



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE ANÁLISE DA
QUALIDADE CRISTALINA DE MONOCRISTAIS**

SABRINA METAIRON

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientador:
Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente**

**São Paulo
1999**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE ANÁLISE DA
QUALIDADE CRISTALINA DE MONOCRISTAIS**

Sabrina Metairon

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientador:

Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente

SÃO PAULO

1999



Ao Max
À Stephanie
Aos meus pais
À memória de Hans

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Agradeço ao meu orientador Dr. Carlos Benedicto Ramos Parente, pela inestimável dedicação, orientação, incentivo e apoio, que me foi dado em todo o decorrer desta jornada. Sua presteza é de inigualável diligência.

Não poderia deixar de agradecer também à Dra. Vera Lucia Mazzocchi, que paralelamente me orientou de maneira excepcional, demonstrando um admirável altruísmo nas contínuas e valiosas discussões, que tornaram possível a realização deste trabalho.

Obrigada aos Senhores Doutores por ousarem e permitirem que eu participasse no desenvolvimento científico desta dissertação.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Thierry Jacques Lemaire, agradeço pela sua inestimável e valiosa colaboração na elaboração, implantação e execução do programa de análise DECONVOL.FOR.

Ao diretor Dr. Roberto Fulfaro, da Diretoria de Técnicas Nucleares, agradeço pela sua colaboração no financiamento da viagem do Prof. Dr. Thierry Jacques Lemaire ao IPEN.

Deixo aqui também os meus agradecimentos a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho. Em particular:

- à Dra. Sonia Lícia Baldochi e Msc. Izilda Márcia Ranieri, pelo empréstimo de alguns dos cristais utilizados neste trabalho.
- à Maria Aparecida H. Trezza, da Divisão de Processamento de Dados, pela valiosa colaboração na implantação do programa de análise GAUSSAJU.FOR.
- aos integrantes da Divisão de Informação, Documentação e Apoio ao Usuário, em especial à bibliotecária Maria Teresa Zavitoski, pela dedicação na obtenção de referências bibliográficas.
- à Dra. Cibele B. Zamboni, pela amizade e incentivo nas diversas fases deste trabalho.
- aos integrantes do Grupo de Difractometria de Nêutrons, por todo o apoio e incentivo dados durante a realização deste trabalho.
- aos meus pais, avós e amigos, em especial a Caroline, Cristina, Ilda (Tata), Lia, Luiz Carlos, Marcos (Paco), Mario (Planck), Odete, Roberta, Silvia, Valéria e Virgínia, por toda a amizade, carinho e dedicação.

E um agradecimento muito especial às duas estrelas mais importantes de minha vida, Max e Stephanie (Fefa), pela incessante demonstração de carinho, paciência e compreensão, recebida no decorrer desta jornada. Sem eles nada disso aconteceria!

Obrigada a todos vocês.

APOIO FINANCEIRO

- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq): Processos nº 133150/94-1 (bolsa de mestrado) e nº. 400397/935-FA.
- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP): pesquisa/tarefa “Desenvolvimento de uma Metodologia de Análise da Qualidade Cristalina de Monocristais”.
- “International Atomic Energy Agency” (IAEA): projeto nº. 6974/R1/RB.

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE ANÁLISE DA QUALIDADE
CRISTALINA DE MONOCRISTAIS**

Sabrina Metairon

RESUMO

Este trabalho busca estabelecer uma metodologia de análise da qualidade cristalina de monocristais. Nele é mostrado como, a partir de curvas de “rocking” tridimensionais obtidas com difração de nêutrons, é possível determinar a largura na meia altura intrínseca dos domínios cristalinos de um cristal, as intensidades relativas dos domínios e as distâncias angulares entre eles. A construção de mapas de contorno, sobre as bases das curvas tridimensionais, facilita a determinação das características acima. Para o desenvolvimento do método, foram obtidas com nêutrons curvas de “rocking” tridimensionais ($I \times \omega \times \chi$) de um cristal de fluoreto de bário e lítio (BaLiF_3) e um de alumínio. A intensidade I foi obtida na forma de curvas de “rocking”, em torno do eixo ω com o ângulo χ variando em um intervalo conveniente. As curvas individuais ($I \times \omega$) e ($I \times \chi$) que constituem o “rocking” tridimensional, foram ajustadas por Gaussianas e, em seguida, deconvoluídas das larguras experimentais nas direções ω e χ , respectivamente. As larguras experimentais foram obtidas com cristais do tipo perfeito de fluoreto de lítio (LiF), na forma de curvas de “rocking” em torno dos eixos ω e χ . Devido ao fator de Lorentz ser muito acentuado na direção χ , a escala nesta direção deve ser “encolhida” por um fator de correção, de forma a ficarem os domínios com larguras na meia altura equivalentes àquelas encontradas na direção ω . O mapa de contorno, construído com as curvas de “rocking” deconvoluídas do BaLiF_3 , mostraram a existência do “efeito proximidade”, que ocorre quando as larguras na meia altura dos domínios do cristal têm valores muito próximos do valor da largura instrumental. O mapa de contorno, construído com as curvas de “rocking” deconvoluídas do alumínio, mostraram a existência de cinco domínios do tipo mosaico. Esses domínios foram caracterizados quanto à largura na meia altura, intensidade relativa e distanciamento entre eles.

**DEVELOPMENT OF A METHODOLOGY FOR THE ANALYSIS OF THE CRYSTALLINE
QUALITY OF SINGLE CRYSTALS**

Sabrina Metairon

ABSTRACT

This work aims to establish a methodology for the analysis of the crystalline quality of single crystals. It is shown in the work as from neutron diffraction tridimensional rocking curves it is possible to determine the intrinsic widths at half maximum of the crystalline domains of a crystal, as well as the relative intensities of such domains and the angular distances between them. The construction of contour maps, on the bases of the tridimensional curves, make easier the determination of the above characteristics. For the development of the method, tridimensional rocking curves ($I \times \omega \times \chi$) have been obtained with neutrons from a barium lithium fluoride (BaLiF_3) and an aluminum crystal. The intensity I was obtained as rocking curves around the ω axis, with the angle χ varying in a convenient interval. The individual ($I \times \omega$) and ($I \times \chi$) curves, which constitute the tridimensional rocking curve, were fitted by Gaussians and, in continuation of the process, the instrumental broadenings in directions ω and χ were deconvoluted from them. The instrumental broadenings were obtained with perfect type lithium fluoride (LiF) single crystals in the form of rocking curves around the ω and χ axes. Due to an enhanced Lorentz factor in direction χ , the scale in this direction was 'shrunk' by a correction factor in order to make the widths at half maximum of domains equivalent to those found in direction ω . The contour map constructed with the deconvoluted rocking curves for BaLiF_3 , showed the existence of a 'proximity effect' that occurs when the widths at half maximum of domains have values near the value of the instrumental broadening. The contour map constructed with the deconvoluted rocking curves for aluminum, showed five domains of the mosaic type. Such domains were characterized concerning the width at half maximum, relative intensity and distance between them.

**DEVELOPMENT OF A METHODOLOGY FOR THE ANALYSIS OF THE CRYSTALLINE
QUALITY OF SINGLE CRYSTALS**

Sabrina Metairon

ABSTRACT

This work aims to establish a methodology for the analysis of the crystalline quality of single crystals. It is shown in the work as from neutron diffraction tridimensional rocking curves it is possible to determine the intrinsic widths at half maximum of the crystalline domains of a crystal, as well as the relative intensities of such domains and the angular distances between them. The construction of contour maps, on the bases of the tridimensional curves, make easier the determination of the above characteristics. For the development of the method, tridimensional rocking curves ($I \times \omega \times \chi$) have been obtained with neutrons from a barium lithium fluoride (BaLiF_3) and an aluminum crystal. The intensity I was obtained as rocking curves around the ω axis, with the angle χ varying in a convenient interval. The individual ($I \times \omega$) and ($I \times \chi$) curves, which constitute the tridimensional rocking curve, were fitted by Gaussians and, in continuation of the process, the instrumental broadenings in directions ω and χ were deconvoluted from them. The instrumental broadenings were obtained with perfect type lithium fluoride (LiF) single crystals in the form of rocking curves around the ω and χ axes. Due to an enhanced Lorentz factor in direction χ , the scale in this direction was 'shrunk' by a correction factor in order to make the widths at half maximum of domains equivalent to those found in direction ω . The contour map constructed with the deconvoluted rocking curves for BaLiF_3 , showed the existence of a 'proximity effect' that occurs when the widths at half maximum of domains have values near the value of the instrumental broadening. The contour map constructed with the deconvoluted rocking curves for aluminum, showed five domains of the mosaic type. Such domains were characterized concerning the width at half maximum, relative intensity and distance between them.

<u>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</u>	1
<u>CAPÍTULO 2 - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS</u>	3
2.1 - TIPOS DE MONOCRISTAIS	3
2.1.1 - CRISTAIS PERFEITOS	3
2.1.2 - CRISTAIS MOSAICOS	6
2.1.3 - CRISTAIS COM MAIS DE UM DOMÍNIO CRISTALINO	9
2.1.4 - FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO MOSAICO	11
2.1.4.1 - INTRODUÇÃO	11
2.1.4.2 - FUNÇÃO GAUSSIANA	11
2.2 - COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	12
2.3 - DECONVOLUÇÃO	15
2.3.1 - O MÉTODO	15
2.3.2 - PRINCÍPIO FUNDAMENTAL PARA A APLICAÇÃO DO MÉTODO MATEMÁTICO USADO NO PROGRAMA DECONVOL	16
2.4 - DISTÂNCIA ANGULARE ENTRE DOMÍNIOS	21
<u>CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL</u>	24
3.1 - DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO UTILIZADO	24
3.1.1 - O REATOR IEA - R1m	24
3.1.2 - DIFRATÔMETRO DE NÊUTRONS DO IPEN - CNEN / SP	24

3.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL USADO NAS MEDIÇÕES DAS CURVAS DE “ROCKING”	28
3.2.1 - COLIMADORES UTILIZADOS NESTE TRABALHO	28
3.2.2 - AMOSTRAS UTILIZADAS NO ESTUDO	32
3.2.3 - ALINHAMENTO DA AMOSTRA	36
3.2.4 - OBTENÇÃO DAS CURVAS DE “ROCKING” TRIDIMENSIONAIS	37
<u>CAPÍTULO 4 - TRATAMENTO DE DADOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS</u>	40
4.1 - TRATAMENTO DE DADOS	40
4.2 - MEDIÇÕES REALIZADAS COM O COLIMADOR DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA	41
4.2.1 - DETERMINAÇÃO DA LARGURA INSTRUMENTAL	41
4.2.2 - CURVAS DE “ROCKING” TRIDIMENSIONAIS OBTIDAS COM O CRISTAL DE ALUMÍNIO	46
4.2.2.1 - A ESCOLHA DO NÚMERO DE GAUSSIANAS PARA O PROCESSO DE DECONVOLUÇÃO	48
4.2.2.2 - CURVAS DE “ROCKING” TRIDIMENSIONAIS DECONVOLUÍDAS	54
4.2.2.3 - EFEITO PROXIMIDADE	56
4.2.2.4 - MAPAS DE CONTORNO	59
4.2.2.5 - FATOR DE CORREÇÃO DA ESCALA EM χ	62
4.2.2.6 - INDIVIDUALIZAÇÃO DE DOMÍNIOS	71
4.2.3 - RESULTADOS OBTIDOS COM O CRISTAL DE FLUORETO DE BÁRIO E LÍTIO	73
4.3 - MEDIÇÕES REALIZADAS COM O COLIMADOR SOLLER	76
4.3.1 - DETERMINAÇÃO DA LARGURA INSTRUMENTAL	76
4.3.2 - RESULTADOS OBTIDOS COM O CRISTAL DE COBRE	79
4.3.2.1 - VERIFICAÇÃO DO MÉTODO DE DECONVOLUÇÃO	80
4.3.3 - RESULTADOS OBTIDOS COM O CRISTAL DE FLUORETO DE BÁRIO E LÍTIO	86
4.3.3.1 - OBSERVAÇÃO DO EFEITO PROXIMIDADE	86

CAPÍTULO 5 - ANÁLISE DOS RESULTADOS	88
5.1 - DETERMINAÇÃO DA LARGURA NA MEIA ALTURA INTRÍNSECA (β)	88
5.2 - DETERMINAÇÃO DAS DISTÂNCIAS ANGULARES ENTRE DOMÍNIOS (Δ)	91
5.3 - DETERMINAÇÃO DAS INTENSIDADES RELATIVAS (I_r)	93
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES	94
APÊNDICE	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

Página

TABELA 1 - Valores encontrados, para o cristal de LiF # 1, para os parâmetros das Gaussianas ajustadas aos "rockings" nas direções ω e χ , usando o colimador de difração múltipla _____	46
TABELA 2 - Fatores de correção e comparação entre as larguras na meia altura, obtidas para os diversos cristais estudados _____	70
TABELA 3 - Valores encontrados, com o cristal de LiF # 2, para os parâmetros das Gaussianas ajustadas aos "rockings" nas direções ω e χ , usando o colimador Soller em suas duas configurações _____	79
TABELA 4 - Larguras intrínsecas, na meia altura e de mosaico, dos domínios do cristal de alumínio _____	91
TABELA 5 - Coordenadas das posições de máximo dos domínios _____	92
TABELA 6 - Distâncias angulares entre os cinco domínios do cristal de alumínio _____	92
TABELA 7 - Intensidades relativas dos cinco domínios do cristal de alumínio _____	93

	Página
<i>FIGURA 2.1 - Cristal Perfeito - Extinção primária causa atenuação no feixe em um cristal perfeito ou em um bloco mosaico isolado</i>	6
<i>FIGURA 2.2 - Cristal Mosaico - Extinção secundária causa atenuação por reflexão em dois blocos do mosaico com a mesma orientação</i>	8
<i>FIGURA 2.3 - Representação esquemática de cristais com dois domínios dos tipos perfeito e mosaico</i>	10
<i>FIGURA 2.4 - Representação esquemática de curvas de "rocking" obtidas com nêutrons e com raios-X</i>	14
<i>FIGURA 2.5 - Representação esquemática da obtenção de um "rocking" bidimensional deconvolvido</i>	20
<i>FIGURA 3.1 - Esquema do Difratorômetro de Nêutrons</i>	26
<i>FIGURA 3.2 - Movimentos angulares do Difratorômetro de Nêutrons</i>	28
<i>FIGURA 3.3 - Representação esquemática do colimador Soller com todas as placas, utilizado no Difratorômetro de Nêutrons</i>	30
<i>FIGURA 3.4 - Representação esquemática do colimador de difração múltipla, utilizado no Difratorômetro de Nêutrons</i>	31
<i>FIGURA 3.5 - Fotografia da cabeça goniométrica</i>	33
<i>FIGURA 3.6 - Fotografia do dispositivo utilizado para estabilizar o cristal durante as medições</i>	35
<i>FIGURA 3.7 - Rotações ω e χ necessárias na obtenção de uma curva de "rocking" tridimensional</i>	38
<i>FIGURA 4.1a - Curvas de "rocking" dos cristais estudados com o fim da determinação da largura instrumental</i>	42
<i>FIGURA 4.1b - Curvas de "rocking" dos cristais estudados com o fim da determinação da largura instrumental</i>	43

FIGURA 4.2 - Curva de “rocking” do cristal de LiF # 1 obtida na direção ω ($\phi = 0^\circ$)	44
FIGURA 4.3 - Curva de “rocking” do cristal de LiF # 1 obtida na direção χ ($\phi = 90^\circ$)	45
FIGURA 4.4 - Curva de “rocking” tridimensional obtida para o cristal de alumínio, utilizando o colimador de difração múltipla. Curva construída com os dados experimentais brutos	47
FIGURA 4.5 a - Curvas de “rocking” para a direção ω do cristal de alumínio ajustadas por duas Gaussianas	50
FIGURA 4.5 b - Curvas de “rocking” para a direção ω do cristal de alumínio ajustadas por três Gaussianas	51
FIGURA 4.5 c - Curvas de “rocking” para a direção ω do cristal de alumínio ajustadas por quatro Gaussianas	52
FIGURA 4.6 - Gráficos de variação dos erros no ajuste de Gaussianas na direção ω do cristal de alumínio	53
FIGURA 4.7 - Curva de “rocking” tridimensional do cristal de alumínio deconvoluída somente na direção ω	54
FIGURA 4.8 - Curva de “rocking” tridimensional do cristal de alumínio deconvoluída nas direções ω e χ	55
FIGURA 4.9 - Curva de “rocking” bidimensional para a direção χ do cristal de alumínio, mostrando o efeito proximidade em uma das Gaussianas deconvoluídas	56
FIGURA 4.10 - Gráficos das larguras deconvoluídas para o ajuste de Gaussianas na direção χ do cristal de alumínio	57
FIGURA 4.11 - Gráficos das intensidades relativas, para o ajuste de Gaussianas na direção χ do cristal de alumínio	59
FIGURA 4.12 - Mapas de contorno do cristal de alumínio, utilizando os dados experimentais brutos, interpolados, deconvoluídos na direção ω e deconvoluídos nas direções ω e χ	61
FIGURA 4.13 - Representação esquemática, no espaço recíproco, dos “rockings” nas direções ω e χ	62
FIGURA 4.14 - Representação esquemática, no espaço recíproco, de um “rocking” na direção ω	63

<i>FIGURA 4.15 - Representação esquemática, no espaço recíproco, de um “rocking” na direção χ</i>	64
<i>FIGURA 4.16 - Curvas de “rocking” bidimensionais para as direções ω e χ do cristal de alumínio</i>	66
<i>FIGURA 4.17 - Curva de “rocking” do cristal de alumínio, na direção χ, corrigida pelo fator de correção $f_{corr} = 0,0633$, comparada com a curva de “rocking” na direção ω</i>	68
<i>FIGURA 4.18 - Mapa de contorno do cristal de alumínio, usando o fator de correção $f_{corr} = 0,0633$</i>	69
<i>FIGURA 4.19 - Mapa de contorno do cristal de alumínio mostrando os domínios individualizados</i>	72
<i>FIGURA 4.20 - Curvas de “rocking” tridimensionais do cristal de $BaLiF_3$, utilizando os dados experimentais brutos e utilizando os dados deconvoluídos nas direções ω e χ. Os dados experimentais brutos foram obtidos com o colimador de difração múltipla</i>	74
<i>FIGURA 4.21 - Mapas de contorno do cristal de $BaLiF_3$, utilizando os dados experimentais brutos, deconvoluídos na direção ω e deconvoluídos nas direções ω e χ. Os dados experimentais brutos foram obtidos com o colimador de difração múltipla</i>	75
<i>FIGURA 4.22 - Curvas de “rocking” do cristal de LiF # 2, obtidas na direção ω usando o colimador Soller em suas duas configurações</i>	77
<i>FIGURA 4.23 - Curvas de “rocking” do cristal de LiF # 2, obtidas na direção χ usando o colimador Soller em suas duas configurações</i>	78
<i>FIGURA 4.24 - Curvas de “rocking” do cristal de cobre, obtidas na direção ω usando o colimador Soller em suas duas configurações</i>	80
<i>FIGURA 4.25 - Curvas de “rocking” do cristal de cobre, obtidas na direção χ usando o colimador Soller em suas duas configurações</i>	81
<i>FIGURA 4.26 - Curvas de “rocking” do cristal de cobre deconvoluídas na direção ω. As curvas foram obtidas com o colimador Soller, em suas duas configurações</i>	83

- FIGURA 4.27 - Curvas de "rocking" do cristal de cobre deconvoluídas na direção ω . As curvas foram obtidas com o colimador Soller, em suas duas configurações* _____ 84
- FIGURA 4.28 - Comparação entre as curvas de "rocking" do cristal de cobre deconvoluída na direção ω . As curvas foram obtidas com o colimador Soller, com todas as placas e com placas alternadas* _____ 85
- FIGURA 4.29 - Comparação entre as curvas de "rocking" do cristal de cobre deconvoluída na direção χ . As curvas foram obtidas com o colimador Soller, com todas as placas e com placas alternadas* _____ 85
- FIGURA 4.30 - Mapas de contorno do cristal de BaLiF_3 , utilizando os dados experimentais brutos, deconvoluídos na direção ω e deconvoluídos nas direções ω e χ . Os dados experimentais brutos foram obtidos com o colimador Soller com todas as placas* _____ 87
- FIGURA 5.1 - Mapa de contorno mostrando o terceiro domínio individualizado* _____ 89

INTRODUÇÃO

Na literatura são encontrados alguns estudos sobre a mosaicidade em cristais, normalmente realizados para a caracterização de cristais monocromadores de nêutrons [24,27]. Entretanto, esse tipo de estudo pode ser importante para outras áreas do conhecimento. É o caso de dois trabalhos já realizados pelo grupo de difratometria de nêutrons do IPEN-CNEN/SP. O primeiro, em cooperação com o Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), que teve como objetivo o estudo das propriedades cristalinas em ligas de NbMo [1], onde a técnica de difração de nêutrons foi essencial na determinação da qualidade cristalina e do parâmetro de rede médio das amostras. Foi verificada a qualidade cristalina com curvas de “rocking” bidimensionais, na direção de crescimento e em direções perpendiculares. O segundo trabalho, realizado em cooperação com o Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN-CNEN/SP, consistiu em um estudo comparativo entre dois métodos de crescimento de monocristais de KH_2PO_4 , em solução aquosa, para uso em lasers [14]. Nele também foi empregada a difração de nêutrons, na avaliação da qualidade cristalina dos cristais resultantes dos dois métodos.

Em 1994, foi concluído um estudo em cooperação com o Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN-CNEN/SP, sobre a qualidade cristalina de monocristais de BaLiF_3 , crescidos pelo método Czochralski. Neste estudo, as curvas de intensidade obtidas com difração de nêutrons foram relacionadas com parâmetros de crescimento envolvidos no método utilizado. O trabalho é parte de um estudo qualitativo, cujos resultados são utilizados em aplicações ópticas e, em particular, como laser vibrônico [5,6]. Os seus bons resultados, serviram de motivação para um estudo mais amplo, que buscasse estabelecer uma metodologia de análise quantitativa da qualidade cristalina de monocristais, utilizando a técnica de difração de nêutrons. O estudo deveria basear-se em curvas de “rocking” tridimensionais ($I \times \omega \times \chi$) onde a intensidade I é medida em “rockings” bidimensionais, em

torno do eixo ω do difratometro ($I \times \omega$), para diversos valores de χ . Este último giro do cristal, em torno do eixo χ , constitui-se em um “rocking” χ do cristal. Os “rockings” ω e χ serão definidos no capítulo 3. Deve-se salientar que, uma única curva de “rocking” bidimensional ($I \times \omega$), pode não mostrar todos os domínios cristalinos existentes na amostra.

Diferentemente da técnica de raios-X, a difração de nêutrons permite observar toda a massa cristalina de uma só vez. Com difração de raios-X, dada a pequena dimensão da secção transversal do feixe somada à grande absorção dessa radiação pela matéria, torna-se difícil a observação de mais de um domínio simultaneamente. No capítulo 2, uma comparação das duas técnicas de difração é apresentada, esclarecendo melhor este ponto.

No tratamento de dados, é feito um ajuste de Gaussianas às curvas individuais ($I \times \omega$) seguido da deconvolução da largura instrumental. O mesmo é feito com as curvas ($I \times \chi$). No capítulo 2 é mostrado o processo matemático em que se baseia a deconvolução. Com a deconvolução das curvas de “rocking” tridimensionais pudemos obter os domínios tridimensionais intrínsecos ao cristal. No capítulo 4, são descritos o tratamento de dados utilizado na deconvolução e o processo de obtenção dos domínios. A construção dos mapas de contorno mostrou, mais claramente, que as curvas obtidas na direção χ eram muito mais alargadas do que aquelas obtidas na direção ω . O alargamento em χ , da ordem de 10 vezes maior do que aquele em ω , é uma consequência do fator de Lorentz, bem diferente do fator de Lorentz na direção ω . Para corrigir o alargamento em χ , introduzimos um fator que permite encolher a escala de medida nessa direção de forma que, as curvas de “rocking” obtidas para esta direção, pudessem ter larguras comparáveis às larguras das curvas obtidas na direção ω . A este fator demos o nome de fator de correção. No capítulo 4, é mostrado o processo de obtenção do fator de correção. Finalmente, no capítulo 5 são mostrados os resultados encontrados para um cristal de alumínio, referentes à determinação das larguras na meia altura, das distâncias angulares entre domínios, e das intensidades relativas entre eles, após a obtenção de mapas de contorno sobre a base do gráfico tridimensional e, no capítulo 6, algumas conclusões sobre o método desenvolvido são apresentadas.

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Neste capítulo, inicialmente o leitor encontrará a conceituação usada na identificação dos tipos de cristais. Na seqüência, encontrará a parte mais importante do capítulo, que se refere à aplicação do método matemático usado na deconvolução. A utilização de tal método é necessária, uma vez que as curvas de “rocking” bidimensionais e tridimensionais estão afetadas da largura instrumental, o que, às vezes, não permite uma separação adequada dos domínios cristalinos presentes no cristal. Encontrará também uma descrição do método utilizado na determinação da distância angular entre domínios.

2.1 - TIPOS DE MONOCRISTAIS

Para que seja possível a análise da qualidade cristalina de nossas amostras é importante discutir previamente os tipos básicos de monocristais existentes. Do ponto de vista da cristalografia, existem dois tipos básicos de monocristal: perfeito e mosaico. Esses tipos são definidos logo a seguir.

2.1.1 - CRISTAIS PERFEITOS

Um cristal é chamado “perfeito”, quando sua estrutura é perfeitamente uniforme e regular. A forma como a radiação é difratada em um cristal perfeito, pode ser estudada através da intensidade da reflexão de um pequeno elemento de volume δV do cristal, desde que δV seja tão pequeno que apenas uma pequena percentagem do fluxo de radiação incidente seja difratada [4]. Com base na teoria da difração [2,28], girando um cristal

em torno da posição de Bragg, mantendo o detector fixo, a reflexão integrada devido ao elemento de volume δV é dada por $IQ\delta V$ nêutrons / seg. , sendo a refletividade integrada em um cristalito, por unidade de volume, dada por:

$$Q_{hkl} = \frac{\lambda^3 \cdot N^2}{\sin 2\theta_{hkl}} \cdot F_{hkl}^2$$

onde N é o número de células unitárias por unidade de volume, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ_{hkl} e F_{hkl} são, respectivamente, o ângulo de Bragg e o fator de estrutura para uma determinada família de planos do cristal, com índices de Miller hkl . O fator de estrutura é dado pela seguinte relação:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{n \text{ átomos}} b_j \cdot \exp \left\{ 2\pi i \left(h \frac{x_j}{a} + k \frac{y_j}{b} + l \frac{z_j}{c} \right) \right\}$$

Nesta fórmula, já adaptada para o caso de nêutrons, b_j é a amplitude de espalhamento coerente de nêutrons do átomo j ligado; x_j, y_j, z_j são as coordenadas das posições desse átomo na cela unitária; a, b, c são as dimensões da cela unitária.

O ângulo de Bragg é calculado por $n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl}$, onde $n = 1, 2, 3, \dots$ é a ordem da reflexão e d_{hkl} é a distância interplanar, calculada para os planos hkl .

Quando o feixe de nêutrons incide em todo o volume de um cristal perfeito, com uma determinada família de planos orientada para produzir um feixe difratado, o feixe incidente terá sua amplitude reduzida por captura nuclear, por espalhamentos dos tipos coerente e incoerente, e também pelo fato de que certa intensidade está sendo difratada,

escapando do cristal na forma de feixe refletido. O feixe incidente, portanto, vai perdendo intensidade à medida que se aprofunda no cristal. Logo, a superfície do cristal contribui mais do que as partes mais profundas, não só pela absorção mas porque nêutrons, que estavam incidindo com a energia correta para a difração, foram sendo removidos durante o percurso do feixe no interior do cristal. O espalhamento incoerente também contribui para a diminuição do feixe. Nestas condições, podemos considerar que, para todo o volume cristalino, a expressão $Q\delta V$ não se aplicará, pois a intensidade do feixe incidente diminui apreciavelmente com a sua penetração no cristal, contrariamente ao que supõe a expressão, isto é, o feixe incidente permanece constante durante seu trajeto no interior do cristal. Esta redução na intensidade do feixe incidente é chamada de extinção. Em um cristal perfeito, a atenuação da onda que penetra no cristal, na direção da onda incidente, pode ser considerada como resultado da interferência de componentes repetidamente refletidas e finalmente lançadas na mesma direção, mas com fases opostas. A extinção deste tipo, devida a uma estrutura perfeitamente ordenada, é chamada de extinção primária. Tanto para nêutrons como para raios-X, no ângulo de Bragg, esta extinção é tão acentuada que a reflexão efetivamente se dá numa camada da ordem de 10^{-4} cm [3,4]. A Fig. 2.1 é uma representação esquemática de um cristal perfeito e da extinção primária. Na direita da figura é mostrada uma curva de uma reflexão do cristal, que seria obtida em um “rocking” bidimensional ω (vide sub-item 3.2.4), onde não existisse o alargamento instrumental (vide sub-item 2.3.1). Esta curva (intrínseca) tem largura na meia altura da ordem de poucos segundos de arco, como indicado na própria figura.

Quando um feixe de nêutrons incide em todo o volume de um cristal perfeito, com uma determinada família de planos orientada para produzir um feixe difratado, a função de distribuição que melhor representa as curvas de “rocking” obtidas experimentalmente tem a forma de uma Gaussiana tridimensional. Se o cristal é realmente do tipo perfeito, ela apresenta simetria cilíndrica, o que corresponde a rodar a Gaussiana em torno de um eixo passando pela posição de máximo. Uma das informações que podemos obter de uma curva de “rocking” bidimensional experimental ($I \times \omega$), a partir do conhecimento da sua largura na meia altura, é a largura intrínseca da curva de difração produzida pelo domínio cristalino.

Como veremos mais adiante, isto é conseguido pela deconvolução da largura instrumental da curva experimental (vide item 2.3).

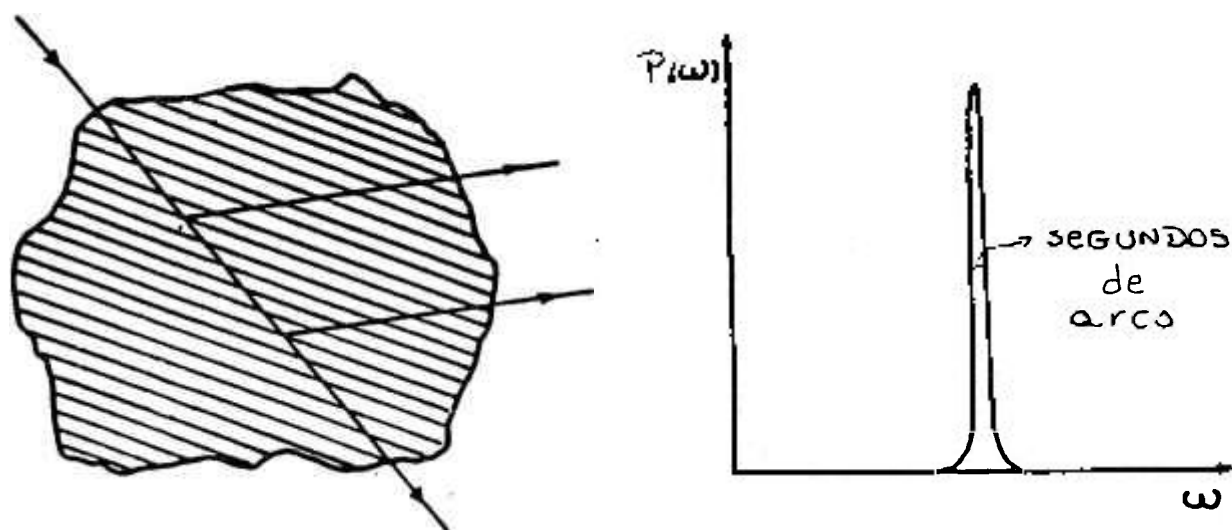


Figura 2.1 - *Cristal Perfeito - Extinção primária causa atenuação no feixe em um cristal perfeito ou em um bloco mosaico isolado [2].*

2.1.2 - CRISTAIS MOSAICOS

A maioria dos cristais possui irregularidades em seu arranjo atômico. Um modelo proposto, em 1914, por C. G. Darwin [10,11,28], e mais tarde batizado por P. P. Ewald, entre 1916 e 1917, de cristal mosaico, quando da apresentação da sua teoria da difração em um cristal real [12,13,28], mostra que um cristal deste tipo é composto de blocos monocristalinos de pequenas dimensões, sendo cada bloco um cristal perfeito, mas existindo um pequeno desalinhamento entre blocos adjacentes. Supõe-se, portanto, que um cristal mosaico é um agregado de pequenos cristais perfeitos, que interferem

independentemente no fenômeno da difração. O desalinhamento entre os blocos tende a destruir a coerência entre as componentes do feixe espalhado pelos diferentes blocos. No cristal são encontradas pequenas regiões cuja extensão média é, no geral, da ordem de 5000Å , e que são suficientemente perfeitas para refletir o feixe coerentemente. Essas regiões, denominadas de blocos do mosaico, permanecem unidas com orientações distribuídas em torno de uma orientação preferencial [4]. Em um cristal mosaico a distribuição das orientações dos blocos em torno de uma direção de máximo tem a forma de uma Gaussiana tridimensional. No caso ideal, da mesma forma que ocorre com um cristal perfeito (vide sub-item 2.1.1), ela apresenta simetria cilíndrica. Da mesma forma que no caso dos cristais perfeitos, uma curva de “rocking” deconvoluída da largura instrumental mostrará a distribuição intrínseca dos blocos do mosaico.

