Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física *Gleb Wataghin*

FI089 Técnicas com Luz Síncrotron - Monografia

Métodos experimentais de difração de raios X

Aluno: Rogério Murilo Grossi

E-mail: grossi@ifi.unicamp.br

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva

Instituto de Física

Universidade Estadual de Campinas

Campinas-SP

Julho 2018

1

Introdução

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Röntgen e nomedo assim pelo fato de sua natureza desconhecida [1]. Ao contrário da luz convencional, os raios-X são invisíveis, mas viajam em linha reta e afetam filmes fotográficos do mesmo modo como a luz. Por outro lado, eles são muito mais penetrantes do que a luz e conseguem atravessar o corpo humano, finas folhas de metal e outros objetos opacos.

Raios-X são uma ferramente essencial para compreender diversas propriedades da matéria condensada, são utilizados em pesquisa e aplicações tecnológicas. São ondas eletromagnéticas e possuem comprimento de onda da ordem das distâncias interatômicas e são capazes de penetrar e interagir com a matéria. E a partir dessa interação trazem informações acerca do arranjo estrutural dos átomos, como por exemplo estrutura de cristais, proteínas e DNA. Com o aprimoramento das fontes seu uso em pesquisas para compreender os diversos fenômenos da matéria condensada tem mostrado cada vez mais a sua capacidade de desvendar diversos fenômenos. Com o desenvolvimento de síncrotrons, e mais recentemente free electron lasers, pulsos de raios X de alta intensidade podem ser gerados e, aliados a lasers pulsados de alta intensidade é possível estudar fenômenos até então não acessíveis com as técnicas convencionais. Esse avanço deu início a uma nova etapa na pesquisa de fenômenos ultrarrápidos, com a possibilidade de

estudar informações estruturais em escalas de tempo ultrarrápidas de uma forma direta.

Interações atômicas ocorrem com uma escala temporal ordem de nanosegundos (10^{-9}). Se quisermos analisar a dinâmica dessas interações, nosso experimento precisa ter uma resolução de picossegundos (10^{-12}) a femtosegundos (10^{-15}). A técnica de *Pump and Probe* é a principal técnica utilizada para estudar fenômenos ultrarrápidos.

Sistemas sob pressão podem apresentar diferentes propriedades estruturais, elétricas e até mesmo magnéticas, por isso são de grande importância.

As técnicas citadas acima serão vistas em mais detalhes e artigos que as utilizaram serão citados como referencias. Este trabalho foca nos aspectos experimentais e sua importância para obtenção de informações essenciais acerca dos materiais e sua natureza.

2

Teoria

2.1 Ondas eletromagnéticas no vácuo

Neste capítulo é descrito o desenvolvimento teórico a cerca da interação da radiação com a matéria bem como a teoria de espalhamento necessária para o entendimento da difração de raios-X. As equações que descrevem as ondas eletromagnéticas são deduzidas a partir das equações de Maxwell no vácuo:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \tag{2.1}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{2.2}$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \tag{2.3}$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \tag{2.4}$$

Aplicando o rotacional em 2.4 e usando 2.2 obtemos:

$$\nabla^2 \vec{B} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \tag{2.5}$$

De modo similar aplicando o rotacional em 2.2 e usando 2.3 obtemos:

$$\nabla^2 \vec{E} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \tag{2.6}$$

As equações 2.5 e 2.6 são equações de onda com velocidade de propagação $c = 1/\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$, sendo c a velocidade da luz no vácuo, e as respectivas soluções são:

$$\vec{B} = \vec{B_0}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \tag{2.7}$$

$$\vec{E} = \vec{E_0}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \tag{2.8}$$

Onde $|\vec{E_0}|$ e $|\vec{B_0}|$ são as amplitudes do campo elétrico e magnético respectivamente, $\vec{k}$ é chamado de vetor de onda, cuja direção corresponde a mesma direção de propagação da onda eletromagnética, seu módulo pode ser escrito em função do comprimento de onda λ_0 como: $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda_0$. E ω é a frequência angular da radiação. Substituindo 2.7 e 2.8 em 2.5 e 2.6 obtemos a seguinte relação:

$$k^2 - \mu_0\epsilon_0\omega^2 = 0 \tag{2.9}$$

2.2 Ondas eletromagnéticas na matéria

Deduzimos agora as equações para ondas eletromagnéticas na matéria, as equações para os campos $\vec{B}$ e $\vec{E}$ são similares as equações obtidas anteriormente (2.5 e 2.6), desta vez temos no lugar de μ_0 e ϵ_0 as quantidades μ e ϵ que são as constantes de permeabilidade magnética (μ) e dielétrica (ϵ) do material (ver equações 2.10 e 2.11).

$$\nabla^2\vec{B} - \epsilon\mu\frac{\partial^2\vec{B}}{\partial t^2} = 0 \tag{2.10}$$

$$\nabla^2\vec{E} - \epsilon\mu\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = 0 \tag{2.11}$$

Os seguintes pontos são de grande importância:

- A velocidade da luz muda de $c = 1/\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$ para $v = c/\sqrt{\mu_r\epsilon_r}$, onde μ_r e ϵ_r são as contantes de permeabilidade magnética e permissividade elétrica relativas, que obedecem a relação:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \tag{2.12}$$

  Com isso definimos $v = c/n$ onde $n = \sqrt{\mu_r\epsilon_r}$ é o índice de refração do material.

- A intensidade da onda eletromagnética não é mais constante e decresce segundo a lei de Lambert: $I = I_0 e^{-\mu x}$, onde μ é o coeficiente de absorção do material.

