



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

MARCUS AURÉLIO RIBEIRO MIRANDA

O LIMITE DE APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHERRER

FORTALEZA

2017

MARCUS AURÉLIO RIBEIRO MIRANDA

O LIMITE DE APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHERRER

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

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

FORTALEZA
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M6441 Miranda, Marcus Aurélio Ribeiro.

O limite de aplicação da equação de Scherrer / Marcus Aurélio Ribeiro Miranda. – 2017.
108 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

1. Equação de Scherrer. 2. Teoria Dinâmica. 3. Raios-X. 4. Difração. 5. Teoria Cinemática. I. Título.

CDD 530

MARCUS AURÉLIO RIBEIRO MIRANDA

O LIMITE DE APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHERRER

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

Aprovada em 08/12/2017.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Alan Silva de Menezes
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

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

Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

*À minha esposa
Mylene
aos meus pais
e minha família.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar,

Aos meus pais, Raimundo e Maria, pela educação que me deram, pelo amor, carinho e apoio para a realização desse sonho,

A minha irmã e amiga Risolene, que também ajudou na minha criação e sempre me incentivou,

À minha esposa Mylene, pelo amor, carinho, compreensão, amizade, atenção, por compartilhar comigo todas as dores e alegrias dessa jornada. De fato, nenhum agradecimento será suficiente para toda a força que me deu em todos os momentos, muitas vezes se sacrificando por mim. Sem você eu não teria chegado até aqui. Muito obrigado minha princesa. Amo você,

Ao meu filho Samuel, que nos meus momentos mais apertados, iluminava tudo ao chamar *papai*,

À minha sogra, Maria das Graças e ao meu sogro Newton, que juntos com meus pais, minha irmã e minha esposa, ajudaram a criar meu filho durante essa batalha,

À toda a minha família, pelo carinho e amor,

A José Marcos Sasaki, meu orientador desde a iniciação científica, pelas lições na pesquisa e na vida, pelo seu caráter, profissionalismo e amizade. Por acreditar e confiar a mim esse projeto mesmo depois de anos afastado da pesquisa. Pelo incentivo e ajuda. Obrigado,

À 'turma do almoço', os professores Giovanni, Paulo de Tarso, Sasaki, Arimatéia, Erivan, Hermínio, Bosco e Helano, pelas boas gargalhadas e descontração que me ajudaram a manter a sanidade,

Aos amigos da turma de graduação que sempre torceram por mim, César, Eduardo Bedê, Emanuel Henn, Luis, Maxwell, Mylene e Talita.

A todos os colegas de laboratório pela convivência saudável e pela ajuda,

A todos os meus amigos, que se for citar nomes aqui seria a certeza de esquecer alguém,

A todos os professores do Departamento de Física, que de uma forma ou de outra contribuíram para minha formação profissional,

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa,

Ao Programa de Pós-Graduação em Física/UFC, que acolheu este projeto de pesquisa e ofereceu as condições acadêmicas para o seu desenvolvimento.

RESUMO

A equação de Scherrer é uma ferramenta amplamente usada na caracterização de amostras policristalinas, relacionando a largura dos picos de difração com o tamanho dos cristalitos. Essa equação é baseada na teoria cinemática da difração de raios-X, que fornece resultados satisfatórios apenas para cristais pequenos ou com uma densidade alta de defeitos. Para cristais espessos, a teoria dinâmica da difração de raios-X é mais apropriada. Como existe um limite de tamanho dos cristalitos para a aplicação da teoria cinemática, há também um limite análogo, baseado no tamanho dos cristalitos, para a aplicação da equação de Scherrer, que foi determinado para três cristais, Si, CeO₂ e LaB₆ comparando os resultados da equação de Scherrer com as simulações computacionais da teoria dinâmica. Foi sugerido que esse limite depende do coeficiente linear de absorção (μ_0) e do ângulo de Bragg (θ_B). Todavia, por serem restritos a estruturas específicas, esses resultados não têm caráter geral. Nesse trabalho, fazemos um estudo sistemático da influência de vários parâmetros no limite de Scherrer. Primeiro em cristais semelhantes, mas com μ_0 variando de 595,9 a 2726,0 cm⁻¹, mostramos que existem outros parâmetros influenciando esse limite. Depois em estruturas protótipos, nas quais os parâmetros estruturais podiam ser alterados independentemente, mostramos como o limite de Scherrer varia com os fatores de estrutura das reflexões H , \bar{H} e 0; F_H , $F_{\bar{H}}$ e F_0 respectivamente; o volume da célula unitária, V ; o comprimento de onda, λ ; μ_0 ; e o ângulo de Bragg, θ_B . Finalmente, confirmamos os resultados anteriores para uma estrutura geral. Mostramos que o limite de Scherrer é determinado pela redução na profundidade de penetração dos raios-X. No caso de $\mu_0 = 0$, essa redução se dá pela extinção primária, quantificada pelo comprimento de extinção (Λ_0); o limite de Scherrer é igual a $0,119\Lambda_0$. Por outro lado, para Λ_0 suficientemente grande, o limite de Scherrer é diretamente proporcional a $\mu_0/\text{sen } \theta_B$. Quando os dois efeitos atuam ao mesmo tempo, o efeito da absorção é diminuir o limite de Scherrer para valores grandes de Λ_0 , onde essa redução é proporcional a Λ_0 . Também definimos um limite de Scherrer em termos da largura do pico de difração, e nesse caso, mostramos que ele é proporcional à largura de Darwin e não a Λ_0 . Finalmente, chegamos a uma equação de Scherrer corrigida, que fornece os mesmos resultados da teoria dinâmica quando $\mu_0 = 0$.

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

ABSTRACT

The Scherrer equation is a widely used tool in the characterization of polycrystalline samples, relating the width of the diffraction peaks with the size of the crystallites. This equation is based on the kinematical theory of X-ray diffraction, that gives reasonable results only for small crystals or crystals with high density of defects. For thick crystals, the dynamical theory of X-ray diffraction is more appropriate. Since there exists a limit for the size of the crystallites for which the kinematical theory can be applied, there is also an analogous limit in the size of the crystallites for the application of the Scherrer equation, that was determined for three crystals, Si, CeO₂ and LaB₆ comparing the results of the Scherrer equation with the computational simulations using X-ray dynamical theory. It has been suggested that this limit depends on the linear absorption coefficient (μ_0) and the Bragg angle (θ_B). However, because those results were restricted for specific structures, they are not general. In this work, we develop a systematic study of the influence of several parameters in the Scherrer limit. First in similar crystals, but with μ_0 ranging from 595,9 to 2726,0 cm⁻¹, we show that there exist other parameters influencing this limit. After, in prototype structures, in which the structural parameters could be altered independently, we show how the Scherrer limit varies with the structure factor of the reflections H, \overline{H} and 0; F_H , $F_{\overline{H}}$ and F_0 , respectively; the unit cell volume, V ; the wavelength, λ ; μ_0 ; and the Bragg angle, θ_B . Finally, we confirm those results for a general structure. We show that the Scherrer limit is determined by the reduction in the penetration depth of the X-rays. In the case of $\mu_0 = 0$, this reduction is caused by the primary extinction, quantified by the extinction length (Λ_0); the Scherrer limit is equal to $0.119\Lambda_0$. On the other hand, for Λ_0 sufficiently large, the Scherrer limit is directly proportional to $\mu_0/\sin\theta_B$. When both effects act at the same time, the absorption decreases the Scherrer limit for large Λ_0 , where this reduction is proportional to Λ_0 . Also, we have defined a Scherrer limit based on the full width at half maximum and in this case, we showed that it is proportional to the Darwin width and not to Λ_0 . Finally, we developed a corrected form of the Scherrer equation, that gives the same results of the dynamical theory for $\mu_0 = 0$.

Keywords: Scherrer Equation. Dynamical Theory. X-rays. Diffraction. Kinematical Theory

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Uma amostra policristalina é formada por diversas regiões menores, chamadas de cristalitos, que podem ser considerados um cristal perfeito.	17
Figura 2 – Tipos de interferência entre ondas transversais.	19
Figura 3 – Espalhamento de um feixe de raios-X pelos átomos de um cristal.	20
Figura 4 – Difração de um feixe de raios-X por um cristal para ângulos próximos ao ângulo de Bragg.	22
Figura 5 – Soma de p vetores de amplitude A' que diferem entre si por uma fase pequena.	24
Figura 6 – Definição dos estados de polarização do feixe incidente em termos do ângulo χ	30
Figura 7 – <i>Rocking curves</i> calculadas usando a teoria dinâmica, para a reflexão simétrica (111) do cristal de silício.	34
Figura 8 – Geometria de espalhamento para obtenção de uma <i>rocking curve</i>	35
Figura 9 – Limite de Scherrer dos cristais Si, LaB ₆ e CeO ₂	37
Figura 10 – Limite de Scherrer para os cristais da 5 ^a linha da tabela periódica.	40
Figura 11 – <i>Rocking curves</i> do cristal protótipo I.	43
Figura 12 – Limite de Scherrer para o cristal protótipo I em função de \mathcal{F}_H	44
Figura 13 – Efeito do ângulo de Bragg e da absorção no limite de Scherrer.	45
Figura 14 – Efeito do ângulo de Bragg no limite de Scherrer para um cristal com $\mu_0 = 3000 \text{ cm}^{-1}$	46
Figura 15 – Posições atômicas nas células unitárias dos cristais protótipos I e II vistos da direção z	47
Figura 16 – Limite de Scherrer do cristal protótipo II para quatro configurações do fator de estrutura.	50
Figura 17 – Limite de Scherrer em função de \mathcal{F}_H para o caso geral e o cristal protótipo I.	54
Figura 18 – A dependência do limite de Scherrer com V , F_0 , θ_B e λ	55
Figura 19 – Efeito da fase do fator de estrutura no limite de Scherrer para o caso geral com $\mu_0 = 0$ e sem centro de simetria.	57
Figura 20 – Efeito do ângulo de Bragg (θ_B) no limite de Scherrer para o caso geral com $\mu_0 = 0$ e sem centro de simetria.	58

Figura 21 – Efeito do comprimento de onda (λ) no limite de Scherrer para o caso geral com $\mu_0 =$ e sem centro de simetria.	59
Figura 22 – Variação do limite de Scherrer com \mathcal{F}_H , θ_B e λ para o caso geral sem absorção.	61
Figura 23 – Efeito do ângulo de fase do fator de estrutura (ϕ_H) no limite de Scherrer e nas <i>rocking curves</i>	65
Figura 24 – Efeito da absorção ($\mu_0/\text{sen } \theta_B$) no limite de Scherrer para o caso geral.	66
Figura 25 – Efeito do ângulo de fase do fator de estrutura no limite de Scherrer para o caso de cristais acêntricos e com $\mu_0 = 0$	68
Figura 26 – Máximo limite de Scherrer devido à absorção.	69
Figura 27 – Limite de Scherrer definido em termos da largura a meia altura.	71
Figura 28 – Variação do limite de Scherrer em termos de FWHM, com a largura de Darwin.	72
Figura 29 – Ajuste da função correção da equação de Scherrer.	73
Figura 30 – Geometrias de espalhamento: (a) Bragg e (b) Laue.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limite de Scherrer e constantes físicas dos cristais da 5 ^a linha da tabela periódica	39
Tabela 2 – Valores de absorção e f'' utilizado nos cálculos.	42
Tabela 3 – Valores de absorção, f''_A e f''_B usados nos cálculos.	48
Tabela 4 – Parâmetros de entrada para a Equação de Zachariansen 3.57 (ZACHA- RIASEN, 1945) para estudar seus efeitos no Limite de Scherrer.	53
Tabela 5 – Parâmetros de entrada para a Equação de Zachariansen (ZACHARIA- SEN, 1945) para testar o efeito do ângulo ϕ_H no limite de Scherrer.	58
Tabela 6 – Parâmetros a e α obtidos pelo ajuste da função $\mathcal{S}(x) = ax^{-\alpha}$ aos valores calculados do limite de Scherrer para vários θ_B	60
Tabela 7 – Parâmetros p e q obtidos pelo ajuste da função $a = p \sin \theta_B + q$ aos dados da Tabela 6.	61
Tabela 8 – Parâmetros usados para estudar o efeito de Λ_0 e $\mu_0 / \sin \theta_B$ no limite de Scherrer pelo caso geral.	65

LISTA DE SÍMBOLOS

d	distância entre planos atômicos
D_D	Espessura do cristal usada para calcular as <i>rocking curves</i> pela teoria dinâmica
D_S	Tamanho do cristal obtido pela equação de Scherrer
\mathcal{D}_0	Vetor deslocamento elétrico da onda incidente dentro do cristal
D_0^e	Amplitude do vetor deslocamento elétrico da onda incidente dentro do cristal
δ_0	diferença entre o índice de refração e a unidade na faixa de frequência dos raios-X: $n = 1 + \delta_0$
\mathcal{E}_0	Vetor campo elétrico da onda incidente fora do cristal
E_0^e	Amplitude do vetor campo elétrico da onda incidente fora do cristal
FWHM	Largura a meia altura do pico de difração, do inglês <i>full width at half maximum</i>
γ_0	Cosseno diretor do feixe incidente
K_S	Constante de Scherrer
λ	Comprimento de onda
\mathbf{k}_0^e	Vetor de onda do feixe de raios-X incidente, fora do cristal
β_0	Vetor de onda do feixe de raios-X incidente, dentro do cristal
κ	Constante dielétrica
n	Índice de refração
\hat{n}	Normal à superfície do cristal
\mathbf{P}	Polarização
ψ	Polarizabilidade
ψ_H	Coefficiente de Fourier da polarizabilidade
\mathbf{r}	Vetor posição
θ_B	Ângulo de Bragg
\mathbf{u}_0	Vetor incidente na direção de \mathbf{k}_0
ω_0	Frequência da onda de raios-X
e	Carga do elétron
m	Massa do elétron
ϖ	Frequência angular do elétron
V	Volume da célula unitária

β_0	Vetor de onda do feixe incidente de raios-X dentro do cristal.
χ	Ângulo entre \mathbf{D}_0 e o plano formado por β_0 e β_H
b	Fator de assimetria, diferencia entre os casos Bragg e Laue, simétricos ou não
I_H	Intensidade do feixe difratado
I_0	Intensidade do feixe incidente
μ_0	Coefficiente de absorção linear
θ	Ângulo entre o feixe incidente e os planos atômicos
R	Raio clássico do elétron
h, k, l	Índices de Miller
f	fator de espalhamento atômico
f'	Parte real da correção do fator de espalhamento atômico
f''	Parte imaginária da correção do fator de espalhamento atômico
\mathcal{F}_H	Poder de espalhamento da reflexão H.
η	Usado para ajustar a magnitude de \mathcal{F}_H . Tem valores entre 0 e 1
\mathbf{x}	Vetor posição
ϕ_H	Ângulo do fator de estrutura da reflexão H
ϕ'_H	Ângulo da parte do fator de estrutura que contem apenas $f + f'$
ϕ''_H	Ângulo da parte do fator de estrutura que contem apenas f''
\mathcal{S}	Limite de Scherrer
\mathcal{S}_{\max}	Máximo limite de Scherrer
$\mathcal{S}_{\text{FWHM}}$	Limite de Scherrer em termos de largura a meia altura
Λ_0	Comprimento de extinção
Δ_{FWHM}	Região em que os efeitos dinâmicos são mais pronunciados
D_{DS}	Correção da equação de Scherrer para $\mu_0 = 0$
$\rho(r)$	Densidade de carga

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	EQUAÇÃO DE SCHERRER	17
3	TEORIA DINÂMICA - CASO BRAGG	25
3.1	Condições de contorno	25
3.2	O campo de ondas tem que satisfazer as equações de Maxwell	27
4	PROCEDIMENTO PARA O CÁLCULO DO LIMITE DE SCHERRER	35
5	CRISTAIS DA 5ª LINHA DA TABELA PERIÓDICA	38
6	CRISTAL PROTÓTIPO I	41
7	CRISTAL PROTÓTIPO II	47
8	CASO GERAL: $\mu_0 = 0$	51
8.1	Cristais centrossimétricos com $\mu_0 = 0$	51
8.2	Cristais não centrossimétricos com $\mu_0 = 0$	56
8.3	Equação do limite de Scherrer: $\mu_0 = 0$	60
9	CASO GERAL: $\mu_0 \neq 0$	63
9.1	Cristais centrossimétricos com $\mu_0 \neq 0$	63
9.2	Cristais não centrossimétricos com $\mu_0 \neq 0$	67
9.3	Equação do limite de Scherrer: $\mu_0 \neq 0$	68
10	CORREÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHERRER: $\mu_0 = 0$	70
11	CONCLUSÃO	74
12	TRABALHOS FUTUROS	75
	REFERÊNCIAS	76
	APÊNDICE A - TEORIA DINÂMICA - DETALHAMENTO DE ALGUMAS MANIPULAÇÕES ALGÉBRICAS.	79
A.1	Geometria de espalhamento - Casos Laue e Bragg e o parâmetro b	79
A.2	Desvio do ângulo de Bragg - α	80
A.3	As equações fundamentais da teoria dinâmica para o caso geral	81
A.4	Simplificação do sistema fundamental de equações para o caso de dois feixes.	82
A.5	A constante dielétrica	83

	APÊNDICE B - FATOR DE ESTRUTURA DOS CRISTAIS	
	PROTÓTIPO I E II	86
B.1	Protótipo I	86
B.2	Protótipo II	86
	ANEXO A - ARTIGO : <i>THE SCHERRER EQUATION AND</i>	
	<i>THE DYNAMICAL THEORY OF X-RAY DIFFRACTION</i>	88
	ANEXO B - ARTIGO : <i>THE LIMIT OF APPLICATION OF</i>	
	<i>THE SCHERRER EQUATION</i>	95

1 INTRODUÇÃO

A equação de Scherrer é uma ferramenta bastante usada para obter o tamanho de cristalito (D) de amostras policristalinas em um experimento de difração de raios-X. Ela descreve uma relação simples entre a largura a meia altura do pico de difração (FWHM), o ângulo de Bragg (θ_B) e o comprimento de onda dos raios-X (λ). Essa equação é bastante usada na caracterização de materiais porque algumas propriedades físicas desses dependem do tamanho de cristalito. Por exemplo, partículas magnéticas não apresentam histerese se seu volume é menor que um valor crítico, quando essas partículas passam a ser chamadas de superparamagnéticas (KNOBEL et al., 2008). Outro exemplo é a resistência de metais, que depende do tamanho de cristalito (CHENG et al., 2012). Devido à sua importância na caracterização de materiais, é importante saber quais as limitações de sua aplicação.

A derivação da equação de Scherrer é baseada em princípios similares aos da teoria cinemática (ou geométrica) da difração de raios-X, ou seja, depois da onda incidente ser espalhada por um átomo ela não interage com os outros. Além disso, ela não leva em conta o tipo ou poder de espalhamento dos átomos, simetria do cristal ou reflexão usada (a não ser pelo ângulo de Bragg) (WARREN, 1969; KLUG; ALEXANDER, 1974). É notável que mesmo com todas essas simplificações ela forneça resultados aceitáveis quando comparada com outras técnicas como microscopia eletrônica de alta resolução e espalhamento de raios-X de baixo ângulo (ZHANG et al., 2003; SCHEVCHENKO et al., 2003; BORCHERT et al., 2005; SHERWOOD; EMMANUEL, 2006; WEIBEL et al., 2005; YING et al., 2009; CHAHKANDI; MIRZAEI, 2017). Esses resultados aceitáveis são restritos a tamanhos de até algumas centenas de nanômetros, e de fato, Cullity e Stock (2001) sugeriram que a Equação de Scherrer era válida para cristalitos com tamanho máximo de 200 nm. Entretanto, os argumentos usados por esses autores foram baseados na resolução dos difratômetros.

Por outro lado, Muniz et al. (2016) atribuíram o limite de aplicação da equação de Scherrer as premissas usadas na sua derivação, que são válidas para cristais imperfeitos e/ou pequenos (ZACHARIASEN, 1945). Para cristais perfeitos e espessos, as ondas espalhadas por um átomo (ou plano atômico) são também espalhadas por outros átomos (ou planos atômicos) e essas ondas são novamente espalhadas por outros átomos e assim por diante. Esse múltiplo espalhamento cria um campo de ondas dentro do cristal, que é tratado de uma maneira apropriada pela teoria dinâmica da difração de raios-X, que considera a constante dielétrica do cristal uma quantidade complexa e periódica em três dimensões e aplica as equações de Maxwell para descrever as interações entre as ondas. Essa teoria

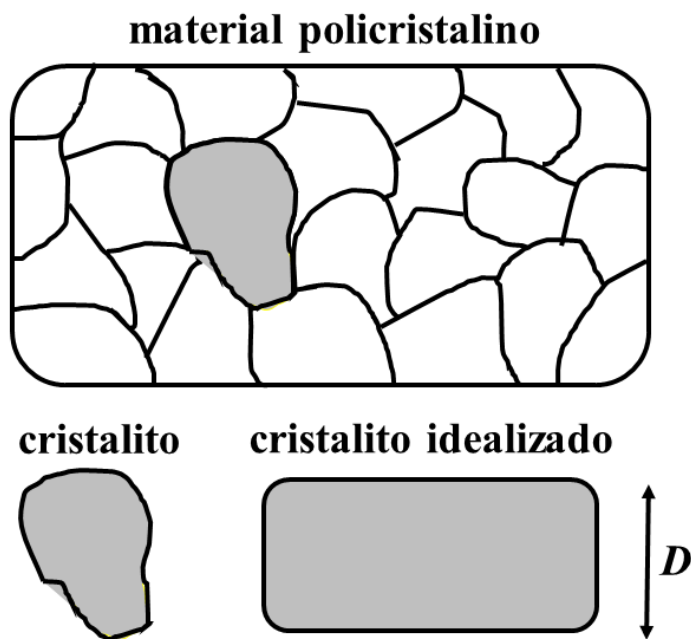
explica fenômenos bem distintos e que não são previstos pela teoria cinemática, como a largura de Darwin, a extinção primária e o efeito Borrmann (DARWIN, 1914a; DARWIN, 1914b; BATTERMAN; COLE, 1964; PINSKER, 1978; AUTHIER; MALGRANGE, 1998; AUTHIER, 2001). Muniz et al. (2016) sugeriram que o limite de aplicação da equação de Scherrer estaria diretamente relacionado com o limite entre as teorias cinemática e dinâmica. Esses autores determinaram o limite de Scherrer para três cristais, Si, CeO₂ e LaB₆, e encontraram indícios de que ele depende do ângulo de Bragg e da absorção. Entretanto, seus resultados não têm aplicação geral.

Nesse trabalho, apresentamos um estudo sistemático dos parâmetros que influenciam o limite de Scherrer. Esse estudo foi realizado por meio de simulações computacionais. Primeiro, usamos cristais com estrutura similar mas com o coeficiente linear de absorção (μ_0) com valores de 595,9 a 2726,0 cm⁻¹. Esses cristais foram escolhidos de forma arbitrária da 5^a linha da tabela periódica dos elementos. Os resultados mostram que o limite de Scherrer não depende apenas de μ_0 . Segundo, criamos uma estrutura protótipo na qual é possível variar os parâmetros estruturais de forma independente. Para essa estrutura mostramos que o limite de Scherrer cresce com o poder de espalhamento (\mathcal{F}_H) de uma reflexão (Equação 6.1) e o ângulo de Bragg. O efeito da absorção é reduzir o limite de Scherrer para valores pequenos de \mathcal{F}_H . Terceiro, criamos uma segunda estrutura protótipo para confirmar os resultados da primeira e também para estudar o efeito da simetria; mostramos que os resultados são independentes do cristal ter ou não um centro de simetria. Quarto, nós calculamos o limite de Scherrer de uma forma geral, onde os parâmetros estruturais são definidos arbitrariamente e vários conjuntos desses parâmetros são usados para representar todas as estruturas cristalinas possíveis. Desses resultados obtidos de uma forma geral, encontramos que o limite de Scherrer é aproximadamente 11,9% do comprimento de extinção (Equação 8.20) e que o efeito da absorção é reduzir esse limite para comprimentos de extinção grandes, impondo nesse limite um valor máximo. Finalmente, definimos um limite de Scherrer em termos da FWHM e mostramos que, nesse caso, ele é diretamente proporcional a largura de Darwin (FWHM_D). Além disso, encontramos uma correção para a equação de Scherrer para o caso de $\mu_0 = 0$.

2 EQUAÇÃO DE SCHERRER

A equação de Scherrer está diretamente ligada a experimentos de difração de raios-X em materiais policristalinos. Nesses materiais, o tamanho obtido por essa equação não é o da amostra como um todo, e sim de uma pequena porção, chamada de cristalito, que pode ser considerada um cristal perfeito. A Figura 1 ilustra um exemplo de estrutura de um desses materiais. Esses cristalitos podem ter tamanhos, formas, composição química e orientação cristalográficas diferentes uns dos outros, e todos esses fatores podem influenciar no resultado da equação de Scherrer. Todavia, neste trabalho, será considerado apenas o que acontece dentro de um cristalito, ou seja, dentro de um cristal perfeito. Além disso, será usado um cristalito com forma de um paralelepípedo, para facilitar os cálculos.

Figura 1 – Uma amostra policristalina é formada por diversas regiões menores, chamadas de cristalitos, que podem ser considerados um cristal perfeito.



Fonte: Elaborada pelo autor

A equação de Scherrer fornece o tamanho de um cristalito, como por exemplo, o mostrado em cinza. Para facilitar os cálculos, foi usado um cristalito em forma de paralelepípedo, onde o tamanho de interesse é a sua espessura, D .

Para se chegar a equação de Scherrer, é preciso primeiramente entender a lei

de Bragg, uma das equações fundamentais no estudo de materiais cristalinos por difração de raios-X, dada por (BRAGG; BRAGG, 1913; BRAGG, 1949)

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta_B, \quad (2.1)$$

onde n é a ordem da reflexão e d é a distância entre os planos atômicos e θ_B é o ângulo de Bragg. Ela baseia-se na interferência entre as ondas eletromagnéticas espalhadas por todos os átomos de um material.

A interferência entre ondas provenientes de duas ou mais fontes distintas pode resultar em interferência construtiva, destrutiva ou parcial, fazendo com que a intensidade da onda resultante seja bem diferente das intensidades das ondas iniciais (HALLIDAY et al., 2011, p. 426). A Figura 2 ilustra esse fenômeno. Considere as ondas **1** e **2**, polarizadas no plano da figura, movendo-se da esquerda para a direita e com o mesmo comprimento de onda (como **1** e **2** são polarizadas no plano, é possível desenhar o campo elétrico sempre nesse plano). A superposição dessas duas ondas resulta na onda **3**. No plano designado por AA' , perpendicular ao plano da figura e à direção de propagação, seus vetores de campo elétrico terão a mesma magnitude, direção e sentido em qualquer instante. O que também é verdade se deslocarmos o plano AA' para qualquer posição em x . Diz-se, nesse caso, que **1** e **2** estão em fase. A amplitude da onda resultante é a soma das amplitudes das ondas iniciais.

