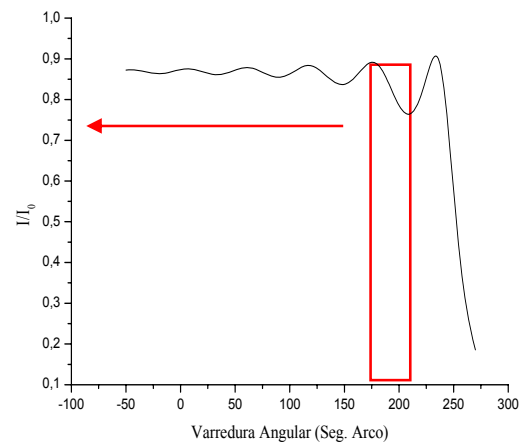


FIGURA 10 - AMPLIAÇÃO DA FIGURA 9. FONTE: O AUTOR

Através das simulações podemos concluir que à medida que diminuimos a espessura do cristal, o período das franjas torna-se maior. Este aumento significativo pode ser visto comparando a Fig. 4 com a Fig.8. Podemos notar que as distâncias angulares entre os máximos e mínimos das franjas pendellössung variam de 35 a 70 segundos de arco. Isto significa que há grande possibilidade de detectá-las, pois o LORXI dispõe de um monocromador com as características necessárias ou seja, ele possui baixa divergência $\Delta\theta = 8 \times 10^{-6}$ rad (menor que o período de franjas) e baixa divergência $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2,6 \times 10^{-6}$.

Outro efeito importante observado nas simulações foi o decréscimo no contraste das franjas para espessuras menores (Fig.6 e Fig.10). Isso significa que há um limite na espessura que deve ser respeitado, pois ao mesmo tempo em que o período das franjas aumenta, o contraste diminui.

Outras simulações (Fig.11 e Fig. 13) também foram realizadas. Neste caso, o plano difratante foi o LiF(600), a espessura $90\mu\text{m}$ com energia de $9238,40\text{ eV}$.

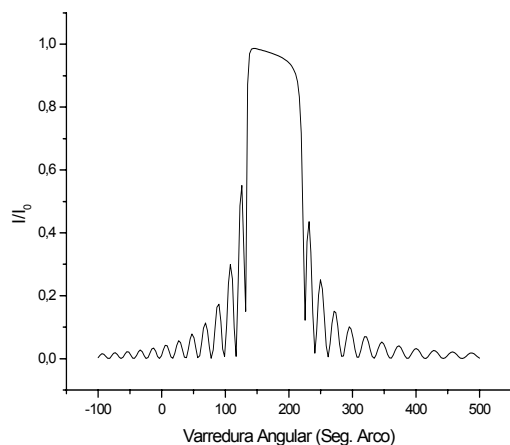


FIGURA 11 - SIMULAÇÃO DO FEIXE DIFRATADO PARA UM CRISTAL DE LIF(600) DE $90\mu\text{m}$ DE ESPESSURA. GEOMETRIA BRAGG. ENERGIA 9238.40 eV . $\theta_B \approx 89,62^\circ$. FONTE: O AUTOR

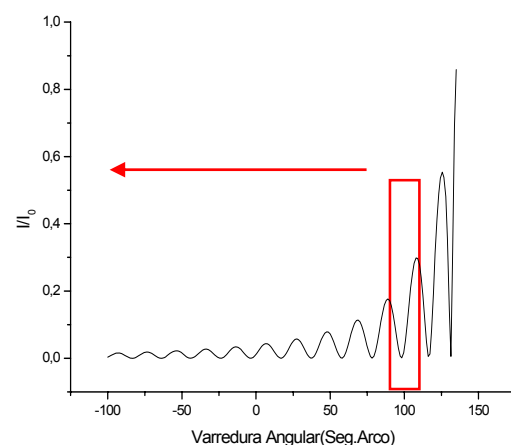


FIGURA 12 - AMPLIAÇÃO DA FIGURA 11. FONTE: O AUTOR

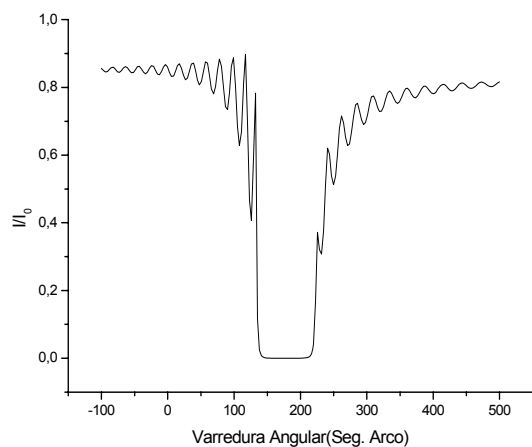


FIGURA 13 – SIMULAÇÃO DO FEIXE TRANSMITIDO
FONTE: O AUTOR

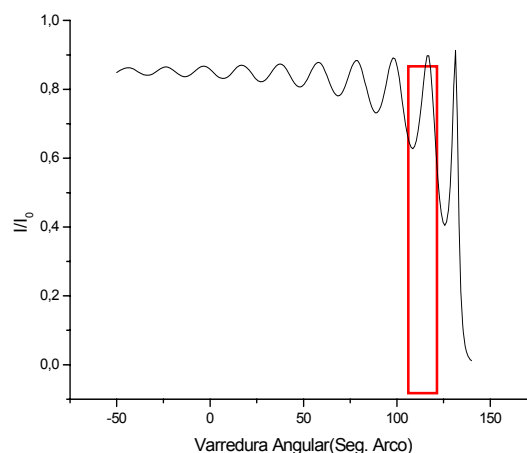


FIGURA 14 – AMPLIAÇÃO DA FIGURA 13
FONTE: O AUTOR

Os resultados encontrados (Fig.11) foram promissores no sentido que mostram uma melhor possibilidade de detecção das franjas pendellösung em regime de retrodifração de raios x.

Fazendo uma análise comparativa com as simulações anteriores do programa XOP (Fig.3 e Fig.5), podemos verificar que tanto o contraste quanto o período das franjas tornou-se maior. Nota-se que para uma energia de aproximadamente 8000.6152 eV utilizando difração dos planos LiF(511) e uma espessura de 90 μ m da amostra o contraste e o período das franjas chega a 0,35 e 30 segundos de arco, respectivamente. Já para uma energia de 9238.40eV utilizando difração dos planos LiF(600) e também para uma espessura de 90 μ m da amostra o contraste e o período das franjas chega a 0,60 e 50 segundos de arco, respectivamente.

Por esta razão, pensou-se em realizar medidas no LNLS. Primeiro, por não dispomos da energia necessária para a execução do trabalho, em nossas fontes convencionais. Segundo, que as vantagens de se utilizar fonte sincrotron em relação a uma fonte convencional são várias, entre elas uma qualidade da fonte

que apresenta alto fluxo de fótons, tamanho horizontal e vertical pequenos e baixa divergência vertical e horizontal.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ESCOLHA DOS CRISTAIS

Uma minuciosa análise no projeto desenvolvido por Dominique Udron (Udron, 1994) foi realizada com o objetivo de selecionar alguns cristais mosaicos que difratassem próximos ou exatamente a 90° , dentro das raias características de fontes convencionais. Isto porque, nosso primeiro objetivo foi realizar medidas LORXI. Um segundo critério de escolha foi que os mesmos difratassem em temperatura ambiente, por uma questão de praticidade. Os cristais que melhor se adequaram a essas restrições foram a alexandrita (BeAl_2O_4) e o fluoreto de lítio (LiF).