Um feixe de nêutrons, ao atravessar um cristal mosaico, comporta-se de forma diferente do que quando o mesmo atravessa um cristal perfeito. Conforme já mencionamos, a largura na meia altura de uma reflexão para um cristal perfeito é da ordem de poucos segundos de arco [3]. No caso de um cristal mosaico, a desorientação angular dos blocos do mosaico é medida em minutos de arco e, conseqüentemente, a largura na meia altura de uma reflexão para um cristal deste tipo é da ordem de minutos de arco. Em poucas palavras, uma curva de “rocking” de um cristal perfeito é muito mais estreita do que aquela obtida com um cristal mosaico. Deve-se salientar que, se o cristal é perfeito, não se pode falar em largura de mosaico e, sim, em largura da curva de difração. E, neste caso, a largura intrínseca do domínio é, na verdade, a largura da curva de difração quando, em um caso ideal, ela é obtida com um feixe sem nenhuma divergência. Através do valor desta largura, pode-se distinguir um cristal perfeito de um cristal mosaico. Deve-se ainda mencionar que, quando dois blocos mosaicos encontram-se em posição para a reflexão de Bragg, um próximo à superfície e outro em uma camada mais interna do cristal, estes blocos são irradiados diferentemente uma vez que a intensidade do feixe incidente diminui do primeiro para o segundo bloco, devido a ter ocorrido difração no primeiro. A atenuação do feixe, em decorrência do espalhamento de Bragg por blocos do mosaico identicamente orientados, denomina-se de extinção secundária. A Fig. 2.2 mostra esquematicamente um cristal

mosaico com extinção secundária. Na sua direita uma curva de “rocking” bidimensional ω , para uma das reflexões do cristal, tem largura na meia altura da ordem de minutos de arco. Se a considerarmos como uma curva intrínseca, ela é a própria representação da distribuição dos blocos do mosaico (ou, simplesmente, distribuição do mosaico). A sua forma é de uma Gaussiana. Em cristais mosaicos a extinção primária, via de regra, é desprezível, a menos que os blocos tenham dimensões suficientemente grandes para que a extinção primária dentro deles seja considerável. De um modo geral, as reflexões de blocos a diferentes profundidades são incoerentes: só por uma casualidade muito grande seriam coerentes [20]. Na extinção primária, as amplitudes das ondas espalhadas devem ser somadas para se obter o espalhamento de todo o cristal; na extinção secundária, uma vez que não há coerência entre os blocos do mosaico, as intensidades é que devem ser somadas. Conforme mencionado acima, se os blocos do mosaico forem grandes, os dois tipos de extinção ocorrerão. Se os mesmos forem suficientemente pequenos, de forma que a extinção primária seja desprezível, o cristal é chamado de cristal mosaico idealmente imperfeito.

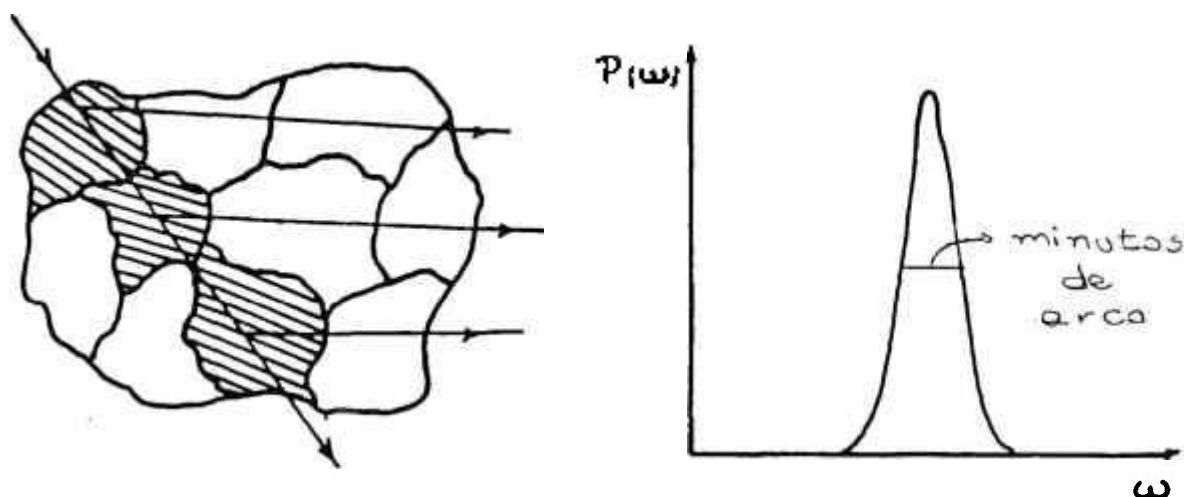


Figura 2.2 - Cristal mosaico - Extinção secundária causa atenuação por reflexão em dois blocos do mosaico com a mesma orientação [2].

2.1.3 - CRISTAIS COM MAIS DE UM DOMÍNIO CRISTALINO

Na teoria citada acima, definimos dois tipos básicos de monocristais: perfeito e mosaico. Nessa definição, é considerada a existência de um único domínio cristalino. Contudo, um cristal natural ou crescido artificialmente, seja ele do tipo perfeito ou mosaico, pode ser constituído por mais de um domínio, de forma que uma curva de “rocking”, obtida com esse cristal, é a soma de tantas Gaussianas quantos forem os domínios. Em geral, é possível observar, em alguns cristais, fronteiras de separação entre os domínios. É o caso, por exemplo, de cristais naturais de quartzo transparente, onde as fronteiras se tornam visíveis por efeito da variação da refração luminosa, ou mesmo por conterem impurezas segregadas nas fronteiras. Em cristais opacos, como os metálicos, crescidos artificialmente, as fronteiras normalmente se tornam visíveis após um ataque químico (“etching”) na superfície do cristal. É de se supor que os vários domínios, em um mesmo cristal, ou são do tipo perfeito (ou muito próximos dele) ou do tipo mosaico. Neste trabalho, não contemplamos a hipótese de um mesmo cristal apresentar, simultâneamente, domínios dos tipos mosaico e perfeito.

A Fig. 2.3 mostra esquemas de cristais com dois domínios, onde esses domínios podem ser do tipo perfeito ou do tipo mosaico. Como foi feito nas Figs. 2.1 e 2.2, na direita são mostradas curvas de “rocking” bidimensionais ω , que seriam obtidas com esses cristais. Todas as observações feitas quanto às larguras e formas das curvas individuais das Figs. 2.1 e 2.2 são válidas para cada um dos domínios dos cristais. As curvas de “rocking” da Fig. 2.3 resultam da soma de domínios individuais.

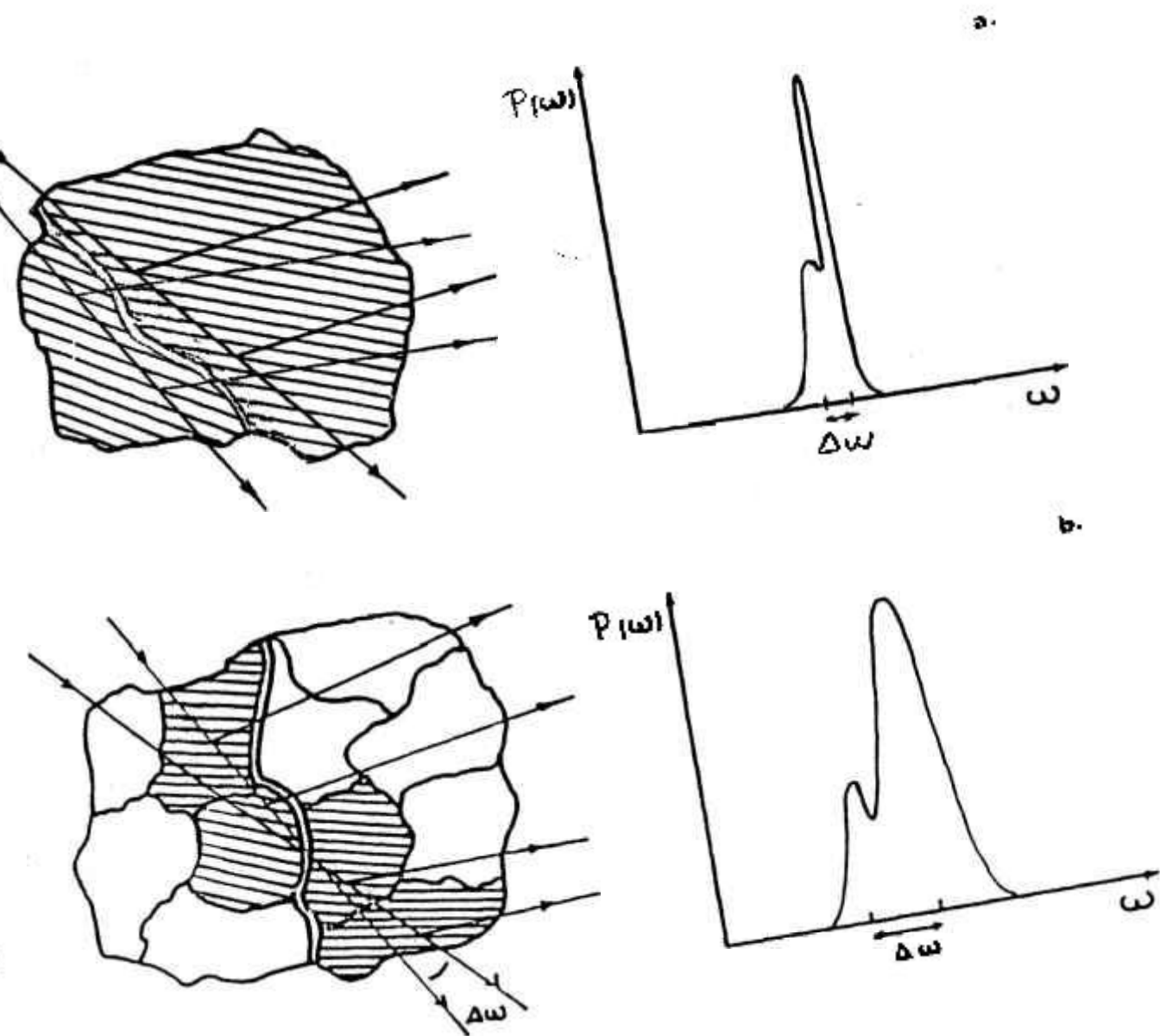


Figura 2.3 - Representação esquemática de cristais com dois domínios. Em a., os domínios são do tipo perfeito, em b., os domínios são do tipo mosaico. Ao lado, são mostradas duas das formas que poderiam ter as curvas de "rocking" para esses cristais. A linha dupla indica a fronteira entre os domínios [5].

2.1.4 - FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO MOSAICO

2.1.4.1 - INTRODUÇÃO

Conforme já mencionado no sub-item 2.1.2, os cristais mosaicos são formados por blocos ligeiramente desalinhados um em relação ao outro, sendo cada bloco um cristal perfeito. Quantitativamente, a distribuição $W(\Delta)$ é empregada para descrever esta desorientação, onde Δ é o desvio angular das normais, a uma determinada família de planos cristalinos, com relação à direção média da distribuição. Esta função é chamada de distribuição do mosaico, o qual é formado por um grande número de blocos cristalinos, usualmente de tamanho microscópico. Desta forma, funções de distribuição contínuas podem ser usadas para representar os domínios cristalinos em um cristal mosaico. Distribuições contínuas também representam domínios em monocristais do tipo perfeito. No item seguinte é mostrada a função de distribuição utilizada.

2.1.4.2 - FUNÇÃO GAUSSIANA

A função de distribuição do cristal, que melhor representa as curvas de “rocking” obtidas experimentalmente, é uma função Gaussiana, conforme já citado nos sub-itens 2.1.1 e 2.1.2. Esta função é dada por:

$$W(\Delta) = \frac{1}{\eta\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-\Delta^2}{2\eta^2}\right) \quad (1)$$

onde η , chamado de largura de mosaico [8,28], é o desvio padrão desta distribuição e é dado pela expressão:

$$\eta = \frac{\beta}{2\sqrt{2\ln 2}} \quad (2)$$

onde β é a largura na meia altura da distribuição $W(\Delta)$. Sendo a função distribuição mosaico uma função de probabilidade, que representa uma Gaussiana normalizada, a sua integral, em todo o campo de variação de Δ , deve ser igual à unidade. Ou seja:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(\Delta) d\Delta = \frac{1}{\eta\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{\Delta^2}{2\eta^2}\right\} d\Delta$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(\Delta) d\Delta = \frac{1}{\eta\sqrt{2\pi}} \cdot \eta\sqrt{2\pi}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(\Delta) d\Delta = 1$$

De modo prático, o intervalo infinito $-\infty \text{ --- } +\infty$ é reduzido a um intervalo angular finito, cerca de três vezes a largura na meia altura da distribuição.

2.2 - COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO DE NÊUTRONS E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para um melhor entendimento do leitor, uma comparação entre algumas das diferenças entre difração de nêutrons e de raios-X se faz necessária, uma vez que essas técnicas permitem desenvolver métodos de análise de materiais cristalinos, apresentando algumas vantagens e desvantagens, dependendo do método que se utilize. Por este motivo, resolvemos descrever rapidamente o que ocorre quando empregamos a difração de

nêutrons, ou a difração de raios-X, em estudos como o deste trabalho.

De todas as diferenças que têm sido apontadas entre a difração de nêutrons e a difração de raios-X, três delas justificam plenamente a utilização da difração de nêutrons neste trabalho, com todas as suas vantagens e desvantagens, quando comparada com a difração de raios-X [2,3,21,26].

Diferentemente da técnica de difração de raios-X, a difração de nêutrons permite observar toda a massa cristalina de uma só vez, pois, como na maioria dos casos o feixe é pouco absorvido, a observação de todos os domínios mosaicos é feita em uma só curva de difração [5]. Ao compararmos com a difração de raios-X, dada as pequenas dimensões da secção transversal do feixe, somadas à grande absorção dessa radiação pela matéria (o que implica em uma pequena penetração do feixe na amostra), torna-se difícil a observação de mais de um domínio simultaneamente. A Fig. 2.4 mostra uma representação esquemática da obtenção de curvas de “rocking” de um cristal, tanto com raios-X quanto com nêutrons. Nesta figura, o cristal representado tem dois domínios, A e B. A curva de “rocking” obtida com nêutrons, permite observar os dois domínios, A + B, em uma só medição. Mas, com raios-X, os domínios são observados em medições distintas, A e B. Na realidade, como, em geral, uma só medição é feita, se tem ou A ou B. Deve-se salientar contudo, que a determinação com raios-X dos vários domínios é possível. Porém o processo é bastante trabalhoso, pois é necessário um controle preciso das posições angulares, de forma a tornar possível a distinção entre um domínio e outro. Outro aspecto a ser notado é que, na Fig. 2.4, a curva de “rocking” que representa melhor a resolução é aquela obtida com raios-X, uma vez que os picos na curva A+B, obtida com nêutrons, não estão bem separados como as curvas A ou B, obtidas com raios-X. Entretanto, a resolução em difratometria de nêutrons tem melhorado, nos instrumentos mais modernos.

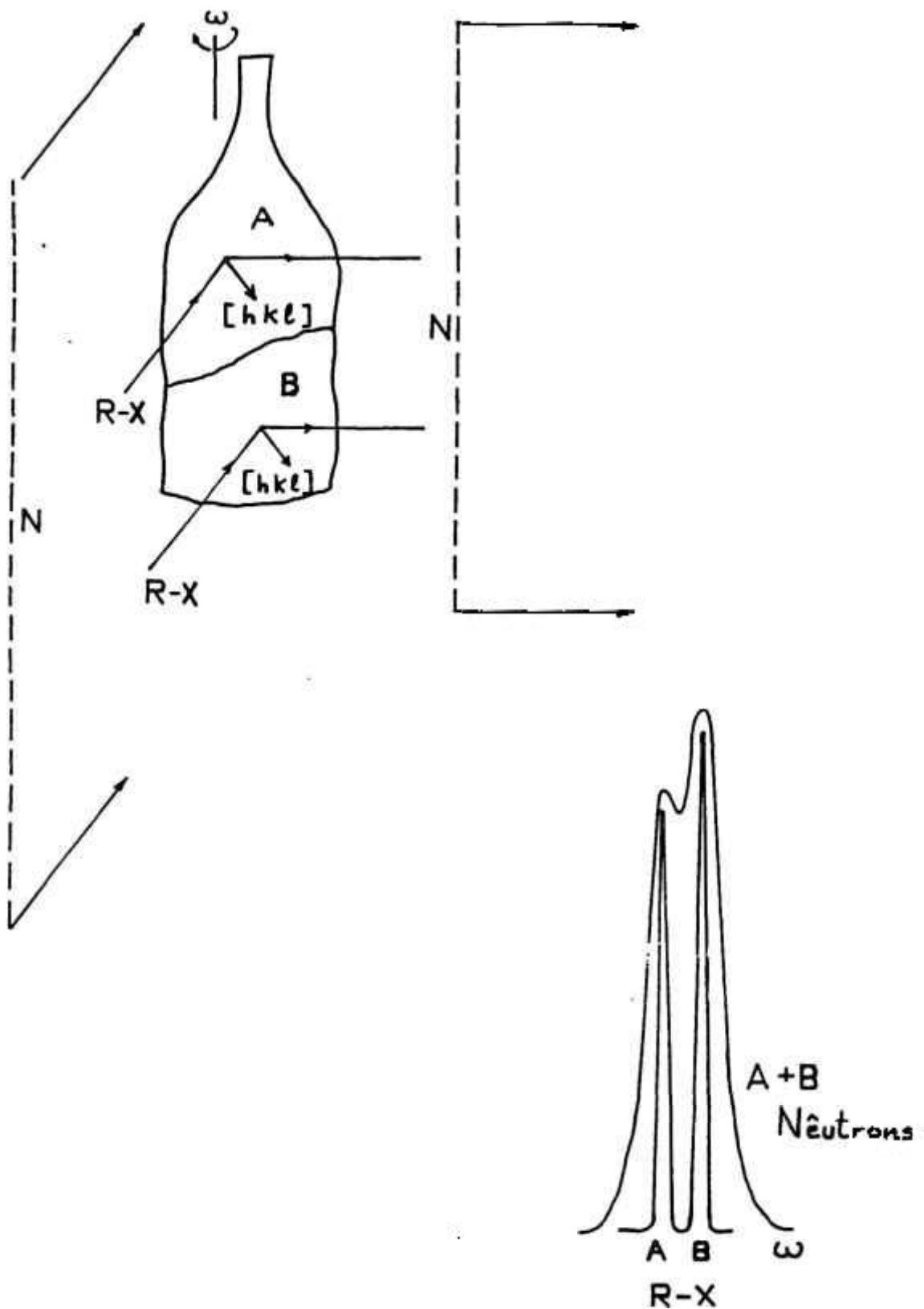


Figura 2.4 - Representação esquemática de curvas de "rocking" obtidas com nêutrons e com raios-X. Com raios-X, uma só curva é obtida (A ou B), e com nêutrons, é obtida uma composição (A + B), em uma só medição [5].

2.3 - DECONVOLUÇÃO

O método de deconvolução, utilizado neste trabalho, resultou da colaboração do Prof. Dr. Thierry Jacques Lemaire, da Universidade Estadual de Feira de Santana, com o nosso grupo de pesquisas. As informações básicas, bem como o método matemático aplicado no processo de deconvolução, podem ser encontradas nos sub-itens que se seguem.

2.3.1 - O MÉTODO

O método de deconvolução é um processo matemático que permite remover o efeito da largura instrumental, que afeta as curvas de “rocking” tridimensionais e bidimensionais, obtidas em um difratômetro. Deve-se mencionar que as curvas de “rocking” obtidas com cristais do tipo perfeito representam a própria largura instrumental. De fato, a convolução de uma curva muito estreita (curva de difração intrínseca do cristal perfeito) com uma curva mais alargada (largura instrumental do difratômetro), dá como resultado, praticamente, a curva mais alargada. Sendo assim, o “rocking” que se obtém com o cristal perfeito é a própria largura instrumental. Desta forma, para que seja possível então determinar os domínios intrínsecos, de uma determinada amostra, é necessário conhecermos a largura instrumental do arranjo utilizado, a qual é obtida na forma de curvas de “rocking” de um cristal perfeito.

Inicialmente, um programa foi desenvolvido para permitir a deconvolução das curvas de “rocking” tridimensionais e bidimensionais da largura instrumental. Porém, durante a análise dos resultados, algumas dificuldades de ordem prática foram observadas, uma vez que este programa utilizava como método de deconvolução a decomposição singular dos valores experimentais por uma matriz (“Singular Value Decomposition” - SVD) [23]. Neste programa, as curvas de “rocking” bidimensionais, obtidas experimentalmente, eram deconvoluídas da curva de “rocking” que representava a

largura instrumental. De posse da curva deconvoluída, o ajuste de Gaussianas era realizado. Os resultados obtidos com a utilização deste programa mostraram ser de má qualidade, pois as curvas de “rocking” deconvoluídas apresentavam uma acentuada oscilação, criando dúvidas se essas oscilações representavam de fato a existência de domínios intrínsecos ao cristal, ou se faziam parte das flutuações que o próprio programa gerava, por se tratar de um processo matemático envolvendo séries de Fourier [23]. Posteriormente verificou-se a possibilidade de se desenvolver um método mais simples que permitisse obter as curvas de “rocking” deconvoluídas, sem esta acentuada oscilação. Assim sendo, um segundo programa DECONVOL.FOR foi desenvolvido. Neste programa, as curvas de “rocking” bidimensionais eram inicialmente ajustadas por Gaussianas e, na seqüência, cada uma das Gaussianas encontradas durante os ajustes foi deconvoluída da largura instrumental. Uma vez realizada a deconvolução individual das Gaussianas, a soma das mesmas era efetuada, permitindo assim a reconstrução de uma única curva de “rocking” deconvoluída. No item seguinte, o princípio fundamental para aplicação do método matemático usado no programa DECONVOL.FOR, será descrito. A listagem do programa encontra-se em apêndice desta dissertação.

2.3.2 - PRINCÍPIO FUNDAMENTAL PARA A APLICAÇÃO DO MÉTODO MATEMÁTICO USADO NO PROGRAMA DECONVOL

A utilização do programa de deconvolução deve ser criteriosamente acompanhado, para que assim seja possível obter curvas de “rocking” tridimensionais e bidimensionais livres da largura instrumental. Para a inicialização da deconvolução devemos seguir os seguintes critérios: inicialmente devemos remover a radiação de fundo (“background”) das curvas de “rocking” bidimensionais, obtidas experimentalmente. Esta remoção é feita pelo programa SHIFT.FOR. Em seguida, é feita uma interpolação nos dados experimentais, livres da radiação de fundo, de forma a aumentar o número de pontos. Esta interpolação é realizada pelo programa INTERPOL.FOR. Caso os “rockings” bidimensionais apresentem um número suficiente de pontos experimentais, a interpolação pode ser desprezada, não havendo necessidade da utilização do programa. Na seqüência, devemos ajustar as

curvas de “rocking” bidimensionais por uma ou mais Gaussianas, dependendo do cristal que se utilize. Isto é feito pelo programa GAUSS. FOR. Uma vez finalizados os ajustes através deste programa, podemos dar início ao processo de deconvolução, que será aplicado individualmente para cada Gaussiana. Por exemplo, se o “rocking” bidimensional, obtido experimentalmente, apresentar cinco Gaussianas, então a deconvolução deverá ser aplicada individualmente a cada uma dessas cinco curvas. Na seqüência, as cinco Gaussianas deconvoluídas devem ser somadas para que assim seja possível reconstruir uma única curva de “rocking” bidimensional deconvoluída. No capítulo 4, se encontra um resumo da técnica empregada. Um resumo das funções executadas em cada um dos programas usados na análise de dados pode ser encontrado em apêndice.

A seguir um resumo do método matemático utilizado na deconvolução, é apresentado.

Chamemos de K uma função Gaussiana correspondente à largura instrumental obtida experimentalmente com o cristal perfeito:

$$K(\theta) = A_K \exp(-\alpha_k \theta^2) \quad (3)$$

onde $A_K = (\alpha_k / \pi)^{1/2}$. A_K é tal que $\int_{-\infty}^{+\infty} K(\theta) d\theta = 1$.

Sendo I_{exp} uma das Gaussianas, entre aquelas ajustadas à curva de “rocking” obtida experimentalmente, e I_d a intensidade deconvoluída que nós queremos encontrar, podemos escrever:

$$I_{\text{exp}}(\theta) = A_{\text{exp}} \exp\left(-\alpha_{\text{exp}}(\theta - \theta_{\text{exp}})^2\right) \quad (4)$$

$$I_{\text{d}}(\theta) = A_{\text{d}} \exp\left(-\alpha_{\text{d}}(\theta - \theta_{\text{d}})^2\right) \quad (5)$$

A função (4) pode ser obtida pela convolução das funções (3) e (5). Deve-se mencionar que a convolução de duas funções Gaussianas é também uma função Gaussiana. A convolução de (3) com (5) pode ser representada pela função:

$$I_{\text{exp}}(\theta) = \int I_{\text{d}}(\phi) K(\theta - \phi) d\phi \quad (6)$$

onde a integral encontrada na equação (6) pode variar de $-\pi$ a $+\pi$. Na prática, entretanto, esta integral pode variar também de $-\infty$ a $+\infty$, uma vez que a função K é muito estreita (da ordem de centésimos de graus). Este fato permite que a expressão I_{exp} seja escrita com os parâmetros A_{d} , α_{d} , θ_{d} , A_{K} e α_{K} . Conseqüentemente, o resultado do processo de deconvolução pode ser escrito analiticamente. Uma simples manipulação algébrica leva às expressões para os três parâmetros procurados A_{d} , α_{d} e θ_{d} :

$$1/\alpha_{\text{d}} = 1/\alpha_{\text{exp}} - 1/\alpha_{\text{K}} \quad (7)$$

$$A_{\text{d}} = A_{\text{exp}} (\alpha_{\text{d}} + \alpha_{\text{K}})^{1/2} / (\pi)^{1/2} A_{\text{K}} \quad (8)$$

$$\theta_{\text{d}} = \theta_{\text{exp}} \quad (9)$$

A generalização destes últimos resultados para uma função mais realística $I_{\text{exp}}(\theta)$ é direta. Vamos considerar uma intensidade obtida experimentalmente composta de N Gaussianas. A função $I_{\text{exp}}(\theta)$ torna-se:

$$I_{\text{exp}}(\theta) = \sum A_{\text{exp},i} \exp\left(-\alpha_{\text{exp},i}(\theta - \theta_{\text{exp},i})^2\right) \quad i = 1, \dots, N \quad (10)$$

Conseqüentemente, a função desconhecida $I_d(\theta)$ é:

$$I_d(\theta) = \sum A_{d,i} \exp\left(-\alpha_{d,i}(\theta - \theta_{d,i})^2\right) \quad i = 1, \dots, N \quad (11)$$

e os parâmetros desconhecidos são dados pelas seguintes expressões:

$$1/\alpha_{d,i} = 1/\alpha_{\text{exp},i} - 1/\alpha_K \quad (12)$$

$$A_{d,i} = A_{\text{exp},i} (\alpha_{d,i} + \alpha_K)^{1/2} / (\pi)^{1/2} A_K \quad (13)$$

$$\theta_{d,i} = \theta_{\text{exp},i} \quad (14)$$

De acordo com a equação (11), a deconvolução das Gaussianas individuais ajustadas da largura instrumental poderá ser iniciado. A Fig. 2.5 é uma representação esquemática da obtenção de um “rocking” bidimensional deconvoluido. Deve-se salientar que as curvas mostradas nesta mesma figura foram obtidas em um caso real e a deconvolução foi realizada individualmente, em cada uma das duas Gaussianas ajustadas à curva experimental.

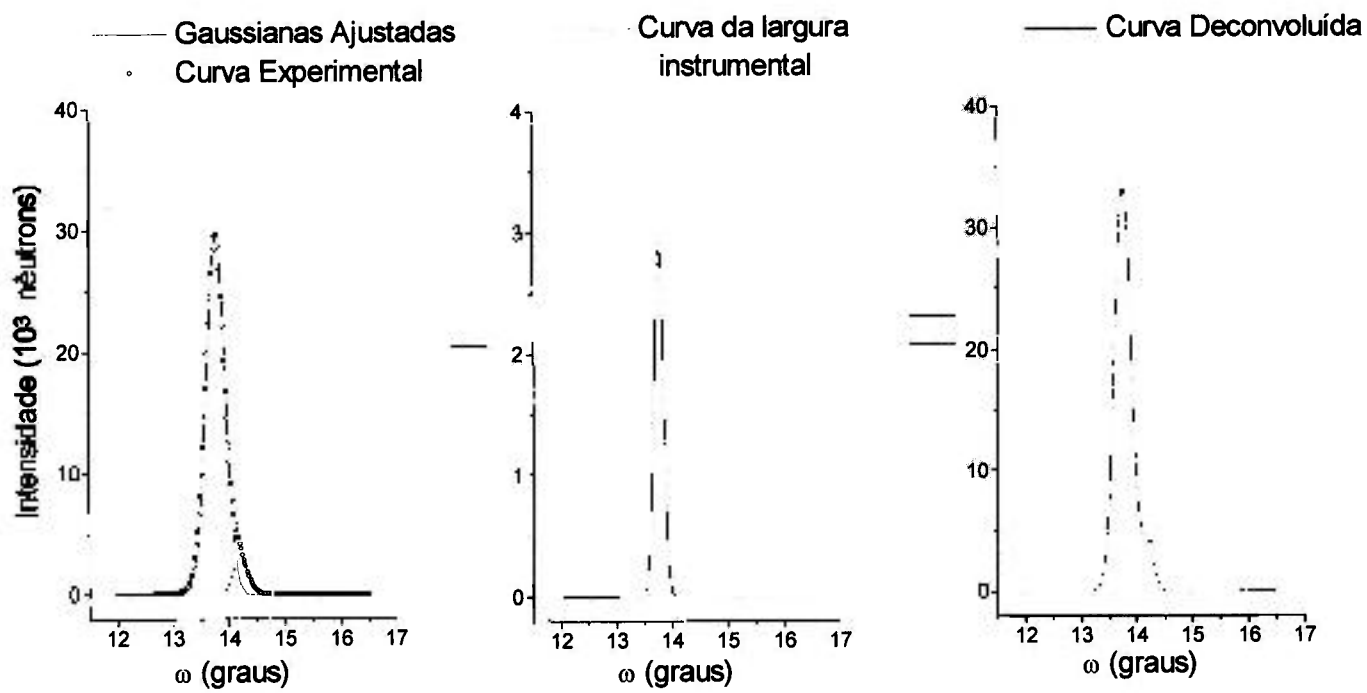
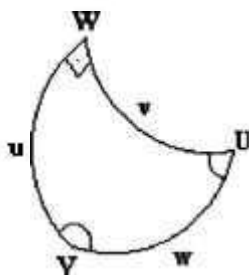


Figura 2.5 - Representação esquemática da obtenção de um "rocking" bidimensional deconvoluido.

2.4 - DISTÂNCIA ANGULAR ENTRE DOMÍNIOS

Para a determinação das distâncias angulares entre domínios, consideremos inicialmente um triângulo esférico cujos ângulos são U, V e W e cujos lados são os arcos u, v e w [7,25].



No triângulo esférico, o arco w pode ser relacionado com os arcos u e v pela lei dos cosenos:

$$\cos w = \cos u \cdot \cos v + \operatorname{senu} \cdot \operatorname{senv} \cdot \cos W \quad (15)$$

Aplicando ao caso particular deste trabalho, podemos fazer $u = \Delta\omega$ e $v = \Delta\chi$, onde $\Delta\omega$ e $\Delta\chi$ são as componentes da distância entre dois domínios, nas direções ω e χ respectivamente. Essas componentes são obtidas diretamente do mapa de contorno que contém os domínios, conforme é descrito no capítulo 5, item 5.2. Chamando, ainda, $w = \Delta$ a distância angular que queremos conhecer, podemos reescrever a equação (15):

$$\cos\Delta = \cos\Delta\omega \cdot \cos\Delta\chi + \sin\Delta\omega \cdot \sin\Delta\chi \cdot \cos W \quad (16)$$

No entanto, por serem os “rockings” ω e χ perpendiculares entre si, $W = 90^\circ$, e a equação (16) reduz-se a:

$$\cos\Delta = \cos\Delta\omega \cdot \cos\Delta\chi \quad (17)$$

Uma outra forma de se calcular Δ é usando, diretamente, o teorema de Pitágoras o qual, aliás, é derivado da lei dos cossenos para triângulos planos [25]. Já convertido para o presente caso, o teorema de Pitágoras pode ser escrito como:

$$\Delta^2 = \Delta\omega^2 + \Delta\chi^2 \quad (18)$$

Deve-se notar que esta utilização de Pitágoras só é possível porque $\Delta\omega$ e $\Delta\chi$ têm, no geral, valores bem pequenos, e o triângulo esférico pode ser aproximado a um triângulo plano. Um teste rápido desta última afirmação pode ser feito tomando-se, por exemplo, a combinação 1,5 da Tabela 6, item 5.2, e multiplicando-se os valores $\Delta\omega = 0,275^\circ$ e $\Delta\chi = 0,491^\circ$ por 10 e 10^2 . Com um fator 10, se tem, aplicando as fórmulas 17 e 18:

$$\text{Eq. (17): } \cos\Delta = \cos(2,75^\circ) \cdot \cos(4,91^\circ) = 0,99518298547 \Rightarrow \Delta = 5,6260^\circ$$

$$\text{Eq. (18): } \Delta^2 = (2,75)^2 + (4,91)^2 = 31,6706 \Rightarrow \Delta = 5,6277^\circ$$

Com um fator 100:

$$\text{Eq. (17): } \cos\Delta = \cos(27,5^\circ) \cdot \cos(49,1^\circ) = 0,580762194691 \Rightarrow \Delta = 54,4958^\circ$$

$$\text{Eq. (18): } \Delta^2 = (27,5)^2 + (49,1)^2 = 3167,06 \Rightarrow \Delta = 56,2766^\circ$$

Como era de se esperar, com o fator 100 a diferença entre os dois valores calculados aumentou substancialmente.