A relação 2.9 obtida no vácuo se torna $k^2 - \mu\epsilon\omega^2 = 0$ que usando as definições de $n, \epsilon_r,$ e μ_r pode ser escrita como:

$$k^2 = \frac{\omega^2 n^2}{c\ 2} \tag{2.13}$$

Substituindo 2.13 em 2.7 e 2.8 temos:

$$\vec{B} = \vec{B_0} e^{i(\frac{n\omega}{c}\hat{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} \tag{2.14}$$

$$\vec{E} = \vec{E_0} e^{i(\frac{n\omega}{c}\hat{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} \tag{2.15}$$

Por simplicidade usamos o campo elétrico $\vec{E}$ para exemplificar como encontrar o coeficiente de absorção. Em geral o índice de refração é complexo e pode ser escrito como: $n = n_r + i\beta$, onde n_r é a parte real e β a parte imaginária. Substituindo n em 2.15 obtemos:

$$\vec{E} = \vec{E_0} e^{i(\frac{n_r\omega}{c}\hat{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} e^{-\frac{\beta\omega}{c}r} \tag{2.16}$$

O termo $e^{-\frac{\beta\omega}{c}r}$ é responsável pelo decréscimo na amplitude e a intensidade se torna:

$$I = I_0 e^{-\frac{2\beta\omega}{c}r} = I_0 e^{-\mu r} \tag{2.17}$$

2.3 Método de Lorentz

Para estudar as características microscópicas do material a partir de seu índice de refração precisamos calcular o momento de dipolo elétrico $\vec{P}$. Um modo simples de calcularmos $\vec{P}$ é utilizando o método de Lorentz. Neste método utilizamos os campos clássicos e consideramos as oscilações dos elétrons com carga e, massa m e frequência de oscilação ω_i. Na presença de um campo elétrico externo o movimento dos elétrons é dado pela equação diferencial [2]:

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} - \gamma\frac{d\vec{r}}{dt} + \omega_i^2\vec{r} = -\frac{e}{m}\vec{E_0}e^{i\omega t} \tag{2.18}$$

cuja solução é:

$$\vec{r}(t) = -\frac{e}{m}\frac{\vec{E_0}e^{i\omega t}}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \tag{2.19}$$

Cada oscilador da origem a um momento de dipolo elétrico:

$$\vec{p}(t) = -e\vec{r}(t) = \frac{e^2}{m}\frac{\vec{E_0}e^{i\omega t}}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \tag{2.20}$$

Considerando N_i elétrons com frequência ω_i por unidade de volume encontramos o vetor de polarização por unidade de volume $\vec{P}$:

$$\vec{P} = \sum_i N_i \frac{e^2}{m}\frac{\vec{E_0}e^{i\omega t}}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \tag{2.21}$$

De onde calculamos a constante dielétrica relativa:

$$\epsilon_r = 1 + \frac{1}{\epsilon_0}\sum_i N_i \frac{e^2}{m}\frac{\vec{E_0}e^{i\omega t}}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \tag{2.22}$$

2.4 Espalhamento

Uma das quantidade mais importantes na teoria de espalhamento é a secção de choque. A secção de choque diferencial nos permite inferir sobre a intensidade de raios-X espalhados por ângulo sólido, essa quantidade está intimamente relacionada com a distribuição dos átomos na amostra. A partir da equação 2.20 podemos calcular a secção de choque diferencial para um elétron livre, obtendo [2]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \sin^2\theta = r_e^2 \sin^2\theta \tag{2.23}$$

Onde r_e é o raio clássico do elétron e θ é o ângulo entre a direção de $\vec{p}$ e o ponto a ser observado.

Para uma distribuição de elétrons temos:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \sin^2\theta \left| \int \rho(\vec{r'}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r'}} d^3\vec{r'} \right|^2 \tag{2.24}$$

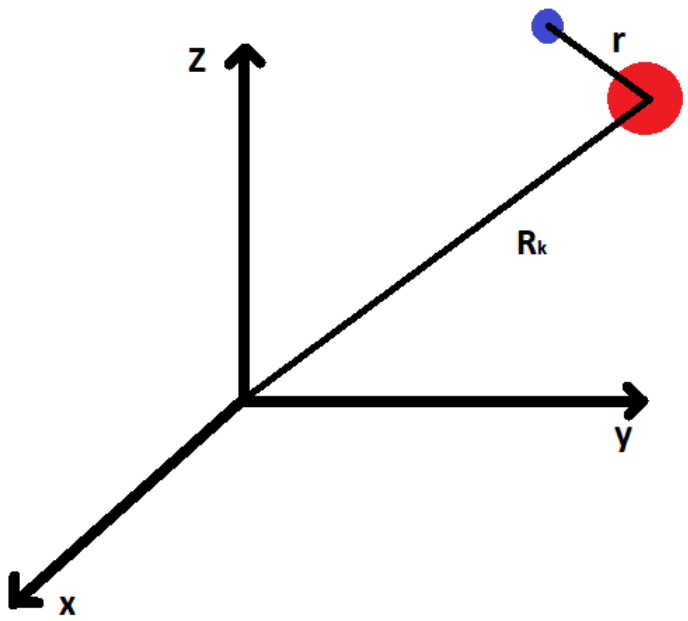


Figura 2.1: Coordenada do elétron a partir de uma origem arbitrária em termos da posição do átomo (circulo vermelho) $\vec{R}_k$ e da posição do elétron (circulo azul) com relação ao átomo ($\vec{r}$).

Onde $\vec{q}$ é o vetor transferência de momento $\vec{q} = \vec{k}_{out} - \vec{k}_{in}$ [3], $\vec{r}$ é a posição do elétron a partir de uma origem arbitrária, e $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica em função da posição.

Escrevemos agora o vetor $\vec{r}$ como a soma de um vetor $\vec{R}_k$ que liga a origem ao k-ésimo átomo mais um vetor ligando o átomo ao elétron responsável pelo espalhamento (ver Figura 2.1).

No caso de estruturas cristalinas podemos reescrever a integral em função da posição da célula unitária ($\vec{R}_i$), estrutura que se repete periodicamente no cristal (ver Figura 2.2). Com essas definições a posição do elétron espalhador pode ser escrita como:

$$\vec{r'} = \vec{R}_i + \vec{R}_k + \vec{r_j} \tag{2.25}$$

Onde $\vec{r_j}$ é a posição do j-ésimo elétron com relação a posição R_k do átomo. Com as equações 2.24 e 2.25 podemos somar sobre todas as células unitárias, obtemos assim:

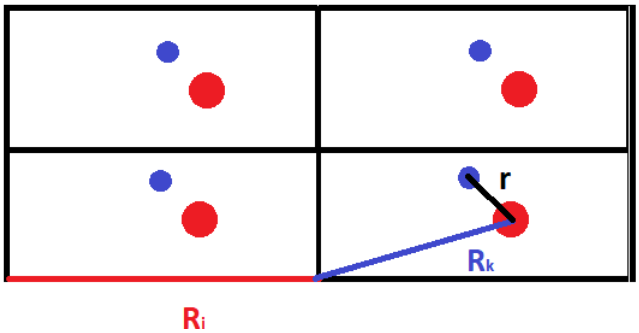


Figura 2.2: A coordenada $\vec{R_i}$ (em vermelho) liga a origem do sistema de coordenadas a origem da célula unitária; $\vec{R_k}$ (em azul) liga a origem a célula unitária à posição do átomo, e o vetor $\vec{r}$, liga o átomo ao elétron