O cristal de silício foi escolhido pelo fato de ser perfeito.

3.1.1 Alexandrita (BeAl_2O_4)

Como amostra, para a realização das primeiras medidas, escolhemos o cristal mosaico alexandrita. A alexandrita é formada, basicamente, por óxido de berílio (BeO) e alumínio (Al_2O_3). Possui sistema cristalino ortorrômbico e tem plano de clivagem na direção $[011]$.

Os cálculos para este caso mostraram que em temperatura ambiente, se for utilizada uma energia de 8 keV ($\text{CuK}\alpha_2$), plano difratante (533) o ângulo de Bragg será aproximadamente $88,40^\circ$. O fato de $88,40^\circ$ não ser tão próximo de 90 graus, levantou-se a hipótese de um resfriamento monitorado na amostra, se a mesma apresentasse resultados satisfatórios para o trabalho.

Outro caso analisado, foi para a energia de 5 keV ($\text{CrK}\alpha_2$), plano difratante (303), onde o ângulo de difração passa a ser $87,16^\circ$. Logo, poderíamos explorar ambos os casos.

3.1.2 Fluoreto de Lítio (LiF)

O segundo tipo de amostra utilizada foi fluoreto de lítio. O LiF possui sistema cristalino cúbico, é incolor e cliva na direção $[100]$.

Diferente da alexandrita encontramos apenas um caso que nos era favorável. Se usarmos a energia 8 keV ($\text{CuK}\alpha_2$) e o plano difratante (511) o ângulo de Bragg será aproximadamente $85,19^\circ$, isto para fontes convencionais.

Cabe aqui citar o caso particular com uma energia específica (9,238 keV), não disponível em raios características de fontes convencionais, cujo plano difratante é LiF(600). Este caso foi explorado no LNLS.

3.1.3 Silício

Por último, a amostra utilizada, foi uma lâmina de Si $[100]$ de $50\mu\text{m}$ de espessura cedida pelo laboratório. As medidas de caracterização da mosaicidade foram realizadas no LORXI usando energia de 8 keV ($\text{CuK}\alpha$).

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 Alexandrita (BeAl_2O_4)

Baseado no trabalho de Zhang (Zhang *et al.*, 1993) foi realizado um polimento químico no cristal de alexandrita, após orientação e corte, com o objetivo de remover os danos produzidos pela serra de corte.

A primeira fase do ataque químico foi realizada no LAMIR-Laboratório de Minerais e Rochas, do Departamento de Geologia – UFPR. Todo o processo foi acompanhado.

A amostra foi colocada num cadinho de alumina com cerca de 200g de bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Esse cadinho foi posto em uma fusora por aproximadamente 20 min até que o bórax fundisse e atacasse o cristal. Em seguida o cadinho ficou imerso em água que foi sendo aquecida periodicamente até a fervura para que o bórax dissolvesse.

A segunda fase do ataque químico foi realizada no LORXI. A amostra foi imersa em ácido fosfórico (H_3PO_4), permanecendo durante 2 horas a uma temperatura de aproximadamente 200°C. Após isto, foi enxaguada em H_2O destilada. Em seguida a amostra foi analisada em um microscópio óptico, e o ataque químico foi considerado satisfatório.

3.2.2 Fluoreto de Lítio (LiF)

Após a clivagem do bloco de LiF em tamanhos pequenos, as amostras passaram por um processo de polimento mecânico, cujo objetivo era deixá-las com uma espessura de aproximadamente 90 μm . Lembrando que este valor foi calculado teoricamente pelo programa XOP (Fig. 3). O controle da espessura foi realizado através do equipamento ABBEP01 disponível no LORXI.

O próximo passo foi realizar o polimento químico no conjunto de amostras em uma solução concentrada de ácido hidrofúorídrico (HF) e ácido acético glacial ($C_2H_4O_2$) (Trautmann *et al.*, 1998) com a finalidade de remover danos causados pelo processo de polimento mecânico.

Já as amostras de LiF[100] com $90\mu m$ de espessura usada nas medidas no LNLS, não foram preparadas da mesma forma que as usadas no LORXI. Elas foram polidas mecanicamente com pasta de diamante de 1 micrometro. O trabalho foi feito pelo Crystals Laboratory do ESRF em cooperação com o Dr. Jurgen Hartwig.

Há uma diferença entre as amostras preparadas no LOXI e no ESRF. Acreditamos que o polimento mecânico com pasta de diamante minimize a quantidade de riscos na superfície.

3.1.3 Silício (Si)

No caso do silício, como já tínhamos a amostra com a espessura necessária ($50\mu m$) para a realização do experimento (simulação realizada no XOP) foi efetuado apenas o lixamento. O objetivo do lixamento foi deixar a amostra com uma mosaicidade de aproximadamente 1 minuto de arco. O processo abrasivo foi realizado com o auxílio de lixas de diversas granulometrias. Foi usado como amostra um wafer de Si[100].

4. ARRANJO EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MOSAICIDADE (MEDIDAS NO LORXI)

A caracterização da mosaicidade das amostras é um fator muito importante, especialmente para a realização deste trabalho. Isto se justifica pelo fato de que o primeiro critério para que cristais mosaicos se comportem como perfeitos em regime de retrodifração é de que a amostra apresente mosaicidade menor ou da ordem de grandeza da largura da curva de difração intrínseca.

Todas as amostras foram caracterizadas através de medidas de perfis de difração de raios x, em várias regiões dos cristais, em conjunto com topografias, que é uma técnica muito utilizada na análise e caracterização estrutural de defeitos cristalinos.

4.1.1 Alexandrita

Um primeiro arranjo experimental (Fig. 15) foi montado com o intuito de realizar topografias pelo método Berg-Barrett (Tanner, 1976). O objetivo como já mencionado é fornecer uma imagem da distribuição de defeitos do cristal para avaliar a sua qualidade cristalina.

Na montagem foi utilizado um difratômetro duplo eixo construído no LORXI (Rodrigues *et al.*, 1987). A radiação incidente, a partir de um tubo de raios x com alvo de Cu, foco ponto (0,4x1,2mm²), foi colimada por um colimador de aproximadamente 155 mm de comprimento e por uma fenda de 4 mm de largura. O tempo de exposição foi de 2 min em filme radiográfico odontológico.

Esta montagem nos proporciona um feixe extenso horizontalmente (divergência horizontal aproximadamente 6000 segundos de arco), assim podemos expor toda extensão da amostra simultaneamente.

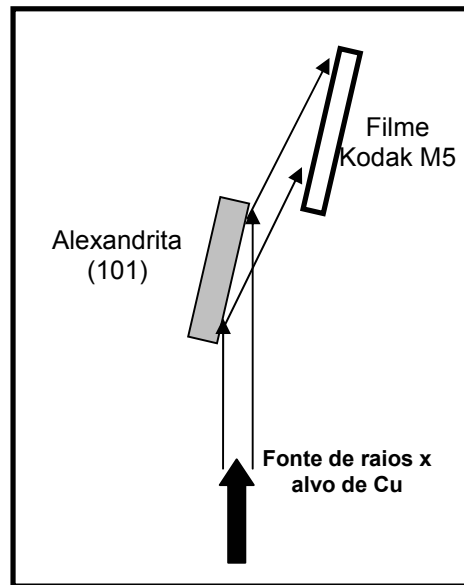


FIGURA 15 - ESQUEMA DO PRIMEIRO ARRANJO EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DE TOPOGRAFIAS BERG-BARRETT DO CRISTAL ALEXANDRITA (101). RADIAÇÃO $\text{CuK}\beta$. FONTE: O AUTOR

A topografia resultante é mostrada na Fig. 16. A escolha da linha $\text{CuK}\beta$ é para evitar o aparecimento de dupla imagem, que aconteceria, se utilizarmos a linha $\text{K}\alpha$, devido ao desdobramento desta em $\text{K}\alpha_1$ e $\text{K}\alpha_2$.