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, inicialmente encontraremos uma breve descrição dos equipamentos utilizados durante a realização experimental da presente dissertação. Em sequência, apresentaremos o procedimento experimental adotado durante a fase da obtenção dos dados experimentais.

3.1 – DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO UTILIZADO

3.1.1 – O REATOR IEA - R1m

As medições foram realizadas no difratômetro de nêutrons instalado junto ao reator nuclear IEA-R1m, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP). Este reator é do tipo piscina. Tem, como combustível nuclear, urânio enriquecido a 20% no isótopo U^{235} e, como moderador / refrigerante, água leve [9]. Na realização deste trabalho, o reator operou a uma potência de 2 MW apresentando um fluxo térmico máximo de $2 \cdot 10^{13}$ nêutrons/cm².s no núcleo. Atualmente pode operar a 5 MW, quando necessário.

3.1.2 - DIFRATÔMETRO DE NÊUTRONS DO IPEN-CNEN/SP

Aqui o leitor encontrará uma breve descrição do funcionamento do difratômetro de nêutrons e algumas partes principais do arranjo experimental utilizado para o estudo de amostras monocristalinas.

O difratômetro de nêutrons [20] é composto por três colimadores, um cristal monocromador, um goniostato de cinco círculos e um sistema de detecção e monitoração. O instrumento é adequado para a obtenção de difratogramas de difração múltipla e difração simples em amostras monocristalinas, bem como na obtenção de difratogramas de amostras policristalinas. Pode ainda ser utilizado na obtenção de dados para a determinação de texturas. Na Fig. 3.1 é mostrado um esquema do difratômetro, onde nêutrons, com várias energias e provenientes do núcleo do reator, passam pelo 1° colimador, inserido em um tubo de radiação radial ao núcleo do reator. Como é indispensável trabalhar com um feixe monoenergético, um monocromador* é devidamente posicionado na frente do 1° colimador, a fim de selecionar, através da relação de Bragg, uma energia próxima ao máximo do espectro. Este monocromador é ajustado, na posição adequada para a obtenção do feixe monoenergético, através de uma mesa de ajuste, operada remotamente. O feixe monoenergético atravessa o 2° colimador e incide sobre a amostra. O espalhamento coerente da amostra é analisado por um sistema constituído por um 3° colimador e um detector de nêutrons do tipo trifluoreto de boro (BF₃). O detector está acoplado a um canal eletrônico de contagem, constituído por um pré-amplificador, amplificador, discriminador de altura de pulso, contador eletrônico e medidor de taxa de contagem. A polarização do detector é feita por uma fonte de alta tensão. As contagens do detector BF₃ podem ser monitoradas de duas maneiras: por tempo e por monitor. A primeira consiste em deixar a amostra exposta ao feixe durante um determinado tempo, enquanto o detector realiza a sua contagem e a segunda consiste em fixar um número de contagens no monitor. O monitor é constituído por duas câmaras de fissão com urânio natural, colocadas uma em seguida da outra de forma que o feixe as atravesse em seqüência. Estão ligadas em paralelo ao sistema de detecção. Como o monitor é constituído por detectores do tipo câmara de fissão de baixa eficiência, ele fornece uma contagem proporcional ao número de nêutrons que saem do 2° colimador e atingem a amostra; desta maneira, elimina-se o problema de flutuação de potência do reator, que se manifesta como

* O cristal monocromador, utilizado no difratômetro de nêutrons durante as medições, é de cobre e a família de planos escolhida para a monocromatização (200).

variações na contagem, quando se utiliza monitoração por tempo. O monitor está acoplado a um canal eletrônico de contagem idêntico ao do detector BF₃.

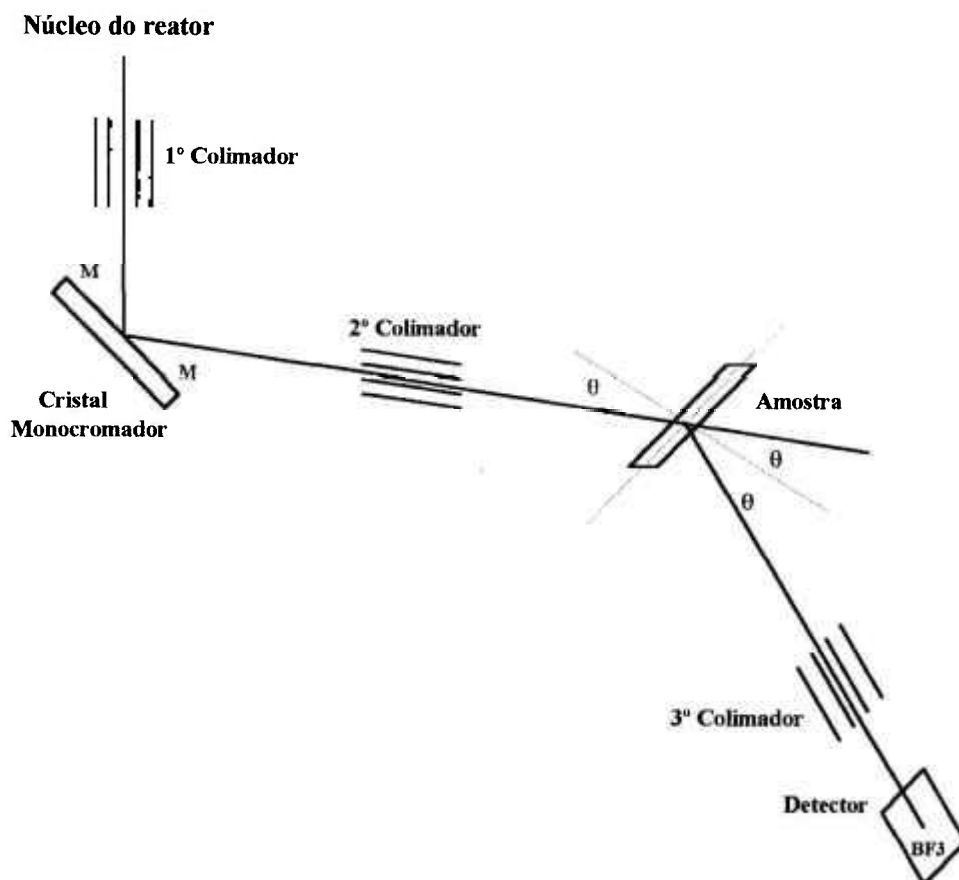


Figura 3.1 - *Esquema do Difratômetro de Nêutrons [17].*

Todos os movimentos angulares do difratômetro são controlados por um microcomputador da linha Apple, com monitor de vídeo monocromático, acionador de disco flexível (5 ¼") e impressora matricial (80 colunas, 100 caracteres por segundo) que permite não só a movimentação dos eixos de rotação, como também a aquisição de dados. O controle e a aquisição de dados são realizados por meio de uma interface, projetada e fabricada no IPEN, que pode movimentar cinco eixos no difratômetro, acionados por motores de passo, e que pode ainda registrar a contagem de nêutrons de três canais distintos. Através de um programa em linguagem BASIC, a escolha dos eixos a

serem acionados pode ser feita, assim como os passos e intervalos angulares das varreduras de cada um desses eixos [17]. Uma vez finalizada as contagens (detector e monitor), nas posições angulares determinadas pelo programa, o computador registra essas contagens, bem como as posições angulares, em disco e na impressora matricial, se esta estiver ligada. A saída de dados gravados no disco pode também ser feita no final da programação. As características básicas do difratômetro são: comprimento de onda do feixe monocromático $\lambda = 1,137 \text{ \AA}$ e fluxo na amostra de $\phi \cong 10^4 \text{ n\u00eautrons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (em 2 MW).

A Fig. 3.2 mostra os movimentos angulares do difrat\u00f4metro de n\u00eautrons, onde \u00e9 indicada a posi\u00e7\u00e3o da amostra em rela\u00e7\u00e3o ao feixe de n\u00eautrons incidente. Mostra, al\u00e9m dos quatro eixos de rota\u00e7\u00e3o (ϕ , χ , Σ e ω), pertencentes ao goniostato, o eixo 2θ que permite variar o \u00e2ngulo entre o feixe incidente e o feixe difratado. Em medi\u00e7\u00f5es que necessitem o acoplamento $2\theta:\theta$, este pode ser feito via computador, utilizando o eixo ω como eixo θ .

O primeiro colimador do difrat\u00f4metro de n\u00eautrons \u00e9 do tipo Soller. Est\u00e1 colocado dentro de um tubo de radia\u00e7\u00e3o do reator, encontrando-se entre o seu n\u00facleo e o cristal monocromador do difrat\u00f4metro. A diverg\u00eancia angular horizontal \u00e9 de $20'$ e a diverg\u00eancia angular vertical \u00e9 de $2^\circ 55'$. A diverg\u00eancia angular, considerada aqui, refere-se ao \u00e2ngulo formado pela linha central do colimador e a trajet\u00f3ria do n\u00eautron de maior diverg\u00eancia, que consegue atravess\u00e1-lo. O segundo colimador \u00e9 do mesmo tipo do primeiro, e est\u00e1 localizado entre o cristal monocromador e o goniostato. \u00c9 constitu\u00eddo por placas remov\u00edveis. Um esquema da disposi\u00e7\u00e3o das placas deste colimador \u00e9 apresentado na Fig. 3.3, e suas caracter\u00edsticas descritas no sub-item 3.2.1. O terceiro colimador, tamb\u00e9m do mesmo tipo que os dois primeiros, est\u00e1 localizado entre o goniostato e o detector e sua blindagem. O corpo deste colimador \u00e9 constitu\u00eddo de placas bronze-f\u00f3sforo cadmiadas, fixas no corpo. A diverg\u00eancia angular vertical \u00e9 de $3^\circ 26'$, e a diverg\u00eancia angular horizontal \u00e9 de $34'$ [17].

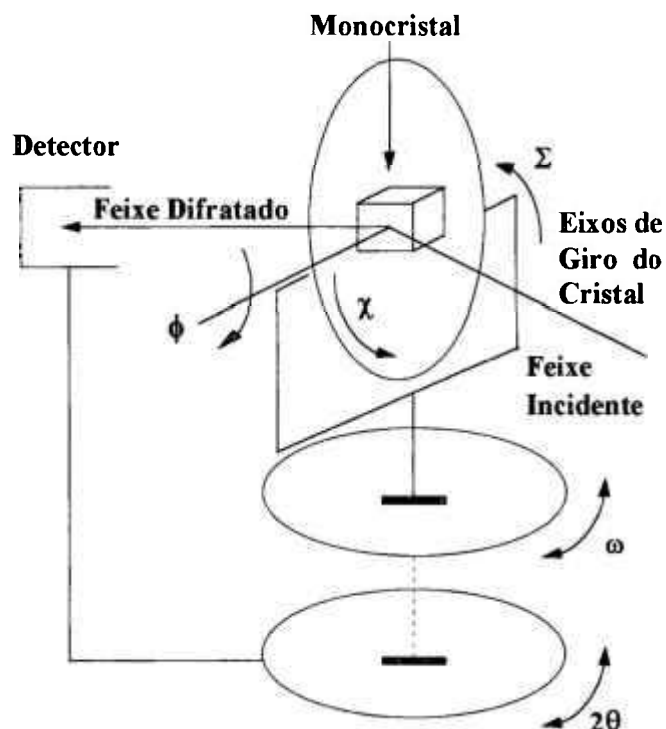


Figura 3.2 - Movimentos angulares do Difratômetro de Nêutrons.

3.2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL USADO NAS MEDIÇÕES DAS CURVAS DE “ROCKING”

3.2.1 – COLIMADORES UTILIZADOS NESTE TRABALHO

Para a maioria das medições efetuadas neste trabalho, o 2° colimador, citado no subitem anterior (3.1.2) e apresentado em forma esquemática na Fig. 3.3, foi substituído por um colimador especialmente desenvolvido para experimentos de difração múltipla de nêutrons [17,18,20]. Um dos motivos de se utilizar o 2° colimador do tipo empregado

em difração múltipla, está em se conseguir uma separação muito boa dos picos e uma melhor definição dos mesmos (embora com prejuízo da intensidade), uma vez que a largura instrumental é governada por este colimador. Este colimador permite colimação do feixe monocromático, tanto na direção vertical quanto na direção horizontal. O colimador do tipo difração múltipla possui oito conjuntos de placas verticais, intercaladas por oito conjuntos de placas horizontais, de diferentes comprimentos, como é mostrado no esquema da Fig. 3.4. Com todas as placas, como é normalmente utilizado, as divergências angulares, horizontal e vertical, são ambas iguais a $10'$ [17]. É importante mencionar que, o colimador utilizado para este trabalho, teve o número de placas reduzido de 15 para 7, tanto na direção vertical como na horizontal. Com esta redução, a divergência passou de $10'$ para aproximadamente $20'$, aumentando assim a luminosidade do colimador. Deve-se notar que o corpo do colimador, onde as placas estão encaixadas, não é mostrado na Fig. 3.4. As características básicas deste colimador são as seguintes: o corpo é um tubo de latão, com secção quadrada, com dimensões internas de $2'' \times 2''$ e externas de $2,5'' \times 2,5''$; possui um comprimento total de 810 mm; tem 31 canaletas fresadas em suas faces internas, distanciadas de 0,878 mm; o material usado para a confecção de suas placas foi bronze-fósforo; as placas são revestidas, com uma camada de cádmio, de alguns milésimos de polegada, depositado eletroliticamente em ambas as faces; a espessura da placa de bronze-fósforo é de 0,3 mm. O corpo de latão é inserido no corpo do 2° colimador Soller normalmente usado no difratômetro, após a retirada de todas as suas placas.

Uma parte das medições experimentais foi realizada com o colimador Soller do difratômetro. Este colimador, já mencionado no sub-item 3.1.2, tem 7 placas, que podem ser retiradas com a finalidade de se aumentar a sua divergência horizontal. A divergência angular horizontal quando todas as placas estão colocadas é de $27'$, com 4 placas retiradas é de $57'$. As medições experimentais com o colimador Soller foram realizadas com essas duas configurações. A divergência angular vertical é igual a $2^{\circ}44'$, em ambos os casos.

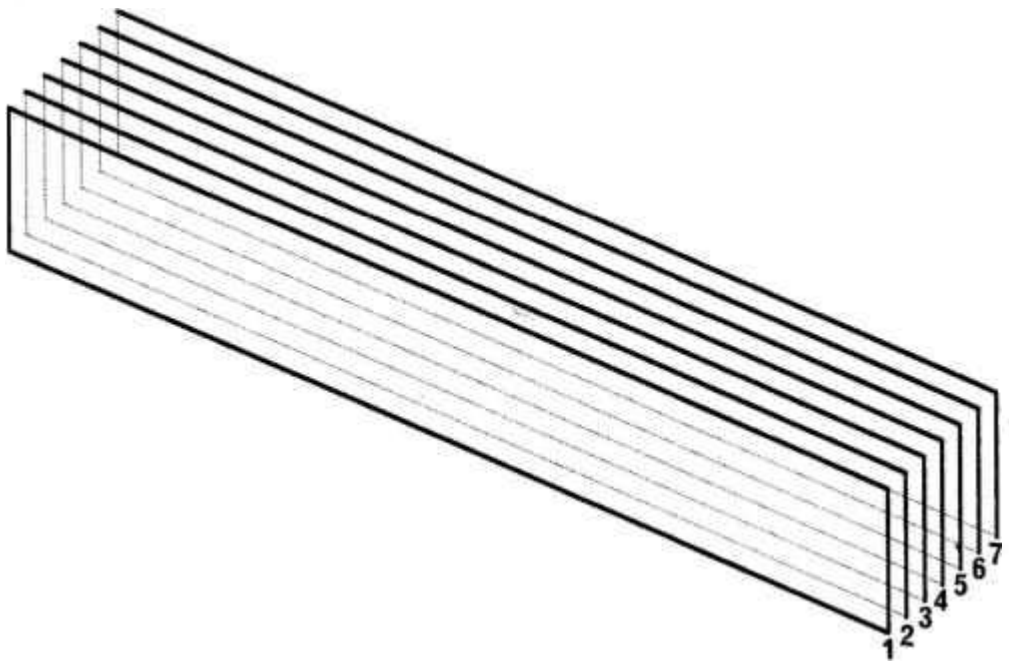
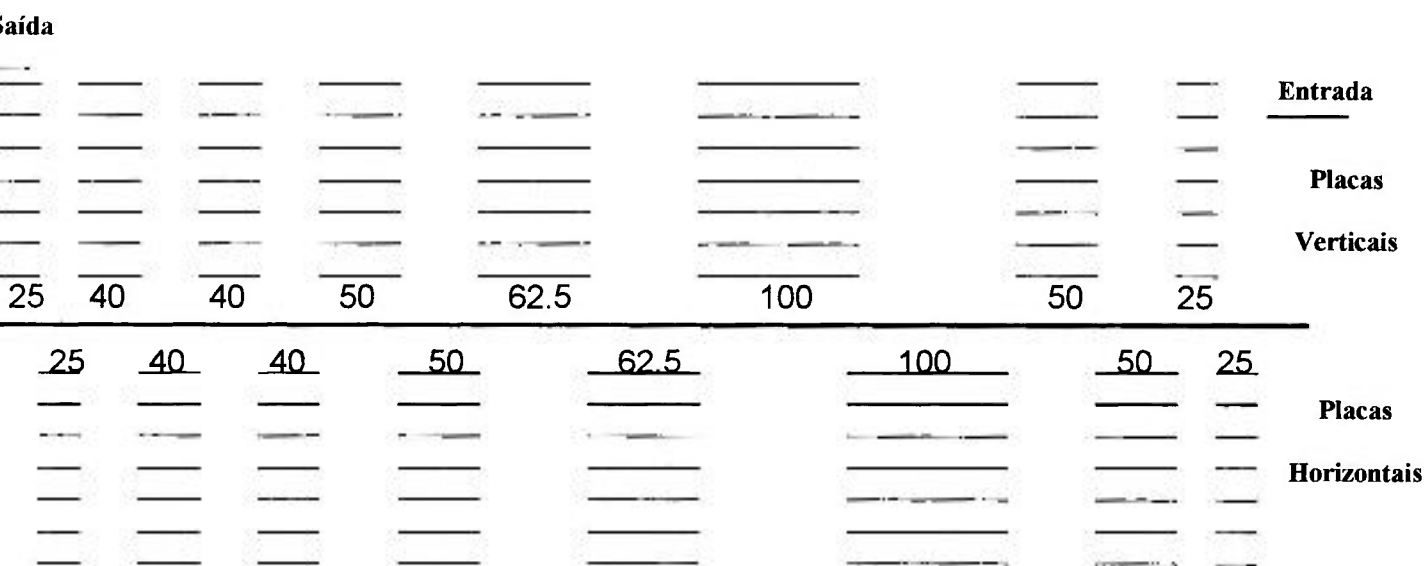


Figura 3.3 – *Representação esquemática do colimador Soller com todas as placas, utilizado no Difratorômetro de Nêutrons.*

Curvas de “rocking” tridimensionais foram obtidas com o colimador Soller, com todas as placas, e bidimensionais, com as duas configurações desse colimador. Essas curvas poderão ser encontradas no item 4.3. Um cuidado a ser tomado é que as placas deste colimador devem ser retiradas de forma que os dois canais laterais também sejam alterados. São os canais entre a parede interna da caixa e a placa 1 e a parede interna oposta e a placa 7, de acordo com a numeração apresentada na Fig. 3.3. Tanto no colimador Soller quanto no colimador de difração múltipla, os canais formados devem ter todos a mesma largura. Por este motivo é que, na retirada de placas, por exemplo no colimador Soller esquematizado na Fig. 3.3, são retiradas as placas 1, 3, 5 e 7 e não 2, 4 e 6 pois, neste último caso, os canais laterais ficariam menores do que os internos.



3.4 – Representação esquemática do colimador de difração múltipla, utilizado no Difratorômetro de Nêutrons [17].

3.2.2 - AMOSTRAS UTILIZADAS NO ESTUDO

No que se refere ao estudo da qualidade cristalina em monocristais, dois cristais foram utilizados na obtenção das curvas de “rocking” tridimensionais ($I \times \omega \times \chi$). São eles: um monocristal de fluoreto de bário e lítio (BaLiF_3), com a forma de um cone truncado de aproximadamente 2.5 cm de base menor, 2.8 cm de base maior e 3.8 cm de altura, orientado com planos (111) paralelos às faces maiores; e um monocristal de alumínio, com forma de uma placa de aproximadamente $8 \times 8 \times 1.5 \text{ cm}^3$, orientado com planos (111) paralelos às faces maiores. As medições para ambos os cristais foram feitas utilizando a reflexão 111, proveniente dos planos paralelos às faces maiores, no caso do cristal de alumínio, e de planos perpendiculares ao eixo do cone, no caso do cristal de BaLiF_3 . É necessário salientarmos que o colimador de difração múltipla e o colimador Soller foram utilizados na obtenção das curvas de “rocking” tridimensionais, realizadas com o mesmo monocristal de BaLiF_3 , permitindo assim uma comparação entre os resultados obtidos após o término do tratamento de dados, o que poderá ser verificado no sub-item 4.3.3.1.

Para a obtenção das curvas de “rocking” bidimensionais, medições foram realizadas com o colimador Soller e o colimador de difração múltipla, utilizando dois outros cristais, a saber: um monocristal de cobre, com a forma cilíndrica de aproximadamente 1,9 cm de base e 7,2 cm de altura, orientado com planos (111) ortogonais ao eixo do cilindro; um monocristal de nióbio, com forma cilíndrica de aproximadamente 1,1 cm de base e 3,8 cm de altura, orientado com planos (111) bastante inclinados com relação ao eixo do cilindro. As medições, para ambos os cristais, foram feitas utilizando a reflexão 111, proveniente dos planos mencionados acima. A Fig. 3.5 mostra o cristal de nióbio, colado na cabeça goniométrica, que serviu para a orientação no feixe (vide sub-item 3.2.3). Na figura, pode-se perceber quão inclinados são os planos (111), com relação ao eixo do cilindro.



Figura 3.5 – *Fotografia da cabeça goniométrica com o cristal de nióbio colado sobre ela.*

Além das curvas tridimensionais e bidimensionais, obtidas com os cristais citados acima, determinamos também a largura instrumental do difratômetro de nêutrons, utilizando dois cristais de fluoreto de lítio (LiF), considerados do tipo perfeito. Curvas de “rocking” para esses cristais foram obtidas em condições experimentais distintas. Primeiramente utilizou-se o colimador de difração múltipla e um cristal de LiF#1 com a forma de “boule”, resultante do método de crescimento utilizado, de base aproximadamente quadrada, com vértices arredondados, com aproximadamente 2,8 cm de aresta de base e 5,1 cm de altura, orientado com planos (200) paralelos à base. Posteriormente, o colimador Soller foi empregado na obtenção de novas medições experimentais com o segundo cristal de LiF#2, que possui o mesmo formato, porém apresenta dimensões maiores, quando comparado com o primeiro. Essas dimensões são de aproximadamente 2,9 cm de aresta de base e 13,6 cm de altura. Este cristal é também orientado com planos (200) paralelos à base. As medições, para ambos os cristais, foram feitas utilizando a reflexão 200 na direção de crescimento (direção do eixo do cristal) e nas direções normais às faces paralelas à direção de crescimento.

Para a execução das medições das curvas de “rocking” bidimensionais e tridimensionais, obtidas com os cristais de LiF (#1 e #2) e BaLiF₃, foi utilizado um dispositivo de fixação dos cristais. O projeto deste dispositivo, já usado em outros experimentos, foi realizado pelo grupo de difratometria de nêutrons. A sua construção foi feita nas oficinas do IPEN. Uma fotografia desse dispositivo é mostrada na Fig. 3.6. A figura mostra, ainda, o cristal de LiF#2 montado na cabeça goniométrica. Esse dispositivo é formado por duas cruzes tendo, nas extremidades dos braços, roldanas por onde passa uma fita de aço tensionada. Uma das cruzes, de alumínio, está localizada sobre a parte superior da cabeça goniométrica, podendo girar livremente. Sobre ela foi fixado o cristal de LiF#2, com o auxílio de um “chapéu”. Um fio de náilon passa, alternadamente, por furos no “chapéu”, e em uma placa circular, sobre a cruz de alumínio. Esta placa pode ser aproximada à cruz por três parafusos, visíveis na foto. O aperto alternado dos parafusos permite tensionar o fio de náilon. Com a tensão, o cristal permanece fixo no dispositivo, mesmo quando na posição horizontal. A segunda cruz, de ferro, encontra-se na base da

cabeça goniométrica, podendo movimentar-se livremente. A fita de aço, passando alternadamente entre as roldanas das duas cruces, permite manter as partes da cabeça goniométrica unidas, mesmo com cristais de maior peso. Todo este cuidado é necessário, principalmente em medições utilizando a técnica de difração múltipla [17]. Com este dispositivo foi possível realizar todas as medições incluídas neste trabalho.



Figura 3.6 – *Fotografia do dispositivo utilizado para estabilizar o cristal durante as medições. O cristal colado sobre a cabeça goniométrica é o LiF#2.*

Faz-se necessária uma observação, os cristais de LiF (#1 e #2) e BaLiF₃ foram crescidos pelo método de Czochralski, no Laboratório de Crescimento de Cristais do IPEN-CNEN/SP [5,15]. Quanto ao cristal de alumínio, o mesmo foi adquirido, há muitos anos, para ser usado como cristal monocromador. O método de crescimento utilizado neste cristal foi, provavelmente, o método de Bridgman [15].

Os resultados e análises obtidos com esses seis cristais poderão ser encontrados nos capítulos 4 e 5.

3.2.3 - ALINHAMENTO DA AMOSTRA

Para a execução de um experimento em difração com monocristais é necessário que o cristal esteja alinhado, a fim de colocá-lo em condições de difratar o feixe incidente segundo uma reflexão previamente estabelecida. Para efetuar o alinhamento, o cristal é fixado na cabeça goniométrica (Fig. 3.5), que é acoplada ao eixo ϕ do goniostato. Deve-se mencionar que o cristal apresentado na Fig. 3.5 é um monocristal de nióbio, e suas características básicas foram relacionadas no sub-item 3.2.2.

O vetor normal à família de planos escolhida para se obter a reflexão, deve estar aproximadamente paralelo ao eixo ϕ para se poder alinhar adequadamente o cristal. Em seguida, o detector é colocado na posição de máximo da reflexão escolhida (permitida pelo grupo espacial), através do posicionamento do ângulo 2θ calculado pela relação de Bragg.

Um primeiro passo no alinhamento do cristal consiste na obtenção da reflexão por meio de um processo manual. Para isto, o detector é colocado em 2θ e o goniômetro é girado em torno de ω . Às vezes, para que a reflexão seja encontrada, é preciso fazer varreduras χ . Uma vez encontrada a reflexão, deve-se obter o seu máximo, para que se possa obter uma curva de intensidade com a variação do ângulo 2θ . No máximo da curva obtida, encontra-se a posição 2θ experimental, que pode ser ligeiramente

diferente daquela calculada. Com o detector na posição de 2θ experimental e com o goniostato em uma posição $\omega = 2\theta/2$, faz-se um ajuste prévio do cristal e passa-se a um processo de ajuste fino, que é descrito a seguir.

Através de curvas de “rocking”, obtidas girando-se o cristal em torno do eixo ω , em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 180^\circ$ obtêm-se as posições angulares ω_0 e ω_{180} , correspondentes aos máximos de intensidade dessas curvas. Desta forma, pode-se determinar o valor médio, $\omega_1 = \frac{\omega_0 + \omega_{180}}{2}$. Em seguida, repete-se o processo em $\phi = 90^\circ$ e $\phi = 270^\circ$, obtendo-se então, $\omega_2 = \frac{\omega_{90} + \omega_{270}}{2}$. O valor médio $\omega = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}$ é a posição em que se deve colocar o goniostato para, finalmente, ajustar o cristal. O ajuste final é feito manualmente por meio dos arcos da cabeça goniométrica correspondentes a $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ (ou $\phi = 180^\circ$ e $\phi = 270^\circ$) de forma a se obter o máximo da reflexão nessas duas posições.

Geralmente, ω_1 e ω_2 diferem em menos de $0,01^\circ$. Quando não for este o caso, é necessário que o processo de alinhamento seja refeito, a fim de um melhor posicionamento do cristal no feixe. O cristal é considerado alinhado quando as intensidades máximas nas quatro posições de ϕ , ocorrerem em posições angulares ω_0 , ω_{90} , ω_{180} e ω_{270} , com diferenças não maiores do que $0,1^\circ$.

Podemos então dizer que um cristal está alinhado, quando a direção do vetor de espalhamento da reflexão primária coincidir com a direção do eixo ϕ do goniostato, e esta com a direção da bissetriz do ângulo formado pelo feixe incidente e o feixe difratado.

3.2.4 – OBTENÇÃO DAS CURVAS DE “ROCKING” TRIDIMENSIONAIS

Para que seja possível a visualização de todos os domínios presentes no cristal, é necessária a obtenção de curvas de “rocking” tridimensionais, uma vez que, em uma única

curva de “rocking” bidimensional, nem todos os domínios podem ser visualizados. Logo, para que seja possível então a visualização de todos os domínios, é preciso obter dados tridimensionais ($I \times \omega \times \chi$). Para isso o cristal é alinhado para difratar o máximo de intensidade, de um dos seus domínios. Depois de alinhado, é rotacionado em torno de um eixo ortogonal aos feixes incidente e difratado (varredura ω), obtendo desta maneira uma curva de “rocking” bidimensional ($I \times \omega$). Para a obtenção de uma curva tridimensional, é preciso ainda rotacionar em torno de um eixo χ , contido no plano formado pelos feixes incidente e difratado e paralelo aos planos difratantes, conforme mostrado na Fig. 3.7. As curvas de “rocking” tridimensionais ($I \times \omega \times \chi$) são obtidas em intervalos angulares pré-escolhidos, para garantir a observação de toda a distribuição de domínios do cristal.

Uma das informações que poderá ser obtida em uma curva de “rocking” bidimensional ($I \times \omega$), é o conhecimento da largura na meia altura, de um domínio presente na curva, que é diretamente proporcional à largura intrínseca desse domínio no cristal. Com o conhecimento do valor desta largura, pode-se distinguir um cristal perfeito de um cristal mosaico, conforme já mencionado no item 2.1.

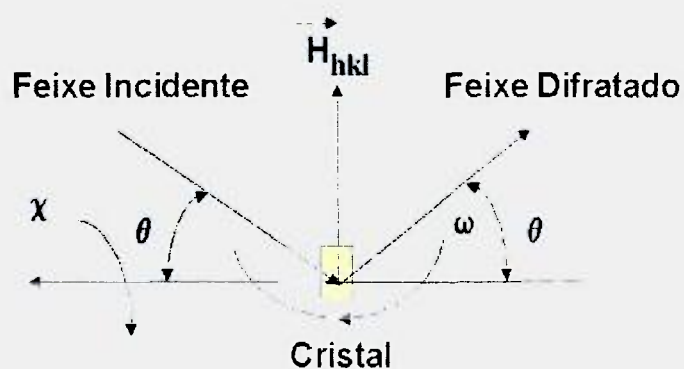


Figura 3.7 – Rotações ω e χ necessárias na obtenção de uma curva de “rocking” tridimensional.

As curvas de “rocking” tridimensionais e bidimensionais obtidas experimentalmente, bem como o respectivo tratamento de dados efetuado, serão mostrados posteriormente no capítulo 4.

TRATAMENTO DE DADOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS

Neste capítulo, o leitor encontrará uma descrição das análises realizadas, como forma de tratamento de dados experimentais, bem como os resultados obtidos com esse tratamento. A apresentação é feita em duas partes, mostrando as análises e resultados referentes aos dados experimentais obtidos com o colimador de difração múltipla, a primeira, e a segunda referentes aos dados experimentais obtidos com o colimador Soller, em suas duas configurações (vide sub-item 3.2.1).