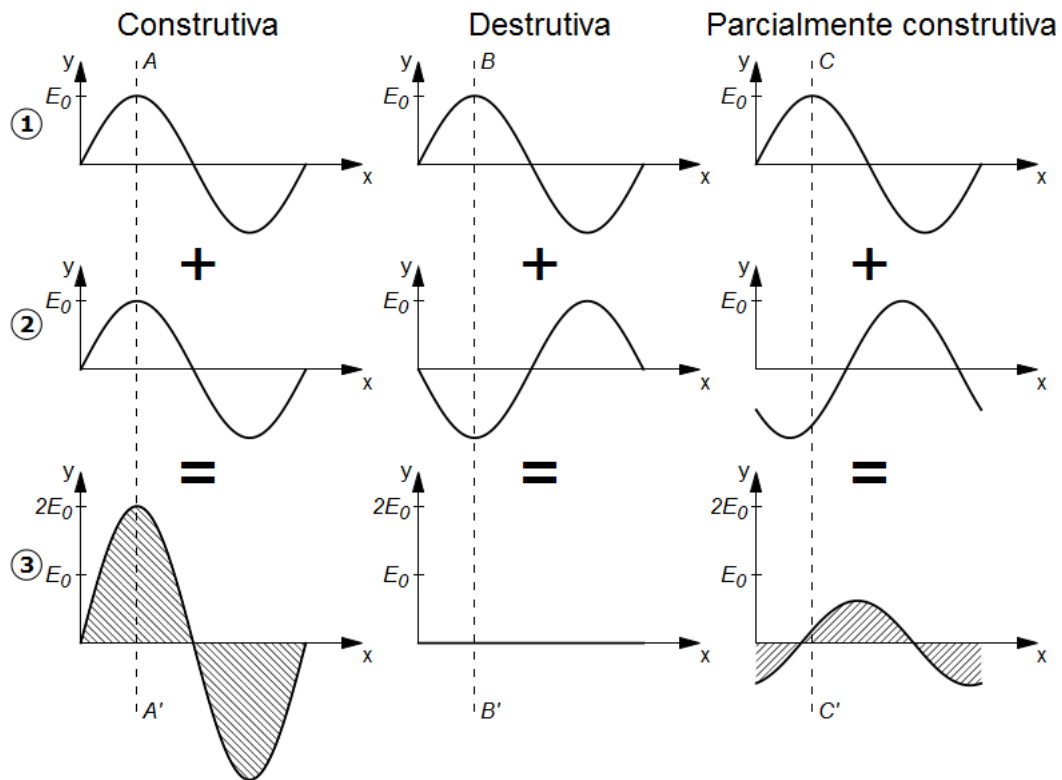
No plano BB' , os vetores campo elétrico de **1** e **2** têm mesma amplitude e direção, porem sentidos opostos em qualquer instante. O que também é verdade para qualquer posição do plano BB' em x . Diz-se, nesse caso, que **1** e **2** estão *completamente fora de fase*. A soma de suas amplitudes é zero.

Os dois casos apresentados anteriormente são extremos, existe a possibilidade de situações intermediárias onde a interferência pode ser parcialmente construtiva ou destrutiva, como ocorre no plano CC' . Nesse caso, os vetores campo elétrico não dobram de valor nem se anulam.

É importante observar o valor da intensidade I , para esses casos de interferência de ondas, pois na prática é o que se mede em um experimento. A intensidade I é igual a média no tempo do vetor de *Poynting*, que para o caso de ondas eletromagnéticas no vácuo é proporcional a E^2 (GRIFFITHS, 1999). Na Figura 2, I está representado pela área hachurada em **3**, mais precisamente, a intensidade é proporcional ao valor numérico absoluto dessa área ao quadrado. Para a interferência construtiva temos o valor máximo para I , para destrutiva o valor zero e, um valor intermediário para interferências parcialmente construtivas.

Na Figura 2 foram mostradas três possibilidades de interferência de duas ondas

Figura 2 – Tipos de interferência entre ondas transversais.



Fonte: Elaborada pelo autor

Na interferência construtiva as ondas estão em fase, ou seja, em uma determinada posição, como por exemplo o plano AA' , a amplitude das duas ondas tem a mesma magnitude em qualquer tempo. Nesse caso, a amplitude da onda resultante é igual a soma das amplitudes das ondas individuais. Já na interferência destrutiva, a amplitude das duas ondas tem magnitudes opostas, e conseqüentemente, a amplitude resultante é igual a zero. Na interferência parcialmente construtiva (ou destrutiva), têm-se uma situação intermediária, onde a amplitude da onda resultante é um valor entre 0 e $2E_0$, dependendo da fase entre as ondas. As linhas AA' , BB' e CC' indicam planos perpendiculares à direção de propagação e ao plano da figura. A intensidade da onda resultante, **3**, é dada pela integração do quadrado da amplitude, em um período (região hachurada).

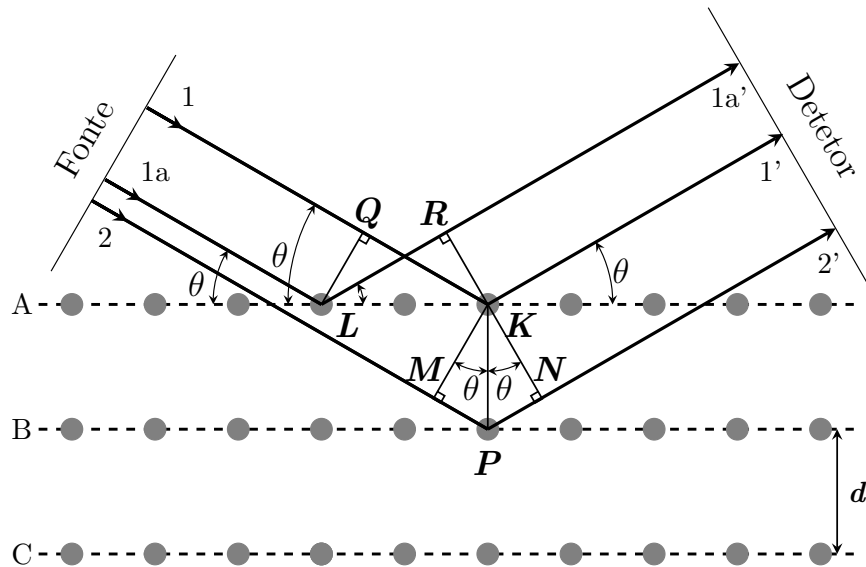
em que a fase entre elas determina a intensidade da onda resultante. O que pode gerar a diferença de fase entre duas ondas é o caminho percorrido por elas. Suponha que a onda **1**, após passar por AA' percorra uma determinada distância l até chegar em BB' . Por outro lado, suponha que a onda **2** tenha percorrido uma distância $l + \lambda/2$, onde λ é o comprimento de onda tanto de **1** quanto de **2**. Isso significa que enquanto o pico de **1** está em BB' o pico de **2** ainda precisa percorrer uma distância $\lambda/2$ até chegar no mesmo plano, gerando assim uma diferença de fase de π , que provoca interferência destrutiva entre essas duas ondas. Caso a diferença de caminho seja diferente de λ e $\lambda/2$ a interferência será parcialmente construtiva.

A interferência das ondas espalhadas pelos diversos átomos de um material

ocorre devido a diferença de caminho percorrido por essas ondas. Desse fenômeno é que se pode deduzir a lei de Bragg. A Figura 3 mostra a seção transversal de um cristal em formato de paralelepípedo, onde os átomos estão arranjados em um conjunto de planos paralelos, A, B e C, normais ao plano da figura e com distância interplanar d . Um feixe de ondas planas de raios-X, viajando no plano da figura, monocromático com comprimento de onda λ , incide sobre esse cristal fazendo um ângulo θ com esses planos.

A Figura 3 também mostra os feixes espalhados por três átomos, K , L e P em uma direção específica; esses feixes também fazem um ângulo θ com os planos de átomos. Sabe-se que essas ondas vão interferir e a diferença entre o caminho percorrido por elas ditará se a interferência será construtiva, destrutiva ou parcial.

Figura 3 – Espalhamento de um feixe de raios-X pelos átomos de um cristal.



Fonte: Elaborada pelo autor

Os símbolos 1 , $1a$ e 2 são exemplos de ondas que compõem o feixe de raios-X incidente, já $1'$, $1a'$ e $2'$ representam as mesmas ondas depois de espalhadas pelos átomos dentro do cristal (representados pelos círculos cinzas). Os ângulos de incidência e espalhamento são designados por θ . Os átomos do cristal podem ser agrupados em planos cristalinos, designados nessa figura por A, B e C. A distância entre planos adjacentes é representada por d .

Quando todos os feixes estão em fase, a intensidade no detetor é máxima devido à interferência construtiva. Nessa situação, a relação entre d , θ e λ é dada pela lei de Bragg. Para chegar a ela, primeiro considere o caso dos feixes 1 e $1a$ espalhados pelos átomos K e L do plano A. A diferença de caminho percorrido por esses feixes desde a fonte até o detetor é dada por:

$$\overline{QK} - \overline{LR} = \overline{KL} \cos \theta - \overline{KL} \cos \theta = 0. \quad (2.2)$$

Pode-se generalizar esse resultado para todos os átomos do plano A desde que os raios espalhados sejam paralelos a $\mathbf{1}'$. Pode-se ir um pouco mais além e incluir todos os casos em que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de espalhamento. Isso vale para qualquer plano analisado em separado. Esse espalhamento assemelha-se à reflexão da luz por um espelho. Vale ressaltar, porém, que o ângulo de incidência e espalhamento são tomados com relação aos planos atômicos, diferindo da ótica, onde os ângulos são tomados com relação à normal da superfície refletora.

Considere agora feixes espalhados por planos diferentes, no caso **1** e **2**, espalhados pelos átomos K e P pertencentes aos planos A e B , respectivamente. A diferença de caminho percorrido pelos feixes **1** e **2** é dada por:

$$\overline{MP} + \overline{NP} = d \operatorname{sen} \theta + d \operatorname{sen} \theta. \quad (2.3)$$

Os feixes **1** e **2** estarão em fase se essa diferença for igual a um número inteiro de comprimentos de onda, o que leva à Lei de Bragg já mostrada na Equação 2.1, onde n é um número inteiro e indica quantos comprimentos de onda cabem na diferença de caminho percorrido pelos feixes espalhados por planos diferentes. Dessa forma, os feixes difratados estão em fase, apenas, em algumas direções bem definidas, $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ correspondentes a $n = 1, 2, 3, \dots$

A Lei de Bragg fornece as direções do feixe difratado, resta analisar o que acontece com a intensidade difratada quando a lei não é satisfeita. O procedimento que será apresentado aqui pode ser encontrado, por exemplo, em Klug e Alexander (1974) e Bragg (1949).

Considere a Figura 4, onde um cristal formado por átomos arranjados em p planos atômicos difrata um feixe de raios-X incidindo com um ângulo $\theta_B + \epsilon$. A intensidade do feixe difratado será máxima quando a diferença no caminho, Δl , percorrido pelos feixes refletidos por planos adjacentes, for um número inteiro de comprimentos de onda (ver Equação 3). No caso da Figura 4, onde o ângulo de incidência difere do ângulo de Bragg por um valor pequeno, ϵ , a diferença de caminho, Δl , pode ser escrita como:

$$\Delta l = 2d \operatorname{sen}(\theta_B + \epsilon), \quad (2.4)$$

$$= 2d[\operatorname{sen} \theta_B \cos \epsilon + \operatorname{sen} \epsilon \cos \theta_B], \quad (2.5)$$

$$= 2d \operatorname{sen} \theta_B \cos \epsilon + 2d \operatorname{sen} \epsilon \cos \theta_B, \quad (2.6)$$

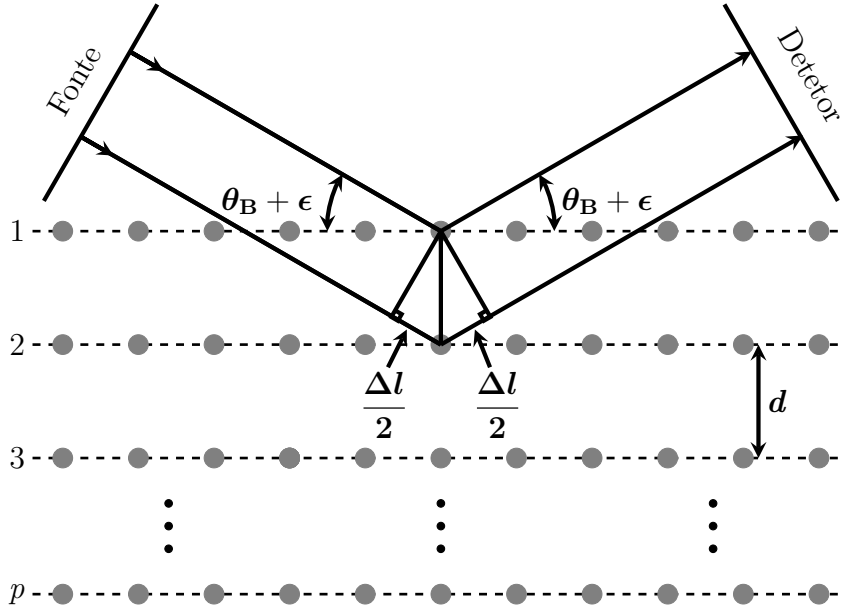
$$\Delta l = n\lambda \cos \epsilon + \operatorname{sen} \epsilon 2d \cos \theta_B. \quad (2.7)$$

Considerando a intensidade do pico difratado apenas nas proximidades do

ângulo de Bragg, pode-se fazer $\epsilon \rightarrow 0$, o que leva a $\cos \epsilon \rightarrow 1$ e $\sin \epsilon \rightarrow \epsilon$, assim:

$$\Delta l = n\lambda + 2\epsilon d \cos \theta_B. \quad (2.8)$$

Figura 4 – Difração de um feixe de raios-X por um cristal para ângulos próximos ao ângulo de Bragg.



Fonte: Elaborada pelo autor

Os ângulos de incidência diferem do ângulo de Bragg, θ_B , por um pequeno valor, ϵ . A diferença no caminho percorrido pelas duas ondas apresentadas é indicada por Δl e a distância entre dois planos atômicos consecutivos é d . Os círculos cinzas representam os átomos e as linhas tracejadas os planos atômicos.

Até esse ponto, a diferença de fase foi dada em unidades de comprimento, e normalmente comparada ao comprimento de onda como forma de avaliar o tipo de interferência. É possível representar essa diferença de fase em unidades de ângulo. Isso deve-se ao fato de podermos escrever as ondas como funções senoidais do tipo:

$$y = A' \sin(\theta + \delta), \quad (2.9)$$

onde A' é a amplitude da onda e δ é a fase. A função seno repete-se a cada 2π ou a cada λ . Assim, é possível associar a fase em ângulo com a fase em comprimento

$$\delta = \Delta l \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.10)$$

Substituindo (2.8) em (2.10) chega-se a

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} [n\lambda + 2\epsilon d \cos \theta_B] \quad (2.11)$$

$$= 2\pi n + \frac{4\pi}{\lambda} \epsilon d \cos \theta_B \quad (2.12)$$

$$\delta = \frac{4\pi \epsilon d \cos \theta_B}{\lambda}, \quad (2.13)$$

onde $2\pi n$ pode ser ignorado, pois, um número inteiro de 2π não altera a fase.

A diferença de fase δ mostrada na Equação 2.13 refere-se às ondas espalhadas por quaisquer dois planos atômicos adjacentes. Assim a onda resultante será igual a soma de ondas com incrementos de fase sucessivos, ou seja,

$$y_T = \sum_{i=1}^p A'_i \sin(\theta + \delta_i), \quad (2.14)$$

$$y_T = A' \sin(\theta) + A' \sin(\theta + \delta) + A' \sin(\theta + 2\delta) + \dots + A' \sin[\theta + (p - 1)\delta]. \quad (2.15)$$

Essa soma também pode ser representada por vetores, ou fasores, como mostra a Figura 5, e é muito semelhante ao problema de difração de uma fenda simples (YOUNG; FREEDMAN, 2009; SCHUSTER; NICHOLSON, 1924). O ângulo β é a diferença angular entre o último e o primeiro vetor. A quantidade pA' é a soma de todos os p vetores no caso de estarem em uma linha reta, enquanto que A_T é a soma dos vetores e cujo valor é

$$A_T = pA' \sin \alpha / \alpha, \quad (2.16)$$

onde $\alpha = \beta/2$.

A diferença de fase entre os planos **1** e **p** é dada por

$$\delta = \frac{p4\pi \epsilon d \cos \theta_B}{\lambda}, \quad (2.17)$$

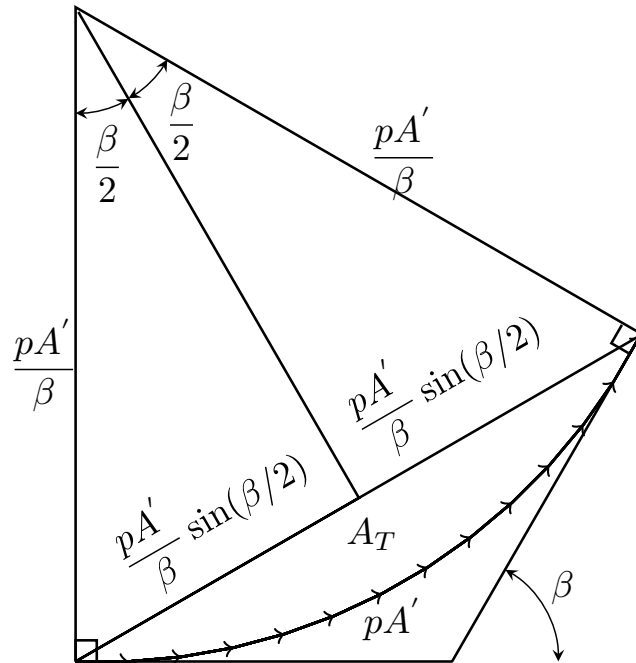
que substituída na Equação 2.16 leva a

$$A_T = \frac{pA' \sin\left(\frac{p2\pi \epsilon d \cos \theta_B}{\lambda}\right)}{\frac{p2\pi \epsilon d \cos \theta_B}{\lambda}}. \quad (2.18)$$

Agora tratamos de um caso bem específico, pois queremos saber para qual valor de ϵ , a intensidade do feixe difratado será metade da intensidade máxima. Como a intensidade é proporcional ao quadrado da amplitude, temos que resolver a seguinte equação:

$$\frac{A_T^2}{(pA')^2} = \frac{\sin^2(\Phi/2)}{(\Phi/2)^2} = \frac{1}{2}, \quad (2.19)$$

Figura 5 – Soma de p vetores de amplitude A' que diferem entre si por uma fase pequena.



Fonte: (YOUNG; FREEDMAN, 2009) adaptada pelo autor.
A soma dos p vetores de amplitude A é representada por A_T . A diferença de fase entre o primeiro e o último vetor é β

$$\text{onde } \Phi/2 = \frac{p2\pi\epsilon d \cos \theta}{\lambda}.$$

A Equação 2.19 pode ser resolvida graficamente ou usando um *software* como o Mathematica, o resultado é $\Phi/2 = 1,4$, o que leva a:

$$\frac{p2\pi\epsilon d \cos \theta_B}{\lambda} = 1,4. \quad (2.20)$$

Obtém-se agora o desvio angular ϵ para que a intensidade caia pela metade:

$$4\epsilon_{1/2} = \frac{0,89\lambda}{D \cos \theta_B}, \quad (2.21)$$

onde $4\epsilon_{1/2}$ é a largura a meia altura na escala de 2θ , e a espessura do cristal é dada por $D = (p - 1)d$.

A Equação 2.21 pode ser reescrita como

$$\text{FWHM} = \frac{K_S \lambda}{D \cos \theta_B}, \quad (2.22)$$

onde K_S é um parâmetro que depende da orientação relativa do vetor de espalhamento e a forma externa do cristal (PATTERSON, 1939; JAMES, 1962; LANGFORD; WILSON, 1978). Para o caso de um cristal em forma de paralelepípedo, $K_S = 0,89$.

3 TEORIA DINÂMICA - CASO BRAGG

Neste capítulo será apresentada a derivação da equação da intensidade para caso Bragg simétrico usando a teoria dinâmica da difração de raios-X. O tratamento e a notação usados aqui seguem os apresentados por Zachariasen (1945).

No capítulo 2, foi visto que a onda de raios-X incidente é a mesma dentro e fora do cristal, ou seja, a onda não muda de direção ou amplitude ao entrar no meio cristalino, sua única interação sendo o espalhamento por um átomo. Esse pressuposto é o mesmo usado no tratamento do fenômeno de difração pela teoria cinemática, na qual o vetor campo elétrico pode ser escrito como

$$\mathcal{E}_0 = \mathbf{E}_0^e \exp(i\omega_0 t - i2\pi \mathbf{k}_0^e \cdot \mathbf{r}), \quad (3.1)$$

onde $\mathbf{k}_0^e = (1/\lambda_0)\hat{\mathbf{u}}_0$ é o vetor de onda e $\hat{\mathbf{u}}_0$ o vetor unitário na direção de propagação, ambos fora do cristal. Considerar a Equação 3.1 válida tanto dentro como fora do cristal significa desprezar a interação da onda incidente com as ondas difratadas dentro do cristal, geradas pela interação da radiação incidente com os elétrons pertencentes aos átomos da rede cristalina. Essa interação dá-se em forma de uma pequena polarização induzida nos átomos pela onda incidente, o que leva à necessidade de expressar as ondas de raios-X no interior do cristal pelo vetor deslocamento elétrico

$$\mathcal{D}_0 = \mathbf{D}_0 \exp(i\omega_0 t - i2\pi \boldsymbol{\beta}_0 \cdot \mathbf{r}). \quad (3.2)$$

Nesse caso, o problema é determinar \mathbf{D}_0 e $\boldsymbol{\beta}_0$, respectivamente a amplitude do deslocamento elétrico e seu vetor de onda. Esse problema pode ser resolvido considerando que: (1) as condições de contorno devem ser satisfeitas na superfície e (2) no interior do cristal, tanto a onda incidente quanto as difratadas têm que formar um conjunto auto-consistente.

3.1 Condições de contorno

Com relação à condição (1), suponha que a superfície do cristal seja plana na fronteira por onde incide a onda da Equação 3.1 e que sua normal seja dada pelo vetor unitário $\hat{\mathbf{n}}$, apontando para dentro do cristal. Escolhendo a origem nessa superfície, sua equação é dada por $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r} = 0$. Nessa fronteira, as condições de contorno ditam que as componentes normais dos vetores deslocamento elétrico e as componentes tangenciais dos vetores campo elétrico são contínuas.

Por definição,

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad (3.3)$$

$$\mathbf{D} = \kappa\mathbf{E}, \quad (3.4)$$

onde κ é a constante dielétrica. Na região dos raios-X essa constante é muito próxima de 1 (BATTERMAN; COLE, 1964), logo as condições de contorno podem ser satisfeitas considerando que $\mathbf{E}_0^e \approx \mathbf{D}_0$ e fazendo os termos ondulatórios das Equações 3.1 e 3.2 iguais em todo o plano $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r} = 0$:

$$\exp(i\omega_0 t - i2\pi\boldsymbol{\beta}_0 \cdot \mathbf{r}) = \exp(i\omega_0 t - i2\pi\mathbf{k}_0^e \cdot \mathbf{r}), \quad (3.5)$$

$$\boldsymbol{\beta}_0 \cdot \mathbf{r} = \mathbf{k}_0^e \cdot \mathbf{r}, \quad (3.6)$$

$$\boldsymbol{\beta}_0 = \mathbf{k}_0^e + \Delta\hat{\mathbf{n}}. \quad (3.7)$$

Em outras palavras, o vetor de onda no interior do cristal só pode diferir do vetor de onda no exterior por uma componente normal à superfície. Para determinar Δ , parte-se de

$$\beta_0 = nk_0^e, \quad (3.8)$$

onde n é o índice de refração, que na região dos raios-X é próximo de 1, o que permite escrevê-lo como:

$$n = 1 + \delta_0, \quad (3.9)$$

onde $|\delta_0| \ll 1$. Consequentemente, o módulo do vetor de onda dentro do cristal pode ser escrito como:

$$\beta_0^2 = (1 + \delta_0)^2 k_0^{e2}, \quad (3.10)$$

$$\beta_0^2 \approx (1 + 2\delta_0)k_0^{e2}, \quad (3.11)$$

onde, no último passo, o termo $(1 + \delta_0)^2$ foi expandido por série de Taylor em torno de $\delta_0 = 0$. Uma expressão para Δ pode ser obtida combinando a Equação 3.11 com o produto escalar da Equação 3.7 com ela mesma:

$$(1 + 2\delta_0)k_0^{e2} = k_0^{e2} + 2\Delta\mathbf{k}_0^e \cdot \hat{\mathbf{n}} + \Delta^2 \overset{0}{\nearrow}, \quad (3.12)$$

$$\Delta = \frac{\delta_0 k_0^e}{\gamma_0}, \quad (3.13)$$

onde foi definido $\gamma_0 \equiv \mathbf{u}_0^e \cdot \hat{\mathbf{n}}$, chamado de cosseno diretor da onda incidente, e o termo de

segunda ordem de Δ foi desprezado.

O vetor β_0 não está completamente determinado porque é preciso encontrar δ_0 , o que será feito mais a frente:

$$\beta_0 = \mathbf{k}_0^e + \frac{\delta_0 k_0^e}{\gamma_0} \hat{\mathbf{n}}. \quad (3.14)$$

3.2 O campo de ondas tem que satisfazer as equações de Maxwell

A onda incidente no interior do cristal é dada pela Equação 3.2. O campo total, por outro lado, é dado pela soma dessa onda com as ondas difratadas. Supondo que existe uma onda difratada para cada vetor da rede recíproca, o campo total dentro do cristal pode ser escrito como

$$\mathcal{D} = \sum_H \mathbf{D}_H \exp(i\omega_0 t - i2\pi\beta_H \cdot \mathbf{r}). \quad (3.15)$$

A onda representada pela equação 3.15 tem que satisfazer a equação de Maxwell:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathcal{E}) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathcal{D}}{\partial t^2}, \quad (3.16)$$

onde c é a velocidade da luz e \mathcal{E} é o campo elétrico total no interior do cristal. Para resolver essa equação é preciso saber a constante dielétrica, que relaciona \mathcal{D} e \mathcal{E} . Entretanto, é possível continuar com as derivações usando apenas duas propriedades de κ . Primeiro, usa-se o fato que é próxima de 1, e pode ser escrita como $\kappa = 1 + \psi$, com $\psi \ll 1$: Daí,

$$\mathcal{E} = \frac{1}{\kappa} \mathcal{D}, \quad (3.17)$$

$$\mathcal{E} = (1 + \psi)^{-1} \mathcal{D}, \text{ e} \quad (3.18)$$

$$\mathcal{E} = (1 - \psi) \mathcal{D}. \quad (3.19)$$

Segundo, como um cristal é um meio periódico, é razoável supor que κ tenha a mesma periodicidade e possa ser dada por uma série de Fourier, conseqüentemente

$$\mathcal{E} = \left[1 - \sum_K \psi_K \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \right] \mathcal{D}, \quad (3.20)$$

onde \mathbf{K} representa um vetor da rede recíproca¹. A quantidade ψ_K é chamada de polarizabilidade e está relacionada com o fator de estrutura, F_H , pela seguinte equação

¹O vetor da rede recíproca pode ser escrito como $\mathbf{H} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, onde h , k e l são os índices de Miller e \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 , e \mathbf{b}_3 são os vetores primitivos da rede recíproca. Já o vetor posição pode ser escrito como $\mathbf{r} = x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3$, onde x , y e z são as coordenadas fracionárias dos átomos dentro da célula unitária e \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , e \mathbf{a}_3 são os vetores primitivos na rede direta, de forma que $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_i = 2\pi$.

(BATTERMAN; COLE, 1964) (ver Apêndice A.5)

$$\psi_H = -\frac{4\pi e^2 F_H}{m\varpi^2 V}, \quad (3.21)$$

onde m , e e ϖ são a massa, a carga e a frequência angular do elétron, respectivamente.

O fator de estrutura é a contribuição da célula unitária para a intensidade do feixe difratado. O quanto cada átomo espalha o feixe incidente é dado pelo fator de espalhamento atômico, f . A intensidade total é obtida somando-se as amplitudes das ondas espalhadas por todos os átomos nessa célula, o que depende da posição relativa deles. A equação do fator de estrutura é dada por

$$F_H = \sum_n (f + f' + if'')_n \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_n), \quad (3.22)$$

onde \mathbf{H} é o vetor da rede recíproca, \mathbf{r} é o vetor posição do átomo e f' e f'' são as correções do fator de espalhamento atômico, também são conhecidas como correções de Höln, que contém todos os detalhes da física da absorção e ressonância (BATTERMAN; COLE, 1964).