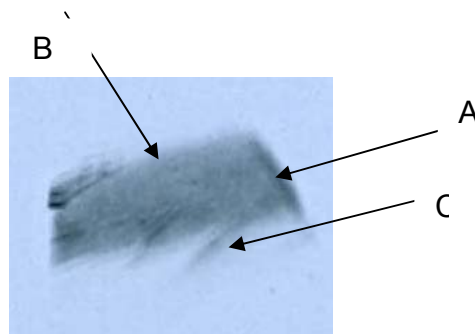


FIGURA 16 - TOPOGRAFIA REALIZADA ATRAVÉS DA TÉCNICA BERG-BARRETT. GEOMETRIA BRAGG. RADIAÇÃO $\text{CuK}\beta$. $\theta_B \approx 12^\circ$. FONTE: O AUTOR

Observa-se que a imagem do feixe difratado foi um pouco distorcida pela amostra (indicada pela seta C). É possível observar também alguma modulação na intensidade (indicada pelas setas A e B) que se pode relacionar com a mosaicidade do cristal ou tensões de longo alcance. Um outro detalhe, é que a imagem está um pouco borrada, possivelmente pelas ondulações da superfície do cristal. As ondulações causam “sombras” nas imagens que modificam o contraste real e as tensões modificam o parâmetro de rede local que causa diminuição da intensidade do feixe, modificando o padrão original de contraste, além da divergência e da cromaticidade do feixe que também influenciam na resolução das imagens. Deste modo, foi montado um novo arranjo com o objetivo de realizar novos perfis topográficos.

Na segunda montagem experimental, esquematicamente descrita na Fig. 17, foi posicionado no primeiro eixo do difratômetro um cristal assimétrico Si (422) para monocromatizar e amplificar o feixe por um fator de 5 vezes ($m = 5$) de forma que o feixe amplificado iluminasse toda a amostra. No segundo eixo, foi posicionada a amostra do cristal alexandrita (303). A radiação incidente na amostra possuía um divergência de aproximadamente 2500 segundos de arco. O resultado é mostrado na Fig. 18.

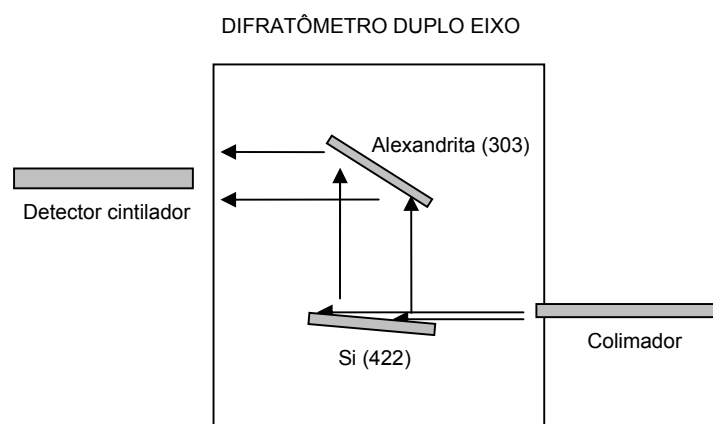
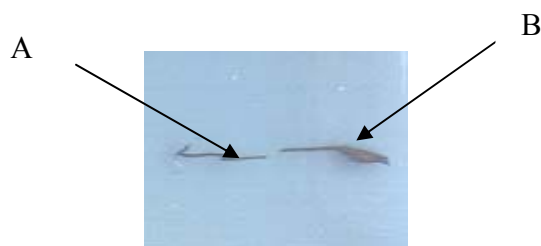


FIGURA 17 - ARRANJO EXPERIMENTAL PARA A REALIZAÇÃO DE TOPOGRAFIAS. PRIMEIRO EIXO CRISTAL ASSIMÉTRICO SI (422). SEGUNDO EIXO ALEXANDRITA (303).

$\text{CuK}\beta$. $\theta_B \approx 38,5^\circ$ ALEXANDRITA.

FONTE: O AUTOR



**FIGURA 18 - TOPOGRAFIA DO CRISTAL ALEXANDRITA (303). GEOMETRIA BRAGG.
FONTE: O AUTOR**

A imagem obtida confirma que quase toda área cristalina está tensionada, isto é, o parâmetro de rede dos planos paralelos a superfície não é o mesmo.

Embora uma área de aproximadamente $4 \times 4 \text{ mm}^2$ tenha sido explorada, o que é visto na imagem é apenas um contorno (região de difração) onde acreditamos que o parâmetro de rede é o mesmo (indicado pelas setas A e B). Para uma análise conclusiva, recorreu-se a outro método topográfico (Lang) para melhor visualizar toda a área da amostra.

Para a realização das topografias através do método Lang é utilizado um colimador longo de 1,10m de comprimento e uma fenda de $150 \mu\text{m}$, radiação $\text{CuK}\beta$, com tubo de raios x posicionado em foco linha ($1,2 \times 0,04 \text{ mm}^2$) e câmara de translação elástica (Fig. 19) para topografia de raios x (Hönnicke *et al.*, 2004) construída no LORXI.

No arranjo esquematizado na Fig. 19, o cristal alexandrita é posicionado para difratar e transladar lentamente frente ao feixe incidente. Um filme Kodak M5 é posicionado paralelo a amostra. Foi realizada a topografia com o cristal difratando em Bragg, utilizando os planos alexandrita (303). A imagem topográfica é apresentada na Fig.20.

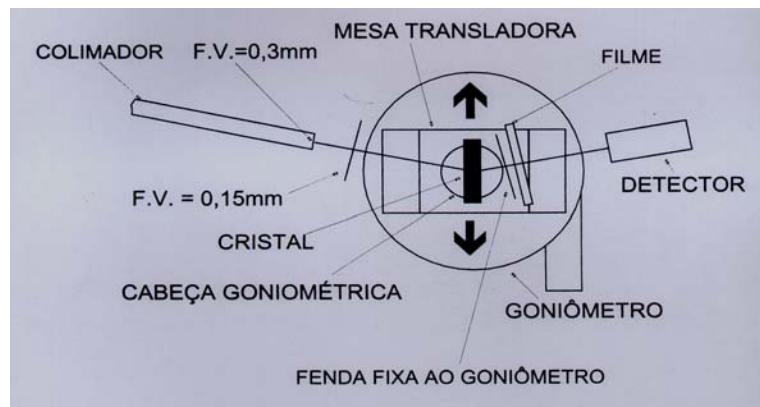


FIGURA 19 - ESQUEMA EXPERIMENTAL PARA TOPOGRAFIA DE LANG.
FONTE: HÖNNICKE ET AL., 2004 – JPN J. APPL. PHYS.

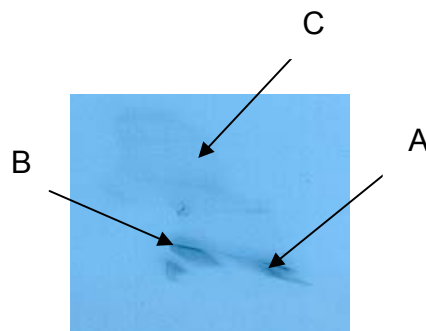


FIGURA 20 - IMAGEM TOPOGRÁFICA DO CRISTAL ALEXANDRITA (303) REALIZADA ATRAVÉS DO MÉTODO LANG. GEOMETRIA BRAGG. $\text{CuK}\beta$
FONTE: O AUTOR

Como pode ser visto na Fig. 20, existem apenas duas pequenas regiões (apontadas pelas setas A e B) em que o cristal apresenta homogeneidade cristalina. Isto significa que apenas naquela região a condição de Bragg foi satisfeita. Isto tornou um pouco difícil a realização dos perfis de difração, uma vez que o feixe deve incidir exatamente nestas áreas.