4.1 - TRATAMENTO DE DADOS

O procedimento experimental, descrito no capítulo 3, visou a obtenção de curvas de “rocking” tridimensionais ($I \times \omega \times \chi$) para monocristais de fluoreto de bário e lítio (BaLiF_3) e de alumínio. Como parte do tratamento de dados, cada uma das curvas individuais ($I \times \omega$) e ($I \times \chi$), as quais, em conjunto, constituem uma varredura tridimensional como aquelas mostradas mais adiante nas Figs. 4.4 e 4.20 A., foi interpolada e, em seguida, ajustada por Gaussianas. Uma melhor descrição do processo de ajuste de Gaussianas é apresentada no sub-item 4.2.2.1. Uma vez finalizados a interpolação (se esta se fez necessária) e o ajuste de Gaussianas, referentes à direção ω , demos início ao processo de deconvolução para esta direção. O processo consiste em deconvoluir a largura instrumental, obtida com um cristal do tipo perfeito, das curvas de “rocking” do cristal em estudo, eliminando desta forma o efeito da divergência do feixe monocromático. O mesmo procedimento, adotado no tratamento de dados para a direção ω , foi também utilizado para a direção χ , possibilitando assim a construção dos gráficos tridimensionais deconvoluídos, de forma a representar os domínios monocristalinos com suas larguras intrínsecas. Deve ser mencionado que, as

curvas de “rocking” tridimensionais, obtidas após o término da deconvolução efetuada para ambas as direções, mostraram ser mais alargadas para a direção χ do que para a direção ω . Verificamos então que a escala de medida deveria ser “encolhida” por um fator de correção. A determinação deste fator poderá ser encontrada, posteriormente, no sub-item 4.2.2.5.

Finalmente, ao concluirmos o tratamento de dados pudemos determinar as larguras na meia altura intrínsecas, as distâncias angulares e as intensidades relativas entre os vários domínios presentes no cristal de alumínio. Deve-se salientar que, a determinação destes parâmetros, só pôde ser facilmente realizada à partir de mapas de contorno, obtidos das curvas de “rocking” tridimensionais deconvoluídas. Os resultados poderão ser encontrados no capítulo 5. No item abaixo (4.2), é feita a apresentação de todos os passos, que compõem o tratamento de dados, e de todos os problemas, e as soluções desses problemas, que surgiram durante esse tratamento.

4.2 - MEDIÇÕES REALIZADAS COM O COLIMADOR DE DIFRAÇÃO MÚLTIPLA

4.2.1 - DETERMINAÇÃO DA LARGURA INSTRUMENTAL

Como mencionamos no sub-item 2.3.1, a largura instrumental do difratômetro de nêutrons deve ser determinada por meio de cristais do tipo perfeito. Para isso a obtenção experimental das curvas de “rocking” bidimensionais, com esses cristais, faz-se necessária. Porém, durante a análise dos resultados, observamos que os cristais, que julgávamos serem do tipo “perfeito”, não eram adequados para a obtenção da largura instrumental. Alguns por terem um ou mais domínios muito largos, indicando ser o cristal do tipo mosaico, e outros por terem vários domínios, embora cada um dos domínios indicasse que o cristal era do tipo perfeito. Não conseguimos encontrar um cristal que fosse do tipo perfeito com um único domínio. Por este motivo, se tornou necessária a escolha do melhor, dentre aqueles estudados, e que apresentasse as características de um cristal perfeito. As Figs. 4.1a e 4.1b, mostram as curvas de “rocking” obtidas para os diversos cristais estudados. Nas curvas mais estreitas, e com menor número de domínios, são indicados os valores da largura na meia altura desses domínios.

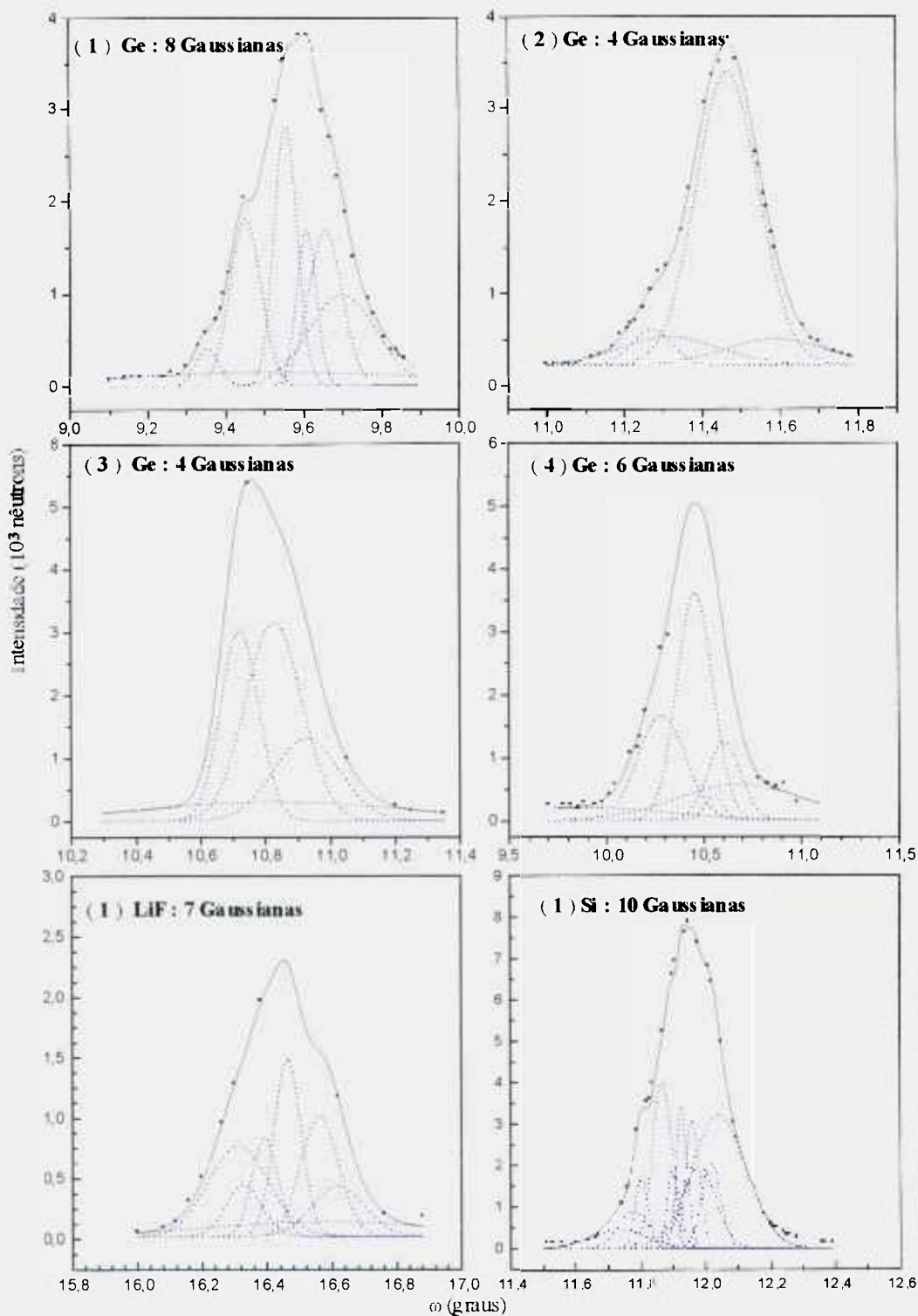


Figura 4.1a – *Curvas de “rocking” dos cristais estudados com o fim da determinação da largura instrumental. São mostrados também os resultados dos ajustes de Gaussianas.*

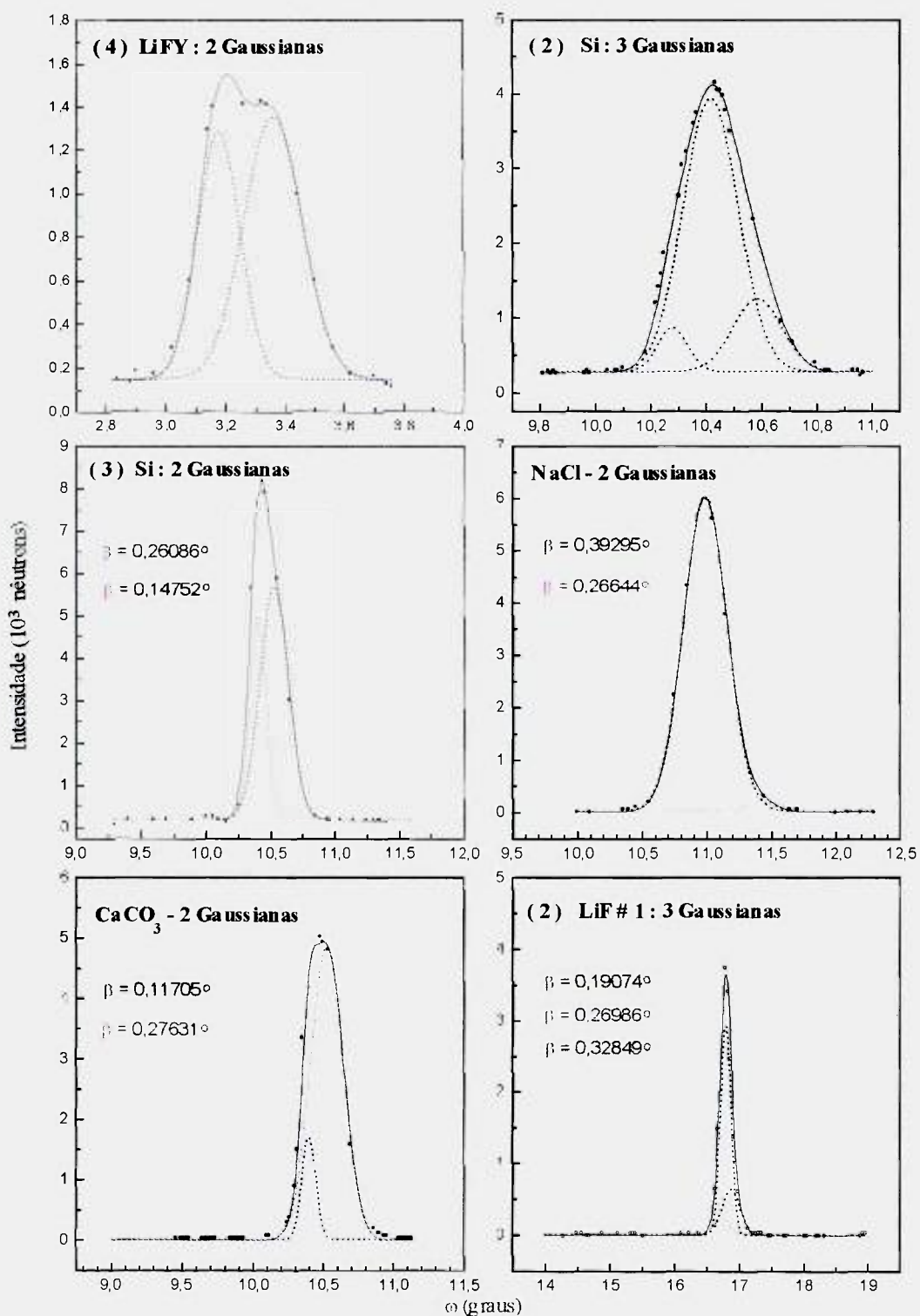


Figura 4.1b – Curvas de “rocking” dos cristais estudados com o fim da determinação da largura instrumental. São mostrados também os resultados dos ajustes de Gaussianas.

Ao analisarmos sucintamente todas as doze curvas de “rocking” obtidas, verificamos que o cristal de máxima proximidade a um cristal do tipo perfeito é o cristal LiF # 1 da Fig. 4.1b, que foi então utilizado neste trabalho para a determinação da largura instrumental do difratômetro de nêutrons, quando utilizado o colimador de difração múltipla. As dimensões e forma do cristal LiF # 1, podem ser encontradas no sub - item 3.2.2.

As Figs. 4.2 e 4.3, mostram as curvas de “rocking” obtidas com este cristal, nas direções ω e χ , respectivamente. A Fig. 4.2 é essencialmente a mesma que aquela apresentada na Fig. 4.1b, somente que agora é apresentado o domínio escolhido para representar a largura instrumental. Em uma tentativa de se conservar os mesmos domínios, na direção χ , o cristal foi rotacionado de 90° , para a determinação da largura instrumental em χ , ficando então na posição $\phi = 90^\circ$.

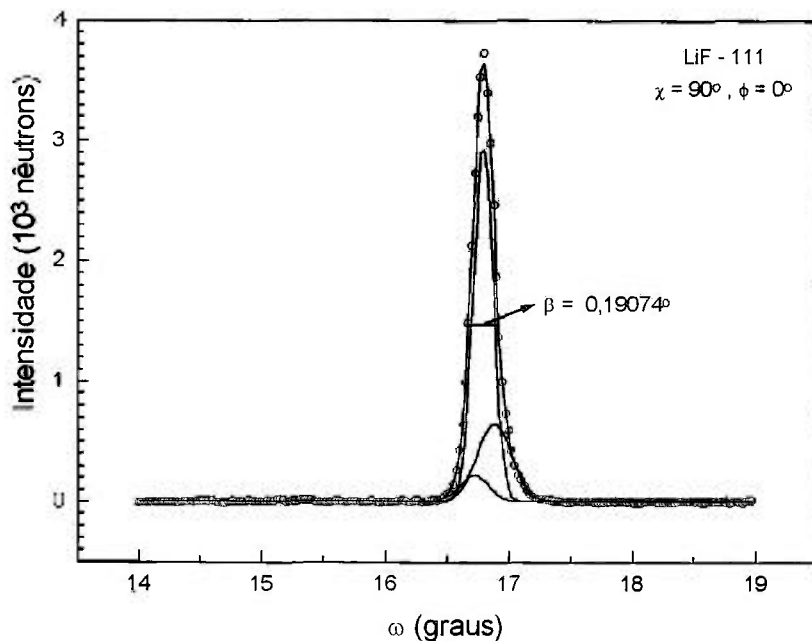


Figura 4.2 – Curva de “rocking” do cristal de LiF # 1 obtida na direção ω ($\phi = 0^\circ$).

Como podemos observar, a curva de “rocking” da Fig. 4.2, obtida na direção ω , indica a presença de três domínios cristalinos o que, a priori, dificultaria a determinação

da largura na meia altura. Entretanto, como a largura na meia altura ($\beta = 0,19074^\circ$) da Gaussiana com maior valor de intensidade é a de menor valor entre os domínios do próprio cristal, utilizamos este domínio cristalino como padrão, para a correção da largura instrumental na direção ω . Deve-se ressaltar que, em outros cristais, como os de Si (3) e CaCO_3 da Fig. 4.1b, encontram-se domínios com menor largura. Mas, nestes casos, tivemos dúvidas se as Gaussianas, encontradas no ajuste, representavam, de fato, domínios do cristal. Por este motivo, a utilização de um desses cristais foi descartada.

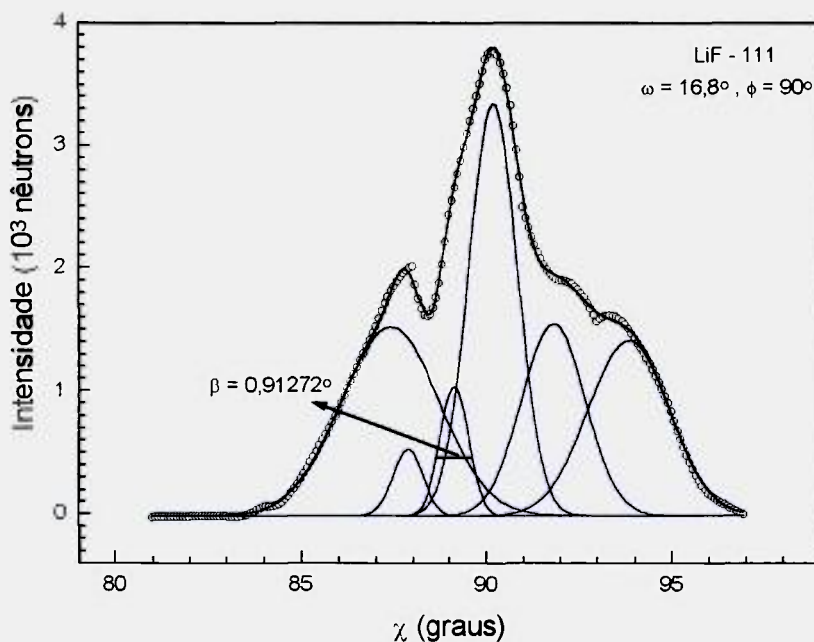


Figura 4.3 – Curva de “rocking” do cristal de LiF # 1 obtida na direção χ ($\phi = 90^\circ$).

A curva de “rocking” da Fig. 4.3, obtida na direção χ com ω fixo em $16,8^\circ$, que corresponde à posição de máximo na Fig. 4.2, mostra a presença de seis domínios cristalinos o que, também, a priori, dificultaria a determinação da largura na meia altura. Deve ser mencionado que, para esta direção, a curva é bem mais alargada e com uma forma mais complexa do que aquela da Fig. 4.2. O alargamento maior é devido à geometria diferente, utilizada na medição. A forma mais complexa é devida a uma aparente melhoria na resolução, que é observada nesta direção. Por este motivo, o ajuste de Gaussianas necessitou de seis curvas, para um bom resultado. Seguindo o critério adotado para

a direção ω , escolhemos a Gaussiana mais estreita. Essa Gaussiana é, sem dúvida, um dos domínios do cristal, pois é responsável pelo desvio no ramo esquerdo, do pico maior da curva. O valor da largura na meia altura desse domínio é $\beta = 0,91272^\circ$.

Na Tabela 1 são mostrados os parâmetros das Gaussianas ajustadas, encontrados para o cristal LiF # 1. Os domínios utilizados para a deconvolução, nas direções ω e χ , são indicados em itálico. Os valores da largura de mosaico η foram obtidos através da equação 2 (vide sub-item 2.1.4.2).

Tabela 1 – *Valores encontrados, para o cristal LiF # 1, para os parâmetros das Gaussianas ajustadas aos “rockings” nas direções ω e χ , usando o colimador de difração múltipla.*

Direção	Posição	Intensidade	β	η
ω	$\omega_1 = 16,72^\circ$	$h_1 = 218$	$\beta_1 = 0,26986^\circ$	$\eta_1 = 0,1146^\circ$
	$\omega_2 = 16,79^\circ$	$h_2 = 2941$	$\beta_2 = 0,19074^\circ$	$\eta_2 = 0,0810^\circ$
	$\omega_3 = 16,88^\circ$	$h_3 = 646$	$\beta_3 = 0,32849^\circ$	$\eta_3 = 0,1395^\circ$
χ	$\chi_1 = 87,40^\circ$	$h_1 = 1537$	$\beta_1 = 3,13191^\circ$	$\eta_1 = 1,3300^\circ$
	$\chi_2 = 87,87^\circ$	$h_2 = 543$	$\beta_2 = 0,97112^\circ$	$\eta_2 = 0,4124^\circ$
	$\chi_3 = 89,14^\circ$	$h_3 = 1054$	$\beta_3 = 0,91272^\circ$	$\eta_3 = 0,3876^\circ$
	$\chi_4 = 90,19^\circ$	$h_4 = 3359$	$\beta_4 = 1,53863^\circ$	$\eta_4 = 0,6534^\circ$
	$\chi_5 = 91,82^\circ$	$h_5 = 1563$	$\beta_5 = 2,02443^\circ$	$\eta_5 = 0,8597^\circ$
	$\chi_6 = 93,85^\circ$	$h_6 = 1423$	$\beta_6 = 2,57240^\circ$	$\eta_6 = 1,0924^\circ$

4.2.2 – CURVAS DE “ROCKING” TRIDIMENSIONAIS OBTIDAS COM O CRISTAL DE ALUMÍNIO

A curva de “rocking” tridimensional obtida com o cristal de alumínio, só foi possível mediante o procedimento adotado nos sub-itens 3.2.3, e 3.2.4. A Fig. 4.4, mostra a curva

obtida com este monocristal. As características básicas desta amostra podem ser encontradas no sub-item 3.2.2.

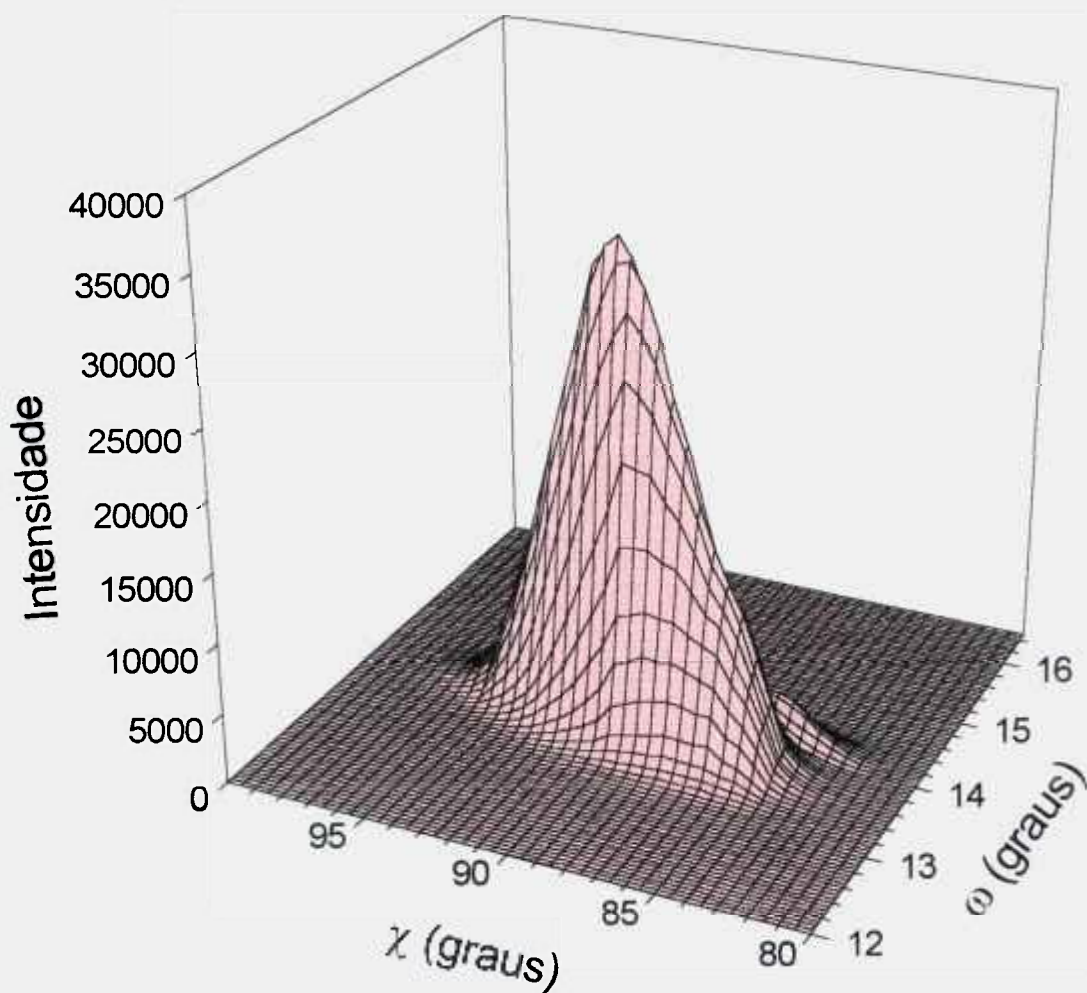


Figura 4.4 - Curva de “rocking” tridimensional obtida para o cristal de alumínio, utilizando o colimador de difração múltipla. Curva construída com os dados experimentais brutos.

Com o auxílio das curvas correspondentes à largura instrumental nas direções ω e χ , como anteriormente mencionado no sub-item 4.2.1, pudemos deconvoluir a largura

experimental das curvas de “rocking” tridimensionais, e assim, obter os domínios tridimensionais intrínsecos. Em seguida, é mostrado o processo de deconvolução, seguindo o tratamento de dados descrito no item 4.1.

4.2.2.1 - A ESCOLHA DO NÚMERO DE GAUSSIANAS PARA O PROCESSO DE DECONVOLUÇÃO

Durante a fase de tratamento de dados tivemos inicialmente uma dificuldade, que foi encontrar o número adequado de Gaussianas a ser adotado no ajuste. O ajuste de Gaussianas é um processo que, nem sempre, leva a uma única solução. É possível que, mesmo partindo de um igual número de Gaussianas, o processo aplicado mais de uma vez, sobre uma mesma curva, leve a resultados não muito iguais. Basta, para isso, que as Gaussianas que iniciam o processo de ajuste tenham parâmetros diferentes, em um caso e no outro. Um outro ponto a ser notado é que, normalmente, existe um número mínimo de Gaussianas a ser adotado. Abaixo desse número, o ajuste deixa muito a desejar. Porém, acima desse número, o ajuste sempre se dará com muito boa precisão. O problema, então, se resume a encontrar esse número mínimo. Por exemplo, na Fig. 4.5a, é fácil de se intuir que uma só Gaussiana não daria um bom ajuste. Com duas Gaussianas, como é mostrado na figura, o ajuste já é muito bom. No entanto, na Fig. 4.5b, o ajuste também é muito bom, com três Gaussianas, o que também ocorre com quatro Gaussianas na Fig. 4.5c. E assim seria com mais Gaussianas. De nossa experiência de uso do programa GAUSS (que será melhor apresentado mais adiante) verificamos que, além de um certo número, o ajuste começa a se tornar errático, com Gaussianas irrealis, muitas vezes com máximos negativos ou deslocadas em suas posições, ficando fora do intervalo angular considerado. Um outro aspecto, particular deste trabalho, é que as Gaussianas ajustadas devem representar domínios reais do cristal. E que esses domínios não devem aparecer, ou desaparecer de uma curva de “rocking” para outra vizinha (ou seja, com valores de χ vizinhos, se estivermos ajustando uma curva de “rocking” ω , e ω vizinhos se a curva for em χ), bem como não devem mudar de posição, largura e intensidade bruscamente. As curvas A., B. e C., que aparecem em cada uma das Figs. 4.5a, 4.5b e 4.5c, servem para demonstrar este ponto.

Nas duas primeiras figuras, os domínios não sofrem alterações bruscas, da curva A. para a C., passando por B.. No entanto, para a Fig. 4.5c o mesmo não pode ser dito, particularmente da curva C. com relação a A. e B.. Além disso, um dos domínios é muito pequeno e não parece ser um domínio real do cristal.

O artifício utilizado para garantir uma boa escolha do número de Gaussianas é melhor descrito a seguir. Primeiro, localizamos a curva de “rocking” bidimensional (entre todas que constituem o “rocking” tridimensional) que apresenta maior intensidade em seus picos. Essa curva deve corresponder à posição $\chi = 90^\circ$, ou a uma outra muito próxima dessa, uma vez que o cristal foi orientado para ter o seu máximo nessa posição (vide subitem 3.2.3). Essa curva serve como referência para o início do processo de ajuste. Com esta curva, procura-se determinar o número de Gaussianas que dá o melhor ajuste, assumindo as curvas anteriores e posteriores encontradas em relação a esta posição de máximo. São as curvas A., B. e C., já mencionadas.

O ajuste individual de Gaussianas, às curvas de “rocking” bidimensionais, foi realizado com o auxílio do programa GAUSS, que utiliza o método dos mínimos quadrados. Este programa além de fornecer os parâmetros das Gaussianas ajustadas, também calcula o desvio padrão de todo o ajuste [16]. O acesso a esse desvio, ou erro do ajuste, levou-nos a pensar em uma maneira de melhor estabelecer o número adequado de Gaussianas para o ajuste, tornando o processo de escolha um pouco menos subjetivo. A Fig. 4.6, reúne os erros encontrados para as curvas A., B. e C., correspondentes àquelas das Figs. 4.5 a, b e c, bem como de ajustes feitos com uma e cinco Gaussianas. As curvas apresentadas na Fig. 4.6, mostram uma diminuição gradativa dos erros, ou seja, à medida que aumentamos o número de Gaussianas esses erros tendem a diminuir, permanecendo da mesma ordem de grandeza a partir de um determinado ponto de inflexão.

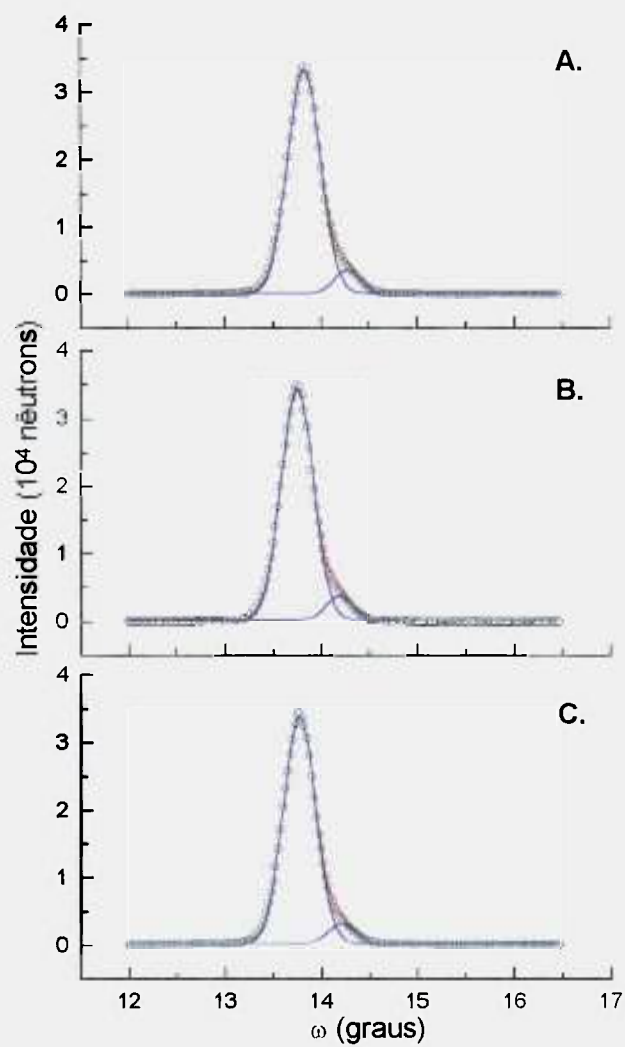


Figura 4.5a – Curvas de “rocking” para a direção ω do cristal de alumínio ajustadas por duas Gaussianas . Em A., $\chi = 89,5^\circ$; em B., $\chi = 90,0^\circ$; em C., $\chi = 90,5^\circ$.

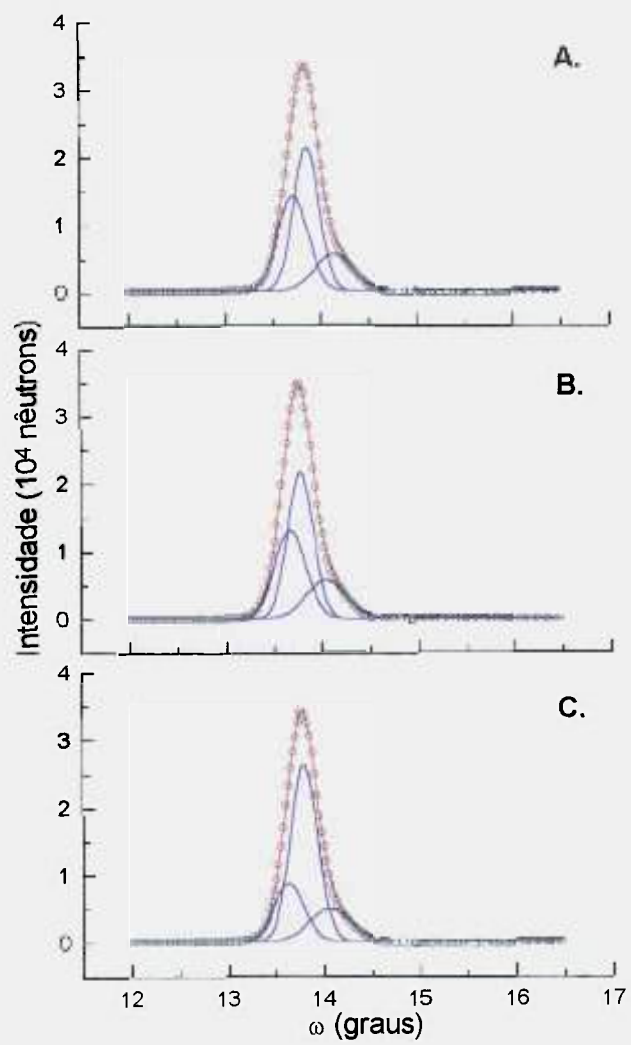


Figura 4.5b – Curvas de “rocking” para a direção ω do cristal de alumínio ajustadas por três Gaussianas . Em A., $\chi = 89,5^{\circ}$; em B., $\chi = 90,0^{\circ}$; em C., $\chi = 90,5^{\circ}$.