Substituindo a Equação 3.20 em 3.16 obtém-se:

$$\nabla \times \nabla \times \left\{ \left[1 - \sum_K \psi_K \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \right] \sum_H \mathbf{D}_H \exp(i\omega_0 t - i2\pi \boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{r}) \right\} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \sum_H \mathbf{D}_H \exp(i\omega_0 t - i2\pi \boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{r}). \quad (3.23)$$

Desenvolvendo a Equação acima (Apêndice A.3) chega-se a:

$$\sum_L [\psi_{H-L} (\boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{D}_L) \boldsymbol{\beta}_H - \psi_{H-L} \beta_H^2 \mathbf{D}_L] = (k_0^2 - \beta_H^2) \mathbf{D}_H. \quad (3.24)$$

Esse é o sistema fundamental de equações da teoria dinâmica de difração de raios-X. Como o número de vetores em uma rede recíproca é infinito, o sistema representado pela Equação 3.24 também tem um número infinito de equações. Todavia, faremos a suposição que apenas os vetores para os quais as condições de Bragg forem satisfeitas é que produzirão ondas com amplitude apreciável. É possível encontrar uma orientação do cristal com relação ao feixe incidente em que há apenas um vetor da rede recíproca está perto da condição de Bragg, logo, tem-se somente um feixe difratado, de forma que apenas $\mathbf{D}_0 \neq 0$ e $\mathbf{D}_H \neq 0$. Com essas restrições o sistema de equações fundamentais é

dado por

$$\begin{cases} \psi_{\bar{H}}(\boldsymbol{\beta}_0 \cdot \mathbf{D}_H)\boldsymbol{\beta}_0 - \psi_{\bar{H}}\beta_0^2\mathbf{D}_H = [k_0^2 - \beta_0^2(1 - \psi_0)]\mathbf{D}_0 \\ \psi_H(\boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{D}_0)\boldsymbol{\beta}_H - \psi_H\beta_H^2\mathbf{D}_0 = [k_0^2 - \beta_H^2(1 - \psi_0)]\mathbf{D}_H. \end{cases} \quad (3.25)$$

A segunda equação do sistema acima revela algumas restrições nas direções dos vetores \mathbf{D} e $\boldsymbol{\beta}$. O vetor \mathbf{D}_H é a soma ponderada de $\boldsymbol{\beta}_H$ e \mathbf{D}_0 , logo esses três vetores estão no mesmo plano. Por outro lado, \mathbf{D}_H e $\boldsymbol{\beta}_H$ são perpendiculares, o que pode ser constatado fazendo o produto escalar de $\boldsymbol{\beta}_H$ com os dois lados da segunda equação do sistema 3.25. De forma similar, fazendo o produto escalar de $\boldsymbol{\beta}_0$ com os dois lados da primeira equação do sistema 3.25, verifica-se que \mathbf{D}_0 e $\boldsymbol{\beta}_0$ também são perpendiculares.

Usando a aproximação do índice de refração dada pela Equação 3.11 é possível simplificar o lado direito das equações 3.25

$$k_0^2 - \beta_0^2(1 - \psi_0) = k_0^2 - k_0^2(1 + 2\delta_0)(1 - \psi_0), \quad (3.26)$$

$$\approx k_0^2 - k_0^2(1 + 2\delta_0 - \psi_0), \quad (3.27)$$

$$\approx -k_0^2(2\delta_0 - \psi_0), \quad (3.28)$$

e

$$k_0^2 - \beta_H^2(1 - \psi_0) \approx -k_0^2(2\delta_H - \psi_0). \quad (3.29)$$

O sistema 3.25 pode ser simplificado ainda mais fazendo o produto escalar da primeira equação com \mathbf{D}_0 e da segunda com \mathbf{D}_H (ver Apêndice A.4),

$$\begin{cases} (2\delta_0 - \psi_0)D_0 - \psi_{\bar{H}}\sin\chi D_H = 0 \\ -\psi_H\sin\chi D_0 + (2\delta_H - \psi_0)D_H = 0, \end{cases} \quad (3.30)$$

onde χ é o ângulo entre \mathbf{D}_0 e $\boldsymbol{\beta}_H$. Esse sistema só tem solução não trivial se o determinante da matriz dos coeficientes for zero. Assim,

$$(2\delta_0 - \psi_0)(2\delta_H - \psi_0) = \psi_H\psi_{\bar{H}}\sin^2\chi, \quad (3.31)$$

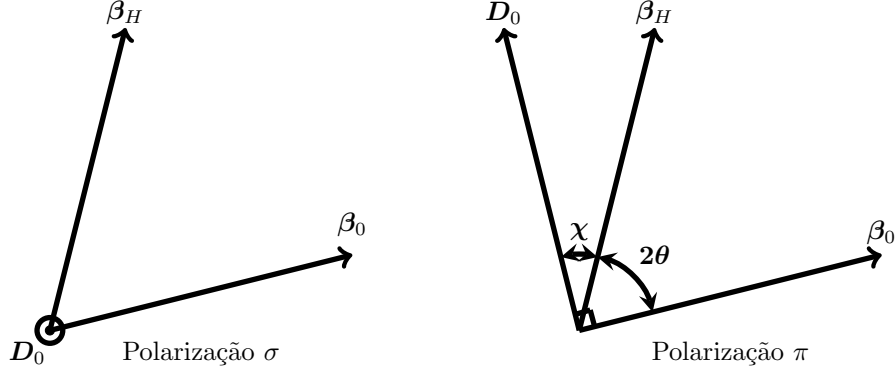
o que leva à seguinte solução

$$x \equiv \frac{D_H}{D_0} = \frac{2\delta_0 - \psi_0}{\psi_{\bar{H}}\sin\chi}. \quad (3.32)$$

Nesse ponto, é conveniente introduzir os estados de polarização da onda incidente e relacioná-los com χ . Quando \mathbf{D}_0 é perpendicular ao plano formado por $\boldsymbol{\beta}_0$ e $\boldsymbol{\beta}_H$, ou seja, $\chi = \pi/2$, tem-se o estado de polarização σ (normal). Quando \mathbf{D}_0 é paralelo ao plano formado por $\boldsymbol{\beta}_0$ e $\boldsymbol{\beta}_H$, ou seja, $\chi = \pi/2 - 2\theta$, tem-se o estado de polarização π

(paralelo) (Fig. 6). Daqui em diante será tratado apenas o caso de polarização normal. O estudo da influência da polarização do feixe incidente no limite de Scherrer será feito em um trabalho posterior.

Figura 6 – Definição dos estados de polarização do feixe incidente em termos do ângulo χ .



Fonte: Elaborada pelo autor

Para a polarização σ , o deslocamento elétrico \mathbf{D} está saindo do plano da folha, logo $\chi = \pi/2$. Enquanto que para a polarização π , tem-se $\chi = (\pi/2) - 2\theta$.

Para que a solução dada pela equação 3.32 seja completamente determinada ainda é necessário encontrar δ_0 . A Equação 3.31 resolve parte desse problema ao fornecer δ_0 em função de δ_H , bastando agora encontrar outra equação relacionando essas duas quantidades, o que pode ser feito combinando $\beta_H = \beta_0 + \mathbf{H}$ com as Equações 3.14 e 3.11, obtendo-se

$$k_0^2(1 + 2\delta_H) = (\mathbf{k}_0^e + \frac{\delta_0 k_0^e}{\gamma_0} \hat{\mathbf{n}} + \mathbf{H}) \cdot (\mathbf{k}_0^e + \frac{\delta_0 k_0^e}{\gamma_0} \hat{\mathbf{n}} + \mathbf{H}) \quad (3.33)$$

$$\delta_H = \frac{1}{b} \delta_0 + \frac{1}{2} \alpha, \quad (3.34)$$

onde $1/b$ serve para diferenciar entre os casos Bragg e Laue, simétricos ou não (ver Apêndice A.1)

$$\frac{1}{b} = \left[1 + \frac{\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{n}}}{\mathbf{k}_o^e \cdot \hat{\mathbf{n}}} \right], \quad (3.35)$$

e α é uma medida angular da diferença entre a direção do feixe incidente e a direção da condição de Bragg (ver Apêndice A.2):

$$\alpha = \left[\frac{H^2}{k_0^2} + \frac{2}{k_0^{\epsilon^2}} \mathbf{k}_o^e \cdot \mathbf{H} \right]. \quad (3.36)$$

Substituindo a Equação 3.34 em 3.31, e considerando apenas a polarização σ ,

tem-se:

$$(2\delta_0 - \psi_0) \left(\frac{2}{b} - \psi_0 + \alpha \right) = \psi_{\bar{H}} \psi_H. \quad (3.37)$$

A equação acima determina δ_0 como

$$\delta_0 = \frac{1}{2} \{ \psi_0 - z \pm \sqrt{q + z^2} \}, \quad (3.38)$$

onde foram usadas as seguintes abreviações:

$$z \equiv \frac{1-b}{2} \psi_0 + \frac{b}{2} \alpha, \quad (3.39)$$

$$q \equiv b \psi_{\bar{H}} \psi_H. \quad (3.40)$$

Pode-se reescrever a Equação 3.37 usando a razão entre as amplitudes das ondas incidentes e difratadas dada pela Equação 3.32

$$x^2 + x \left[(1-b) \frac{\psi_0}{\psi_{\bar{H}}} + \frac{b}{\psi_{\bar{H}}} \alpha \right] - b \frac{\psi_H}{\psi_{\bar{H}}} = 0, \quad (3.41)$$

que resolvida para x , resulta em

$$x = \frac{-z \pm \sqrt{q + z^2}}{\psi_{\bar{H}}}. \quad (3.42)$$

Como existem duas soluções para o par δ_0 e x , há duas ondas incidentes e duas difratadas dentro do cristal. O feixe incidente total é então dado por

$$\mathcal{D}_0 = [\mathbf{D}'_0 \exp(-i\varphi' t_{nr}) + \mathbf{D}''_0 \exp(-i\varphi'' t_{nr})] \exp[i(\omega_0 t - 2\pi \mathbf{k}_0^e \cdot \mathbf{r})], \quad (3.43)$$

onde,

$$\varphi' \equiv 2\pi \frac{k_0 \delta'_0}{\gamma_0}, \quad (3.44)$$

$$\varphi'' \equiv 2\pi \frac{k_0 \delta''_0}{\gamma_0}, \quad (3.45)$$

$$t_{nr} \equiv \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}. \quad (3.46)$$

Por outro lado, o feixe difratado total é dado por

$$\mathcal{D}_H = [x' \mathbf{D}'_0 \exp(-i\varphi' t_{nr}) + x'' \mathbf{D}''_0 \exp(-i\varphi'' t_{nr})] \exp[i\omega_0 t - 2i\pi(\mathbf{k}_0^e + \mathbf{H}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (3.47)$$

Para saber a amplitude dos campos no exterior do cristal é preciso aplicar as

condições de contorno. Na superfície de entrada do feixe incidente, $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r} = 0$, tem-se:

$$D'_0 + D''_0 = E_0^e. \quad (3.48)$$

Considerando um cristal em formato de placa com faces paralelas e espessura t_0 , pode-se aplicar as condições de contorno também no plano $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r} = t_0$. Nesse plano, a onda difratada tem amplitude zero, uma vez que ela emerge na superfície superior. Portanto,

$$c'x'D'_0 + c''x''D''_0 = 0, \quad (3.49)$$

onde,

$$c' \equiv \exp(-\varphi't_0) \text{ e} \quad (3.50)$$

$$c'' \equiv \exp(-\varphi''t_0). \quad (3.51)$$

As Equações 3.48 e 3.49 formam um sistema que define as amplitudes D'_0 e D''_0 :

$$D'_0 = \frac{c''x''}{c''x'' - c'x'} E_0^e \text{ e} \quad (3.52)$$

$$D''_0 = -\frac{c'x'}{c''x'' - c'x'} E_0^e. \quad (3.53)$$

A intensidade do feixe difratado no plano $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r} = 0$ é dada pela razão I_H/I_0^e , que pode ser encontrada de forma explícita usando as Equações 3.47, 3.52 e 3.53:

$$\frac{I_H}{I_0^e} = \frac{|\mathcal{D}_H|^2}{|E_0^e|^2}, \quad (3.54)$$

$$\frac{I_H}{I_0^e} = \frac{|x'D'_0 \exp(-i\varphi't) + x''D''_0 \exp(-i\varphi''t)|^2}{|E_0^e|^2}, \quad (3.55)$$

$$\frac{I_H}{I_0^e} = \left| \frac{x'x''(c'' - c')}{c''x'' - c'x'} \right|^2. \quad (3.56)$$

A Equação 3.56 pode ser escrita de forma mais explícita (ZACHARIASEN, 1945; WILKINS, 1978), como

$$\frac{I_H}{I_0^e} = \frac{b^2 |\psi_H|^2 \{ \text{sen}^2(av) + \text{senh}^2(aw) \}}{|q + z^2| + \{|q + z^2| + |z|^2\} \text{senh}^2(aw) - \{|q + z^2| - |z|^2\} \text{sen}^2(av) + \frac{1}{2} \{ |q + z^2| + |z|^2 \}^2 - |q|^2 \}^{1/2} \text{senh} |2aw| + \text{Im}\{z^*(q + z^2)^{1/2}\} \text{sen}(2av)}, \quad (3.57)$$

onde o asterisco significa o complexo conjugado, $a = \pi kt_0/\gamma_0$, $v = \text{Re}[\sqrt{q + z^2}]$ e $w = \text{Im}[\sqrt{q + z^2}]$.

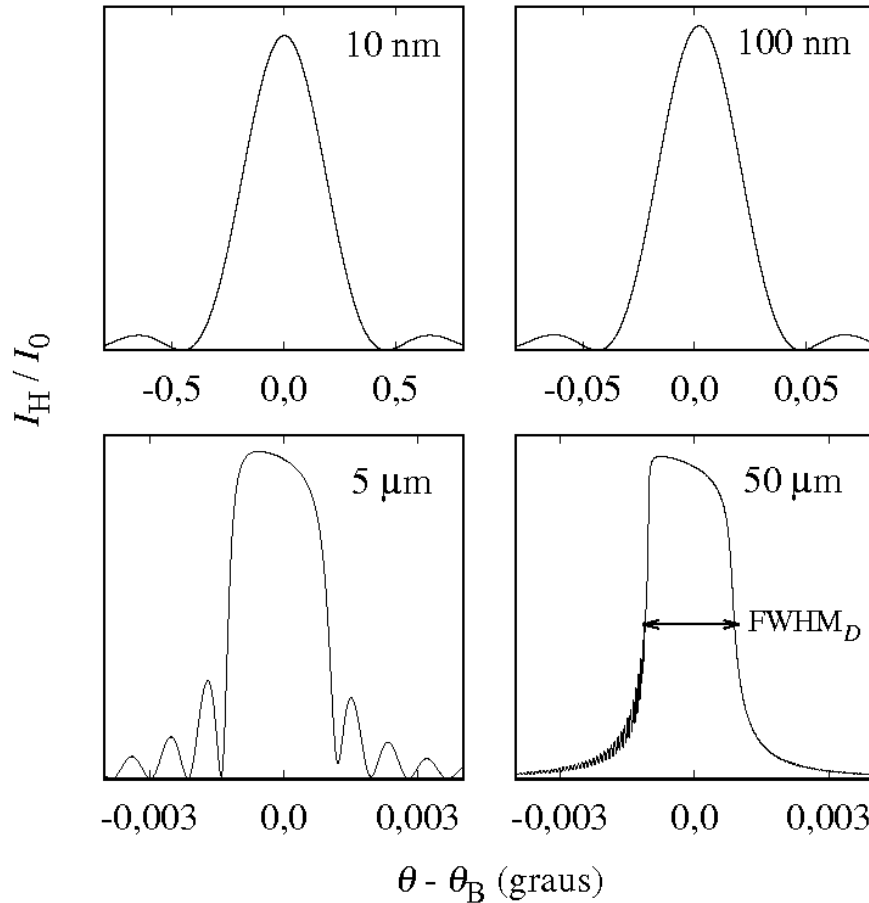
A Equação 3.57 permite calcular o perfil de intensidade do feixe difratado,

I_H/I_0^e , em função de θ , para uma reflexão de um dado cristal no caso Bragg e com polarização σ . Nesse caso, esse perfil também é chamado de *rocking curve*². Para fins ilustrativos, a Figura 7 mostra a forma das *rocking curves* da reflexão (111) do cristal de silício calculadas usando a Equação 3.57. É possível ver nessa figura que o formato do pico muda com a espessura do cristal, mostrando características das teorias cinemática e dinâmica. Para $D = 10$ e 100 nm, as *rocking curves* são simétricas, largas e com franjas laterais de baixa intensidade, essas características são as mesmas dos picos de difração calculados usando a teoria cinemática. Já para $D = 5$ e 50 μm , as *rocking curves* são assimétricas, com o topo do pico achatado e com maior intensidade para desvios negativos do ângulo de Bragg. Essas características não são explicadas pela teoria cinemática, sendo próprias da teoria dinâmica.

A Figura 7 também mostra que a largura da *rocking curve* diminui com o aumento da espessura do cristal de 10 nm até 5 μm . Esse comportamento é esperado de acordo com a equação de Scherrer. Todavia, a largura praticamente não sofre alteração quando a espessura do cristal passa de 5 μm para 50 μm . Essa largura mínima prevista pela teoria dinâmica, e observada em todo cristal perfeito, é conhecida como largura de Darwin (DARWIN, 1914a; DARWIN, 1914b).

²Para obter uma *rocking curve* experimentalmente, fixa-se a fonte e o detector e em seguida faz-se uma varredura do cristal em relação ao feixe incidente monitorando-se a intensidade difratada.

Figura 7 – *Rocking curves* calculadas usando a teoria dinâmica, para a reflexão simétrica (111) do cristal de silício.



Fonte: Elaborada pelo autor

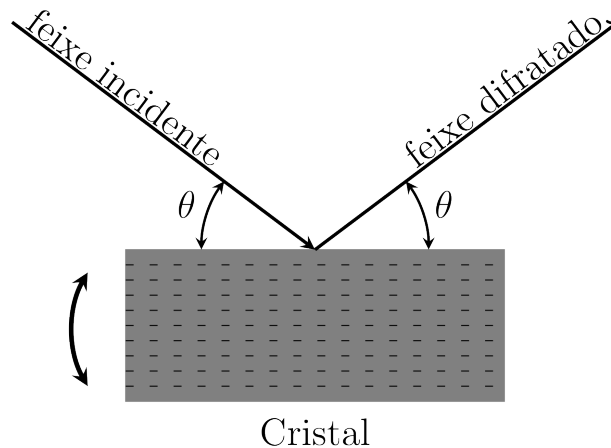
Essas curvas exemplificam algumas características das *rocking curves* obtidas usando a teoria dinâmica. Para cristais com espessuras pequenas, nesse caso $t_0 = 10$ e 100 nm, as curvas apresentam um pico central e franjas laterais de baixa intensidade e largas. Esse mesmo resultado pode ser obtido usando a teoria cinemática. A medida que a espessura do cristal cresce, $t_0 = 5 \mu\text{m}$, o pico se assemelha mais a um platô; ainda há franjas laterais, mas agora mais estreitas e intensas. No limite de $t_0 \rightarrow \infty$ ($50 \mu\text{m}$) a largura a meia altura atinge um valor mínimo, indicado aqui por FWHM_D , que é chamado de largura de Darwin. A assimetria do pico deve-se a absorção; na região bem próxima ao ângulo de Bragg, o deslocamento elétrico dentro do cristal forma ondas estacionárias. Os nós dessas ondas coincidem com os planos atômicos para $\theta < \theta_B$, logo não há absorção. Já para $\theta > \theta_B$ o máximo dessas ondas coincidem com os planos atômicos, provocando absorção e consequentemente um menor valor de I_H/I_0 . Os cálculos foram feitos para a reflexão (111) do cristal de silício, geometria Bragg simétrico ($b = -1$), usando $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Os fatores de espalhamento atômicos foram calculados com os coeficientes dados por Waasmaier e Kirfel (1995) e as correções devido ao espalhamento anômalo dadas por Cromer (1970).

4 PROCEDIMENTO PARA O CÁLCULO DO LIMITE DE SCHERRER

Todas as *rocking curves*, nesse trabalho, foram calculadas usando a Equação 3.57 para a geometria de espalhamento Bragg simétrico, onde $b = -1$, e polarização σ (Fig. 8).

O procedimento para determinar o Limite de Scherrer consiste, primeiramente, em calcular a *rocking curve* de um cristal com espessura D_D usando a Equação 3.57. Uma *rocking curve* é obtida medindo-se a intensidade do feixe difratado em função de θ . Todavia, é mais comum utilizar 2θ , que indica o ângulo entre o feixe difratado com o incidente.

Figura 8 – Geometria de espalhamento para obtenção de uma *rocking curve*.



Fonte: Elaborada pelo autor

Os planos atômicos são representados pelas linhas tracejadas.
Para o caso de polarização σ o campo elétrico é perpendicular ao plano da figura.

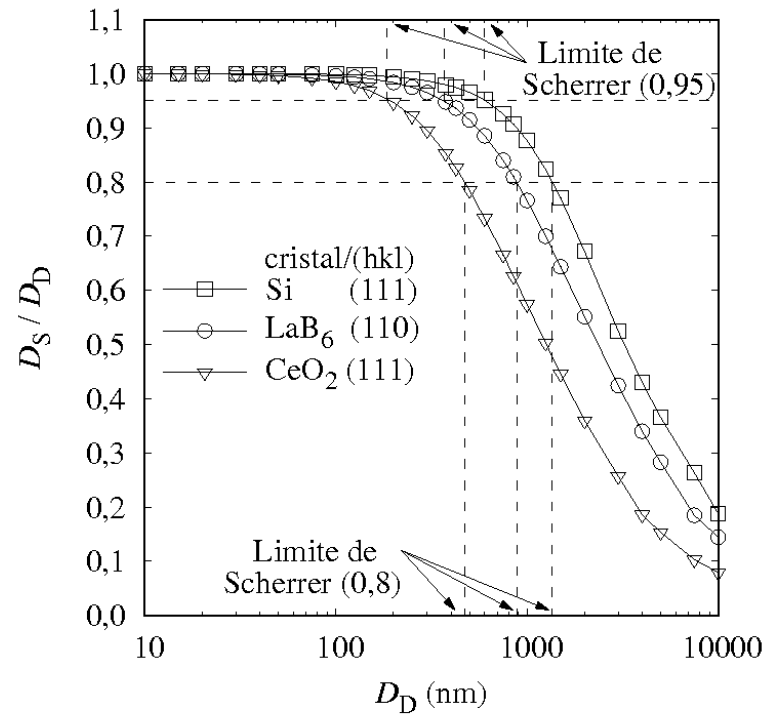
O segundo passo é medir a largura a meia altura (FWHM) dessa *rocking curve*, que é igual a diferença angular das duas posições onde a intensidade é metade da máxima. Devido a complexidade da Equação 3.57 não há uma forma analítica simples para obter a largura a meia altura, conseqüentemente, usa-se esse método numérico¹. O terceiro passo é substituir essa FWHM na equação de Scherrer e obter a espessura do cristal, D_S (AZÁROFF, 1968; KLUG; ALEXANDER, 1974; BURTON et al., 2009; HOLZWARTH; GIBSON, 2011; LANGFORD; WILSON, 1978; PATTERSON, 1939; VIVES et al., 2004; SCHERRER, 1918). A razão D_S/D_D é utilizada para indicar o quanto o valor da espessura do cristal extraída pela equação de Scherrer (D_S) está próxima do valor esperado (D_D).

¹No limite para cristais infinitamente espessos a FWHM é chamada de largura de Darwin, e nesse caso há uma expressão analítica para ela, dada pela Equação 10.1

O procedimento descrito no parágrafo anterior é repetido para uma série de valores de D_D indo desde alguns nanômetros até alguns micrômetros. Muniz et al. (2016) estabeleceram como limite de Scherrer a espessura do cristal (D_D) para o qual $D_S/D_D = 0,8$. Esses autores argumentaram que esse limite é razoável de um ponto de vista experimental, onde consideraram aceitável um erro de 20%.

Todavia, nesse trabalho busca-se determinar com mais precisão o ponto em que a equação de Scherrer começa a perder a validade. Logo, uma definição do limite de Scherrer mais restrita é necessária. Consequentemente, para esse trabalho o limite é definido como a espessura do cristal (D_D) para o qual $D_S/D_D = 0,95$. A Figura 9 ilustra a definição do Limite de Scherrer para os cristais de CeO_2 , LaB_6 e Si onde foram usadas as reflexões (111), (110) e (111) respectivamente.

Figura 9 – Limite de Scherrer dos cristais Si, LaB₆ e CeO₂.



Fonte: (MUNIZ et al., 2016) (adaptado pelo autor)

Muniz et al. (2016) definiram o limite de Scherrer como o valor de D_D para o qual a razão $D_S / D_D = 0,8$, pois consideraram esse erro aceitável do ponto de vista experimental. No presente trabalho, esse limite é definido como o valor de D_D para o qual a razão $D_S / D_D = 0,95$ de forma a determinar com mais precisão o ponto em que a equação de Scherrer começa a perder a validade. A espessura do cristal obtida usando a equação de Scherrer é D_S , o comprimento de onda usado foi $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ (radiação $K\alpha_1$ do cobre), os fatores de espalhamento atômicos foram calculados com os coeficientes dados por Waasmaier e Kirfel (1995) e as correções devido ao espalhamento anômalo dadas por Cromer (1970). As linhas através dos pontos são apenas guia para os olhos.

5 CRISTAIS DA 5ª LINHA DA TABELA PERIÓDICA

Os valores do limite de Scherrer obtidos para os cristais de CeO₂, LaB₆ e Si no capítulo 4 foram respectivamente 472,1 nm, 876,6 nm e 1363,8 nm. Muniz et al. (2016) propuseram que esses valores do limite de Scherrer são inversamente proporcionais aos coeficientes de absorção linear (μ_0), que para esses cristais são: 2117,3 cm⁻¹, 1091,6 cm⁻¹ e 143 cm⁻¹, respectivamente. Essa proposta é coerente com o limite entre as teorias cinemática e dinâmica dado pela quantidade $\mu_0 D$, que quando é muito menor que 1, os picos de difração podem ser descritos satisfatoriamente pela teoria cinemática da difração de raios-X (ZACHARIASEN, 1945). Como a equação de Scherrer é derivada na teoria cinemática, é de se esperar que ela forneça o valor correto do tamanho do cristalito, portanto quanto menor o valor de μ_0 maior será o limite de Scherrer.

Para testar a hipótese de Muniz et al. (2016) o limite de Scherrer foi calculado para uma série de cristais com coeficientes de absorção linear diferentes. Para tanto, foram escolhidos cristais do grupo espacial $Fm\bar{3}m$ com apenas um tipo de átomo na célula unitária. Para obter vários valores de μ_0 de uma forma sistemática, foram usados apenas os átomos da 5ª linha da tabela periódica: Y, Zr, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb e Xe.