Para a realização dos perfis de difração, a mesa transladora foi substituída por um difratômetro duplo eixo e mantendo-se o restante do arranjo. Foram realizados vários perfis de difração nas áreas da amostra que apresentaram uma maior uniformidade (áreas mais escuras apontadas pelas setas A e B). Um dos perfis (feixe difratado) é mostrado na Fig. 21.

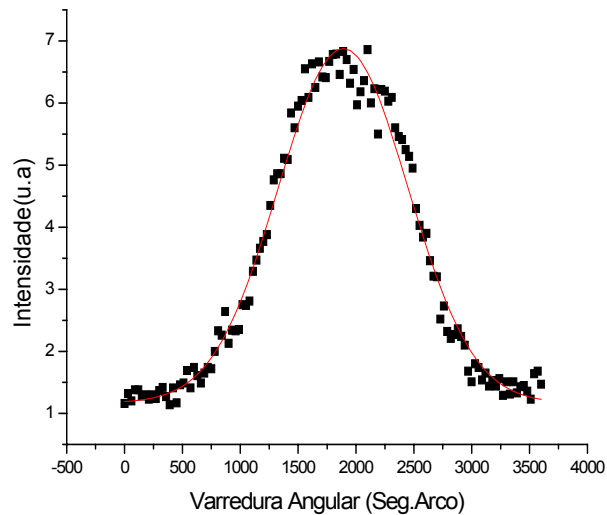


FIGURA 21 - PERFIL DE DIFRAÇÃO DO CRISTAL ALEXANDRITA (303). LARGURA À MEIA ALTURA $w \approx 1200$ SEGUNDOS DE ARCO. $\text{CuK}\beta$. GEOMETRIA BRAGG. FONTE: O AUTOR

Os resultados da caracterização da mosaicidade do cristal alexandrita, não foram satisfatórios. As amostras apresentaram uma mosaicidade de até 18 minutos de arco (Fig.21). Logo, para o objetivo deste trabalho (comprovar que cristais mosaicos se comportam como perfeitos em regime de retrodifração) não puderam ser utilizadas, uma vez que buscamos uma mosaicidade de no máximo 2 minutos de arco.

4.1.2 Fluoreto de Lítio (LiF)

As primeiras medidas com o cristal de fluoreto de lítio (LiF), foram realizadas com amostras cedidas pelo LORXI.

O primeiro arranjo está apresentado esquematicamente na Fig. 22. A radiação incidente, a partir de um tubo de raios x com alvo de Cu e foco ponto

($0,4 \times 1,2 \text{ mm}^2$), foi colimada por um colimador de aproximadamente 1,10 m de comprimento e por uma fenda de aproximadamente 0.15 mm (largura). No difratômetro duplo eixo foi posicionado uma lâmina de $\text{LiF}[100]$, de aproximadamente 0,50 cm de espessura, difratando em caso Bragg. A divergência do feixe era de aproximadamente de 200 segundos de arco. A Fig. 23 mostra um dos perfis do feixe difratado obtidos.

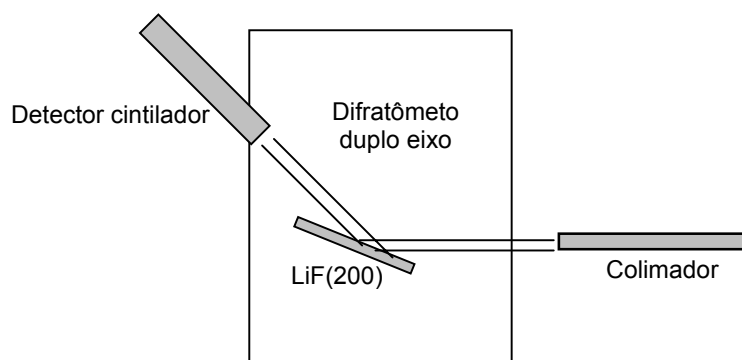


FIGURA 22. PRIMEIRA MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DE PERFIS DE DIFRAÇÃO. LIF (200). $\text{CuK}\alpha$. FONTE: O AUTOR

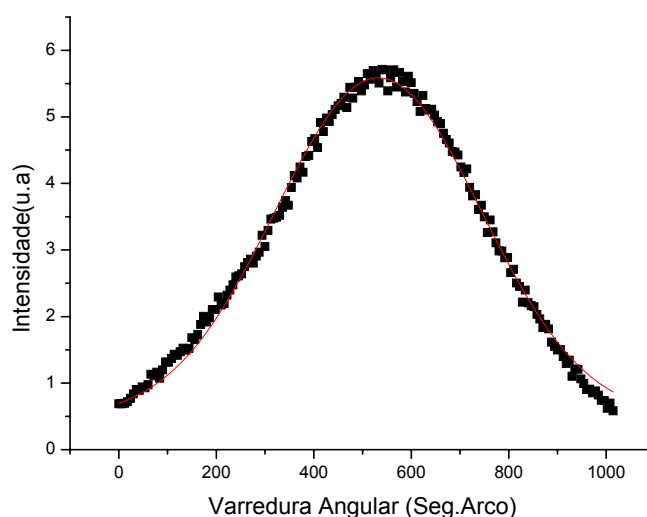


FIGURA 23 - PERFIL DE DIFRAÇÃO LIF (200) COM LARGURA À MEIA ALTURA $w \approx 400$ SEGUNDOS DE ARCO. GEOMETRIA BRAGG. $\text{CuK}\alpha$. FONTE: O AUTOR

Todos os perfis de difração foram realizados em geometria Bragg para se ter uma idéia da qualidade cristalina da região próxima à superfície do cristal. Como a grande maioria apresentou uma largura à meia altura da ordem da divergência do feixe (300 segundos de arco), motivou-nos a seguir para a etapa de preparação das amostras de 90 μ m e sua caracterização.

Com as amostras na espessura desejada, o próximo passo foi a realização das imagens topográficas. O arranjo experimental segue o mesmo diagrama da Fig. 22, no qual somente a fenda de 0,15 mm foi substituída por outra de 4 mm (largura). Na Fig. 24 é mostrado um dos resultados.

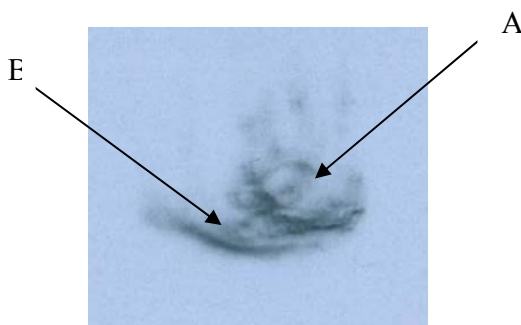
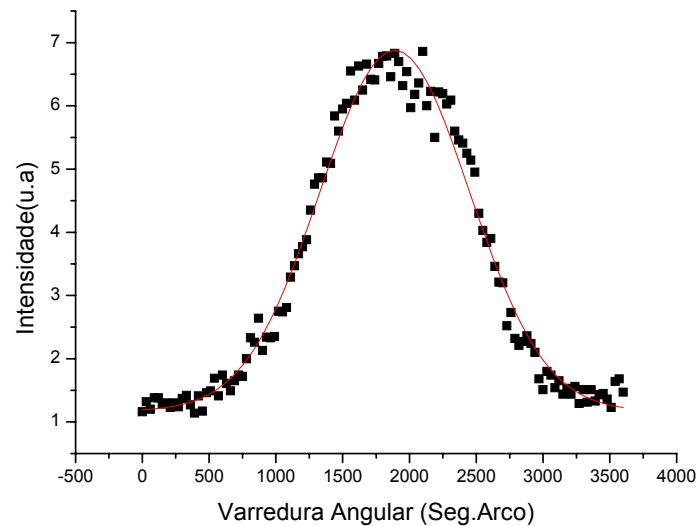


FIGURA 24 - TOPOGRAFIA DE UMA LÂMINA DE LIF (511) DE APROXIMADAMENTE 100 μ m DE ESPESSURA. CuK α_1 . FILME KODAK M5.