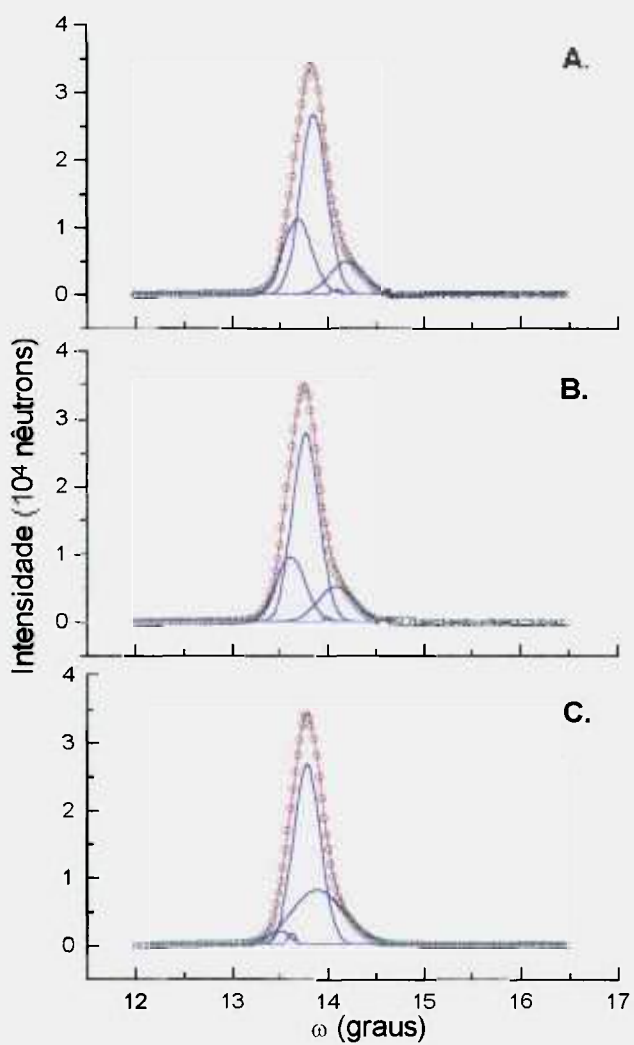


Figura 4.5c – Curvas de “rocking” para a direção ω do cristal de alumínio ajustadas por quatro Gaussianas . Em A., $\chi = 89,5^\circ$; em B., $\chi = 90,0^\circ$; em C., $\chi = 90,5^\circ$.

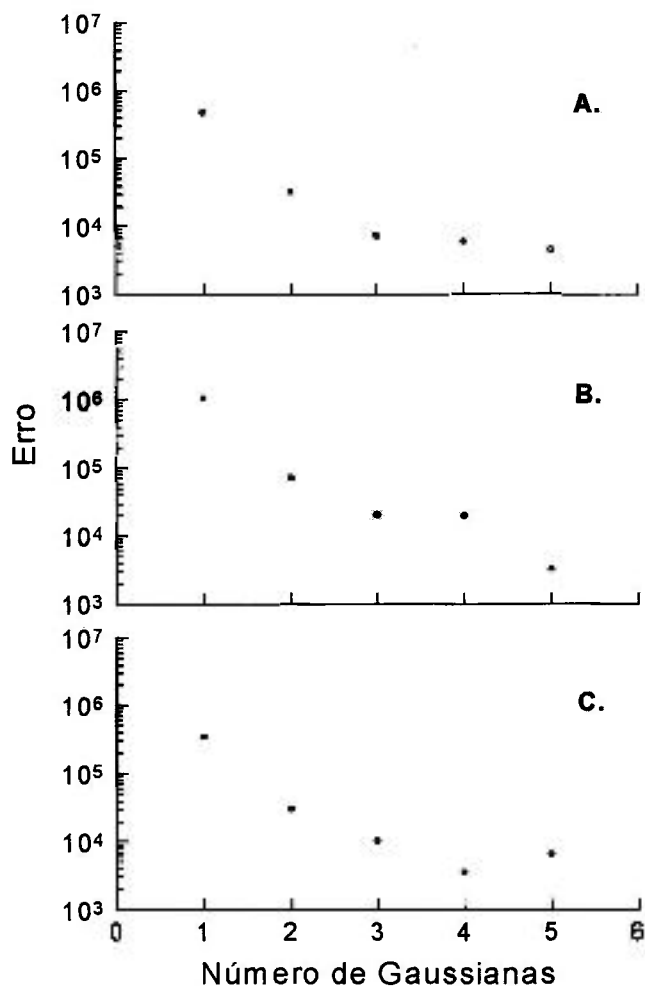


Figura 4.6 - Gráficos de variação dos erros no ajuste de Gaussianas na direção ω do cristal de alumínio. A. corresponde à posição $\chi = 89,5^\circ$, B. a $\chi = 90,0^\circ$ e C. a $\chi = 90,5^\circ$.

Deve-se notar que as ordens de grandeza para uma e duas Gaussianas são, respectivamente, 10^2 e 10 vezes maiores do que aquelas para três, quatro e cinco Gaussianas. Portanto, de um modo geral, o número de Gaussianas que devemos escolher é aquele em que a curva apresenta o ponto de inflexão, a partir do qual não mais haverá mudança da ordem de grandeza do erro. Isto resultará em um ajuste muito bom com um número de Gaussianas adequado. O melhor resultado que representa esta condição na Fig. 4.6, é o ajuste referente a três Gaussianas, dirimindo, assim, a dúvida anterior se duas ou três Gaussianas deveriam ser utilizadas, no caso das Figs. 4.5 a e b.

4.2.2.2 - CURVAS DE “ROCKING” TRIDIMENSIONAIS DECONVOLUÍDAS

A deconvolução das curvas de “rocking” tridimensionais brutas (vide sub-item 3.2.4), é feita em duas etapas. Primeiro as curvas de “rocking” bidimensionais, obtidas na direção ω , são deconvoluídas da largura instrumental, nessa mesma direção, aplicando o método descrito nos sub-itens 2.3.1 e 2.3.2. A deconvolução é feita em cada uma das Gaussianas ajustadas na curva de “rocking”, de acordo com o sub-item anterior (4.2.2.1). A Fig. 4.7 mostra a curva de “rocking” tridimensional do alumínio, deconvoluída na direção ω .

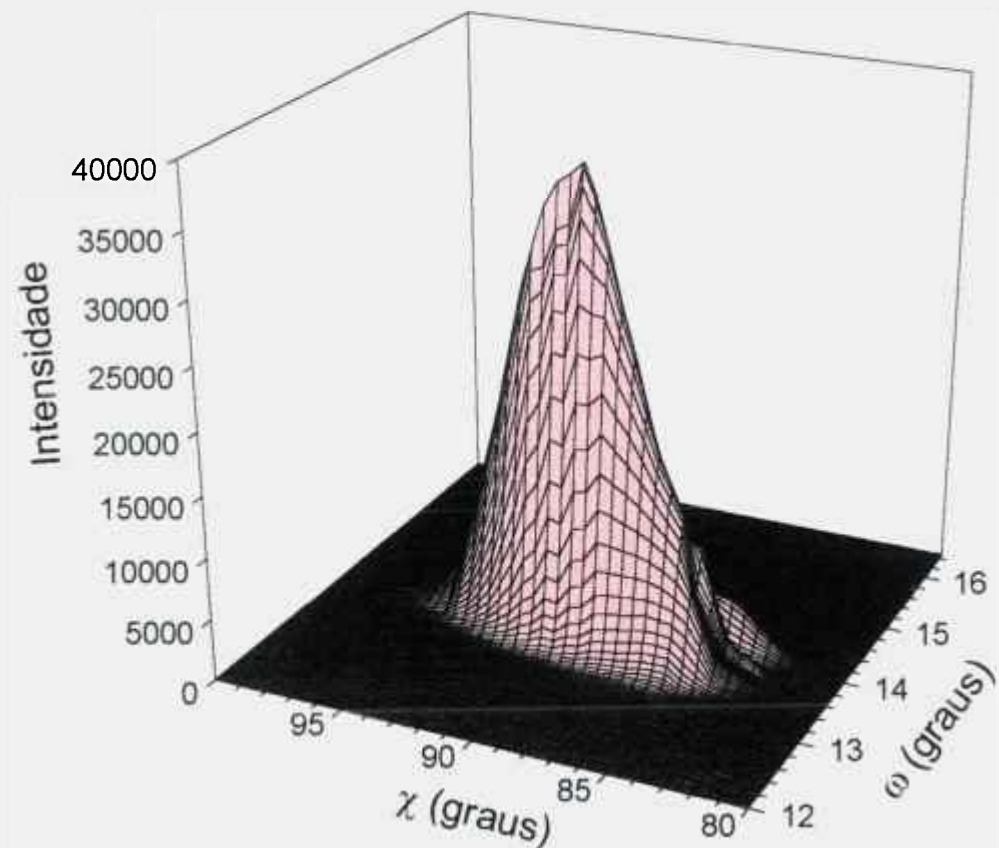


Figura 4.7 - Curva de “rocking” tridimensional do cristal de alumínio deconvoluída somente na direção ω .

Como a curva tridimensional é constituída por varreduras ω e χ , é necessário darmos continuidade ao processo de deconvolução, repetindo-o para a direção χ , uma vez finalizada a deconvolução para a direção ω . O mesmo tratamento utilizado para a direção ω , deve ser mantido para a direção χ , tomando também as devidas precauções na escolha do número de Gaussianas. As curvas de “rocking” na direção χ são separadas do conjunto tridimensional utilizando-se os recursos do “software” ORIGIN 4.0.

A curva de “rocking” tridimensional do alumínio, referente à deconvolução efetuada em ambas as direções ω e χ , pode ser observada na Fig. 4.8. Deve-se salientar que, a correção para o efeito proximidade, que será descrita posteriormente no sub-item seguinte (4.2.2.3), já foi utilizada nesta figura.

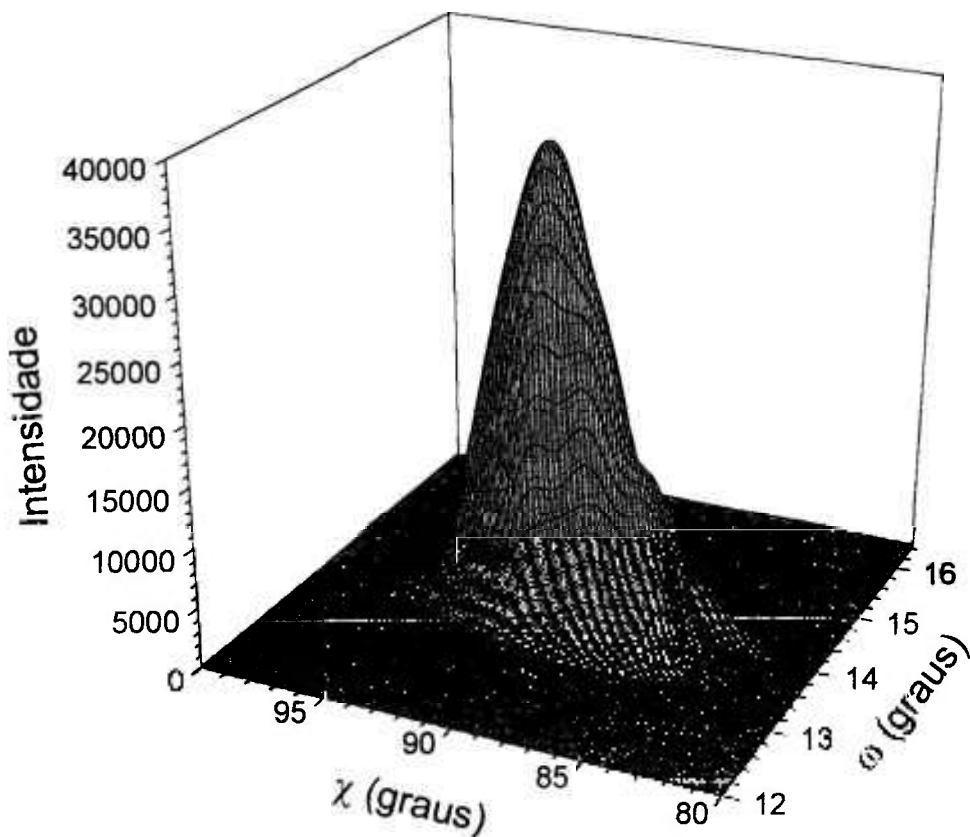


Figura 4.8 - Curva de “rocking” tridimensional do cristal de alumínio deconvoluída nas direções ω e χ .

4.2.2.3 - EFEITO PROXIMIDADE

Durante a deconvolução de algumas curvas de “rocking” na direção χ , verificamos que algumas das Gaussianas individuais apresentaram-se muito estreitas e com intensidades muito altas, distorcendo completamente a curva de “rocking” deconvoluída. É o que mostra a Fig. 4.9. Pudemos observar que este efeito era decorrente do fato de que a largura na meia altura (β) da Gaussiana tinha um valor muito próximo da largura instrumental. Chamamos a este efeito de “efeito proximidade”.

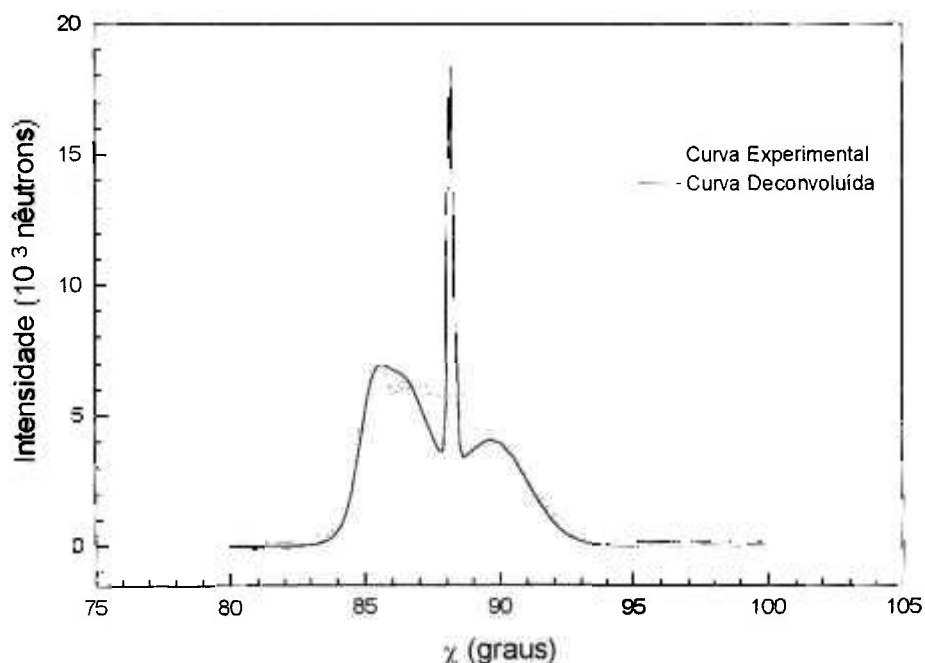


Figura 4.9 – Curva de “rocking” bidimensional para a direção χ do cristal de alumínio, mostrando o efeito proximidade em uma das Gaussianas deconvoluídas.

Na tentativa de encontrar uma forma de sanar este problema, construímos os gráficos da Fig. 4.10, de maneira a demonstrar como as larguras na meia altura, encontradas após a deconvolução, se comportam com relação às larguras na meia altura encontradas durante o ajuste. Os gráficos da Fig. 4.10 foram obtidos para um único domínio (tridimensional), acompanhando o seu desenvolvimento nas curvas de “rocking” na

direção χ , com ω variando de $13,3^\circ$ a $14,55^\circ$ com um passo de $0,025^\circ$. Os valores menores, tanto da largura na meia altura ajustada quanto da deconvoluída, foram obtidos próximos do máximo do domínio. As duas curvas A. e B. foram construídas utilizando as larguras instrumentais $\beta_{ins} = 1,29609^\circ$ e $\beta_{ins} = 0,91272^\circ$, que representam os ajustes referentes a oito e seis Gaussianas, respectivamente. Deve-se mencionar que não tivemos dúvidas quanto ao número de Gaussianas ajustadas, pois representavam, de fato, domínios do cristal. Por este motivo, a utilização da largura na meia altura para oito e seis Gaussianas foi empregada.

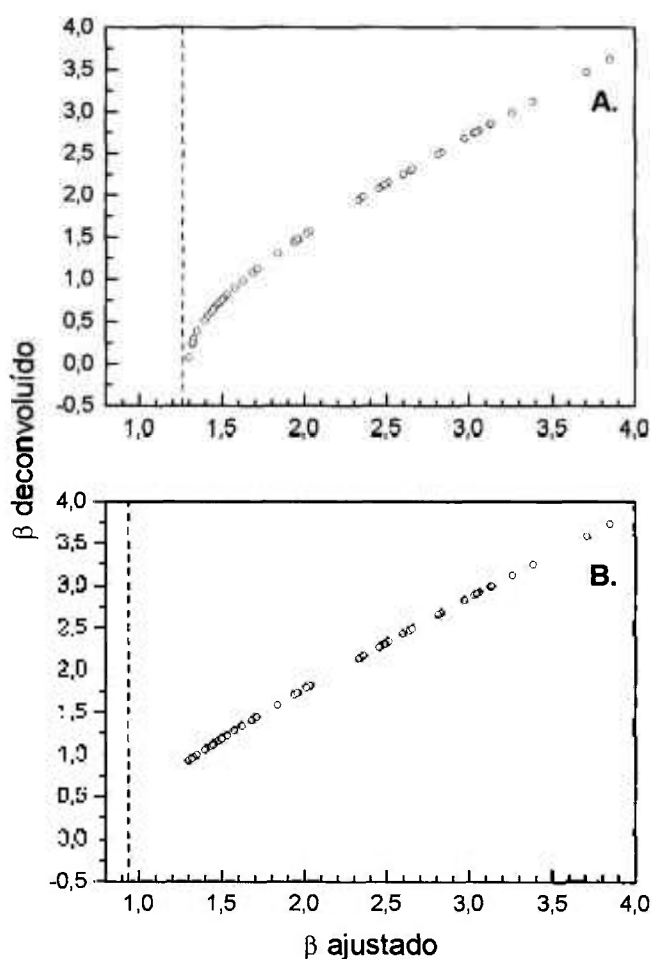


Figura 4.10 - Gráficos das larguras deconvoluídas para o ajuste de Gaussianas na direção χ do cristal de alumínio, onde A. e B. correspondem às larguras instrumentais $\beta_{ins} = 1,29609^\circ$ e $\beta_{ins} = 0,91272^\circ$, respectivamente.

As retas tracejadas correspondem aos valores de β_{ins} para a largura instrumental. Do ponto de vista matemático, correspondem a um valor mínimo da largura na meia altura, que poderiam ter as Gaussianas ajustadas. Na realidade, como se pode verificar na própria Fig. 4.10 A., a largura na meia altura da Gaussianas deconvoluída não pode se aproximar muito da largura instrumental, caso contrário a largura na meia altura deconvoluída (β deconvoluído) se aproxima de zero (com um correspondente aumento da intensidade), dando um resultado artificial, como aquele verificado na Fig. 4.9. Na Fig. 4.10 A., para valores acima de cerca de 1,5 da largura na meia altura ajustada, o comportamento da curva começa a se tornar linear. Isto é corroborado pela Fig. 4.10 B., onde o menor valor da largura na meia altura ajustada está bem distante da largura instrumental. É claro que, se o cristal que foi utilizado para a obtenção da largura instrumental for realmente do tipo perfeito, e o cristal em estudo for do tipo mosaico, a situação limite dificilmente irá ocorrer. A não ser que o domínio encontrado não seja real, ou o domínio empregado na determinação da largura instrumental não tenha sido adequado, ou ambas as hipóteses.

Em forma análoga ao teste feito com as larguras na meia altura, as curvas A. e B. da Fig. 4.11 mostram o comportamento da razão entre as intensidades máximas deconvoluídas e ajustadas, para o mesmo domínio da Fig. 4.10. Como era de se esperar, o comportamento é idêntico ao anterior, levando aos mesmos limites inferiores. Tendo em conta os resultados acima, fizemos uma reavaliação da deconvolução na direção ω e verificamos que não ocorrera nenhum problema com a deconvolução nessa direção.

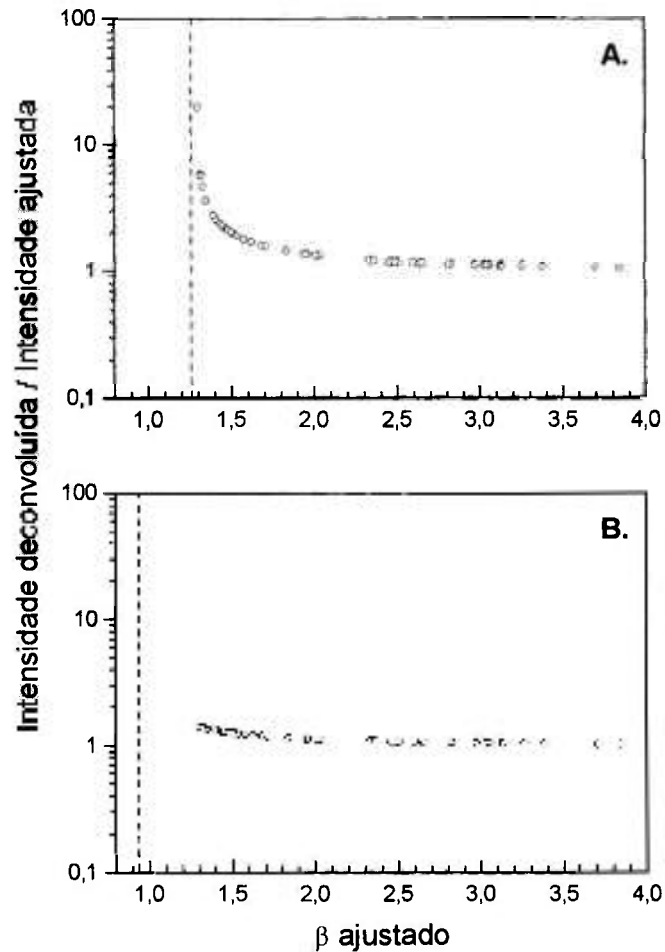


Figura 4.11 - Gráficos das intensidades relativas, para o ajuste de Gaussianas na direção χ do cristal de alumínio, onde A. e B. correspondem às larguras instrumentais $\beta_{ins} = 1,29609^\circ$ e $\beta_{ins} = 0,91272^\circ$, respectivamente.

4.2.2.4 - MAPAS DE CONTORNO

Para atender aos objetivos deste trabalho, a representação das curvas de “rocking” tridimensionais na forma de gráficos tridimensionais, como aquelas, por exemplo, das Figs. 4.4, 4.7 e 4.8, são pouco úteis. Melhor é uma representação na forma de mapa de contorno que, por serem mais compactos que os gráficos tridimensionais, permitem uma comparação direta de resultados, como será mostrado logo mais adiante. Os mapas de contorno

são construídos sobre as bases de cada um dos gráficos tridimensionais, permitindo a determinação das distâncias angulares entre os vários domínios presentes na amostra, bem como as características desses domínios. Os gráficos de A. a D., da Fig. 4.12, são mapas de contorno que mostram a evolução do tratamento de dados, aplicado sobre o cristal de alumínio. O mapa de contorno do gráfico A., foi obtido com os dados experimentais brutos, ou seja, com aqueles medidos diretamente no difratômetro de nêutrons. No mesmo gráfico, é mostrada a evolução da posição dos domínios cristalinos, encontrados durante o ajuste individual de Gaussianas às curvas de “rocking” ω bidimensionais. Deve-se notar que não é indicada a evolução da intensidade desses domínios. Essa evolução acompanha a intensidade do mapa, de acordo com as linhas de isointensidade.

O mapa de contorno representado no gráfico B. da Fig. 4.12, foi obtido com os dados experimentais, após a interpolação de pontos. Os mapas C. e D., foram obtidos mediante o tratamento de dados realizado no item 4.1. Correspondem aos dados experimentais deconvoluídos na direção ω e nas direções ω e χ , respectivamente. Deve-se salientar que, no mapa de contorno referente aos dados experimentais deconvoluídos nas direções ω e χ , Fig. 4.12 (D.), o efeito proximidade já havia sido corrigido.

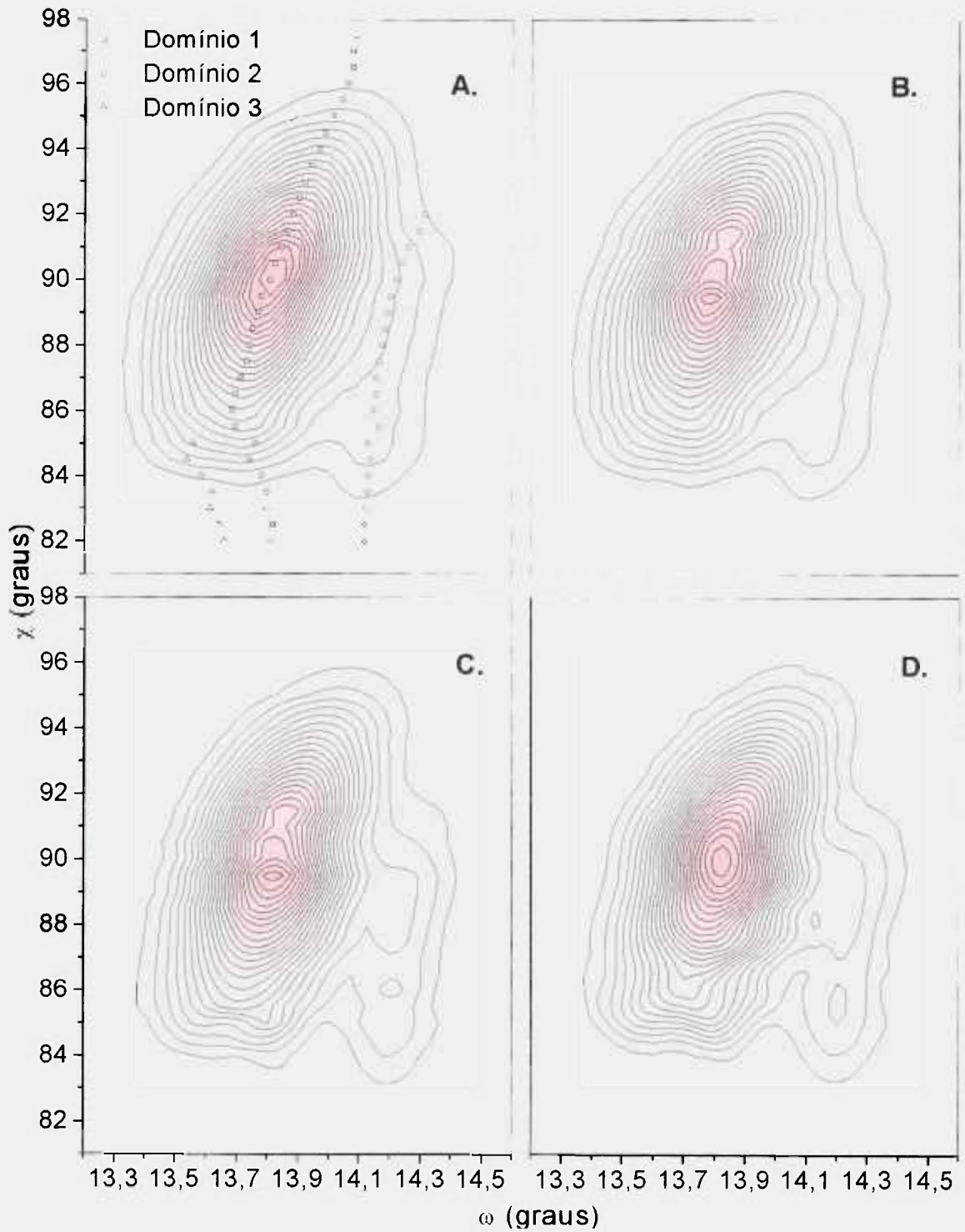


Figura 4.12 - Mapas de contorno do cristal alumínio, utilizando os dados experimentais brutos (A.), interpolados (B.), deconvolvidos na direção ω (C.) e deconvolvidos nas direções ω e χ (D.).

4.2.2.5 - FATOR DE CORREÇÃO DA ESCALA EM χ

Da simples observação da Fig. 4.12 A., verifica-se que o mapa de contorno estende-se, na direção ω , de $13,4^\circ$ a $14,5^\circ$, em valores aproximados, ou seja, tem uma extensão de aproximadamente $1,1^\circ$. Porém, na direção χ , o mapa estende-se de 83° a $95,5^\circ$, também em valores aproximados, com uma extensão, portanto, de cerca de $12,5^\circ$. Este “esticamento” do cristal, na direção χ , é um resultado da geometria envolvida no “rocking” em torno do eixo χ . De fato, os dois tipos de “rocking”, empregados nas medições das curvas tridimensionais, levam o ponto da rede recíproca, correspondente à reflexão sendo observada, a atravessar a esfera de Ewald [2] em atitudes diferentes. Essas duas rotações no espaço recíproco são mostradas esquematicamente na Fig. 4.13, onde, também, estão representados a esfera de Ewald (de centro C), os feixes incidente (I_0) e difratado (I_1) e o vetor de espalhamento da reflexão (H_{hkl}).

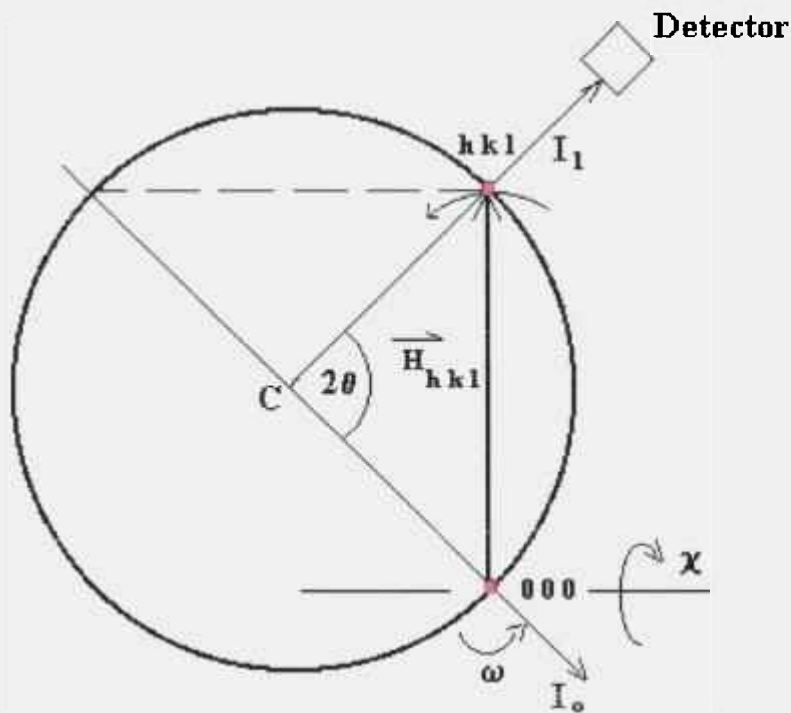


Figura 4.13 - Representação esquemática, no espaço recíproco, dos “rockings” nas direções ω e χ .

Na Fig. 4.13, o ponto da rede recíproca $h k l$ está sobre a superfície da esfera e, portanto, a curva de “rocking” estaria em seu máximo de intensidade.

Nas Figs. 4.14 e 4.15, os “rockings” ω e χ são mostrados separadamente. Na Fig. 4.14, que mostra um “rocking” ω , o ponto $h k l$ da rede recíproca atravessa a superfície da esfera de Ewald em uma trajetória curva quase perpendicular, passando de uma posição l para outra l' .

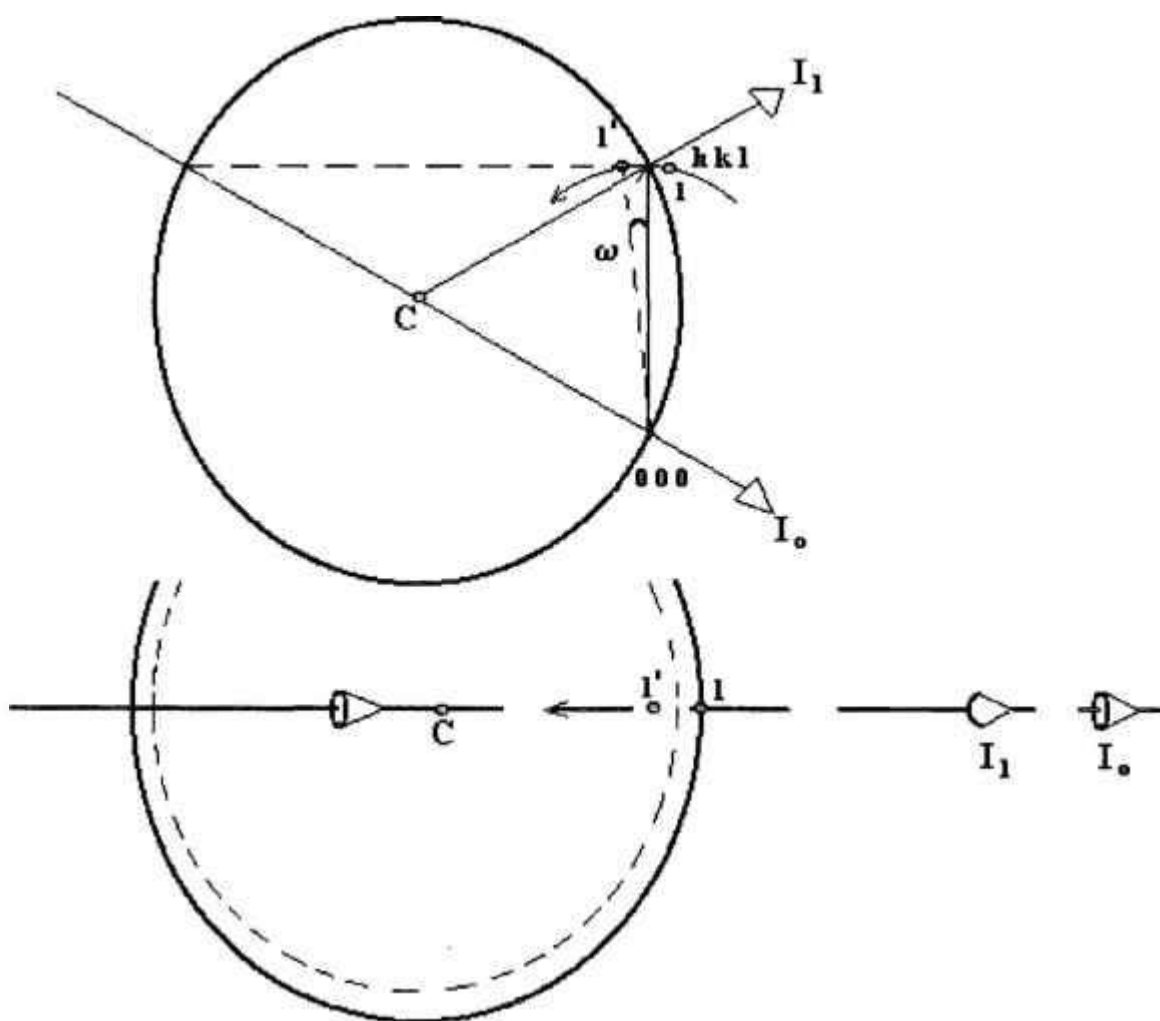


Figura 4.14 - Representação esquemática, no espaço recíproco, de um “rocking” na direção ω .