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \sin^2\theta \left| \sum_i e^{i\vec{q}\cdot\vec{R_i}} \sum_k e^{i\vec{q}\cdot\vec{R_k}} \sum_j \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r_j}} d^3\vec{r} \right|^2 \tag{2.26}$$

O somatório em j juntamente com a integral depende apenas do átomo espalhador, vamos definir essa quantidade como $f_j(\vec{q})$, que é o fator de espalhamento atômico. Como o somatório em i refere-se as células unitárias (sempre positivo) definimos o fator de estrutura $F(\vec{q})$, quantidade que nos fornece as instições cristalográficas, e a partir da qual relacionamos as intensidades observadas com as redes cristalinas.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto |F(\vec{q})|^2 = \left| \sum_k f_k e^{i\vec{q}\cdot\vec{R_k}} \right|^2 \tag{2.27}$$

Este capítulo finaliza com a equação 2.27, que juntamente com a teoria acerca das redes de Bravais e redes recíprocas nos permite aferir a respeito do arranjo atômico no cristal.

3

Artigos

Neste capítulo apresenta-se artigos recentemente publicados (entre 2008 - 2018), e uma discussão acerca do experimento e resultados obtidos. A análise é focada na aplicação da teoria apresentado no capítulo 2.

3.1 Distorção Estrutural nos compostos $Eu_3Ir_4Sn_{13}$

O artigo intitulado *Structural Distortion and Magnetic Order in the Intermetallic* $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ [4], publicado por José R. L. Mardegan, Nadir Aliouane, Leticia N. Coelho, Oscar Agüero, Eduardo M. Bittar, Jonathan C. Lang, Pascoal G. Pagliuso, Iris L. Torriani, e Carlos Giles em agosto de 2013 investiga as distorções estruturais e magnéticas a baixa temperatura dos compostos de Remeika de fase cúbica ($Eu_3Ir_4Sn_{13}$) utilizando difração de raios-X (XDR) e espalhamento magnético ressonante (XRMS) além de difração de nêutrons.

Introdução

A família de compostos intermetálicos ternários $R_3M_4Sn_{13}$ apresentam propriedades interessantes como ordenamento antiferromagnético, supercondutividade, comportamento tipo férmion pesado, propriedades termoelétricas, estrutura magnética complexa etc. O composto $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ apresenta transição estrutural em $T^* \approx 57K$, tal transição é marcada pelo surgi-

mento de picos de super-estrutura devido ao deslocamento de íons de Sn dentro da estrutura cúbica do composto. Quando submetidos a pressão hidrostática os compostos $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ exibem a transição estrutural em temperaturas inferiores a T*.

Tabela 3.1: Posições de Wycroff dos íons do composto $Eu_3Ir_4Sn_{13}$

Átomo	Posições de Wyckoff
Eu	6d
Ir	8e
Sn1	2a
Sn2	24k

O composto $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ se cristaliza em uma estrutura cúbica (Figura 3.1) com parâmetro de rede de 9.78Å e posições de Wyckoff conforme Tabela 3.1, as coordenadas (x,y,z) relacionadas as posições de Wyckoff serão obtidas após refinamento.

As medidas de difração de raios-X mostram que a transição estrutural mencionada anteriormente, que ocorre em T* $\approx$ 57K apresenta vetor de propagação $\vec{q} = (0, 1/2, 1/2)$, além disso apresenta ordem antiferromagnética para temperaturas abaixo $T_N \approx 10$ K onde observamos o vetor de propagação $\vec{T} = (0, 1/2, 1/2)$ identico ao observado para a distorção estrutural[4]. O surgimento da super-estrutura é caracterizado pela mudança na estrutura $Pm\bar{3}n$ que é relacionada ao deslocamento dos íons Sn em Sn1 e $Sn2_{12}$ no poliedro da Figura 3.1.

Foram utilizados monocristais de $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ crescidos com a técnica de alto fluxo de Sn. Os cristais foram cortados e polidos na direção [110][1]. As medidas de difração de raios-X (XDR) foram feitas utilizando a geometria Bragg-Brentano. Os cristais de $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ foram refrigerados no criostato utilizando ciclo um fechado de He.

[1]Índices de Miller

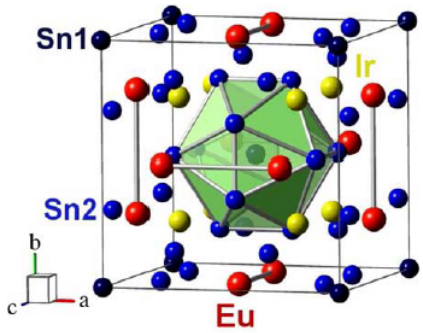


Figura 3.1: Estrutura cristalina do composto $Eu_3Ir_4Sn_{13}$

Resultados

Os padrões de difração de raios-X utilizando-se tubo convencional não permitiram a observação dos picos de super-estrutura, por outro lado quando irradiado com luz síncrotron os picos foram caracterizados. Os tubos convencionais têm baixa intensidade e resolução o que impossibilita a detecção dos picos de super-estrutura, já fontes de luz síncrotron devido a alta corrente, i.e intensidade, permitem a caracterização dos mesmos.

A figura representa a intensidade em função da temperatura do monocristal de $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ na direção $\left(3, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)$ (pico de super-estrutura), é importante notar que acima da temperatura crítica T*= (57.1 ± 0.2) K o pico desaparece.

