



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FRANCISCO TIAGO LEITÃO MUNIZ

ANÁLISE DA EQUAÇÃO DE SCHERRER PELA TEORIA DINÂMICA
DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X APLICADA A DISTRIBUIÇÕES DE
TAMANHO DE CRISTALITOS

FORTALEZA

2017

FRANCISCO TIAGO LEITÃO MUNIZ

ANÁLISE DA EQUAÇÃO DE SCHERRER PELA TEORIA DINÂMICA DA
DIFRAÇÃO DE RAIOS X APLICADA A DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE
CRISTALITOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

FORTALEZA
2017

FRANCISCO TIAGO LEITÃO MUNIZ

ANÁLISE DA EQUAÇÃO DE SCHERRER PELA TEORIA DINÂMICA DA
DIFRAÇÃO DE RAIOS X APLICADA A DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE
CRISTALITOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 03/04/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Carlos Oliveira Paiva Santos
Universidade Estadual Paulista (Unesp - Araraquara)

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso
Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

- L548a Leitão Muniz, Francisco Tiago.
 Análise da Equação de Scherrer pela Teoria Dinâmica da difração de raios X aplicada a distribuições de tamanho de cristalitos / Francisco Tiago Leitão Muniz. – Fortaleza, 2017.
 100.:il.
- Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Fortaleza, 2017.
 Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.
 Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.
1. Teoria Dinâmica. 2. Equação de Scherrer. 3. Difração de raios X. I. Título.
- CDD:530
-

*A Fátima e Evaldo,
A Renata e Clarice,
A Fábio e Lucas.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, bem como por tudo que me tem proporcionado passar no decorrer dela,

Ao programa de pós-graduação em Física da UFC, pela oportunidade de cursar o doutorado,

Ao CNPq, por ter concedido a bolsa,

Ao professor José Marcos Sasaki pela orientação prestada,

Aos colegas de laboratório, não apenas pela ajuda, mas pela convivência saudável e amizade cultivada neste período,

A todos os bolsistas da computação que passaram pelo laboratório de Difração de raios X: Franzé, Yuri, Marcelo e Guilherme, pela ajuda nas dúvidas com programação,

À minha esposa Renata e minha filha Clarice pelo amor demonstrado através da paciência e compreensão neste período,

Aos meus pais, Evaldo e Fátima, pelo incentivo, educação e amor demonstrados em cada dia de convivência,

Aos meus irmãos, Fábio e Lucas, pelo companheirismo e amizade cultivada.

RESUMO

A equação de Scherrer é uma ferramenta amplamente utilizada para determinar o tamanho de cristalito em amostras policristalinas. No entanto, não é inteiramente clara a confiabilidade de sua aplicação para cristalitos de tamanhos grandes porque a sua dedução é baseada na teoria cinemática de difração de raios x. Para cristais grandes e perfeitos, é mais adequado utilizar a teoria dinâmica de difração de raios X. Por causa do aparecimento de materiais policristalinos com um alto grau de perfeição cristalina e de tamanhos grandes acreditamos que seja importante estabelecer um limite de tamanho de cristalito para os quais a equação de Scherrer pode ser aplicada. Neste trabalho, os perfis de difração dos picos são calculados utilizando a teoria dinâmica da difração de raios X para várias reflexões de Bragg e tamanhos de cristalitos de Si, LaB_6 e CeO_2 . A largura a meia altura dos picos (FWHM) é então extraída e o tamanho de cristalito é calculado utilizando a equação de Scherrer. Mostrou-se que para cristais com coeficientes de absorção linear abaixo de $2117,3 \text{ cm}^{-1}$ a equação de Scherrer é válida para cristalitos com tamanhos até 600 nm . Mostra-se também que à medida que o tamanho aumenta apenas os picos com valores de 2θ mais elevados fornecem bons resultados, e se formos utilizar picos com $2\theta > 60^\circ$ o limite para o uso da equação de Scherrer irá até $1 \mu\text{m}$. Em seguida foi feito um estudo levando em consideração distribuições de tamanho de cristalito (gaussiana e lognormal) para cristais de LaB_6 . Foram calculados os perfis de difração pela teoria dinâmica considerando distribuições de tamanho de cristalito estreitas e largas. Foi mostrado que quanto maior o valor do desvio padrão, ou seja, mais alargada for a função distribuição, maior também será o erro no valor do tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherrer nestes perfis. Também foi mostrado que, para quaisquer das distribuições centralizadas em qualquer região de tamanho e para qualquer valor de desvio padrão utilizados, a largura integrada (FWHM_{int}) dos picos de difração fornece melhores resultados para o tamanho de cristalito do que a largura do pico (FWHM).

Palavras-chave: Teoria Dinâmica. Equação de Scherrer. Difração de raios X.

ABSTRACT

The Scherrer equation is a widely used tool to determine the crystallite size of polycrystalline samples. However, it is not clear if one can apply it to large crystallite sizes because its derivation is based on the kinematical theory of X-ray diffraction. For large and perfect crystals, it is more appropriate to use the dynamical theory of X-ray diffraction. Due to appearance of polycrystalline materials with a high degree of crystalline perfection and large sizes, it is the authors' belief that it is important to establish the crystallite size limit for which the Scherrer equation can be applied. In this work, the diffraction peak profiles are calculated using the dynamical theory of X-ray diffraction for several Bragg reflections and crystallite sizes for Si, LaB₆ and CeO₂. The full width at half-maximum is then extracted and the crystallite size is computed using the Scherrer equation. It is shown that for crystals with linear absorption coefficients below 2117.3 cm⁻¹ the Scherrer equation is valid for crystallites with sizes up to 600 nm. It is also shown that as the size increases only the peaks at higher 2θ angles give good results, and if one uses peaks with $2\theta > 60^\circ$ the limit for use of the Scherrer equation would go up to 1 μ m. Next, a study was carried out taking into account crystallite size distributions. The diffraction profiles were calculated by dynamic theory considering narrow and wide distributions (Gaussian and Lognormal) of crystallite size to crystals of LaB₆. It was shown that the larger the value of the standard deviation, ie, the wider the distribution function, the greater the error in the crystallite size value obtained by the Scherrer equation in these profiles. It has also been shown that for any of the centered distributions in any region of size and for any standard deviation value used in this work, the integrated width (FWHM int) of the diffraction peaks provides better results for the crystallite size in comparison to the peak width (FWHM).

Keywords: Scherrer equation. powder diffraction. X-ray diffraction. dynamical theory.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de planos hkl para o LaB_6 , utilizados neste trabalho, juntamente com as respectivas posições angulares 2θ para a radiação de $\text{Cu } K\alpha_1$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). Os fatores de estrutura (F) foram calculados utilizando os fatores de forma atômica dados por Waasmaier e Kirfel (1995). Para a correção anômala foram utilizados f' e f'' dados por Cromer (1970), que para a radiação de $\text{Cu } K\alpha_1$ são $f'(\text{La}) = 1,41534$, $f''(\text{La}) = 9,12962$, $f'(\text{B}) = 0,00934416$ e $f''(\text{B}) = 0,00398772$. As FWHMs, aqui calculadas e obtidas em 2θ , foram extraídas diretamente das <i>rocking curves</i> usando o ângulo para as posições de metade da intensidade máxima de cada lado do pico.	62
Tabela 2 – Lista de planos hkl para o Si juntamente com as respectivas posições angulares 2θ para a radiação de $\text{Cu } K\alpha_1$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). Para a correção anômala, foram utilizados f' e f'' dados por Cromer (1970), que para a radiação de $\text{Cu } K\alpha_1$ são $f'(\text{Si}) = 0,256147$ e $f''(\text{Si}) = 0,334043$	63
Tabela 3 – Lista de planos hkl para o CeO_2 juntamente com as respectivas posições angulares 2θ para a radiação de $\text{Cu } K\alpha_1$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). Para a correção anômala, foram utilizados f' e f'' dados por Cromer (1970), que para a radiação de $\text{Cu } K\alpha_1$ são $f'(\text{Ce}) = -1,89667$, $f''(\text{Ce}) = 9,76197$, $f'(\text{O}) = 0,0500384$ e $f''(\text{O}) = 0,0326925$	64
Tabela 4 – Lista de tamanhos de cristalito.	78
Tabela 5 – Lista de dados usados na distribuição lognormal.	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Geometria da difração [32].	23
Figura 2 – Comportamento previsto para a intensidade refletida nas teorias cinemática e dinâmica [20].	27
Figura 3 – Geometria de espalhamento para dois vetores de ondas espalhados S e S' deslocados de ΔS [32].	28
Figura 4 – Convolução do perfil geométrico instrumental, o perfil do comprimento de onda e a função do alargamento devido a amostra produzindo assim o perfil observado [39].	31
Figura 5 – Efeito Borrmann [4].	32
Figura 6 – a) Direção dos feixes difratado (1) e transmitido (2) e (3) em condições de transmissão anômala. b) feixes revelados nos filmes [3].	33
Figura 7 – Transmissão anômala. (a) Difração de Laue para cristal fino. (b) Difração de Laue para cristal espesso. (c) Intensidade transmitida por um cristal fino mostrada na curva acima e para um cristal espesso na curva abaixo [3].	34
Figura 8 – Propagação das ondas estacionárias entre os planos atômicos [3].	34
Figura 9 – Planos atômicos perfeitos dentro de um bloco [43].	36
Figura 10 – Modelo de blocos mosaicos [43].	37
Figura 11 – A parte imaginária do vetor de onda representa a absorção, que é normal à superfície do cristal. A parte real do vetor de onda descreve a propagação da onda [3].	44
Figura 12 – Esfera de Ewald e a lei de Bragg [3].	49
Figura 13 – Esfera de Ewald corrigida pelo índice de refração do meio cristalino. L , o ponto Laue é o centro da esfera considerando o vácuo como meio e Q é o centro da esfera considerando o meio. H é o vetor da rede recíproca [3].	49
Figura 14 – Superfícies de dispersão [3].	50
Figura 15 – Representação geométrica dos parâmetros de dispersão [3].	51
Figura 16 – Difração em um cristal para os casos Bragg e Laue [46].	52
Figura 17 – Fluxograma da rotina para o cálculo.	58
Figura 18 – Cella unitária do LaB_6	59
Figura 19 – Cella unitária do Si	59
Figura 20 – Cella unitária do CeO_2	60

Figura 21 –(a) Geometria de difração usada nos cálculos pela teoria dinâmica: caso Bragg simétrico. Exemplos de <i>rocking curves</i> (b), (c) obtidos pela teoria dinâmica para dois tamanhos de cristalitos, 10 nm e 1 μ m. I_D e I_0 são as intensidades dos feixes difratado e incidente, respectivamente. (d) Comparação da FWHM obtida a partir das <i>rocking curves</i> da teoria dinâmica e a FWHM obtida usando a equação de Scherrer para $D = 10$ nm [64].	65
Figura 22 –Parte superior: fatores de estrutura calculados para o Si, LaB_6 e CeO_2 para $\lambda = 1.540598$ Å. Os fatores de estrutura são muito diferentes quando se compara os cristais uns com os outros. Parte inferior: a FWHM extraída da teoria dinâmica calculada por meio das <i>rocking curves</i> para os mesmos três cristais. As FWHMs dos três cristais são as mesmas e seguem a curva determinada pela equação de Scherrer [64].	66
Figura 23 –Perfil obtido pela Teoria Dinâmica para o LaB_6 para os valores de 10, 20, 30, 40 e 50 nm de tamanho de cristalitos.	67
Figura 24 –Perfil obtido pela Teoria Dinâmica para o LaB_6 para os valores de 10, 20, 30, 40 e 50 nm de tamanho de cristalitos.	68
Figura 25 –Gráfico dos valores para FWHM obtidos para o LaB_6 para os valores de 10, 20, 30, 40 e 50 nm de tamanho de cristalitos.	69
Figura 26 –Comparação das FWHM's (LaB_6) para os seguintes tamanhos de cristalito: 100, 250, 500, 750 e 1000.	70
Figura 27 –Comparação da FWHM (LaB_6) para tamanho do cristalito de 1000 nanômetros e a curva prevista pela equação de Scherrer para o mesmo tamanho de cristalito.	70
Figura 28 –Comparação das FWHM's calculadas para LaB_6 , CeO_2 , Si e a curva de Scherrer para cristalitos de 1 micrômetros.	71
Figura 29 – D_S , o tamanho de cristalito obtido a partir da equação de Scherrer; D_D , cristalito o tamanho usado nas computações de difração dinâmicos. Este resultado refere-se a o cristal LaB_6	71
Figura 30 – D_S , o tamanho de cristalito obtido a partir da equação de Scherrer; D_D , cristalito o tamanho usados nas computações de difração dinâmicos. Este resultado refere-se ao cristal Si.	72
Figura 31 – D_S , o tamanho de cristalito obtido a partir da equação de Scherrer; D_D , cristalito o tamanho usados nas computações de difração dinâmicos. Este resultado refere-se a o cristal CeO_2	73

Figura 32 – Comparação do tamanho do cristalito obtido usando a equação de Scherrer e utilizando no cálculo de difração dinâmica das <i>rocking curves</i> para LaB_6 . D_S , o tamanho de cristalito obtido a partir da equação de Scherrer; D_D , tamanho de cristalito usado nos cálculos dinâmicos de difração. (110): $2\theta = 30,385^\circ$, (333): $2\theta = 148,432^\circ$	74
Figura 33 – Comparação do tamanho do cristalito obtido usando a equação de Scherrer e utilizando no cálculo de difração dinâmica da <i>rocking curves</i> para Si. D_S , o tamanho de cristalito obtido a partir da equação de Scherrer; D_D , tamanho de cristalito usado nos cálculos dinâmicos de difração. (111): $2\theta = 28,443^\circ$, (620): $2\theta = 127,553^\circ$	75
Figura 34 – Comparação do tamanho do cristalito obtido usando a equação de Scherrer e utilizando no cálculo de difração dinâmica da <i>rocking curves</i> para CeO_2 . D_S , o tamanho de cristalito obtido a partir da equação de Scherrer; D_D , tamanho de cristalito usado nos cálculos dinâmicos de difração. (111): $2\theta = 28,549^\circ$, (620): $2\theta = 128,408^\circ$	75
Figura 35 – Função Gaussiana para diversos valores de μ	79
Figura 36 – Perfis de difração calculados via teoria dinâmica considerando que as contribuições individuais dos cristalitos de tamanho diferente são representadas pela função gaussiana centralizada em 10 nm.	80
Figura 37 – Ampliação do pico (110) resultante das cinco distribuições gaussianas centradas em 10 nm.	81
Figura 38 – FWHM's e FWHM's integradas obtidas por meio dos cálculos dos perfis via teoria dinâmica considerando que as contribuições individuais dos cristalitos de tamanho diferente são representadas pela função gaussiana	81
Figura 39 – Tamanhos de cristalito obtido a partir das FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 10 nm.	82
Figura 40 – FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 100 nm.	83
Figura 41 – Tamanhos de cristalito obtido a partir das FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 100 nm.	84
Figura 42 – FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 1000 nm.	85
Figura 43 – Tamanhos de cristalito obtido a partir das FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 1000 nm.	85
Figura 44 – FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 10000 nm.	86

Figura 45 – Tamanhos de cristalito obtido a partir das FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 10000 nm.	87
Figura 46 – Erro para o cálculo do tamanho de cristalito obtido a partir das FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 10 nm.	88
Figura 47 – Erro para o cálculo do tamanho de cristalito obtido a partir das FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 10 nm. . . .	88
Figura 48 – Função lognormal centrada em 10 nm.	90
Figura 49 – Perfil de difração usando a distribuição lognormal para o plano (110) de cristalitos de 10 nm.	91
Figura 50 – FWHM's e FWHM's integradas para distribuições lognormal centradas em 10 nm.	92
Figura 51 – Tamanhos de cristalitos obtidos a partir das FWHM's e pelas FWHM's integradas usando distribuições lognormal centradas em 10 nm.	92
Figura 52 – FWHM's e FWHM's integradas para distribuições lognormal centradas em 100 nm.	93
Figura 53 – Tamanhos de cristalitos obtidos a partir das FWHM's e pelas FWHM's integradas usando distribuições lognormal centradas em 100 nm.	93
Figura 54 – FWHM's e FWHM's integradas para distribuições lognormal centradas em 1000 nm.	94
Figura 55 – Tamanhos de cristalitos obtidos a partir das FWHM's e pelas FWHM's integradas usando distribuições lognormal centradas em 1000 nm.	94
Figura 56 – FWHM's e FWHM's integradas para distribuições lognormal centradas em 10000 nm.	95
Figura 57 – Tamanhos de cristalitos obtidos a partir das FWHM's e pelas FWHM's integradas usando distribuições lognormal centradas em 10000 nm.	95

LISTA DE SÍMBOLOS

$\vec{E}_0$	Campo elétrico associado à onda incidente
$\vec{E}_H$	Campo elétrico associado à onda espalhada
ω_0	Frequência angular característica da onda incidente
$\vec{D}$	Deslocamento elétrico no meio cristalino
$\vec{K}_0^e$	Número de onda da onda incidente fora do cristal
$\hat{\mu}$	Vetor que define a direção de propagação fora do cristal
$\vec{K}_H$	Número de onda da onda incidente dentro do cristal
Δ	Pequena quantidade muito menor do que um
γ_0	Cosseno diretor do ângulo de incidência
γ_H	Cosseno diretor do ângulo de difração
$\vec{n}$	Vetor que define a direção normal à superfície do cristal
κ	Constante dielétrica do cristal
α	Polarizabilidade por unidade de volume
ψ	Função periódica da posição
m	Carga do elétron
m	Massa do elétron
ω_0	Frequência de oscilação de elétron em torno do átomo em seu estado fundamental
V	Volume da célula unitária
F_H	Fator de estrutura do cristal
$\vec{H}$	Vetor da rede recíproca
$\rho(\vec{r})$	Densidade de carga elétrica do cristal
f_H	Fator de espalhamento atômico
C	Polarização do cristal
ϵ_0	Permeabilidade elétrica do vácuo
$\vec{M}$	Vetor magnetização
K	Módulo do vetor de onda
ξ_0 e ξ_H	São os chamados ‘tie point’, que são as diferenças entre o vetor de onda da onda dentro do cristal e o vetor de onda da onda dentro do cristal corrigido pelo índice de refração
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo
ν	Frequência de oscilação associada à onda incidente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Motivação	19
1.2	Objetivo	20
1.3	Estrutura da Tese	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DA TEORIA CINEMÁTICA	22
2.1	Expressão da Intensidade na teoria Cinemática (TC)	22
2.2	Equação de Scherrer	27
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DA TEORIA DINÂMICA .	32
3.1	Efeito Borrmann	32
3.2	Extinções primária e secundária na teoria dinâmica	35
3.3	Introdução ao Formalismo Matemático da Teoria Dinâmica (TD)	37
3.4	A Constante dielétrica e sua periodicidade	41
3.5	Equações Fundamentais da Teoria Dinâmica	43
3.6	Os <i>tie points</i> e as Superfícies de Dispersão	48
3.7	A Expressão para a Intensidade: Caso Bragg Simétrico	52
4	METODOLOGIA	57
5	RESULTADOS - EQUAÇÃO DE SCHERRER APLICADA EM AMOSTRAS COM PRONUNCIADA UNIFORMIDADE NO TAMANHO DE CRISTALITO	61
6	RESULTADOS - EQUAÇÃO DE SCHERRER APLICADA EM AMOSTRAS CONSTITUÍDAS DE DISTRIBUIÇÕES HE- TEROGÊNEA NO TAMANHO DE CRISTALITOS	77
6.1	Resultados para a função Gaussiana	78
6.2	Resultados para a função lognormal	90
7	CONCLUSÃO	96
	REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

Quando o assunto em foco é a caracterização de materiais, não podemos deixar de citar a difração de raios X, já que se trata de uma técnica que possibilita a obtenção de importantes informações referentes à rede cristalina, tais como a identificação e a quantificação das fases presentes em um sistema policristalino multifásico, análise do tamanho do cristalito e a microdeformação da rede cristalina, análise da ocupação de sítios cristalográficos por dopantes adicionados, a obtenção das distâncias interatômicas e outros fatores referentes à estrutura cristalina. No decorrer da história muitos pesquisadores contribuíram para o desenvolvimento de uma teoria que explicasse a produção, a propagação, bem como a interação desta radiação com a matéria, fundamentando assim a conhecida teoria cinemática da difração de raios X [1]. Teoria essa que tem por característica possuir um tratamento um tanto geométrico do fenômeno, associando a difração de raios X com a interferência construtiva causada pela diferença de caminho percorrido pelo feixe espalhado pelos planos que contribuem para a difração e também trata o espalhamento de cada elemento de volume da amostra como sendo independente dos outros elementos de volume ao seu redor em cristais imperfeitos. Laue, Knipping e Friedrich demonstraram analítica e experimentalmente por meio das três equações de Laue em 1912, que os cristais se comportam como uma rede de difração devido ao fato de que as dimensões da célula unitária serem da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente e que os raios X são de natureza ondulatória. Posteriormente, William Henry Bragg e seu filho Laurence Bragg, formularam de forma simples uma lei básica para estudos de difração conhecida como a lei de Bragg [5],[6] e [7].

Com o passar do tempo, experimentos realizados indicavam uma falta de concordância com os resultados previstos pela teoria cinemática para cristais com maiores dimensões, chegando até a um longo afastamento do que a teoria previa, levando então a entender que esta teria um domínio de validade apenas para pequenos cristais. Uma destas experiências foi realizada por Borrmann [3] que ao fazer difração em uma amostra girando sob um eixo perpendicular ao seu plano que contém os feixes, notou a presença de um segundo feixe transmitido pela amostra. Além de não explicar a presença deste feixe, a teoria cinemática também mostrava certas inconsistências físicas para cristais de maiores espessuras, tais como, o fato de que a intensidade da onda espalhada não ser a mesma da onda incidente, a presença de um deslocamento quase imperceptível das posições de máximos dos picos de difração e que como possui uma abordagem puramente geométrica, foi observado que o princípio da conservação da energia também falha neste

tratamento [4].

Estes fatos estão além dos conceitos desenvolvidos pelo escopo da teoria cinemática da difração. Após pesquisas subsequentes, concluiu-se que havia efeitos que poderiam ser desprezados em cristais finos ($\mu t \ll 1$), mas com o aumento da espessura do cristalito, a parcela de contribuição destes para com os resultados se tornava maior a ponto de não poderem ser desprezados. A consideração destes efeitos, os quais são conhecidos como extinção primária, extinção secundária, absorção, entre outros, levaram a formulação de uma nova teoria da difração que leva em consideração todas as interações dos campos de onda presentes no interior do cristal, chamada de teoria dinâmica da difração de raios X, que geralmente é utilizada quando se trabalha com a difração em monocristais de alta perfeição cristalina na qual, a teoria cinemática é considerada uma aproximação para cristais de pequenas espessuras [8]. Então podemos entender que a validade da teoria cinemática está ligada ao fato de que seu tratamento simplesmente não explica o que ocorre no interior do cristal e o acréscimo dos efeitos anteriormente citados que serão explicados mais detalhadamente nos próximos capítulos. Alguns anos depois, desenvolvendo sua abordagem, Ewald notou a grande conveniência de usar os conceitos de superfícies de dispersão tão utilizados nos estudos de eletrodinâmica, já que a difração de raios X também é caracterizada pela presença de uma quantidade de energia que é absorvida durante a propagação das ondas eletromagnéticas no interior do cristal. Logo, o desenvolvimento de uma teoria (teoria dinâmica) que fizesse estas considerações, oferecia uma maior exatidão e uma melhor adequação com os resultados obtidos.

Os primeiros desenvolvimentos da teoria dinâmica foram iniciados com o trabalho de Darwin [9], [10] em 1914. Ele notou que o uso de algumas considerações da teoria cinemática, como o fato de que as intensidades da onda incidente e da onda refletida, em cristais espessos, levava à violação do princípio da conservação da energia. Assim, ele introduziu um modelo onde ocorreriam sucessivas reflexões em planos paralelos adjacentes pertencentes ao meio cristalino. Ao construir seu modelo, ele assumiu que em cada plano da rede cristalina a onda incidente gera uma onda refletida e uma onda transmitida e cada uma destas gera uma onda incidente e uma onda transmitida, e assim sucessivamente. Partindo dessas considerações ele conseguiu obter uma forma correta para a intensidade refletida para cristais perfeitos e mostrou que ela é proporcional ao módulo do fator de estrutura, diferentemente da teoria cinemática, onde a intensidade é proporcional ao quadrado do mesmo. Também conseguiu mostrar que a largura total a meia altura do pico de difração (FWHM) é proporcional ao módulo do fator de estrutura e que o centro da reflexão é ligeiramente deslocado do ângulo de Bragg. Partindo deste modelo, ele conseguiu obter uma forma correta para a expressão da intensidade refletida para cristais

perfeitos e analisando a divergência entre suas previsões teóricas e as medidas experimentais, ele chegou à conclusão que esta se dava devido aos fenômenos de extinção [11], que estão relacionados a atenuação no feixe difratado além do previsto na teoria cinemática. Posteriormente, ele também aplicou a teoria dinâmica para cristais imperfeitos [12]. Em trabalhos mais recentes a teoria dinâmica de Darwin tem sido aplicada em estruturas cristalinas planas paralelas [13] e também estudos de casos Bragg e Laue assimétricos e difração múltipla [14].

Uma outra formulação para a teoria dinâmica aparece com Ewald, onde esta tem como importante aspecto o fato de se utilizar a noção de campos de onda. Estes campos, que se propagam dentro do cristal e excitam os dipolos elétricos, são constituídos por uma soma de ondas planas que possuem vetores de onda que podem ser deduzidos por meio de translações no espaço recíproco [15]. Nos anos 20, houve uma intensa discussão com respeito à dependência da intensidade difratada por cristais perfeitos com o fator de estrutura, se esta seria proporcional ao seu módulo ou ao seu quadrado? Em sua abordagem ele confirmou o que Darwin tinha concluído, que a intensidade do feixe refletido é proporcional ao módulo do fator de estrutura. Outra peculiaridade do trabalho de Ewald, é que ele notou a grande conveniência de usar os conceitos de superfícies de dispersão tão utilizados nos estudos de eletrodinâmica, já que a difração de raios X também é caracterizada pela presença de uma quantidade de energia que é absorvida durante a propagação das ondas eletromagnéticas no interior do cristal [11]. Logo, o desenvolvimento de uma teoria (teoria dinâmica) que fizesse estas considerações, oferecia uma maior exatidão à teoria e uma melhor adequação com os resultados obtidos.

Como veremos posteriormente, uma diferença básica entre a teoria dinâmica e a teoria cinemática, é que a primeira tem seu formalismo baseado na equação de onda proveniente das equações de Maxwell do eletromagnetismo. E no tratamento da teoria dinâmica proposto por Laue, em contraste com o tratamento de Ewald (microscópico), ele possui um caráter mais macroscópico, devido ao fato de se fazer uso de grandezas físicas que são macroscópicas do meio cristalino como, por exemplo, a densidade eletrônica de carga [15]. Desde que se considere que o cristal seja constituído basicamente de um arranjo tridimensional de átomos e que estes exibem certa periodicidade em sua rede cristalina, a densidade eletrônica pode ser expressa por uma função (ondas de Bloch) que também exhibe esta periodicidade, como também todas as outras grandezas que têm relações com a densidade eletrônica, como a susceptibilidade, polarizabilidade por unidade de volume e a constante dielétrica [3].

A aplicação desta teoria não foi muito pronunciada por um longo tempo, mas com o avanço dos estudos na área da indústria dos semicondutores [16], devido sua grande

viabilidade nas aplicações tecnológicas, onde estes são cristais obtidos através do crescimento de grãos razoavelmente perfeitos, um crescente número de pesquisas tem aparecido com o objetivo de se obter uma análise mais exata quando estamos tratando com cristais espessos.

Dentre os trabalhos desenvolvidos utilizando a teoria dinâmica da difração de raios X citaremos algumas que tiveram alguma contribuição para o desenvolvimento da presente tese. Dentre os aspectos fundamentais da teoria dinâmica da difração, estão os fenômenos de extinção. As extinções primária e secundária são estudadas usando a teoria dinâmica da difração em cristais imperfeitos. Dentre os trabalhos escritos, Kuriyama e Miyakawa (2008) [17] formularam uma teoria que permite que as amplitudes dos coeficientes de Fourier da expansão da densidade eletrônica de carga elétrica são funções que variam no tempo em resposta aos distúrbios provenientes das interações com as imperfeições e em [18] temos um tratamento da deformação em cristais usando a equação de Takagi, onde esta deformação é representada por um gradiente de tensão constante e métodos de aproximação são encontrados considerando a mecânica quântica. Outras aplicações da teoria dinâmica em cristais apresentando defeitos podem ser vistas em [19], [20] e [21].

No trabalho desenvolvido por Durbin (1987) [22] temos uma extensão da teoria dinâmica que foi feita considerando a inclusão da interação da radiação eletromagnética com o spin do elétron. Neste trabalho foi mostrado que a largura de Darwin magnética é três ordens de grandeza menor que a largura de Darwin tipicamente considerada. Numa simples aplicação foi mostrado que a polarização varia devido o espalhamento magnético.

Já Caticha (1992) [23] mostra que as teorias cinemática e dinâmica fornecem resultados equivalentes para intensidades fracas. As simulações foram feitas usando a teoria dinâmica de Laue e aplicando-a no plano (111) para cristais de silício. Cálculos semelhantes foram feitos utilizando a Teoria Dinâmica de Darwin [24]. Em [25] ele também apresenta uma abordagem alternativa à teoria dinâmica da difração, usando as equações da eletrodinâmica quântica na interação de um campo de radiação com uma corrente clássica e comparando os mesmo resultados obtidos pela teoria dinâmica da difração. Foi mostrado que as expressões que descrevem como ocorre a emissão dos fótons de Bloch são quase idênticas às usadas para descrever a emissão de fótons no vácuo e também que são governadas por distribuições de Poisson.

Através do uso das equações de Takagi, em [26] é mostrada a convergência dos resultados fornecidos pela teoria cinemática com a teoria dinâmica através de simulações dos perfis para silício e germânio e é mostrado o efeito da espessura do cristal. Quando os efeitos dinâmicos são proeminentes, as curvas exibem vários graus de assimetria. Já

em [27] a teoria dinâmica da difração de raios X é aplicada aos casos com n-feixes e tem sido obtida com base na teoria dinâmica de Takagi - Taupin. Nesta teoria é levada em conta corretamente os efeitos dos raios X incidentes arbitrariamente polarizados e os estados de polarização dos campos de onda de raios X em um cristal. Também utilizando cristais perfeitos de germânio, a dependência dos perfis de intensidade com a espessura e a orientação foi investigada por [28], incluindo os efeitos de absorção e espalhamento térmico difuso. Estudos envolvendo a Teoria Dinâmica com as propriedades das micro-ondas difratadas por meio periódicos dielétricos [29] e interações com fônons também foram feitos [30].

Neste trabalho foram usados como base para a apresentação da abordagem da teoria dinâmica presente no capítulo 3, os trabalhos de [8], [4] e de [3]. Na seção 3.1, foi usada a notação de [8] para definir os campos de onda dentro e fora do cristal, os vetores de onda e o coeficiente de absorção na direção normal. Na seção 3.2 até a seção 3.4 foi usada a notação do [3]. Já na seção 3.5 foi usada a notação do [8] devido à maneira conveniente em que a equação que relaciona a razão entre as intensidades difratada e incidente é dependente da espessura do cristal.