FONTE: O AUTOR

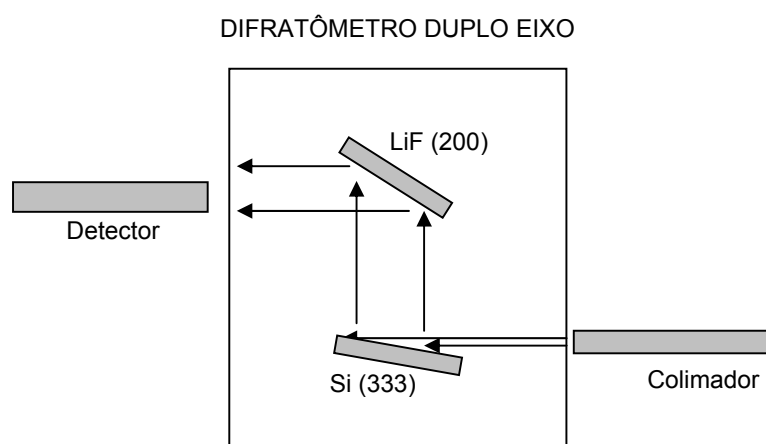
Na imagem da Fig. 24 é possível notar grandes áreas claras (seta A) e escuras (seta B), as quais denunciam os diferentes graus de tensão da rede cristalina. Apesar das amostras terem passado por um ataque químico, cujo objetivo é remover danos causados pelo processo de polimento mecânico, acreditamos que o borramento na imagem seja devido também as ondulações da superfície da amostra. Outro motivo seria a divergência e a cromaticidade do feixe. As regiões mais escuras, onde a condição de Bragg foi satisfeita, foram exploradas exaustivamente. Na Fig.25 podemos ver um dos resultados dos perfis de difração obtidos.



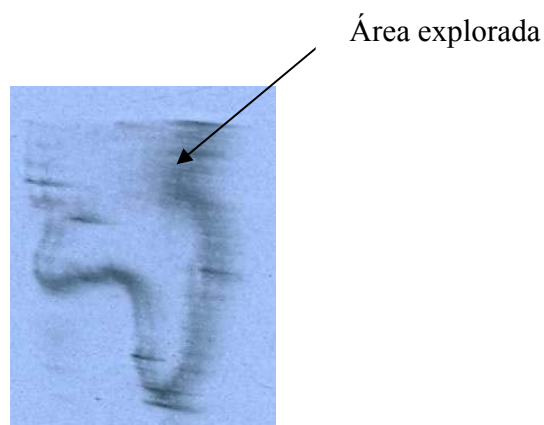
**FIGURA 25 - PERFIL DE DIFRAÇÃO DE UMA LÂMINA DE LiF(511) COM APROXIMADAMENTE 90 μ m DE ESPESSURA. GEOMETRIA BRAGG. LARGURA À MEIA ALTURA $w \approx 800$ SEGUNDOS DE ARCO.
FONTE: O AUTOR**

Como podemos verificar na Fig.25, os perfis de difração das amostras de LiF com 90 μ m de espessura confeccionadas no LORXI, não apresentaram resultados satisfatórios (mosaicidade de 12 minutos de arco). Acreditamos que um dos motivos do alto grau de mosaicidade esteja no processo de polimento das amostras. O processo de polimento é um processo delicado e, se não for efetuado de maneira correta, induz a formação de campos de tensão, distorções e defeitos superficiais que tornam o cristal inadequado para o tipo de medida que se deseja fazer. Logo, a etapa seguinte deste trabalho apresenta medidas com amostras de LiF de 90 μ m de espessura cedidas pelo colega Dr. Marcelo G. Hönnicke que foram caracterizadas conforme descrito na seção (3.2.2).

Para as novas amostras foi montado um novo arranjo (Fig. 26). O feixe incidente a partir de um tubo de Cu em foco ponto ($0,4 \times 1,2 \text{ mm}^2$) foi colimado de forma a obter uma divergência de aproximadamente 300 segundos de arco. Utilizamos um difratômetro duplo eixo, onde no primeiro eixo foi posicionado um cristal com reflexão assimétrica Si (333) para monocromatizar e também ampliar o feixe por um fator de 25 vezes ($m=25$). No segundo eixo posicionamos a amostra de LiF.(200). A topografia é mostrada na Fig.27.



**FIGURA 26 - ARRANJO EXPERIMENTAL PARA A REALIZAÇÃO DE TOPOGRAFIAS.
FONTE: O AUTOR**



**FIGURA 27 - TOPOGRAFIA LIF (200). RADIAÇÃO $\text{CuK}\alpha_1$.
FONTE: O AUTOR**

Fazendo uma análise comparativa das imagens topográficas das primeiras amostras de LiF (Fig. 24) com as atuais (Fig. 27), podemos constatar uma melhora na qualidade cristalina. Nas amostras atuais, encontramos áreas com maior homogeneidade (áreas escuras) que significa a existência de um parâmetro de rede com menores defeitos e tensões.

Para a realização dos perfis de linha, utilizamos o mesmo arranjo descrito na Fig. 22. Neste caso o feixe incidente foi colimado de modo a obter uma divergência de aproximadamente 200 segundos de arco. O tamanho aproximado do feixe foi de $0,15 \times 1 \text{ mm}^2$.

A Fig. 28 e a Fig.29 mostram os perfis do feixe difratado.

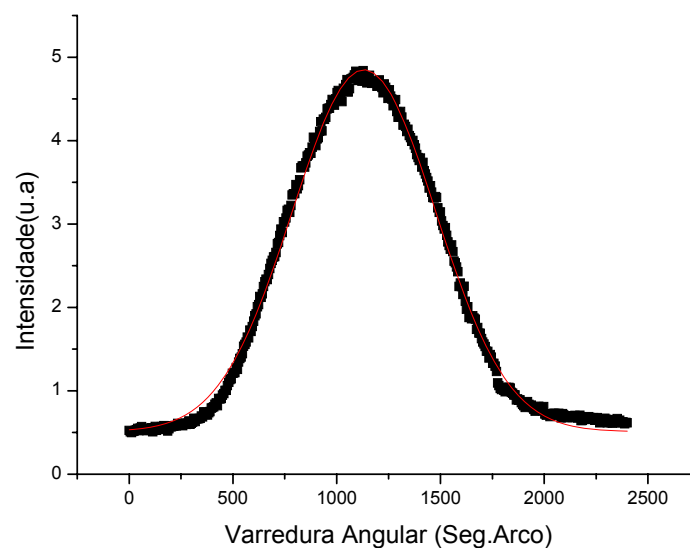


FIGURA 28 - PERFIL DE DIFRAÇÃO LIF(200). LARGURA À MEIA ALTURA $w \approx 700$ SEGUNDOS DE ARCO. GEOMETRIA BRAGG. FONTE: O AUTOR