O valor do coeficiente de absorção linear é dado por (AUTHIER, 2001):

$$\mu_0 = 2R\lambda\text{Im}[F_{000}]/V, \quad (5.1)$$

onde R é o raio clássico do elétron cujo valor é $R = 2.817940 \times 10^{-15} m$ (MOHR; TAYLOR, 2000) e λ é o comprimento de onda da radiação utilizada. A quantidade F_{000} é o valor do fator de estrutura para $\theta_B = 0$, cuja expressão é obtida fazendo $h = 0$, $k = 0$ e $l = 0$ na Equação 3.22. Para o caso específico do grupo espacial $Fm\bar{3}m$ com apenas um tipo de átomo, cujas posições equivalentes são $(0, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, a expressão de $\text{Im}[F_{000}]$ é dada por:

$$\text{Im}[F_{000}] = 4f''. \quad (5.2)$$

Pode-se perceber pelas Equações 5.1 e 5.2 que o coeficiente de absorção é diretamente proporcional a f'' e inversamente proporcional ao volume da célula unitária. Os cristais da 5ª linha da tabela periódica tem valores crescentes de f'' com o número atômico, o que resulta em uma sequência de valores crescentes de μ_0 (Tabela 1). Percebe-se que os valores são crescentes até o Rh, a partir do qual não tem mais um comportamento linear. Isso acontece devido ao comportamento do parâmetro de rede que, após Rh,

Tabela 1 – Limite de Scherrer e constantes físicas dos cristais da 5ª linha da tabela periódica

Cristal	Z	μ_0 (cm ⁻¹)	Limite de Scherrer (nm)	Parâmetro de rede (Å)	F_{111}	f'^a	f''^a	#ICSD ^b
Y	39	595.9	232,2	4.97	126,1	-0.2788	2,107	41510
Zr	40	862.1	191,3	4.51	126,4	-0.1808	2,278	41511
Mo	42	1455.0	149,6	4.51	129,8	-0.02557	2,743	41513
Tc	43	1748.8	138,4	3.9	131,6	0.01971	2,988	41514
Ru	44	2015.1	130,0	3.83	135,3	0.07269	3,261	41515
Rh	45	2726.0	113,8	3.591	136,1	0.1195	3,636	171677
Pd	46	2330.5	126,7	3.9	145,4	0.1739	3,982	41517
Ag	47	2169.8	133,4	4.0855	151,2	0.1754	4,262	52257
Sn	50	700.7	286,7	6.489	178,6	0.08831	5,515	40039
Sb	51	2005.7	154,4	4.61	167,7	-0.01459	5,660	52198
Xe	54	1161.2	245,6	6.132	189,5	-0.3546	7,712	43428

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os cristais têm grupo espacial $Fm\bar{3}m$ com apenas um tipo de átomo na cela unitária. O comprimento de onda utilizado foi $\lambda = 1.54\text{Å}$ e a reflexão foi a (111). Z é o número atômico.

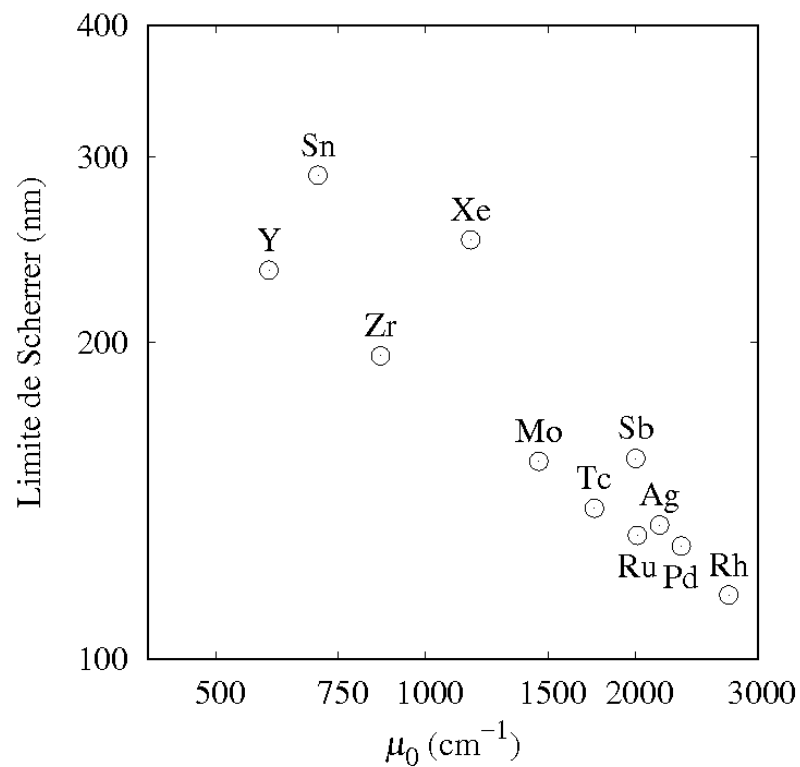
^aOs fatores de espalhamento atômicos, f' e f'' , foram calculados com os coeficientes dados por Waasmaier e Kirfel (1995) e as correções nesses fatores devido ao efeito de ressonância da radiação incidente com os níveis eletrônicos, também chamado de espalhamento anômalo, foram obtidas de Cromer (1970).

^bICSD - Base de dados de estruturas cristalinas para cristais inorgânicos, do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*

umenta e conseqüentemente, tende a diminuir o valor de μ_0 . De qualquer forma, tem-se uma faixa de valores de μ_0 bem larga, desde 595,9 cm⁻¹ até 2726 cm⁻¹.

A Figura 10 mostra o comportamento do limite de Scherrer com o coeficiente de absorção linear em um gráfico log-log para melhor visualização. Há uma tendência geral de que valores menores de μ_0 geram limites de Scherrer maiores, todavia não é possível obter uma função simples que descreva esse comportamento. Por exemplo, poderíamos tentar traçar uma reta passando por Y, Zr até Rh, mas não conseguiríamos explicar as divergências de Sn, Xe e Sb baseados em μ_0 apenas. Por outro lado, os cristais de Ru e Sb têm praticamente o mesmo valor de μ_0 e valores diferentes para o limite de Scherrer. Dessa forma, é necessário fazer um estudo sistemático, isolando o efeito de cada parâmetro do cristal, no limite de Scherrer. Isso será feito nos capítulos seguintes, onde serão usadas estruturas cristalinas fictícias em que cada parâmetro possa ser variado sem afetar os demais.

Figura 10 – Limite de Scherrer para os cristais da 5ª linha da tabela periódica.



Fonte: Elaborada pelo autor

Existe uma tendência geral onde à medida que μ_0 aumenta, o limite de Scherrer diminui. Entretanto, os pontos não formam uma curva simples, o que sugere que o limite de Scherrer não dependa apenas de μ_0 . Esses resultados foram obtidos para a reflexão (111) e comprimento de onda $\lambda = 1.54\text{\AA}$. Os cristais pertencem ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e têm apenas um tipo de átomo na célula unitária.

6 CRISTAL PROTÓTIPO I

Foi mostrado no capítulo 5 que μ_0 não é o único parâmetro que determina o limite de Scherrer e que para compreendê-lo, é necessário estudar a influência de outros parâmetros como o ângulo de Bragg, o fator de estrutura e o comprimento de onda. Para isso, foi criada uma estrutura cristalina fictícia, com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e apenas um tipo de átomo na célula unitária. Essa é a mesma estrutura dos cristais da 5ª linha da tabela periódica com a diferença que é possível variar um parâmetro de cada vez sem, alterar os demais. Como isso é feito, é mostrado a seguir.

O primeiro parâmetro a ser estudado é o poder de espalhamento de uma reflexão H (\mathcal{F}_H), definido como

$$\mathcal{F}_H = \eta(|F_H||F_{\bar{H}}|)^{1/2}/V, \quad (6.1)$$

onde $F_{\bar{H}}$ foi incluído por estar presente nos cálculos da intensidade da teoria dinâmica, que está envolvido no múltiplo espalhamento. Por outro lado, é esperado que \mathcal{F}_H seja inversamente proporcional a V , uma vez que reflexões mais densas refletem os raios-X mais fortemente.

O parâmetro η , por sua vez, pode ter qualquer valor entre 0 e 1 e serve para ajustar a magnitude de \mathcal{F}_H . Dessa forma, é possível criar uma série de cristais em que o único parâmetro diferente entre eles seja \mathcal{F}_H , sendo assim possível determinar a influência desse parâmetro no limite de Scherrer.

Para calcular \mathcal{F}_H é preciso primeiro calcular F_H e $F_{\bar{H}}$, o que pode ser feito usando a Equação 3.22 e as posições atômicas dos átomos no cristal protótipo I: $(0, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Para esse cristal, o fator de estrutura é dado por (CULLITY; STOCK, 2001) (ver Apêndice B):

$$F_H = \begin{cases} 0 & \text{Para } h, k \text{ e } l \text{ misturados pares e ímpares} \\ 4(f + f' + if'') & \text{para } h, k, l \text{ todos pares ou ímpares.} \end{cases} \quad (6.2)$$

O efeito do ângulo de Bragg no limite de Scherrer pode ser estudado usando as diferentes reflexões da estrutura, mantendo tanto o comprimento de onda quanto o parâmetro de rede constantes. Por exemplo, para $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ e $a = 4,1 \text{ \AA}$ as seguintes reflexões podem ser acessadas: (111) , (002) , (022) , (113) , (222) , (004) , (133) , (024) , (224) e (333) , o que significa ângulos de Bragg desde $\theta_B = 18,983$ graus até $\theta_B = 77,386$ graus.

O efeito da absorção pode ser estudado variando-se o coeficiente de absorção linear, que para o cristal protótipo I é obtido pela combinação das Equações 5.1 e 5.2,

levando a

$$\mu_0 = 8R\lambda f''/V, \quad (6.4)$$

onde R é o raio clássico do elétron cujo valor é $R = 2,817940 \times 10^{-15} m$ (MOHR; TAYLOR, 2000), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, f'' é a parte imaginária da correção do fator de espalhamento atômico e V é o volume da cela unitária. Sendo assim, μ_0 pode ser variado independentemente dos outros parâmetros ajustando-se f'' . A Tabela 2 mostra os valores de absorção usados nesse trabalho:

Tabela 2 – Valores de absorção e f'' utilizado nos cálculos.

μ_0 (cm ⁻¹)	f''	
	$\lambda = 1,00 \text{ \AA}$	$\lambda = 1,54 \text{ \AA}$
0	0,0000	0,0000
400	1,2228	0,7940
600	1,8344	1,1912
1000	3,0573	1,9853
2000	6,1146	3,9705
3000	9,1718	5,9557

Fonte: Elaborada pelo autor.

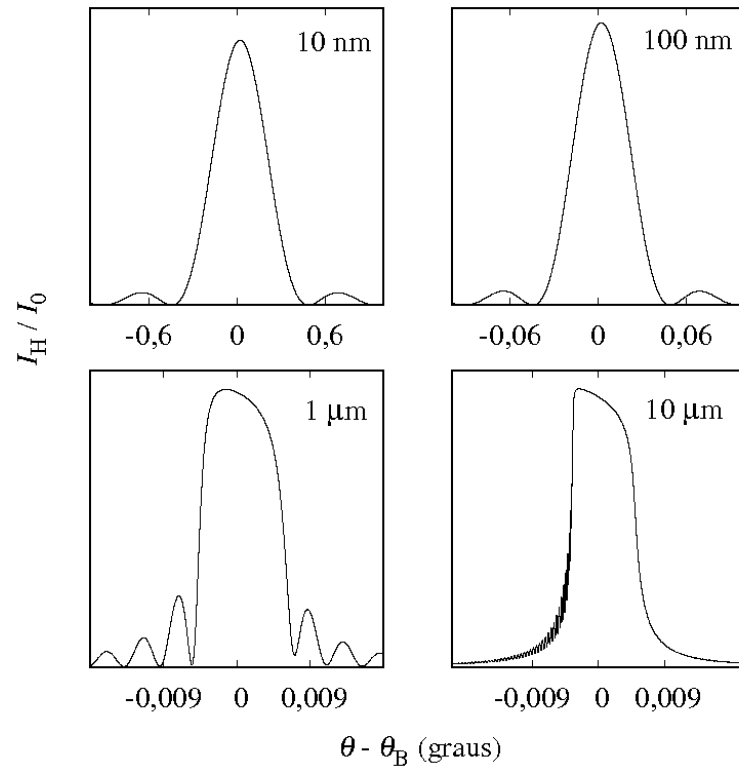
O primeiro passo para obter o limite de Scherrer é calcular as *rocking curves* usando a Equação 3.57. Essas curvas obtidas usando o cristal protótipo I são mostradas na Figura 11. Elas apresentam as características esperadas para os diversos tamanhos do cristalito, assim como as *rocking curves* calculadas para o silício e mostradas na Figura 7.

Constatado que a estrutura do cristal protótipo I produz resultados satisfatórios quando usada como entrada na equação de Zachariansen (3.57) para gerar as *rocking curves*, resta repetir esses cálculos variando sistematicamente \mathcal{F}_H , μ_0 e θ_B , para estudar suas influências no limite de Scherrer.

O quadro inferior da Figura 12 mostra curvas D_S/D_D vs. D_D para alguns valores de \mathcal{F}_H , onde percebe-se que o limite de Scherrer diminui com o aumento do poder de espalhamento. O quadro superior dessa mesma figura mostra que essa diminuição pode ser descrita por uma função do tipo a/x^m , que em um gráfico do tipo log-log é uma reta. Esse mesmo tipo de função pode ser usada para outros ângulos de Bragg, sendo que o limite de Scherrer aumenta à medida que o ângulo de Bragg aumenta (Figura 13).

Por outro lado, a inclusão da absorção não afeta o limite de Scherrer para $\mathcal{F}_H > 0,3$. Para $\mathcal{F}_H \leq 0,3$ o limite diminui à medida que μ_0 cresce, sendo que esse efeito é maior quanto maior for μ_0 , e menor for \mathcal{F}_H , como mostra a Figura 13. Para fins ilustrativos, a Figura 14 mostra o efeito de θ_B para um cristal com $\mu_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$.

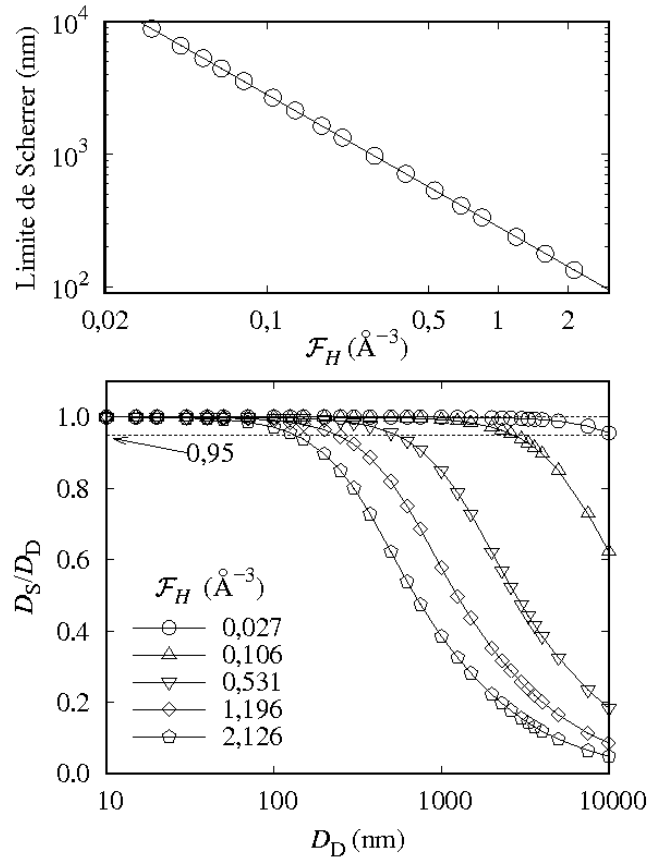
Figura 11 – *Rocking curves* do cristal protótipo I.



Fonte: Elaborada pelo autor

Essas curvas mostram as características esperadas para diversos valores de D_D . O gráfico acima é para a reflexão (111) onde foram usados quatro valores de D_D : 10 nm, 100 nm, 1 μm e 10 μm . A parte imaginária da correção do fator de espalhamento atômico é $f'' = 1,9853$ o que resulta em $\mu_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$ para $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Os valores de máximo dos picos são 0,000803 para 10 nm, 0,074188 para 100 nm, 0,906999 para 1 μm e 0,937088 para 10 μm . O valor do fator de estrutura é $F_H = F_{\bar{H}} = 146,493 + i6,353$.

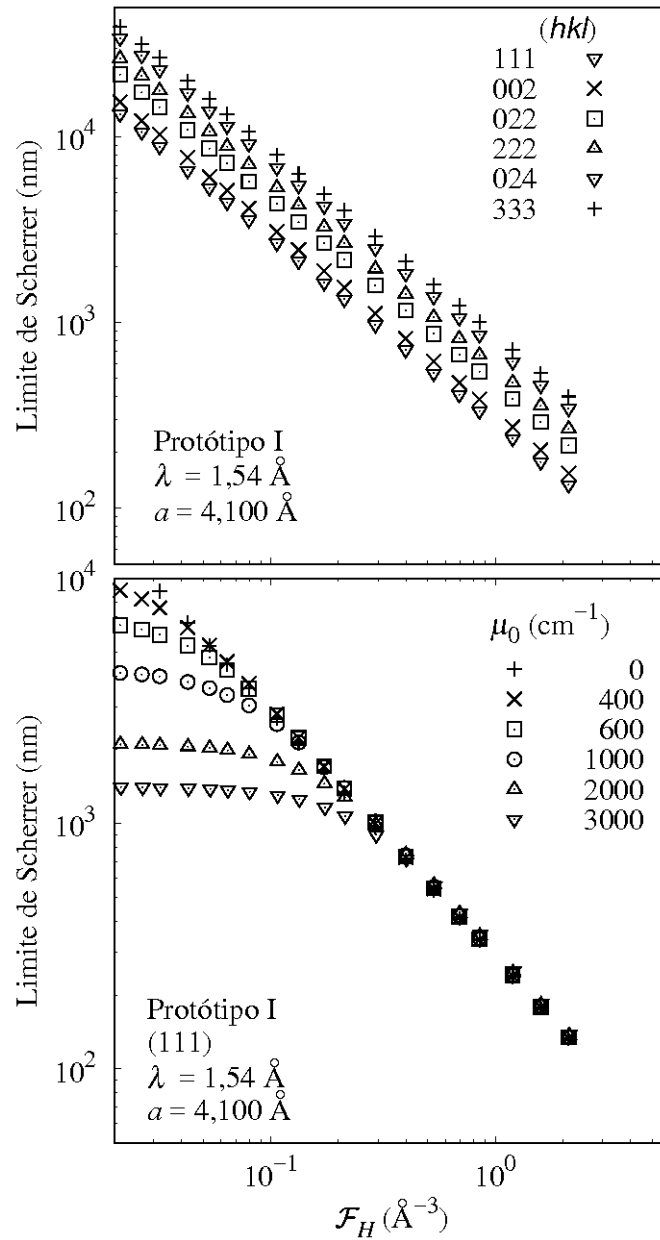
Figura 12 – Limite de Scherrer para o cristal protótipo I em função de \mathcal{F}_H .



Fonte: Elaborada pelo autor

O quadro inferior mostra a variação da razão D_S/D_D com D_D para vários valores do poder de espalhamento. Para cada uma dessas curvas, o limite de Scherrer é definido como o valor de D_D para o qual $D_S/D_D = 0,95$. O quadro superior mostra que esse limite de Scherrer diminui com o poder de espalhamento e pode ser ajustado com uma função do tipo ax^{-m} . Os cálculos são relativos a reflexão (111), $\mu_0 = 0$ e $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Nesse caso, o melhor ajuste foi obtido para $a = 285,4 \pm 0,4 \text{ nm}^{1-m}$ e $m = 1,005 \pm 0,001 \text{ nm}$. As linhas na parte inferior são apenas guia para os olhos.

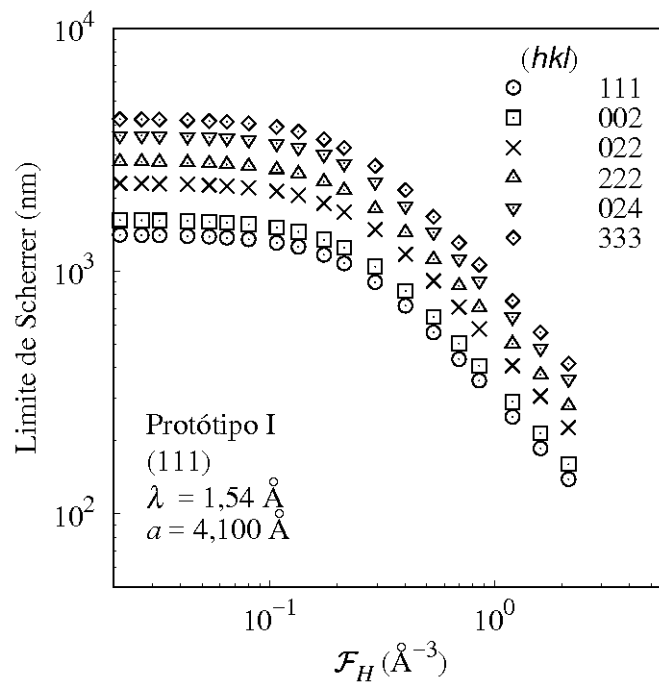
Figura 13 – Efeito do ângulo de Bragg e da absorção no limite de Scherrer.



Fonte: Elaborada pelo autor

(Superior) A variação do limite de Scherrer com \mathcal{F}_H pode ser descrita com uma função do tipo $y = ax^{-m}$, que em um gráfico log-log é uma reta. O aumento do ângulo de Bragg provoca um aumento do Limite de Scherrer, todavia, a forma da curva continua a mesma. Dessa forma, para cada θ_B existe um conjunto de parâmetros (a, m) que definem o limite de Scherrer. (Inferior) A inclusão de absorção não afeta o limite de Scherrer para $\mathcal{F}_H > 0,3$. Para $\mathcal{F}_H \leq 0,3$ o limite diminui à medida que μ_0 cresce, sendo que esse efeito é maior quanto maior for μ_0 e menor for \mathcal{F}_H . Esse caso refere-se a um cristal sem absorção ($\mu_0 = 0$).

Figura 14 – Efeito do ângulo de Bragg no limite de Scherrer para um cristal com $\mu_0 = 3000 \text{ cm}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pelo autor

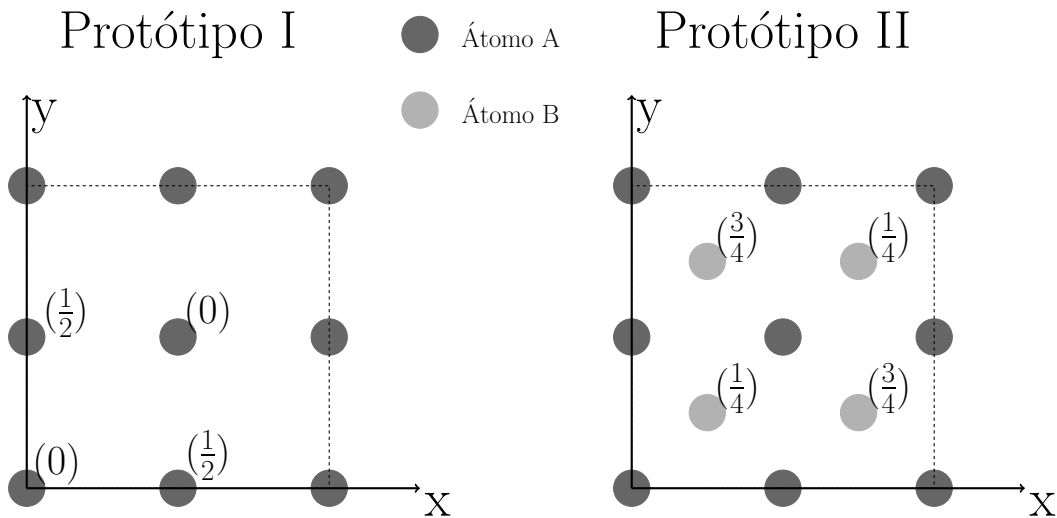
O aumento do ângulo de Bragg eleva o limite de Scherrer mas deixa a forma da variação desse limite com \mathcal{F}_H inalterada. Por outro lado, a absorção praticamente não afeta o limite de Scherrer para valores de $\mathcal{F}_H > 0,3$ enquanto que para $\mathcal{F}_H \leq 0,3$ o limite diminui à medida que μ_0 cresce, sendo que esse efeito é maior quanto maior for μ_0 e menor for \mathcal{F}_H .

7 CRISTAL PROTÓTIPO II

Os resultados apresentados no capítulo 6, em princípio, valem apenas para o cristal protótipo I, nada garante que tenham aplicação geral. Antes de atacar o problema de uma forma geral, será verificado se esses resultados se repetem para uma outra estrutura. Para esse fim, foi criado o cristal protótipo II, baseado no grupo espacial $F\bar{4}3m$ e com dois tipos de átomo na célula unitária.

As posições atômicas do cristal protótipo I ($Fm\bar{3}m$) são $(0, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. O tipo de átomo que ocupa essas posições será chamado de A. O cristal protótipo II foi criado adicionando à estrutura do protótipo I, um outro conjunto de átomos que chamaremos de B e que se situam nas posições $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ e $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$, como mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Posições atômicas nas células unitárias dos cristais protótipos I e II vistos da direção z.



Fonte: Elaborada pelo autor

As posições atômicas do átomo A são as mesmas nos dois cristais e os números entre parênteses são as coordenadas fracionárias na direção z. A simetria do cristal protótipo II pode ser alterada ajustando-se f_B . Por exemplo, para $f_B = f_A$ a estrutura se torna centro-simétrica. Por outro lado, para $f_B = 0$ a estrutura se torna a mesma do protótipo I.

O fator de estrutura do cristal protótipo II é dado por (WARREN, 1969):

$$F_H = 4 \begin{cases} (f_A + if_A'') + (f_B + if_B'') & \text{for } h + k + l = 4n \ (n \in \mathbb{N}) & (7.1) \\ (f_A + if_A'') - (f_B + if_B'') & \text{for } h + k + l = 4n + 2 \ (n \in \mathbb{N}) & (7.2) \\ (f_A + if_A'') + i(f_B + if_B'') & \text{for } h + k + l = 4n + 1 \ (n \in \mathbb{N}) & (7.3) \\ (f_A + if_A'') - i(f_B + if_B'') & \text{for } h + k + l = 4n + 3 \ (n \in \mathbb{N}) & (7.4) \end{cases}$$

Pode-se obter diferentes configurações para o cristal protótipo II ao variar a razão $f_{B/A} = f_B/f_A$. Por um lado, para $f_{B/A} = 0$ a estrutura se torna igual a do protótipo I. Por outro lado, para $f_{B/A} = 1$ a estrutura se torna centro-simétrica. Nesse último caso há um número maior de reflexões proibidas, quando $h + k + l = 4n + 2$ ou $4n + 3$ ($n \in \mathbb{N}$).

No cristal Protótipo I, o coeficiente de absorção linear foi variado ajustando-se f'' . Como o cristal Protótipo II possui dois tipos de átomos, existem duas correções para o fator de espalhamento atômico, uma para cada átomo, f''_A e f''_B , o que resulta em

$$\text{Im}[F_0] = 4(f''_A + f''_B), \quad (7.5)$$

e conseqüentemente, o coeficiente de absorção linear é dado por:

$$\mu_0 = 8R\lambda(f''_A + f''_B)/V. \quad (7.6)$$

Um dado valor de μ_0 pode ser obtido por várias combinações de f''_A e f''_B , bastando para isso que, a soma dessas duas correções do fator de espalhamento permaneça a mesma. Nesse trabalho, a proporção entre f''_A e f''_B é a mesma que a entre f_A e f_B :

$$f''_A = \frac{f_A}{f_A + f_B}(f''_A + f''_B) \quad (7.7)$$

$$f''_B = \frac{f_B}{f_A + f_B}(f''_A + f''_B). \quad (7.8)$$

Os valores de f''_A e f''_B usados nesse trabalho estão listados na Tabela 3.