1.1 Motivação

Dois fatores foram de grande motivação para a realização deste trabalho: o primeiro foi o fato de que a equação de Scherrer é grandemente aplicada quando se deseja obter o tamanho de cristalito em uma amostra monocristalina. Sendo assim ela é bastante usada, mesmo sem uma absoluta certeza do domínio de validade para esta equação. O segundo foi devido ao fato de que a teoria dinâmica da difração de raios X oferece uma base bastante consistente física e matemática para os perfis de difração para monocristais, por sua fundamentação partir das equações de Maxwell e considerar bem as interações que ocorrem no meio cristalino.

Logo, visando confirmar a aplicabilidade da equação de Scherrer bem como sua região de validade (com respeito ao tamanho de cristalito), foram calculados os perfis pela teoria dinâmica e extraída as larguras total à meia altura (FWHM) dos picos para compará-los com os obtidos por Scherrer. Isso poderia reforçar a validação da teoria cinemática como uma aproximação da teoria dinâmica da difração para pequenos tamanhos de cristalitos. Além de estarmos validando, estaríamos também identificando esta região em que os resultados apresentados por ambas teorias convergissem, uma vez que a equação de Scherrer possui em sua base a teoria cinemática da difração.

1.2 Objetivo

Neste trabalho, utilizando as equações da teoria dinâmica da difração de raios X temos o objetivo de verificar a faixa de valores de tamanho de cristalito, para os quais a teoria dinâmica e a equação de Scherrer possuem resultados equivalentes. Assim, a região onde teremos concordância entre os resultados de ambas mostrará a região em que a teoria dinâmica e a teoria cinemática convergem. Estes resultados serão calculados por meio de simulações para dois casos:

(1) Para o caso em que tenhamos uma distribuição homogênea de tamanhos de cristalitos na amostra considerada, podendo assim ser bem representada apenas por um valor, que é seu tamanho médio [2]. Neste caso a função distribuição de tamanhos de cristalitos é uma função delta localizada no valor do tamanho médio de cristalito. Para este estudo foram utilizados policristais de silício, LaB_6 e CeO_2 (tendo em vista que são amostras que apresentam elevado grau de perfeição na rede cristalina, e logo, não inclui contribuição de microdeformação na FWHM) com o intuito de variar também o coeficiente de absorção normal do cristal, e assim, avaliar sua influência nos perfis simulados.

(2) Para o caso em que tenhamos uma distribuição não-homogênea no tamanho de cristalito, onde utilizaremos uma função distribuição de tamanho de cristalito para representar a amostra considerada. Esta função associará a cada tamanho, um peso probabilístico, de tal maneira que a amostra como um todo, será a somatória ponderada de todas as contribuições dos pesos individuais [31]. Serão utilizadas duas funções (gaussiana e lognormal).

nas simulações foram considerados cristais de simetria cúbica e que possuem baixa microdeformação em sua rede cristalina, fazendo assim, que a largura a meia altura do pico (FWHM), seja devida unicamente ao tamanho de cristalito.

1.3 Estrutura da Tese

O presente trabalho é apresentado em capítulos numerados de 1 a 6 sendo este o primeiro capítulo, que contém uma apresentação geral da teoria dinâmica da difração. O capítulo 2 apresenta brevemente alguns pontos fundamentais da teoria cinemática (cálculo da intensidade espalhada) e mostra a dedução da equação de Scherrer.

No capítulo 3 será mostrado o desenvolvimento das equações da teoria dinâmica a partir de seus princípios, e serão discutidos seus resultados, suas propriedades e suas implicações. No capítulo 4 será apresentada a proposta sugerida por esta tese, a estrutura do programa, bem como o modelo adotado para as simulações.

No capítulo 5 serão apresentados os resultados das simulações obtidas via teoria

dinâmica para o caso em que a amostra é composta de uma distribuição de cristais com pronunciada homogeneidade no tamanho de cristalito. A partir dos mesmos é extraída a largura a meia altura do pico (FWHM) e por meio desta é aplicada a equação de Scherrer para a obtenção do tamanho de cristalito.

No capítulo 6 serão apresentados os resultados das simulações obtidas para o caso que em amostra é composta de uma distribuição heterogênea no tamanho de cristalito. Neste caso, o perfil total é resultante de todas as somas das intensidades de cada tamanho de cristalitos presentes na amostra policristalina e estas intensidades serão ponderadas por uma função distribuição que se adeque a que é obtida pelos resultados experimentais. Como no capítulo anterior, será mostrado como se dá o comportamento da equação de Scherrer conforme se varie parâmetros desta distribuição de tamanho.

No capítulo 7, serão apresentadas as conclusões dos estudos realizados neste trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DA TEORIA CINEMÁTICA

A teoria cinemática (TC) foi o primeiro modelo teórico desenvolvido por físicos para explicar como ocorrem os processos de difração de raios X em materiais, bem como a interação entre o feixe monocromático que compõem a radiação incidente e a matéria que constitui a amostra. Entre suas bases encontram-se principalmente a equação de Bragg, as equações de Laue e a abordagem de Ewald para o espaço recíproco. A equação de Bragg fornece de maneira simples uma relação entre o comprimento de onda associado ao feixe incidente com os planos atômicos que constituem o material no qual irá incidir o feixe, e que contribuem para o espalhamento desta radiação. As equações de Laue nada mais são do que uma extensão vetorial da equação de Bragg em três dimensões, introduzindo também o conceito de vetor da rede recíproca como algo peculiar quando a equação de Bragg estiver sendo satisfeita. Já Ewald utilizou uma esfera para representar os números de onda associados ao feixe incidente e espalhado, onde a diferença destes é dada pelo vetor da rede recíproca e onde o módulo destes três é igual ao raio desta esfera, bem característico do processo onde haveria conservação do número de onda, e logo também da energia.

Em pesquisas posteriores usando estes princípios apresentados, foi possível obter relações entre importantes grandezas deste estudo, como: uma equação que relaciona a intensidade espalhada pelo cristal com o ângulo de espalhamento, bem como o efeito da temperatura nos perfis de difração, uma equação que relaciona a largura do pico à meia altura com a espessura do cristal e também uma relação entre a contribuição da microdeformação da rede nesta largura, entre outros trabalhos. Dada a importância destas duas equações para o desenvolvimento deste trabalho: a equação da razão entre as intensidades difratada e incidente e a equação que relaciona a largura do pico de difração com a largura a meia altura do pico (FWHM) com o tamanho do cristalito, conhecida como equação de Scherrer, reservamos um espaço onde será feita a dedução destas.

2.1 Expressão da Intensidade na teoria Cinemática (TC)

Considere um feixe monocromático de raios X incidindo sobre um cristal. Supondo que este feixe seja constituído de raios paralelos e que sua direção de propagação é definida pelo vetor unitário $\vec{S}_0$. Ao incidir sobre o cristal é conhecido que em algumas direções de incidência a lei de Bragg será satisfeita, e assim ocorrerá interferência construtiva, dando origem a um feixe espalhado que denotaremos por $\vec{S}$. Os átomos que

compõem o cristal podem ser representados por um vetor $\vec{R}_m^n$, em relação à origem do sistema de coordenadas, escrito da seguinte forma

$$\vec{R}_m^n = m_1\hat{a} + m_2\hat{b} + m_3\hat{c} + \vec{r}_n, \quad (2.1)$$

onde os três primeiros termos definem o vetor da origem à m-ésima cela unitária, e $\vec{r}_n$ é o vetor que liga a origem até a cela.

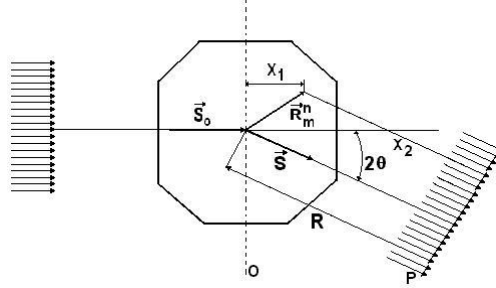


Figura 1: Geometria da difração [32].

O elétron no n-ésimo átomo espalha o campo elétrico incidente de acordo com seu fator de espalhamento atômico f_n . Suponha que o feixe de raios x incidentes tenham comprimentos de onda λ e a forma de uma onda plana na origem do cristal. Esta onda atinge o átomo, tocando no final do vetor $\vec{R}_m^n$, que se desloca de x_1 , tal que o valor do campo elétrico neste ponto é

$$\vec{\varepsilon}_0 = \vec{E}_0 e^{2\pi i[(c/\lambda)t - (1/\lambda)x_1]}, \quad (2.2)$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico do feixe incidente. O átomo espalha o campo incidente na direção do vetor $\vec{S}$, de tal modo que o seu valor, quando atinge o ponto P , a uma distância x_2 do átomo que está sendo considerado, é:

$$\vec{\varepsilon}_P = f_n \frac{e^2 \vec{E}_0}{mc^2 R} e^{2\pi i[(c/\lambda)t - (1/\lambda)(x_1 + x_2)]}, \quad (2.3)$$

onde e é a carga do elétron e m é a massa do elétron; c é a velocidade da luz; e f_n é o fator de espalhamento atômico. O caminho total que o feixe espalhado percorre do plano da origem O até o plano do detector em P é mostrado na Figura 1. Logo

$$x_1 = \vec{R}_m^n \cdot \vec{S}_0,$$

$$x_2 = R - \vec{R}_m^n \cdot \vec{S}, \quad (2.4)$$

$$x_1 + x_2 = R - (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{R}_m^n.$$

Logo, o campo elétrico no ponto P é dado por:

$$\vec{\varepsilon}_P = \frac{e^2 \vec{E}_0}{mc^2 R} f_n e^{2\pi i((c/\lambda)t - (1/\lambda)[R - (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{R}_m^n])}. \quad (2.5)$$

Como foi dito anteriormente, o espalhamento dos raios X incidentes pelos átomos no cristal tem o efeito de defletir estes na direção $\vec{S}$. Como resultado, os raios atravessam diferentes caminhos dentro do cristal o que gera uma diferença de fase entre vários raios que incidirão no plano P . O campo elétrico resultante em P pode ser calculado pela somas dos campos espalhados por cada átomo na expressão 2.5. De acordo com a definição de $\vec{R}_m^n$, devemos fazer a soma sobre todos os n átomos e somar todas as contribuições da cela unitária no cristal pela soma sobre m_1 , m_2 e m_3 , a quantidade de celas unitárias em cada direção, da seguinte maneira:

$$\vec{\varepsilon}_P = \frac{e^2 \vec{E}_0}{mc^2 R} \sum_n^N \sum_{m_1}^{M_1} \sum_{m_2}^{M_2} \sum_{m_3}^{M_3} f_n e^{2\pi i \left(\frac{c}{\lambda} t - \frac{R}{\lambda} + \left(\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) \cdot (\vec{r}_n + m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c}) \right)}. \quad (2.6)$$

Separando os termos que dependem de m_1 , m_2 e m_3 e usando a definição de fator de estrutura escrito em termos do fator de espalhamento pela expressão

$$F = \sum_n f_n e^{i \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}_n}, \quad (2.7)$$

é possível reescrever 2.6 como sendo

$$\vec{\varepsilon}_P = \frac{e^2 E_0}{mc^2 R} e^{i \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) (ct - R)} F \sum_{m_1}^{M_1} e^{i \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot m_1 \vec{a}} \sum_{m_2}^{M_2} e^{i \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot m_2 \vec{b}} \sum_{m_3}^{M_3} e^{i \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot m_3 \vec{c}}. \quad (2.8)$$

Com o intuito de simplificar a equação (2.8) é conveniente considerar que o cristal tenha a forma de um paralelepípedo onde seus lados sejam paralelos às bordas da cela unitária. O comprimento de cada borda do cristal é então simplesmente o número de celas ao longo da borda vezes a distância de cada borda da cela unitária, respectivamente, $m_1 a$, $m_2 b$ e $m_3 c$. É possível mostrar que o que foi assumido aqui não limitará a generalidade dos argumentos dos resultados obtidos posteriormente. Neste modelo, o cristal possui uma quantidade total de

$$M = M_1 \times M_2 \times M_3, \quad (2.9)$$

celas unitárias. Como a soma geométrica pode ser escrita

$$\sum_{m_1=0}^{m_1=M_1-1} re^m = a + ar + ar^2 + \dots + ar^{M-1} = \frac{ar^M - a}{r - 1} \quad (2.10)$$

podemos escrever

$$\sum_{m_1=0}^{m_1=M_1-1} e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)(\vec{S}-\vec{S}_0) \cdot m_1 \vec{a}} = e^0 + e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)(\vec{S}-\vec{S}_0) \cdot 1\vec{a}} + e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)(\vec{S}-\vec{S}_0) \cdot 2\vec{a}} + \dots + e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)(\vec{S}-\vec{S}_0) \cdot M_1 \vec{a}}. \quad (2.11)$$

Substituindo cada um dos três termos da soma presente em 2.8, teremos que

$$\varepsilon_P = \frac{e^2 E_0}{mc^2 R} e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)(ct-R)} F \frac{\left(e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)(\vec{S}-\vec{S}_0) \cdot M_1 \vec{a}} - 1\right)}{\left(e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)(\vec{S}-\vec{S}_0) \cdot \vec{a}} - 1\right)} \frac{\left(e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)(\vec{S}-\vec{S}_0) \cdot M_2 \vec{b}} - 1\right)}{\left(e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)(\vec{S}-\vec{S}_0) \cdot \vec{b}} - 1\right)} \frac{\left(e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)(\vec{S}-\vec{S}_0) \cdot M_3 \vec{c}} - 1\right)}{\left(e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)(\vec{S}-\vec{S}_0) \cdot \vec{c}} - 1\right)}. \quad (2.12)$$

A grandeza física que realmente desejamos encontrar é a intensidade dos raios x no ponto P . Lembrando que a intensidade é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico e que o campo elétrico é uma grandeza complexa, temos que

$$E_P^2 = |\varepsilon_P|^2 = \varepsilon_P \times \varepsilon_P^*, \quad (2.13)$$

ou seja, para obtermos a intensidade temos que fazer o produto do campo elétrico pelo valor de seu complexo conjugado, o qual envolve produtos entre quocientes da forma

$$\left(\frac{e^{iMx} - 1}{e^{ix} - 1}\right) \times \left(\frac{e^{-iMx} - 1}{e^{-ix} - 1}\right) = \frac{e^0 - e^{iMx} - e^{-iMx} + 1}{e^0 - e^{ix} - e^{-ix} + 1} = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}Mx\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}x\right)}. \quad (2.14)$$

Assim, a intensidade pode ser expressa por

$$I_P = I_e F^2 \frac{\sin^2\frac{1}{2}(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot M_1 \hat{a}}{\sin^2\frac{1}{2}(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \hat{a}} \frac{\sin^2\frac{1}{2}(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot M_2 \hat{b}}{\sin^2\frac{1}{2}(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \hat{b}} \frac{\sin^2\frac{1}{2}(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot M_3 \hat{c}}{\sin^2\frac{1}{2}(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \hat{c}} \quad (2.15)$$

onde I_e é a intensidade espalhada por um único elétron. Pode-se notar que na equação 2.15 os três quocientes $\frac{\sin^2(Mx)}{\sin^2 x}$ se anularão para qualquer valor de x , exceto para $x = \pi q$ onde q é qualquer inteiro incluindo zero, e seu valor máximo será M^2 . Como a intensidade é igual ao produto dos três quocientes, a expressão 2.15 será diferente de zero quando os argumentos de cada quociente forem simultaneamente múltiplos inteiros de π . Isso será garantido quando as três seguintes equações forem satisfeitas

$$\begin{aligned}
(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \hat{a} &= h\lambda \\
(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \hat{b} &= k\lambda \\
(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \hat{c} &= l\lambda,
\end{aligned} \tag{2.16}$$

onde h , k e l são inteiros positivos, negativos ou zero. Estas são as conhecidas equações de Laue e estes inteiros são chamados índices de Miller para o plano de reflexão. Assim, quando estas três equações são satisfeitas, os quocientes em 2.15 serão iguais a M_1^2 , M_2^2 e M_3^2 , de modo que

$$I_P = I_e F^2 M^2, \tag{2.17}$$

onde M é o número máximo e total de celas unitárias do cristal:

$$M^2 = M_1^2 M_2^2 M_3^2. \tag{2.18}$$

Como pode ser visto na equação (2.17) a intensidade espalhada num ponto P é diretamente proporcional ao quadrado do número total de celas unitárias no cristal e ao quadrado do fator de estrutura. Ou seja, na teoria cinemática, a intensidade refletida tem uma relação diretamente proporcional com o volume do cristal. A razão disso é que a teoria cinemática assume que a amplitude da onda recebida por todos os centros espalhadores no meio cristalino é a mesma, logo ela despreza as interações entre as ondas com a matéria e o fato de que parte da energia que as ondas incidentes tinham ao penetrar no meio cristalino já foi refletida por planos atômicos anteriores [4]. Isso evidencia uma forte limitação da teoria cinemática, pois para o caso de cristais espessos, a intensidade refletida cresce indefinidamente, e para um cristal infinito esta intensidade tende ao infinito, justamente por desconsiderar estes efeitos. Isto pode ser visualizado na Figura 2 onde são comparados os comportamentos apresentados pela intensidade refletida de acordo com as teorias cinemática e dinâmica. Como foi dito, ao passo que a intensidade refletida cresce indefinidamente com aumento do tamanho do cristalito na teoria cinemática, na teoria dinâmica, a consideração dos efeitos mencionados anteriormente em seu embasamento teórico é responsável pelo afastamento de suas previsões para o caso em que os cristais apresentem o tamanho de cristalito maior. Mas é interessante mencionar aqui que para cristalitos de tamanhos pequenos podemos ver que as previsões realmente estão de acordo. Logo, esta expressão é válida, desde que os cristais considerados tenham tamanho de cristalito também muito pequeno [32].

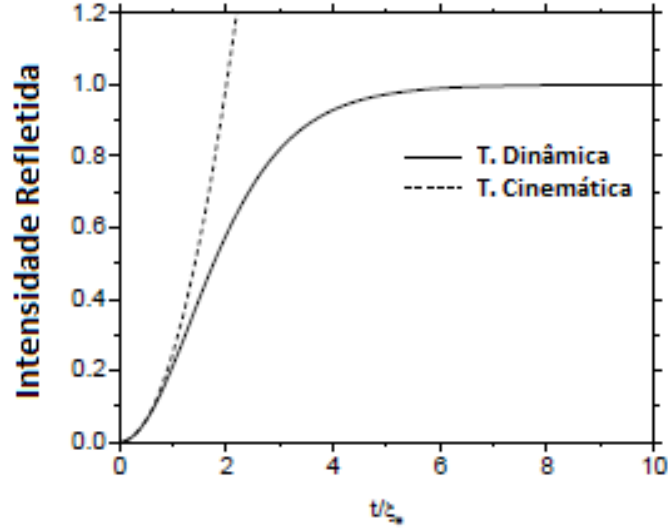


Figura 2: Comportamento previsto para a intensidade refletida nas teorias cinemática e dinâmica [20].

2.2 Equação de Scherrer

Vimos anteriormente que quando as três equações de Laue forem satisfeitas teremos um pico de difração na respectiva posição angular correspondente aos seus índices de Miller. Isso pode ser generalizado escrevendo

$$(\vec{S} - \vec{S}_0) = \lambda \sigma_{hkl}, \quad (2.19)$$

onde

$$\vec{\sigma}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*.$$

Logo

$$(\vec{S}' - \vec{S}_0) = (\vec{S} - \vec{S}_0) + \Delta\vec{S},$$

onde vimos também que a intensidade vai rapidamente a zero quando esta condição não é satisfeita. Com o intuito de estimar a região na qual a intensidade ainda possui uma magnitude apreciável é feito um ligeiro desvio no feixe difratado de 2θ , por um pequeno ângulo ϵ como mostrado na Figura 3. A direção do novo feixe difratado pode ser representada por um vetor unitário $\vec{S}'$, enquanto o vetor da diferença é deslocado por $\Delta\vec{S}$, tal que

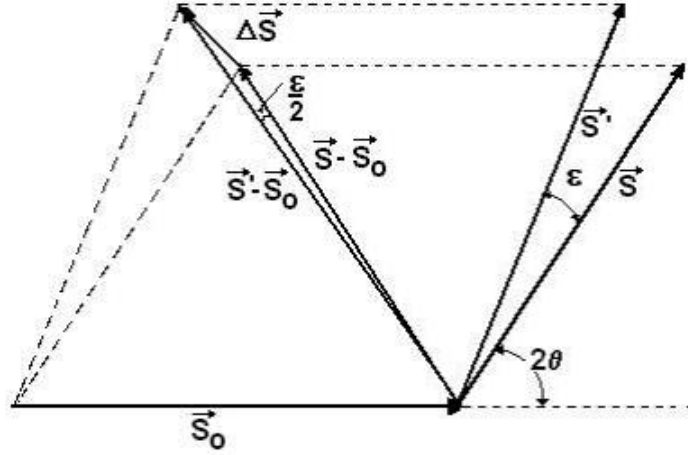


Figura 3: Geometria de espalhamento para dois vetores de ondas espalhados S e S' deslocados de ΔS [32].

$$(\vec{S}' - \vec{S}_0) = \lambda \sigma_{hkl} + \Delta \vec{S}. \quad (2.20)$$

Substituindo esta relação na equação 2.15 para a intensidade, os termos em seno nos três quocientes ficam

$$\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\vec{S}' - \vec{S}_0) \cdot M \vec{a} = \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (\lambda \vec{\sigma}_{hkl} + \Delta \vec{S}) \cdot M \vec{a} = \sin^2 \left(\pi M h + \frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M \vec{a} \right), \quad (2.21)$$

onde $\pi M h = \pi \vec{\sigma} \cdot M \vec{a} = \pi (h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*) \cdot M \vec{a}$. O termo da direita da equação pode ser reescrito como $\sin^2(A + B) = (\sin A \cos B + \sin B \cos A)^2$ e logo

$$\begin{aligned} \sin^2 \left(\pi M h + \frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M \vec{a} \right) &= [\sin(\pi M h) \cos\left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M \vec{a}\right) + \sin\left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M \vec{a}\right) \cos(\pi M h)]^2 \\ &= \sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M \vec{a} \right), \end{aligned} \quad (2.22)$$

porque $\sin(\pi M h) = 0$ desde que M e h sejam inteiros, e $\cos(\pi M h) = \pm 1$ pela mesma razão. Assim, a equação da intensidade pode ser reescrita como

$$I_P = I_e F^2 \frac{\sin^2[(\pi/\lambda) \Delta \vec{S} \cdot M_1 \vec{a}]}{\sin^2[(\pi/\lambda) \Delta \vec{S} \cdot \vec{a}]} \frac{\sin^2[(\pi/\lambda) \Delta \vec{S} \cdot M_2 \vec{b}]}{\sin^2[(\pi/\lambda) \Delta \vec{S} \cdot \vec{b}]} \frac{\sin^2[(\pi/\lambda) \Delta \vec{S} \cdot M_3 \vec{c}]}{\sin^2[(\pi/\lambda) \Delta \vec{S} \cdot \vec{c}]}, \quad (2.23)$$

onde, usando a aproximação

$$\frac{\sin^2[(1/2)Mx]}{\sin^2[(1/2)x]} \cong M^2 e^{-M^2 x^2/4\pi}, \quad (2.24)$$

onde a função da direita tem o mesmo valor de máximo em $x = 0$ e a mesma área que a função da esquerda, e o argumento x é

$$x = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot \vec{a}. \quad (2.25)$$

Antes de substituir a equação (2.24) na equação (2.25) é conveniente desenvolver o valor de seu argumento. Assim,

$$\begin{aligned} |\Delta \vec{S} \cdot M_1 \vec{a}| &= |\Delta \vec{S}| |M_1 \vec{a}| \cos(0^\circ) \\ &= [|\vec{S}' - \vec{S}_0| - |\vec{S} - \vec{S}_0|] M_1 \vec{a} \\ &= [2 \sin\left(\theta + \frac{\epsilon}{2}\right) - 2 \sin(\theta)] M_1 \vec{a} \\ &= \epsilon M_1 a \cos(\theta). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Assim a expressão (2.25) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} I_p &\cong I_e F^2 M^2 e^{\frac{-1}{4\pi} \left(\frac{4\pi^2 \epsilon^2 \cos^2 \theta}{\lambda} \right) (M_1^2 a^2 + M_2^2 b^2 + M_3^2 c^2)} \\ &\cong I_e F^2 M^2 e^{\frac{-\pi}{\lambda^2} \epsilon^2 D^2 \cos^2 \theta}, \end{aligned} \quad (2.27)$$

onde

$$D = (M_1^2 a^2 + M_2^2 b^2 + M_3^2 c^2)^{1/2},$$

é o valor médio da diagonal do cristal. Como já foi dito anteriormente, a intensidade I_p tem seu valor máximo em $\epsilon = 0$, e o valor da intensidade máxima fica

$$(I_p)_{max} = (I_p)_{\epsilon=0} = I_e F^2 M^2$$

$$\frac{(I_P)_{\epsilon=1/2}}{(I_P)_{\epsilon=0}} = \frac{1}{2} \cong e^{-(\frac{\pi}{\lambda^2})\epsilon_{1/2}^2 D^2 \cos^2 \theta}.$$

Tal que

$$-\ln 2 \cong \frac{\pi}{\lambda^2} \epsilon_{1/2}^2 D^2 \cos^2 \theta \quad (2.28)$$

e a largura a meia altura fica

$$\epsilon_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\lambda}{D \cos \theta}. \quad (2.29)$$

Esta é a conhecida equação de Scherrer. Esta equação é mais comumente escrita com sendo

$$\beta = \frac{kD}{\lambda \cos \theta}, \quad (2.30)$$

onde o β é a largura a meia altura do pico de difração, D é o tamanho do cristalito na direção perpendicular aos planos da rede, θ é o ângulo de Bragg para a reflexão em destaque e k é um fator numérico frequentemente tratado como sendo um fator de forma dos cristalitos que compõem a amostra. Na ausência de mais detalhes sobre o cristalito, $k = 0.9$ é uma boa aproximação [33], [1]. Esta equação foi desenvolvida em 1918 por P. Scherrer e como podemos ver, foi deduzida para a condição ideal de cristais com planos perfeitamente paralelos e um feixe incidente monocromático de raios X que é disperso em cristais em forma de cubo [34].

A equação de Scherrer obtida acima relaciona a largura do pico de difração com o tamanho do cristalito, ou seja, o conjunto de todos os planos cristalinos que contribuem para a difração naquela direção. Assim, o tamanho e a resolução dos feixes difratados fornecem informações sobre a perfeição do cristal; um ponto nítido indica que o material seja um cristal altamente ordenado, enquanto um ponto difuso indica que o material é desordenado ou que seus cristalitos são extremamente pequenos [35]. A equação de Scherrer tem sido grandemente utilizada em diversos trabalhos [36], [37] e alguns até a modificaram tentando obter melhores resultados [38].

Tudo o que foi mencionado até o presente instante sobre o perfil dos picos de difração foi relacionado a parcela de contribuição (forma das linhas) do perfil referente aos aspectos estruturais da amostra, mas é conhecido que o perfil de difração real ou observado é dado pela convolução da contribuição dos aspectos estruturais $B(2\theta)$ com a contribuição dos aspectos instrumentais $K(2\theta)$. Isto pode ser escrito como

$$I(2\theta) = B(2\theta) \otimes K(2\theta), \quad (2.31)$$

onde a convolução de duas funções é a operação matemática descrita como

$$B(2\theta) \otimes K(2\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(t - \tau)K(\tau)d\tau \quad (2.32)$$

e τ é uma variável intermediária. Para o caso do raios X isso pode ser representado conforme a Figura 4.

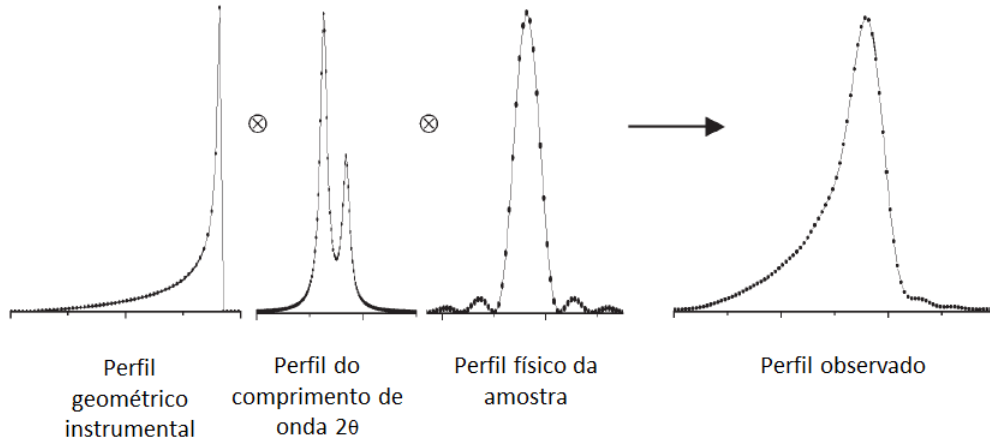


Figura 4: Convolução do perfil geométrico instrumental, o perfil do comprimento de onda e a função do alargamento devido a amostra produzindo assim o perfil observado [39].

Aqui, é bom ressaltar que a função instrumental $K(2\theta)$ inclui, dentre outras, a distribuição do comprimento de ondas do feixe incidente e as contribuições dos efeitos físicos e geométricos induzidos na amostra [40]. Em alguns trabalhos, como [41], é usado o método do *Fundamental Parameters*, onde a função instrumental é dada pela convolução destas funções com outras, tais como: transparência da amostra, divergência axial, fenda receptora, e o erro de amostra plana [39]. Outras funções são utilizadas para o ajuste de erros presentes em uma medida, mas não entraremos mais a fundo nos detalhes instrumentais, uma vez que em nosso estudo se centrará no modelo físico (Teoria Dinâmica) associado ao perfil estrutural da amostra. Como este trabalho se dedicou a avaliar o comportamento de variáveis que estão inseridas no alargamento devido a amostra cristalina.

Algumas investigações preferem determinar a largura integral da linha de difração do que a FWHM. A largura integral é dada pela intensidade integrada dividida pela intensidade máxima do pico, isto é, a largura de um retângulo que possui as mesmas área e altura do pico de difração [42].

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DA TEORIA DINÂMICA

3.1 Efeito Borrmann

Uma forte evidência da limitação da teoria cinemática está bem representada no experimento ilustrado na Figura 5, a qual consiste de um feixe de raios X monocromático que incide sobre um monocristal constituído de planos de átomos que irão espalhar o feixe na direção de um filme fotográfico localizado atrás do cristal.

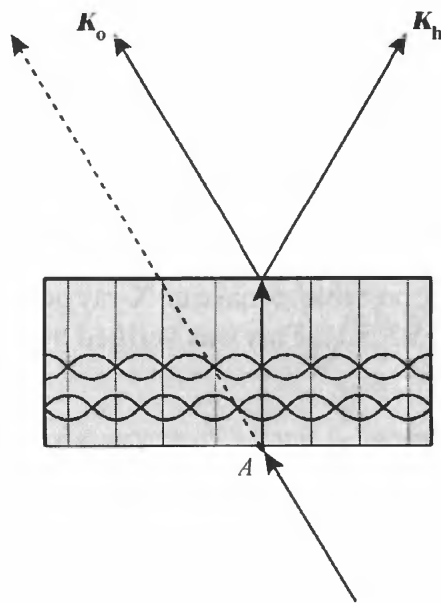


Figura 5: Efeito Borrmann [4].