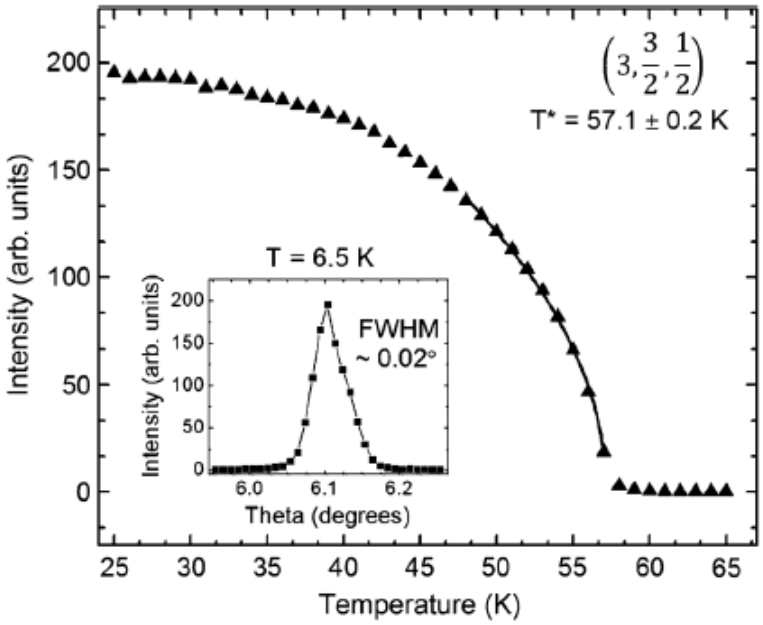


Figura 3.2: Intensidade do pico de super-estrutura $\left(3, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)$ em função da temperatura para o cristal de $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ obtido na borda L_2. A figura inserida mostra a rocking curve do pico de super-estrutura $\left(3, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)$ à temperatura de T = 6.5 K

3.2 Dinâmica estrutural ultra-rápida do composto $BaFe_2As_2$

O artigo intitulado *Ultrafast Structural Dynamics of the Fe-Pnictide Parent Compound* $BaFe_2As_2$ [5] será tema desta secção. A principio o foco será dado ao caráter experimental e técnica utilizada. Utilizando difração de raios-X resolvida no tempo foi investigada a dinâmica estrutural do estado excitado de phonon coerente A_{1g} no composto $BaFe_2As_2$. A fluência depende da intensidade das oscilações de duas reflexões de Bragg específicas com sensibilidade distinta, o que permite quantificar as modificações no tetraedro Fe-As, indicando o aumento do momento magnético do Fe. A técnica experimental que permite a análise dinâmica resolvida no tempo é a *Pump* e *Probe* , descrita a seguir.

Pump and Probe

As medidas realizadas utilizando a técnica de *Pump and Probe* pode ser utilizada para obtermos informação em fenômenos ultra-rápidos, o que nos permite fazer a difração resolvida no tempo. O método é descrito abaixo.

A amostra a ser analisada é atingida pelo *Pump*, um pulso de laser por exemplo, que gera uma excitação (ou outro tipo de resposta) na amostra. Após um tempo pré estabelecido um pulso de *Probe*, que pode ser pulso um laser ou raios-X, atinge a amostra e sua transmissão ou reflexão é medida. Monitorando o pulso de *Probe* em função do tempo, é possível obter informação sobre o tempo de extinção da excitação ou outro processo iniciado pelo *Pump*.

Esta foi a técnica utilizada na amostra de $BaFe_2As_2$, que consiste em enviar um pulso de laser (*Pump*) para excitar a amostra e logo após, um pulso de raios-X (*Probe*). O segundo pulso (*Probe*) realiza a medida de difração sobre a amostra, assim como utilizado na difração de raios-X convencional.

A técnica de *Pump and Probe* também pode ser utilizada com um laser para o *Pump* e outro para o *Probe*, neste caso é necessário uma diferença de fase (temporal) entre *Pump* e *Probe*. O feixe de laser possui algumas caracteristicas importantes tais como o comprimento de onda e

formato do feixe, nesse caso o feixe é pulsado, ou seja, são emitidos pulsos do laser, sendo assim aparecem mais duas características importantes, a duração do pulso e a distância (temporal) entre os pulsos. A duração do pulso está relacionada com a excitação induzida na amostra e a distância entre os pulsos determina a frequência.

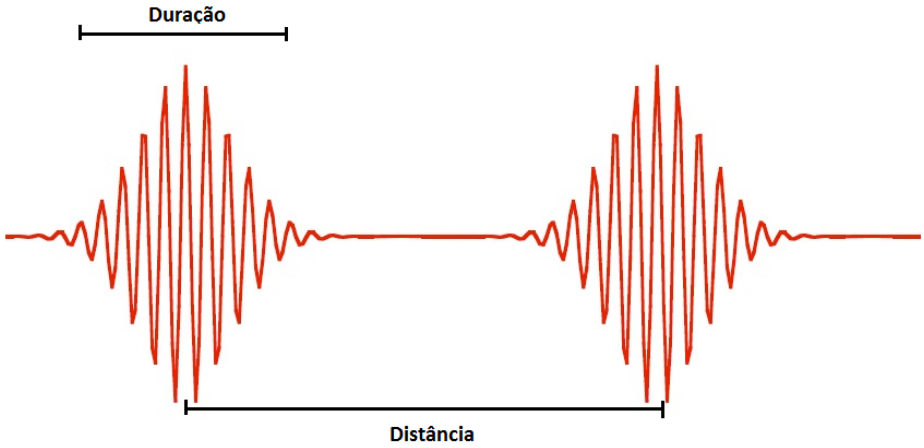


Figura 3.3: Esquema simplificado do gráfico da intensidade (eixo vertical) por tempo (eixo horizontal) de um feixe pulsado. Estão indicadas a duração do pulso e a distância entre os pulsos.

Quando usamos raios-X como *Probe* é conveniente alterar o caminho ótico do feixe de laser para controlar a defasagem temporal. A diferença temporal entre o pulso de *Pump* e o pulso de *Probe* é chamada *delay* (ver figura 3.4). O *delay* pode ser controlado alterando o caminho ótico percorrido pelo pulso de *Pump* ou *Probe*, em geral os espelhos para lasers são mais baratos, então convém alterar o caminho do pulso de *Pump*. Se a diferença entre os caminhos óticos for um múltiplo inteiro da distância entre os pulsos, então o *delay* é nulo pois haverá superposição dos pulsos e ambos chegam juntos na amostra.

Para utilizarmos um pulso de raios-X como *Probe* temos que gerar um pulso com duração e distância entre os pulsos [2] rápidos o suficiente para realizar a medida do efeito dinâmico.