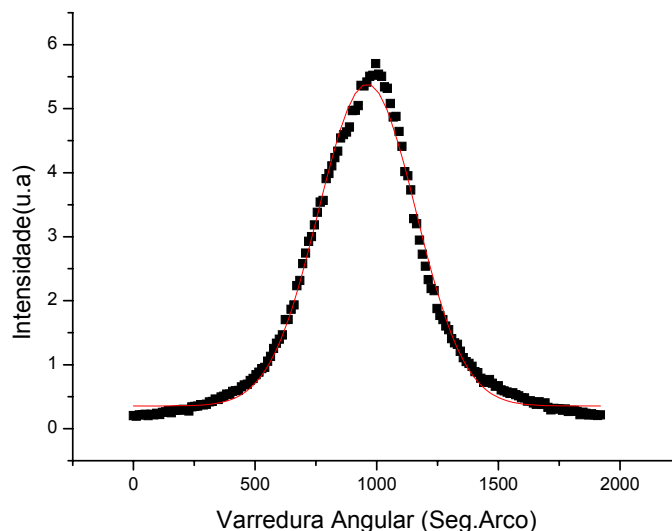


FIGURA 29 - PERFIL DE DIFRAÇÃO LIF (200). LARGURA À MEIA ALTURA $w \approx 400$ SEGUNDOS DE ARCO. GEOMETRIA BRAGG. FONTE: O AUTOR

Os perfis de difração das lâminas de LiF(200) apresentaram larguras e formas satisfatórias. Isto significa que os perfis de difração apresentaram largura à meia altura da ordem de divergência do feixe. Deste modo, foi decidido usar um monocromador 4C de Ge (220) disponível no LORXI para obter um feixe com baixa divergência para obter perfis de difração de ângulos de Bragg próximos de 90 graus e uma possível detecção das franjas pendellösung.

O monocromador 4C Ge (220) pode ser montado para difração dos planos (220) ou (440). Este dispositivo é fixo junto à torre do tubo de raios x e, foi utilizado na montagem experimental para selecionar a energia incidente sobre o LiF. Para selecionar a energia no 4C, rotacionamos o segundo sulcado. O LiF é colocado sobre um dos eixos do difratômetro. O esquema de montagem experimental é mostrado na Fig. 30.

Utilizando o monocromador 4C como difração dos planos Ge(220), tentamos obter os perfis de difração dos planos (511) do LiF com $\text{CuK}\alpha_2$.

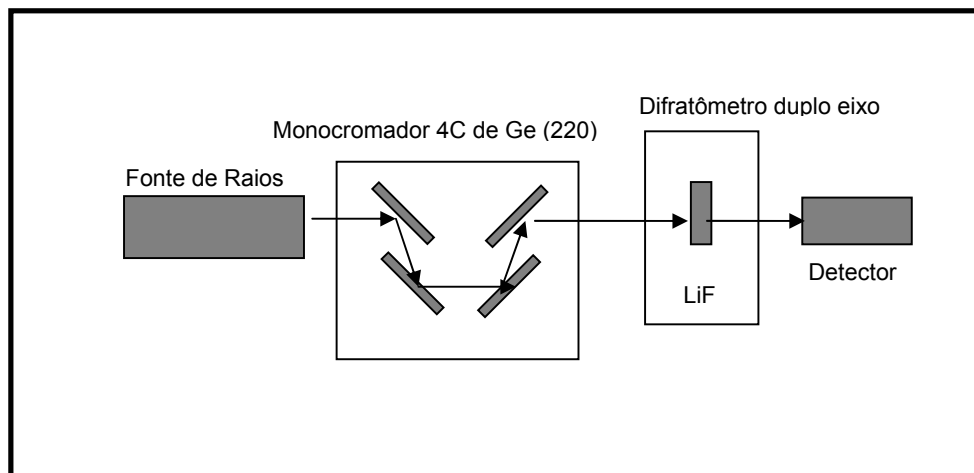


FIGURA 30 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ARRANJO 4C GE (220) PARA MEDIDAS DE PERFIS DE DIFRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LIF(200) DE 90 μ m .

FONTE: O AUTOR

A Fig.31 mostra um dos perfis realizados pelo arranjo mostrado na Fig. 30.

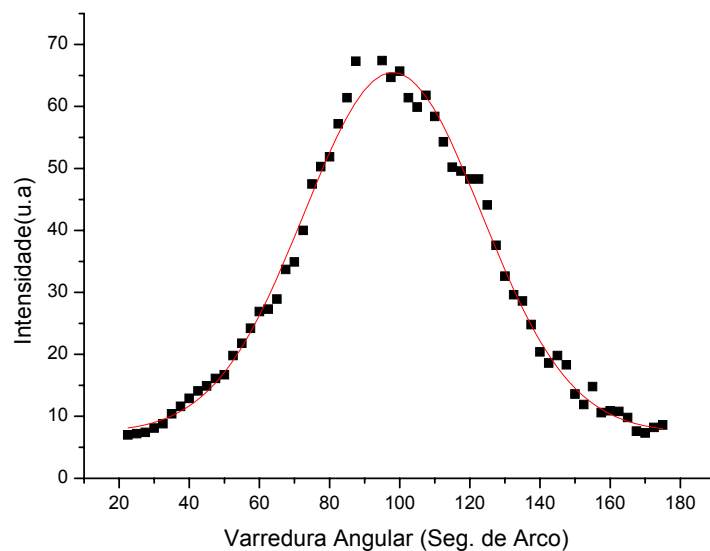


FIGURA 31 - PERFIL DE DIFRAÇÃO DO FEIXE DIFRATADO PELO CRISTAL DE LIF (511) DE 90 μ m DE ESPESSURA. $\theta_B \approx 85,23^\circ$. $w \approx 500$ SEGUNDOS DE ARCO.

FONTE: O AUTOR

Observa-se na Fig. 31, que a mosaicidade da amostra apresenta valores de aproximadamente 8 minutos de arco, o que ainda é um valor alto.

Como as amostras mostraram-se muito frágeis (quebradiças), provavelmente devido a fortes tensões provocadas pela variação do parâmetro de rede ao longo do cristal, foi realizado um recozimento, a 600°C durante 12 horas, onde se acreditava que, ao final do processo, houvesse um alívio nas tensões.

Vários perfis de difração foram realizados utilizando o arranjo da Fig.30 após o recozimento das amostras. Os perfis de difração apresentaram valores maiores do que os realizados antes do recozimento. Acreditamos que um dos motivos seja o fato de que o processo de resfriamento da amostra deva ser mais lento.

4.1.3 Silício

Para a caracterização da mosaicidade do silício, foi montado um arranjo duplo cristal não dispersivo (+ -) DuMond (1937) representado na Fig. 32. Este arranjo foi montado sobre um difratômetro duplo eixo (Rodrigues *et al.*, 1987). No primeiro eixo do difratômetro foi posicionada uma lâmina de Si para a difração dos planos 400 em 8 keV (radiação $\text{CuK}\alpha$) servindo como monocromador. No segundo eixo, completando o arranjo não dispersivo foi colocada a amostra de silício previamente preparada. Foi utilizado tubo de raios x com alvo de cobre posicionada em foco ponto (0,4x1,2mm²).

Utilizamos os planos (400) difratando em caso Bragg (Fig.32) e Laue para se ter uma idéia da superfície e do interior do cristal.