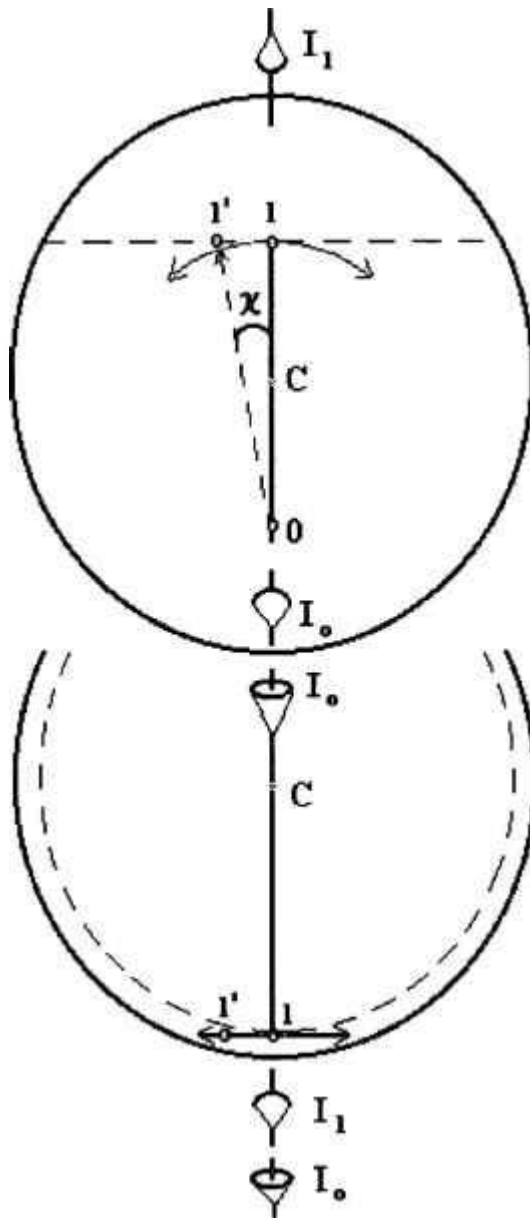


Figura 4.15 - *Representação esquemática, no espaço recíproco, de um "rocking" na direção χ .*

Na Fig. 4.15, por outro lado, em um "rocking" χ , o ponto h k l tangencia a esfera, também em uma trajetória curva, tocando-a apenas em uma posição χ onde ocorre o máximo da curva de "rocking". Em um cristal real, no entanto, o ponto da rede recíproca não pode ser considerado adimensional pois, devido à própria largura intrínseca do seu domínio, seja ele perfeito ou mosaico (vide sub-item 2.1.2), a sua passagem pela superfície

da esfera se dá em um intervalo finito de ângulo [18]. É esta a razão do alargamento dos picos de difração, tanto em difração simples [2], quanto em difração múltipla [8,19,22]. É claro que as dimensões desse “ponto” são bem pequenas, no caso de um cristal perfeito. No caso de um cristal mosaico, elas dependem da largura de mosaico intrínseca. Nestas considerações, que ora estamos fazendo, não estão sendo levadas em conta a dispersão em λ e a própria divergência do feixe incidente, de forma que uma só esfera de Ewald possa ser considerada. É fácil, portanto, de compreender que o ponto hkl atravessa a superfície da esfera de Ewald, em um intervalo finito de ângulo. Sendo assim, na Fig. 4.14, o ponto atravessa a superfície da esfera em um intervalo angular bem menor do que aquele da Fig. 4.15. Neste último caso, o ponto somente tangencia a esfera, mantendo-se próximo a ela em um intervalo angular alargado. Dependendo das dimensões desse “ponto”, a curva de “rocking” χ estende-se por um intervalo angular dilatado. Resumindo: uma curva de “rocking” ω resulta bem mais estreita do que aquela obtida em um “rocking” χ , com um mesmo cristal e uma mesma reflexão. A Fig. 4.16, procura demonstrar este fato. A curva A., da Fig. 4.16, foi separada do conjunto de curvas de “rocking” bidimensionais, obtidas para o cristal de alumínio. Corresponde à posição de máximo em $\chi = 90^\circ$. A curva B., da mesma figura, foi obtida girando o cristal de 90° , no eixo ϕ . Com este giro, e colocando ω na posição de máximo, isto é, $\omega = 13,85^\circ$, o “rocking” χ observado corresponde a varrer aproximadamente a mesma região do cristal varrida na direção ω . Com este artifício, pode-se verificar como o alargamento, de uma mesma direção do cristal, é muito maior na direção χ do que aquele observado na direção ω .

Em difração simples, o fator que corrige o alargamento do pico, devido à atitude da trajetória em relação à superfície da esfera, é chamado de “fator de Lorentz” [2]. Em difração múltipla, o mesmo fator é usualmente chamado de “fator geométrico” [22]. O seu cálculo é, de uma forma geral, bastante complicado, quando a trajetória do ponto não está contida no plano equatorial [2] que contém o feixe incidente e o difratado. É o caso de difração múltipla [8,19,22] e é o caso do “rocking” χ , no presente trabalho.

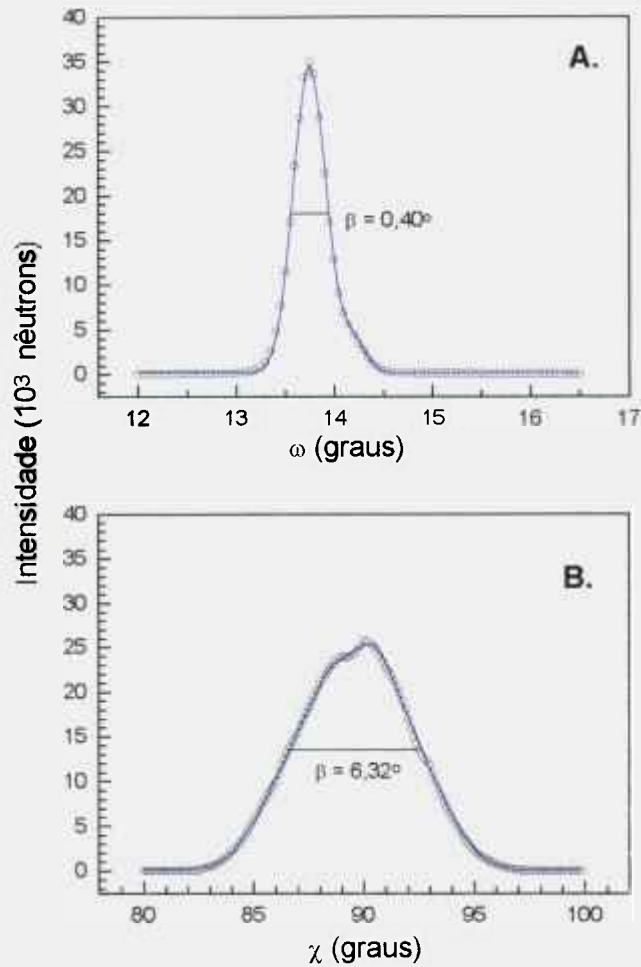


Figura 4.16 – *Curvas de “rocking” bidimensionais para as direções ω e χ do cristal de alumínio. Em A., $\chi = 90,0^\circ$ e $\phi = 0^\circ$; em B., $\omega = 13,85^\circ$ e $\phi = 90,0^\circ$. A curva B. foi obtida após interpolação dos dados experimentais.*

Com o intuito de evitar a distorção nas larguras dos domínios, e no distanciamento entre eles, devidos ao alargamento na direção χ , procuramos encontrar um fator de correção na escala χ . Deve ser notado que este “fator de correção” não é o fator de Lorentz. É, na realidade, um fator que corrige a escala χ , de forma que uma curva de “rocking” nessa direção tenha o mesmo fator de Lorentz dessa mesma curva, quando obtida na direção ω . Em lugar de procurar uma fórmula analítica, o que seria bastante complicado, usamos simplesmente a razão entre as larguras na meia altura das curvas A. e B. da Fig.

4.16. Ou seja, sendo β_{ω} e β_{χ} , respectivamente, as larguras na meia altura de um domínio, observado na forma de curvas de “rocking” nas direções ω e χ , o fator de correção pode ser calculado pela relação:

$$f_{\text{corr}} = \frac{\beta_{\omega}}{\beta_{\chi}}$$

A correção é feita tomando a posição χ , correspondente ao máximo da curva ($\chi_{\text{máx}}$) como centro da escala. Tem-se então que, para um determinado valor χ , o valor corrigido fica:

$$\chi_{\text{corr}} = (\chi - \chi_{\text{máx}}) \cdot f_{\text{corr}}$$

Para voltar à escala com base em $\chi_{\text{máx}}$, basta somar aos χ_{corr} o mesmo valor subtraído.

Na Fig. 4.17, é comparada a curva de “rocking” na direção ω , que aparece na Fig. 4.16 A., com a curva de “rocking” na direção χ , correspondente àquela da Fig. 4.16 B., corrigida e sem interpolação dos pontos experimentais. Foi feita também uma normalização pelo máximo de intensidade, da curva em ω para a curva em χ . Deve-se notar que, neste caso, a escala angular é única e tem o centro nos máximos das duas curvas. Essa escala única foi obtida, para a direção χ , usando a expressão de χ_{corr} acima, onde

foram considerados $\chi_{\text{máx}} = 90^{\circ}$ e $f_{\text{corr}} = \frac{0,40^{\circ}}{6,32^{\circ}} = 0,0633$ e, para a direção ω , $\omega_{\text{desl}} = \omega -$

$13,85^{\circ}$. A escala no eixo das abscissas foi bastante ampliada, para mostrar melhor a concordância entre as curvas. Como se pode observar, o resultado é satisfatório, com as curvas concordando em quase toda a extensão.

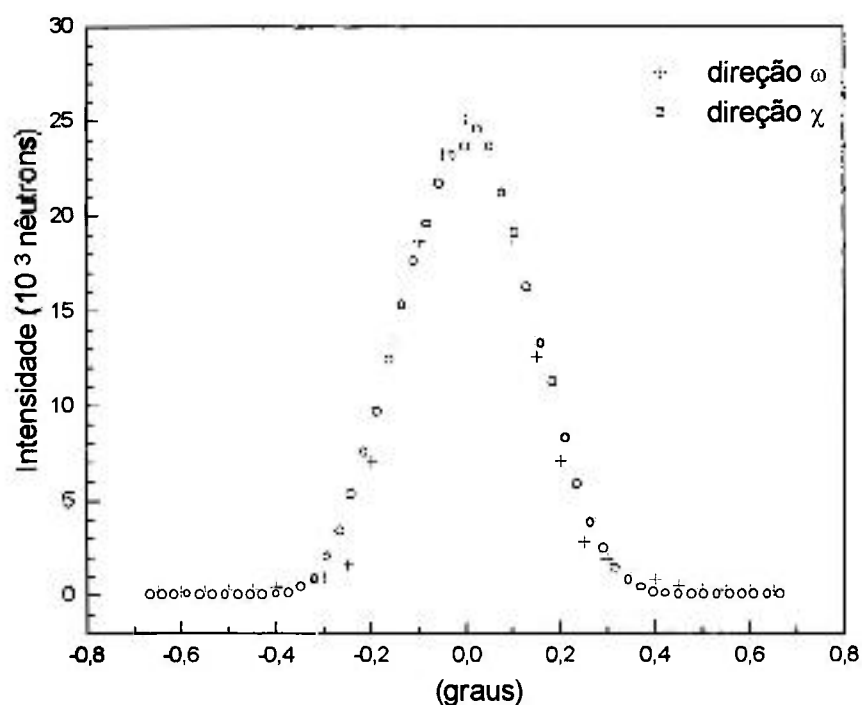


Figura 4.17 - Curva de “rocking” do cristal de alumínio, na direção χ , corrigida pelo fator de correção $f_{corr} = 0,0633$ (pontos o) comparada com a curva de “rocking” na direção ω (pontos +).

A Fig. 4.18, mostra o mapa de contorno obtido para o cristal de alumínio, após a escala χ ser corrigida pelo fator de correção $f_{corr} = 0,0633$. A correção foi feita em todas as curvas de “rocking” χ que o compõem. Se observarmos essa mesma figura, poderemos notar que a maior largura do mapa, na direção χ , é aproximadamente igual àquela encontrada para a direção ω . Sendo assim, supondo-se que o cristal não seja muito assimétrico, em torno da direção perpendicular ao mapa de contorno, pode-se admitir que o fator de correção encontrado para este cristal representa um bom resultado, uma vez que o alargamento, tanto da direção ω quanto da direção χ , são praticamente iguais, o que não acontecia na Fig. 4.12 D., onde o alargamento para a direção χ é aproximadamente 12° maior do que aquele encontrado para a direção ω .

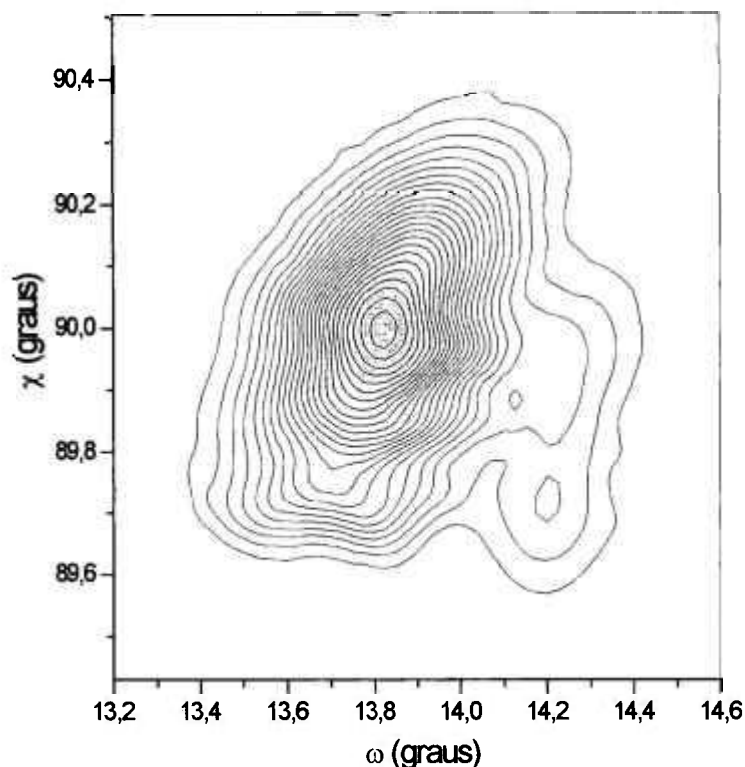


Figura 4.18 - Mapa de contorno do cristal de alumínio, usando o fator de correção $f_{corr} = 0,0633$.

Tivemos dúvidas porém se o mesmo fator de correção poderia ser usado em outras amostras. Se mudássemos o cristal, o fator de correção mudaria também? Para respondermos a esta pergunta, resolvemos construir a Tabela 2 com diversos fatores de correção, obtidos com cristais de alumínio, nióbio, cobre e fluoreto de bário e lítio ($BaLiF_3$). É necessário salientarmos que o cálculo desses fatores foi realizado da mesma forma que aquela utilizada para o cristal de alumínio. Deve-se ainda mencionar que, as medições com o cristal de cobre, foram feitas com o colimador Soller, em suas duas configurações conforme mencionado no sub-item 3.2.1. Os resultados experimentais, obtidos com os cristais de alumínio e nióbio, o foram com o colimador de difração múltipla. Esse mesmo colimador foi utilizado nas medições experimentais do cristal de

BaLiF₃ , mas o colimador Soller, com todas as placas, foi também empregado nas medições deste cristal.

Tabela 2 - *Fatores de correção e comparação entre as larguras na meia altura, obtidas para os diversos cristais estudados. β_χ é mostrado com valores sem e com correção.*

Colimadores utilizados	Cristais	f_{corr}	β_χ sem correção	β_χ corrigido	β_ω
Difração Múltipla	Al	0,0633	6,3200°	0,4100°	0,4000°
	Nb	0,0321	6,9510°	0,2230°	0,2230°
	BaLiF ₃	0,1160	6,1900°	0,7210°	0,7180°
Soller (com todas as placas)	BaLiF ₃	0,1154	6,8365°	0,7889°	0,7892°
	Cu	0,0669	5,5200°	0,3698°	0,3694°
Soller (com placas alternadas)	Cu	0,0658	5,8900°	0,3875°	0,3876°

Através da Tabela 2, podemos constatar que o método e resultados encontrados na determinação dos fatores de correção são satisfatórios, uma vez que, as larguras na meia altura encontradas para a direção χ (β_χ corrigido), com os diversos cristais, indicaram ser muito próximas quando comparadas com as larguras na meia altura para a direção ω (β_ω). Deve-se mencionar que a determinação deste fator depende da amostra utilizada, bem como das condições experimentais vigentes durante a obtenção das curvas de “rocking”, bidimensionais e tridimensionais.

As curvas de “rocking” tridimensionais, referentes ao cristal de fluoreto de bário e lítio (BaLiF₃), serão mostradas posteriormente no sub-item 4.2.3.

4.2.2.6 - INDIVIDUALIZAÇÃO DE DOMÍNIOS

Dos três domínios, indicados na Fig. 4.12 A. com os dígitos 1, 2 e 3, somente os domínios 1 e 2 aparecem realmente delineados, tanto nesta quanto nas Figs. 4.12 B., C. e D.. Nas últimas duas figuras, eles aparecem um pouco melhor definidos, como resultado das deconvoluções efetuadas. Deve-se notar que o efeito das deconvoluções é bastante discreto. Um outro ponto a ser notado, é que existe uma limitação de ordem prática nos mapas de contorno. Devido a não se poder obter os mapas com um número muito grande de curvas de isointensidade, a menos que sejam muito ampliados, alguns pormenores da curva de “rocking” tridimensional são perdidos. É o caso, por exemplo, de dois domínios muito próximos que apareçam em uma curva bidimensional como um único domínio, a não ser pelo seu máximo que apresenta dois picos, muito próximos um do outro. Neste caso, a não ser incidentalmente, os cortes efetuados para a determinação das curvas de isointensidade não detectam esses dois picos e os dois domínios aparecem como se fossem um único domínio. A solução encontrada, para um caso como este, foi a individualização dos domínios mosaicos. Para que fosse possível esta individualização, adotamos as Gaussianas encontradas nas curvas de “rocking” bidimensionais da Fig. 4.8, que representam os cinco domínios mosaicos e, através da confecção dos mapas de contorno, pudemos individualizar os mesmos, permitindo assim a diminuição do intervalo entre as curvas de isointensidade. Essa individualização é apresentada na Fig. 4.19. É necessário salientarmos que, o fator de correção $f_{\text{corr}} = 0,0633$ também foi aplicado nesses mapas.

A determinação da largura de mosaico intrínseca dos domínios do cristal em estudo (alumínio), bem como as distâncias angulares entre os cinco domínios presentes na amostra e as intensidades relativas desses domínios, podem ser obtidas da Fig. 4.19, uma vez que o método de deconvolução foi aplicado tanto na direção ω como na direção χ , eliminando-se desta forma o efeito do alargamento instrumental, além de termos “encolhido” a escala de medida, referente à direção χ . Uma melhor descrição da determinação desses parâmetros é apresentada no capítulo 5.

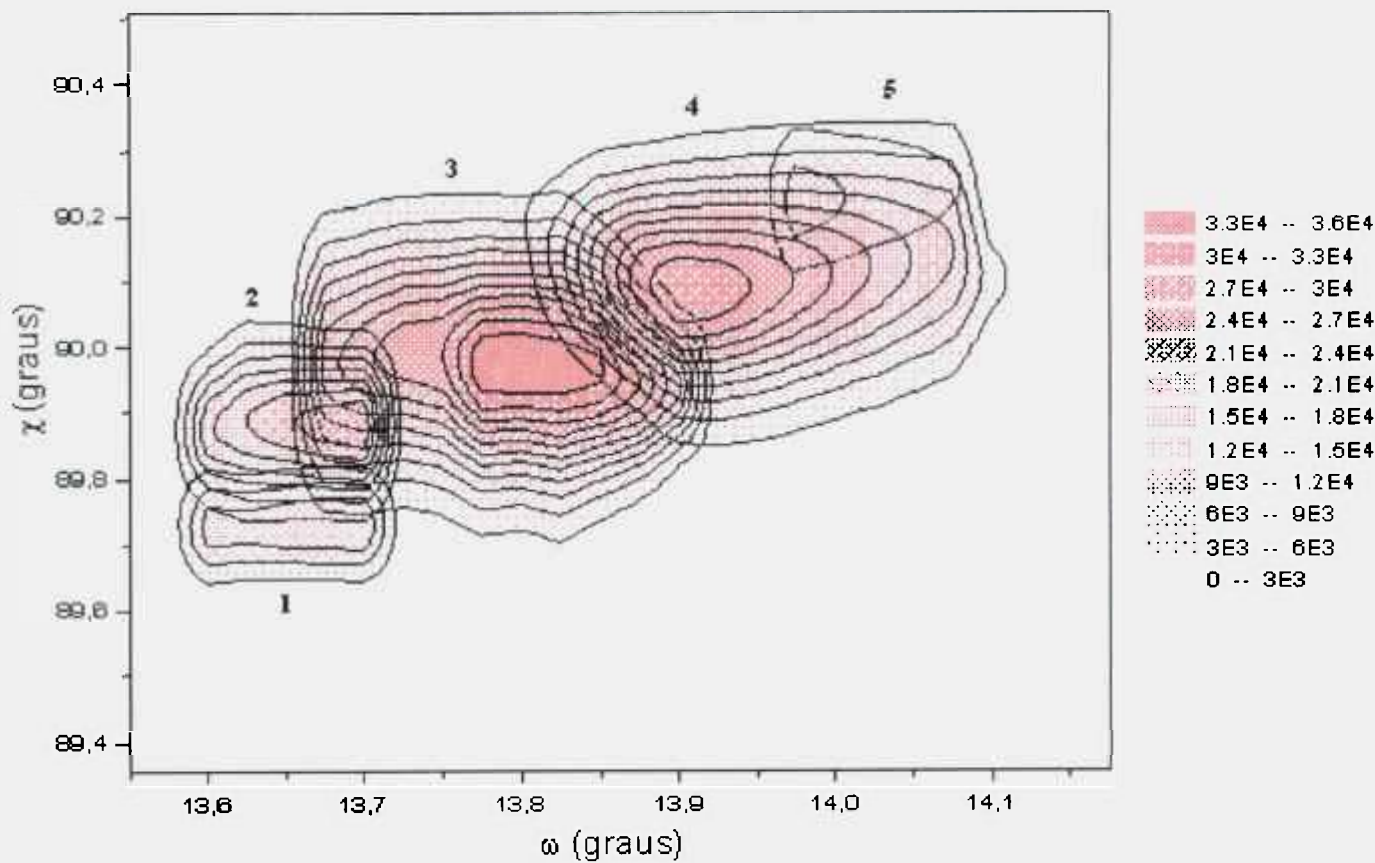


Figura 4.19 - Mapa de contorno do cristal de alumínio mostrando os domínios individualizados.

4.2.3 - RESULTADOS OBTIDOS COM O CRISTAL DE FLUORETO DE BÁRIO E LÍTIO

Todo o tratamento de dados, mostrado até o presente momento, foi feito com os dados do cristal de alumínio o que, aliás, ficou evidente na própria apresentação dos resultados. No entanto, o procedimento foi estendido também para o cristal de BaLiF_3 . As curvas de “rocking” tridimensionais utilizando os dados experimentais brutos e os dados experimentais deconvolvidos nas direções ω e χ , podem ser vistas na Fig. 4.20. Nas Figs. 4.21 A., B. e C., são mostrados os mapas de contorno construídos com os dados experimentais brutos, os dados experimentais deconvolvidos na direção ω e com aqueles deconvolvidos nas direções ω e χ , respectivamente. Na construção do último dos mapas (C.), a escala χ foi corrigida com um fator de correção $f_{\text{corr}} = 0,1160$ (vide Tabela 2 no sub-item 4.2.2.5).

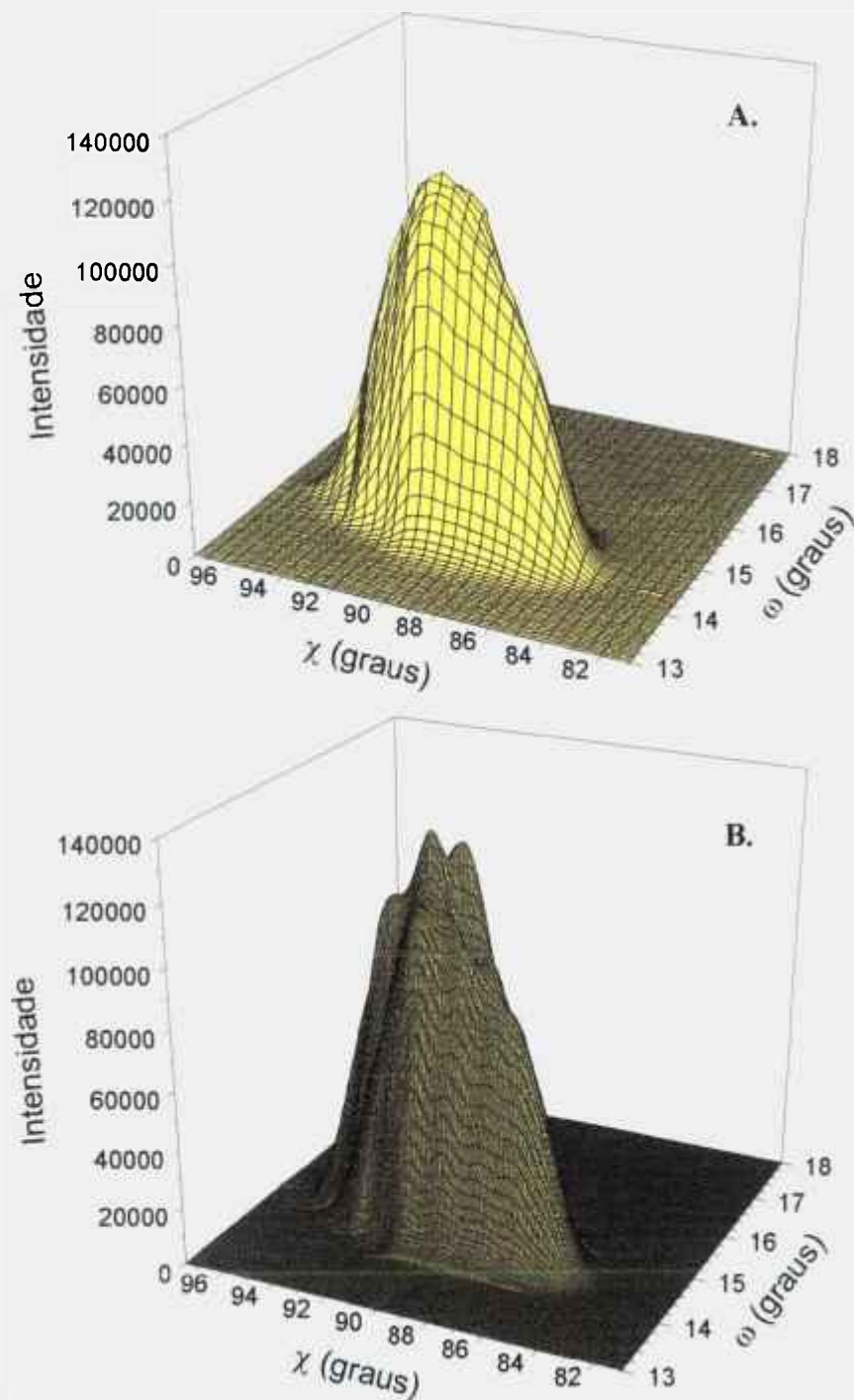


Figura 4.20 - Curvas de "rocking" tridimensionais do cristal de $BaLiF_3$, utilizando os dados experimentais brutos (A.) e utilizando os dados deconvoluídos nas direções ω e χ (B.). Os dados experimentais brutos foram obtidos com o colimador de difração múltipla.

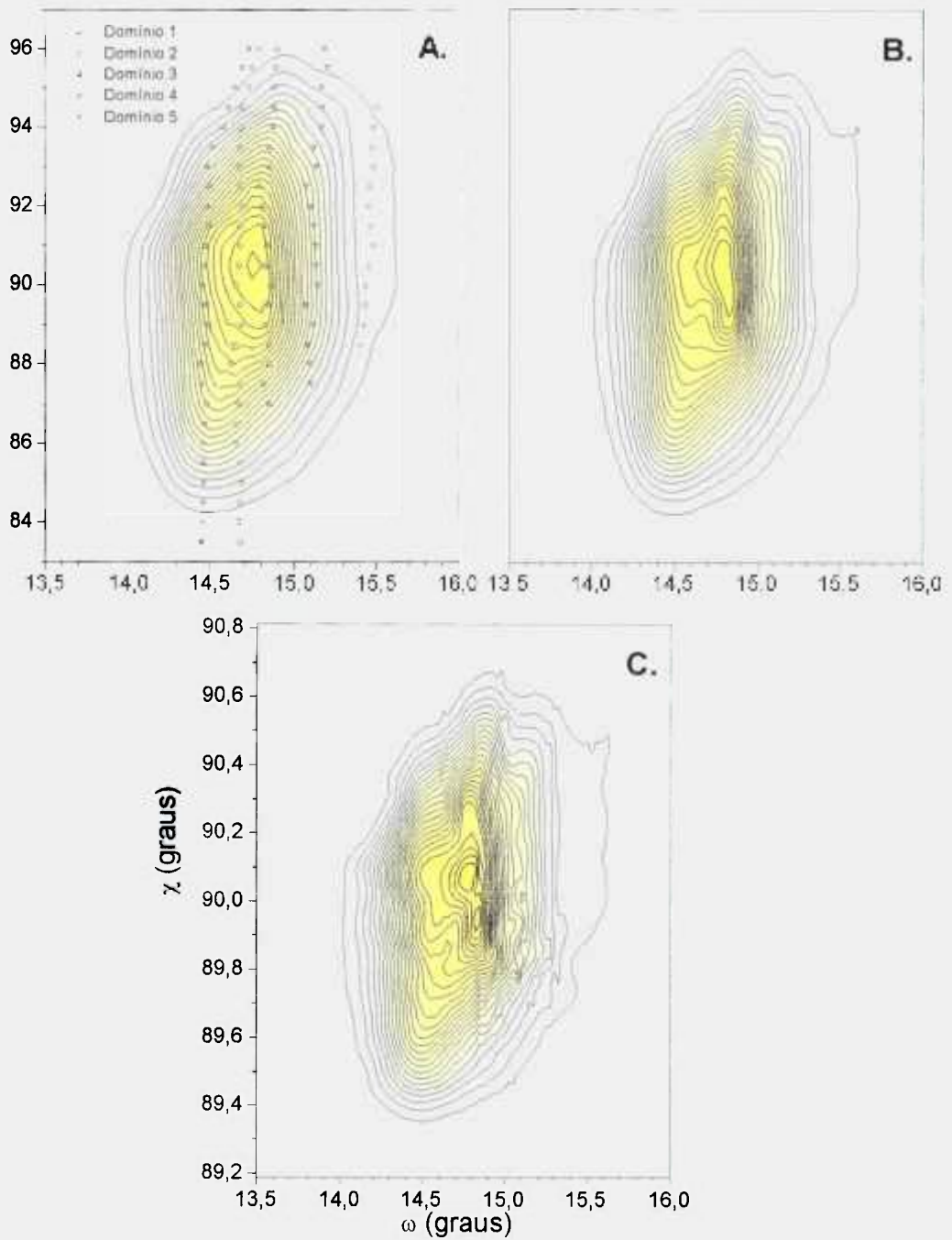


Figura 4.21 - Mapas de contorno do cristal de $BaLiF_3$, utilizando os dados experimentais brutos (A.), deconvoluidos na direção ω (B.) e deconvoluidos nas direções ω e χ (C.). A. e C. correspondem aos “rockings” A. e B. da Fig. 4.20, respectivamente. B. corresponde à etapa intermediária onde somente a deconvolução em ω foi utilizada.