[2] A distância entre pulsos deve sempre ser entendida como uma distância temporal, um $\Delta\tau$.

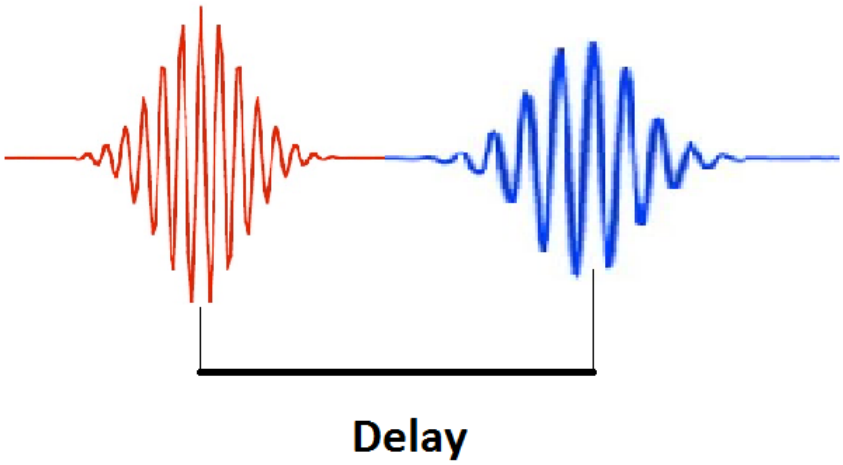


Figura 3.4: Ilustração dos pulsos de *Pump* e *Probe* exemplificando o *delay*. O eixo vertical representa a intensidade e o horizontal o tempo.

Uma maneira mais prática de se realizar experimentos *Pump and Probe* com raios-X é utilizando aceleradores síncrotrons. Sabemos da eletrodinâmica que cargas aceleradas emitem radiação [6], nos síncrotrons a aceleração radial é capaz de produzir radiação desde microondas até *hard X-rays* [3].

A aceleração gerada na mudança da direção da velocidade de uma carga faz com que esta carga gere um pulso de radiação conforme figura 3.5. Regula-se a duração do pulso pela velocidade da carga e pelo tamanho da curva, quanto mais curta a duração do pulso melhor a resolução temporal.

Para gerar um pulso de raios-X com curta duração alguns síncrotrons utilizavam equipamentos como o *chopper*, que permite a passagem do feixe por um tempo pré-estabelecido, controlando assim tanto o tempo do pulso como a distância entre pulsos. Aceleradores mais modernos não necessitam de um *chopper* para controlar a duração do pulso, pois este já é rápido o suficiente.

[3]Pode-se dividir o espectro de raios-X em *soft* e *hard* X-rays. Raios-X tem energia entre 1 e 100 Kev, embora não haja uma definição exata, raios-X com energia maior que 10 Kev geralmente são chamados de *hard X-Rays*.

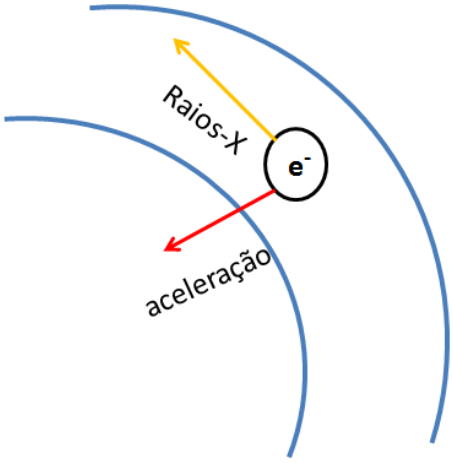


Figura 3.5: Esquema simplificado da emissão de radiação por uma carga.

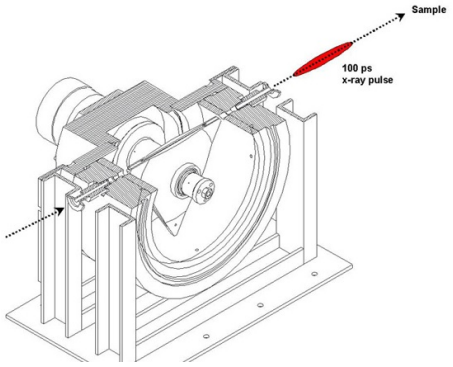


Figura 3.6: Ilustração do *chopper* utilizado para "cortar" o pulso de raios X.

Pequenos pacotes de elétron viajam pelo anel de armazenamento do síncrotron gerando os raios-X. A frequência com que esses pacotes passam pela linha é conhecida como taxa de repetição. A frequência de pulsação do laser deve ser igual a taxa de repetição dos raios X.

Além da frequência de pulsação devemos também coincidir a área iluminada pelo laser com a dos raios-X na amostra, garantindo que a região da amostra que é excitada seja a mesma na qual os raios-X difratam. É importante que o volume da amostra a ser medido pelo pulso de prova seja uniformemente excitado pelo pulso de laser. Para atingir essa condição deve-se levar

em conta a área e a profundidade de penetração dos pulsos na amostra.

Dados e resultados

A intensidade normalizada alterada do *Pump* $\Delta I/I$ da reflexão (1 0 5) é mostrada na figura 3.7 como função do delay pump-probe. Após o aumento ultrarrápido do sinal de difração em $\sim 5\%$ em t_0, o sinal mostra decaimento exponencial com comportamento oscilatório. Tal comportamento é típico do deslocamento de excitação do phonon coerente. Uma mudança abrupta no potêncial atômico induzida pelo laser resulta numa nova posição do potêncial em torno deste mínimo. O decaimento expônencial da intensidade se deve a relaxação bem como ao aquecimento da rede cristalina que influência o sinal do raio-X difratado devido ao efeito de Debye-Waller.