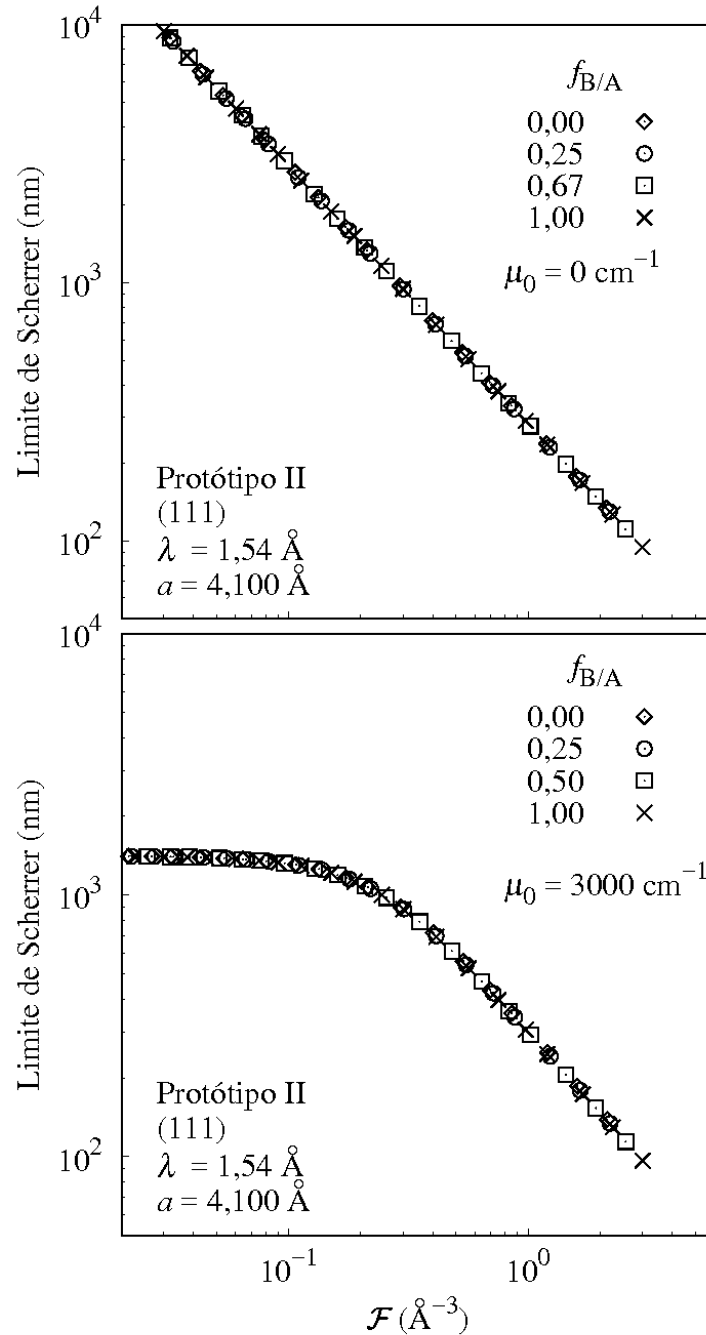
Tabela 3 – Valores de absorção, f''_A e f''_B usados nos cálculos.

$f_{B/A}$	μ_0 (cm ⁻¹)	$\lambda = 1,00 \text{ \AA}$		$\lambda = 1,54 \text{ \AA}$	
		f''_A	f''_B	f''_A	f''_B
0,25	400	0,97824	0,24456	0,6352	0,1588
	600	1,46672	0,36668	0,95296	0,23824
	1000	2,44584	0,61146	1,58824	0,39706
	2000	4,89168	1,22292	3,17640	0,79410
	3000	7,33744	1,83436	4,76456	1,19114
0,67	400	0,81520	0,40760	0,52933	0,26467
	600	1,22223	0,61213	0,79413	0,39707
	1000	2,03820	1,01910	1,32353	0,66177
	2000	4,07640	2,03820	2,64700	1,45580
	3000	6,11453	3,05727	3,97047	1,98523
1,00	400	0,61140	0,61140	0,39799	0,39700
	600	0,91670	0,91670	0,59560	0,59560
	1000	1,52865	1,52865	0,99265	0,99265
	2000	3,05730	3,05730	1,98525	1,98525
	3000	4,58590	4,58590	2,97785	2,97785

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os cálculos mostram que o limite de Scherrer do cristal protótipo II independe da configuração do fator de estrutura representada por $f_{B/A}$, o que significa que é o mesmo do cristal protótipo I, já que o limite para $f_{B/A} = 0$ é igual ao limite para $f_{B/A} \neq 0$. Por outro lado, também não é influenciado pela presença ($f_{B/A} = 0$ e 1) ou não ($f_{B/A} = 0,25$ e 0,5) de um centro de simetria. Esse comportamento se repete também para cristais absorvedores, como pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 – Limite de Scherrer do cristal protótipo II para quatro configurações do fator de estrutura.



Fonte: Elaborada pelo autor

O limite de Scherrer do cristal protótipo II independe da configuração do fator de estrutura, o que por um lado significa que é igual ao do protótipo I ($\mu_0 = 0$) e por outro lado não é afetado pela presença ($f_{B/A} = 0$ e 1) ou não ($f_{B/A} = 0,25$ e $0,5$) de um centro de simetria.

8 CASO GERAL: $\mu_0 = 0$

Nos capítulos anteriores, a dependência do limite de Scherrer com o poder de espalhamento, o ângulo de Bragg e o coeficiente linear de absorção foi investigada. A hipótese lançada por Muniz et al. (2016) de que o limite de Scherrer depende de μ_0 foi testada nos cristais da 5ª linha da tabela periódica, e constatou-se que outros parâmetros também influenciavam o limite de Scherrer. Em seguida foi criado um cristal protótipo, onde foi possível variar cada parâmetro estrutural e experimental de forma independente. Para esse cristal, observou-se que o limite de Scherrer é inversamente proporcional ao poder de espalhamento e que aumenta com o aumento do ângulo de Bragg. Também foi observado que a inclusão da absorção diminui o limite de Scherrer para reflexões com poder de espalhamento pequeno. Esses mesmos resultados foram obtidos para um outro cristal protótipo, sendo que nesse caso, também foi constatado que o limite de Scherrer independe da fase do fator de estrutura e da presença ou não de um centro de simetria.

Os resultados obtidos nos capítulos anteriores e resumidos no parágrafo anterior não tem caráter geral porque foram obtidos para uma estrutura específica. Neste capítulo, as quantidades F_H , $F_{\bar{H}}$, F_0 , V e θ_B não serão calculadas para uma estrutura, mas sim, definidas arbitrariamente de forma a simular todas as estruturas possíveis e obter resultados gerais.

Mesmo definindo arbitrariamente os parâmetros usados para calcular as *rocking curves*, existem vínculos que devem ser obedecidos porque esses parâmetros representam uma estrutura cristalina real. Por exemplo, $|F_H| < |F_0|$ como pode ser verificado ao inspecionar a Equação 3.22. Logo, é preciso usar apenas conjuntos de parâmetros que obedecem a esses vínculos, porque esses serão os únicos conjuntos que têm significado físico. A determinação desses vínculos é facilitada se as estruturas cristalinas forem divididas em quatro grupos, considerando se são ou não centrossimétricas e se existe absorção.

8.1 Cristais centrossimétricos com $\mu_0 = 0$

A expressão do fator de estrutura de uma reflexão \mathbf{H} (F_H) na ausência de absorção pode ser escrita como

$$F_H = \sum_{j=1}^N f_j [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \operatorname{sen}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)]. \quad (8.1)$$

Em um cristal com centro de simetria, para cada átomo na posição \mathbf{x} existe um átomo igual em $-\mathbf{x}$. Sendo assim, é possível simplificar a Equação 8.1 levando em

conta que a função seno é ímpar, ou seja, $\text{sen } \theta = -\text{sen}(-\theta)$, e que a função cosseno é par, $\text{cos } \theta = \text{cos}(-\theta)$. Nesse caso, o número de átomos distintos cai pela metade, fazendo com que o limite superior do somatório passe de N para $N/2$:

$$F_H = \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\text{cos}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \text{sen}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)] + \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\text{cos}(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \text{sen}(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (8.2)$$

$$F_H = \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\text{cos}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \text{sen}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)] + \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\text{cos}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) - i \text{sen}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (8.3)$$

$$F_H = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\text{cos}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (8.4)$$

$$F_H = 2A, \quad (8.5)$$

onde $A = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \text{cos}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)$. Para essa categoria de cristais, o fator de estrutura é um número real, e conseqüentemente, o seu ângulo de fase, ϕ_H , é igual a zero ou π .

A próxima quantidade a ser calculada é $F_{\bar{H}}$, que pode ser obtida substituindo-se \mathbf{H} por $-\mathbf{H}$ na Equação 8.4. Daí,

$$F_{\bar{H}} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\text{cos}(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (8.6)$$

$$F_{\bar{H}} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\text{cos}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (8.7)$$

$$F_{\bar{H}} = 2A. \quad (8.8)$$

Resumindo, os valores dos fatores de estrutura para cristais sem absorção e com centro de simetria têm que satisfazer as seguintes condições:

- $|F_H| = |F_{\bar{H}}| < |F_0|$
- $\phi_H = \phi_{\bar{H}} = 0$.

A Tabela 4 mostra o conjunto de valores utilizados como entrada na equação de Zachariassen (3.57); os cálculos foram realizados para todas as combinações desses parâmetros.

O limite de Scherrer calculado com a metodologia apresentada nesse capítulo é igual ao que foi obtido usando os cristais protótipo I e II como mostra a Figura 17.

Um detalhe que merece atenção na Figura 17 é que os volumes da célula unitária dos cristais do Caso Geral e Protótipo I são ligeiramente diferentes, esse igual

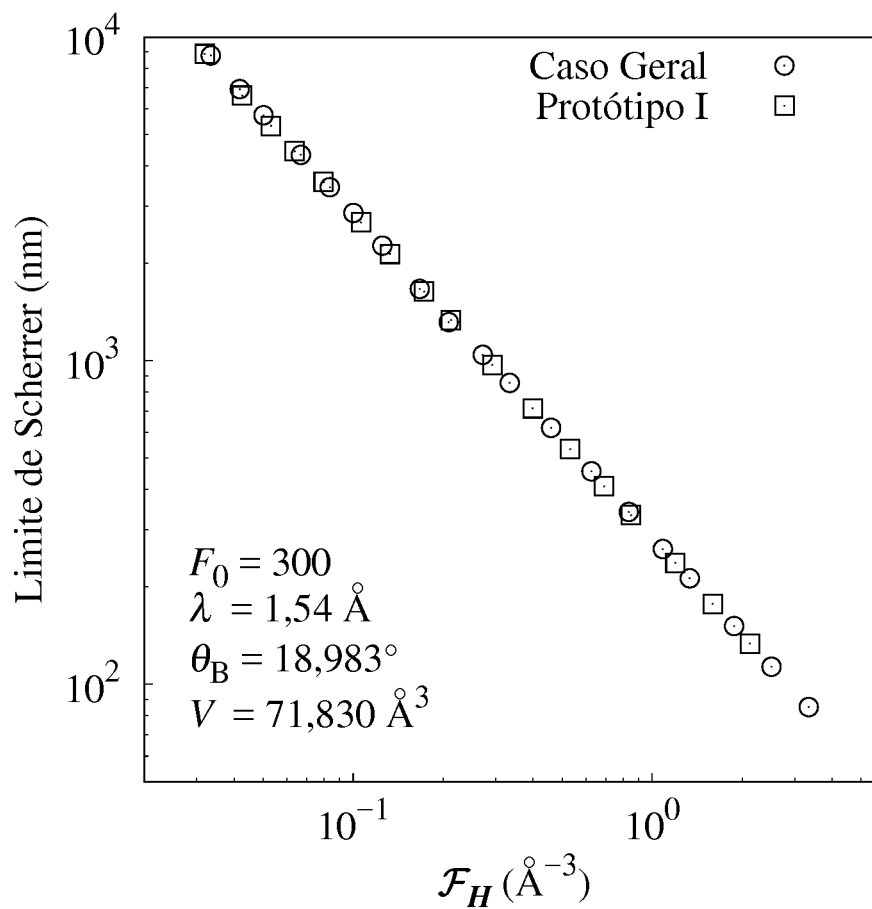
Tabela 4 – Parâmetros de entrada para a Equação de Zachariassen 3.57 (ZACHARIASEN, 1945) para estudar seus efeitos no Limite de Scherrer.

Parâmetro	Valor	Unidades
Comprimento de onda (λ)	1,540	Å
Ângulo de Bragg (θ_B)	18,983	graus
Volume célula unitária (V)	71,830	Å ³
Re[F_0]	300,000	
Im[F_0]	0,000	
$ F_H $ mínimo - máximo	3,000 - 240,000	

Fonte: Elaborada pelo autor.

a 68,921 Å³ e aquele igual a 71,830 Å³, e mesmo assim os limites de Scherrer para as duas estruturas são iguais. Esse comportamento foi confirmado para outros valores de V . Outro parâmetro que também não afeta o limite de Scherrer é F_0 . Por outro lado, os efeitos de θ_B e λ são os mesmos que nos cristais protótipo I e II, como mostra a Figura 18.

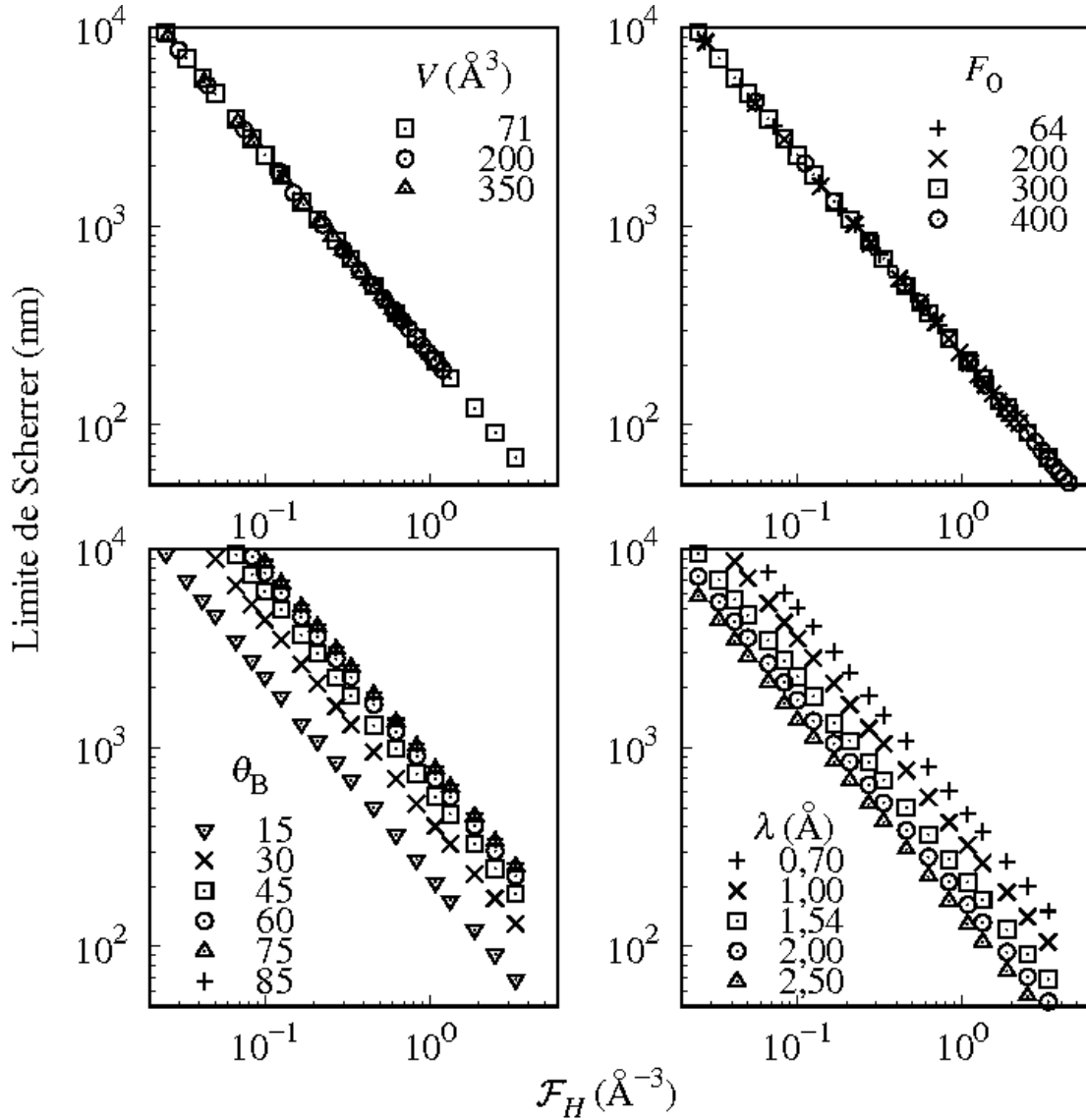
Figura 17 – Limite de Scherrer em função de \mathcal{F}_H para o caso geral e o cristal protótipo I.



Fonte: Elaborada pelo autor

Esse cálculos confirmam os resultados obtidos para o cristal protótipo I para o caso de $\mu_0 = 0$ e estrutura centrossimétrica. Resultados similares foram obtidos para outras combinações das quantidades F_0 , λ , θ_B e V .

Figura 18 – A dependência do limite de Scherrer com V , F_0 , θ_B e λ .



Fonte: Elaborada pelo autor

O limite de Scherrer não depende de V e F_0 , e apresenta o mesmo comportamento com θ_B e λ observado nos cristais protótipo I e II. Esses resultados foram obtidos para o caso geral com $\mu_0 = 0$ e um cristal centrossimétrico. Nesse exemplo, quando os seguintes parâmetros não estão sendo variados, seus valores são: $V = 71,830 \text{ \AA}^3$, $F_0 = 300$, $\theta_B = 15$ graus e $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

8.2 Cristais não centrossimétricos com $\mu_0 = 0$

A expressão do fator de estrutura de uma reflexão \mathbf{H} na ausência de absorção e para cristais sem centro de simetria não pode ser simplificada da forma apresentada na seção anterior. Sendo assim, é necessário usar diretamente a Equação 8.1.

Definindo $A_o = \sum_{j=1}^N f_j \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)$, $B_o = \sum_{j=1}^N f_j \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)$ e $\phi_H = \arctan(B_o/A_o)$ pode-se reescrever a Equação 8.1 na seguinte forma:

$$F_H = A_o + iB_o, \quad (8.9)$$

$$F_H = |F_H| \exp(i\phi_H), \quad (8.10)$$

onde $|F_H| = \sqrt{A_o^2 + B_o^2}$.

Assim como foi feito na seção anterior, é preciso encontrar os valores possíveis de $F_{\bar{H}}$. Partindo da Equação 8.1 e substituindo \mathbf{H} por $-\mathbf{H}$ tem-se:

$$F_{\bar{H}} = \sum_{j=1}^N f_j [\cos(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \sin(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (8.11)$$

$$F_{\bar{H}} = \sum_{j=1}^N f_j [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) - i \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (8.12)$$

$$F_{\bar{H}} = A_o - iB_o, \quad (8.13)$$

$$F_{\bar{H}} = |F_H| \exp(-i\phi_H). \quad (8.14)$$

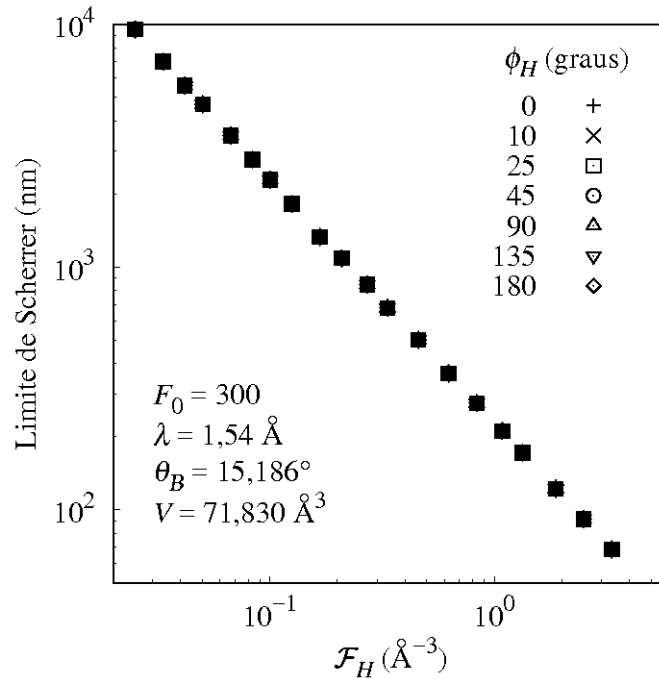
Resumindo, os valores dos fatores de estrutura para cristais sem absorção e sem centro de simetria têm que satisfazer as seguintes condições:

- $|F_H| = |F_{\bar{H}}|$,
- $\phi_H = -\phi_{\bar{H}}$.

O ângulo de fase (ϕ_H) pode ter qualquer valor diferente de zero para esse caso em que o cristal não tem centro de simetria. Todavia, ao fazer os cálculos para diversos valores de ϕ_H , a saber, 0, 10, 25, 45, 90, 135 e 180°, constatou-se que o mesmo não influencia o limite de Scherrer como se observa na Figura 19. O ângulo $\phi_H = 0$ foi incluído para possibilitar uma comparação com o cristal centrossimétrico, e foi confirmado que a presença ou não de um centro de simetria, não altera o limite de Scherrer.

O resultado apresentado na Figura 19 foi obtido para um determinado valor de θ e λ , mas nada garante que o efeito desses no Limite de Scherrer seja o mesmo observado para o cristal centro simétrico. Portanto, foi necessário efetuar os cálculos

Figura 19 – Efeito da fase do fator de estrutura no limite de Scherrer para o caso geral com $\mu_0 = 0$ e sem centro de simetria.



Fonte: Elaborada pelo autor

O limite de Scherrer não depende da fase do fator de estrutura e consequentemente é o mesmo para um cristal centrossimétrico ($\phi_H = 0$) ou não ($\phi_H \neq 0$). Esse mesmo resultado foi obtido para diversas combinações dos parâmetros F_0 , λ , θ_B e V .

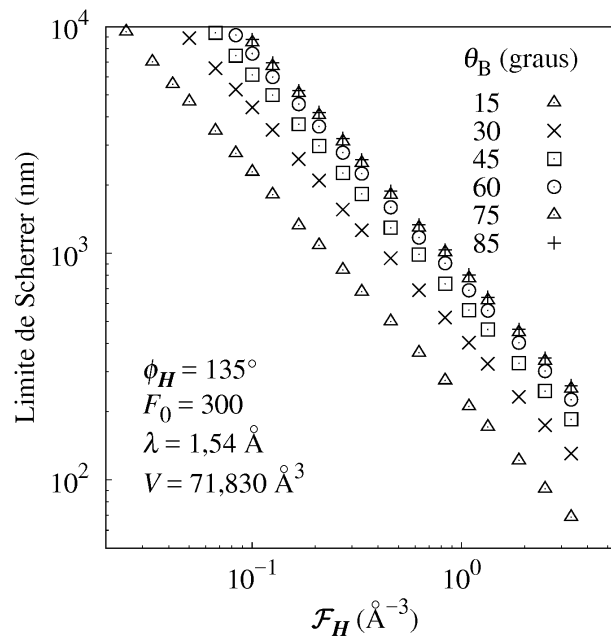
considerando todas as combinações das variáveis. A Tabela 5 mostra os valores usados nessas combinações. Por motivo de ilustração, as Figuras 20 e 21 mostram o efeito de θ_B e λ no Limite de Scherrer para $\phi_H = 135^\circ$.

Tabela 5 – Parâmetros de entrada para a Equação de Zachariassen (ZACHARIASEN, 1945) para testar o efeito do ângulo ϕ_H no limite de Scherrer.

Parâmetro	Valor	Unidades
Ângulo fator estrutura (ϕ_H)	0, 10, 25, 45, 90, 135 e 180	graus
Comprimento de onda (λ)	0,7; 1,0; 1,54; 2,0 e 2,5	Å
Ângulo de Bragg (θ_B)	15,186; 30; 45; 60; 75 e 85	graus
Volume célula unitária (V)	71,830	Å ³
Re[F_0]	300,000	
Im[F_0]	0,000	
$ F_H $ mínimo - máximo	3,000 - 240,000	

Fonte: Elaborada pelo autor.

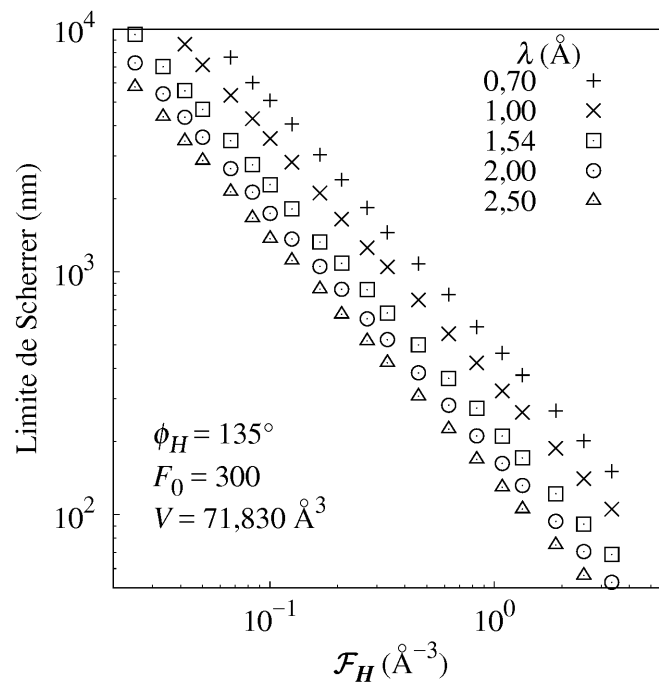
Figura 20 – Efeito do ângulo de Bragg (θ_B) no limite de Scherrer para o caso geral com $\mu_0 = 0$ e sem centro de simetria.



Fonte: Elaborada pelo autor

O limite de Scherrer aumenta com o ângulo de Bragg. O resultado apresentado nessa figura refere-se a apenas um conjunto de valores de ϕ_H , F_0 , λ e V . Todavia, outros conjuntos de valores foram testados (Tabela 5) e os resultados obtidos foram os mesmos.

Figura 21 – Efeito do comprimento de onda (λ) no limite de Scherrer para o caso geral com $\mu_0 = e$ e sem centro de simetria.



Fonte: Elaborada pelo autor

O limite de Scherrer diminui com o aumento do comprimento de onda. Esse resultado refere-se a apenas um conjunto dos parâmetros ϕ_H , F_0 , θ_B e V . Todavia, outros conjuntos foram testados (Tabela 5) e os resultados obtidos foram os mesmos.

8.3 Equação do limite de Scherrer: $\mu_0 = 0$

Nas seções 8.1 e 8.2 a variação do limite de Scherrer com vários parâmetros foi estudada. Nessa seção, será derivada uma equação para descrever essa variação. Foi observado que o gráfico log-log do limite de Scherrer em função de \mathcal{F}_H é uma reta com inclinação negativa. Portanto, esse comportamento pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\mathcal{S}(x) = ax^{-\alpha}, \quad (8.15)$$

onde \mathcal{S} é o limite de Scherrer e $x = \mathcal{F}_H$.

O limite de Scherrer depende do ângulo de Bragg, mas o gráfico dele contra \mathcal{F}_H continua sendo uma reta. Dessa forma, a Equação 8.15 ainda é adequada, mas para cada valor de θ_B haverá valores diferentes para a e α como se observa na Figura 22).

A variação de α com θ_B é muito pequena, menos que 2,5%, como mostrado na Tabela 6, e a partir desse ponto será desprezada, considerando $\alpha = 1$. Por outro lado, a variação de a com θ_B pode ser descrita por

$$a(\theta_B) = p \sen \theta_B + q, \quad (8.16)$$

onde o melhor ajuste foi obtido para $p = 857,032 \pm 15,280 \text{ nm}^{-2}$ e $q = -3,9 \pm 11,9 \text{ nm}^{-2}$, como se observa na Figura 22.

Os resultados apresentados acima são para $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Para encontrar uma expressão geral os cálculos foram repetidos para vários comprimentos de onda, onde para cada um desses foram encontrados valores de p e q distintos. Verificou-se que, na média, $q = 0$, como visto na Tabela 7. Por outro lado, a variação de p com λ pode ser satisfatoriamente descrita pela seguinte equação

$$p = r\lambda^{-\beta}, \quad (8.17)$$

Tabela 6 – Parâmetros a e α obtidos pelo ajuste da função $\mathcal{S}(x) = ax^{-\alpha}$ aos valores calculados do limite de Scherrer para vários θ_B .