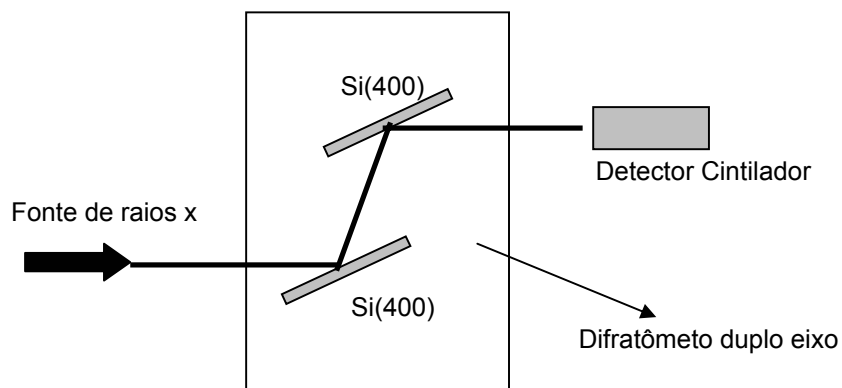


FIGURA 32 - ARRANJO EXPERIMENTAL NÃO DISPERSIVO PARA AS MEDIDAS DE PERFIS DE DIFRAÇÃO. SI (400). $\text{CuK}\alpha_1$

FONTE: O AUTOR

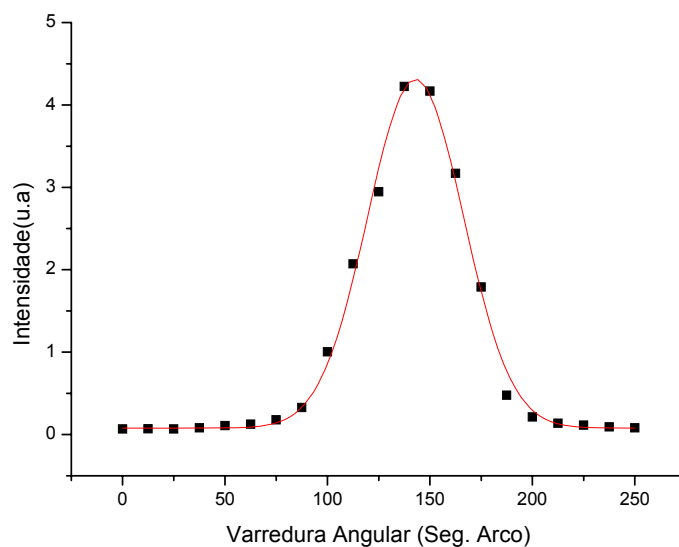


FIGURA 33 - PERFIL DE DIFRAÇÃO DO FEIXE DIFRATADO DE UMA LÂMINA DE SI (400) COM $50\mu\text{m}$ DE ESPESSURA. LARGURA À MEIA ALTURA $w \approx 50$ SEGUNDOS DE ARCO.

**GEOMETRIA BRAGG.
FONTE: O AUTOR**

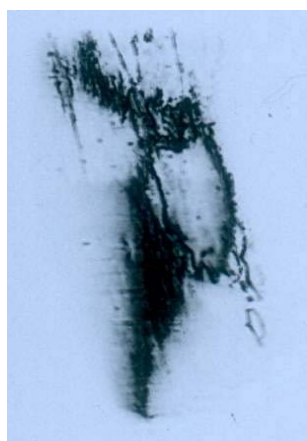
Os perfis de difração foram feitos em várias regiões da amostra, tanto de um lado do cristal quanto do outro. A maioria dos perfis tanto em caso Bragg quanto em caso Laue, apresentaram uma largura à meia altura da ordem de um minuto de arco. Isto significa que o processo de mosaicidade controlada realizado

foi considerado promissor. Uma vez caracterizado, a amostra está pronta para a realização das medidas em retrodifração de raios x. Entretanto, as mesmas não foram realizadas por escassez de tempo.

4.2 Medidas de Retrodifração (LNLS)

As medidas de retrodifração de raios x foram realizadas na estação XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A amostra utilizada foi uma lâmina de fluoreto de lítio (LiF) de 90 μ m de espessura, orientada na direção [100].

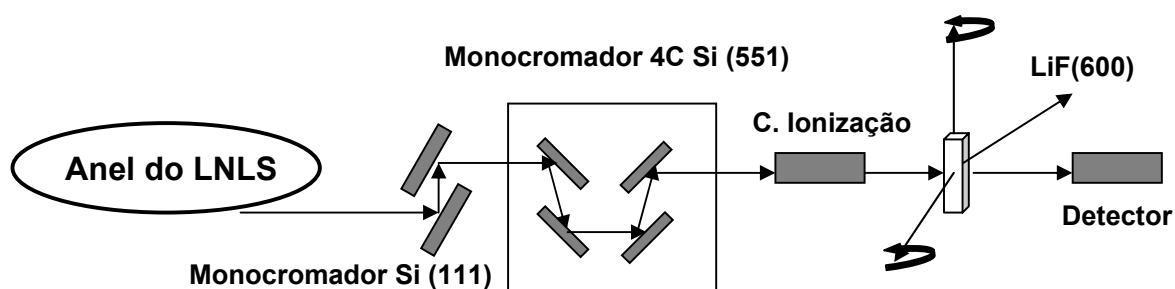
Para caracterizar estruturalmente a lâmina de LiF foram realizadas topografias de Lang utilizando fontes convencionais em foco linha (1,2x0,40mm²), colimador de 1,10 m e fenda de 150 μ m. A partir da imagem (Fig. 34) foi estimado uma mosaicidade de 40 segundos de arco.



**FIGURA 34 – TOPOGRAFIA REALIZADA ATRAVÉS DO MÉTODO LANG UTILIZANDO FONTE CONVENCIONAL. MOSAICIDADE ESTIMADA 40 SEGUNDOS DE ARCO.
FONTE: MARCELO G. HÖNNICKE**

O arranjo experimental para realização das medidas de retrodifração, está representado, esquematicamente, na Fig. 3. O feixe proveniente do anel de armazenamento (síncrotron) é pré-monocromatizado pelo monocromador da linha,

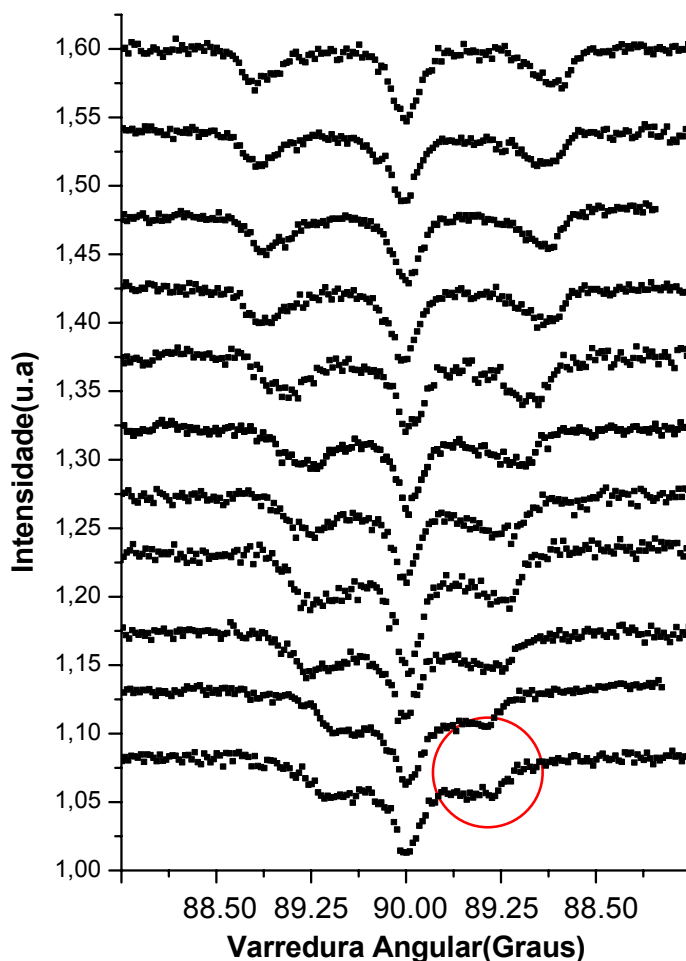
no caso um duplo cristal do tipo sagital, com focalização no infinito. Em seguida um conjunto monocromador quatro cristais (4C) dispersivo (+,-,-,+) (Dumond, 1937) foi montado em um difratômetro duplo eixo, independentemente do monocromador da linha, para assegurar uma estabilidade termo-mecânica do mesmo. O monocromador 4C Si(551) teve que ser utilizado para obtermos um feixe com baixa divergência vertical $\Delta\theta = 8 \times 10^{-6}$ rad e baixa cromaticidade $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2,6 \times 10^{-6}$ aproximação de onda plana e monocromática incidente sobre a lâmina de LiF(600). A lâmina de LiF[100] foi colocada sobre um difratômetro Hubber 6-círculos.