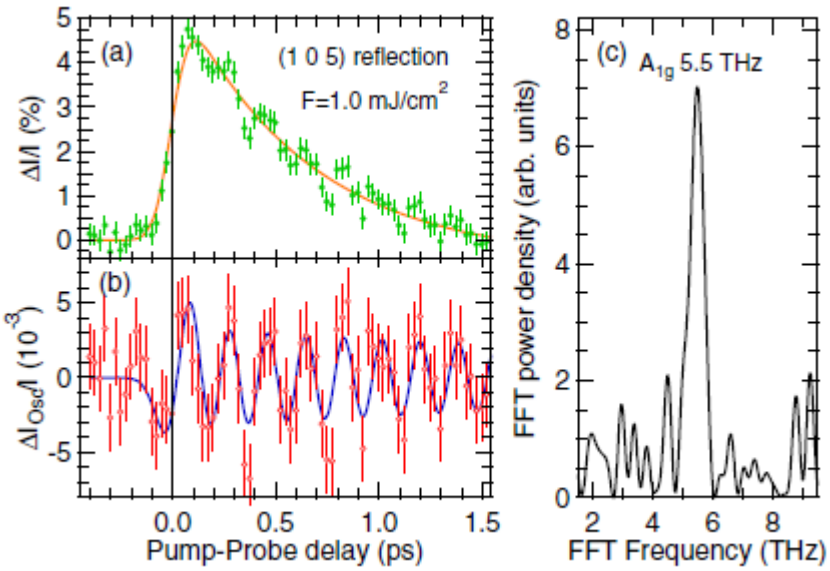


Figura 3.7: (a) Mudança na intensidade do pico (1 0 5) devido ao pulso de pump como função do delay pump-probe para uma fluência de absorção $F = 1.0$ mJ/cm^2. (b) Componente oscilatório após retirar o fit exponêncial dos dados(linha laranja em (a)). (c) Espectro FFT dos dados em (b), mostrando um pico em 5.5 THz.

Em conclusão, usando difração de raios-X resolvida no tempo, foi investigado a estrutura

dinâmica do phonon excitado A_{1g} e seu modo de oscilação no composto $BaFe_2As_2$. Baseado no fator de estrutura calculado, determinou-se a oscilação absoluta e a amplitude do deslocamento. O experimento permite calcular a deformação no potêncial $\Delta\mu/\Delta z = -(1.0 - 1.5)eV/\text{Å}$. O resultado é consistente com o aumento do momento magnético do Fe.

O experimento foi realizado no "Swiss Light Source", Instituto Paul Scherrer, Suíça.

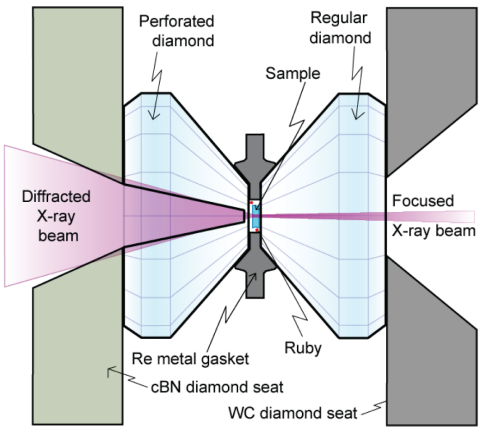
3.3 Transição de fase em alta pressão do composto $Bi_2Fe_4O_9$

Este ultimo artigo foi selecionado devido a uma importante técnica e montagem experimental: Difração sob alta pressão. O artigo é intitulado *High-pressure phase transition of* $Bi_2Fe_4O_9$ [7]. Neste artigo é estudado o comportamento do composto $Bi_2Fe_4O_9$ utilizando-se difração de pó sob alta pressão bem como espectroscopia Ramam. Pressões de até 34.3 GPa foram aplicadas usando uma célula DAC (Diamond anvil cell). Uma transição de fase estrutural reversível foi observada sob a pressão aproximada de 6.89 GPa. A estrutura foi refinada a partir de um monocristal a pressão ambiente e pressões de 4.49, 6.46, 7.26 e 9.4 GPa.

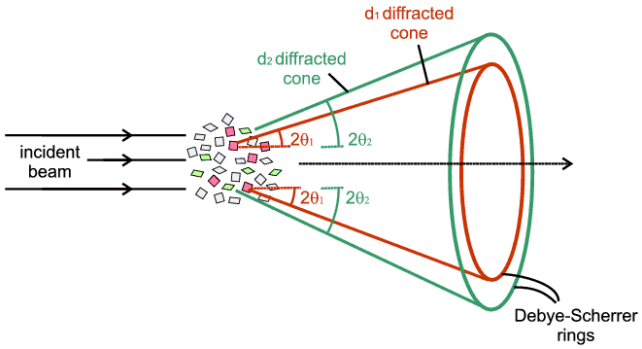
Medidas em alta pressão

Em geral a geometria escolhida para medidas sob alta pressão é do tipo Debye-Scherrer, visto que a amostra localiza-se dentro da célula de pressão de diamante (Diamond anvil cell), na qual a entrada de raios-X é limitada, o que impossibilita a variação angular utilizada na geometria Bragg-Brentano. A Figura 3.8a mostra uma forma esquematizada da célula de pressão de diamante,nota-se que a amostra fica estática e o ângulo de incidência não varia, desse modo a difração se dá por transmissão. Os planos cristalinos difratam na forma de cone conforme Figura 3.8b, devido a tais condições é necessário a utilização de um detector de área que produz imagens bidimensionais como na Figura 3.9

Em células de pressão DAC podemos examinar amostras sólidas e líquidas desde que o diamante não seja danificado. Como os diamantes são inertes, um vasto tipo de amostras podem ser examinados. O mais comum são amostras policristalinas (pó) locadas entre os dois anvils (figura 3.10). Um método muito utilizado para verificar a pressão dentro da DAC é a



(a) Esquema da célula de pressão (DAC)



(b) Esquema de difração por transmissão

Figura 3.8: Representação experimental da difração de pó (XPD).

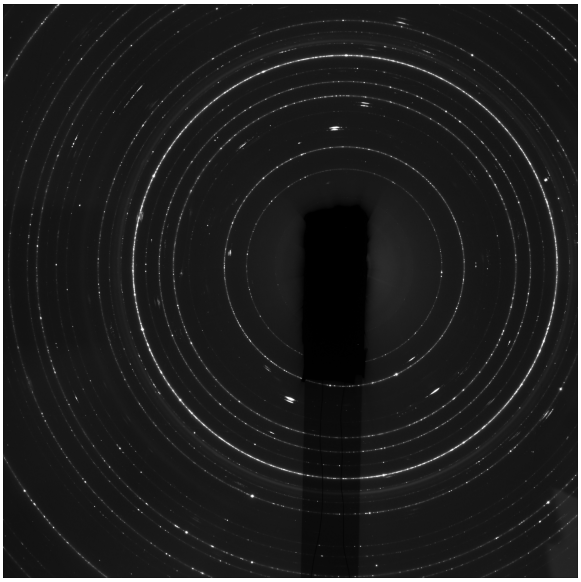


Figura 3.9: Imagem bidimensional gerada por um detector de área.

partir da fluorescência do rubi. Um pequeno rubi ($\sim \mu m$) é colocado junto com a amostra na DAC, por ser quimicamente inerte e apresentar alta fluorescência quando iluminado com laser verde o rubi é uma ótima escolha. Um programa calcula a partir dos picos de fluorescência a pressão a qual o rubi está submetido.