θ_B (graus)	a	erro	α	erro
15,186	230,916	3,920	1,00337	0,004579
30,000	419,856	2,353	1,02146	0,001508
45,000	573,511	8,586	1,02877	0,004024
60,000	734,314	2,273	1,01855	0,0008332
75,000	827,880	2,668	1,01486	0,0008678
85,000	859,365	3,898	1,01268	0,001222

Fonte: Elaborada pelo autor.

Resultado obtido para $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$

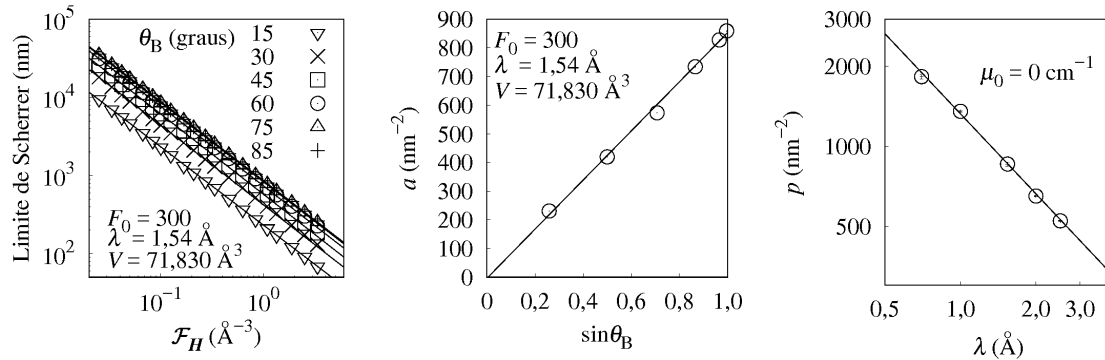
Tabela 7 – Parâmetros p e q obtidos pelo ajuste da função $a = p \sin \theta_B + q$ aos dados da Tabela 6.

λ (Å)	p (nm ⁻²)	erro	q (nm ⁻²)	erro
0,70	1825,800	35,480	19,3059	27,07
1,00	1352,630	13,630	-19,7241	9,015
1,54	857,032	15,280	-3,89338	11,87
2,00	649,381	4,181	2,52154	2,425
2,50	524,120	2,906	-2,62396	1,793

Fonte: Elaborada pelo autor.

onde o melhor ajuste foi obtido para $r = 1323,87 \text{ nm}^{-1}$ e $\beta = 1,0$.

Figura 22 – Variação do limite de Scherrer com \mathcal{F}_H , θ_B e λ para o caso geral sem absorção.



Fonte: Elaborada pelo autor

(esquerda) Ajuste da Equação $\mathcal{S} = ax^{-\alpha}$ a variação limite de Scherrer com \mathcal{F}_H para vários valores de θ_B . A dependência com θ_B está incluída nos parâmetros a e α . A variação de a com θ_B é muito pequena e conseqüentemente desprezada, fixando-se seu valor em 1. (meio) Ajuste da equação $a = p \sin \theta_B + q$, a variação de a com θ_B dada na Tabela 6. O melhor ajuste foi obtido para $p = 857,032 \pm 15,280 \text{ nm}^{-2}$ e $q = -3,9 \pm 11,9 \text{ nm}^{-2}$. (direita) Ajuste da equação $p = r\lambda^{-\beta}$ aos dados da Tabela 7. O melhor ajuste foi obtido para $r = 1323,87 \text{ nm}^{-1}$ e $\beta = 1,0$

A dependência de \mathcal{S} com \mathcal{F}_H , θ_B e λ pode ser simplificada combinando-se as Equações 8.15, 8.16 e 8.17, na forma

$$\mathcal{S} = r \frac{\sin \theta_B}{\lambda} \frac{1}{\mathcal{F}_H}, \quad (8.18)$$

onde r é dado em nm^{-1} , λ em Å e \mathcal{F}_H em Å^{-3} . Mudando para o Sistema Internacional de Unidades, aplicando a lei de Bragg (Equação 2.1) e a forma explícita de \mathcal{F}_H (Equação 6.1), obtém-se:

$$\mathcal{S} = 1,32387 \frac{1}{2d} \frac{V}{(F_H F_{\bar{H}})^{1/2}} \times 10^{14} \quad (8.19)$$

A Equação 8.19 é muito semelhante ao comprimento de extinção dado pela

Equação 4.26 de Authier e Malgrange (1998), reproduzida abaixo:

$$\Lambda_0 = \frac{\pi}{RC} \frac{(\gamma_0|\gamma_H|)^{1/2}}{\lambda} \frac{V}{(F_H^- F_H)^{1/2}}, \quad (8.20)$$

onde $C = 1$ (polarização σ) ou $C = \cos(2\theta_B)$ (polarização π), $\gamma_0 = \cos \psi_0$ e $\gamma_H = \cos \psi_H$ (ver a Figura 30).

Para a geometria de espalhamento usada nesse trabalho, Bragg simétrico, temos $\gamma_0 = \cos \varphi_0 = \sin \theta_B$ e $\gamma_H = \cos \varphi_H = -\sin \theta_B$. Substituindo esses valores na Equação 8.20 e usando $\sigma = 1$ chega-se a:

$$\Lambda_0 = \frac{\pi \sin \theta_B}{R} \frac{V}{\lambda (F_H^- F_H)^{1/2}}, \quad (8.21)$$

$$\Lambda_0 = \frac{\pi}{R} \frac{1}{2d} \frac{V}{(F_H^- F_H)^{1/2}}. \quad (8.22)$$

Combinando as Equações 8.19 e 8.22, tem-se:

$$\mathcal{S}(x) = 1,32387 \times 10^{14} \frac{\Lambda_0 R}{\pi}, \quad (8.23)$$

$$\mathcal{S}(x) = 0,119 \Lambda_0. \quad (8.24)$$

A Equação 8.24 resume a dependência de \mathcal{S} com todas as propriedades do cristal e condições experimentais. Ela expressa que se o cristal é maior que 12% do comprimento de extinção, a equação de Scherrer começa a perder a validade. Esse resultado está de acordo com o obtido por Authier e Malgrange (1998) quando esses autores estavam estudando o limite de validade da teoria cinemática. Um dos fenômenos previstos pela teoria dinâmica é a extinção primária, que é o decréscimo da intensidade do feixe incidente à medida que ele penetra no cristal, devido à interferência destrutiva provocada pelo múltiplo espalhamento. Isso cria uma profundidade máxima que os raios-X podem penetrar, que é associado ao comprimento de extinção. Aumentar as dimensões do cristal além dessa profundidade máxima praticamente não gera efeito algum na largura do pico de difração. Por outro lado, a equação de Scherrer não prevê o comprimento de extinção e consequentemente a largura diminui indefinidamente com o aumento do tamanho. Logo, é razoável que o limite de aplicação seja diretamente associado a esse comprimento de extinção.

É possível entender, agora, por exemplo, o comportamento do limite de Scherrer com o poder de espalhamento. A medida que o fator de estrutura aumenta, também aumenta o múltiplo espalhamento, o que diminui a intensidade do feixe incidente. Esse efeito limita a penetração dos raios-X no cristal, criando um tamanho aparente e consequentemente limitando a aplicabilidade da equação de Scherrer.

9 CASO GERAL: $\mu_0 \neq 0$

No capítulo 8 foi determinado que o limite de Scherrer é diretamente proporcional ao comprimento de extinção, e que a constante de proporcionalidade é de aproximadamente 12%. Para cristais com espessuras maiores, a equação de Scherrer continua fornecendo larguras do pico de difração cada vez menores, enquanto que segundo a teoria dinâmica essa largura diminui muito lentamente, conseqüentemente as duas teoria divergem nos valores da espessura do cristal. Esse resultado foi obtido para $\mu_0 = 0$. Nesse capítulo será estudado outro mecanismo que diminui a penetração dos raios-X no cristal, a absorção.

9.1 Cristais centrossimétricos com $\mu_0 \neq 0$

A expressão do fator de estrutura de uma reflexão \mathbf{H} quando $\mu_0 \neq 0$ é dada por

$$F_H = \sum_{j=1}^N (f_j + i f_j'') [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \operatorname{sen}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (9.1)$$

onde f_j'' é a parte imaginária da correção do fator de espalhamento atômico devido a absorção. A parte real da correção está incluída em f_j .

Seguindo o mesmo procedimento mostrado na seção 8.1, é possível simplificar a Equação 9.1 usando o fato de que para cada átomo na posição \mathbf{x} existe um átomo igual na posição $-\mathbf{x}$ e a paridade das funções seno e cosseno. Daí,

$$F_H = \sum_{j=1}^{N/2} (f_j + i f_j'') \{ [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \operatorname{sen}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)] + [\cos(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \operatorname{sen}(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)] \} \quad (9.2)$$

$$F_H = \sum_{j=1}^{N/2} (f_j + i f_j'') \{ [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \operatorname{sen}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)] + [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) - i \operatorname{sen}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)] \} \quad (9.3)$$

$$F_H = \sum_{j=1}^{N/2} (f_j + i f_j'') [2 \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)] \quad (9.4)$$

$$F_H = A + iC \quad (9.5)$$

$$F_H = |F_H| \exp(i\phi_H) \quad (9.6)$$

onde $C = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j'' \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)$, $|F_H| = (A^2 + C^2)^{1/2}$ e $\tan \phi_H = C/A$.

O fator de estrutura da reflexão $\bar{\mathbf{H}}$ pode ser obtido substituindo \mathbf{H} por $-\mathbf{H}$ na

Equação 9.4, levando a

$$F_{\bar{H}} = \sum_{j=1}^{N/2} (f_j + i f_j'') [2 \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (9.7)$$

$$F_{\bar{H}} = 2A + i2C, \quad (9.8)$$

$$F_{\bar{H}} = |F_H| \exp(i\phi_H). \quad (9.9)$$

As Equações 9.6 e 9.9 mostram que $|F_{\bar{H}}| = |F_H|$ e $\phi_{\bar{H}} = \phi_H$ e ao contrário do que acontece com o cristal sem absorção, o valor de ϕ_H não está restrito a zero ou π . Entretanto, seu valor tem um máximo porque a parte imaginária do fator de estrutura é limitada pelo valor da absorção. Em termos matemáticos:

$$C \leq 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j''. \quad (9.10)$$

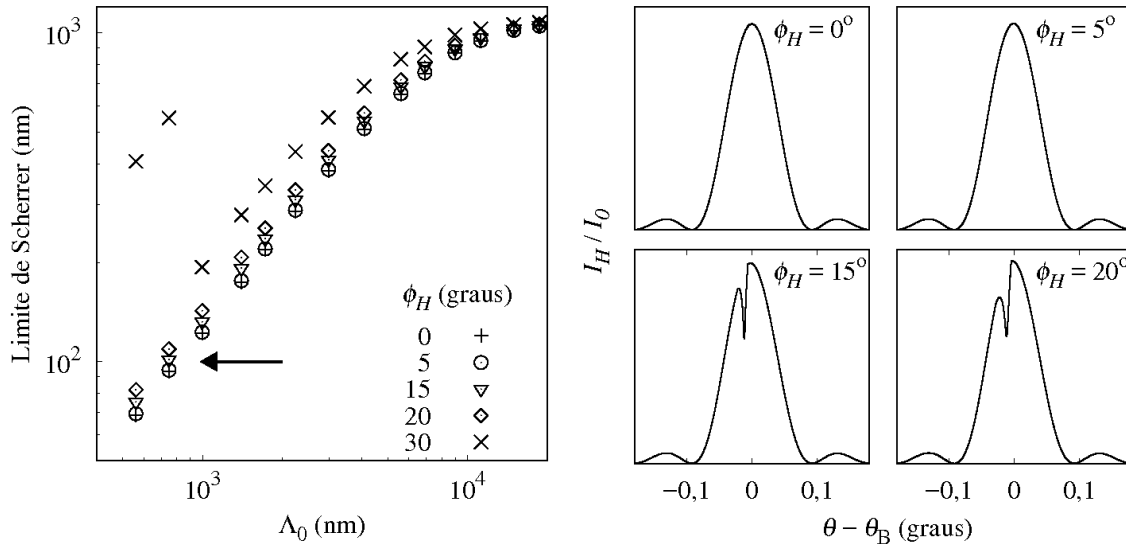
O lado direito da Equação 9.10 é igual a metade da parte imaginária do fator de estrutura para $\mathbf{H} = 0$, portanto $\text{Im}[F_H] \leq \text{Im}[F_0]$. Valores de ϕ_H que não satisfaçam essa desigualdade não têm significado físico e não representam estruturas reais. Isso pode ser verificado nas *rocking curves*, que mostram características anômalas como o surgimento de picos duplos, como pode ser observado na Figura 23.

O limite de Scherrer foi calculado para vários valores de ϕ_H e os resultados são mostrados na Figura 23. Para $\phi_H = 0$ e 5° a Equação 9.10 é satisfeita para todos os valores de Λ_0 . Nesse caso, o limite de Scherrer é independente de ϕ_H .

Uma vez estabelecidos os valores possíveis de ϕ_H , o limite de Scherrer foi calculado em função de Λ_0 para vários valores de $\mu_0/\text{sen } \theta_B$. Para valores baixos de Λ_0 a absorção não tem influência no limite de Scherrer, a partir de um certo Λ_0 , ela diminui esse limite, como pode-se ver na Figura 24. As linhas nessa Figura foram calculadas usando uma combinação diferente de λ e θ_B que resultam no mesmo valor de $\mu_0/\text{sen } \theta_B$. Várias outras combinações de parâmetros listadas na Tabela 8 foram testadas e produziram o mesmo resultado.

O decréscimo no limite de Scherrer devido a absorção é esperado, como antecipado no início desse capítulo, porque ele diminui a penetração dos raios-X no cristal, criando um tamanho efetivo onde ocorrem as interferências das ondas de raios-X. Esse efeito é mais pronunciado para valores grandes de Λ_0 , onde o cristal é grande o suficiente para que o efeito da absorção se acumule e sobreponha à extinção primária. Por outro lado, para Λ_0 pequeno, o cristal não é grande o suficiente e o efeito da absorção é desprezível.

Figura 23 – Efeito do ângulo de fase do fator de estrutura (ϕ_H) no limite de Scherrer e nas *rocking curves*.



Fonte: Elaborada pelo autor

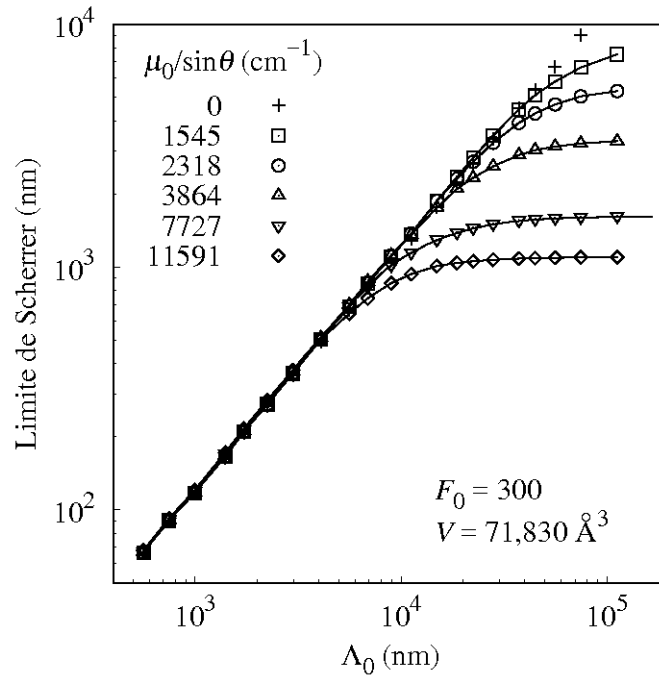
(esquerda) Os valores do limite de Scherrer calculados para vários ϕ_H coincidem sempre que a Equação 9.10 é satisfeita, nesse caso $\phi_H = 0$ e 5° . Consequentemente o limite de Scherrer é independente de ϕ_H . Quando a Equação 9.10 não é satisfeita, obtêm-se valores bem diferentes para o limite de Scherrer, como os dois pontos na parte superior esquerda. (direita) Exemplo das *rocking curves* obtidas para os valores de Λ_0 e ϕ_H indicados pela seta no gráfico à esquerda. Para os parâmetros usados nesse exemplo, $\phi_H \leq 9,4^\circ$. Fora desse intervalo, nesse caso $\phi_H = 15$ e 20° as *rocking curves* apresentam características anômalas, como picos duplos. Os parâmetros usados nesse exemplo foram: $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $F_0 = 300$, $F_H = 240$, $V = 71,830 \text{ \AA}^3$, $\theta_B = 15,186^\circ$ e $\mu_0 = 3000 \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 8 – Parâmetros usados para estudar o efeito de Λ_0 e $\mu_0/\text{sen } \theta_B$ no limite de Scherrer pelo caso geral.

Parâmetro	Valor	Unidades
μ_0	0, 400, 600, 1000, 2000 e 3000	cm^{-1}
λ	1,000; 1,540	Å
θ_B	9,675; 11,537; 14,478; 15,000; 17,939; 19,471; 30,000; 30,866; 36,682; 50,354; 74,249	graus
V	71,830	Å^3
$ F_0 $	300	
$ F_H $ faixa	3 - 240	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 24 – Efeito da absorção ($\mu_0/\sin\theta_B$) no limite de Scherrer para o caso geral.



Fonte: Elaborada pelo autor

Para valores pequenos de Λ_0 , o limite de Scherrer praticamente não é afetado pela absorção e o gráfico permanece uma reta, com inclinação igual a aproximadamente 12%, de acordo com a Equação 8.24, indicando que o efeito da absorção é bem menor que o da extinção primária e para cristais pequenos pode ser desprezado. A partir de um certo valor de Λ_0 , a absorção diminui o limite de Scherrer e estabelece um máximo para este. Nesse ponto, a absorção estabelece uma penetração máxima dos raios-X no cristal e o aumento de Λ não tem mais influência no limite de Scherrer. As linhas no gráfico representam cálculos feitos com valores diferentes de λ e θ_B que resultam no mesmo valor de $\mu_0/\sin\theta_B$. Por exemplo, para $\mu_0/\sin\theta_B = 11591 \text{ cm}^{-1}$ os pontos foram calculados para $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ e $\theta_B = 15^\circ$ enquanto que a linha foi calculada para $\lambda = 1,00 \text{ \AA}$ e $\theta_B = 9,674^\circ$.

9.2 Cristais não centrossimétricos com $\mu_0 \neq 0$

Para cristais não centrossimétricos e com $\mu_0 \neq 0$, a Equação 9.1 não pode ser simplificada como na seção anterior. Sendo assim, terá que ser analisada na sua forma original, podendo ser reescrita como:

$$F_H = F'_H + F''_H, \quad (9.11)$$

onde os termos contendo f e f'' foram separados:

$$F'_H = \sum_{j=1}^N f_j [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \operatorname{sen}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (9.12)$$

$$F'_H = |F'_H| \exp[i\phi'_H], \quad (9.13)$$

e,

$$F''_H = \sum_{j=1}^N f''_j i [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \operatorname{sen}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (9.14)$$

$$F''_H = |F''_H| \exp[i\phi''_H]. \quad (9.15)$$

A expressão para $F_{\bar{H}}$ pode ser obtida substituindo \mathbf{H} por $-\mathbf{H}$ nas Equações 9.12 e 9.14, assim

$$F'_{\bar{H}} = |F'_H| \exp[-i\phi'_H], \quad (9.16)$$

$$F''_{\bar{H}} = \sum_{j=1}^N f''_j i [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) - i \operatorname{sen}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (9.17)$$

$$F''_{\bar{H}} = \exp[i\pi] \sum_{j=1}^N f''_j i [-\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \operatorname{sen}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (9.18)$$

$$F''_{\bar{H}} = |F''_H| \exp[i(\pi - \phi''_H)]. \quad (9.19)$$

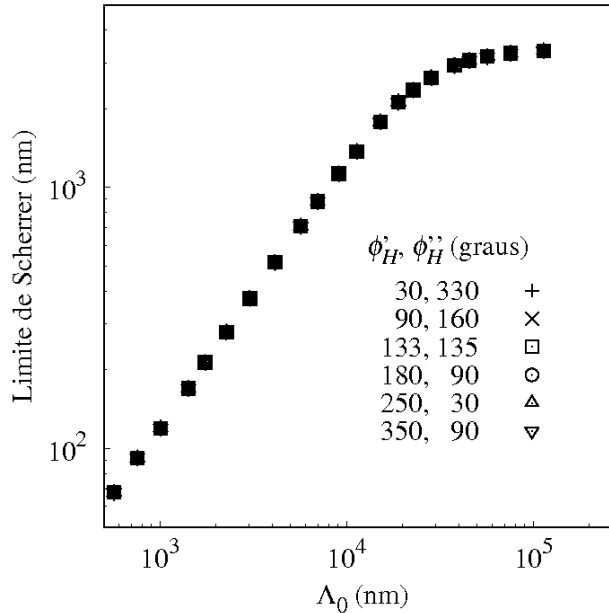
Além das Equações 9.16 e 9.19, a outra restrição no valor do fator de estrutura é:

$$|F''_H| < \operatorname{Im}[F_0]. \quad (9.20)$$

O ângulo do fator de estrutura não tem as mesmas restrições encontradas no caso de cristais centrossimétricos. Todavia, ele não muda o limite de Scherrer como mostra a Figura 25. Esses cálculos foram repetidos usando várias combinações de λ , θ_B , F_0 , μ_0 e V , e os resultados obtidos foram os mesmos. Pode-se concluir que o limite de Scherrer

depende apenas de Λ_0 e $\mu_0/\text{sen } \theta_B$.

Figura 25 – Efeito do ângulo de fase do fator de estrutura no limite de Scherrer para o caso de cristais acêntricos e com $\mu_0 = 0$.



Fonte: Elaborada pelo autor

O limite de Scherrer é independente do ângulo de fase do fator de estrutura. O resultado apresentado nessa figura refere-se ao caso geral em um cristal não centrossimétrico e $\mu_0 \neq 0$. Os ângulos ϕ'_H e ϕ''_H são as fases da parte do fator de estrutura que contem os termos f e f'' , respectivamente (ver Equações 9.12 e 9.14). Para esse exemplo foram usados $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $F_0 = 300$, $\theta_B = 15,186^\circ$, $\mu_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$ e $V = 71,830 \text{ \AA}^3$.

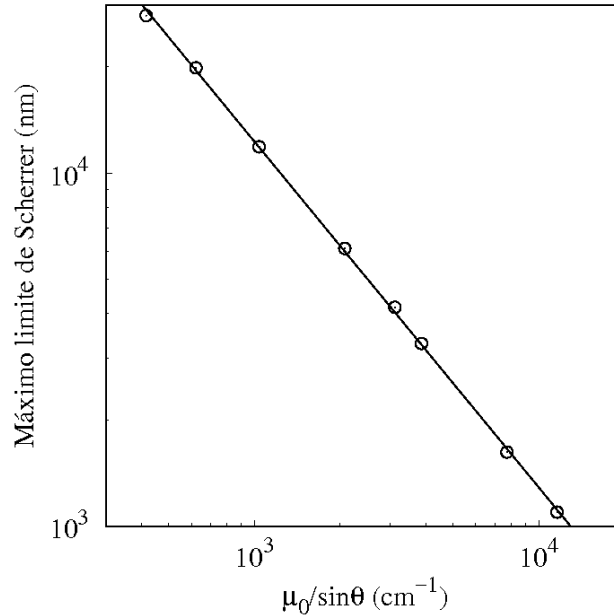
9.3 Equação do limite de Scherrer: $\mu_0 \neq 0$

Uma relação simples foi encontrada entre o limite de Scherrer e o comprimento de extinção para o caso de cristais com $\mu_0 = 0$ (ver Equação 8.24). Para cristais com $\mu_0 \neq 0$, foi observado que a absorção diminui o limite de Scherrer a partir de um certo valor de Λ_0 , quando comparado com o caso de $\mu_0 \neq 0$. Outro efeito da absorção é que, para valores suficientemente grandes de Λ , o limite de Scherrer atinge um máximo e esse máximo, depende apenas de $\mu_0/\text{sen } \theta_B$. Essa dependência pode ser descrita pela seguinte equação

$$\mathcal{S}_{\max} = \mathcal{S}_0(\text{sen } \theta_B/\mu_0)^\xi, \quad (9.21)$$

onde $\mathcal{S}_0 = 1,067 \times 10^7$ e $\xi = 0,980$ (ver Fig. 26).

Figura 26 – Máximo limite de Scherrer devido à absorção.



Fonte: Elaborada pelo autor

Ajuste da Equação $\mathcal{S}_{\max} = \mathcal{S}_0(\sin \theta_B/\mu_0)^\xi$ (linha) ao máximo limite de Scherrer (círculos) calculado. O melhor ajuste foi obtido para $\mathcal{S}_0 = 1,067 \times 10^7$ e $\xi = 0,980$

A Equação 9.21 também pode ser considerada como o limite de Scherrer devido unicamente à absorção, pois foi obtida para valores grandes de Λ_0 , o que significa que a redução na penetração do feixe devido à extinção primária, é desprezível. Além disso, o termo entre parênteses na Equação 9.21 pode ser definido como um comprimento de atenuação, Λ_μ , análogo ao comprimento de extinção. Dessa forma, é possível reescrever a Equação 9.21 como:

$$\mathcal{S}_{\max} = 1,067\Lambda_\mu, \quad (9.22)$$

onde $\Lambda_\mu = \sin \theta_B/\mu_0$ e \mathcal{S}_{\max} estão ambos em nanômetros e foi feita a aproximação $\xi \approx 1$. Comparando a Equação 9.22 com a Equação 8.24 percebe-se que a absorção restringe menos o limite de Scherrer que a extinção primária. Como Λ_μ é definido como a espessura do cristal para o qual a intensidade do feixe de raios-X se reduz a $1/e$, pode-se concluir que a intensidade do feixe na profundidade Λ_0 é bem menor que esse valor.

10 CORREÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHERRER: $\mu_0 = 0$

Nos capítulos anteriores foi determinado o limite de Scherrer, que é o tamanho máximo do cristal para o qual o resultado da equação de Scherrer difira em 5% do valor de tamanho esperado, dado pela teoria dinâmica. Foi mostrado que esse limite é aproximadamente 12% do comprimento de extinção e que o efeito da absorção é diminuir esse limite à medida que o comprimento de extinção cresce.

Por outro lado, é possível definir o limite de Scherrer como uma largura mínima para a qual a equação de Scherrer possa ser usada ($\mathcal{S}_{\text{FWHM}}$). Nesse caso, o limite não é determinado pelo comprimento de extinção e sim pela largura de Darwin, FWHM_D (AUTHIER, 2001):

$$\text{FWHM}_D = \frac{4R \lambda^2 (F_H F_{\bar{H}})^{1/2}}{\pi V \sin(2\theta_B)}, \quad (10.1)$$

medida na escala de 2θ e para o caso Bragg simétrico.