O filme é colocado com o propósito de receber a radiação transmitida pela amostra e o cristal utilizado por Borrmann nesta experiência foi um cristal espesso de quartzo. A amostra foi colocada em um suporte que irá efetuar rotações com relação a um eixo que é perpendicular a este plano. Quando o cristal começa a girar, em pontos em que a lei de Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$ não for satisfeita, ou seja, quando $\theta \neq \theta_B$, além de não haver picos de difração, a intensidade transmitida é dada pela usual expressão da absorção fotoelétrica: $I_0 \exp(-\mu_0 t)$. Já em pontos em que a lei de Bragg for satisfeita, $\theta = \theta_B$, como podemos ver em (a) na Figura 6, teremos um pico de difração. Durante o experimento, notando que o ângulo entre o feixe incidente e a normal à superfície de incidência é de θ_B , percebe-se a formação de três manchas no filme fotográfico que podem ser vistas em (b) na Figura 6. Tanto a mancha (1) como a mancha (3), que são separadas por uma distância angular de aproximadamente $2\theta_B$, podem ser facilmente compreendidas com base na teoria cinemática, como sendo ondas difratadas e transmitidas respectiva-

mente pela amostra, quando esta é tratada como um cristal de pequenas dimensões. Já a presença da mancha (2), de mesmo escurecimento da mancha (1), é algo totalmente estranho à teoria cinemática da difração e não há nenhuma explicação para seu aparecimento. Sua presença aponta para a necessidade de uma teoria mais geral, que englobe a teoria cinemática como uma boa aproximação, a chamada teoria dinâmica da difração.

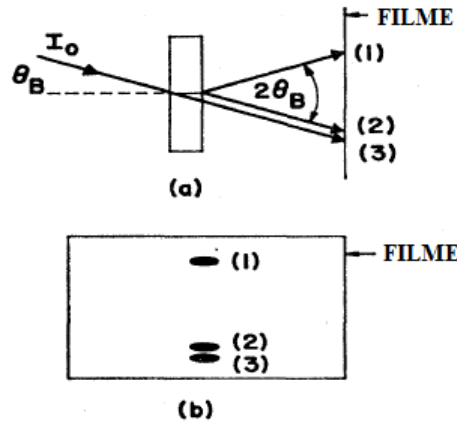


Figura 6: a) Direção dos feixes difratado (1) e transmitido (2) e (3) em condições de transmissão anômala. b) feixes revelados nos filmes [3].

Através de conceitos dinâmicos, podemos concluir que a mancha (3) é mais fraca que outras devido ao fato de que o seu caminho percorrido no interior do cristal é maior e logo a absorção pelos átomos que compõem o cristal, também será maior, atenuando assim sua intensidade e fazendo com que fique mais clara que as demais. Logo, o efeito Borrmann não aparece em cristais finos, já que quando reduzimos a espessura da amostra, a influência dos efeitos dinâmicos pode ser desprezada devido ao caminho percorrido pelo feixe no interior do cristal e as interações entre os campos de ondas das ondas incidentes e transmitidas serem muito pequenas.

Na Figura 7 vemos inicialmente em (a) como ocorre difração em um cristal fino e em (b) como ocorre difração em um cristal de maior espessura. Em (c) temos o gráfico da intensidade difratada em função do ângulo θ para um cristal fino na parte superior e para cristal espesso na parte inferior da figura. Podemos notar em (c) que apesar de não haver mudança na posição do ângulo de espalhamento, a intensidade transmitida por um cristal de maior espessura é maior, e isso pode ser explicado pelo fato de que nesta intensidade difratada estão sendo somadas as intensidades dos feixes que originam as manchas (2) e (3).

Há trabalhos que supõem algum mecanismo operando, de tal forma que mantém

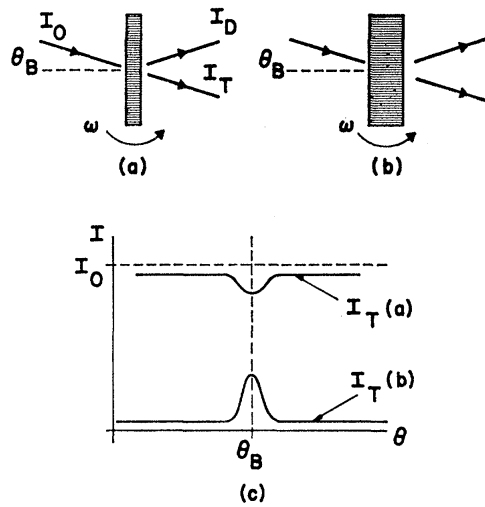


Figura 7: Transmissão anômala. (a) Difração de Laue para cristal fino. (b) Difração de Laue para cristal espesso. (c) Intensidade transmitida por um cristal fino mostrada na curva acima e para um cristal espesso na curva abaixo [3].

a energia perdida pelo feixe incidente nos átomos do cristal. Podemos entender como isso acontece se pensarmos na radiação se propagando no interior do cristal formado de planos atômicos paralelos, como um feixe de luz passando por espelhos paralelos com uma certa inclinação, que sofre sucessivas reflexões para cima e para baixo pelos espelhos horizontais até atingir a outra extremidade do cristal gerando franjas de interferência e tendo um fluxo de energia que está direcionado a outra extremidade do cristal até sair do meio cristalino [3].

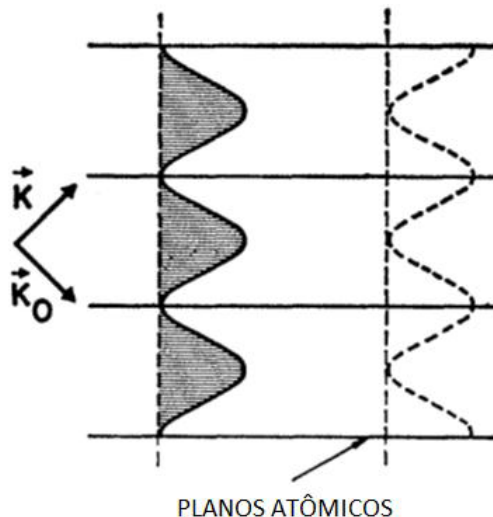


Figura 8: Propagação das ondas estacionárias entre os planos atômicos [3].

Essas sucessivas reflexões são responsáveis pela produção das ondas estacionárias, ilustradas na Figura 8, que se propagam paralelamente aos planos atômicos no interior do cristal, que são representados por planos nodais, que caracterizam assim a absorção parcial

da energia da onda incidente [4]. Este efeito pode ser observado desde que a intensidade da onda difratada pelos planos atômicos seja proporcional à $\exp(-10)$, onde na Figura 7 se trata do caso (b), e é a região na qual os efeitos dinâmicos se tornam apreciáveis. Logo essa transmissão anômala, presente no experimento citado, também pode ser considerada um fenômeno de difração melhor explicado pela teoria dinâmica. Este experimento foi realizado em 1941 por Borrmann quando trabalhava como assistente de Max V. Laue, então vice-diretor do Instituto de Física de Berlim. Na continuidade veremos detalhadamente outro efeito dinâmico de suma importância quando estamos tratando de difração por cristais espessos, chamado de extinção [4].

3.2 Extinções primária e secundária na teoria dinâmica

Um dos efeitos responsáveis pela atenuação da intensidade da onda difratada é a extinção, que pode ocorrer de duas maneiras: através da extinção primária e da extinção secundária. A extinção primária ilustrada na Figura 9 aparece geralmente quando estamos tratando com cristais constituídos por blocos grandes, conhecidos por cristais perfeitos, que por sua vez são formados por planos que se encontram bem orientados, que faz com que eles difratem coerentemente.

Quando o feixe incidente se aproxima da fronteira do cristal formada pelo primeiro plano atômico do mesmo, uma parte desse feixe incidente será refletida pelos átomos que o compõem, por estar em condição de difração e retornará para o meio proveniente. A outra parte do feixe incidente conseguirá penetrar no cristal de tal forma que será refletido pelos planos atômicos do interior do cristal e seguirá a mesma direção dos feixes refletidos na superfície, mas na sequência, uma fração destes sofrerá uma segunda reflexão por planos superiores de tal forma que ficará com a mesma orientação do feixe incidente. Estes feixes deveriam interferir-se construtivamente, o que não ocorre devido a uma defasagem de fase de 180° geradas pelas duas reflexões sucessivas. Assim eles irão interferir destrutivamente. Logo a onda incidente que já havia sofrido uma perda de energia devido à primeira reflexão, terá sua intensidade reduzida ainda mais devido à segunda reflexão. Concluímos assim que a onda será atenuada muito mais rapidamente do que era de se esperar, caracterizando assim existência da extinção primária, que se trata de um processo de difração ocorrendo em um meio cristalino perfeitamente periódico e três dimensões.

À medida que começou-se a tratar com cristais cada vez mais desorientados, portanto menos perfeitos, percebeu-se que a parcela de contribuição da extinção primária para com os resultados se tornava cada vez menor, devido ao aparecimento de imperfeições no meio cristalino, que causam perturbações nas interações dinâmicas consideradas ante-

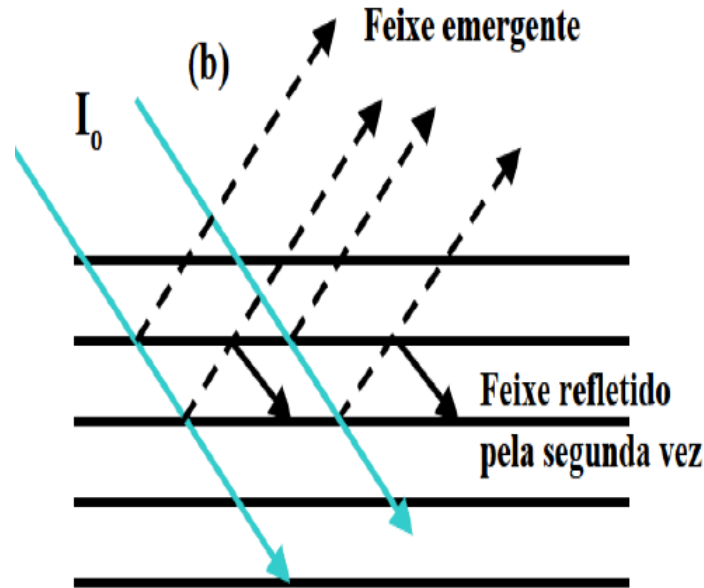


Figura 9: Planos atômicos perfeitos dentro de um bloco [43].

riormente, evidenciando assim outro efeito de extinção que deve estar diretamente ligado ao crescimento destas imperfeições no cristal, chamado de extinção secundária. Podemos entender como se dá essas imperfeições se tratarmos o cristal como sendo constituído de blocos identicamente perfeitos que se encontram ligeiramente desorientados, como aparecem na Figura 10, que podem ou não, ter constantes de rede iguais. Essas imperfeições nos sugerem tratar estes blocos como que constituídos por cristais que são perfeitos, mas de constantes de rede diferentes dos blocos vizinhos. Uma vez que os deslocamentos atômicos variam dependendo do tipo de imperfeição presente no material, não é fácil calcular as amplitudes de espalhamentos para diferentes imperfeições.

Em cristais reais onde geralmente as maiores imperfeições são discordâncias, defeitos e impurezas, há a presença de tensões não homogêneas que realmente afetam o processo de difração. E assim, como geralmente não podemos dizer que um cristal real é idealmente perfeito, nem idealmente imperfeito, podemos afirmar que as extinções primárias e secundárias são inseparáveis, mesmo havendo contribuição bem maior de uma que da outra e os raios X difratam com uma intensidade ficando em algum lugar entre os dois valores esperados pelas extinções. Na extinção secundária temos por principal característica o fato de que quando o feixe incidente penetra no cristal, de forma a interagir com os planos atômicos de um bloco, a uma certa profundidade da interface, as intensidades dos feixes incidentes e difratados serão atenuados ainda mais, pela difração de outro bloco vizinho a este, de profundidade diferente, fazendo com que o feixe seja novamente espalhado em uma direção diferente do feixe incidente [4]. É importante notar que na extinção secundária tratamos de cristais imperfeitos e logo a periodicidade espa-

cial translacional invariante não pode ser mantida, ou seja, $f(\vec{R}) \neq f(\vec{R} + \vec{l})$, onde $\vec{l}$ é o vetor da rede, o que exige um tratamento mais sofisticado, onde as amplitudes dos coeficientes de Fourier da expansão da densidade eletrônica de carga elétrica são funções que variam no tempo [17].

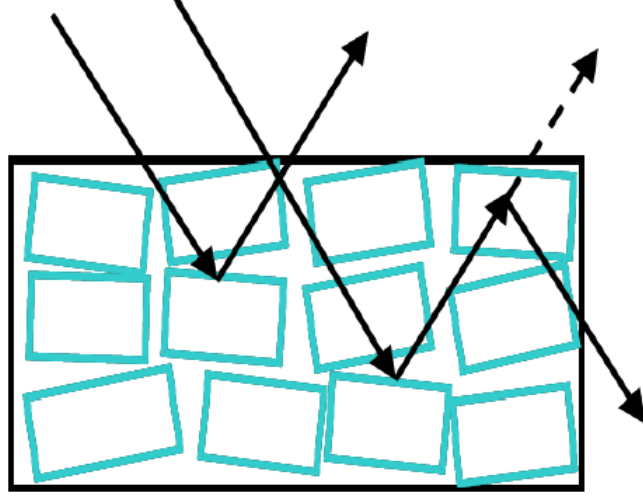


Figura 10: Modelo de blocos mosaicos [43].

A importância de considerarmos os efeitos de extinção pode ser exemplificada quando estamos lidamos com topografia de cristais por difração de raios X. Quando analisamos uma região na qual há a presença de imperfeições como defeitos, discordâncias ou impurezas obtêm-se manchas ou linhas escurecidas, que pode ser visto como uma perda de uniformidade num padrão devido ao efeito de extinção secundária em blocos ditos mosaicos. Já para regiões com alta perfeição temos uma maior claridade e uniformidade indicando a presença de extinção primária que é característico de cristais com um certo grau de perfeição. A obtenção destas informações é de suma importância quando estamos fazendo uma análise das propriedades mecânicas de diversos materiais [17].

3.3 Introdução ao Formalismo Matemático da Teoria Dinâmica (TD)

A teoria cinemática da difração considera que as ondas de raios X incidentes não sofrem alterações significativas ao entrar no cristal, já que o tempo gasto para que essa radiação se propague no interior deste é muito curto para sofrer alguma variação considerável em suas características físicas [8]. Logo, a expressão que representa tanto o campo de ondas incidentes no interior como no exterior do cristal é dada por [44]:

$$\vec{E}_0 e^{i\omega_0 t - i2\pi \vec{K}_0^c \cdot \vec{r}} \quad (3.1)$$

onde nesta equação, o número de onda $\vec{K}_0^e$ da onda incidente fora do cristal está relacionado com o vetor que define a direção de propagação da onda fora do cristal $\hat{S}_0$ através da equação $\vec{K}_0^e = (1/\lambda)\hat{S}_0$, e onde λ é comprimento de onda característico do feixe incidente [8]. É interessante observar que o fato de que esta equação seja considerada válida tanto para fora como para dentro do cristal, leva-nos a concluir que a contribuição física deste para com o campo eletromagnético resultante em seu interior, que constitui das ondas eletromagnéticas geradas pelos elétrons pertencentes aos átomos que compõem a sua rede cristalina e que interagem com esta radiação incidente, é totalmente desprezada, que por sua vez é uma característica peculiar da teoria cinemática. Mas quando levamos em conta as interações entre as ondas incidentes e difratadas dentro do cristal, o que é o caso da teoria dinâmica, essa expressão só poderá ser usada fora do cristal, visto que dentro do mesmo já haverá interação entre os campos de ondas. De acordo com a ótica, a fase da onda espalhada é retardada cerca de um quarto do período em relação à onda incidente. Esta pequena mudança na fase entre as ondas incidente e espalhada ocorre para as reflexões em cada plano de átomos. A velocidade de fase da onda resultante que passa através do cristal é então modificada e a velocidade da radiação que atravessa o cristal não é portanto a velocidade da luz. Isso implica a existência de uma correção no índice de refração dos raios X nos cristais. Consequentemente, é esperada uma pequena modificação na lei de Bragg. Assim, a teoria dinâmica da difração de raios X é desenvolvida mais precisamente para o mecanismo da difração, a saber, a formação dos campos de onda no cristal [45].

Como a onda incidente tem um campo elétrico associado a ela, quando esta onda se encontra no interior do cristal irá induzir neste uma pequena polarização. Assim, temos que a expressão da onda para o interior do cristal deve incluir deslocamento elétrico causado pela onda incidente externa, que logo ficaria escrita como:

$$\vec{D}_0 e^{i\omega_0 t - i2\pi \vec{K}_H \cdot \vec{r}}, \quad (3.2)$$

onde $\vec{D}_0$ é o vetor deslocamento elétrico e $\vec{K}_H$ é o vetor de onda da onda presente no interior do cristal. Determinaremos $\vec{D}_0$ e $\vec{K}_H$ a partir do fato de que a onda incidente externa deve estar associada à onda incidente interna e que as ondas incidentes e difratadas internas devem formar um conjunto auto consistente [8]. Quando se considera a condição de contorno na superfície de separação entre os dois meios $\hat{n} \cdot \vec{r} = 0$ é útil lembrar que a constante dielétrica na região dos raios x difere ligeiramente de um, ou seja, igual a $1 + \delta$, onde δ é suposto ser muito menor do que um. Logo, como o índice de refração do meio cristalino é muito próximo de um, podemos concluir que o feixe incidente sofrerá apenas

um pequeno desvio da direção de incidência. Assim, podemos obter facilmente através da geometria do problema que:

$$\vec{K}_H^2 = \vec{K}_0^2(1 + \delta_0)^2 \approx \vec{K}_0^2(1 + 2\delta_0). \quad (3.3)$$

Ao fazer uma análise nas bordas, as funções exponenciais em (3.2) e (3.3) devem se igualar na superfície, ou seja, em $\hat{n} \cdot \vec{r} = 0$, o que só acontecerá fisicamente, segundo a lei de Snell, se $\vec{K}_H = \vec{K}_0 + \Delta\hat{n}$, que nos leva a uma variação $\Delta = K_0\delta_0/\gamma_0$ e, portanto, chegamos a:

$$\vec{K}_H = \vec{K}_0 + (K_0\delta_0/\gamma_0)\hat{n}, \quad (3.4)$$

onde γ_0 é o cosseno do ângulo entre a direção de incidência fora do cristal e a normal à superfície do cristal, e o índice de refração é definido como sendo $1 + \delta_0$, onde δ_0 é uma pequena quantidade diferente de zero [8]. Como estamos tratando de um fenômeno eletromagnético em uma superfície de um cristal, devemos levar em consideração as condições de contorno para materiais dielétricos, que é dada pela continuidade da componente normal do vetor deslocamento elétrico e da componente tangencial do vetor campo elétrico. Assumindo que a constante dielétrica é aproximadamente um, temos que:

$$\vec{D}_0 \approx \vec{E}_0. \quad (3.5)$$

Já a constante dielétrica κ e a polarizabilidade por unidade de volume α estão relacionadas pela seguinte equação:

$$\kappa = 1 + 4\pi\alpha/(1 + 4\pi\alpha/3) \approx 1 + 4\pi\alpha, \quad (3.6)$$

onde a aproximação é justificada pelo fato de que α é muito menor que um. Já no tratamento cinemático e como dissemos anteriormente, a constante dielétrica é uma função periódica da posição. Introduzindo ψ que representará a função $4\pi\alpha$, que devido esta ser periódica podemos escrevê-la como uma série de Fourier dada por:

$$\psi = 4\pi\alpha = \sum_H \psi_H e^{-2\pi i \vec{K}_H \cdot \vec{r}}, \quad (3.7)$$

Dos resultados da teoria cinemática temos que:

$$\psi_H = -4\pi e^2 F_H / m\omega^2 V, \quad (3.8)$$

onde F_H é o fator de estrutura do material, m , q e ω são respectivamente, a massa, a carga e a frequência angular do elétron e V é o volume da célula unitária do cristal. Como o índice de refração pode ser escrito em função da constante dielétrica, ele também será uma

função da posição, e da Equação 3.8 podemos concluir que o mesmo será complexo devido à presença do fator de estrutura do meio cristalino. O fato de este ter uma parte complexa implica diretamente que a difração é acompanhada por absorção. Assim, podemos separar a parte real da parte imaginária da função periódica obtendo que $\psi = \psi' + i\psi''$ e a parte imaginária do índice de refração está associada ao coeficiente de absorção normal a superfície, que é escrito como:

$$\mu_0 = -2\pi\psi''/\lambda. \quad (3.9)$$

É bom lembrar que ao considerarmos a absorção que ocorre no processo, estamos indo além do que a teoria cinemática previa, pois foi justamente neste ponto em que ela falhou com o princípio da conservação da energia. Em outras palavras, na teoria cinemática foi assumido que as ondas eletromagnéticas que compõem a radiação incidente não eram afetadas pela presença do meio cristalino [11]. Afirmar esta que expressa muito bem as limitações de sua abordagem no estudo do fenômeno. Na realidade, o feixe incidente sofrerá absorção ao atravessar o meio material, ou seja, haverá um desvio do fluxo de energia do feixe incidente conforme este feixe se propague no meio material, devido ao fato de que acontecerão interações físicas entre os campos eletromagnéticos provenientes da radiação incidente e os intrínsecos do cristal.

Uma evidência da ocorrência desta interação é a atenuação da propagação dos raios X no meio material. Três principais efeitos contribuem para esta absorção: absorção fotoelétrica, na qual a energia da radiação incidente é convertida em energia cinética de elétrons ejetados mais a energia potencial dos átomos excitados, espalhamento inelástico por efeito Compton em outras direções e por espalhamento inelástico de energia em outras direções devido ao espalhamento térmico difuso. Logo, o coeficiente de absorção é uma soma dos coeficientes desses três efeitos que ocorrem no meio material. Como explicaremos no capítulo 4, o fator de estrutura calculado, quando estamos considerando as interações dinâmicas presentes no fenômeno, deverá ser acrescentado de dois termos de correção que estão presentes na referência [63], um termo real e outro complexo. A parte complexa está relacionada com o fenômeno de absorção, assim como a parte real está ligada ao fenômeno de ressonância. Na medida em que a radiação penetra, numa incidência normal à superfície, no meio material com coeficiente de absorção normal a superfície μ a uma distância dx , a intensidade do feixe incidente decai de dI de maneira que podemos escrever que:

$$\frac{dI}{I} = -\mu dx. \quad (3.10)$$

E assim, escrever que

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (3.11)$$

onde I é a intensidade da radiação incidente na superfície do cristal e x é a profundidade de penetração.

Como será mencionado mais detalhadamente nas seções posteriores, há duas possibilidades de caminho percorrido pelo feixe no interior do cristal: na primeira ele atravessa o meio cristalino retornando então ao meio proveniente pela mesma face na qual ele penetrou no cristal (caso Bragg - reflexão), e na outra o feixe atravessa todo o meio cristalino retornando então ao meio proveniente pela outra face paralela à primeira (caso Laue - transmissão). A influência do efeito de absorção devido o aumento da espessura do cristal é mais bem definida no caso Laue, pois neste caso, além de termos o valor da distância percorrida pelo feixe dentro do cristal em função da espessura mais precisamente, a expressão que define a intensidade difratada é uma função exponencial do negativo do produto do coeficiente de absorção pela espessura do cristal como mostra [8]. Quando se trata de cristais de baixa absorção e de espessura muito pequena o produto pode assumir um valor muito menor que um, ou seja, $I \approx I_0$ e logo, os efeitos dinâmicos que consistem de: absorção e extinção podem ser desprezados, e assim, temos que a teoria cinemática se mostra como um bom limite da teoria dinâmica para cristais pouco espessos.

3.4 A Constante dielétrica e sua periodicidade

Na teoria da difração de raios X, os cristais são constituídos de distribuições periódicas de matéria, de tal forma que as suas propriedades físicas também são periódicas no espaço, podendo assim ser representadas por séries de Fourier [3]. Um dos fatores que tem importância quando se trata de difração de raios X é a densidade eletrônica, já que essa está diretamente ligada à forma como a matéria que constitui o cristal reage à incidência dos campos de onda que constituem os feixes, podendo assim tornar possível uma melhor análise do comportamento desses feixes difratados.

Também foi frisada a necessidade de inserirmos a constante dielétrica neste estudo, já que se trata de uma propriedade extensiva do meio material e que também é periódica no espaço, assim como a densidade eletrônica. Definindo a densidade eletrônica como

$$\rho(\vec{r}) = (1/V) \sum_H F_H e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}, \quad (3.12)$$

onde V é o volume da célula unitária e $\vec{H}$ é o vetor da rede recíproca, dado pela expressão

$\vec{H} = h\vec{a}_1^* + k\vec{b}_2^* + l\vec{c}_3^*$, onde $\vec{a}_1^*$, $\vec{b}_1^*$ e $\vec{c}_1^*$ são os vetores base da rede recíproca e que h , k e l são os índices de Miller. Na Equação 3.12, F_H é o fator de estrutura do cristal, que é definido como sendo:

$$F_H = \int_V \rho(\vec{r}) e^{(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r})} dV. \quad (3.13)$$

No presente modelo, os átomos se comportam como esferas rígidas e são desprezadas quaisquer vibrações devido a efeitos térmicos. O fator de estrutura do cristal também pode ser escrito como

$$F_H = \sum_n f_n e^{(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r})}, \quad (3.14)$$

onde f_n é o fator de espalhamento atômico dos n -ésimos elementos presentes na estrutura e o somatório se estende sobre todos os átomos presentes na célula unitária. Do eletromagnetismo clássico, o vetor deslocamento elétrico $\vec{D}$ pode ser escrito em termos do campo elétrico incidente sobre o meio material e da polarizabilidade $\vec{P}$, na qual este está sendo sujeito, como

$$\vec{D} = \kappa \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (3.15)$$

Considerando que todo o cristal é constituído por átomos, que possuem elétrons ligados que irão interagir com o campo de ondas incidente $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$, e que esses elétrons estão vibrando com uma frequência de oscilação natural ω_0 , temos que a equação que governa o movimento dos elétrons, com $\vec{E}$ na direção x , é dada por

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -m\omega^2 x + eE_0 \exp(i\omega t). \quad (3.16)$$

A solução para esta equação pode ser facilmente encontrada se supusermos uma solução na forma de $x(t) = Ae^{(i\omega t)}$, fazendo as derivadas e substituindo na equação diferencial obtemos o valor de A . Assim, temos que a solução é dada por:

$$x(t) = [eE_0/m(\omega^2 - \omega_0^2)] \exp(i\omega t). \quad (3.17)$$

Para o caso em que ω muito maior que ω_0 , a frequência natural de oscilação, a polarização que pode ser escrita como $P = \rho ex$, fica sendo expressa por

$$P = -\rho e [eE_0/m(\omega^2 - \omega_0^2)] \exp(i\omega t) \quad (3.18)$$

sendo e a carga do elétron e ω pode ser expresso por

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda, \quad (3.19)$$

onde ν é a frequência de oscilação do feixe incidente. Assim, para a equação da polarização, substituindo a Equação 3.19 na Equação 3.16 temos:

$$P = -\rho(\vec{r})(e^2 E_0 \lambda^2 / 4\pi^2 m c^2) \exp(i\omega t). \quad (3.20)$$

Substituindo o resultado encontrado na Equação (3.20) na Equação (3.16), obtemos que:

$$\kappa = 1 - [(e^2 / m c^2)(\lambda^2 / 4\pi^2)] \rho(\vec{r}) \quad (3.21)$$

onde o termo $(e^2 / 4\pi\epsilon_0 m c^2)$ é o raio clássico do elétron r_e , com valor igual a $2,818 \times 10^{-13}$ cm. Assim temos que:

$$\kappa = 1 - r_e (\lambda^2 / \pi) \rho(\vec{r}). \quad (3.22)$$

Definindo Γ como sendo

$$\Gamma = r_e \lambda^2 / \pi V = (e^2 / 4\pi\epsilon_0 m c^2) \lambda^2 / \pi V. \quad (3.23)$$

Utilizando a Equação (3.12) e substituindo o resultado encontrado em (3.23) na equação (3.22), obtém-se finalmente que

$$\kappa(\vec{r}) = 1 - \Gamma \sum_H F_H \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (3.24)$$

e podemos ver claramente que a expressão para a “constante” dielétrica, obtida acima também é uma função do tempo se levarmos em consideração as vibrações da rede cristalina.

3.5 Equações Fundamentais da Teoria Dinâmica

Considerando que a condutividade do cristal seja zero para a faixa de frequências de raios X incidente poderemos desprezar os efeitos térmicos como perda de calor, e assim tratar o meio cristalino como sendo o vácuo, ou seja, sem perda de calor [3]. Assim, usando três das equações de Maxwell abaixo para encontrar os campos de ondas que são possíveis no meio cristalino, temos:

$$\nabla \times \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t \quad (3.25)$$

$$\nabla \times \vec{M} = \partial \vec{D} / \partial t \quad (3.26)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0. \quad (3.27)$$

onde aqui o vetor $\vec{M}$ representa do vetor campo magnético. Supondo que o vetor de onda da onda difratada possua características semelhantes às do vetor de onda da onda incidente e a onda incidente seja espalhada pelas componentes de Fourier da densidade de carga com periodicidade $\vec{H}$, então o vetor da onda espalhada é dado por $\vec{K}_H = \vec{K}_0 + \vec{H}$. Pelo fato de levarmos em conta a absorção, é necessário assumir que o vetor de onda seja uma entidade complexa, expresso por $\vec{K} = \vec{K}' + i\vec{K}''$ onde $\vec{K}'$ e $\vec{K}''$ são reais e representam, respectivamente, termos relacionados com a propagação e absorção pelo cristal e sua representação é facilmente compreendida e visualizada com o auxílio da Figura 11.

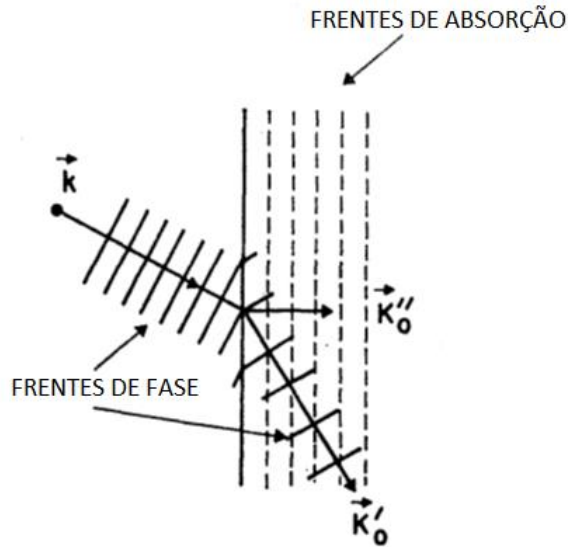


Figura 11: A parte imaginária do vetor de onda representa a absorção, que é normal à superfície do cristal. A parte real do vetor de onda descreve a propagação da onda [3].