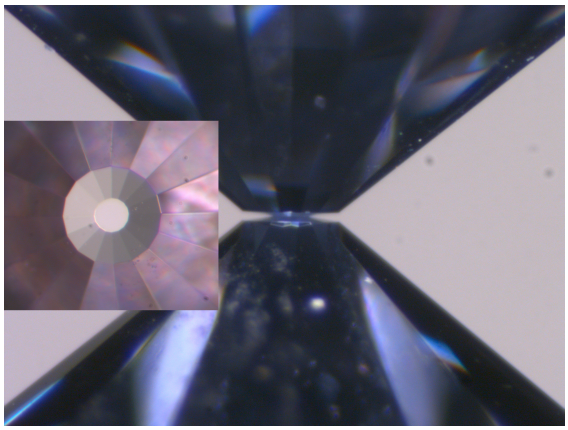


Figura 3.10: Toque entre 2 anvils. As amostras são colocadas entre eles.

A partir das imagens geradas pelo detector, da medida de um padrão e das informações acerca dos raios-X gerados, podemos utilizar programas como Fit2D ou GSAS para obter o difratograma. Em muitas linhas de luz, as configurações são feitas pelo "staff"da linha e o difratoframa é facilmente obtido.

No experimento descrito no artigo a pressão foi elevada aos poucos, utilizou-se neônio como transmissor de pressão

Dados e resultados

É apresentado o padrão de difração (figura 3.11) à pressão ambiente e a 19.2 GPa. Fica clara a mudança na posição e intensidade dos picos, o que indica uma mudança de fase estrutural. Os parâmetros de rede foram obtidos experimentalmente a partir do padrão de difração, observa-se os dados obtidos na tabela 3.2. Fica claro que uma transição de fase estrutural ocorreu entre 6.31 e 7.68 GPa. Entre essas pressões o parâmetro de rede (c) altera-se drasticamente, como indicado na figura 3.12, onde aparecem picos adicionais entre tais pressões. A transição de fase se mantém constante até 26.3 GPa (3.2).

p(GPa)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å^3)
0.0001	7.9746(5)	8.4439(6)	6.0070(3)	404.50(3)
0.0001	7.9763(4)	8.4447(4)	6.0078(3)	404.68(3)
0.0001	7.9811(1)	8.4500(1)	6.0106(1)	405.363(9)
3.20(3)	7.8118(1)	8.3608(1)	5.9625(0)	389.440(7)
4.13(3)	7.7577(2)	8.3413(3)	5.9528(2)	385.21(2)
4.34(3)	7.7507(8)	8.3456(7)	5.9545(4)	385.17(4)
5.28(2)	7.6980(2)	8.3227(2)	5.9443(2)	380.85(2)
5.83(3)	7.6699(6)	8.3193(7)	5.9421(4)	379.16(4)
6.31(3)	7.6524(1)	8.3087(1)	5.9354(1)	377.387(7)
7.68(1)	7.5076(5)	8.3148(3)	11.8526(3)	739.90(5)
8.39(3)	7.4237(2)	8.3232(2)	11.8722(4)	733.58(3)
9.49(1)	7.3398(2)	8.3255(2)	11.8612(5)	725.82(4)
9.80(6)	7.3292(6)	8.3258(8)	11.8440(9)	722.76(8)
10.47(2)	7.2880(3)	8.3273(3)	11.8498(6)	719.18(4)
11.45(3)	7.2196(3)	8.3310(3)	11.8376(6)	712.00(4)
12.19(3)	7.1823(2)	8.3302(2)	11.8280(5)	707.70(4)
12.92(3)	7.1571(5)	8.3295(9)	11.8032(4)	703.66(7)
13.85(2)	7.1035(4)	8.3284(3)	11.8064(5)	698.49(4)
13.94(1)	7.0921(6)	8.3254(4)	11.8108(3)	697.37(5)
14.80(2)	7.0566(2)	8.3276(2)	11.7948(5)	693.13(3)
16.11(2)	7.0007(2)	8.3232(2)	11.7768(4)	686.22(3)
16.86(1)	6.9905(4)	8.3152(4)	11.7826(4)	684.91(6)
16.91(3)	6.9732(1)	8.3252(2)	11.7731(4)	683.48(2)
17.20(3)	6.9442(5)	8.3128(8)	11.7614(5)	678.95(7)
17.88(2)	6.9323(1)	8.3199(2)	11.7571(3)	678.11(2)
18.45(2)	6.9051(1)	8.3198(2)	11.7515(3)	675.13(2)
18.61(2)	6.9180(7)	8.316(1)	11.7560(8)	676.36(9)
19.24(2)	6.8719(1)	8.3224(2)	11.7479(3)	671.88(2)
19.76(3)	6.8743(7)	8.313(1)	11.755(1)	671.79(9)
20.53(3)	6.8501(6)	8.305(1)	11.744(1)	668.10(8)
20.97(3)	6.8283(6)	8.3138(9)	11.741(1)	666.54(7)
22.28(3)	6.7700(6)	8.341(2)	11.738(1)	662.9(1)
22.91(2)	6.7478(9)	8.316(1)	11.743(2)	659.0(1)
24.26(4)	6.7013(6)	8.322(1)	11.725(1)	653.91(8)
25.02(2)	6.6725(6)	8.322(1)	11.719(1)	650.71(9)
26.3(1)	6.645(3)	8.227(4)	11.745(5)	642.1(3)

Tabela 3.2: Parâmetros de rede experimentais obtidos da difração de raios-X.