4.3 - MEDIÇÕES REALIZADAS COM O COLIMADOR SOLLER

Com o intuito de se verificar o método utilizado no processo de deconvolução, quando utilizado o colimador de difração múltipla ou o colimador Soller (em suas duas configurações), a realização de novas medições foram iniciadas. As configurações do colimador encontram-se descritas no sub-item 3.2.1.

Para a obtenção das curvas de “rocking” bidimensionais e tridimensionais, utilizando-se o colimador Soller, três outros cristais foram estudados. São eles: um cristal de cobre, um cristal de fluoreto de lítio (LiF#2) e um cristal de fluoreto de bário e lítio (BaLiF₃). As dimensões e formas desses cristais podem ser encontradas no sub-item 3.2.2. Deve-se mencionar o fato de que o monocristal de BaLiF₃, utilizado agora na obtenção da curva de “rocking” tridimensional, com o colimador Soller, é o mesmo cristal que foi utilizado nas medições com o colimador de difração múltipla (vide sub-item 4.2.3).

4.3.1 - DETERMINAÇÃO DA LARGURA INSTRUMENTAL

A determinação da largura instrumental do difratômetro de nêutrons, utilizando o colimador Soller, em suas duas configurações, foi realizada com o cristal de LiF#2 (vide sub-item 3.2.2). A escolha dessa amostra foi feita da mesma forma que aquela descrita no sub-item 4.2.1, uma vez que este cristal se aproxima muito de um cristal do tipo perfeito. As Figs. 4.22 e 4.23 mostram as curvas de “rocking” obtidas com este cristal, nas direções ω e χ , respectivamente.

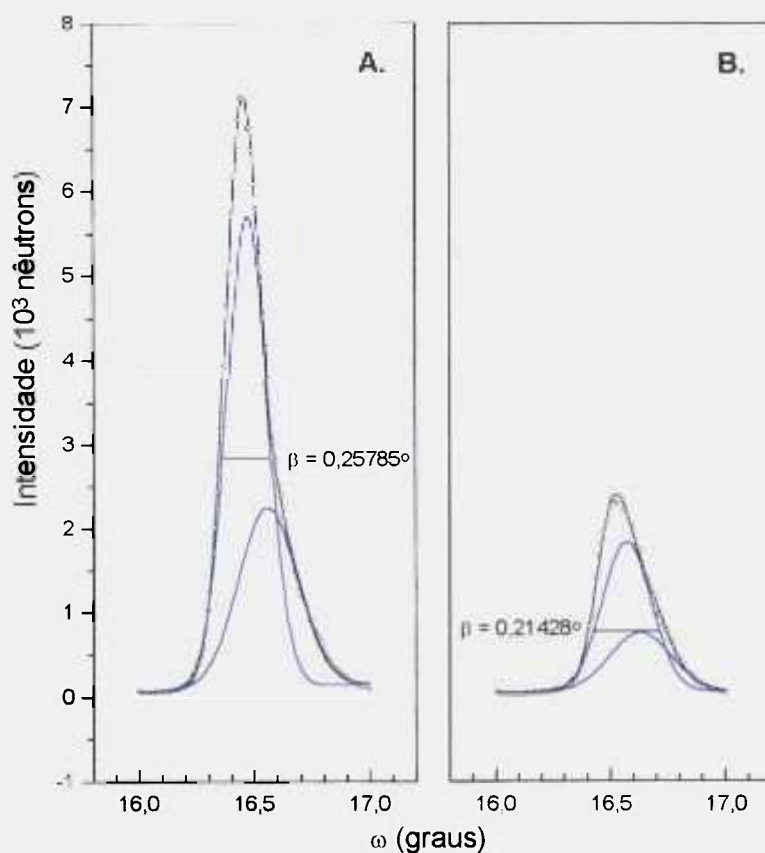


Figura 4.22 – Curvas de “rocking” do cristal de $\text{LiF}\#2$, obtidas na direção ω usando o colimador Soller, em A., com placas alternadas e, em B., com todas as placas.

Como podemos observar, as curvas de “rocking” das Figs. 4.22, obtidas na direção ω , indicam a presença de dois domínios cristalinos o que, a priori, dificultaria a determinação da largura na meia altura. Entretanto, como as larguras na meia altura ($\beta = 0,25785^\circ$ em A. e $\beta = 0,21428^\circ$ em B.) das Gaussianas com maior valor de intensidade são as de menor valor entre os domínios do próprio cristal, utilizamos as larguras destes domínios para a correção da largura instrumental (β_{ins}) na direção ω , com o colimador Soller, com placas alternadas e com todas as placas, respectivamente.

Da mesma forma, as Figs. 4.23 A. e B. mostram as duas curvas de “rocking” e os ajustes para a direção χ , usando o colimador Soller nas suas duas configurações para a determinação da largura instrumental (β_{ins}). As larguras na meia altura, resultantes do ajuste, foram em A., $\beta = 3,41966^\circ$, e em B., $\beta = 2,99721^\circ$.

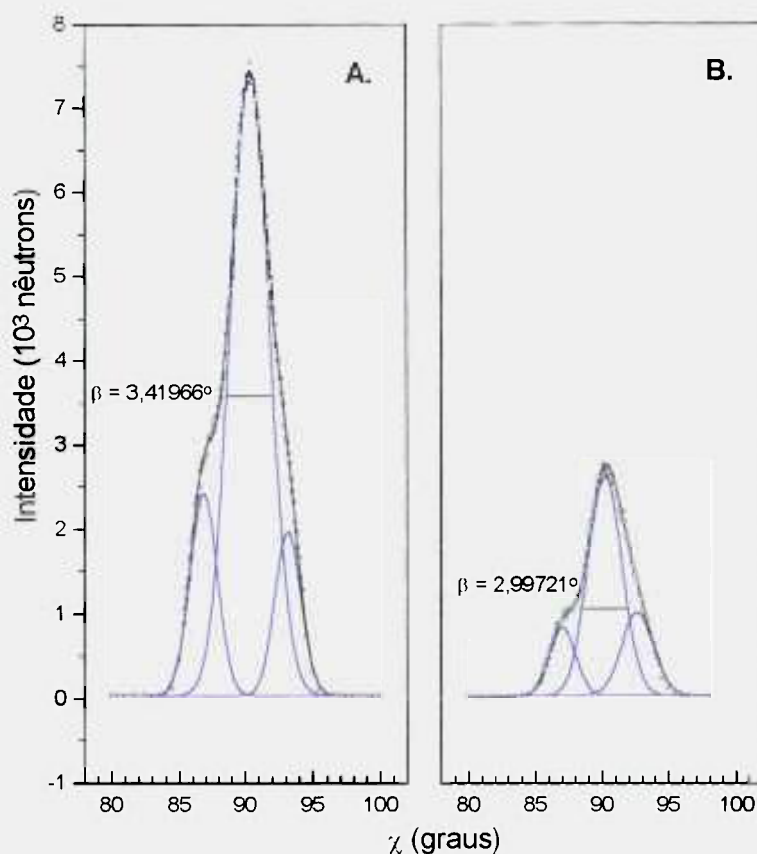


Figura 4.23 – Curvas de “rocking” do cristal de $LiF \cdot 2H_2O$, obtidas na direção χ usando o colimador Soller, em A., com placas alternadas e, em B., com todas as placas.

Na Tabela 3 são listados os parâmetros das Gaussianas correspondentes aos ajustes mostrados nos gráficos A. e B., de ambas as Figs. 4.22 e 4.23. Os domínios utilizados para representar a largura instrumental nas direções ω e χ , são indicados em *itálico*. Os valores de η foram obtidos através da equação 2 (vide sub-item 2.1.4.2).

Tabela 3 – Valores encontrados, com o cristal de LiF#2, para os parâmetros das Gaussianas ajustadas aos “rockings” nas direções ω e χ , usando o colimador Soller em suas duas configurações. Os valores em *itálico*, foram utilizados como larguras instrumentais (β_{ins}) para os dois colimadores.

Colimador Soller	Posição	Intensidade	β	η
com placas alternadas	$\omega_1 = 16,44^\circ$	$h_1 = 5596$	$\beta_1 = 0,25785^\circ$	$\eta_1 = 0,1095^\circ$
	$\omega_2 = 16,65^\circ$	$h_2 = 2139$	$\beta_2 = 0,25926^\circ$	$\eta_2 = 0,1101^\circ$
	$\chi_1 = 86,89^\circ$	$h_1 = 2397$	$\beta_1 = 2,46196^\circ$	$\eta_1 = 1,0455^\circ$
	$\chi_2 = 90,37^\circ$	$h_2 = 7390$	$\beta_2 = 3,41966^\circ$	$\eta_2 = 1,4522^\circ$
	$\chi_3 = 93,21^\circ$	$h_3 = 1944$	$\beta_3 = 2,28488^\circ$	$\eta_3 = 0,9703^\circ$
com todas as placas	$\omega_1 = 16,57^\circ$	$h_1 = 1728$	$\beta_1 = 0,21428^\circ$	$\eta_1 = 0,0910^\circ$
	$\omega_2 = 16,63^\circ$	$h_2 = 552$	$\beta_2 = 0,30118^\circ$	$\eta_2 = 0,1279^\circ$
	$\chi_1 = 87,12^\circ$	$h_1 = 807$	$\beta_1 = 2,30984^\circ$	$\eta_1 = 0,9809^\circ$
	$\chi_2 = 89,99^\circ$	$h_2 = 2604$	$\beta_2 = 2,99721^\circ$	$\eta_2 = 1,2728^\circ$
	$\chi_3 = 92,06^\circ$	$h_3 = 980$	$\beta_3 = 2,85922^\circ$	$\eta_3 = 1,2142^\circ$

4.3.2 - RESULTADOS OBTIDOS COM O CRISTAL DE COBRE

Uma vez finalizada a determinação dos parâmetros necessários para a representação da largura instrumental do difratômetro de nêutrons, utilizando o colimador Soller em suas duas configurações, foi possível dar início a novas medições. O procedimento adotado na obtenção experimental das curvas de “rocking” bidimensionais do cristal de cobre, poderão ser encontradas a partir do sub-item 4.3.2.1 seguinte.

4.3.2.1 - VERIFICAÇÃO DO MÉTODO DE DECONVOLUÇÃO

Como foi mencionado anteriormente, para que fosse possível a verificação do método de deconvolução, utilizando-se do colimador de difração múltipla, ou do colimador Soller, curvas de “rocking” bidimensionais foram obtidas com o cristal de cobre, como podemos observar através das Figs. 4.24 e 4.25. A obtenção dessas curvas foi realizada de acordo com os procedimentos descritos nos sub-itens 3.2.3 e 3.2.4.

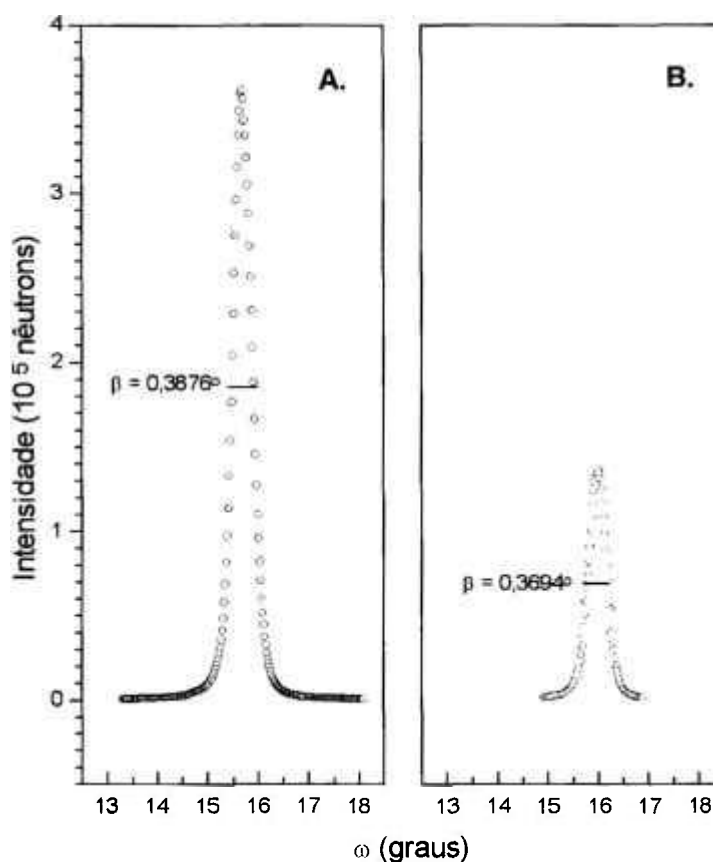


Figura 4.24 - Curvas de “rocking” do cristal de cobre, obtidas na direção ω usando o colimador Soller, em A., com placas alternadas e, em B., com todas as placas.

Os gráficos A. e B., apresentados na Fig. 4.24, mostram as duas curvas de “rocking” obtidas para a direção ω , usando o colimador Soller em suas duas configurações. Uma só Gaussiana foi ajustada, em ambos os casos. As larguras β , resultantes do ajuste, são indicadas nas próprias figuras. Da mesma forma as Figs. 4.25 A. e B., mostram as curvas de “rocking” e os ajustes para a direção χ , para os mesmos colimadores.

Deve-se notar que, nas duas Figs. 4.24 e 4.25, B. tem sempre intensidade menor que A.. Conforme mencionado no sub-item 3.2.1, este fato resulta da menor luminosidade do colimador com todas as placas, quando comparado ao que tem placas alternadas.

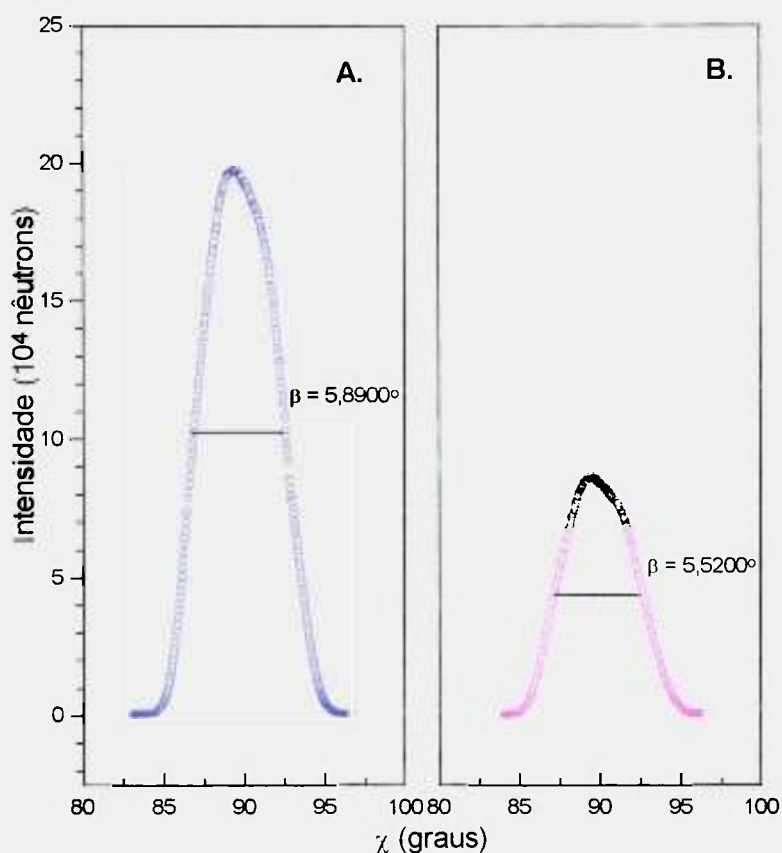


Figura 4.25 - Curvas de “rocking” do cristal de cobre, obtidas na direção χ usando o colimador Soller, em A., com placas alternadas e, em B., com todas as placas.

De posse das curvas de “rocking” bidimensionais das Figs. 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25, referentes aos cristais de LiF#2 e cobre, respectivamente, aplicamos a deconvolução, usando o mesmo procedimento descrito no sub-item 4.2.2.2. As curvas de “rocking” experimentais e deconvoluídas, obtidas na direção ω , são mostradas nas Figs. 4.26 A. e B., usando as duas configurações para o colimador Soller. Da mesma forma, os gráficos A. e B., da Fig. 4.27, mostram as curvas de “rocking” experimentais e deconvoluídas na direção χ , para os mesmos colimadores. As larguras na meia altura das Gaussianas ajustadas são indicadas nas próprias figuras.

Os resultados encontrados nos gráficos A. e B., das Figs. 4.26 e 4.27, mostram que as larguras β_{ω} e β_{χ} , resultantes da deconvolução, possuem valores bem próximos. Deve-se notar que o fator de correção não foi aplicado às curvas de “rocking” da Fig. 4.27.

Para uma melhor comparação entre as curvas de “rocking” deconvoluídas, estas foram graficadas conjuntamente. Para isso, tornou-se necessário normalizar as intensidades e as posições das Gaussianas deconvoluídas, das Figs. 4.26, A. e B.. Serviu como base, para a normalização, a Gaussiana em A.. A Fig. 4.28, mostra a superposição das duas curvas. Ela permite ver, claramente, que a deconvolução, de duas curvas obtidas com colimadores diferentes (resoluções diferentes), levou a resultados praticamente idênticos. Semelhantemente, a comparação mostrada na Fig. 4.29 foi obtida das duas curvas de “rocking” das Figs. 4.27, A. e B.. Neste caso, A. serviu de base para a normalização. O resultado da comparação, embora não tão bom quanto no caso anterior, é aceitável pois mostra domínios intrínsecos do cristal pouco diferenciados. Deve-se mencionar que, as escalas em χ das Figs. 4.27, A. e B., foram corrigidas pelos fatores $f_{\text{corr}} = 0,0669$ e $0,0658$ (vide Tabela 2), respectivamente, para a construção da Fig. 4.29.

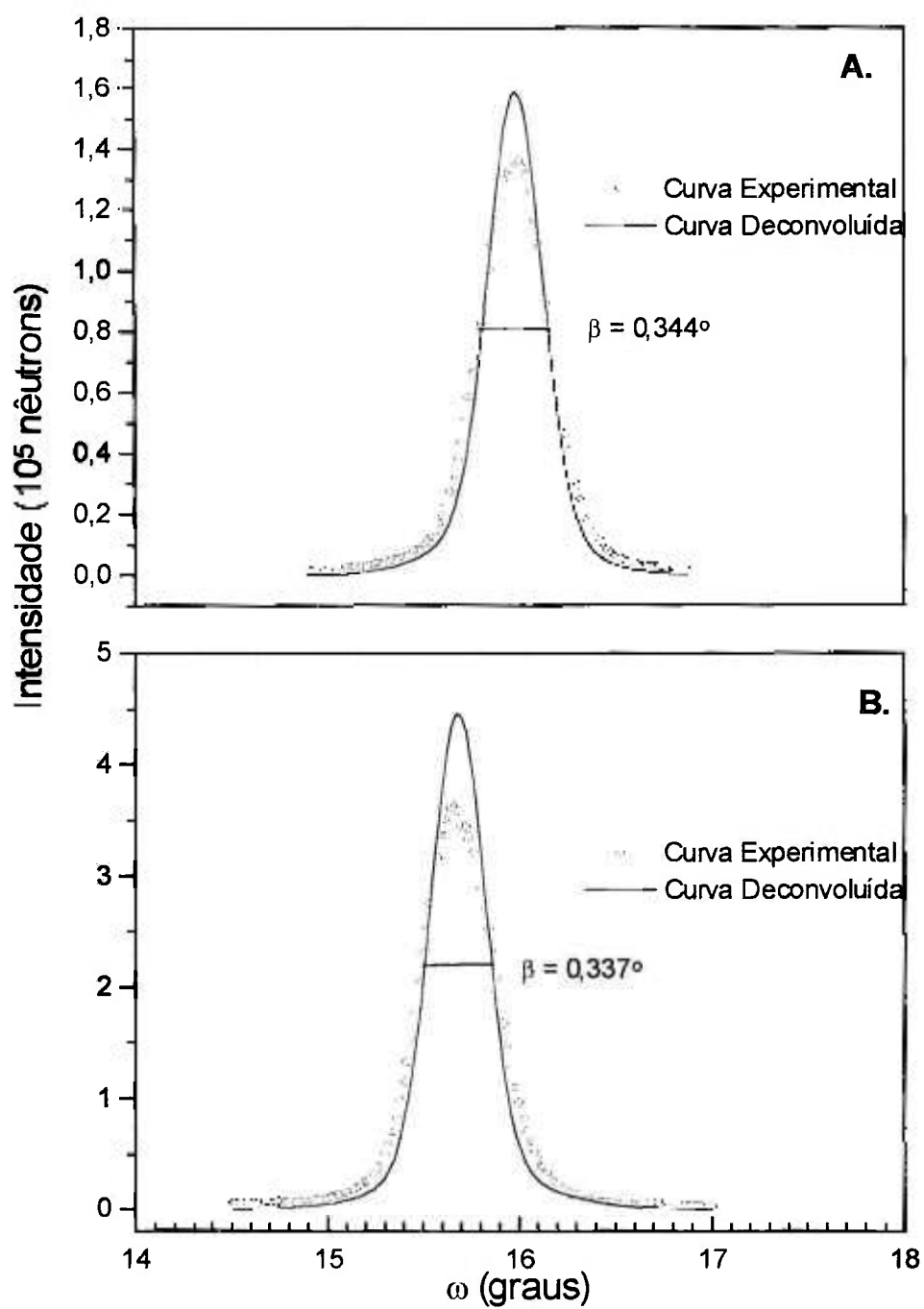


Figura 4.26 - Curvas de “rocking” do cristal de cobre deconvoluídas na direção ω . As curvas foram obtidas com o colimador Soller, em A., com todas as placas e, em B., com placas alternadas.

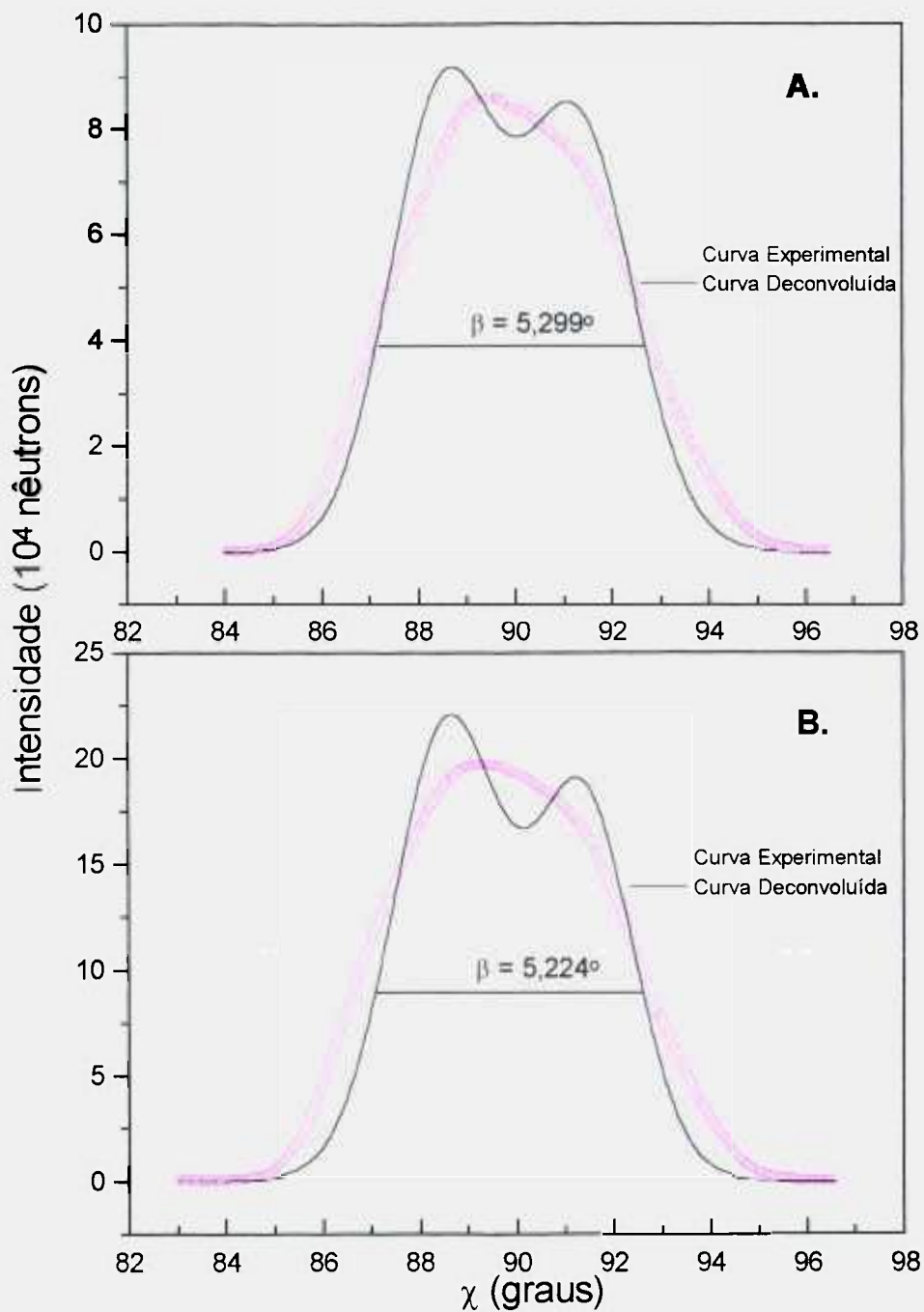


Figura 4.27 - Curvas de "rocking" do cristal de cobre deconvoluídas na direção χ . As curvas foram obtidas com o colimador Soller, em A., com todas as placas e, em B., com placas alternadas.

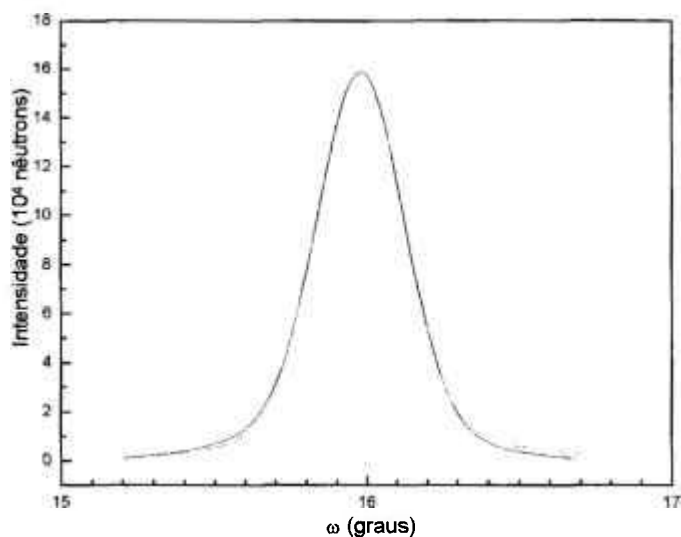


Figura 4.28 – Comparação entre as curvas de “rocking” do cristal de cobre deconvolvida na direção ω . As curvas foram obtidas com o colimador Soller com todas as placas (—) e com placas alternadas (---).

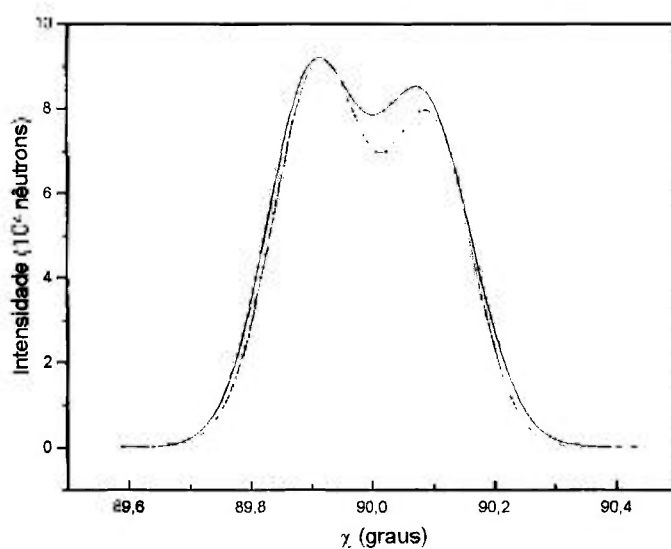


Figura 4.29 – Comparação entre as curvas de “rocking” do cristal de cobre deconvolvida na direção χ . As curvas foram obtidas com o colimador Soller com todas as placas (—) e com placas alternadas (---).

4.3.3 - RESULTADOS OBTIDOS COM O CRISTAL DE FLUORETO DE BÁRIO E LÍTIO

Como já havíamos mencionado no sub-item 3.2.2, o monocristal de BaLiF_3 foi empregado na obtenção de curvas de “rocking” tridimensionais, utilizando o colimador de difração múltipla. Esse mesmo monocristal foi usado na obtenção de dados experimentais, utilizando o colimador Soller com todas as placas. Uma análise comparativa entre os resultados obtidos com ambos os colimadores, será mostrada no sub-item 4.3.3.1. Com o objetivo de resumir a apresentação dos resultados, incluímos apenas os mapas de contorno obtidos com esta amostra. Nas Figs. 4.30 A., B. e C., são mostrados os mapas de contorno construídos com os dados experimentais brutos, os dados experimentais deconvoluídos na direção ω e com aqueles deconvoluídos nas direções ω e χ , respectivamente. Na construção do último dos mapas (C.), a escala χ foi corrigida com um fator de correção $f_{\text{corr}} = 0,1154$ (vide Tabela 2).

4.3.3.1 - OBSERVAÇÃO DO EFEITO PROXIMIDADE

Ao compararmos as Figs. 4.30 e 4.21 notamos que, dos três mapas de contorno apresentados na Fig. 4.21, somente aqueles das figuras A. e B. são semelhantes aos mapas das Figs. 4.30 A. e B.. Mas, ao compararmos a Fig. 4.21 C. com a Fig. 4.30 C., podemos observar que os mapas estão longe de serem semelhantes. Ou melhor, eles guardam uma certa semelhança apenas na forma geral. Pelas características gerais do mapa da Fig. 4.30 C., acreditamos ser este um exemplo significativo de ocorrência do efeito proximidade (vide sub-item 4.2.2.3).

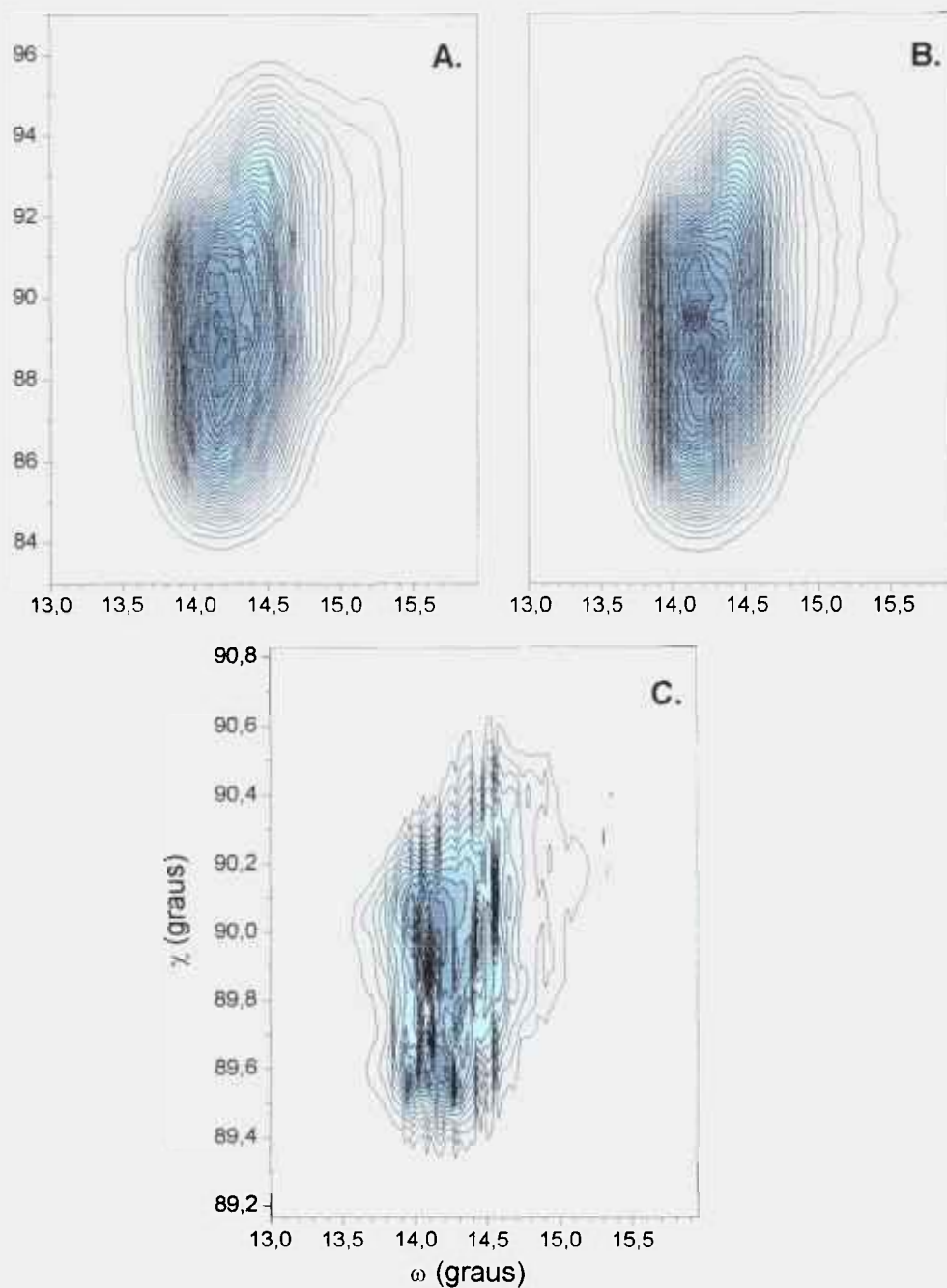


Figura 4.30 - Mapas de contorno do cristal de $BaLiF_3$, utilizando os dados experimentais brutos (A.), deconvoluidos na direção ω (B.) e deconvoluidos nas direções ω e χ (C.). Os dados experimentais brutos foram obtidos com o colimador Soller com todas as placas.