Assumindo que os vetores $\vec{E}$, $\vec{D}$ e $\vec{M}$ possam ser expressos como uma superposição de ondas planas e sendo $\vec{H}$ o vetor da rede recíproca, temos que:

$$\vec{D} = e^{2\pi i \nu t} \sum_H \vec{D}_H e^{-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}}, \quad (3.28)$$

onde o vetor campo elétrico e o vetor campo magnético também podem ser expressos de maneira análoga. Ao fazer as derivadas destas funções obtemos que:

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = 2\pi i \nu e^{2\pi i \nu t} \sum_H \vec{D}_H e^{-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (3.29)$$

$$\nabla \times \vec{D} = -2\pi i \nu e^{2\pi i \nu t} \sum_H \vec{D}_H \times \vec{K}_H e^{-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}}. \quad (3.30)$$

Para os outros campos teremos formas idênticas. Ao substituírmos os resultados encontrados nas equações de Maxwell, obteremos que:

$$\vec{K}_H \times \vec{E}_H = \mu_0 \nu \vec{M}_H \quad (3.31)$$

e

$$\vec{K}_H \times \vec{M}_H = -\nu \vec{D}_H. \quad (3.32)$$

As equações obtidas podem ser resolvidas da seguinte maneira. Primeiramente fazemos o produto vetorial da Equação 3.30 por $\vec{K}_H$, que resulta em:

$$\vec{K}_H \times (\vec{K}_H \times \vec{E}_H) = -\mu_0 \nu^2 \vec{D}_H \quad (3.33)$$

onde através de uma análise entre o campo elétrico e o deslocamento elétrico usando $\vec{K}$ e as funções de Bloch, temos que

$$\begin{aligned} \sum_D \vec{D}_H e^{-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}} &= \epsilon_0 [1 - \Gamma \sum_H F_H e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}] \sum_P E_P e^{-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}} \\ &= \epsilon_0 \sum_P E_P e^{-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}} - \epsilon_0 \Gamma \sum_H \sum_P F_H E_P e^{-2\pi i (\vec{H} + \vec{K}) \cdot \vec{r}}, \end{aligned} \quad (3.34)$$

e agora, precisamos selecionar apenas as ondas que satisfazem a lei de Bragg, que por sua vez darão origem ao feixe difratado. Usando a lei de Bragg na forma vetorial, temos que $\vec{K}_H = \vec{K}_P + \vec{H}$, lembrando que $\vec{H}$ é o vetor da rede recíproca e daí, fazemos $\vec{K}_P + \vec{H} = \vec{K}_{P+H}$. Logo o último somatório da Equação 3.34 pode ser expresso por:

$$\begin{aligned} \sum_H \sum_P F_H E_P e^{-2\pi i (\vec{H} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} &= F_0 \sum_P \vec{E}_P e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} + \sum_{H \neq P} \sum_P F_H \vec{E}_P e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} \\ &= F_0 \sum_H \vec{E}_H e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} + \sum_{H \neq P} \sum_P F_H \vec{E}_P e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Agora, substituindo a equação obtida acima na Equação 3.34, trazendo todos os termos para o primeiro membro, de forma a igualar o coeficiente do somatório obteremos que

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 - \Gamma F_0) \vec{E}_H - \epsilon_0 \Gamma \sum_{H \neq P} F_{H-P} \vec{E}_P \quad (3.36)$$

onde o termo $(1 - \Gamma F_0)$ é o primeiro termo da Equação 3.24, na qual define a constante dielétrica como sendo uma série de Fourier. Podemos também afirmar que este termo é identificado como o valor médio da constante dielétrica, pois todos os outros termos restantes do somatório têm contribuições cada vez menores, contribuindo assim cada vez menos. Essas observações nos fazem concluir que o deslocamento elétrico pode ser expresso por $\kappa\epsilon_0\vec{E}$, o que já tínhamos suposto anteriormente, e que a constante dielétrica do cristal tem valor bem próximo de 1 para os raios X. Utilizando a equação obtida na relação 3.35 e usando a seguinte identidade

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B}) \quad (3.37)$$

encontramos um sistema de equações lineares fundamentais da teoria dinâmica que fornecem os campos de onda que se propagam dentro do cristal, e que satisfazem as equações de Maxwell e a lei de Bragg. Lembrando que $\epsilon_0\mu_0\nu^2 = k^2$, temos que

$$[k^2(1 - \Gamma F_H) - (\vec{K}_H \cdot \vec{K}_H)]\vec{E}_H - k^2\gamma \sum_{P \neq H} F_{H-P}\vec{E}_P + (\vec{K}_H \cdot \vec{E}_H)\vec{K}_H = 0 \quad (3.38)$$

onde, para cada valor dos índices $\vec{H} = (h, k, l)$, $\vec{H}$ pode ser escrito como $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, essas equações são complexas e não se pode separar a parte real da parte imaginária sem antes achar suas soluções explicitamente. Das equações iniciais 3.35 e 3.36 podemos perceber que os vetores $\vec{D}$, $\vec{K}$ e $\vec{M}$, são mutuamente ortogonais e pela Equação 3.37 temos que os vetores $\vec{D}$ e $\vec{E}$ estão praticamente na mesma direção, logo podemos afirmar que o termo $(\vec{K}_H \cdot \vec{E}_H)\vec{K}_H = 0$, pois a componente longitudinal de $\vec{E}$ pode ser desprezada. Para facilitar a análise, estamos considerando a existência de apenas uma onda difratada produzida, logo, tomamos duas equações, nas quais os índices são H e 0 e após 0 e H, respectivamente. Assim obtemos

$$[k^2(1 - \Gamma F_0) - (\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0)]\vec{E}_0 - k^2\Gamma F_{\vec{H}}\vec{E}_H = 0 \quad (3.39)$$

$$-k^2\Gamma C F_H\vec{E}_0 + [k^2(1 - \Gamma F_0) - (\vec{K}_H \cdot \vec{K}_H)]\vec{E}_H = 0 \quad (3.40)$$

onde P , é o valor que corresponde aos dois possíveis estados de polarização, que podem ser 1 ou $\cos(2\theta)$, respectivamente, para a polarização σ (é perpendicular ao plano de incidência) ou para a polarização π (no plano de incidência) [4]. Para que o sistema de equações lineares homogêneas tenha solução é necessário que o determinante da matriz 2x2 seja nulo, o que irá restringir os possíveis valores para os vetores de onda ($\vec{K}_0$ e $\vec{K}_H$)

no meio cristalino. Assim, temos que

$$\begin{vmatrix} k^2(1 - \Gamma F_0) - (\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0) & k^2 \Gamma F_{\bar{H}} \\ -k^2 \Gamma C F_H & [k^2(1 - \Gamma F_0) - (\vec{K}_H \cdot \vec{K}_H)] \end{vmatrix} = 0 \quad (3.41)$$

onde k é o módulo do vetor de onda no vácuo e desejamos encontrar também os valores de $\vec{E}_0$ e $\vec{E}_H$, que são os auto vetores da equação. Os autovalores ξ_0 e ξ_H do determinante são as diferenças entre os dois vetores de onda, fora e dentro do cristal de modo que coincidam com o centro da esfera de Ewald. Com o objetivo de abreviar as equações, definimos os fatores $2k\xi_0$ e $2k\xi_H$

$$2k\xi_0 = \vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0 - k^2(1 - \Gamma F_0) \quad (3.42)$$

$$2k\xi_H = \vec{K}_H \cdot \vec{K}_H - k^2(1 - \Gamma F_0) \quad (3.43)$$

onde ξ_0 e ξ_H são as diferenças entre os módulos do vetor de onda das ondas dentro do cristal, e o módulo do vetor de onda das ondas no vácuo corrigido pelo índice de refração. Escrevendo a Equação 3.42 como um produto da soma pela diferença

$$2k\xi_0 = [(\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0)^{1/2} - k(1 - \Gamma F_0)^{1/2}][(\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0)^{1/2} + k(1 - \Gamma F_0)^{1/2}] \quad (3.44)$$

e por sua vez o termo $(1 - \Gamma F_0)^{1/2}$, que representa a raiz do valor médio da constante dielétrica, e pode ser substituído por uma série de Taylor, (considerando apenas os dois primeiros termos da série) reescrita da seguinte forma

$$2k\xi_0 = [(\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0)^{1/2} - k \left(1 - \frac{\Gamma F_0}{2}\right)][(\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0)^{1/2} + k \left(1 - \frac{\Gamma F_0}{2}\right)]. \quad (3.45)$$

Com uma boa aproximação podemos fazer o termo da soma igual a $2\hat{k}$ e logo obtemos para ξ_0

$$\xi_0 = (\vec{K}_0 \cdot \vec{K}_0)^{1/2} - k \left(1 - \frac{\Gamma F_0}{2}\right), \quad (3.46)$$

e de maneira análoga obtemos para ξ_H

$$\xi_H = (\vec{K}_H \cdot \vec{K}_H)^{1/2} - k \left(1 - \frac{\Gamma F_0}{2}\right), \quad (3.47)$$

e assim temos que o valor do determinante em termos de ξ_0 e ξ_H resulta em

$$\xi_0 \xi_H = (k^2 C^2 \Gamma^2 F_H F_{\overline{H}})/4 \quad (3.48)$$

que corresponde a uma equação de dispersão que leva a definir uma superfície de dispersão [[4], [3]].

3.6 Os *tie points* e as Superfícies de Dispersão

Devemos agora interpretar geometricamente as condições estabelecidas pela Equação 3.46 a respeito dos vetores de onda. Desde que ξ_0 e ξ_H são valores complexos por estarem ligados ao fator de estrutura, geralmente apenas suas partes reais são expostas no espaço recíproco e estão ligadas a variação no vetor de onda incidente e difratado, devido a refração. Assim, a parte real é a diferença entre o módulo do vetor de onda da onda que se propaga dentro do cristal corrigida pelo índice de refração, e da onda que se propaga no vácuo, e da Equação 3.46 corresponde matematicamente à equação que descreve uma superfície hiperbólica enquanto que a parte imaginária está relacionada à absorção.

Na Figura 12 é mostrada a construção da esfera de Ewald na teoria cinemática da difração. Como nesta teoria a influência da espessura do cristal na expressão da intensidade não é considerada, ou seja, não se considera as interações que ocorrem entre os campos de onda, o uso dela é adequado apenas caso o feixe não penetre no interior do cristal, pois uma vez que o feixe penetre no cristal, irá interagir com os elétrons e ocorrerá absorção parcial da intensidade do feixe incidente. Note que a cauda do vetor de onda da onda incidente no vácuo, coincide com o centro da esfera (ponto L), chamado de ponto Laue. Isso indica claramente que, já que o vetor da onda espalhada também tem o mesmo tamanho (módulo) que o vetor da onda incidente, esses vetores praticamente diferem entre si apenas na direção e, portanto suas demais características que não estejam relacionadas com a direção de propagação permanecem inalteradas.

O fato de o raio da esfera permanecer constante indica que não há dispersão de energia. Já para o caso da onda que entra no interior do cristal, que interage não só geometricamente, mas também ocorrem interações de modo que algumas de suas características físicas alteraram-se devido a levarmos em conta o índice de refração, o vetor de onda da onda incidente dentro do cristal pode ser aproximado por $k[1 - (1/2)\Gamma F_0]$, ou seja, o centro da esfera sofre um ligeiro deslocamento gerado por outra esfera centrada em Q, também conhecido como ponto de Lorentz, como é ilustrado na Figura 13, onde L, seria o centro da esfera no vácuo e $\vec{H}$ é o vetor da rede recíproca.

Deve ser mencionado que na figura, a distância de L a Q foi exagerada, com respeito ao raio da esfera para obtermos uma melhor visualização. Além do deslocamento

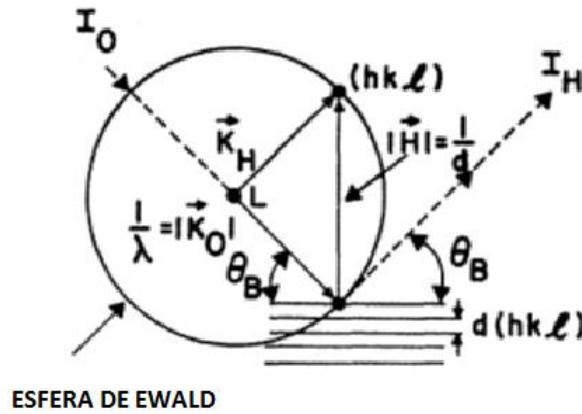


Figura 12: Esfera de Ewald e a lei de Bragg [3].

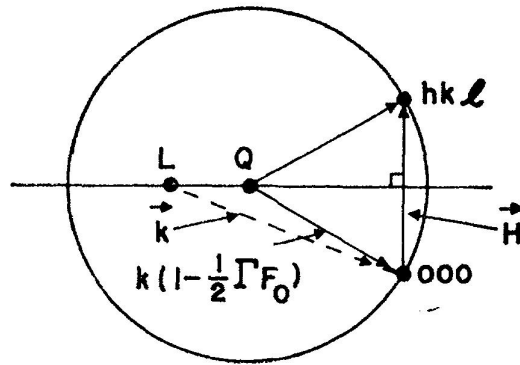


Figura 13: Esfera de Ewald corrigida pelo índice de refração do meio cristalino. L, o ponto Laue é o centro da esfera considerando o vácuo como meio e Q é o centro da esfera considerando o meio. H é o vetor da rede recíproca [3].

da esfera podemos perceber que há também uma redução do valor do tamanho de seu raio de $(1/2)\Gamma F_0$, indicando assim que o módulo do feixe incidente dentro do cristal sofre esta mesma redução, que já foi mencionado anteriormente e que pode ser visto na Figura 13.

Essa redução no módulo do vetor de onda implica um aumento no comprimento de onda dos fótons com a consequente diminuição da energia, o que leva a concluir que existe absorção no interior do cristal [3]. Assim, pode-se notar que a presença do meio cristalino influencia diretamente o processo de difração, trazendo consigo fenômenos que estão totalmente fora do escopo da teoria cinemática.

Munido dessas definições e notando a representação geométrica da parte real dos parâmetros de dispersão ξ_0 e ξ_H na Figura 14, o ponto A que se encontra na região entre os centros das esferas de Ewald no vácuo e no cristal, representa uma solução permitida. Pode-se ver que na Figura 14 temos dois ramos, o ramo (α) e ramo (β), cada

α e a hipérbole a direita de ramo β . É interessante notar que com o aumento, por exemplo, do índice de refração do cristal, a distância entre L e D também aumenta. Como o vetor campo elétrico da onda incidente, expresso por $\vec{E}_0 = E_0\hat{\sigma} + E_0\hat{\pi}$, possui dois possíveis estados de polarização, as linhas hiperbólicas sólidas na Figura 15 representam o estado de polarização σ , assim como as linhas hiperbólicas tracejadas representam a polarização π . Esses estados de polarização nos dão as frações de propagação nos respectivos planos desta onda para cada um dos ramos presentes na Figura 15, ramo α e ramo β . Consideremos, por exemplo, o ponto A_2 . $\vec{K}'_{0\beta}$ e $\vec{K}'_{H\beta}$ são as partes reais dos vetores de onda dos feixes incidente e difratado permitidos pela superfície de dispersão do ramo β , onde $\xi'_{0\beta}$ é a diferença entre o vetor de onda dentro e fora do cristal para o feixe incidente $\vec{K}'_{0\beta}$ e $\xi'_{H\beta}$, é a diferença entre o vetor de onda fora e dentro do cristal para o feixe difratado $\vec{K}'_{H\beta}$, de forma a satisfazer a lei de Bragg. Para os *tie points* que estão situados sobre a linha QL, (A_4 e A_5), $\xi_0 = \xi_H$. Esses dois pontos definem um diâmetro da hipérbole que é associada à equação 3.48 e que resultará numa largura de reflexão total no caso Bragg levando em consideração que o cristal seja perfeito e não absorvedor.

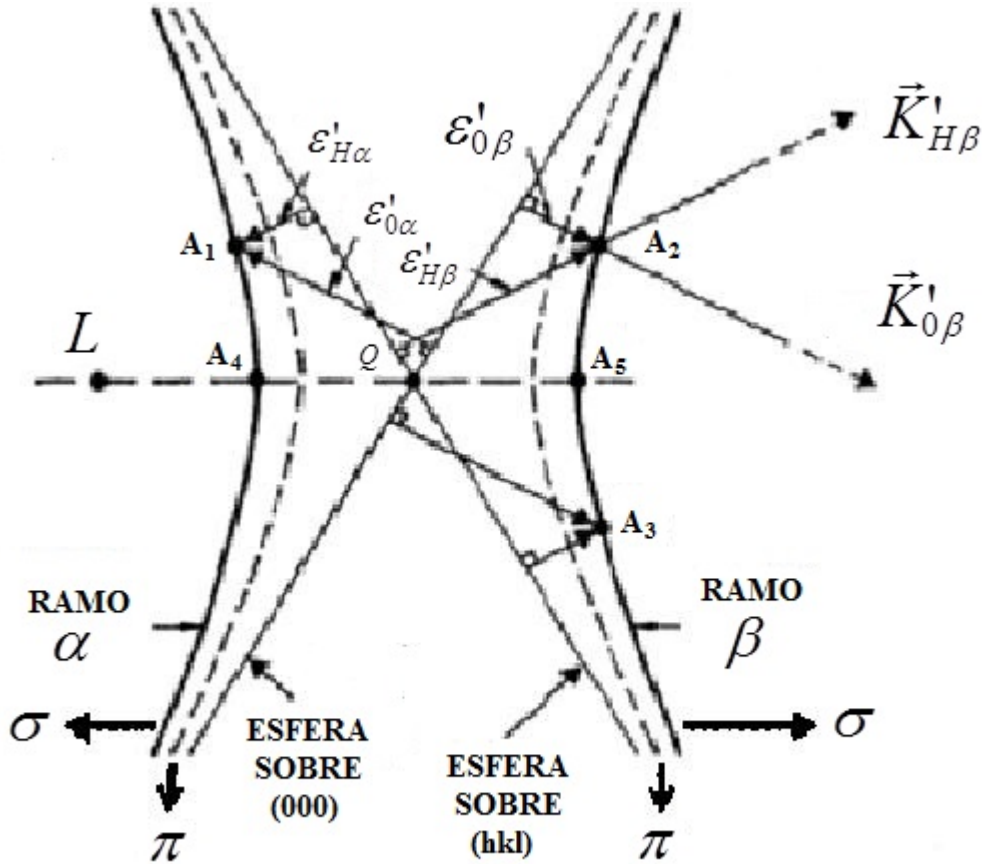


Figura 15: Representação geométrica dos parâmetros de dispersão [3].

Os parâmetros ξ_0 e ξ_H são entidades complexas nas quais sua parte real está

ligada, como vimos anteriormente, à variação do comprimento de onda sofrida no cristal, assim como a parte imaginária está ligada ao fenômeno de absorção. Com tudo isso, a superfície de dispersão está diretamente ligada à perda de energia do feixe incidente devido às interações presentes no meio cristalino. E, além de descrever as propriedades direcionais e de absorção, os tie points também fornecerão a razão entre os módulos das amplitudes dos campos $|\vec{E}_H| / |\vec{E}_0|$, que pode ser encontrada facilmente através da substituição de 3.46 e 3.47 no determinante dado em 3.41, de onde obtemos

$$\frac{\vec{E}_H}{\vec{E}_0} = -\frac{2\xi_H}{kCTF_H} = -\frac{kCTF_H}{2\xi_0} \quad (3.49)$$

a razão entre as intensidades refletida e incidente.

3.7 A Expressão para a Intensidade: Caso Bragg Simétrico

É de suma importância obter uma expressão que relacione as intensidades refletida e incidente, a fim de podermos fazer uma análise mais profunda dos efeitos dinâmicos presentes no fenômeno de difração, por exemplo, a absorção da energia e da excitação dos átomos na rede cristalina, e assim estudar como esses efeitos se acentuam e variam com o aumento da espessura e com mudanças dos elementos espalhadores.

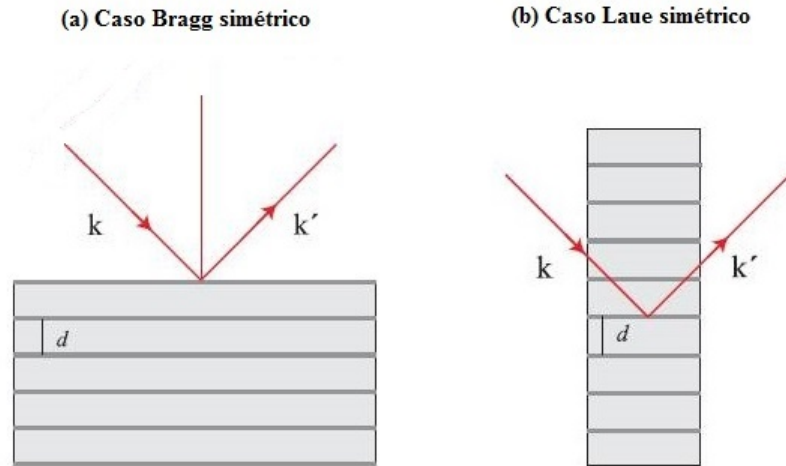


Figura 16: Difração em um cristal para os casos Bragg e Laue [46].

Assumindo o caso em que temos um cristal de espessura t_0 em que sua su-

perfcie de incidência seja constituída de planos paralelos a ela e onde às equações nas bordas são: $\vec{n} \cdot \vec{r} = 0$ e $\vec{n} \cdot \vec{r} = t_0$, temos que a onda incidente entra no cristal através do plano $\vec{n} \cdot \vec{r} = 0$, a onda espalhada na superfície $\vec{n} \cdot \vec{r} = 0$ e a onda transmitida na superfície $\vec{n} \cdot \vec{r} = t_0$. O caso em que os feixes emergirão pela superfície $\vec{n} \cdot \vec{r} = 0$ é chamado caso Bragg [8]. Logo, como teremos condições de contorno diferentes para cada borda, torna-se necessário distinguir os possíveis casos, ilustrados na Figura 16. É importante definir um parâmetro que chamamos de b , que relacione os cossenos diretores dos ângulos que fornecem as direções de propagação das ondas dentro e fora do cristal. O cosseno diretor para o feixe incidente é definido por γ_0 e para o feixe difratado de γ_H . Logo temos a seguinte equação dada por $b = \gamma_0/\gamma_H$. Se b for positivo a onda difratada emerge através do plano $\vec{n} \cdot \vec{r} = t_0$ e chamamos este caso de caso Laue, ou também conhecido como o caso onde haverá a transmissão geométrica. Se for negativo, que se tratará do caso Bragg, teremos que a onda difratada emergirá através da borda $\vec{n} \cdot \vec{r} = 0$, ou melhor, este é o caso onde ocorrerá a reflexão geométrica, e é este o caso que será estudado no presente trabalho. No caso Laue simétrico, os planos atômicos pertencentes ao cristal são perpendiculares à superfície do mesmo, e o b será igual a 1; já no caso Bragg simétrico, caso onde os planos atômicos do cristal são paralelos à superfície do cristal, o valor de b é igual a -1 . Este último será o caso estudado neste trabalho.

Como já dito anteriormente, devido à interação da onda incidente com o meio cristalino, as ondas incidentes externas são diferentes das ondas incidentes internas. Das condições de contorno do problema, a onda incidente do interior do cristal é dada por:

$$\vec{E}'_0 = e^{(i\omega t - 2\pi i \vec{K}_0 \cdot \vec{r})} (\vec{D}_0 e^{-i\varphi_1 t} + \vec{D}_0 e^{-i\varphi_2 t}) \quad (3.50)$$

e para a onda difratada no interior do cristal, temos:

$$\vec{E}_0'' = e^{i\omega t - 2\pi i (\vec{K}_0 + \vec{H}) \cdot \vec{r}} (x_1 \vec{D}_0 e^{-i\varphi_1 t} + x_2 \vec{D}_0 e^{-i\varphi_2 t}) \quad (3.51)$$

onde

$$\varphi_1 = \frac{2\pi K_0 \delta_0}{\gamma'_0} \quad e \quad \varphi_2 = \frac{2\pi K_0 \delta_0}{\gamma''_0} \quad (3.52)$$

φ_1 e φ_2 são parâmetros relacionados com os *tie points*. Já os termos γ'_0 e γ''_0 utilizados na notação do Zachariasen [8] são equivalentes na notação do Battermann [3] aos ξ_0 e ξ_H , e estes podem ser expressos da seguinte maneira:

$$\delta'_0 = \frac{1}{2}(\psi_0 - z + \sqrt{q + z^2}) \quad (3.53)$$

e

$$\delta_0'' = \frac{1}{2}(\psi_0 - z - \sqrt{q + z^2}) \quad (3.54)$$

e $q = b\psi_H\psi_{\overline{H}}$, onde o parâmetro b será igual a -1. Já o parâmetro z pode ser expresso como sendo

$$z = \frac{1-b}{2}\psi_0 + \frac{b}{2}\alpha. \quad (3.55)$$

A variável α está associada com o desvio angular em torno do ponto de difração máximo, no ângulo de Bragg e pode ser expressa como sendo

$$\alpha \approx 2(\theta_B - \theta)\sin(2\theta). \quad (3.56)$$

Na superfície de entrada $\vec{n} \cdot \vec{r} = 0$, a onda incidente externa deve ser igual à onda incidente interna, formando assim um conjunto consistente. Por esta condição de contorno, usando as Equações 3.50 e 3.51 temos que:

$$D'_0 + D_0'' = E_0^e. \quad (3.57)$$

Particularmente em nossos estudos, a onda difratada na superfície $\vec{n} \cdot \vec{r} = t_0$, deve ser zero, de maneira que toda a onda retornará ao meio proveniente. Por esta condição de contorno, a Equação 3.51 fica:

$$c_1x_1D'_0 + c_2x_2D_0'' = 0, \quad (3.58)$$

onde chamamos $e^{i\varphi_1 t}$ de c_1 e $e^{i\varphi_2 t}$ de c_2 . Através das equações 3.57 e 3.58 encontramos os valores de D'_0 e de D_0'' , que são dados por:

$$D'_0 = \left(\frac{c_2x_2}{c_2x_2 - c_1x_1}\right) E_0^e \quad e \quad D_0'' = \left(\frac{c_1x_1}{c_2x_2 - c_1x_1}\right) E_0^e \quad (3.59)$$

e após definirmos estes parâmetros, podemos usá-los de modo a obter uma expressão para a razão entre as intensidades difratada e incidente. Sabendo que a razão entre as intensidades é proporcional ao quadrado da razão dos respectivos campos elétricos, temos que:

$$\frac{I_H}{I_0} = \left|\frac{E_H}{E_0}\right|^2. \quad (3.60)$$

Da expressão acima, usando as equações anteriores e considerando todas as condições de contorno do problema, temos que a expressão para a razão entre as intensidades pode ser desenvolvida de maneira que possa ser escrita como [8]:

$$\frac{I_H}{I_0} = \frac{b^2 |\psi|^2 \{(\sin^2 a\nu + \sinh^2 a\omega)\}}{|q + z^2| + \{|q + z^2| + |z^2|\} \sinh^2 a\omega - \{|q + z^2| - |z^2|\} \sinh^2 a\nu + \frac{1}{2} \{|q + z^2| + |z^2|\}^2 - |q|^2 \frac{1}{2} \sinh |2a\omega| + \frac{1}{2} \{|q + z^2| - |z^2|\}^2 - |q|^2 \frac{1}{2} \sinh |2a\nu|} \quad (3.61)$$

onde tem-se que os cossenos diretores estão relacionados com a espessura média do cristal pela seguinte equação

$$t \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_H} \right) t_0. \quad (3.62)$$

Na equação acima, t_0 é a espessura do cristal perpendicular à sua superfície e t é o caminho médio percorrido pelo feixe no interior do cristal. A variável a na Equação 3.61 é a variável que carrega consigo a dependência com a espessura do cristal e pode ser escrita da seguinte maneira:

$$a = \frac{\pi k t_0}{\gamma_0}. \quad (3.63)$$

Enfim, através do uso da equação geral no caso Bragg para cristais absorvedores e de espessura arbitrária, 3.61, pode ser obtido o perfil de difração via teoria dinâmica da difração. Logicamente a razão entre elas deve ser menor que um, já que estamos considerando os efeitos dinâmicos citados no decorrer do desenvolvimento deste trabalho, como a absorção, excitação e as possíveis extinções que podem estar presentes no cristal, haverá uma forte atenuação desta para grandes valores de espessura. Isto ocorre, é claro, devido ao fato de que com o aumento do caminho percorrido pelo feixe no interior do cristal, maior será a absorção parcial dos feixes incidentes.

Uma das vantagens deste estudo consiste justamente em poder visualizar os perfis de difração fazendo variar a espessura do cristal, e assim, poder visualizar a faixa de valores de espessura nas quais a assimetria do perfil começa a se acentuar. É claro que há outros fatores, que não são o objetivo de estudo deste trabalho, e que influenciam o perfil de difração como: o formato do cristal, a razão entre os eixos da célula unitária e os ângulos definidos pela direção do feixe difratado e os eixos da célula unitária, assim como também a largura total à meia altura do perfil tem uma dependência com o fator de polarização, fator de estrutura, entre outras variáveis [47]. Também é bom notar que esta região de transição de um perfil simétrico a um perfil assimétrico dependerá do elemento presente na rede cristalina, da estrutura da célula unitária, entre algumas outras variáveis.

Esta assimetria no perfil é algo bem característico e peculiar de cristais consi-

derados espessos e assim, nesta faixa de valores, que varia de elemento a elemento, não há mais conveniência em continuar usando a teoria cinemática para a interpretação dos resultados obtidos.

4 METODOLOGIA

Como foi dito anteriormente, neste trabalho foram feitas simulações usando equações da teoria dinâmica para a validação de uma região de tamanhos na qual a equação de Scherrer possa ser seguramente utilizada.

A equação da intensidade refletida 3.61 é deduzida a partir de um único cristalito; e por outro lado, a equação de Scherrer é usada principalmente para obter tamanhos de cristalitos em amostras em pó. Geralmente estas amostras são compostas por uma mistura de cristais de diferentes formas, tamanhos e orientações. A distribuição de orientação dos cristais, por exemplo, dá origem a um alargamento adicional do pico de difração, considerando que as diferentes formas podem originar reflexões assimétricas e casos de Laue, que também alargam o pico de difração. Nós concordamos não incluir todos esses efeitos nos cálculos, e com o intuito de testar a equação de Scherrer começaremos considerando apenas uma única geometria de difração. Se neste caso ela falhar, é muito provável que ela também irá falhar quando todos estes efeitos forem levados em consideração. Portanto, pensaremos na nossa amostra como um material policristalino idealizado constituído por cristalitos na forma de placas paralelas com espessura D (tamanho do cristalito). Todas essas placas são orientadas paralelamente à superfície da amostra e, dentro delas, os planos de difração estão orientados paralelamente às suas superfícies.

Para a realização das simulações foi escrita uma rotina usando linguagem C++ e o compilador GNU GCC Compiler. Foi usada a equação que relaciona a intensidade difratada com a intensidade incidente do livro do Zachariasen [8] (3.139).

Para a execução do programa são realizados os seguintes passos:

- (1) - Parâmetros de entrada: o intervalo angular 2θ , o comprimento de onda da radiação incidente λ , o tamanho de cristalito (ou a distribuição de tamanhos) e o arquivo .cif onde serão lidos os seguintes valores: elementos presentes na fase e suas posições de base, parâmetros de rede e ângulos da cela unitária, simetria e as operações de translação;
- (2) - Com as leituras das posições de base e as operações de translação, encontram-se todas as posições atômicas na rede e uma vez identificado os elementos presentes na cela, são procurados os fatores de correção (f' e f'') usados no cálculo do fator de espalhamento atômico para a radiação utilizada. A partir daí serão encontrados os planos atômicos relacionados às reflexões não nulas e seus respectivos fatores de estrutura considerando suas multiplicidades, consolidando assim o cálculo dos fatores de estrutura. Estes por sua vez (posições angulares, planos hkl , fator de estrutura), são armazenados para os cálculos posteriores;

(3) - De posse da matriz citada anteriormente, são calculados para o intervalo angular definido pelos parâmetros de entrada, as intensidades difratadas pela teoria dinâmica, bem como suas respectivas FWHM's. A figura abaixo ilustra o fluxograma da rotina apresentada.