Combinações dos parâmetros F_H , λ e θ_B que resultem na mesma largura de Darwin, também resultam no mesmo limite de Scherrer, como se observa na Figura 27. Dessa forma, basta medir a largura a meia altura do pico de difração e compará-la com a largura de Darwin. Contudo, é preciso achar, em primeiro lugar, a relação entre essas duas quantidades. A Figura 28 mostra que o limite de Scherrer é diretamente proporcional a FWHM_D :

$$\mathcal{S}_{\text{FWHM}} = 3,831 \times \text{FWHM}_D. \quad (10.2)$$

Esse resultado está de acordo com o limite de Scherrer em termos de tamanho de cristalito, o que pode ser demonstrado substituindo a Equação 10.1 em 10.2

$$\mathcal{S}_{\text{FWHM}} = 3,831 \frac{4R \lambda^2 (F_H F_{\bar{H}})^{1/2}}{\pi V \sin(2\theta_B)}. \quad (10.3)$$

Para aparecer o limite de Scherrer em termos do tamanho, aplica-se a equação de Scherrer (2.21) no lado esquerdo de 10.3

$$\frac{0.8856\lambda}{D_S \cos \theta_B} = 3,831 \frac{4R \lambda^2 (F_H F_{\bar{H}})^{1/2}}{\pi V \sin(2\theta_B)}. \quad (10.4)$$

A equação acima pode ser simplificada usando a seguinte identidade $\sin(2\theta_B) =$

$2 \text{ sen } \theta_B \cos \theta_B$:

$$\frac{0.8856\lambda}{D_S \cos \theta_B} = 3,831 \frac{4R}{\pi V} \frac{\lambda^2 (F_H F_H^-)^{1/2}}{2 \cos \theta_B \text{ sen } \theta_B}, \quad (10.5)$$

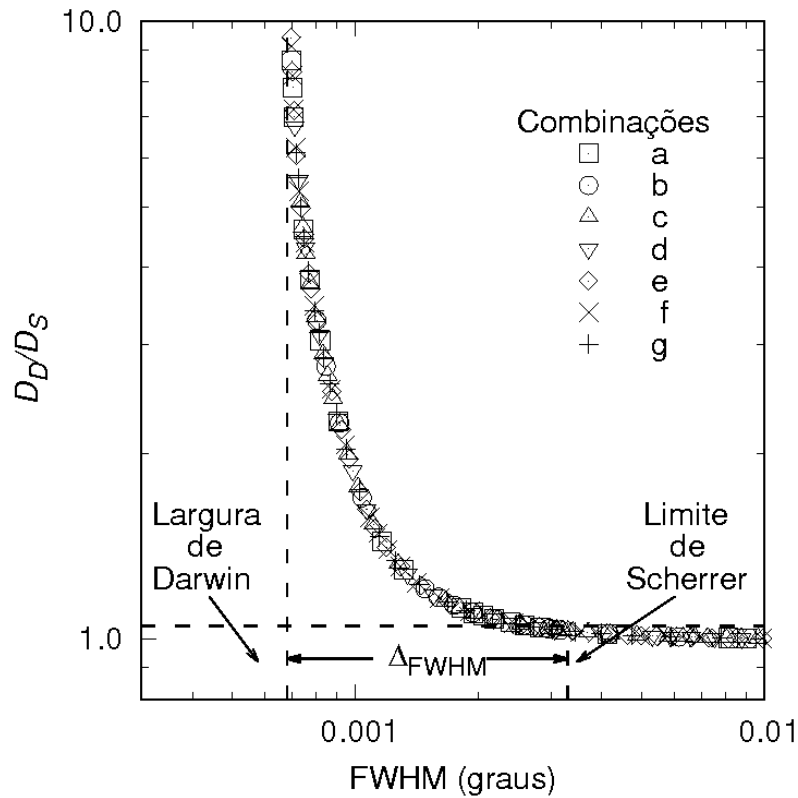
$$\frac{0.8856}{D_S} = 3,831 \frac{2R}{\pi V} \frac{\lambda (F_H F_H^-)^{1/2}}{\text{sen } \theta_B}, \quad (10.6)$$

$$D_S = \frac{0,885658}{7,662} \frac{\pi V \text{ sen } \theta_B}{R \lambda (F_H F_H^-)^{1/2}}. \quad (10.7)$$

A segunda razão do lado direito da equação acima é igual ao comprimento de extinção (8.22), logo:

$$D_S = 0,116\Lambda_0. \quad (10.8)$$

Figura 27 – Limite de Scherrer definido em termos da largura a meia altura.

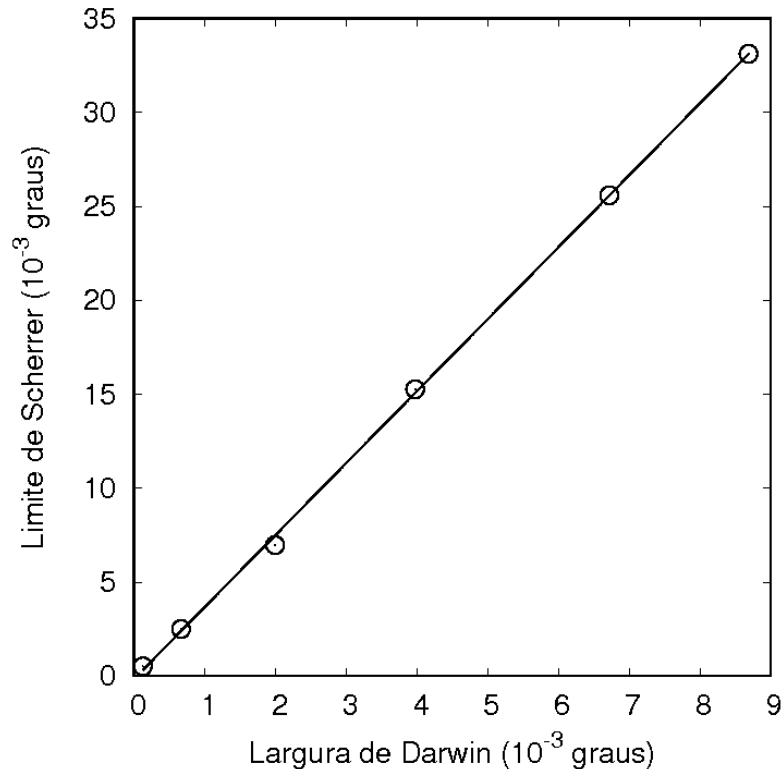


Fonte: Elaborada pelo autor

Combinações dos parâmetros F_H , λ e θ_B que resultem na mesma largura de Darwin, também resultam no mesmo limite de Scherrer.

(a) $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $\theta_B = 14,8724^\circ$, $F_H = 4,96$ (b) $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $\theta_B = 50,3539^\circ$, $F_H = 9,83$ (c) $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $\theta_B = 74,2595^\circ$, $F_H = 5,22$ (d) $\lambda = 1,00 \text{ \AA}$, $\theta_B = 14,8724^\circ$, $F_H = 11,76$ (e) $\lambda = 1,00 \text{ \AA}$, $\theta_B = 30,8861^\circ$, $F_H = 20,89$ (f) $\lambda = 1,25 \text{ \AA}$, $\theta_B = 22,6437^\circ$, $F_H = 10,79$ (g) $\lambda = 1,25 \text{ \AA}$, $\theta_B = 74,2595^\circ$, $F_H = 7,92$. Para todas as combinações $V = 71,830 \text{ \AA}^3$.

Figura 28 – Variação do limite de Scherrer em termos de FWHM, com a largura de Darwin.



Fonte: Elaborada pelo autor

O melhor ajuste da reta foi obtido para o coeficiente angular igual a 3,831.

A região entre a largura de Darwin e o limite de Scherrer é onde os efeitos da teoria dinâmica são mais acentuados, o que pode ser visto, por exemplo, na Figura 27 onde a razão D_D/D_S é diferente de 1. A extensão dessa região (Δ_{FWHM}), em termos de largura, pode ser obtido a partir da Equação 10.2:

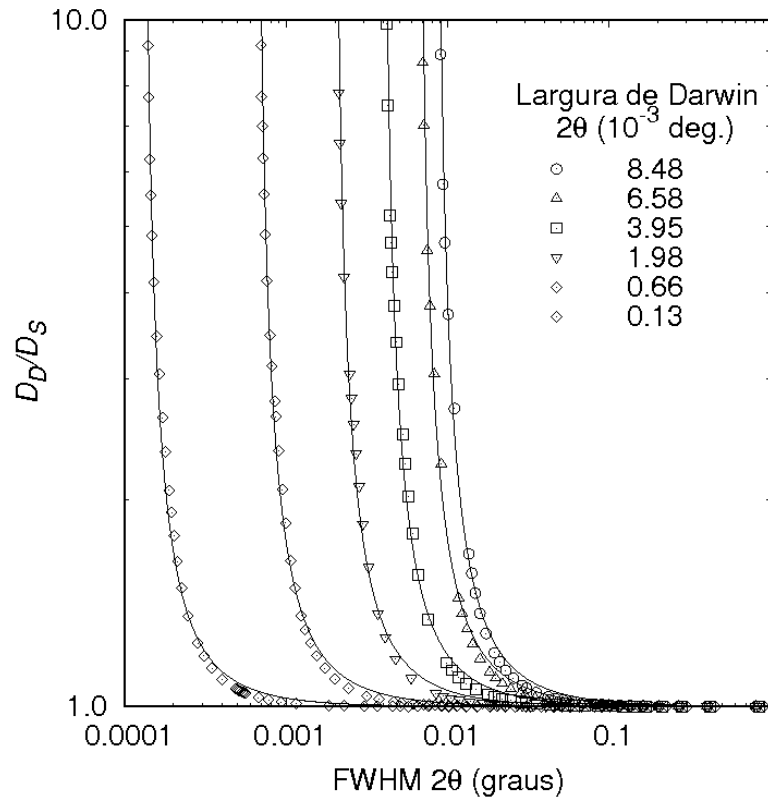
$$\Delta_{FWHM} = 2,831 \times FWHM_D. \quad (10.9)$$

A Equação 10.9 mostra que quanto maior a largura de Darwin, maior é a região de predominância da teoria dinâmica. Esse resultado é coerente com a natureza da largura de Darwin. Quando os efeitos dinâmicos de interferência destrutiva devido ao múltiplo espalhamento na direção do feixe incidente são ignorados, a largura do pico de difração diminui indefinidamente com o aumento de tamanho do cristalito. Quando considera-se os efeitos dinâmicos, essa largura atinge um limite mínimo devido à menor penetração do feixe de raios-X, limite esse chamado de largura de Darwin. Conseqüentemente, pode-se considerar essa largura como uma medida da influência dos efeitos dinâmicos. Conseqüentemente, é razoável que ela seja proporcional a Δ_{FWHM}

A partir dos resultados apresentados acima, é possível encontrar uma correção para a equação de Scherrer de forma que ela forneça resultados semelhantes ao da teoria dinâmica. A equação seguinte ajusta razoavelmente as curvas D_D/D_S vs. FWHM, como mostrado na Figura 29

$$D_{DS} = 0,326 \left[\frac{\text{FWHM}_D}{\text{FWHM} - \text{FWHM}_D} \right]^{1,25} + 1. \quad (10.10)$$

Figura 29 – Ajuste da função correção da equação de Scherrer.



Fonte: Elaborada pelo autor

As linhas no gráfico representam a equação $D_{DS} = 0,326[\text{FWHM}_D/(\text{FWHM} - \text{FWHM}_D)]^{1,25} + 1$, onde FWHM_D é a largura de Darwin.

11 CONCLUSÃO

A equação de Scherrer é amplamente usada para obter o tamanho de cristalito de amostras policristalinas. Todavia, ela se baseia na teoria cinemática da difração de raios-X, que não prevê o fenômeno de múltiplo espalhamento e absorção, restringindo sua aplicação. Nesse trabalho apresentamos um estudo sistemático do limite de aplicação da equação de Scherrer, chamado de limite de Scherrer, pela comparação do resultado dessa equação com cálculos usando a teoria dinâmica. Estudamos parâmetros estruturais e experimentais, a saber, F_H , F_H^- , F_0 , θ_B , λ e V .

Mostramos que o principal determinante do limite de Scherrer é a redução na profundidade de penetração do feixe de raios-X no cristal, seja pelo efeito da extinção primária, seja pela absorção. Essa redução na penetração impede que ocorra a interferência destrutiva dos feixes de raios-X quando fora da condição de difração, o que leva a uma largura a meia altura maior do que seria se todos os planos cristalinos contribuíssem para a intensidade do feixe, como na teoria cinemática. Na ausência de absorção, mostramos que o limite de Scherrer é 11,9% do comprimento de extinção, enquanto que a absorção diminui esse limite. A redução observada no limite de Scherrer devido à absorção cresce com o comprimento de extinção. No limite para Λ_0 muito maior que $\Lambda_\mu = \text{sen } \theta_B / \mu_0$, mostramos que o limite de Scherrer é diretamente proporcional a Λ_μ .

Por outro lado, também definimos um limite de Scherrer em termos de largura a meia altura, e não tamanho. Nesse caso, a largura de Darwin é o fator determinante desse limite, e não o comprimento de extinção. Mostramos que os dois limites são equivalentes. Além disso, para o caso de $\mu_0 = 0$, encontramos uma forma corrigida da equação de Scherrer.

12 TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados neste trabalho foram para o caso específico de Bragg simétrico. Uma possível continuação seria estudar o efeito da assimetria no limite de Scherrer. Sabe-se que reflexões assimétricas produzem picos mais largos, logo uma possibilidade seria que houvesse apenas um deslocamento do limite de Scherrer.

Com relação a correção na equação de Scherrer, uma continuação natural seria obtê-la para $\mu_0 \neq 0$, de forma a ter uma equação geral para qualquer espessura do cristal.

Um outro trabalho seria estudar o efeito da forma dos cristalitos no limite de Scherrer, sendo que para isso seria necessário obter a equação para a intensidade usando a teoria dinâmica.

Como em um material policristalino os cristalitos podem ter qualquer orientação, podem ocorrer casos Laue, onde o feixe difratado emerge na superfície oposta à superfície de entrada do feixe incidente. Dessa forma, visando uma aplicação experimental, o estudo do limite de Scherrer para casos Laue torna-se necessário.

Como esse estudo baseou-se apenas em dados teóricos, uma extensão desse trabalho seria tentar comprovar experimentalmente o limite de Scherrer. Uma possibilidade seria usar *wafers* de silício, que teriam suas espessuras alteradas com algum tipo de ataque químico, ou cristais lamelares, como a calcita.

REFERÊNCIAS

- AUTHIER, A. **Dynamical theory of X-ray diffraction**. Oxford: Oxford University Press, 2001. (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, v. 11).
- AUTHIER, A.; MALGRANGE, C. Diffraction Physics. **Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 54, n. 6, p. 806–819, 1998. ISSN 01087673.
- AZÁROFF, L. V. **Elements of X-ray Crystallography**. New York: McGraw-Hill, 1968.
- BATTERMAN, B. W.; COLE, H. Dynamical Diffraction of X Rays by Perfect Crystals. **Reviews of Modern Physics**, v. 36, n. 3, p. 681–717, 1964.
- BORCHERT, H. et al. Determination of nanocrystal sizes: A comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse CoPt₃ particles. **Langmuir**, v. 21, p. 1931–1936, 2005.
- BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The reflection of x-rays by crystals. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, The Royal Society, v. 88, n. 605, p. 428–438, 1913. ISSN 0950-1207.
- BRAGG, W. L. **The Crystalline State, Vol. I, A General Survey**. London: G. Bell, 1949. 189 p.
- BURTON, A. W. et al. On the Estimation of Average Crystallite Size of Zeolites from the Scherrer Equation: A Critical Evaluation of its Application to Zeolites with One-Dimensional Pore Systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, Elsevier Inc., v. 117, n. 1-2, p. 75–90, 2009. ISSN 13871811.
- CHAHKANDI, M.; MIRZAEI, M. Structural and particle size evolution fo sol-gel-derived nanocrystalline hydroxyapatite. **J. Iran Chem. Soc.**, v. 14, p. 567–575, 2017.
- CHENG, G. M. et al. Grain size effect on deformation mechanisms of nanocrystalline bcc metals. **Journal of Materials Research Letters**, v. 1, p. 26–31, 2012.
- CROMER, D. T. New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions. **J. Chem. Phys.**, v. 53, p. 1891–1898, 1970.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. 3. ed. New York: Prentice Hall, 2001.
- DARWIN, C. G. The Theory of X-ray Reflexion. **Philosophical Magazine Series 6**, v. 27, n. 158, p. 315–333, 1914a.
- DARWIN, C. G. The theory of X-ray reflexion. Part II. **Philosophical Magazine Series 6**, v. 27, n. 160, p. 675–690, 1914b.

- GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Electrodynamics**. 3. ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1999. 580 p.
- HALLIDAY, D. et al. **Fundamentals of Physics**. 9. ed. Jefferson City: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. **Nature nanotechnology**, v. 6, n. 9, p. 534, 2011. ISSN 1748-3387.
- JAMES, R. W. **The optical principles of the diffraction of x-rays**. London: G Bell and Sons Ltda, 1962. (The Crystalline State, II).
- KLUG, P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1974. 687 p.
- KNOBEL, M. et al. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 2836–2857, 2008. ISSN 1533-4880.
- LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **J. Appl. Cryst.**, v. 11, p. 102–113, 1978.
- MOHR, P. J.; TAYLOR, B. N. CODATA recommended values of the fundamental physical constants : 1998. **Rev. Modern Physics**, v. 72, n. 2, p. 351, 2000.
- MUNIZ, F. T. L. et al. The Scherrer equation and the dynamical theory of x-ray diffraction. **Acta Crystallographica Section A**, A72, p. 385–390, 2016.
- PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939. ISSN 0031899X.
- PINSKER, Z. G. **Dynamical Scattering of X-rays in Crystals**. Berlin: Springer-Verlag, 1978.
- SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 1918, p. 98–100, 1918.
- SCHEVCHENKO, E. V. et al. Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals: The role of nucleation rate in size control CoPr₃ nanocrystals. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, p. 9090–9101, 2003.
- SCHUSTER, A.; NICHOLSON, J. W. **An Introduction to the Theory of Optics**. 3. ed. London: Edward Arnold, 1924.
- SHERWOOD, D.; EMMANUEL, B. Computing shapes of nanocrystals from x-ray diffraction data. **Crystal Growth & Design**, v. 6, n. 6, p. 1415–1419, 2006.
- VIVES, S. et al. X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders. **Materials Science and Engineering A**, v. 366, n. 2, p. 229–238, 2004. ISSN 09215093.
- WAASMAIER, D.; KIRFEL, A. New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions. **Acta Crystallographica**, A51, p. 22, 1995.

WARREN, B. E. **X-ray Diffraction**. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Co, 1969.

WEIBEL, A. et al. The big problem of small particles: A comparison of methods for determination of particle size in nanocrystalline anatase powders. **Chem. Mater.**, v. 17, p. 2378–2385, 2005.

WILKINS, S. W. Concerning an unnecessary approximation made by Zachariasen in treating the perfect-crystal Bragg case. **Acta Crystallographica**, A34, p. 343–344, 1978.

YING, A. J. et al. A rigorous comparison of x-ray diffraction thickness measurement techniques using silicon-on-insulator thin films. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, p. 401–410, 2009.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física III: Eletromagnetismo**. 12. ed. São Paulo: Pearson, 2009. 404 p.

ZACHARIASEN, W. H. **Theory of X-ray diffraction of crystals**. New York: Dover Publications, 1945.

ZHANG, Z. et al. On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction. **Mettalurgical and Materials Transactions A**, v. 34A, p. 1349–1355, June 2003.

APÊNDICE A – TEORIA DINÂMICA - DETALHAMENTO DE ALGUMAS MANIPULAÇÕES ALGÉBRICAS.

A.1 Geometria de espalhamento - Casos Laue e Bragg e o parâmetro b

A quantidade b está relacionada com a geometria de espalhamento, ou seja, serve para indicar se é um caso Laue ou Bragg. A Equação 3.35 pode ser escrita de uma forma mais compacta utilizando a relação da condição de difração, $\mathbf{k}_H - \mathbf{k}_0^e = \mathbf{H}$

$$\frac{1}{b} = \left[\lambda + \frac{\mathbf{k}_H \cdot \hat{\mathbf{n}}}{\mathbf{k}_0 \cdot \hat{\mathbf{n}}} - \frac{\mathbf{k}_0 \cdot \hat{\mathbf{n}}}{\mathbf{k}_0 \cdot \hat{\mathbf{n}}} \right], \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{1}{b} = \frac{\mathbf{u}_H \cdot \hat{\mathbf{n}}}{\mathbf{u}_0 \cdot \hat{\mathbf{n}}}, \quad (\text{A.2})$$

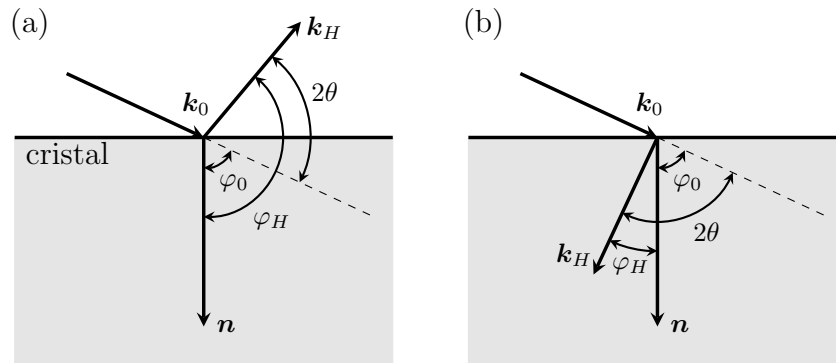
$$b = \frac{\gamma_0}{\gamma_H}, \quad (\text{A.3})$$

onde foi usado que $k_0 \approx k_H$, tornando possível escrever $\hat{\mathbf{u}}_H = \mathbf{k}_H/k_0$ e $\hat{\mathbf{u}}_0 = \mathbf{k}_0/k_0$. As quantidades $\gamma_0 \equiv \mathbf{u}_0 \cdot \hat{\mathbf{n}}$ e $\gamma_H \equiv \mathbf{u}_H \cdot \hat{\mathbf{n}}$ são os cossenos diretores das ondas incidentes e difratadas respectivamente.

Convencionando que a normal à superfície de entrada do feixe incidente aponta para dentro do cristal, tem-se que $\gamma_0 > 0$, logo o sinal de b é dado por γ_H . No caso Bragg, o vetor $\hat{\mathbf{u}}_H$ aponta para fora do cristal, o que significa que o ângulo entre $\hat{\mathbf{n}}$ e $\hat{\mathbf{u}}_H$ é maior que $\pi/2$, e conseqüentemente $b < 0$ (Fig. 30). O caso Bragg simétrico ocorre quando $\hat{\mathbf{n}}$ é paralelo a \mathbf{H} , o que leva a $\varphi_0 = \pi/2 - \theta_B$ e conseqüentemente $b = -1$.

No caso Laue, o feixe de raios-X atravessa o cristal, emergindo na superfície oposta; o vetor $\hat{\mathbf{u}}_H$ aponta para dentro do cristal. Isso significa que o ângulo entre $\hat{\mathbf{n}}$ e $\hat{\mathbf{u}}_H$ é menor que $\pi/2$, e conseqüentemente $b > 0$.

Figura 30 – Geometrias de espalhamento: (a) Bragg e (b) Laue.



Fonte: Elaborada pelo autor

A normal da superfície por onde entra o feixe incidente é definida apontando para dentro do cristal, o que leva o sinal de b a ser determinado pelo ângulo entre o vetor \mathbf{k}_H e $\hat{\mathbf{n}}$. (a) Caso Bragg - o feixe difratado emerge na mesma superfície do feixe incidente, de forma que o ângulo entre \mathbf{k}_H e $\hat{\mathbf{n}}$ é maior que $\pi/2$, conseqüentemente $b < 0$. (b) Caso Laue - A onda difratada se afasta da superfície por onde entra o feixe incidente, de forma que o ângulo entre \mathbf{k}_H e $\hat{\mathbf{n}}$ é menor que $\pi/2$, conseqüentemente $b > 0$.

A.2 Desvio do ângulo de Bragg - α

O parâmetro α está relacionado com a diferença entre o ângulo que o feixe incidente faz com os planos cristalinos e o ângulo de Bragg. Substituindo $\beta_H - \beta_0 = \mathbf{H}$ na Equação 3.36, chega-se a:

$$\alpha = \frac{1}{\beta_0^2} [(\beta_H - \beta_0) \cdot (\beta_H - \beta_0) + 2\mathbf{k}_0^e \cdot \beta_H - 2\mathbf{k}_0^e \cdot \beta_0] \quad (\text{A.4})$$

$$\alpha = \frac{1}{\beta_0^2} [\beta_H^2 + \beta_0^2 - 2\beta_H \cdot \beta_0 + 2\mathbf{k}_0 \cdot \beta_H - 2\mathbf{k}_0 \cdot \beta_0] \quad (\text{A.5})$$

$$\alpha = -2 \cos 2\theta_B + 2 \cos(2\theta_B + \Delta\theta) \quad (\text{A.6})$$

$$\alpha = -2 \cos 2\theta_B + 2 \cos 2\theta_B \cos \Delta\theta - 2 \sin \Delta\theta \sin 2\theta_B \quad (\text{A.7})$$

como α é definido na vizinhança da condição de Bragg, $\Delta\theta = \theta - \theta_B \rightarrow 0$, o que permite utilizar as seguintes aproximações $\sin \Delta\theta = \Delta\theta = \theta - \theta_B$ e $\cos \Delta\theta = 1$, logo a expressão para α reduz-se a:

$$\alpha = -2 \sin 2\theta_B (\theta - \theta_B). \quad (\text{A.8})$$

A.3 As equações fundamentais da teoria dinâmica para o caso geral

O termo entre chaves do lado esquerdo da Equação 3.23 pode ser escrito como:

$$(1 - \psi)\mathcal{D} = \left(1 - \sum_K \psi_K \exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r})\right) \sum_H \mathcal{D}_H \exp(i\omega_0 t - i2\pi \boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{r}), \quad (\text{A.9})$$

$$(1 - \psi)\mathcal{D} = \sum_H \mathcal{D}_H \exp(i\omega_0 t - i2\pi \boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{r}) - \sum_K \sum_H \psi_K \mathcal{D}_H \exp[i\omega_0 t - i2\pi(\boldsymbol{\beta}_H + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (\text{A.10})$$

Usando a definição $\boldsymbol{\beta}_H + \mathbf{K} = \boldsymbol{\beta}_{H+K}$ e a seguinte transformação $\mathbf{H} + \mathbf{K} = \mathbf{L}$, a equação acima pode ser reescrita como:

$$(1 - \psi)\mathcal{D} = \sum_H \mathcal{D}_H \exp(i\omega_0 t - i2\pi \boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{r}) - \sum_{L-H} \exp(i\omega_0 t - i2\pi \boldsymbol{\beta}_L \cdot \mathbf{r}) \sum_H \psi_{L-H} \mathcal{D}_H. \quad (\text{A.11})$$

É possível simplificar a Equação acima definindo $\mathcal{C}_L \equiv \sum_H \psi_{L-H} \mathcal{D}_H$, já que o último somatório do lado direito é uma função de \mathbf{L} apenas, logo:

$$(1 - \psi)\mathcal{D} = \exp(i\omega_0 t) \sum_H (\mathcal{D}_H - \mathcal{C}_H) \exp(-i2\pi \boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{r}), \quad (\text{A.12})$$

Para obter o lado esquerdo da Equação 3.23, é preciso aplicar o rotacional duas vezes no resultado acima. Para isso, será usado a identidade $\nabla \times (f\mathbf{A}) = f(\nabla \times \mathbf{A}) - \mathbf{A} \times (\nabla f)$ (GRIFFITHS, 1999), logo¹

$$\nabla \times (1 - \psi)\mathcal{D} = 2\pi i \exp(i\omega_0 t) \sum_H [\mathcal{D}_H - \mathcal{C}_H] \times \boldsymbol{\beta}_H \exp(-i2\pi \boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{A.13})$$

$$\nabla \times (\nabla \times (1 - \psi)\mathcal{D}) = -4\pi^2 \exp(i\omega_0 t) \sum_H \{[\mathcal{D}_H - \mathcal{C}_H] \times \boldsymbol{\beta}_H\} \times \boldsymbol{\beta}_H \exp(-i2\pi \boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{A.14})$$

O lado direito da Equação 3.23 é dado por:

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \sum_H \mathcal{D}_H \exp(i\omega_0 t - i2\pi \boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{r}) = \frac{\omega_0^2}{c^2} \sum_H \mathcal{D}_H \exp(i\omega_0 t - i2\pi \boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{A.15})$$

Substituindo as Equações A.14 e A.15 em 3.23, chega-se a:

$$-4\pi^2 \boldsymbol{\beta}_H \times \{\boldsymbol{\beta}_H \times [\mathcal{D}_H - \mathcal{C}_H]\} = \frac{\omega_0^2}{c^2} \mathcal{D}_H \quad (\text{A.16})$$

$$-\boldsymbol{\beta}_H \times \{\boldsymbol{\beta}_H \times [\mathcal{D}_H - \mathcal{C}_H]\} = k_0^2 \mathcal{D}_H \quad (\text{A.17})$$

¹ $\nabla \exp(-i2\pi \boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{r}) = -2i\pi[(\boldsymbol{\beta}_H)_x \hat{\mathbf{x}} + (\boldsymbol{\beta}_H)_y \hat{\mathbf{y}} + (\boldsymbol{\beta}_H)_z \hat{\mathbf{z}}] \exp(-i2\pi \boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{r}) \implies \nabla \exp(-i2\pi \boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{r}) = -2i\pi \boldsymbol{\beta}_H \exp(-i2\pi \boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{r})$

Usando $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$ pode-se escrever:

$$\boldsymbol{\beta}_H \times [(\mathbf{D}_H - \mathbf{C}_H) \times \boldsymbol{\beta}_H] = (\mathbf{D}_H - \mathbf{C}_H)\beta_H^2 - \boldsymbol{\beta}_H[\boldsymbol{\beta}_H \cdot (\mathbf{D}_H - \mathbf{C}_H)], \quad (\text{A.18})$$

e conseqüentemente

$$(\mathbf{D}_H - \mathbf{C}_H)\beta_H^2 - \boldsymbol{\beta}_H[\boldsymbol{\beta}_H \cdot (\mathbf{D}_H - \mathbf{C}_H)] = k_0^2 \mathbf{D}_H \quad (\text{A.19})$$

$$-\mathbf{C}_H\beta_H^2 - \boldsymbol{\beta}_H[\boldsymbol{\beta}_H \cdot (\mathbf{D}_H - \mathbf{C}_H)] = (k_0^2 - \beta_H^2)\mathbf{D}_H. \quad (\text{A.20})$$

É possível simplificar a expressão acima usando $\boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{D}_H = 0$, igualdade que pode ser verificada ao fazer o produto escalar de $\boldsymbol{\beta}_H$ nos dois lados da Equação A.17. Essa condição nos diz que as ondas são transversais, ou seja, que o vetor deslocamento elétrico está perpendicular à direção de propagação da onda:

$$-\mathbf{C}_H\beta_H^2 + \boldsymbol{\beta}_H(\boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{C}_H) = (k_0^2 - \beta_H^2)\mathbf{D}_H, \quad (\text{A.21})$$

e após escrever a forma explícita de \mathbf{C}_H tem-se:

$$\boldsymbol{\beta}_H[\boldsymbol{\beta}_H \cdot \sum_L \psi_{H-L} \mathbf{D}_L] - \sum_L \psi_{H-L} \mathbf{D}_L \beta_H^2 = (k_0^2 - \beta_H^2)\mathbf{D}_H, \quad (\text{A.22})$$

$$\sum_L [\psi_{H-L}(\boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{D}_L)\boldsymbol{\beta}_H - \psi_{H-L}\beta_H^2 \mathbf{D}_L] = (k_0^2 - \beta_H^2)\mathbf{D}_H, \quad (\text{A.23})$$

que é o mesmo resultado da Equação 3.24.