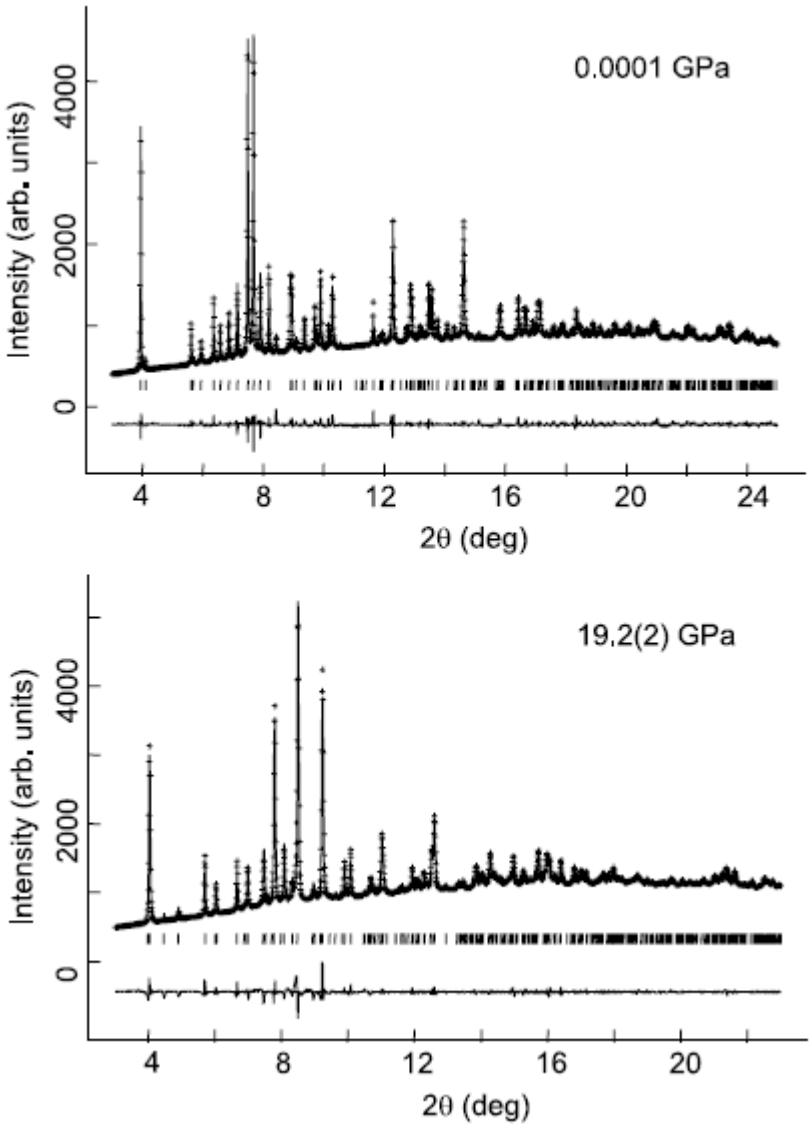


Figura 3.11: Padrão de difração do composto $Bi_2Fe_4O_9$ a pressão ambiente (acima) e à pressão de 19.2 GPa (abaixo). A linha contínua se refere-se fit.

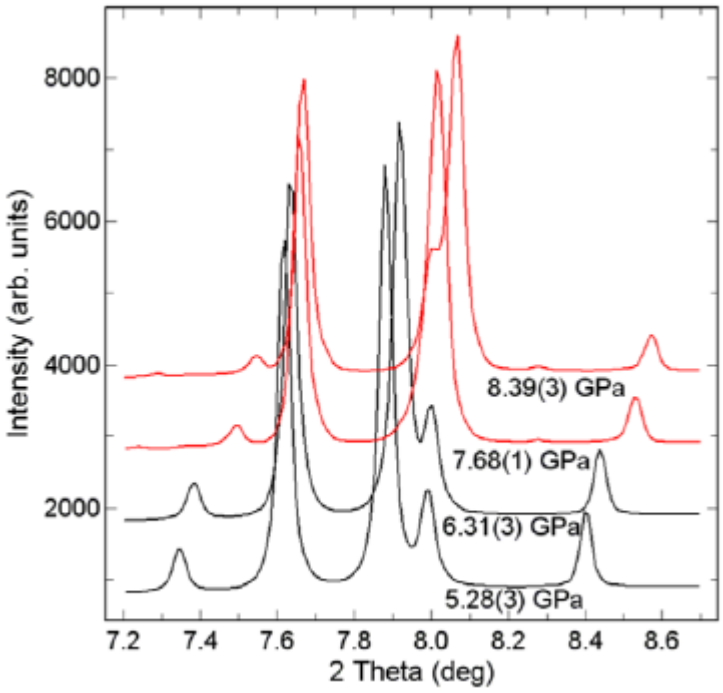


Figura 3.12: Alteração no padrão de difração entre as pressões 6.31 e 7.68 GPa.

4
Conclusões

Este trabalho apresentou aspectos teóricos e experimentais acerca da difração de raios-X. O foco foi dado a possiveis montagens experimentais e diferentes técnicas como: Difração de monocristais, Pump e Probe, difração de policristais com pressão aplicada.

Todos os artigos apresentam diferentes metodologias que utilizam do mesmo aspecto para obtenção de informações estruturais e sua dinâmica: Difração de raio-X.

O trabalho se mostrou de suma importância para o aprendizado de novas técnicas e montagens experimentais.

Referências Bibliográficas

[1] B.D Cullity. *Elements of x-Ray diffraction.* Prentice Hall, 2001.

[2] Settimio Mobilio. *Synchrotron Radiation.* Springer, 2015.

[3] Jens Als-Nielsen. *Elements Of Modern X-Ray Physics.* Wiley, 2017.

[4] J. R. L. Madergan. Structural distortion and magnetic order in the intermetallic $Eu_3Ir_4Sn_{13}$ compound. *IEEE transactions on magnetics*, 49(4652), 2013.

[5] A. Ferrer S. Grübel J. A. Johnson J. Rittmann T. Wolf S. L. Johnson G. Ingold P. Beaud L. Rettig, S. O. Mariager and U. Staub. Ultrafast structural dynamics of the fe-pnictide parent compound $BaFe_2As_2$. *Phys. Rev. Lett.*, 114(067402), 2015.

[6] David J Griffiths. *Introduction to Electrodynamics.* Pearson, 2012.

[7] Alexandra Friedrich et al. *J. Physi.:Condens. Matter*, 24(145401), 2012.