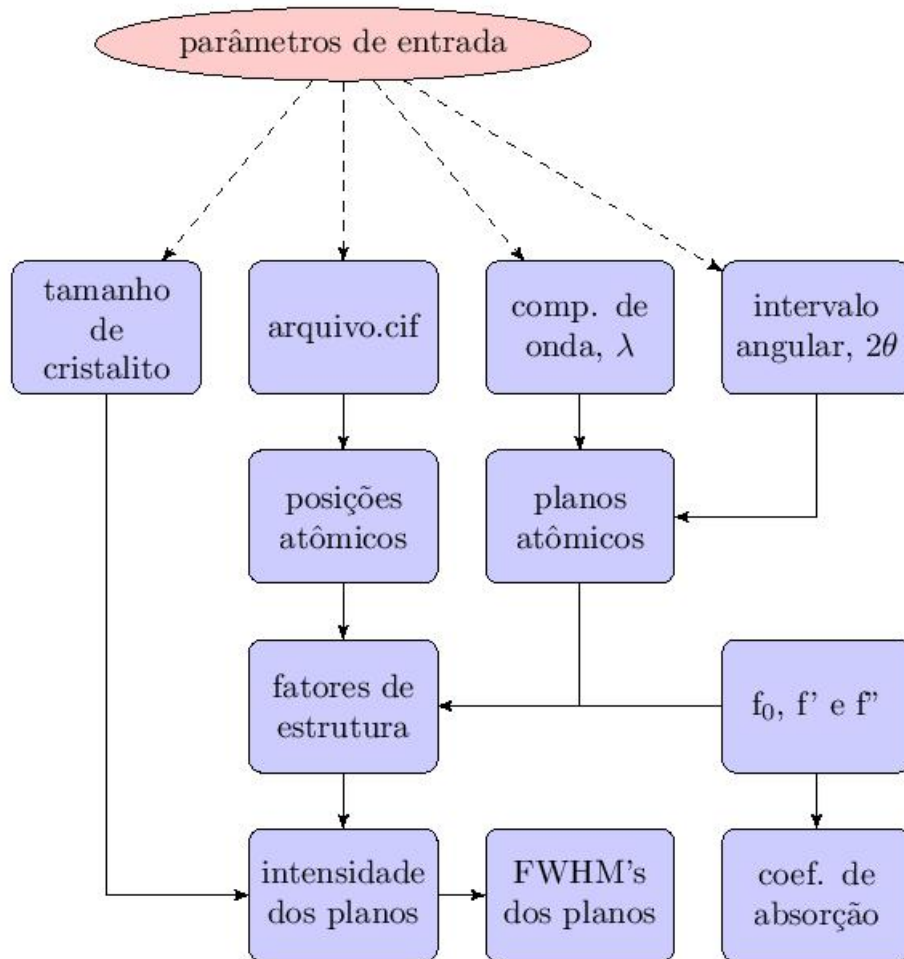


Figura 17: Fluxograma da rotina para o cálculo.

Para os materiais escolhidos no presente estudo (Si, LaB_6 e CeO_2) temos as Figuras (18, 19 e 20) abaixo com suas respectivas celas unitárias. O fato dos materiais possuírem mesma cela unitária minimiza a influência dos efeitos de simetria. Outras grandezas importantes também foram calculadas, como: coeficiente de absorção, largura intrínseca, comprimento de extinção, etc.

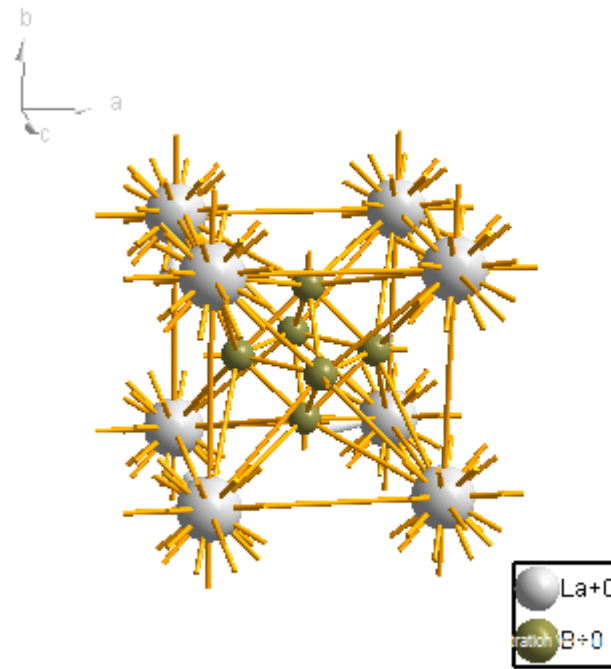


Figura 18: Cella unitária do LaB₆

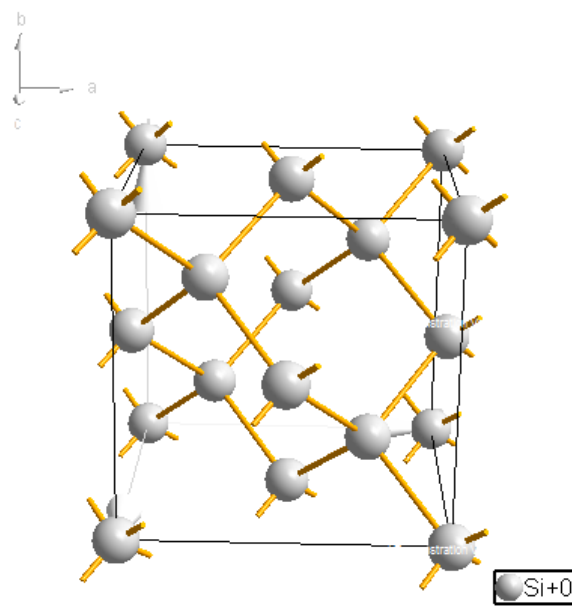


Figura 19: Cella unitária do Si

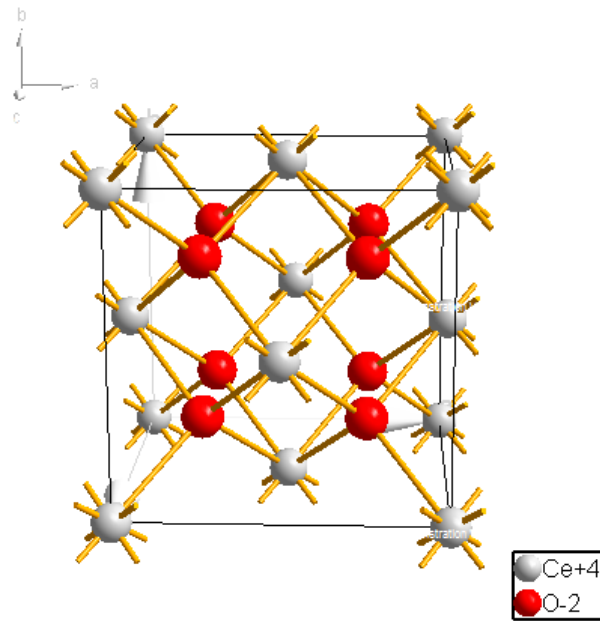


Figura 20: Cella unitária do CeO_2

Os casos estudados foram os seguintes: (1) Considera-se que a amostra cristalina seja constituída de cristais com mesmo tamanho de cristalitos (caso ideal, primeira aproximação) e distribuídas uniformemente em direções aleatórias (cap 5). (2) Considera-se que a amostra cristalina seja representada por uma distribuição de tamanhos de cristalitos (cap 6).

5 RESULTADOS - EQUAÇÃO DE SCHERRER APLICADA EM AMOSTRAS COM PRONUNCIADA UNIFORMIDADE NO TAMANHO DE CRISTALITO

Os perfis de difração foram obtidos para três estruturas cristalinas: Si (grupo espacial $Fd\bar{3}m$), LaB_6 ($Pd\bar{3}m$) e CeO_2 ($Fm\bar{3}m$). A radiação utilizada foi a de $\text{Cu } K\alpha_1$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) e a onda incidente possui o estado de polarização π . A tabela 1 mostra a lista dos planos hkl do LaB_6 , usados no trabalho, juntamente com seus respectivos valores de 2θ para radiação de $\text{Cu } K\alpha_1$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). São mostrados também seus respectivos fatores de estrutura (valores absolutos e forma complexa) e as larguras total a meia altura dos picos de difração (FWHM) para cristais de três tamanhos diferentes, 10 nm, 100 nm e 1 μm . O intervalo angular vai de 20° até 140° com o intuito de termos um razoável número de picos de difração para ambas estruturas adotadas. As tabelas 2 e 3 são análogas para o Si e para o CeO_2 .

Os picos de difração da amostra policristalina idealizada são todos devido a casos Bragg simétricos (ver Fig. ??-A), e as reflexões assimétricas, como o caso de Laue ou alargamento devido à distribuição de orientações de partículas dentro do pó, serão negligenciados. Lembrando que apesar de chamarmos de amostra cristalina, estamos nos referindo a uma situação em que estes cristalitos tenham o mesmo tamanho e estejam todos com suas superfícies individuais paralelas à superfície da amostra, de tal maneira que o efeito de vários cristalitos de mesmo tamanho seja o mesmo de apenas um cristalito.

Nas tabelas pode-se comprovar o comportamento esperado das FWHM's variando com o inverso do cosseno do ângulo de Bragg como também diminuindo com o tamanho de cristalito, o que é esperado pela equação de Scherrer. Os resultados obtidos para o cálculo de 2θ , os planos atômicos e para o fator de estrutura foram conferidos com os resultados obtidos por programas como Diamond 3.2 e o Mercury, aplicando os devidos arquivos .cif para as amostras consideradas. Já os resultados para o coeficiente de absorção foram conferidos com os obtidos da literatura. Como neste trabalho estamos analisando os perfis intrínsecos da amostra, ou seja, as *rocking curves*, não houve necessidade de separar as influências instrumentais.

Tabela 1: Lista de planos hkl para o LaB_6 , utilizados neste trabalho, juntamente com as respectivas posições angulares 2θ para a radiação de $\text{Cu } K\alpha_1$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). Os fatores de estrutura (F) foram calculados utilizando os fatores de forma atômica dados por Waasmaier e Kirfel (1995). Para a correção anômala foram utilizados f' e f'' dados por Cromer (1970), que para a radiação de $\text{Cu } K\alpha_1$ são $f'(\text{La}) = 1,41534$, $f''(\text{La}) = 9,12962$, $f'(\text{B}) = 0,00934416$ e $f''(\text{B}) = 0,00398772$. As FWHMs, aqui calculadas e obtidas em 2θ , foram extraídas diretamente das *rocking curves* usando o ângulo para as posições de metade da intensidade máxima de cada lado do pico.

hkl	$2\theta(^{\circ})$	F	$ F $	FWHM ($^{\circ}$)		
				10 nm	100 nm	1000 nm
100	21.359	(36.4, 9.1)	37.5	0.796	0.080	0.010
110	30.386	(48.1, 9.1)	48.9	0.810	0.081	0.009
111	37.443	(48.2, 9.1)	49.0	0.826	0.083	0.010
200	43.508	(46.8, 9.1)	47.7	0.842	0.084	0.010
210	48.959	(40.0, 9.1)	41.1	0.859	0.086	0.009
211	53.991	(32.3, 9.1)	33.6	0.878	0.088	0.009
220	63.221	(33.5, 9.1)	34.7	0.918	0.092	0.010
221	67.550	(41.6, 9.1)	42.6	0.941	0.094	0.010
300	67.550	(24.7, 9.1)	26.3	0.941	0.094	0.010
310	71.748	(39.0, 9.1)	40.1	0.965	0.097	0.010
311	75.847	(32.4, 9.1)	33.6	0.991	0.099	0.010
222	79.873	(24.3, 9.1)	25.9	1.020	0.102	0.010
320	83.848	(28.3, 9.1)	29.7	1.051	0.105	0.011
321	87.795	(30.0, 9.1)	31.3	1.085	0.109	0.011
400	95.675	(37.0, 9.1)	38.1	1.165	0.117	0.012
410	99.646	(26.2, 9.1)	27.8	1.212	0.121	0.012
322	99.646	(31.7, 9.1)	33.0	1.212	0.121	0.012
411	103.664	(27.8, 9.1)	29.2	1.265	0.127	0.013
114	103.664	(27.8, 9.1)	29.2	1.265	0.127	0.013
330	103.664	(36.8, 9.2)	37.9	1.265	0.127	0.013
331	107.753	(24.3, 9.1)	26.0	1.326	0.133	0.013
420	111.937	(29.3, 9.1)	30.7	1.397	0.140	0.014
421	116.248	(29.8, 9.1)	31.1	1.481	0.148	0.015
332	120.727	(29.3, 9.1)	30.7	1.581	0.158	0.016
422	130.413	(22.4, 9.1)	24.2	1.865	0.186	0.019
430	135.805	(19.8, 9.1)	21.8	2.079	0.208	0.021
500	135.805	(22.9, 9.1)	24.7	2.079	0.208	0.021

Fonte: MUNIZ, 2016 [64].

É comum a utilização de uma função analítica para se ajustar ao pico de difração a fim de obter a FWHM, tais como Lorentzianas, Gaussianas ou suas convoluções. Neste trabalho, no entanto, nós simplesmente recuperamos as posições dos ângulos nos quais se acredita que a largura a meia altura do pico (FWHM) não apresente qualquer erro sistemático devido às imprecisões de ajuste. Geralmente, em experiências laboratoriais, não é possível realizar essa extração devido à presença do $K\alpha_2$ que geralmente não é resolvido, e que dá origem a sobreposições de picos, resultando em erros sistemáticos. Um exemplo do perfil de pico de difração calculado utilizando a teoria dinâmica da difração de raios X [equação (3.139) de Zachariasen de 1945], com uma indicação da FWHM, é mostrado nas Figs. ??(b) e ??(c).

Tabela 2: Lista de planos hkl para o Si juntamente com as respectivas posições angulares 2θ para a radiação de Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). Para a correção anômala, foram utilizados f' e f'' dados por Cromer (1970), que para a radiação de Cu $K\alpha_1$ são $f'(\text{Si}) = 0,256147$ e $f''(\text{Si}) = 0.334043$.

hkl	$2\theta(^{\circ})$	F	$ F $	FWHM ($^{\circ}$)		
				10 nm	100 nm	1000 nm
111	28.444	(41.8, 44.5)	61.0	0.0140	0.00140	0.000162
220	47.305	(71.7, 2.6)	71.8	0.0148	0.00148	0.000161
311	56.126	(35.0, -32.3)	47.6	0.0154	0.00154	0.000158
400	69.134	(62.1, 2.6)	62.2	0.0165	0.00165	0.000170
331	76.381	(28.4, 31.1)	42.1	0.0173	0.00173	0.000175
422	88.036	(55.7, 2.6)	55.7	0.0189	0.00189	0.000191
333	94.959	(28.1, -25.4)	37.9	0.0201	0.00201	0.000203
511	94.959	(25.4, 28.1)	37.9	0.0201	0.00201	0.000203
440	106.717	(50.3, 2.6)	50.4	0.0228	0.00228	0.000229
531	114.102	(25.6, -22.9)	34.4	0.0250	0.00250	0.000250
620	127.557	(45.8, 2.6)	45.9	0.0308	0.00308	0.000308
533	136.908	(20.8, 23.4)	31.3	0.0371	0.00371	0.000370

Fonte: MUNIZ, 2016 [64].

A Figura ??(d) mostra o gráfico para as FWHM's calculadas a partir dos perfis fornecidos pela difração contra 2θ obtidos para LaB_6 , onde 2θ varia de 20-140°, em que chamamos o gráfico de Scherrer, e a FWHM calculada por Scherrer com $k = 0,89$. Nesta região de tamanho de cristalitos a concordância entre as duas teorias é totalmente satisfatória. É interessante notar que, embora o valor calculado da constante de Scherrer dada por James [55] é entre 0,98 e 1,3 para cristalitos com cubo, esfera, tetraedro e formas octaédricos, o valor que foi obtido, 0,89, é suficiente para conseguir um bom ajuste. Este

valor está de acordo com a derivação dada por Klug e Alexander (1974) [33], que assume uma forma cúbica.

Tabela 3: Lista de planos hkl para o CeO_2 juntamente com as respectivas posições angulares 2θ para a radiação de $\text{Cu } K\alpha_1$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). Para a correção anômala, foram utilizados f' e f'' dados por Cromer (1970), que para a radiação de $\text{Cu } K\alpha_1$ são $f'(\text{Ce}) = -1.89667$, $f''(\text{Ce}) = 9.76197$, $f'(\text{O}) = 0.0500384$ e $f''(\text{O}) = 0.0326925$.

hkl	$2\theta(^{\circ})$	F	$ F $	FWHM ($^{\circ}$)		
				10 nm	100 nm	1000 nm
111	28.550	(187.9, 39.0)	191.9	0.0139	0.00134	0.000227
200	33.084	(133.9, 38.7)	139.4	0.0141	0.00134	0.000159
220	47.489	(199.3, 39.3)	203.1	0.0148	0.00143	0.000182
311	56.349	(151.3, 39.0)	156.3	0.0154	0.00149	0.000152
222	59.096	(117.3, 38.7)	123.5	0.0156	0.00151	0.000139
400	69.423	(165.1, 39.3)	169.7	0.0165	0.00161	0.000160
331	76.711	(132.4, 39.0)	138.0	0.0173	0.00169	0.000158
420	79.086	(107.0, 38.7)	113.8	0.0176	0.00172	0.000153
422	88.441	(145.5, 39.3)	150.7	0.0189	0.00185	0.000175
511	95.416	(120.0, 39.0)	126.1	0.0202	0.00197	0.000179
440	107.281	(132.0, 39.3)	137.7	0.0229	0.00224	0.000203
531	114.75	(110.5, 39.0)	117.2	0.0252	0.00247	0.000221
600	117.335	(92.3, 38.7)	100.1	0.0261	0.00257	0.000225
620	128.412	(121.9, 39.3)	128.1	0.0312	0.00307	0.000275
533	137.98	(102.8, 39.0)	110.0	0.0379	0.00373	0.000331
335	137.98	(102.8, 39.0)	110.0	0.0379	0.00373	0.000331

Fonte: MUNIZ, 2016 [64].

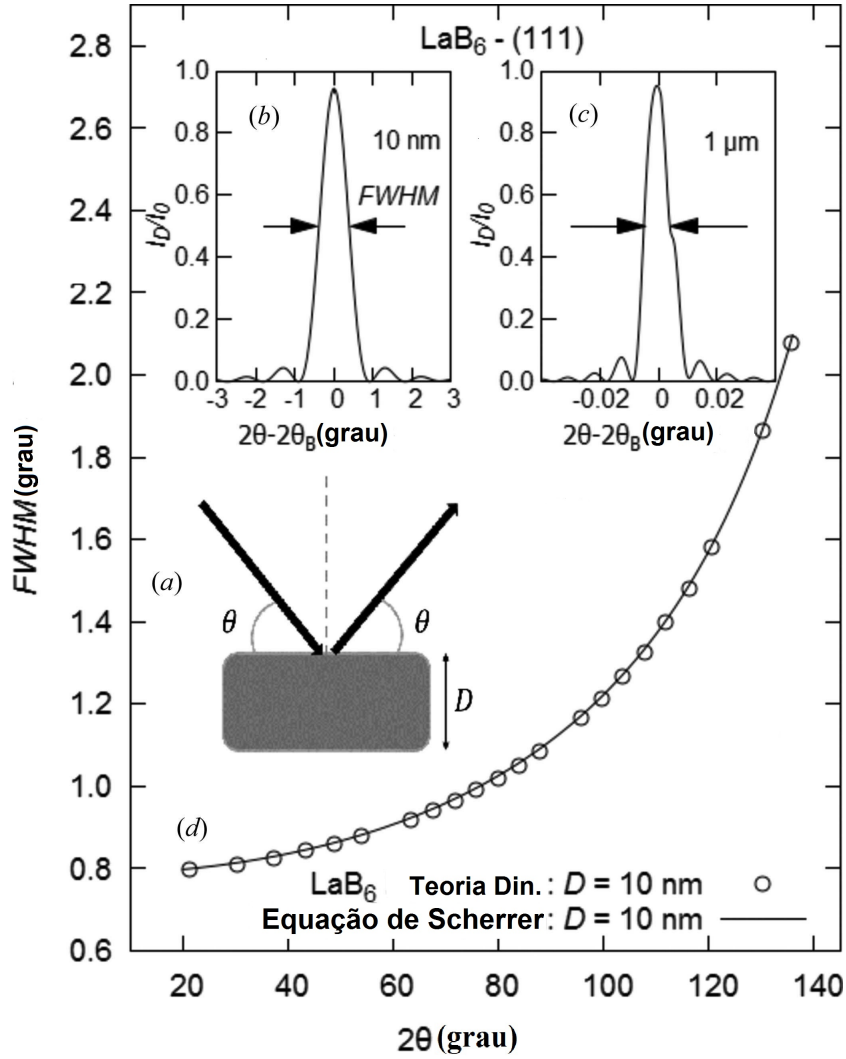


Figura 21: (a) Geometria de difração usada nos cálculos pela teoria dinâmica: caso Bragg simétrico. Exemplos de *rocking curves* (b), (c) obtidos pela teoria dinâmica para dois tamanhos de cristalitos, 10 nm e 1 μm . I_D e I_0 são as intensidades dos feixes difratado e incidente, respectivamente. (d) Comparação da FWHM obtida a partir das *rocking curves* da teoria dinâmica e a FWHM obtida usando a equação de Scherrer para $D = 10$ nm [64].

A excelente concordância entre a equação de Scherrer e a teoria dinâmica da difração mostrada na Fig. 1(d) é levada em consideração para um cristal em forma de placa muito fina (espessura = 10 nm). Zachariasen (1945) [8], começando a partir da equação (3.61), desenvolveu uma aproximação para a FWHM de cristais finos onde a absorção é insignificante (equação 3.159), ou seja

$$FWHM = 4 \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{\lambda |\gamma_H|}{D \sin(2\theta_B)} \right) \quad (5.1)$$

em que γ_H é o cosseno da direção da onda difratada e o 4 multiplicando o termo raiz quadrada é para dar toda a largura em 2θ de um lado para o outro do pico. Para o caso Bragg simétrico, $|\gamma_H| = \sin\theta_B$, e assim a equação acima se reduz à equação de Scherrer

usada convencionalmente.

É também importante notar que a equação de Scherrer é independente dos tipos de átomos dentro do cristal, ou mesmo do tipo de rede cristalina, se mantém a forma da constante de cristal. Portanto, aplicando-a ao LaB_6 ou a qualquer outro cristal será obtido o mesmo resultado e esta é uma grande vantagem desta equação. A figura 22 exemplifica esta propriedade, pois a mesma mostra as FWHM's extraídas das *rocking curves* obtidas pelo cálculo da intensidade da teoria dinâmica para três cristais diferentes: Si, LaB_6 e CeO_2 . Para os três cristais, as FWHM's seguem a mesma curva dada pela equação de Scherrer. A parte superior da Fig. 22 mostra os fatores de estrutura calculados e pode-se ver que eles não possuem qualquer correlação uns com os outros. Assim, cristais diferentes e diferentes fatores de estrutura produzem os mesmos valores para FWHM.

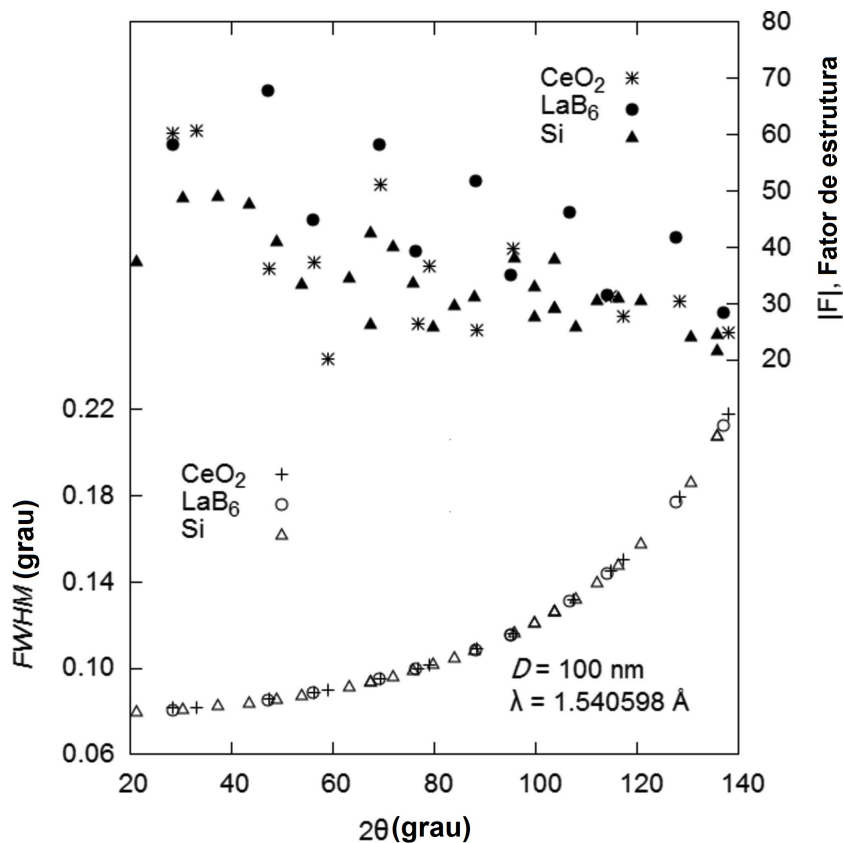


Figura 22: Parte superior: fatores de estrutura calculados para o Si, LaB_6 e CeO_2 para $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$. Os fatores de estrutura são muito diferentes quando se compara os cristais uns com os outros. Parte inferior: a FWHM extraída da teoria dinâmica calculada por meio das *rocking curves* para os mesmos três cristais. As FWHMs dos três cristais são as mesmas e seguem a curva determinada pela equação de Scherrer [64].

É seguro assumir que os resultados mostrados na Fig. 22 indicam que $D = 100 \text{ nm}$ pode ser considerado pequeno e, portanto, ainda estamos no regime onde a teoria cinemática está de acordo com a teoria dinâmica. O próximo passo é avaliar até onde esta concordância vai para cristalitos maiores.

Para analisar a concordância entre as duas teorias em seus amplos aspectos foram plotados os perfis de difração para o LaB_6 para diferentes tamanhos de cristalitos. Na Fig. 23 podemos ver o perfil de difração para cristalitos de 10, 20, 30, 40 e 50 nm. Este perfil é constituído de todos os perfis intrínsecos da amostra (*rocking curves* para cada plano cristalino) e pode-se confirmar que eles reproduzem o comportamento esperado em experimentos referentes aos aspectos estruturais, tais como: (1) As intensidades aumentam com o aumento do tamanho de cristalito; (2) As FWHM's dos picos de difração diminuem com o tamanho de cristalito; (3) A razão entre as intensidades permanecem constante com o aumento do tamanho de cristalitos para a região considerada. Na Fig. 24 podemos ver mais claramente este efeito.

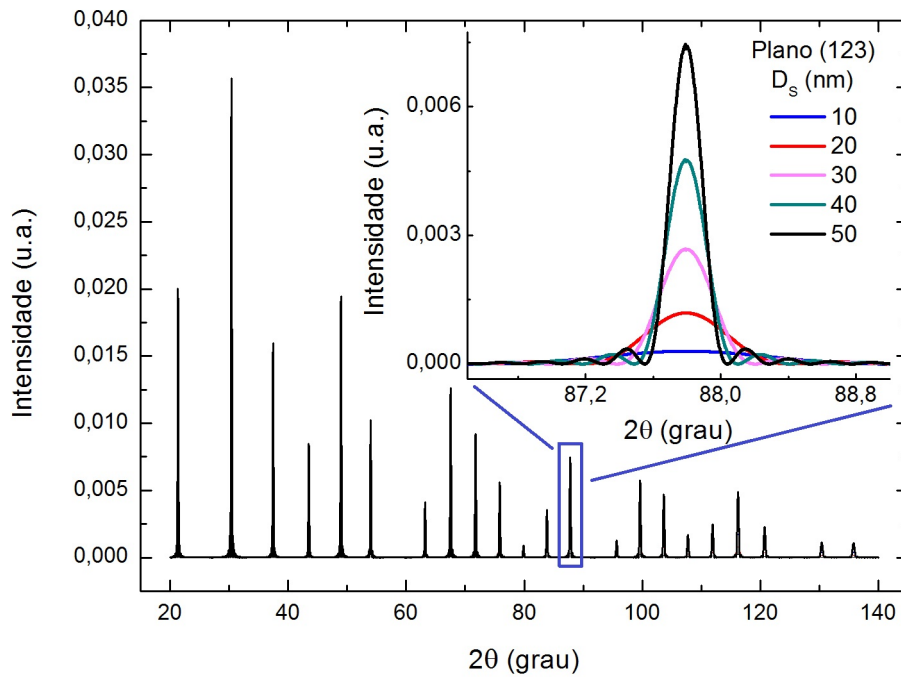


Figura 23: Perfil obtido pela Teoria Dinâmica para o LaB_6 para os valores de 10, 20, 30, 40 e 50 nm de tamanho de cristalitos.

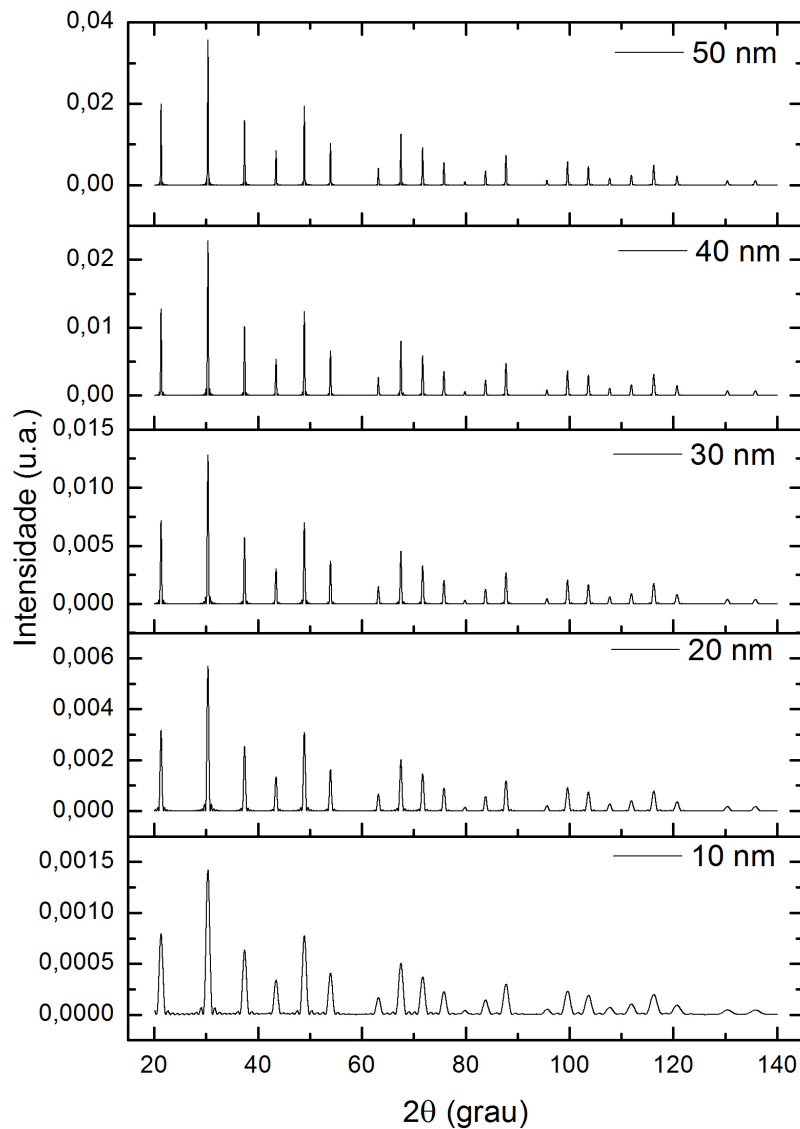


Figura 24: Perfil obtido pela Teoria Dinâmica para o LaB_6 para os valores de 10, 20, 30, 40 e 50 nm de tamanho de cristalitos.