**FIGURA 35 - ARRANJO EXPERIMENTAL PARA OBTENÇÃO DOS PERFIS DE DIFRAÇÃO DE UMA LÂMINA DE LiF[100], UTILIZANDO RETRODIFRAÇÃO DE RAIOS X, NA ESTAÇÃO XRD2 DO LNLS.
FONTE: O AUTOR**

A detecção foi feita, quando possível, medindo-se o feixe retrodifratado (feixe h) através de um detector cintilador e, medindo-se o feixe difratado na direção e sentido de incidência (feixe o) através de um outro detector cintilador colocado logo após o cristal de LiF.

Alguns perfis típicos de retrodifração obtidos a partir do feixe o são mostrados na Fig. 36. A difração escolhida do LiF foi (600) em uma energia de aproximadamente 9,238 keV.



**FIGURA 34 – MEDIDAS DE RETRODIFRAÇÃO DO LiF (600).
FONTE: O AUTOR**

Aspectos interessantes podem ser observados na Fig. 34. O primeiro deles é um decréscimo de intensidade exatamente a 90° . Este “antipico” está relacionado com a difração de múltiplos planos, simultaneamente – difração múltipla. As difrações múltiplas ocorrem em ângulos de difração exatamente a 90° .

Outro aspecto, é a variação da posição angular dos perfis de difração do LiF(600), simétricos em relação a 90° . Esta variação angular acontece a medida que alteramos a energia incidente sobre a amostra.

As possíveis oscilações (franjas pendellosung) deveriam ser observadas na área circulada (Fig.34). Esse comportamento infelizmente não foi observado. Embora a onda incidente no cristal possa ser considerada uma onda plana e monocromática, acreditamos que a banda espectral não seja adequada a este experimento (perfil largo), o que provavelmente influenciou na não detecção das oscilações. Outro motivo seria a qualidade cristalina das amostras.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Cristais mosaicos de alexandrita e fluoreto de lítio foram caracterizados estruturalmente através de imagens topográficas e medidas de perfis de difração utilizando fontes convencionais de raios x. Os perfis experimentais do cristal alexandrita mostraram um alto grau de mosaicidade (da ordem de 18 minutos de arco) logo, as amostra foram consideradas inviáveis para o nosso objetivo (comprovar que cristais mosaicos se comportam como perfeitos em regime de retrodifração de raios x). Um processo de mosaicidade controlada foi realizado em um cristal perfeito de silício onde se obteve um bom acordo entre o perfil de difração experimental e o perfil teórico. Em vista disto, interpretou-se o processo de mosaicidade controlada como sendo completamente viável. A amostra encontra-se pronta para medidas em regime particular de retrodifração em fontes convencionais ou luz síncrotron. Neste trabalho, as mesmas não foram efetuadas por motivo de escassez de tempo. As medidas realizadas com o fluoreto de lítio apresentaram resultados animadores. As imagens topográficas mostraram várias regiões uniformes com perfis de difração de larguras e formas satisfatórias. Os resultados das medidas de retrodifração de raios x realizadas no LNLS não puderam ser comparados com a literatura. Entretanto, acreditamos que é possível que os mesmos possam ser melhorados, como por exemplo, diminuir o tamanho do feixe incidente sobre a amostra, realizar um processo de polimento menos agressivo aos cristais e utilizar um monocromador de menor divergência e cromaticidade.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nesses resultados preliminares podemos fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- a) Fazer polimento mecânico-químico nos cristais com maior qualidade;
- b) Determinar com a maior precisão possível o valor do parâmetro de rede da amostra;
- c) Realizar caracterização da mosaicidade de novas amostras de LiF;
- d) Repetir as medidas e as análises de dados apresentadas aqui.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Authier, A. **Dynamical theory of x-ray diffraction**. Oxford University Press Inc., New York, 2001.

Born, M., Wolf, E. **Principles of optics**. Cambridge, 7ed., 1999. 952p.

Caticha, A., Caticha-Ellis, S. **Dynamical theory of x-ray diffraction at Bragg angles near $\pi/2$** . Physical Review B 25 (2), 971, 1982.

Cusatis, C., Udrón, D., Mazzaro, I., Giles, C., Tolentino, H. **X-ray back-diffraction profiles with a Si(111) plate**. Acta Cryst. A 52, 614, 1996.

Dumont, J. W. M. **Theory of the use of more than two successive x-ray crystal reflections to obtain increased resolving power**. Phys. Rev. 52, 872, 1937.

Giles, C., **Difração de Raios X em ângulos de Bragg em torno de $\pi/2$** . Dissertação de Mestrado, UFPR, 1991.

Giles, C., Cusatis, C. **Measurements of transmitted diffraction profiles on Bragg angles at $\pi/2$** . Appl. Phys. Lett. 59(6), 641, 1991.

Hönnicke, M.G.; Mazzaro, I.; Cusatis, C.; Etagens, V.H. **Câmara Para Topografia de Raios x Com Translação Elástica**. Anais do XXII Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada, São Lourenço, MG, 1999.

Nakata, T., Hashizume, H. **X-Ray Diffraction Curves from Mosaic Crystals at Near-Normal Incidence Angles**. Jap. J. of Appl. Phys. 28(7), 83, 1989.

Pinsker, Z.G. **Dynamical scattering of x-rays in crystals**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1978.

Rodrigues, A.R.D; Cusatis, C.; Mazzaro, I. **Construção, Calibração e Exemplos de Aplicações de um Difrator de Duplo Eixo**. Revista de Física Aplicada e Instrumentação 2(4), 395, 1987.

del Rio, M. S., Dejus, R.J. **X-ray Oriented Programs (XOP 2.1)**, 2000.

Tanner, B.K. **X-ray diffraction topography**. Pergamon Press, 1976.

Udrón, D. **Procura das Coincidências com Raias de Fluorescências na Retrodifração em Cristais Perfeitos e Mosaicos**. UFPR, 1994.

Zhang, Q.; Hu, B.; Deng, P.; Gan, F. **X-ray topographic investigation of dislocations in Czochralski-grown alexandrite ($BeAl_2O_4:Cr$) single crystal.** J.Phys. D: Appl. Phys. 26, A92-A97, 1993.

Zachariasen, W. **“Dynamical of X-Ray Diffraction in Crystals”.** Ed. Dover, 1967.