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo, o leitor encontrará as análises feitas e os resultados encontrados com o cristal de alumínio. Com a ocorrência do efeito proximidade, em larga escala, no mapa de contorno deconvolvido do BaLiF_3 (Fig. 4.30 C.), decidimos por utilizar somente o cristal de alumínio, na determinação das características de seus domínios.

A individualização dos domínios, no cristal de alumínio, que é apresentada no mapa de contorno da Fig. 4.19, permite a caracterização dos mesmos estabelecendo as relações entre eles, de forma a avaliar quantitativamente a qualidade cristalina do monocristal. Conforme mencionado anteriormente, vamos determinar a largura na meia altura intrínseca (β) dos domínios do cristal, as distâncias angulares (Δ) entre um domínio e seus vizinhos e as intensidades relativas (I_r) dos domínios presentes na amostra. Nos itens seguintes, mostraremos como essas características foram determinadas.

5.1 - DETERMINAÇÃO DA LARGURA NA MEIA ALTURA INTRÍNSECA (β)

Para um melhor entendimento do leitor, vamos tomar o mapa de contorno da Fig. 4.19 e separar um dos cinco domínios presentes no monocristal de alumínio. Esse domínio é apresentado na Fig. 5.1 e corresponde ao terceiro domínio, indicado na Fig. 4.19.

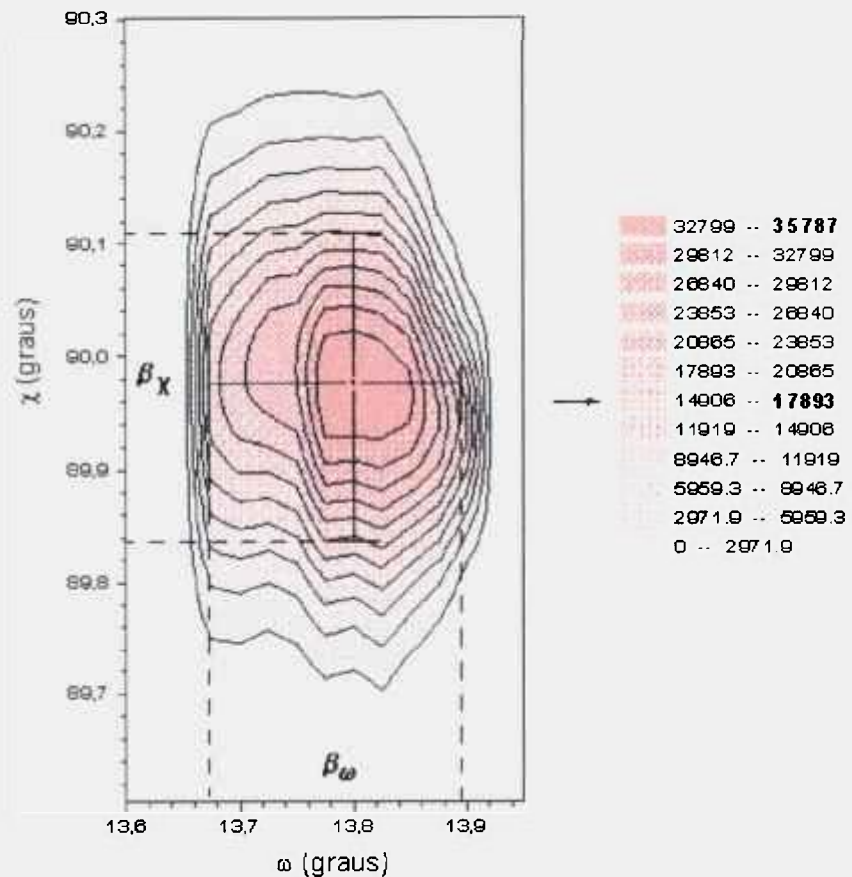


Figura 5.1 - Mapa de contorno mostrando o terceiro domínio individualizado.

Na Fig. 5.1, podemos observar a evolução das intensidades, de acordo com a escala localizada à direita do mapa de contorno. As linhas de isointensidade correspondem sempre ao valor máximo dos intervalos indicados na escala (valores à direita). O procedimento adotado para a construção do mapa e para a determinação das larguras intrínsecas, é descrito a seguir:

1. Inicialmente, devemos encontrar, entre todas as Gaussianas que formam o domínio a ser individualizado, aquela que tem maior intensidade.

2. Em seguida, devemos construir uma escala, para as linhas de isointensidade, tal que o valor máximo seja igual (ou um pouco menor) do que o valor máximo encontrado.

Essa escala deve ter um número par de linhas de isointensidade, de forma que se possa encontrar uma linha com intensidade igual à metade da máxima.

3. Com a escala definida acima, constrói-se o mapa de contorno, tomando-se o cuidado de limitar a extensão das escalas ω e χ de maneira a obter o domínio em forma ampliada. Neste mapa, a linha de maior intensidade reduz-se a um ponto (ou a um pequeno círculo, se o máximo, entre as curvas de “rocking”, foi diminuído ligeiramente).

4. Pelo ponto (ou círculo) máximo, passam-se retas, paralelas aos eixos ω e χ , até que essas retas encontrem a linha de isointensidade com metade do valor máximo.

5. Os segmentos da reta formados, quando aplicados sobre as escalas ω e χ , determinam as larguras na meia altura nas direções correspondentes (β_ω e β_χ).

Por exemplo na Fig. 5.1, a linha de isointensidade máxima, de 32799 a 35787, este último valor correspondendo ao máximo de intensidade entre as Gaussianas, define um ponto no mapa. Por esse ponto são passadas as retas paralelas aos eixos ω e χ , até encontrarem a linha de isointensidade, de 14906 a 17893, este último valor correspondente à metade da linha máxima. É importante notar que as linhas de isointensidade, no mapa, correspondem aos valores da direita da escala. Os valores mencionados acima, estão destacados, em negrito, na escala que acompanha a figura. A continuação do processo (obtenção de β_ω e β_χ) está bem clara na figura, dispensando uma descrição pormenorizada. Na Tabela 4 são mostrados os resultados encontrados para este e os outros quatro domínios cristalinos, da Fig. 4.19.

Tabela 4 - Larguras intrínsecas, na meia altura e de mosaico, dos domínios do cristal de alumínio.

Domínio	β_{ω}	β_{χ}	η_{ω}	η_{χ}
1	0,12280°	0,12484°	0,05215°	0,05301°
2	0,11730°	0,16775°	0,04981°	0,07124°
3	0,22361°	0,26919°	0,09496°	0,11431°
4	0,20610°	0,24968°	0,08748°	0,10603°
5	0,09531°	0,17556°	0,04047°	0,07455°

Na Tabela, além das larguras na meia altura, obtidas para as direções ω e χ , são também mostrados os valores das larguras de mosaico referentes as mesmas direções. Os valores de η_{ω} e η_{χ} foram calculados pela equação 2.

Um domínio, como apresentado na Fig. 5.1, não exibe simetria cilíndrica. Por este motivo, os valores de β_{ω} e β_{χ} (e de η_{ω} e η_{χ}) procuram, apenas, dar uma idéia da largura, na meia altura desse domínio. Evidentemente, outras formas de representar essa largura podem ser definidas. Os valores encontrados para as larguras na meia altura intrínsecas dos domínios, permitem afirmar que o cristal de alumínio é do tipo mosaico.

5.2 - DETERMINAÇÃO DAS DISTÂNCIAS ANGULARES ENTRE DOMÍNIOS (Δ)

Utilizando as equações 17 e 18, item 2.4, determinamos as distâncias angulares entre os domínios presentes no monocristal de alumínio. As componentes $\Delta\omega$ e $\Delta\chi$, foram calculadas a partir das coordenadas do ponto central (máximo), de cada um dos dois domínios considerados no cálculo de uma distância. Na Tabela 5 são listadas as coordenadas das posições angulares dos máximos de cada domínio, necessárias na determinação de $\Delta\omega$ e $\Delta\chi$. As posições angulares referentes à direção χ , foram obtidas após a utilização do $f_{corr} = 0,0633$ (vide Tabela 2).

Tabela 5 – Coordenadas das posições de máximo dos domínios.

Domínio	Coordenadas	
1	$\omega_1 = 13,700^\circ$	$\chi_1 = 89,731^\circ$
2	$\omega_2 = 13,700^\circ$	$\chi_2 = 89,882^\circ$
3	$\omega_3 = 13,800^\circ$	$\chi_3 = 89,977^\circ$
4	$\omega_4 = 13,900^\circ$	$\chi_4 = 90,087^\circ$
5	$\omega_5 = 13,975^\circ$	$\chi_5 = 90,222^\circ$

A Tabela 6, mostra os resultados encontrados para as distâncias, entre cada um dos domínios e os quatro restantes, do cristal de alumínio. A tabela inclui, também, os valores de $\Delta\omega$ e $\Delta\chi$, calculados a partir da Tabela 5. A utilização de ambas as equações (17 e 18), quando uma só daria o resultado desejado, serviu para demonstrar que, em um caso real como este, a aproximação feita, de um triângulo esférico para um triângulo plano, leva a resultados idênticos.

Tabela 6 - Distâncias angulares (Δ) entre os cinco domínios do cristal de alumínio.

Combinação	$\Delta\omega$	$\Delta\chi$	Δ	Δ
			(Equação 17)	(Pitágoras)
1,2	0°	$0,151^\circ$	$0,1510^\circ$	$0,1510^\circ$
1,3	$0,100^\circ$	$0,246^\circ$	$0,2655^\circ$	$0,2655^\circ$
1,4	$0,200^\circ$	$0,356^\circ$	$0,4083^\circ$	$0,4083^\circ$
1,5	$0,275^\circ$	$0,491^\circ$	$0,5628^\circ$	$0,5628^\circ$
2,3	$0,100^\circ$	$0,075^\circ$	$0,1379^\circ$	$0,1379^\circ$
2,4	$0,200^\circ$	$0,205^\circ$	$0,2864^\circ$	$0,2864^\circ$
2,5	$0,275^\circ$	$0,340^\circ$	$0,4373^\circ$	$0,4373^\circ$
3,4	$0,100^\circ$	$0,110^\circ$	$0,1487^\circ$	$0,1487^\circ$
3,5	$0,175^\circ$	$0,245^\circ$	$0,3011^\circ$	$0,3011^\circ$
4,5	$0,075^\circ$	$0,350^\circ$	$0,1544^\circ$	$0,1544^\circ$

5.3 - DETERMINAÇÃO DAS INTENSIDADES RELATIVAS (I_r)

As intensidades relativas, dos cinco domínios presentes no cristal de alumínio, foram calculadas adotando-se o critério de considerar as Gaussianas que os representam. Isto é, para cada domínio, as Gaussianas com larguras na meia altura β_ω e β_χ e altura igual à intensidade máxima do domínio. Como os valores de β_ω e β_χ podem ser diferentes, preferimos calcular as duas áreas $A_{\omega,n}$ e $A_{\chi,n}$ do domínio n, e a média aritmética entre elas, \bar{A}_n . Com este critério, julgamos ter uma boa estimativa da importância do domínio, quando comparado com os seus parceiros. O melhor procedimento seria, na realidade, calcular os volumes dos domínios intrínsecos, o que demandaria o uso de recursos de cálculo mais elaborados. Julgamos, no entanto, que, pelo fato dos domínios em estudo terem uma forma não muito assimétrica, o que complica a obtenção do volume, a maneira em que foi determinada a intensidade relativa, serve para dar uma boa idéia da importância de cada domínio no cristal.

A Tabela 7, apresenta os resultados encontrados na determinação das intensidades relativas I_r , obtidas para os cinco domínios do cristal de alumínio. Os valores de β_ω e β_χ , utilizados no cálculo, encontram-se na Tabela 4 e as intensidades máximas foram obtidas nos dados da deconvolução.

Tabela 7 - Intensidades relativas (I_r) dos cinco domínios do cristal de alumínio.

Domínio n	$A_{\omega,n}$	$A_{\chi,n}$	\bar{A}_n	I_r (%)
1	3661	3722	3692	16,70
2	6959	9952	8456	38,26
3	20059	24147	22103	100,00
4	15423	18684	17054	77,16
5	1822	3356	2589	11,71

CONCLUSÕES

No desenvolvimento da metodologia de análise da qualidade cristalina de monocristais, motivo deste trabalho, foram muitos os problemas surgidos e as soluções encontradas. Em primeiro lugar, o método de deconvolução, utilizado no estudo, emprega um artifício matemático que o torna bastante confiável e preciso. É a deconvolução das Gaussianas individuais, o que é matematicamente mais simples, em lugar da deconvolução da curva de “rocking” como um todo, como é feito em outros métodos. É claro que é preciso ter certeza que a curva de “rocking” pode ser decomposta em Gaussianas. E isto foi confirmado pelos incontáveis ajustes de Gaussianas realizados de maneira satisfatória. O único problema com o ajuste, é encontrar o número máximo de Gaussianas a serem ajustadas. E este ponto também foi resolvido, a contento, pelo estudo da variação do desvio padrão (erro) do ajuste, em função do número de Gaussianas, e pelo acompanhamento da evolução das Gaussianas ajustadas. A determinação deste número máximo, ganha em importância quando se nota que esse número representa, na verdade, o número de domínios realmente existentes no cristal.

Um outro grande problema encontrado, foi a determinação da largura instrumental do difratômetro de nêutrons, para cada uma das direções de “rocking” e para cada uma das configurações empregadas no segundo colimador. Não foi possível, na realidade, encontrar um cristal perfeito que servisse, de fato, como padrão para a determinação da largura instrumental. O melhor foi feito e, mesmo assim, não foi possível evitar o surgimento do “efeito proximidade”, em alguns dos resultados encontrados.

A apresentação dos resultados na forma de mapas de contorno, facilitou a caracterização dos domínios cristalinos. Aliás, foi na apresentação dos resultados na

forma de mapas de contorno que melhor se notou um alargamento dos domínios na direção do eixo χ , alargamento esse também visível nas curvas de “rocking” tridimensionais, é bom que se diga. Este alargamento, consequência de um fator de Lorentz bastante acentuado no “rocking” χ , foi devidamente corrigido durante o tratamento de dados.

Finalmente, com relação à determinação da qualidade cristalina de um monocristal, na única amostra que passou por todas as fases de análise, o cristal de alumínio, foi possível individualizar seus domínios e caracterizá-los. Essa caracterização se deu quanto às larguras na meia altura, às intensidades relativas dos domínios e distanciamento angular, de cada um com seus vizinhos.

E quanto à qualidade cristalina do cristal de alumínio? A resposta não é imediata: ela depende do uso que se queira dar ao espécime estudado. Para alguns usos, certamente ele ainda é um cristal útil, apesar dos cinco domínios existentes, sem mencionar suas características. Para outros usos, a existência desses domínios pode significar que o cristal é inviável. De qualquer forma, este trabalho mostrou que, entre todos os cristais analisados, tanto com o intuito de se conhecer suas qualidades quanto de se tentar encontrar um padrão para a determinação da largura experimental, poucos (ou nenhum deles) poderiam ser chamados de monocristais. Talvez tenham esta característica porque, na sua grande maioria, foram crescidos com dimensões bastante avantajadas.

Programas de Computador Utilizados :

No tratamento de dados das curvas de “rocking” tridimensionais e bidimensionais, usamos cinco programas de computador. O resumo das funções executadas em cada um dos programas usados, será descrito a seguir.

- SHIFT.FOR ⇒ Programa utilizado para a eliminação da radiação de fundo (“background”) dos dados obtidos experimentalmente. A esses dados corrigidos, pode, ou não, ser adicionados pontos, calculados pelo programa INTERPOL.FOR, desde que o número de pontos experimentais seja inferior a 150. Caso o número de pontos seja maior do que 150, este programa não precisa ser usado, uma vez que esta quantidade é suficiente para dar início aos ajustes individuais de Gaussianas, que será realizado através do programa GAUSS.FOR.
- INTERPOL.FOR ⇒ Programa utilizado na interpolação dos dados experimentais. Como mencionamos anteriormente, este programa deverá ser necessariamente usado quando o número de pontos experimentais não for maior do que 150 pontos.
- GAUSS.FOR ⇒ Este programa é utilizado para ajustar individualmente as Gaussianas presentes nas curvas de “rocking” bidimensionais, fornecendo os parâmetros dessas Gaussianas, necessários na utilização do programa DECONVOL.FOR.
- GAUSSAJU.FOR ⇒ Este programa é usado para gerar pontos das Gaussianas individuais, que foram ajustadas através do programa GAUSS.FOR. As Gaussianas

geradas podem ser visualizadas através do “software” ORIGIN 4.0, ou de qualquer outro “software” de graficação de resultados.

- DECONVOL.FOR ⇒ Neste programa, as Gaussianas encontradas no ajuste feito pelo GAUSS.FOR, são deconvoluidas da curva de resolução instrumental.

O programa utilizado na deconvolução das curvas de “rocking”, tridimensionais e bidimensionais, será listado a seguir. Os demais programas não foram apresentados, uma vez que são bastante comuns e podem ser facilmente encontrados, nas mais diversas versões.

```

C=====
C==== Programa utilizado para a deconvolução de uma ou mais Gaussianas ====
C====                                     Versão 06-1998.                                     =====
C=====

```

```

implicit none
integer N_Fit,NG_max,N_Ligne
parameter(N_Fit=1000,NG_max=20,N_Ligne=N_Fit*NG_max)
integer i,j,l,k
integer N_Curvas,N_picos(N_Fit)
integer flag,Defeitos(N_Fit,NG_max)
integer i_test
real*8 Ampli(N_Fit,NG_max),Larg(N_Fit,NG_max),Posi(N_Fit,NG_max)
real*8 AA(N_Ligne),LL(N_Ligne),PP(N_Ligne)
real*8 AAmpli(N_Fit,NG_max),LLarg(N_Fit,NG_max)
real*8 Khi(N_Fit),KK(N_Ligne)
real*8 ACrPerf,LCrPerf,Pi
real*8 u,v,x,y0,yd
real*8 conv(300),x1,x2,dx,error,epsi
character*48 Info

common/blk/AAmpli,LLarg,Posi,ACrPerf,LCrPerf,x,
s      N_Curvas,N_picos,i
external Convol

```

```

C*****
C****      Convenção para escrever uma Gaussiana:      ****
C*****

```

```

C Gauss(x) = Ampli * exp{-(1/2)[(x - Posi) / Larg]^2}

```

```

C N_Fit: numero maxi de Fit (curvas). N_curvas < N_Fit.

```

C

C Arquivos envolvidos:

C 1) Arquivo de número lógico 1: contém os parâmetros das Gaussianas ajustadas.

C 2) Arquivo de número lógico 2: contém os parâmetros das Gaussianas dos picos deconvoluídos.

C 3) Arquivo de número lógico 3: são listados as Gaussianas que possuem uma largura inferior a largura do cristal perfeito.

C*****

C**** Início do Programa ****

C*****

Pi=dacos(-1.0d0)

epsi=1.0d-4

write(*,*) "Leitura dos dados"

write(*,*)

open(unit=3,file='problem.dat')

C*****

C*** Leitura dos parâmetros de cada Gaussiana para cada curva em ω ou em χ ***

C*** N_Curvas é o número de curvas em ω ou χ ***

C*****

write(*,*) "O arquivo de numero logico 1 e o arquivo"

write(*,*) "que contem os parametros das Gaussianas"

write(*,*)

c read(1,*) Info

l=0

do j=1,N_Ligne

l=l+1

```
read(1,*) KK(j),AA(j),PP(j),LL(j)
if (KK(j).gt.900.0d0) then
  l=l-1
  goto 100
endif
enddo
```

```
100 do k=1,N_Fit
  N_picos(k)=1
enddo
```

```
i=1
N_Curvas=1
Ampli(1,1)=AA(1)
Posi(1,1)=PP(1)
Larg(1,1)=LL(1)
Khi(1)=KK(1)
do k=2,l
  if(KK(k).eq.KK(k-1)) then
    N_picos(i)=N_picos(i)+1
    Ampli(i,N_picos(i))=AA(k)
    Posi(i,N_picos(i))=PP(k)
    Larg(i,N_picos(i))=LL(k)
  else
    i=i+1
    Ampli(i,1)=AA(k)
    Posi(i,1)=PP(k)
    Larg(i,1)=LL(k)
    N_Curvas=N_Curvas+1
  endif
  Khi(i)=KK(k)
```

```
enddo
```

```
write(*,*)
```

```
close(1)
```

```
C*****
```

```
C****   Leitura da meia largura do cristal perfeito, seguindo   ****
```

```
C****   a convenção da fórmula das Gaussianas acima descritas   ****
```

```
C*****
```

```
write(*,*) "Entrar com a largura do cristal perfeito:"
```

```
read(*,*) LCrPerf
```

```
ACrPerf=1.0d0/(LCrPerf*dsqrt(2.0d0*Pi))
```

```
write(*,*)
```

```
C*****
```

```
C****   Comparação das larguras das Gaussianas dos Fits com a largura   ****
```

```
C****   do cristal perfeito. Devemos ter: LCrPerf < Larg(i,j)   ****
```

```
C*****
```

```
flag=0
```

```
do i=1,N_Curvas
```

```
do j=1,N_picos(i)
```

```
if (LCrPerf.ge.Larg(i,j)) then
```

```
Defeitos(i,j)=1
```

```
flag=1
```

```
else
```

```
Defeitos(i,j)=0
```

```
endif
```

```
enddo
```

```
enddo
```

```

if (flag.ne.0) then
  write(*,*) "Deconvolucao nao possivel: um ou mais picos"
  write(*,*) "tem largura menor do que o do cristal perfeito."
  write(*,*) "Ver o arquivo ## problem.dat ##"

```

```

do i=1,N_Curvas
  do j=1,N_picos(i)
    if (Defeitos(i,j).eq.1) then
      write(3,10) "Pico",j," do Fit",i," estreito de mais"
    endif
  enddo
enddo

```

```

stop
endif

```

```

C*****

```

```

C**** Deconvolução ****

```

```

C*****

```

```

write(*,*) "Deconvolucao dos picos"
write(*,*)

```

```

do i=1,N_Curvas
  do j=1,N_picos(i)
    LLarg(i,j)=dsqrt(Larg(i,j)**2-LCrPerf**2)
    AAmpli(i,j)=dsqrt(1.0d0/LLarg(i,j)**2+1.0d0/LCrPerf**2)*
s      Ampli(i,j)/(dsqrt(2.0d0*Pi)*ACrPerf)
    enddo
enddo

```

```

C*****
C**** Saída dos resultados ****
C*****

write(2,*) " Qui Intens. Omega Eta"
do i=1,N_Curvas
write(2,21) (Khi(i),AAmpli(i,j),Posi(i,j),LLarg(i,j),
s      j=1,N_picos(i))
enddo

C*****
C**** Verificação dos resultados através da convolução de cada ****
C**** resultado com o pico do cristal perfeito ****
C*****

write(*,*) "Quer testar os resultados ?"
write(*,*) "Entrar 1 para sim, 0 para nao:"
read(*,*) i_test
write(*,*)

if (i_test.eq.1) then
do i=1,N_Curvas
u=0.0d0
v=0.0d0
do j=1,N_picos(i)
u=u+Posi(i,j)
v=v+Larg(i,j)
enddo
u=u/N_picos(i)
v=v/N_picos(i)
x1=u-10.0d0*v
x2=u+10.0d0*v

```

```

dx=(x2-x1)/199.0d0
call Convol(conv,x1,x2,dx)
k=0
do x=x1,x2*1.001d0,dx
  k=k+1
  y0=0.0d0
  do j=1,N_picos(i)
    y0=y0+Ampli(i,j)*
s    dexp(-0.5d0*((x-Posi(i,j))/Larg(i,j))**2)
  enddo
  error=dabs(y0-conv(k))/y0
  if (error.gt.epsi) then
    write(*,*) "error= ",error," para i=",i
  endif
C  if (i.eq.3) then
C    write(7,*) x,y0,conv(k)
C  endif
  enddo
enddo
endif
write(*,*)

C*****
C*****  Visualização de resultados de deconvolução  *****
C*****

write(*,*) "Entrar com o numero (i) da curva a ser visualizada"
read(*,*) i

if (i.ne.0) then
  u=0.0d0
  v=0.0d0

```

```

do j=1,N_picos(i)
  u=u+Posi(i,j)
  v=v+Larg(i,j)
enddo
u=u/N_picos(i)
v=v/N_picos(i)

x=u-10.1d0*v
do l=1,201
  x=x+0.1d0*v
  y0=0.0d0
  yd=0.0d0
  do j=1,N_picos(i)
    y0=y0+Ampli(i,j)*dexp(-0.5d0*((x-Posi(i,j))/Larg(i,j))**2)
    yd=yd+A*Ampli(i,j)*dexp(-0.5d0*((x-Posi(i,j))/LLarg(i,j))**2)
  enddo

  write(4,30) x,y0,yd
enddo
endif

```

```

C*****
C****  Formato de leitura e escritura  ****
C*****
10 format(A4,i3,A7,i4,A17)
20 format(i3)
21 format(4f12.3)
22 format(47H)
30 format(3f12.3)

stop
end

```

```

C*****
C****  Subroutines  ****
C*****

subroutine Convol(conv,x1,x2,dx)

    implicit none
    integer N_Fit,NG_max
    parameter(N_Fit=1000,NG_max=20)
    integer i,j
    integer N_Curvas,N_picos(N_Fit)
    real*8 AAmpli(N_Fit,NG_max),LLarg(N_Fit,NG_max),
    1 Posi(N_Fit,NG_max)
    real*8 ACrPerf,LCrPerf
    real*8 Simpson,x,x1,x2,dx,a,b,Product
    real*8 conv(300)

    common/blk/AAmpli,LLarg,Posi,ACrPerf,LCrPerf,x,
s      N_Curvas,N_picos,i
    external Simpson,Product

    j=0
    do x=x1,x2*1.001d0,dx
        a=x-10.0d0*LCrPerf
        b=x+10.0d0*LCrPerf
        j=j+1
        conv(j)=Simpson(a,b,Product)
    enddo

    return
end

```

```

C*****
C*** Função Produto do pico do cristal perfeito com uma soma de Gaussianas ***
C*****

real function Product*8(u)

implicit none
integer N_Fit,NG_max
parameter(N_Fit=1000,NG_max=20)
integer i,j
integer N_Curvas,N_picos(N_Fit)
real*8 AAmplic(N_Fit,NG_max),LLarg(N_Fit,NG_max),
l Posi(N_Fit,NG_max)
real*8 ACrPerf,LCrPerf
real*8 x,u

common/blk/AAmplic,LLarg,Posi,ACrPerf,LCrPerf,x,
s      N_Curvas,N_picos,i

Product=0.0d0
do j=1,N_picos(i)
  Product=Product+AAmplic(i,j)*
s      dexp(-0.5d0*((u-Posi(i,j))/LLarg(i,j))**2)
enddo
Product=Product*ACrPerf*dexp(-0.5d0*((x-u)/LCrPerf)**2)

return
end

C*****
C**** Integração com regra de Simpson ****
C*****

real function simpson*8(a,b,f)

```

```

implicit none
real*8 a,b,f
real*8 fj(205),x,h,s1,s2,u
integer*4 i,n
external f

n=50
h=(b-a)/dfloat(2*n)
s1=0.d0
s2=0.d0

do 1 i=1,2*n+1
  x=a+dfloat(i-1)*h
  fj(i)=f(x)
1 continue
do 2 i=1,n-1
  s1=s1+fj(2*i)
  s2=s2+fj(2*i+1)
2 continue

u=h*(fj(1)+fj(2*n+1)+4.d0*(s1+fj(2*n))+2.d0*s2)/3.d0
if (dabs(u).lt.1.d-30) then
  simpson=0.d0
else
  simpson=u
endif
return
end

```

- 1 - ARAÚJO MOREIRA, F.M. *Propriedades cristalográficas, susceptibilidade magnética e resistividade elétrica de ligas Nb_x-Mo_{1-x}* . São Carlos: 1990. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências e Tecnologia, UFSCar.

- 2 - ARNDT, U.W. ; WILLIS, B.T.M. *Single crystal diffractometry*. London: Cambridge University Press, 1966.

- 3 - BACON, G.E. *Neutron diffraction*. 3 ed. Oxford: Clarendon Press, 1975.

- 4 - BACON, G.E. ; LOWDE, R.D. Secondary extinction and neutron crystallography. *Acta Crystallogr.*, v.1, p.303-314, 1948.

- 5 - BALDOCHI, S.L. *Síntese e crescimento de cristais de $BaLiF_3$ puros e dopados com Pb*. São Paulo: 1993. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.

- 6 - BALDOCHI, S.L.; MAZZOCCHI, V.L.; PARENTE, C.B.R.; MORATO, S.P. Study of the Crystalline Quality of Czochralski Grown Barium Lithium Fluoride Single Crystals. *Mat. Res. Buil.*, v.29, n.12, p.1321, 1994.

- 7 - BUERGER, M.J. *Elementary Crystallography*. New York, N.Y.: Wiley, 1963.

- 8 - CATICHA-ELLIS, S. Simultaneous reflections and the mosaic spread in a crystal plane. *Acta Crystallogr.*, A, v.25, p.666, 1969.

- 9 - CLIFFORD, K.B. *Nuclear reactors for research*. Princeton, N.Y.: D. Van Nostrand, 1957.

- 10 - DARWIN, C.G. *Phil. Mag.*, v.27, p.315, 1914.

- 11 - DARWIN, C.G. *Phil. Mag.*, v.27, p.675, 1914.
- 12 - EWALD, P.P. *Ann. Physik.*, v.49, p.117, 1916.
- 13 - EWALD, P.P. *Ann. Physik.*, v.54, p.519, 1917.
- 14 - FREY, B.Y. *Crescimento de cristais KH_2PO_4 por métodos a partir de solução aquosa*. São Paulo: 1991. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.
- 15 - HAGENMULLER, P. *Preparative methods in solid state chemistry*. New York, N.Y.: Academic Press, 1972.
- 16 - KNOLL, G.F. *Radiation detection and measurement*. 2 ed. New York, N.Y.: Wiley, 1989.
- 17 - MAZZOCCHI, V.L. *Estudo das fases α e β do Quartzo com difração múltipla de nêutrons*. São Paulo: 1984. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP.
- 18 - MAZZOCCHI, V.L.; PARENTE, C.B.R. Study of β - Quartz by neutron multiple diffraction. *J. Appl. Cryst.*, v.27, p.475-481, 1994.
- 19 - MOON, R.M.; SHULL, C.G. The effects of simultaneous reflections on single - crystal neutron diffraction intensities. *Acta Crystallogr.*, v.17, p.805, 1964.
- 20 - PARENTE, C.B.R. *Difração múltipla de nêutrons em um cristal de alumínio*. São Paulo: 1972. Tese (Doutoramento) - Instituto de Física, USP.
- 21 - PARENTE, C.B.R.; MAZZOCCHI, V.L. Difração de nêutrons para determinação de estruturas cristalinas. In: SESSÃO DE FÍSICA NUCLEAR EXPERIMENTAL, 4., 5-16 fev., 1990, São Paulo. *Anais...* São Paulo: Sociedade Brasileira de Física.

- 22 - PARENTE, C.B.R.; MAZZOCCHI, V.L.; PIMENTEL, F.J.F. Approximate intensity solutions for the multiple diffraction of neutrons in a many - beam case. *J. Appl. Cryst.*, v.27, p.463-474, 1994.
- 23 - PRESS, W.H.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T.; FLANNERY, B.P. *Numerical recipes in fortran*. 2 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- 24 - SCHNEIDER, J.R. Interpretation of rocking curves measured by γ -ray diffractometry. *J. Appl. Cryst.*, v.7, p.547, 1974.
- 25 - SPIEGEL, M.R. *Manual de fórmulas e tabelas matemáticas*. São Paulo, S.P.: Mc Graw-Hill do Brasil, 1974. (Coleção Schaum).
- 26 - WARREN, B.E. *X-ray diffraction*. Reading, Mass.: Addison Wesley, 1969.
- 27 - WENZEL, R.G.; FULFARO, R.; STASIULEVICIUS, R. *Determinação experimental de parâmetros característicos de cristais monocromadores de nêutrons*. São Paulo: out. 1967. (IEA - Pub - 152).
- 28 - ZACHARIASEN, W.H. *Theory of x-Ray diffraction in crystals*. New York, N.Y.: Dover, 1945.