É conhecido que a equação de Scherrer possui validade comprovada para cristalitos perfeitos e que possuem tamanhos de cristalitos pequenos, e isso pode ser verificado na Fig. 25. Pode-se notar claramente que as larguras variam diretamente com o inverso do cosseno ao passo que também assumem menores valores com o aumento do tamanho de cristalito. Enquanto a faixa de valores para o tamanho de cristalito se concentra na ordem de dezenas de nanômetros o comportamento esperado pela equação de Scherrer é perfeitamente verificada pelas simulações baseadas na teoria dinâmica. Mas ao simular o perfil para cristalitos com tamanho de cristalito da ordem de centenas de nanômetros

se percebe o surgimento de um afastamento da curva de Scherrer, e conforme aumenta o tamanho de cristalito, esta divergência aumentará. Isso pode ser verificado na Figura 26, onde temos as curvas das FWHM's para cristalitos de tamanho 100, 250, 500 750 e 1000 nm. Já na Figura 27 temos uma ampliação das larguras para o cristalito de 1000 nm, bem como a curva de Scherrer para o cristalito de mesmo tamanho.

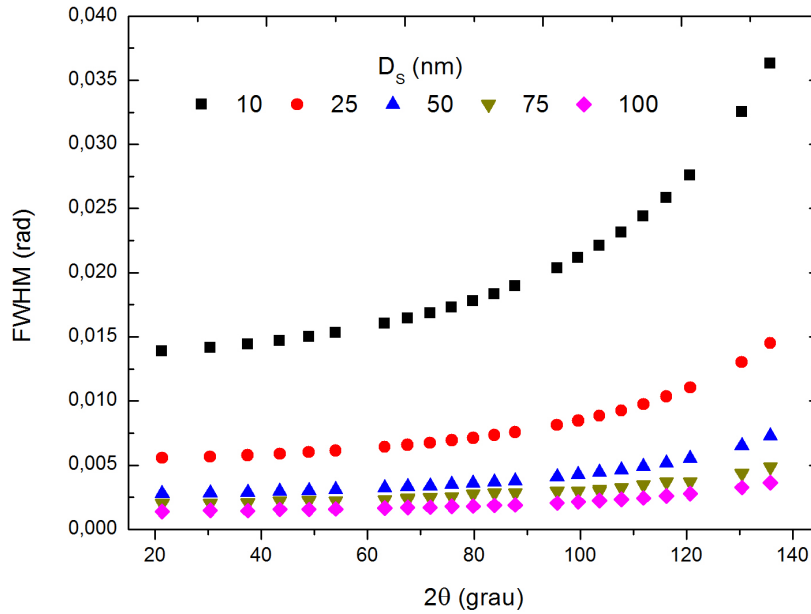


Figura 25: Gráfico dos valores para FWHM obtidos para o LaB₆ para os valores de 10, 20, 30, 40 e 50 nm de tamanho de cristalitos.

O surgimento destes erros são associados ao fato de que os efeitos dinâmicos relacionados ao tamanho de cristalito se tornam cada vez mais pronunciados conforme o tamanho de cristalito também aumenta. Lembrando que estes efeitos são dependentes do tamanho de cristalito e do coeficiente de absorção. Quando o material constituinte de amostra é o mesmo, a parcela de contribuição referente ao coeficiente de absorção permanece o mesmo em todos os casos. Outra coisa que se percebe é que quando a divergência das duas teorias aparece, esta surge primeiramente para ângulos menores, como pode ser visto na Figura 27. E o mesmo pode ser confirmado para outras amostras como apresentado na Figura 28. Nesta, podemos afirmar que os erros além de aparecerem primeiramente para ângulos menores, são tão maiores quanto maior for o coeficiente de absorção, estando assim, de acordo com as previsões da teoria dinâmica.

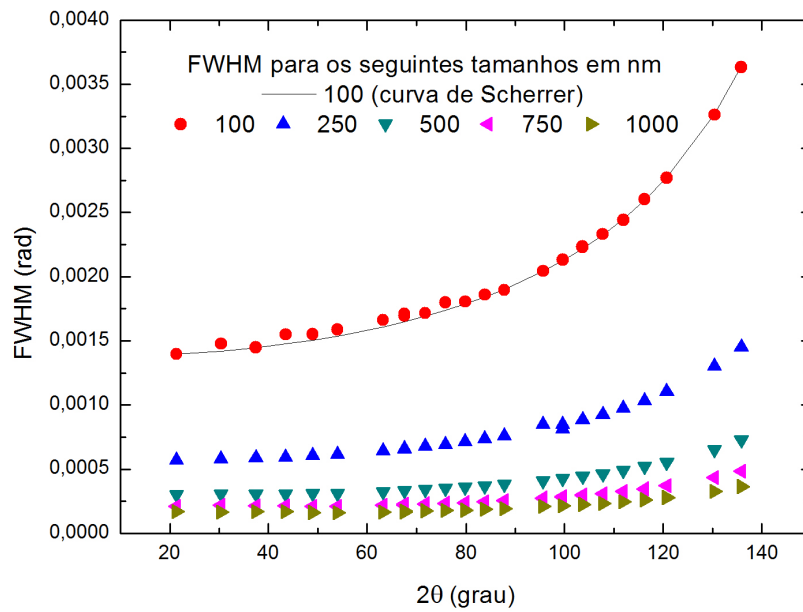


Figura 26: Comparação das FWHM's (LaB_6) para os seguintes tamanhos de cristalito: 100, 250, 500, 750 e 1000.

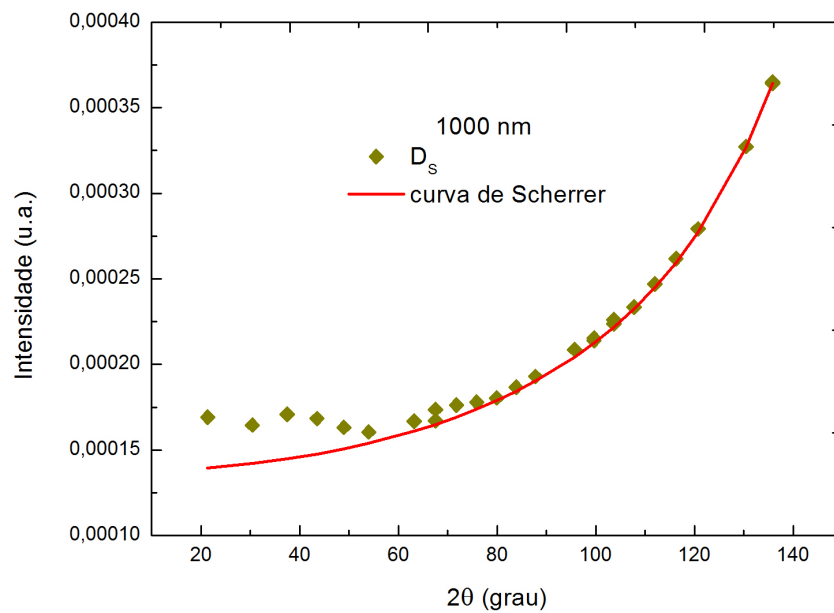


Figura 27: Comparação da FWHM (LaB_6) para tamanho do cristalito de 1000 nanômetros e a curva prevista pela equação de Scherrer para o mesmo tamanho de cristalito.

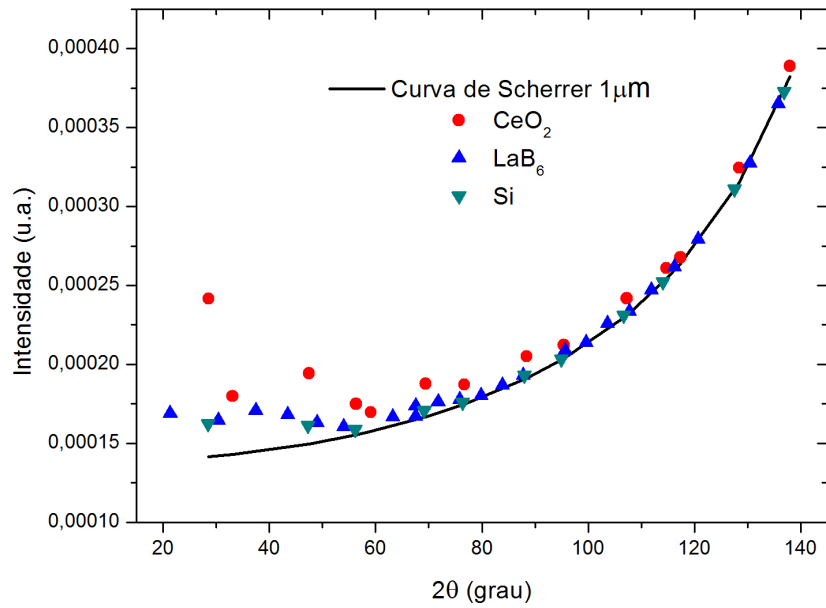


Figura 28: Comparação das FWHM's calculadas para LaB_6 , CeO_2 , Si e a curva de Scherrer para cristallitos de 1 micrômetros.

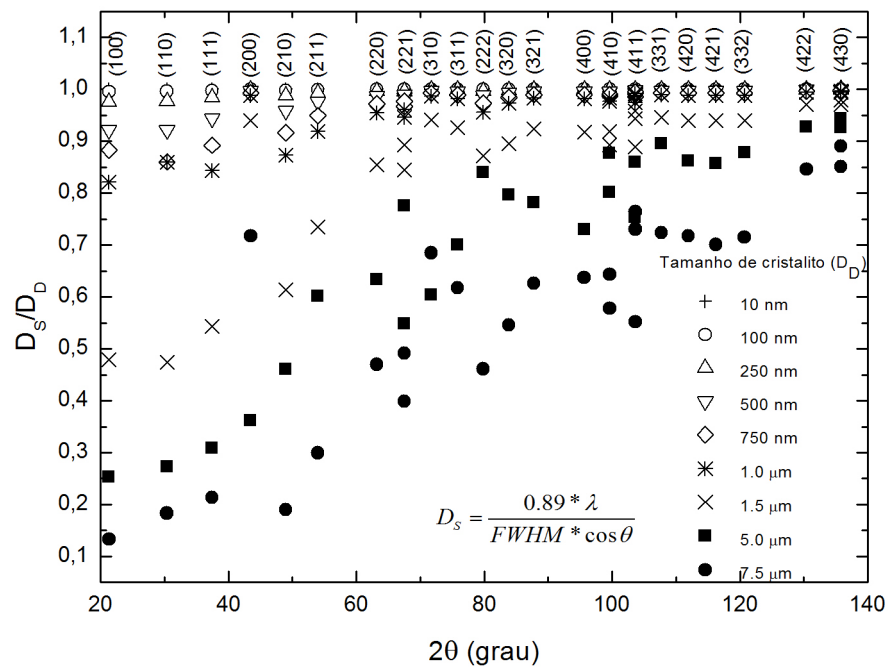


Figura 29: D_s , o tamanho de cristalito obtido a partir da equação de Scherrer; D_d , cristalito o tamanho usado nas computações de difração dinâmicos. Este resultado refere-se a o cristal LaB_6 .

Para avaliar melhor a divergência destas duas teorias para o modelo considerado, foram calculados os perfis de difração para uma faixa de tamanhos maiores e o erro foi quantificado em termos percentuais de D_S/D_D . A Fig. 29 mostra essa avaliação para o cristal LaB_6 ($\mu_0 = 1091.6 \text{ cm}^{-1}$) com D até $7,5 \mu\text{m}$. Neste gráfico foi calculada a razão entre o tamanho de cristalito obtido a partir da equação de Scherrer (D_S) e o tamanho de cristalito utilizado nos cálculos para a obtenção dos perfis pela teoria dinâmica (D_D) contra 2θ . Portanto, a relação D_S / D_D for igual a um as duas teorias vão convergir. Os mesmos cálculos foram feitos para o Si ($143,0 \text{ cm}^{-1}$) na Fig. 30 e para o CeO_2 (2117.3 cm^{-1}) na Fig. 31.

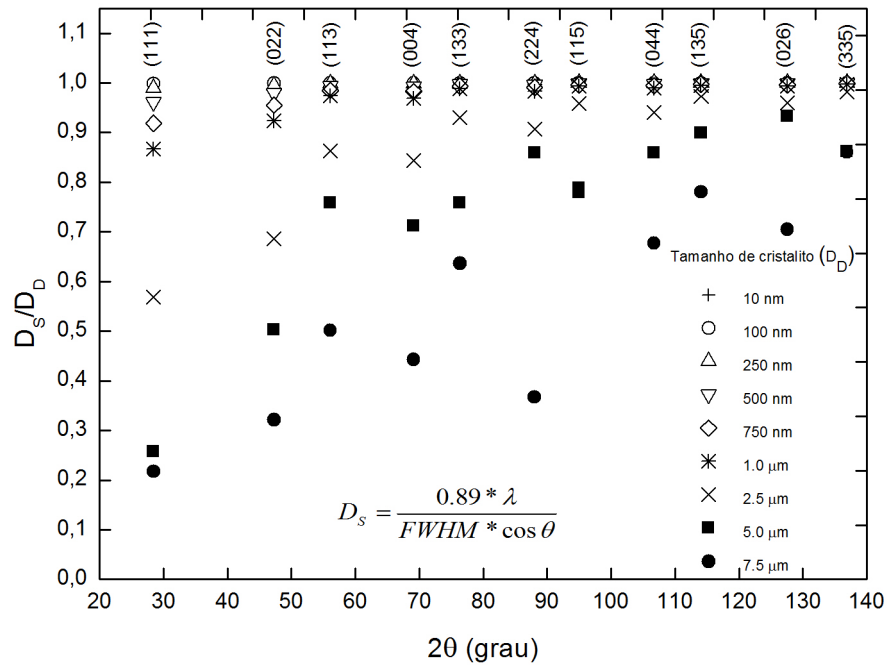


Figura 30: D_S , o tamanho de cristalito obtido a partir da equação de Scherrer; D_D , cristalito o tamanho usados nas computações de difração dinâmicos. Este resultado refere-se ao cristal Si.

Outro detalhe importante de se notar é que, apesar da teoria cinemática não prever a falha no comportamento das FWHM's para cristalitos de tamanhos grandes, na teoria dinâmica isso é algo esperado. Ao se aumentar o tamanho de cristalito, também ocorre o aumento do caminho percorrido pelo feixe dentro do cristal, mas uma vez que este é cada vez mais atenuado, chegará a um limite em que o feixe não penetrará mais, e assim, o valor da largura do pico se tornará constante, sendo assim chamada de largura intrínseca. Neste ponto, o comportamento da equação de Scherrer perde totalmente o

validade, uma vez que na TD esta largura tem dependência de fatores que não estão presentes na equação, como por exemplo o fator de estrutura da reflexão considerada [4]. Logo, quando isso ocorre, podemos dizer que estamos na região de transição do domínio de uma teoria (TC) para a a outra (TD).

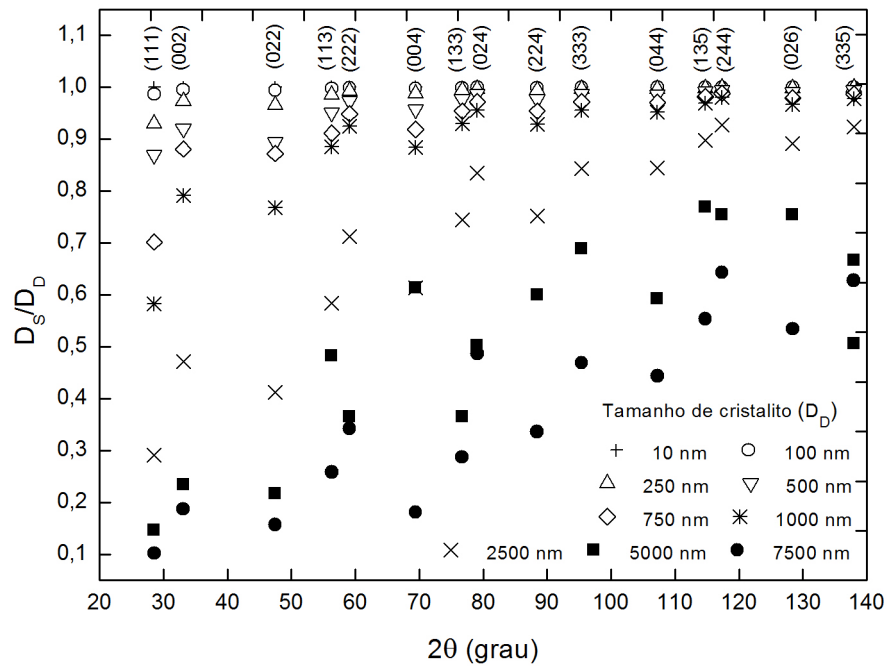


Figura 31: D_S , o tamanho de cristalito obtido a partir da equação de Scherrer; D_D , cristalito o tamanho usados nas computações de difração dinâmicos. Este resultado refere-se a o cristal CeO_2 .

O principal resultado das Figuras 29, 30 e 31 é a apreciável concordância para espessuras de até cerca de $1 \mu\text{m}$, com uma máxima diferença de menos de 0,2 (20 %) entre as duas teorias. De fato, calculando a média dos resultados de todas as reflexões no intervalo, teremos um erro ainda menor. Nesta gama de espessuras, a partir de 10 nm a $1 \mu\text{m}$, acreditamos que os efeitos da teoria dinâmica não são dominantes, e, portanto, o fenômeno da difração de raios X pode ser explicado pela teoria cinemática, cujos pressupostos são muito próximos aos utilizados para derivar a equação de Scherrer.

A partir do resultado mostrado nas figuras anteriores para os cristais de LaB_6 , CeO_2 e Si e o resultado mostrado na Fig. 22, na qual o FWHM é independente de a estrutura de cristal, somos tentados a propor um limite geral $D < 1 \mu\text{m}$ para a validade da equação de Scherrer com um erro sistemático aceitável. É necessário, no entanto, analisar um pouco mais o aspecto da absorção. A combinação de tamanho e a absorção

determinam a dominância ou não dos efeitos dinâmicos de difração. Esta combinação é normalmente quantificada como $\mu_0 D \ll 1$, em que μ_0 é o coeficiente de absorção linear do cristal [3].

As Figs. 32, 33 e 34 mostram a comparação do tamanho do cristalito obtido pela equação de Scherrer com os cálculos utilizando a teoria dinâmica da difração para LaB_6 , Si e CeO_2 , respectivamente. A concordância entre a equação de Scherrer e teoria dinâmica é muito boa para $\mu_0 D \ll 1$ ($\mu_0 D = 0,01$) e assim, a aplicação da teoria cinemática para descrever o fenômeno de difração nesta região é bastante satisfatória. Se estabelecermos um erro permitido de até 20 % na determinação do tamanho de cristalito, então a concordância entre as duas teorias permanecerá acima de $1 \mu\text{m}$ para Si, em torno de $1 \mu\text{m}$ para LaB_6 e aproximadamente 600 nm para CeO_2 . Poderíamos resumir esses resultados e propor que a equação de Scherrer dá valores aceitáveis do tamanho de cristalito de até 600 nm, se o coeficiente de absorção linear não exceder 2117.3 cm^{-1} .

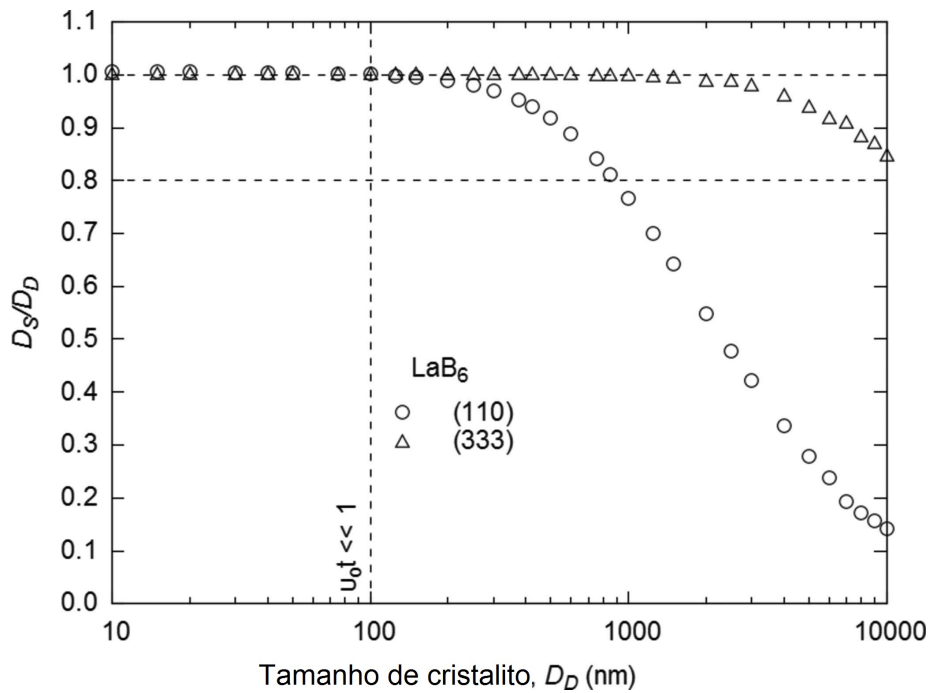


Figura 32: Comparação do tamanho do cristalito obtido usando a equação de Scherrer e utilizando no cálculo de difração dinâmica das *rocking curves* para LaB_6 . D_S , o tamanho de cristalito obtido a partir da equação de Scherrer; D_D , tamanho de cristalito usado nos cálculos dinâmicos de difração. (110): $2\theta = 30,385^\circ$, (333): $2\theta = 148,432^\circ$.

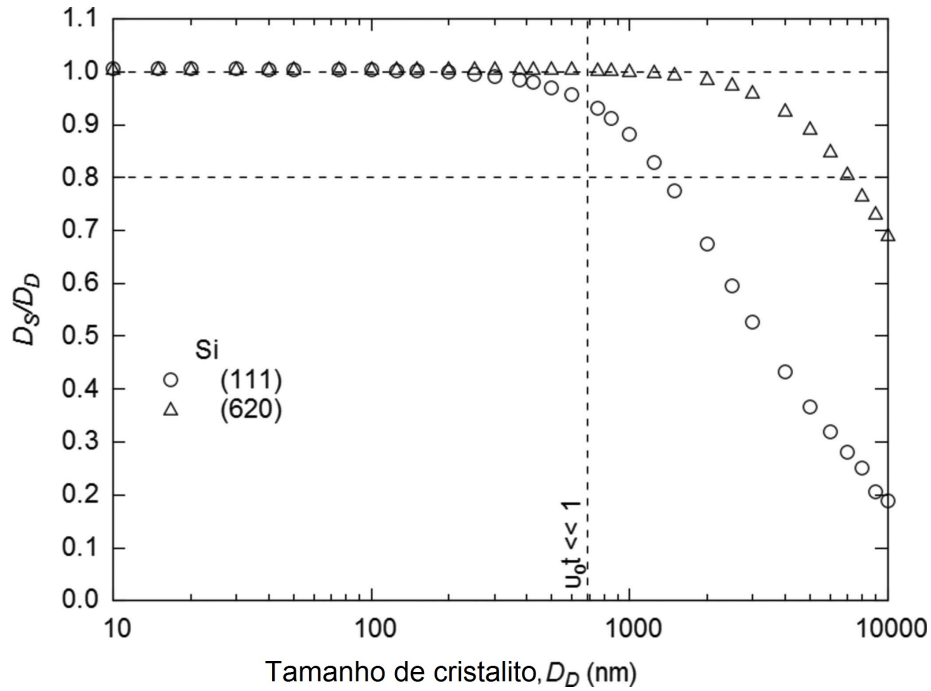


Figura 33: Comparação do tamanho do cristalito obtido usando a equação de Scherrer e utilizando no cálculo de difração dinâmica da *rocking curves* para Si. D_S , o tamanho de cristalito obtido a partir da equação de Scherrer; D_D , tamanho de cristalito usado nos cálculos dinâmicos de difração. (111): $2\theta = 28,443^\circ$, (620): $2\theta = 127,553^\circ$.

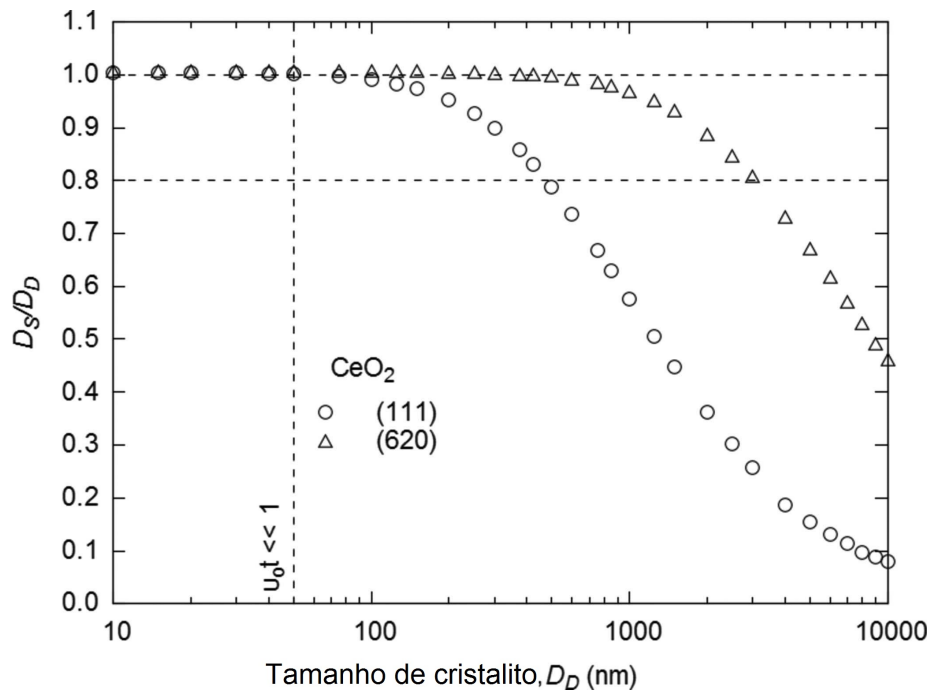


Figura 34: Comparação do tamanho do cristalito obtido usando a equação de Scherrer e utilizando no cálculo de difração dinâmica da *rocking curves* para CeO_2 . D_S , o tamanho de cristalito obtido a partir da equação de Scherrer; D_D , tamanho de cristalito usado nos cálculos dinâmicos de difração. (111): $2\theta = 28,549^\circ$, (620): $2\theta = 128,408^\circ$.

A conclusão apresentada acima leva em conta todas as reflexões, baixos e altos ângulos. Pode-se ver nas Figs. 32, 33 e 34, no entanto, que, para uma reflexão com

elevado valor de 2θ , a equação de Scherrer dá melhores resultados. Portanto, poderíamos propor que se alguém usa apenas reflexões com $2\theta > 60^\circ$, a equação de Scherrer apresenta valores aceitáveis dos tamanhos dos cristalitos até $1\ \mu\text{m}$. Este limite é bem acima dos tamanhos dos nanomateriais, e alto o suficiente para acomodar um grande número de materiais policristalinos que asseguram a confiança na utilização da equação de Scherrer.

Neste ponto, gostaríamos de lembrar que este trabalho foi cuidadosamente concebido para estudar apenas o efeito do tamanho de cristalito sobre a FWHM. Outros fatores que podem afetar a FWHM de um perfil de difração, tais como resolução de aparelhos, comprimento de onda da propagação, deformação na rede cristalina e distribuição de tamanho de cristalito não foram levados em consideração. O objetivo foi testar a equação de Scherrer no cenário mais simples possível para encontrar o valor máximo da dimensão dos cristalitos para o qual ela possa ser aplicada seguramente. O que apresentamos é um limite superior, e os limites experimentais podem ser menores se todos os fatores que afetam FWHM estão presentes. O mais importante, na nossa opinião, foi confirmar que a equação de Scherrer concorda com a teoria dinâmica da difração não apenas para $\mu_0 D \ll 1$, mas também para valores maiores, onde efeitos dinâmicos da difração começam a desempenhar um papel mais pronunciado. Por conseguinte, na teoria, a equação de Scherrer é válida para extrair o tamanho de cristalito até um certo limite.

6 RESULTADOS - EQUAÇÃO DE SCHERRER APLICADA EM AMOSTRAS CONSTITUÍDAS DE DISTRIBUIÇÕES HETEROGÊNEA NO TAMANHO DE CRISTALITOS

Como já dito anteriormente, em geral, uma amostra cristalina apresenta, dentre outros fatores, um elevado grau de heterogeneidade no tamanho de seus cristalitos e uma pronunciada aleatoriedade nas direções entre os mesmos planos de cristalitos diferentes que constituem a amostra. Além de ambos efeitos influenciarem no perfil de difração, eles também podem contribuir para que na intensidade, também já mencionado anteriormente, aparecem outras reflexões que não sejam devido ao caso Bragg simétrico, tais como caso Laue simétrico, e casos Bragg e Laue assimétricos. No presente capítulo será considerada uma segunda aproximação, onde os cristalitos que compõem a amostra apresentem tamanhos diferentes, sendo assim representados por uma função distribuição, mas que os planos não apresentem esta aleatoriedade nas direções com a superfície da amostra.

Assim, uma vez tendo calculado os perfis pela teoria dinâmica iremos analisar o comportamento da equação de Scherrer levando em consideração essa distribuição heterogênea no tamanho de cristalitos. Cada tamanho de cristalito D terá sua parcela de contribuição na intensidade $I(D)$ balanceada pelo seu peso probabilístico $P(D)$, de tal modo que a intensidade resultante da distribuição $I_{res}(D, \theta)$ poderá ser escrita como [31]

$$I_{res}(D, \theta) = \int P(D, \mu) I(D, \theta) dD \quad (6.1)$$

que para o caso de uma distribuição discreta, temos

$$I_{res}(D, \theta) = \sum_D P(D, \mu) I(D, \theta) \Delta D. \quad (6.2)$$

Estas distribuições no tamanho de cristalito serão representas por funções estatísticas que são comumente utilizadas para ajustar os dados experimentais, não apenas de difração de raios X, mas também de algumas técnicas de microscopia. Neste trabalho iremos utilizar as funções gaussiana e lognormal. A distribuição gaussiana, neste contexto será extremamente útil pois ela, por ser uma distribuição simétrica, fornecerá o mesmo peso probabilístico para cristais que estejam simetricamente distantes do centro da distribuição. Já a distribuição lognormal será utilizada tendo em vista se tratar da função que melhor ajusta a curva dos dados de tamanhos de cristalito obtido em experimentos como por exemplo: microscopia, SAXS, dentre outros [31].

6.1 Resultados para a função Gaussiana

A função gaussiana pode ser escrita como sendo

$$f(D; \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(D-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (6.3)$$

onde D será o tamanho de cristalito, e assim, assumirá todos os valores de tamanho de cristalito (por meio de um *loop*) que estarão presentes na amostra que contribuem para aquela reflexão, μ é o valor médio do tamanho de cristalito, e uma vez que esta função é simétrica este parâmetro informa onde ela está centralizada. Já σ é o desvio padrão, e logo, como a função tem a forma de um sino, este parâmetro dirá o quanto o sino é achatado ou alongado. Os valores que foram utilizados para as simulações se encontram na tabela 4. Os valores dos tamanhos de cristalitos no qual as simulações serão centralizadas são distantes entre si de uma unidade de ordem de grandeza com o intuito de averiguar o comportamento dos perfis nas distribuições apresentadas. O domínio dos tamanhos de cristalito é tal que sempre será usado um total de 100 cristalitos para a construção do perfil de difração. Os cálculos foram feitos para o LaB₆ e sob as mesmas condições citadas no capítulo anterior.

Tabela 4: Lista de tamanhos de cristalito.

Dist.	μ	D_i	D_f	ΔD	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	σ_5
g ₁	10	2	18	0.16	1	2	3	4	5
g ₂	100	20	180	1.6	10	20	30	40	50
g ₃	1000	200	1800	16	100	200	300	400	500
g ₄	10000	2000	18000	160	1000	2000	3000	4000	5000

Fonte: MUNIZ, 2016.

Na figura 35 podemos ver como o parâmetro σ influencia o comportamento da função gaussiana. É tomado μ como sendo igual a 10 nm, centralizando assim a gaussiana neste ponto. Obviamente se espera que os tamanhos que possuem maior peso probabilístico exercerão maior influência nos perfis resultantes. Como os parâmetros de entrada ($D_i, D_f, \Delta D$ e σ 's) para as distribuições centradas em μ 's diferentes os valores crescem proporcionalmente, os gráficos das distribuições gaussianas apresentarão comportamentos semelhantes. Assim, o perfil de difração resultante para uma amostra será constituído da soma de todas as contribuições individuais dos perfis obtidos via teoria dinâmica para cada tamanho de cristalito presente na distribuição, ponderada pelo seu peso probabilístico.

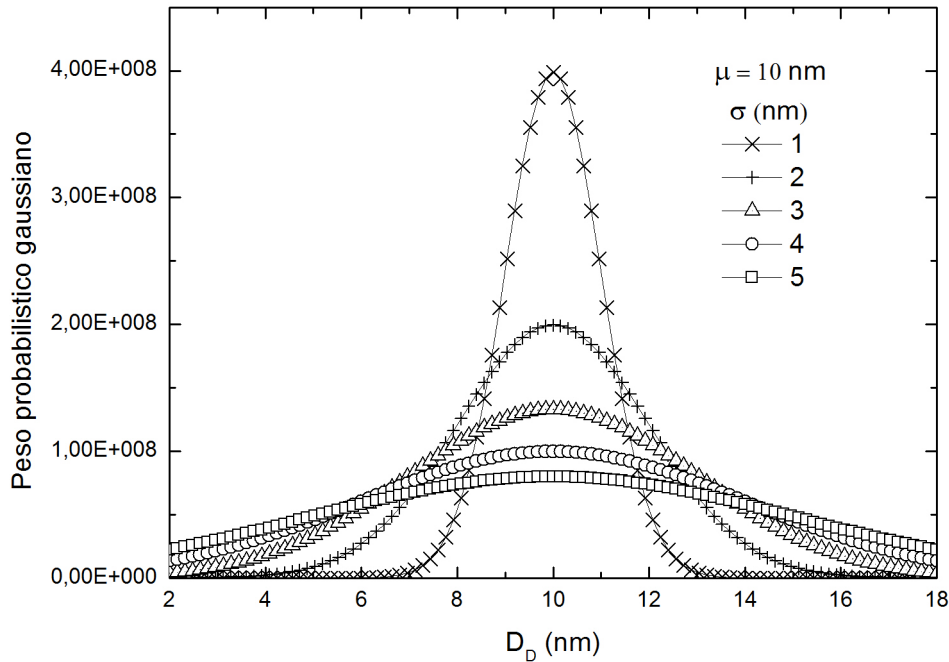


Figura 35: Função Gaussiana para diversos valores de μ .

O cálculo do tamanho de cristalito usando a equação de Scherrer nos perfis obtidos podemos fazê-lo de duas maneiras: usando a largura a meia altura do pico de difração, como foi feito no capítulo anterior, ou usando a largura integrada, onde neste caso o que se faz é definir a largura como sendo igual à razão entre a área do pico de difração e a intensidade máxima do mesmo. Neste trabalho serão considerados os dois métodos com o intuito de compará-los a fim de, com o variar da distribuição, ver qual dos dois oferece melhores resultados para o tamanho de cristalito.

Na Figura 36 temos os perfis de difração calculados para distribuições gaussianas centradas em 10 nm. Nestes gráficos pode-se notar que conforme a distribuição se torna menos centralizada, portanto com maiores valores de σ , as bases dos picos tornam-se mais contínuas e com uma queda mais suave, sendo assim mais lorentzianas. Isso pode ser melhor visualizado na Figura 37. Isso claramente se deve ao fato de que a medida que a probabilidade se torna mais distribuída, a base dos picos de difração terá maior contribuição dos cristalitos que se encontram em torno do valor médio.

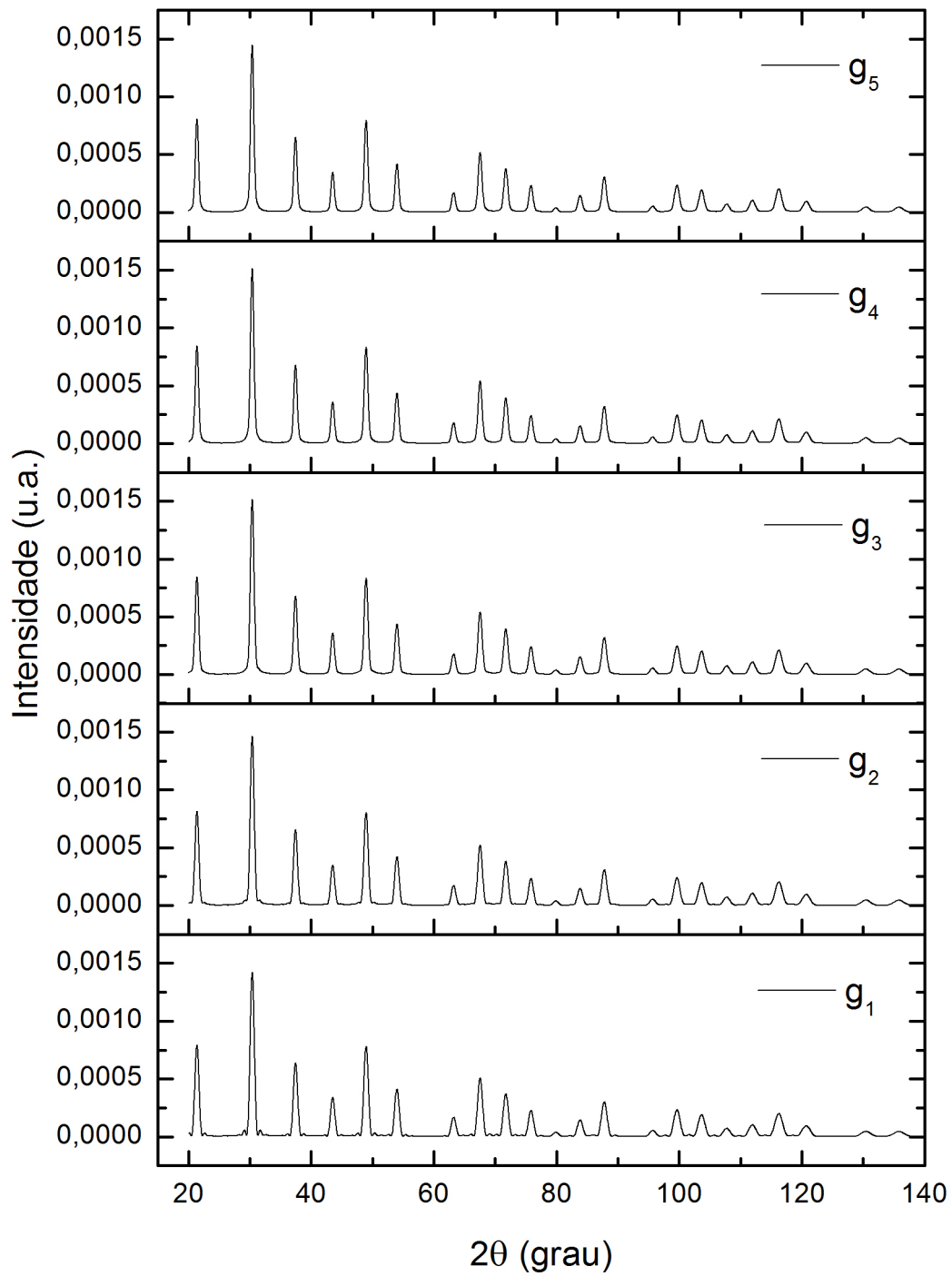


Figura 36: Perfis de difração calculados via teoria dinâmica considerando que as contribuições individuais dos cristalitos de tamanho diferente são representadas pela função gaussiana centralizada em 10 nm.

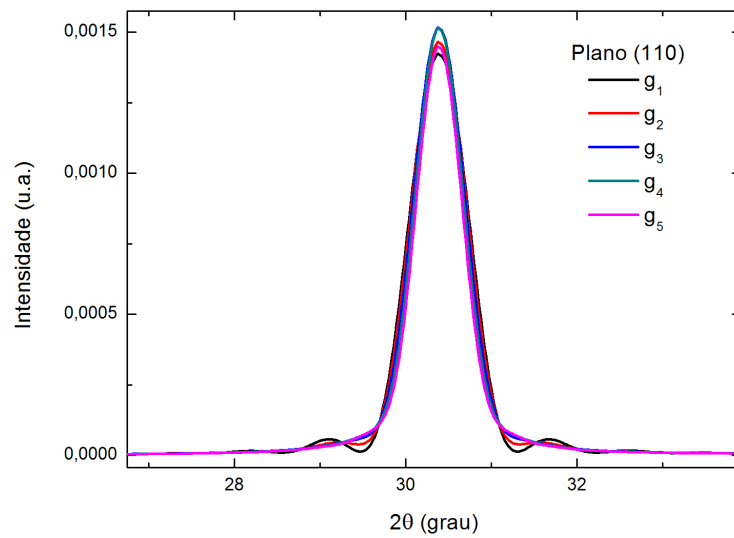


Figura 37: Ampliação do pico (110) resultante das cinco distribuições gaussianas centradas em 10 nm.

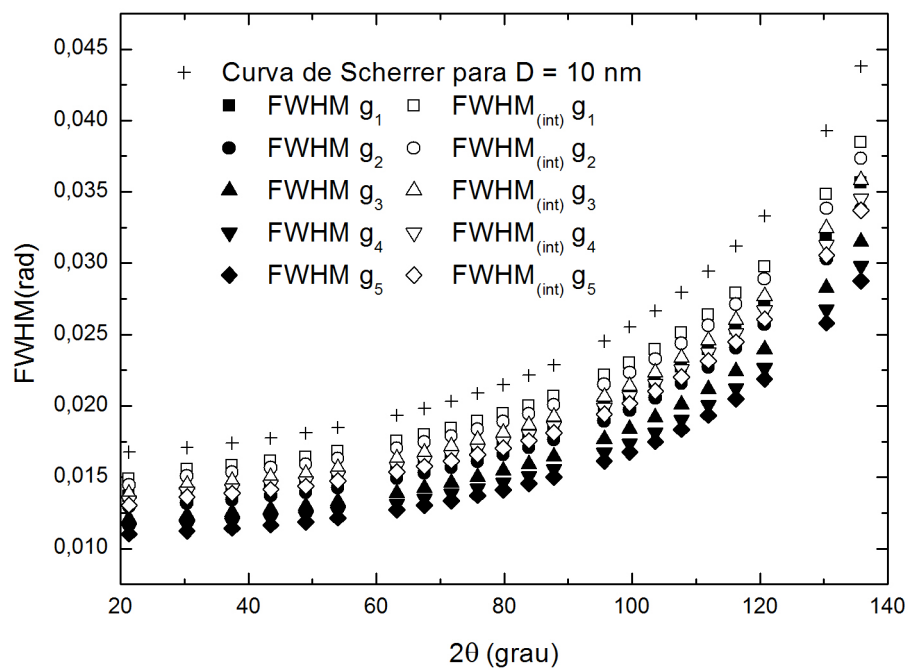


Figura 38: FWHM's e FWHM's integradas obtidas por meio dos cálculos dos perfis via teoria dinâmica considerando que as contribuições individuais dos cristalitos de tamanho diferente são representadas pela função gaussiana

Na Figura 38 tem-se os valores para as FWHM's e para as FWHM's integradas

obtidas a partir dos perfis considerando as distribuições de tamanho. Pode-se notar claramente que conforme aumenta-se o valor do desvio padrão, tanto os valores das FWHM's quanto os das FWHM's integradas se afastam da curva de Scherrer esperada para o valor no qual o tamanho de cristalito é de 10 nm.

Uma vez que as larguras se afastam do valor médio da gaussiana, espera-se que os valores para os tamanhos obtidos pela equação de Scherrer para cada curva também se afastem do valor médio conforme o desvio padrão aumente, como pode ser observado na Figura 39.

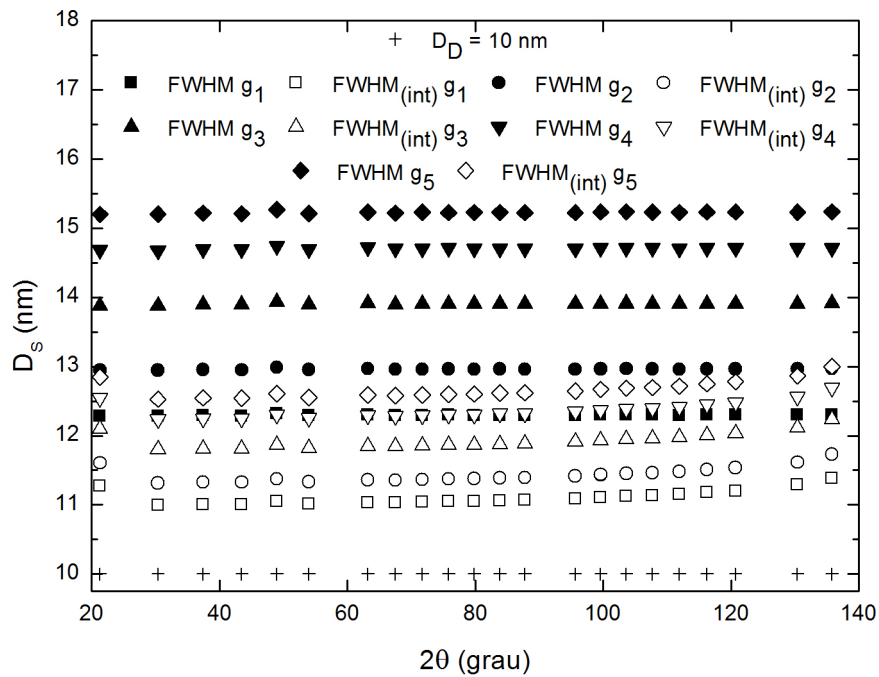


Figura 39: Tamanhos de cristalito obtido a partir das FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 10 nm.

A princípio pode-se perguntar como isto acontece, uma vez que mesmo aumentando o desvio padrão, o valor médio da função distribuição permanece o mesmo. Mas isso pode ser facilmente explicado atentando para o fato que a expressão para a intensidade refletida aumenta rapidamente quando o cristalito varia seu tamanho na região de dezenas de nanômetros (ver Figura 23). O que significa que mesmo que a função distribuição seja simétrica, os cristalitos de tamanho maior do que o tamanho médio terão intensidades maiores que os respectivos cristalitos que estejam na posição simetricamente oposta no gráfico gaussiano, mesmo tendo o mesmo peso probabilístico. Daí o tamanho de cristalito obtido pela aplicação da equação de Scherrer se desviar para valores maiores

de tamanho de cristalito e não para menores.

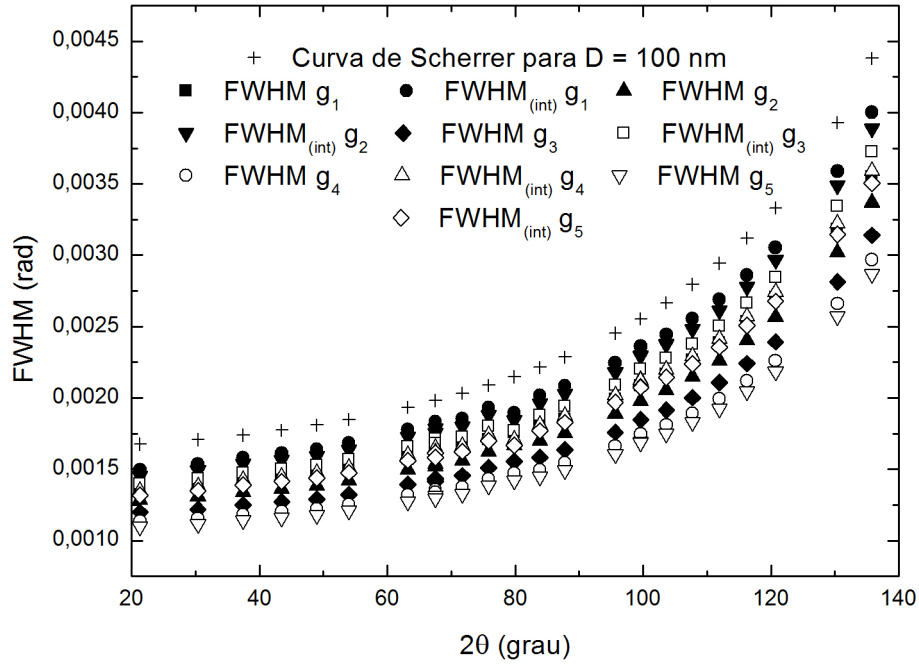


Figura 40: FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 100 nm.

Resultados semelhantes podem ser visualizados nas Figuras 40 e 41 para cristais de 100 nm e nas Figuras 42 e 43 para 1000 nm de tamanho. Também é importante enfatizar que, mesmo aumentando o valor de desvio padrão da função distribuição, o comportamento previsto para as larguras a meia altura pela equação de Scherrer pode ser verificado nas Figuras 38 e 40 para cristais de 10 nm e 100 nm de tamanho. Isso ressalta que a região citada está dentro do intervalo onde há concordância entre as duas teorias (TC e TD) para esta região de tamanhos de cristalitos.

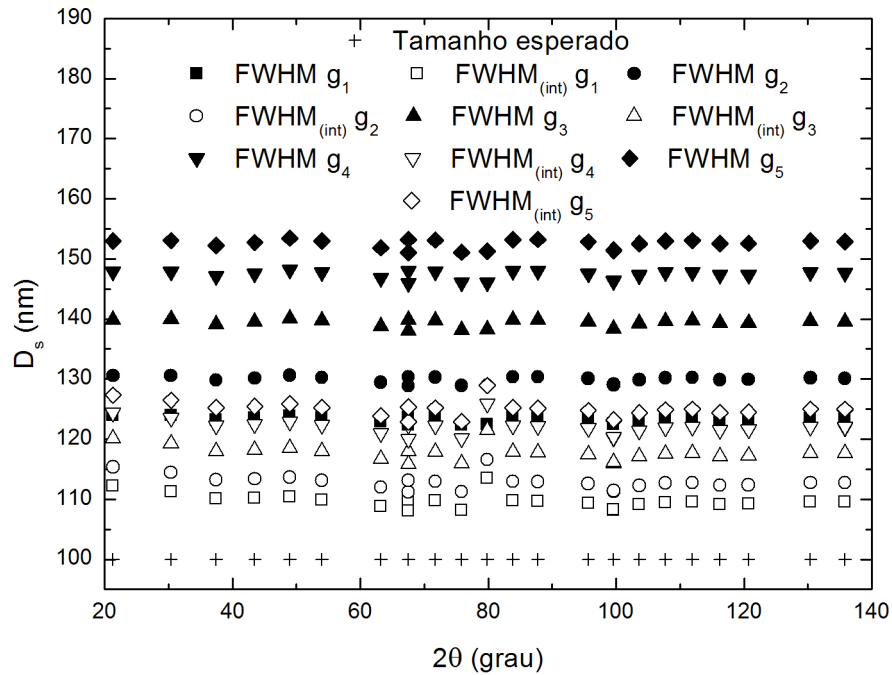


Figura 41: Tamanhos de cristalito obtido a partir das FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 100 nm.

Outro resultado interessante a ser mencionado aqui é que para quaisquer que sejam as variações dos desvios padrão nas funções distribuição e para os diferentes valores médios de tamanho de cristalito escolhidos para os cálculos feitos, os resultados para tamanho de cristalitos obtidos via equação de Scherrer usando as FWHM's integradas apresentam menor erro do que usando as FWHM's.

Já na Figura 42 temos o gráfico das FWHM's e FWHM's integradas para cristalitos de 1000 nm de tamanho. Aqui podemos perceber que o comportamento previsto pela equação de Scherrer deixa de ser observado, pois a curva não apresenta mais o comportamento inverso do cosseno do ângulo de Bragg, e assim é esperado que o cálculo para tamanho de partícula por Scherrer comece a apresentar valores mais divergentes, pelo menos pico a pico do perfil, o que pode ser observado na Figura 43. É notada uma pronunciada não uniformidade nos tamanhos obtidos pela equação de Scherrer. Uma das razões para que isto ocorra é que com o aumento do tamanho de cristalitos espera-se que ocorra também um aumento da presença dos efeitos dinâmicos na difração.

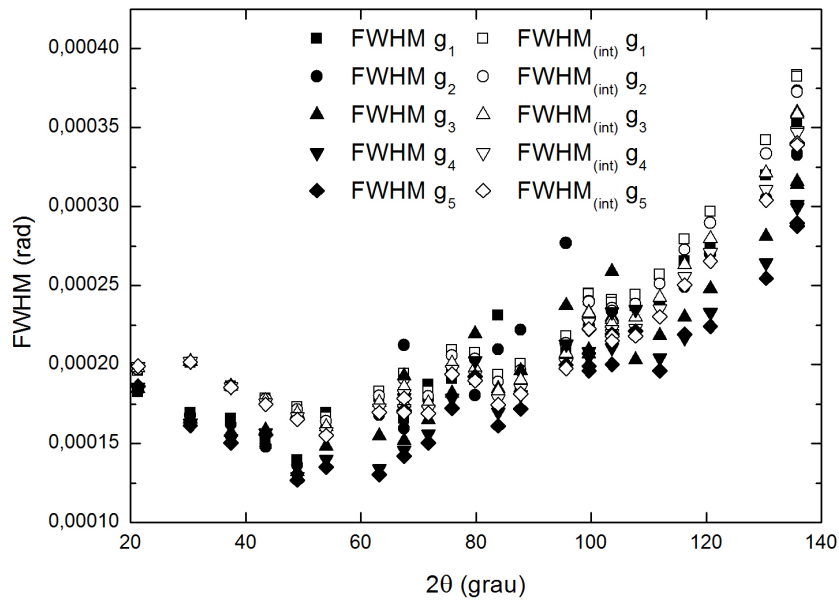


Figura 42: FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 1000 nm.

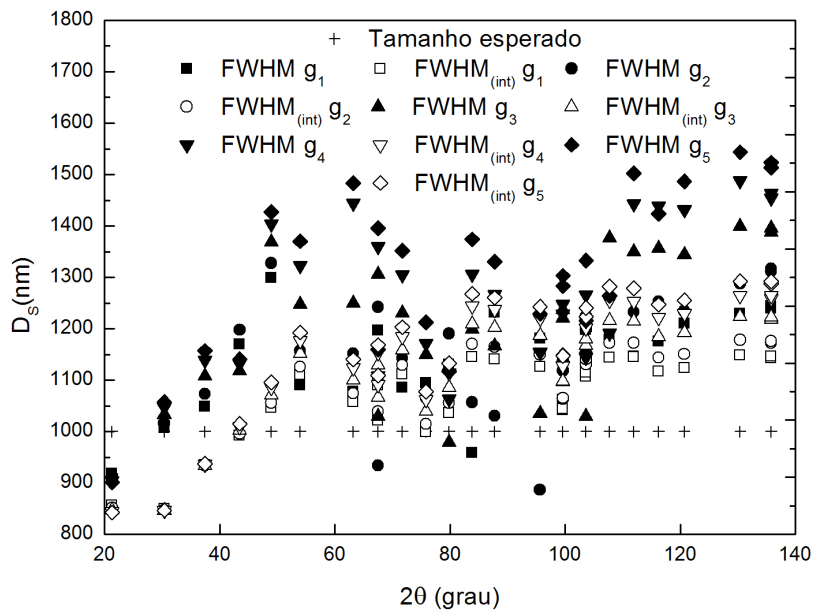


Figura 43: Tamanhos de cristalito obtido a partir das FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 1000 nm.

Comparando os resultados para tamanho de partícula fornecidos pela distribuição gaussiana com os resultados do capítulo anterior, onde foi considerado que a amos-

tra fosse constituída na sua totalidade de cristalitos de tamanho único, pode-se perceber que o fato de se considerar a função distribuição de tamanho não invalida a equação de Scherrer. Mas pode-se afirmar que quanto maior o grau de heterogeneidade no tamanho da amostra, maior será o erro para o tamanho de cristalito fornecido pela equação de Scherrer e que os valores obtidos serão maiores do que os valores reais.

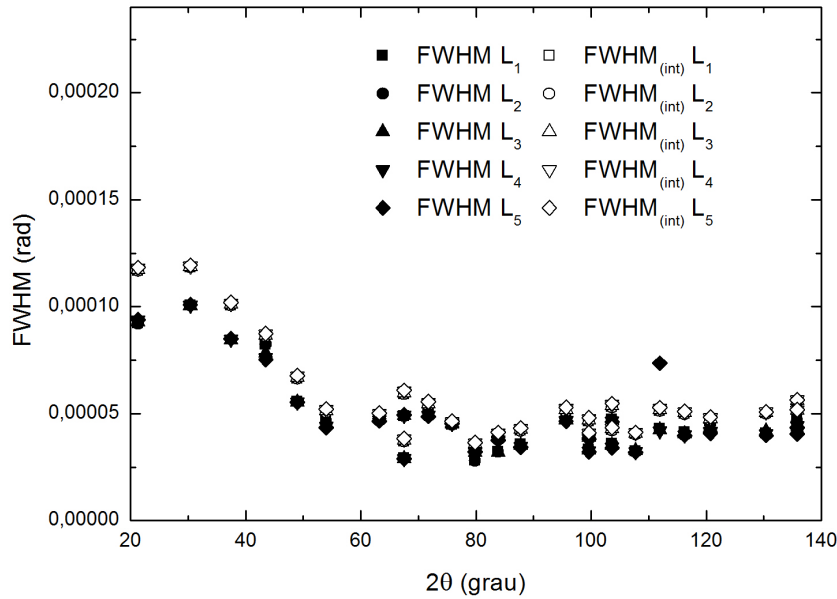


Figura 44: FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 10000 nm.

Nas Figuras 44 e 45 os resultados obtidos para cristalitos de 10 μm de tamanho. Na Figura 44 temos as FWHM's e as FWHM's integradas podendo-se notar claramente um comportamento previsto bastante divergente do esperado pela equação de Scherrer. Já os resultados para tamanhos de partícula mostrados na Figura 45, temos que os erros apresentados, que variam de plano a plano, chegam a ultrapassar os 80% para os primeiros ângulos de Bragg. Já para os últimos ângulos presentes no intervalo, podemos ter um resultado com erros menores do que 20%. Isto está de acordo com o que foi mencionado no capítulo anterior, em que conforme o tamanho de cristalito aumente, os resultados obtidos por Scherrer serão confiáveis para ângulos maiores. Assim, a confiabilidade do uso da equação de Scherrer para o cálculo do tamanho de cristalito para cristais de tamanhos grandes é restrita aos maiores valores de ângulos de Bragg.

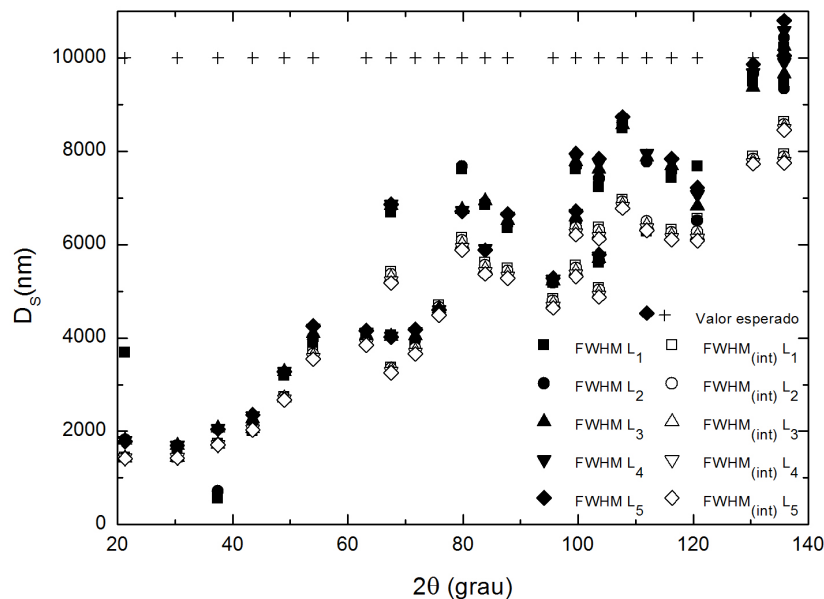


Figura 45: Tamanhos de cristalito obtido a partir das FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 10000 nm.

Para resumir o quadro de resultados fornecidos pela distribuição gaussiana temos na Figura 46 o gráfico que relaciona o desvio padrão da distribuição centrada nos mesmos valores médios com o erro do tamanho de cristalito extraído por meio das FWHM's e das FWHM's integradas. Esses valores médios foram feitos considerando os tamanhos obtidos por todos os picos de difração. Também foram feitos os cálculos incluindo maiores valores para o desvio com o intuito de contemplar mais nitidamente o comportamento dos erros nos tamanhos obtidos por Scherrer. Primeiramente, pode ser notado que quando se tem um desvio padrão muito próximo de zero, o que configura o caso de distribuições muito estreitas, sendo assim muito homogêneas no tamanho de cristalito, o erro fornecido por ambas as larguras são praticamente os mesmos. Conforme aumenta-se o valor do desvio padrão nota-se que independentemente dos valores assumidos, os erros fornecidos pelas FWHM's integradas são menores dos que os resultados fornecidos pelas FWHM's.

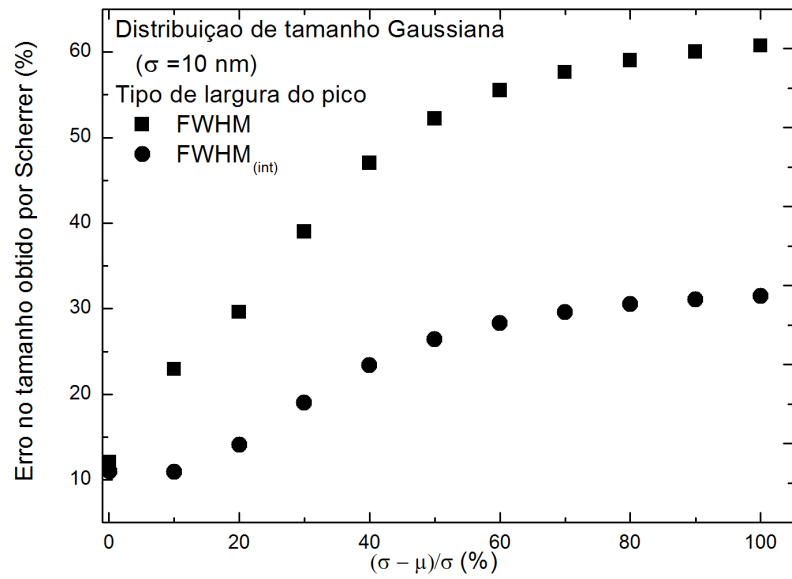


Figura 46: Erro para o cálculo do tamanho de cristalito obtido a partir das FWHM's e FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 10 nm.

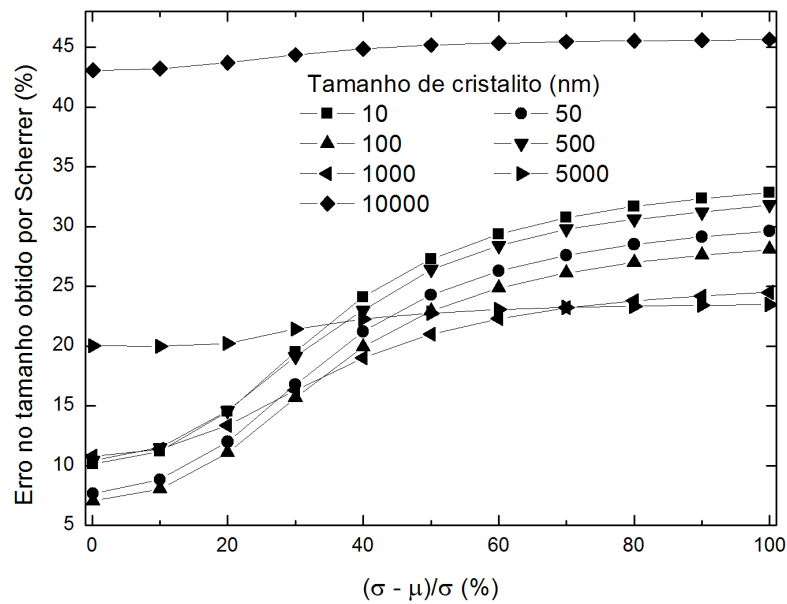


Figura 47: Erro para o cálculo do tamanho de cristalito obtido a partir das FWHM's integradas para as distribuições gaussianas centralizadas em 10 nm.

Já na Figura 47, tendo em vista que as larguras integradas fornecem resultados melhores que as larguras dos picos, temos o erro fornecido pela mesma em função do

desvio padrão para tamanhos de 10 nm, 50 nm, 100 nm, 500 nm, 1 μm , 5 μm e 10 μm . Estes cálculos foram feitos usando os resultados dos cálculos anteriores e também foram feitos para os tamanhos intermediários com o intuito de ter uma melhor visualização da dependência do erro com o desvio padrão. Pode-se notar que quando estamos na ordem de dezenas até centenas de nanômetros o erro inicial é aproximadamente 10% e o aumento do desvio padrão exerce uma influência considerável nos erros obtidos, aumentando este erro. Ao se passar para a região de micrômetros, o erro inicial já é bem maior, da ordem dos 20%, e aumenta rapidamente com o aumento do tamanho de cristalito médio da distribuição, embora já não varie tanto com o aumento do desvio padrão.

6.2 Resultados para a função lognormal

Uma outra função muito utilizada para ajuste, inclusive na microscopia eletrônica, é a função lognormal [31]. Ela pode ser convenientemente escrita como sendo

$$f(D; D_0, C) = \frac{1}{D\sqrt{2\pi\ln(1+C^2)}} \exp\left[-\frac{\{\ln(D/D_0)\sqrt{1+C^2}\}^2}{2\ln(1+C^2)}\right] \quad (6.4)$$

onde o parâmetro D_0 é o diâmetro médio, que na função gaussiana é representado por μ , C é o desvio padrão normalizado ligado ao alargamento da distribuição e D é o valor do tamanho de cristalito que será varrido por meio de um *loop* em toda a distribuição. Na Figura 48 podemos ver como é a variação do comportamento da função com o desvio padrão normalizado. Dentre as propriedades desta distribuição é bom destacar duas: que ela é uma distribuição normalizada em área e que o $\bar{D}$ não coincide com o D máximo, já que não se trata de uma função simétrica como ocorre na distribuição gaussiana. Na tabela 5 temos os valores de μ e C que foram utilizados para os cálculos.

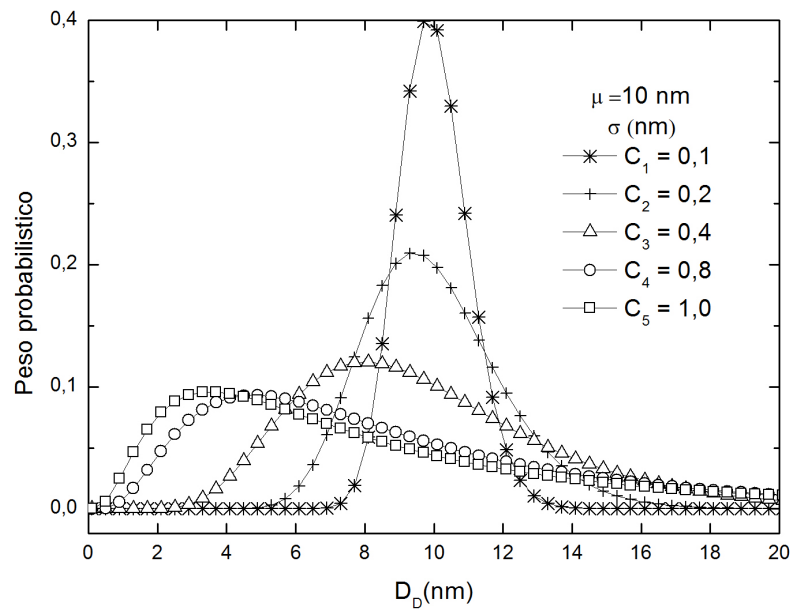


Figura 48: Função lognormal centrada em 10 nm.

Tabela 5: Lista de dados usados na distribuição lognormal.

Dist.	μ	D_i	D_f	ΔD	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	σ_5
g_1	10	1	40	0.4	0.1	0.2	0.4	0.8	1
g_2	100	10	400	4	0.1	0.2	0.4	0.8	1
g_3	1000	100	4000	40	0.1	0.2	0.4	0.8	1
g_4	10000	1000	40000	400	0.1	0.2	0.4	0.8	1

Fonte: MUNIZ, 2016.

Na Figura 49 temos o pico de difração para o plano (110) de LaB_6 variando com o desvio padrão lognormal. A princípio pode parecer um pouco estranho o fato de quando se alarga a distribuição o pico tende a tomar uma forma mais predominantemente estreito devido a tamanhos maiores sendo que o centro da distribuição se afasta para tamanhos menores. Mas ao atentar-se que a probabilidade de tamanhos maiores do que o tamanho médio aumenta com o aumento do desvio padrão este efeito torna-se mais compreensível.

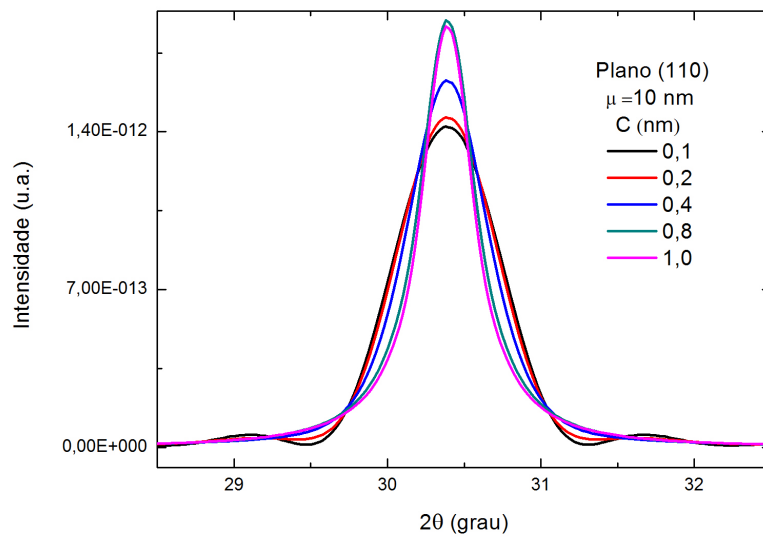


Figura 49: Perfil de difração usando a distribuição lognormal para o plano (110) de cristais de 10 nm.

Na Figura 50 temos como as larguras dos picos e as larguras integradas variam com o desvio padrão para uma distribuição centralizada em 10 nm. Mais uma vez podemos confirmar que ambas exibem o comportamento previsto pela equação de Scherrer e que conforme a distribuição se alarga as FWHM's e as FWHM's integradas se afastam da curva esperada e assim, os tamanhos obtidos pela aplicação da equação de Scherrer

também assumirão valores mais distantes do esperado, como pode ser observado na Figura 51. Outro fator que pode ser notado é que as FWHM's integradas ainda permanecem fornecendo resultados melhores do que as larguras dos picos de difração.

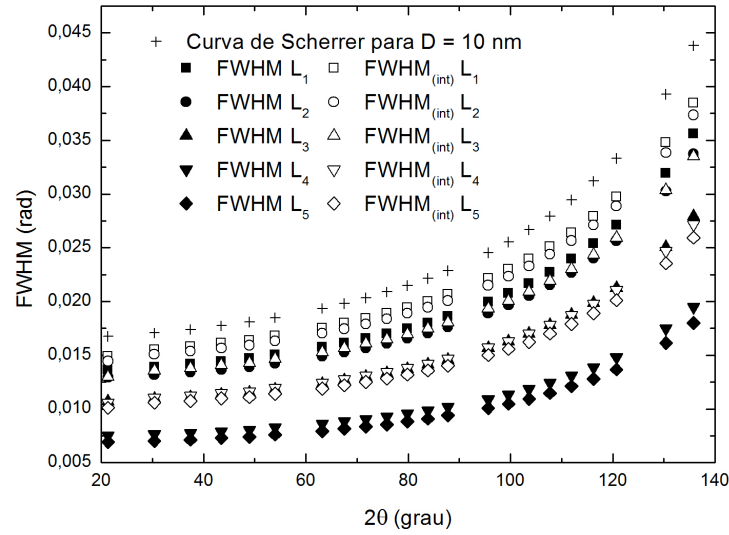


Figura 50: FWHM's e FWHM's integradas para distribuições lognormal centradas em 10 nm.

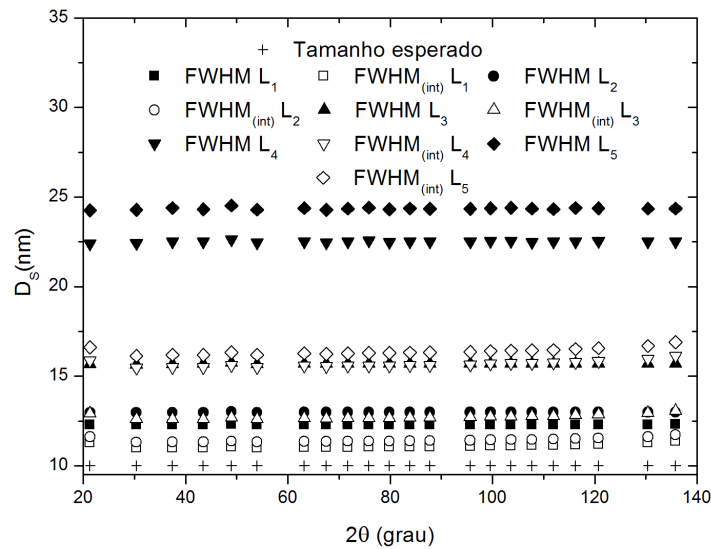


Figura 51: Tamanhos de cristalitos obtidos a partir das FWHM's e pelas FWHM's integradas usando distribuições lognormal centradas em 10 nm.

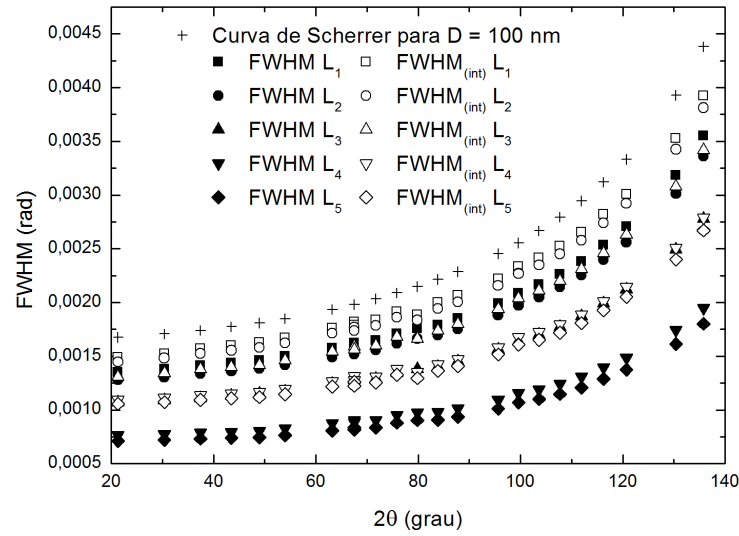


Figura 52: FWHM's e FWHM's integradas para distribuições lognormal centradas em 100 nm.

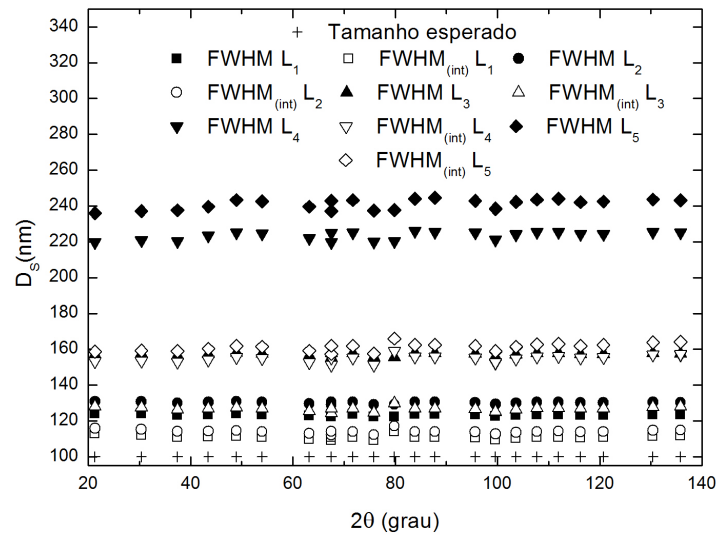


Figura 53: Tamanhos de cristalitos obtidos a partir das FWHM's e pelas FWHM's integradas usando distribuições lognormal centradas em 100 nm.

Nas Figuras 52 e 53 têm-se os resultados obtidos para uma distribuição centralizada em 100 nm. O comportamento previsto pela equação de Scherrer ainda pode ser visualizado e, como dito anteriormente, os resultados para a largura integrada são melhores dos que os fornecidos pela largura dos picos de difração.

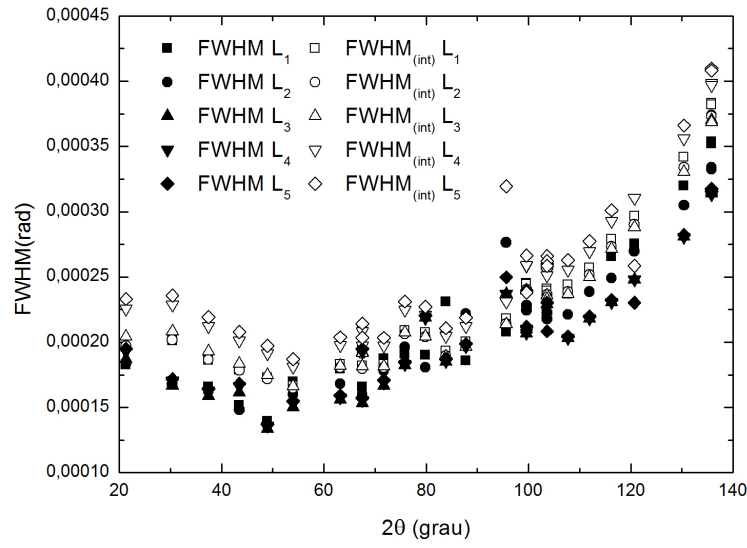


Figura 54: FWHM's e FWHM's integradas para distribuições lognormal centradas em 1000 nm.

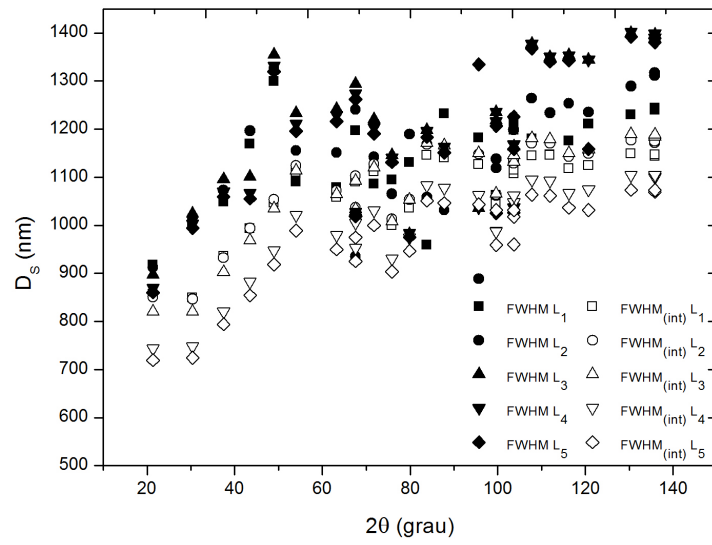


Figura 55: Tamanhos de cristalitos obtidos a partir das FWHM's e pelas FWHM's integradas usando distribuições lognormal centradas em 1000 nm.

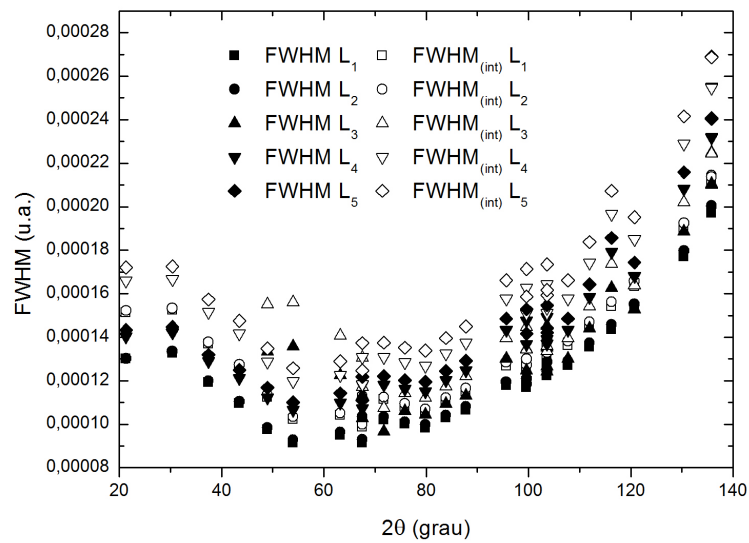


Figura 56: FWHM's e FWHM's integradas para distribuições lognormal centradas em 10000 nm.

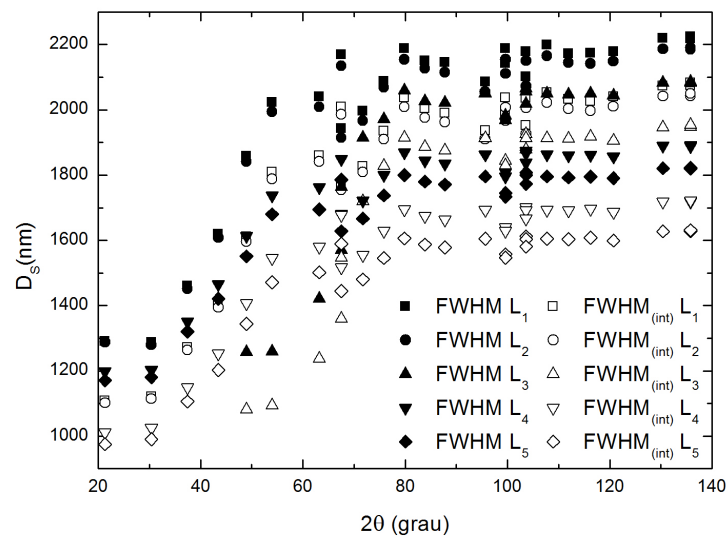


Figura 57: Tamanhos de cristalitos obtidos a partir das FWHM's e pelas FWHM's integradas usando distribuições lognormal centradas em 10000 nm.

7 CONCLUSÃO

Foi mostrado que o cálculo de tamanho de cristalito usando a Equação de Scherrer é bem próximo daqueles obtidos pelos picos de difração produzidos pela teoria dinâmica. Também foi estabelecido uma faixa de validade da Equação de Scherrer, em termos de tamanho de cristalito e ângulo de Bragg. Com cristais de coeficientes de absorção linear abaixo de 2117.3 cm^{-1} a equação de Scherrer é válida, com um aceitável erro para cristalitos de tamanhos até 600 nm. Também mostramos que à medida que o tamanho de cristalito aumenta apenas os picos com maior valor de 2θ forneceram bons resultados, e se propõe seu uso em picos com $2\theta > 60^\circ$. Dessa forma, o limite para a utilização da equação de Scherrer faria ir até 1 mm. Também foram calculados os perfis de difração pela teoria dinâmica considerando duas distribuições (gaussiana e lognormal) de tamanho de cristalito estreitas e largas onde foi mostrado que quanto maior o valor do desvio padrão, ou seja, mais alargada for a função distribuição, maior também será o erro no valor do tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherrer nestes perfis. Também foi mostrado que, para quaisquer das funções distribuições de tamanho e para qualquer valor de desvio padrão utilizados neste trabalho, as larguras integradas (FWHM_{int}) dos picos de difração fornecem melhores resultados para o tamanho de cristalito do que as larguras dos picos (FWHM).

REFERÊNCIAS

- [1] B.D. Cullity, **Elements of X-Ray Diffraction**, Prentice Hall, Inc. (2001)
- [2] B.E. Warren, **X-Ray Diffraction**, Dover Publications, Inc. (1969)
- [3] B.W. Batterman and H. Cole, **Dynamical Diffraction of X Rays by Perfect Crystals** Rev. Mod. Phys. 36, 681-717. (1964)
- [4] A. Authier, **Dynamical Theory of X-Ray Diffraction**, Oxford Science Publications, IUCr. (2001)
- [5] W.H. Bragg, **X-Rays and crystals**, Nature 90, 219. (1912)
- [6] W.H. Bragg, **X-Rays and crystals**, Nature 90, 306-309. (1912)
- [7] W.L. Bragg, **The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal**, Proc. Cambridge Phil. Soc. 17, 43-57. (1913)
- [8] W. Zachariasen, **Theory of X-Ray Diffraction in Crystals**, Dover Publications Inc. (1945)
- [9] C.G. Darwin, **The theory of X-ray reflexion**, Philosophical Magazine Series 6, number 158, vol.27, 315-333. (1914)
- [10] C.G. Darwin, **The theory of X-ray reflexion. Part II**, Philosophical Magazine Series 6, number 170, vol.27, 675-690. (1914)
- [11] Z.G. Pinsker, **Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals**, Springer series in Solid-State Sciences 3. (1978)
- [12] C.G. Darwin, **The reflexion of X-rays from imperfect crystals**, Philosophical Magazine Series 6, number 257, vol.43, 800-829. (1922)
- [13] V.I. Punegov, S.I. Kolosov, M. Pavlov, **Darwin approach to X-ray diffraction on lateral crystalline structures**, Acta cryst. A, A70, 64-71. (2013)
- [14] T. Takahashi, S. Nakatani, **Dynamical theory of X-ray diffraction of the study of crystal surfaces**, Surface Science 326, 347-360. (1995)
- [15] P. Dub, O. Litzman, **The Ewald dynamical diffraction theory – ninety years later**, Acta cryst. A, A61, 209-222. (2004)
- [16] P. Fewster, **X-Ray Scattering from Semiconductors**, Imperial College Press. (2000)
- [17] M. Kuriyama, T. Miyakawa, **Primary and secondary extinctions in the dynamical Theory for an Imperfect Crystal**, Applied Physics Letters 92, 667-673. (2008)

- [18] G. Mana, C. Palmisano, **A Fourier optics approach to the dynamical theory of X-ray diffraction - continuously deformed crystals**, Acta Cryst. A60, 283 – 293.(2004)
- [19] S.G. Podorov, N.N. Faleev, K.M. Pavlov, D.M. Paganin, S.A. Stepanovd, E. Forster, **A new approach to wide-angle dynamical X-ray diffraction by deformed crystals**, J. Appl. Cryst. 39, 652–655. (2006)
- [20] Y. Hanfrei, **Modeling of strain fileds in semiconductor single-crystals using dynamical diffraction theory**. Tese de doutorado, Columbia University. (2005)
- [21] B.W. Adams, **Statistical dynamical theory of X-ray diffraction in the Bragg case: application to triple-crystal diffractometry**, Acta Cryst. A60, 120-133.(2004)
- [22] S. M. Durbin, **Dynamical diffraction of x ray by perfect magnetic crystals**, Physical Review B, volume 36, number 1, 639 – 643. (1987)
- [23] A. Caticha, **Diffraction of x rays at the far tails of the Bragg peaks**, Physical Review B, volume 47, number 1, 76-83. (1992)
- [24] A. Caticha, **Diffraction of x rays at the far tails of the Bragg peaks. II Darwin dynamical theory**, Physical Review B, volume 49, number 1, 33-38. (1994)
- [25] A. Caticha, N. Caticha, **Phenomenological quantum electrodynamics in periodic dielectric media**, Physical Review B, volume 46, number 1, 479 -482. (1992)
- [26] G. Thorkildsen, H.B. Larsen, **X-ray diffraction in perfect t x l crystals. Rocking curves**, Acta Cryst. A55, 840-854. (1999)
- [27] K. Okitsu, **X-ray Takagi - Taupin dynamical theory generalized to n-beam diffraction cases**, Acta Cryst. A59, 235-244. (2003)
- [28] M. Mori, Y. Kashise, M. Kogiso, K. Ushida, M. Minoura, **Anomalous transmission of x ray through germanium crystals: A high-angular-resolution study**, Physical Review B, volume 45, number 17, 9583-9589. (1992)
- [29] O. Francescangeli, S. Melone, R. De Leo, **Dynamical diffraction of x ray by perfect magnetic crystals**, Physical Review A, volume 40, number 9, 4988-4996. (1989)
- [30] H.J. Juretschke, F.W. Robbins, **Role of x-ray boundary conditions and other effects in strong dynamical x-ray – phonon interactions**, Physical Review B, volume 26, number 8, 4262 – 4268. (1982)
- [31] A. Himeda, **Size-strain analysis using the fundamental parameter (FP) method** The Rigaku Journal 28(2), 11–14. (2012)
- [32] L.D. Azároff, **Elements of X-Ray Crystallography**, McGraw-Hill Book Company. (1968)
- [33] P. Klug and L.E. Alexander, **X-ray Diffraction procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials** New York: Jonh Wiley and Sons. (1974)

- [34] P. Scherrer, **Bestimmung, der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen**, *Göttinger Nachrichten Math. Phys. 2*, 98–100. (1918)
- [35] R.J.D. Tiley, **Crystal and crystal structures**, John Wiley and Sons. (2006)
- [36] M. Crosa, V. Boero, M.F. Angela, **Determination of mean crystallite dimensions from x-ray diffraction peak profiles: a comparative analysis of synthetic hematites** *Clays and Clay Minerals*, Vol. 47. No. 6, 742-747. (1999)
- [37] M. Jaboyedoff, B. Kubler, PH. Thelin, **An empirical Scherrer equation for weakly swelling mixed-layer minerals, especially illite-smectite** *Clay Minerals* 34, 601–617.(1999)
- [38] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, **Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD**, *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2, 154-160. (2012)
- [39] J. A. Kaduk, J. Reid, **Typical values of Rietveld instrument profile coefficients**, *Powder Diffraction* 26 (1), 88-94. (2011)
- [40] R.A. Young, **The Rietveld Method**, Oxford Science Publications, IUCr. (1993)
- [41] R. W. Cheary, A. A. Coelho, J. P. Cline, **Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers** *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 109, 1-25. (2004)
- [42] A. Monshi, M. R. Foroughi, M.R. Monshi, **Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD** *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2012, 2, 154-160. (2012)
- [43] J.M.A. Almeida, **Propriedades estruturais de L-argimina HClH_2O pura e dopada com Fe usando difração de raios X de n-feixes**. Tese de doutorado, Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. (2007)
- [44] J.D. Jackson, **Classical Electrodynamics**, John Wiley, New York. (1999)
- [45] S.L. Chang, **Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals**, Springer Series in Solid-State Science 50. (1984)
- [46] J.A. Nielsen, D. Mcmorrow, **Elements of Modern X-Ray Physics**, John Wiley and Sons. (2011)
- [47] E. Rossmanith, **Concerning Intensity Profiles** *Acta Cryst.* A58, 12–20. (2002)
- [48] D.K. Bower, B.K. Tanner, **High Resolution X-Ray Diffractometry and Topography**, Taylor e Francis. (2001)
- [49] V.G. Kohn, **On the Theory of X-Ray Diffraction and X-Ray Standing Waves in the Multilayered Crystal Systems**, *Physics State Solid.* (b) 231, No1, 132-148. (2005)
- [50] A. Authier e C. Malgrange, **Diffraction Physics**, *Acta Cryst.* A54, 806-819.(2001)

- [51] A. Authier, **Optical Properties of X-Rays - dynamical diffraction**, Acta cryst. A, 40-56. (2011)
- [52] W. Zachariasen, **A General Theory of x-Ray Diffraction in Crystals**, Acta Cryst. (1967)
- [53] J.A. Nielsen e D. McMorrow, **Elements of Modern X-Ray Physics**, A John Wiley and Sons, Ltd Publication. (2011)
- [54] B.W. Batterman, **Effect of Dynamical Diffraction in X-ray Fluorescence Scattering**, Physical Review volume 133, number 3A, 759-764. (1964)
- [55] W. James, **The Optical Principles of the Diffraction of X-rays**. In the Crystalline State, Vol II, edited by W.L. Bragg. London: G. Bell and Sons Ltd. (1962)
- [56] P. F. Fewster, **What is an ‘ideally imperfect’ crystal? Is kinematical theory appropriate?** Acta Cryst. A72, 50–54. (2016)
- [57] N. Kato, **Ray Theories in X-Ray Diffraction and Memories on the Borrmann Effect**, Cryst. Res. Technol. v.4, 583–592. (1998)
- [58] K. Nygard, D.K. Satapathy, O. Bunk, C. David, J.F. van der Veen, **Dynamical Theory for diffractive x-ray of one-dimensional periodic objects**, Applied Physics Letters 92, 214105, 1-3. (2008)
- [59] P.K. Shreeman, R.J. Matyi, **Application of statistical dynamical diffraction theory to highly defective ion implanted SiGe heterostructures**, Phys. Status Solidi A 208, No. 11, 2533–2538 (2011).
- [60] V. Mocella, C. Ferrero, J. Hrdy, J. Wright, S. Pascarelli, J. Hoszowski, **Experimental verification of dynamical diffraction focusing by a bent crystal wedge in Laue geometry**, J. Appl. Cryst. 41, 695–700. (2008)
- [61] T. Fukamachi, R. Negishi, S. Zhou, M. Yoshizawa, T. Kawamura, **Extinction effect and Borrmann effect of resonant dynamical scattering in the Bragg case**, Acta Cryst. A58, 552-558.(2002)
- [62] K.M. Pavlov, V.I. Punegov, **Statistical dynamical theory of X-ray diffraction in the Bragg case: application to triple-crystal diffractometry**, Acta Cryst. A56, 227-234. (2000)
- [63] X-ray Absorption Edges, Disponível em: http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS_periodic.html : Acesso em: 31 dez. 2016.
- [64] F.T.L. Muniz, M.A.R. Miranda, C.M. Santos, J.M. Sasaki, **The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction**, Acta Cryst. A92, 385-390. (2016)