A.4 Simplificação do sistema fundamental de equações para o caso de dois feixes.

Substituindo as Equações 3.28 e 3.29 no sistema 3.25 chega-se a:

$$\begin{cases} \psi_{\bar{H}}(\boldsymbol{\beta}_0 \cdot \mathbf{D}_H)\boldsymbol{\beta}_0 - \psi_{\bar{H}}\beta_0^2 \mathbf{D}_H = -k_0^2(2\delta_0 - \psi_0)\mathbf{D}_0 \\ \psi_H(\boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{D}_0)\boldsymbol{\beta}_H - \psi_H\beta_H^2 \mathbf{D}_0 = -k_0^2(2\delta_H - \psi_0)\mathbf{D}_H \end{cases} \quad (\text{A.24})$$

Faz-se agora o produto escalar de \mathbf{D}_0 e \mathbf{D}_H com primeira e segunda equações respectivamente, usando $\boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{D}_H = 0$ e $\boldsymbol{\beta}_0 \cdot \mathbf{D}_0 = 0$:

$$\begin{cases} \psi_{\bar{H}}(\boldsymbol{\beta}_0 \cdot \mathbf{D}_H)\boldsymbol{\beta}_0 \cdot \mathbf{D}_0 - \psi_{\bar{H}}\beta_0^2 \mathbf{D}_H \cdot \mathbf{D}_0 = -k_0^2(2\delta_0 - \psi_0)D_0^2 \\ \psi_H(\boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{D}_0)\boldsymbol{\beta}_H \cdot \mathbf{D}_H - \psi_H\beta_H^2 \mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{D}_H = -k_0^2(2\delta_H - \psi_0)D_H^2, \end{cases} \quad (\text{A.25})$$

$$\begin{cases} -\psi_{\bar{H}}k_0^2(1 + 2\delta_0)\mathbf{D}_H \cdot \mathbf{D}_0 = -k_0^2(2\delta_0 - \psi_0)D_0^2 \\ -\psi_Hk_0^2(1 + 2\delta_H)\mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{D}_H = -k_0^2(2\delta_H - \psi_0)D_H^2 \end{cases} \quad (\text{A.26})$$

$$\begin{cases} -\psi_{\bar{H}}k_0^2(1+2\delta_0)D_H D_0 \sin \chi = -k_0^2(2\delta_0 - \psi_0)D_0^2 \\ -\psi_H k_0^2(1+2\delta_H)D_0 D_H \sin \chi = -k_0^2(2\delta_H - \psi_0)D_H^2 \end{cases} \quad (\text{A.27})$$

$$\begin{cases} -\psi_{\bar{H}}D_H \sin \chi = -(2\delta_0 - \psi_0)D_0 \\ -\psi_H D_0 \sin \chi = -(2\delta_H - \psi_0)D_H \end{cases} \quad (\text{A.28})$$

$$\begin{cases} (2\delta_0 - \psi_0)D_0 - \psi_{\bar{H}} \sin \chi D_H = 0 \\ -\psi_H \sin \chi D_0 + (2\delta_H - \psi_0)D_H = 0, \end{cases} \quad (\text{A.29})$$

onde χ é o ângulo entre \mathbf{D}_0 e $\boldsymbol{\beta}_H$, e as seguintes aproximações foram usadas: $1 + 2\delta_0 \approx 1$ e $1 + 2\delta_H \approx 1$. Esse resultado é o mesmo da Equação 3.30

A.5 A constante dielétrica

Partindo da Equação 3.3 é possível escrever:

$$\kappa \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (\text{A.30})$$

Como \mathbf{P} representa o momento de dipolo induzido na densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ pelo campo elétrico \mathbf{E} , é razoável escrever:

$$\mathbf{P} = e\rho(\mathbf{r})\mathbf{x}, \quad (\text{A.31})$$

onde \mathbf{x} é a amplitude de deslocamento da densidade eletrônica devido à força gerada por \mathbf{E} . Uma vez que todas essas ondas tem a mesma frequência angular, pode-se usar apenas as amplitudes:

$$\kappa \epsilon_0 E = \epsilon_0 E + e\rho(\mathbf{r})x \quad (\text{A.32})$$

$$\kappa = 1 + \frac{e\rho(\mathbf{r})x}{\epsilon_0 E} \quad (\text{A.33})$$

Resta encontrar x , que pode ser feito considerando que os elétrons estejam presos aos átomos por uma força restauradora de forma que eles tenham uma frequência natural de oscilação ω_0 . Além da força restauradora, também inclui-se um termo de amortecimento para levar em conta a absorção. O problema agora é análogo ao de um oscilador harmônico forçado amortecido, onde é preciso resolver a seguinte equação:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\mu^* \frac{dx}{dt} - m\omega_0^2 x + eE \exp(i\omega t), \quad (\text{A.34})$$

onde m é a massa do elétron e todo o mecanismo de absorção está contido em μ^* .

Supondo uma solução da forma $x(t) = A \exp(i\omega t + \varphi)$ onde A é um número real, tem-se que:

$$-\omega^2 mA = -m\mu^* i\omega A - m\omega_0^2 A + eE \exp(-i\varphi), \quad (\text{A.35})$$

$$A = \frac{eE}{m} \frac{\exp(-i\varphi)}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\mu^*\omega)}, \quad (\text{A.36})$$

Como A deve ser real, $\varphi = \arctan[\mu^*\omega/(\omega_0^2 - \omega^2)]$, o que resulta em:

$$A = \frac{eE}{m} \frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\mu^*\omega)^2}}, \quad (\text{A.37})$$

$$x = A \exp i(\omega t - \varphi) \quad (\text{A.38})$$

Desprezando a absorção, ou seja, $\mu^* = 0$ e estando longe da frequência de ressonância da nuvem eletrônica, $\omega \gg \omega_0$, podemos simplificar a expressão para a amplitude de x :

$$x = \frac{eE}{m\omega^2}, \quad (\text{A.39})$$

$$x = \frac{eE\lambda^2}{4\pi^2 mc^2} \quad (\text{A.40})$$

onde foi usado que $\omega = 2\pi c/\lambda$. Substituindo a Equação A.40 em A.33:

$$\kappa = 1 + \left(\frac{e^2 \lambda^2}{4\pi^2 \epsilon_0 mc^2} \right) \rho(\mathbf{r}), \quad (\text{A.41})$$

$$\kappa = 1 + R (\lambda^2/\pi) \rho(\mathbf{r}), \quad (\text{A.42})$$

onde $R = e^2/(4\pi\epsilon_0 mc^2)$ é o raio clássico do elétron e é igual a $2,818 \times 10^{-13}$ cm.

O próximo passo é lidar com $\rho(\mathbf{r})$. Como ela é uma função periódica em um cristal, é possível escrevê-la como uma série de Fourier:

$$\rho(\mathbf{r}) = (1/V) \sum_H F_H \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}), \quad (\text{A.43})$$

onde V é o volume da célula unitária e \mathbf{H} é um vetor da rede recíproca. Os coeficientes F_H da série de Fourier pode ser identificado como o fator de estrutura da reflexão \mathbf{H} , dado por

$$F_H = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) dv \quad (\text{A.44})$$

Considerando que os átomos se comportam como esferas rígidas com relação

a densidade de carga e que não há vibração térmica, F_H pode ser escrito como:

$$F_H = \sum_n f_n \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_n), \quad (\text{A.45})$$

Substituindo a Equação A.43 em A.42, obtêm-se a constante dielétrica como uma série de Fourier sobre os vetores da rede recíproca:

$$\kappa = 1 + R(\lambda^2/\pi) (1/V) \sum_H F_H \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}), \quad (\text{A.46})$$

$$\kappa = 1 + \sum_H \psi_H \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}), \quad (\text{A.47})$$

$$\kappa = 1 + \psi. \quad (\text{A.48})$$

Como já foi dito anteriormente o resultado acima vale quando a absorção é desprezível e a frequência da onda de raios-X está longe da frequência natural dos elétrons. Para o caso mais geral, a expressão da constante dielétrica passa a ser um número complexo com uma complicada dependência da frequência. Essas características podem ser formalmente levadas em consideração se f_n for uma quantidade complexa e dependente da frequência², o que leva a expressão do fator de estrutura dado pela Equação 3.22

²Levando-se em conta a solução geral dada pela Equação A.37

APÊNDICE B - FATOR DE ESTRUTURA DOS CRISTAIS PROTÓTIPO I E II

B.1 Protótipo I

A estrutura do protótipo I é cúbica de face centrada com apenas um tipo de átomo localizado nas posições $(0, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. O fator de estrutura pode ser obtido substituindo essas posições na Equação 3.22:

$$F_H = (f + f' + if'')[1 + \exp(2\pi i\{k/2 + l/2\}) + \exp(2\pi i\{h/2 + l/2\}) + \exp(2\pi i\{h/2 + k/2\})]. \quad (\text{B.1})$$

Para (hkl) misturados pares e ímpares, duas das três somas $h+k$, $h+l$ e $k+l$ será um número ímpar, conseqüentemente duas das exponenciais será igual a -1 e a outra igual a 1, o que por sua vez faz com que o termo entre colchetes seja zero e finalmente, $F_H = 0$.

Por outro lado, com (hkl) todos pares ou ímpares os argumentos das exponenciais na Equação B.1 serão sempre um número inteiro multiplicado por $2\pi i$, o que leva todas as exponenciais serem iguais a 1 (CULLITY; STOCK, 2001), logo:

$$F_H = \begin{cases} 0 & \text{para } h, k \text{ and } l \text{ misturados pares e ímpares} \\ 4(f + f' + if'') & \text{para } h, k, l \text{ todos pares ou ímpares.} \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

$$(\text{B.3})$$

B.2 Protótipo II

A estrutura do cristal protótipo II é cúbica de face centrada com dois tipos de átomos na célula unitária. As posições fracionárias desses átomos são: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ e $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$. O fator de estrutura pode ser obtido substituindo essas posições na Equação 3.22:

$$F_H = (f_A + if_A'')[1 + \exp(2\pi i\{k/2 + l/2\}) + \exp(2\pi i\{h/2 + l/2\}) + \exp(2\pi i\{h/2 + k/2\})] + (f_B + if_B'')[\exp(2\pi i\{h/4 + k/4 + l/4\}) + \exp(2\pi i\{3h/4 + k/4 + l/4\}) + \exp(2\pi i\{h/4 + 3k/4 + 3l/4\}) + \exp(2\pi i\{3h/4 + 3k/4 + l/4\})]. \quad (\text{B.4})$$

Levando em conta que as posições atômicas do átomo B podem ser obtidas somando-se $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ as posições do átomo A, podemos reescrever a equação B.4 como:

$$F_H = \left[(f_A + if_A'') + (f_B + if_B'') \exp(2\pi i\{h/4 + k/4 + l/4\}) \right] \times \\ [1 + \exp(2\pi i\{k/2 + l/2\}) + \exp(2\pi i\{h/2 + l/2\}) + \exp(2\pi i\{h/2 + k/2\})] \quad (\text{B.5})$$

Devido ao segundo termo entre colchetes da Equação B.5, as reflexões do cristal protótipo II com hkl misturados pares e ímpares terão $F_H = 0$. Por outro lado, para hkl todos pares ou ímpares temos as seguintes regras:

$$F_H = 4 \begin{cases} (f_A + if_A'') + (f_B + if_B'') & \text{for } h + k + l = 4n \ (n \in \mathbb{N}) & (\text{B.6}) \\ (f_A + if_A'') - (f_B + if_B'') & \text{for } h + k + l = 4n + 2 \ (n \in \mathbb{N}) & (\text{B.7}) \\ (f_A + if_A'') + i(f_B + if_B'') & \text{for } h + k + l = 4n + 1 \ (n \in \mathbb{N}) & (\text{B.8}) \\ (f_A + if_A'') - i(f_B + if_B'') & \text{for } h + k + l = 4n + 3 \ (n \in \mathbb{N}) & (\text{B.9}) \end{cases}$$

ANEXO A - ARTIGO : *THE SCHERRER EQUATION AND THE
DYNAMICAL THEORY OF X-RAY DIFFRACTION*



ISSN 2053-2733

The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction

Francisco Tiago Leitão Muniz, Marcus Aurélio Ribeiro Miranda,* Cássio Morilla dos Santos and José Marcos Sasaki

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Fortaleza, Ceará 60440-970, Brazil.
*Correspondence e-mail: marcus.a.r.miranda@fisica.ufc.br

Received 19 September 2015
Accepted 2 March 2016

Edited by K. Tsuda, Tohoku University, Japan

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

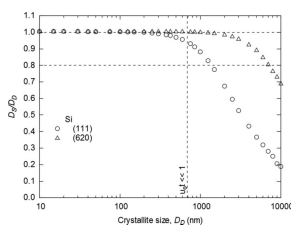
The Scherrer equation is a widely used tool to determine the crystallite size of polycrystalline samples. However, it is not clear if one can apply it to large crystallite sizes because its derivation is based on the kinematical theory of X-ray diffraction. For large and perfect crystals, it is more appropriate to use the dynamical theory of X-ray diffraction. Because of the appearance of polycrystalline materials with a high degree of crystalline perfection and large sizes, it is the authors' belief that it is important to establish the crystallite size limit for which the Scherrer equation can be applied. In this work, the diffraction peak profiles are calculated using the dynamical theory of X-ray diffraction for several Bragg reflections and crystallite sizes for Si, LaB₆ and CeO₂. The full width at half-maximum is then extracted and the crystallite size is computed using the Scherrer equation. It is shown that for crystals with linear absorption coefficients below 2117.3 cm⁻¹ the Scherrer equation is valid for crystallites with sizes up to 600 nm. It is also shown that as the size increases only the peaks at higher 2θ angles give good results, and if one uses peaks with 2θ > 60° the limit for use of the Scherrer equation would go up to 1 μm.

1. Introduction

The properties of polycrystalline materials depend, among other things, on the crystallite size. This fact has led in the past few decades to research in nanomaterials, for example; it is therefore very important to measure with accuracy the crystallite size of a polycrystalline sample. A widely used tool to perform this operation is X-ray powder diffraction combined with the Scherrer equation (Azároff, 1968; Burton *et al.*, 2009; Holzwarth & Gibson, 2011; Klug & Alexander, 1974; Langford & Wilson, 1978; Patterson, 1939; Vives *et al.*, 2004):

$$\text{FWHM} = (k \times \lambda) / (D \times \cos \theta), \quad (1)$$

in which FWHM is the full width at half-maximum of the diffraction peak, k is a shape constant (James, 1962), D is the crystallite size and θ is the Bragg angle. This equation is obtained based on the assumption that each atom (scattering centre) scatters the incoming radiation independently, and once scattered the radiation does not interact with the other atoms. The derivation for this equation can be seen for example in Klug & Alexander (1974) and it does not depend on the type of atoms inside the crystal, the structure factor of the reflection or the linear absorption coefficient. Cullity & Stock (2001) argue that this equation is valid only for crystallite sizes up to 200 nm. This limit, however, is related to the resolution of the diffractometer. The purpose of this work is to assess the limit of equation (1) based on diffraction theory, and we propose that it is still valid for crystallite sizes up to 1 μm.



© 2016 International Union of Crystallography

research papers

Table 1
List of hkl planes of LaB_6 , used in this work, along with their respective 2θ angles for $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$).

The structure factors (F) were calculated using the atomic form factors given by Waasmaier & Kirfel (1995) with the anomalous correction, f' and f'' given by Cromer (1970), which for $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation are $f'(\text{La}) = -1.41534$, $f''(\text{La}) = 9.12962$, $f'(\text{B}) = 0.00934416$ and $f''(\text{B}) = 0.00398772$. The FWHMs, given here in 2θ , were measured directly in the calculated rocking curves using the angle positions where the intensity is half the maximum on either side of the peak.

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

The assumptions made to derive the Scherrer equation are very close to the ones made in the kinematical theory of X-ray diffraction, used for crystals with appreciable defects or of small size (Zachariasen, 1945). For large and perfect crystals, the kinematical theory cannot (always) be assumed and the dynamical theory of X-ray diffraction should be applied instead. This theory treats the crystal as a three-dimensional complex dielectric constant and uses Maxwell's equations to describe the interactions between incident and diffracted beams, and all waves inside the crystal (Zachariasen, 1945; Batterman & Cole, 1964; Authier, 2001). This means that the waves scattered by each atom (or atomic plane) are subsequently scattered by other atoms (or atomic planes) giving rise to distinct phenomena that do not appear in the kinematic theory, such as the Darwin width (Authier & Malgrange, 1998), primary extinction (Authier & Malgrange, 1998) and the Borrmann effect (Batterman & Cole, 1964). The Darwin width is the smallest possible width of a diffraction peak even in an infinitely large crystal. The primary extinction happens when the diffracted beam is diffracted again in the direction of the primary beam while inside the crystal, therefore decreasing the energy transferred to the diffracted beam. The Borrmann effect is the anomalous transmission of X-rays through a thick crystal, which should be completely absorbed

but are not because the X-ray wavefield is in fact forward diffracted.

As the amount of defects in the crystalline lattice decreases and the size of the crystal increases, the kinematical theory loses its accuracy and the dynamical theory becomes necessary. The kinematical theory is then considered a good approximation to the dynamical diffraction when the crystal is small and imperfect.

Several works in the literature, such as the ones by Caticha (1993) and by Wilkins (1978), show the agreement of experimental diffraction beam intensities with kinematical and dynamical diffraction theory. Other works modify the dynamical diffraction theories to work with deformed crystals or crystals of intermediate quality (Sawada *et al.*, 2006; Pavlov & Punegov, 2000).

In the same way that there is a limit to the application of the kinematical theory, one can suppose there is also a limit to the validity of the Scherrer equation. Taking into account also the constant improvement of the crystal growth methods of polycrystalline materials in which the obtained crystals may present crystallite sizes in the order of micrometres and with high lattice perfection, it becomes necessary to pinpoint the limit of validity of the Scherrer equation.

In this work, we calculate the diffraction peak profiles using the dynamical theory of X-ray diffraction for several Bragg reflections and crystallite sizes of three crystals; Si, LaB_6 and CeO_2 . Then, we extract the FWHM and obtain the crystallite size using the Scherrer equation. We show that for crystals with linear absorption coefficients below 2117.3 cm^{-1} the Scherrer equation is valid for crystallites with sizes up to 600 nm. We also show that as the size increases only the peaks at higher 2θ angles give good results, and if one uses peaks with $2\theta > 60^\circ$ the limit for use of the Scherrer equation would go up to 1 μm .

2. Materials and methods

To obtain the diffraction peak profiles based on the dynamical theory of X-ray diffraction, the Zachariasen formulation was used [Zachariasen, 1945, equation (3.139)], given below for the symmetric Bragg case and π -polarized incident wave:

$$\begin{aligned}
 I_H/I_0 = & |\psi_H|^2 (\sin^2 av + \sinh^2 aw) / \\
 & \left[|q + z^2| + (|q + z^2| + |z|^2) \sinh^2 aw \right. \\
 & \left. - (|q + z^2| - |z|^2) \sin^2 av \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2} \left[(|q + z^2| + |z|^2)^2 - |q|^2 \right]^{1/2} \sinh |2aw| \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2} \left[(|q + z^2| - |z|^2)^2 - |q|^2 \right]^{1/2} \sin |2av| \right], \quad (2)
 \end{aligned}$$

in which I_H is the diffracted wave intensity, I_0 is the incident wave intensity and $z = \psi_0 - \alpha/2$. ψ_0 is a function related to the polarizability per unit volume for the (000) reflection and α is associated with the angular deviation from the exact Bragg position, $\alpha \simeq 2(\theta_B - \theta) \sin(2\theta_B)$. The quantity q depends on the structure factor through polarizability: $q = -\psi_H \psi_{\bar{H}}$,

$\psi_H = -4\pi e^2 F_H / m \omega^2 V$, in which F_H is the structure factor of the reflection, m , e and ω are, respectively, the mass, charge and angular frequency of the electron, and V is the volume of the unit cell. The quantities v and w are the real and imaginary parts of $(q + z^2)^{1/2}$, respectively.

The explicit dependence on crystallite size (D) is given in $a = -\pi k D / \sin \theta_B$, in which k is the wavenumber of the incident wave.

The Zachariasen equation is derived for a single crystal; on the other hand, the Scherrer equation is mostly used to obtain crystallite sizes in powder samples. These samples are composed of a mixture of crystallites of different forms and orientations. The spread crystallite orientation, for example, gives rise to an extra broadening of the diffraction peak, whereas the different forms give rise to asymmetric reflections and Laue cases, which also broaden the diffraction peak. We decided not to include all these effects in the calculations and to test the Scherrer equation only for a simple diffraction geometry. If this test fails, it is very unlikely that it will work when all the effects are taken into account. Therefore, one can think of our sample as an idealized polycrystalline material constituted of several crystallites in the form of parallel plates

with thickness D (crystallite size). All of these plates are oriented parallel to the surface of the sample and, within them, the diffraction planes are oriented parallel to their surfaces.

The dynamical theory peak profiles were obtained for three crystal structures: Si (space group $Fd\bar{3}m$), LaB_6 ($Pm\bar{3}m$) and CeO_2 ($Fm\bar{3}m$). Cu $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) was used and the incident wave was π -polarized. Table 1 shows the list of hkl planes of LaB_6 , used in this work, along with their respective 2θ angles for Cu $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$). It also shows the respective structure factors (absolute value and complex form) and the FWHMs for three different crystallite sizes, 10 nm, 100 nm and 1 μm .

The diffraction peaks of this idealized polycrystalline sample are all due to symmetrical Bragg cases (see Fig. 1*a*), and asymmetric reflections, Laue cases and broadening due to particle orientation spread within the powder are neglected.

It is common to use an analytical function to fit the diffraction peak in order to obtain the FWHM, such as Lorentzians, Gaussians or their convolution. In this work, however, we simply retrieve the angle positions in which the intensity is half the maximum because we believe that doing so will not introduce any systematic error due to fit inaccuracies. In laboratory experiments, it is often not possible to perform this simple extraction because of the presence of the $k\alpha_2$, which is usually not resolved, and which gives rise to peak overlaps, resulting in a systematic error. An example of the calculated peak profiles using the dynamical theory of X-ray diffraction [equation (3.139) of Zachariasen, 1945], with an indication of the FWHM, is shown in Figs. 1*b*) and 1*c*).

3. Results and discussion

Fig. 1*d*) shows the plot of the dynamical diffraction FWHM versus 2θ obtained for LaB_6 in the 2θ range of $20\text{--}140^\circ$, in what we call a Scherrer plot, and the calculated Scherrer FWHM with $k = 0.89$. The agreement between the two theories is very good. It is interesting to note that although the calculated value of the Scherrer constant given by James is between 0.98 and 1.3 for crystallites with cube, sphere, tetrahedron and octahedron shapes, the value we obtained, 0.89, is sufficient to achieve a good fit. This value is in agreement with the derivation given by Klug & Alexander (1974), which assumes a cubic shape.

The excellent agreement between the Scherrer equation and the dynamical diffraction theory presented in Fig. 1*d*) is expected since it considered a very thin crystal slab (thickness = 10 nm). Zachariasen (1945), starting from equation (2), developed an approximation for the FWHM for thin crystals where the absorption is negligible (equation 3.159), namely

$$\text{FWHM} = 4 \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\lambda |\gamma_H|}{D \sin(2\theta_B)}, \quad (3)$$

in which γ_H is the direction cosine of the diffracted wave and the 4 in front of the square root term is to give the full width in 2θ and from one side to the other side of the peak. For the

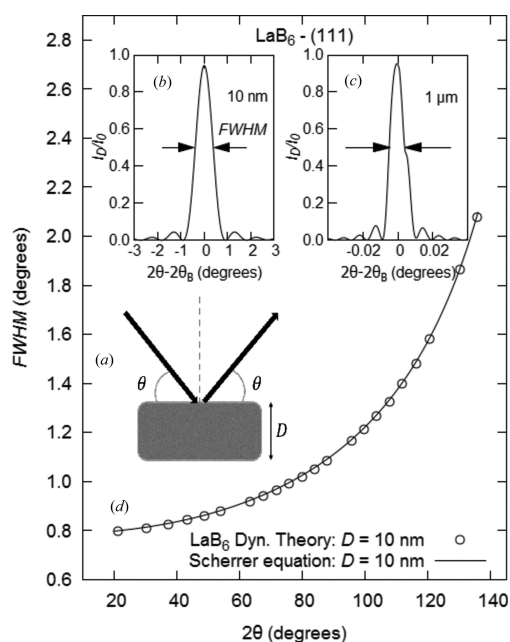


Figure 1
(*a*) Diffraction geometry used in the dynamical theory calculations; symmetrical Bragg diffraction. (*b*), (*c*) Examples of rocking curves obtained with dynamical theory for two crystallite sizes, 10 nm and 1 μm . I_D and I_0 are the diffracted and incident beam intensities, respectively. (*d*) Comparison of the FWHM extracted from the dynamical diffraction rocking curves and the FWHM obtained using the Scherrer equation for $D = 10 \text{ nm}$.

research papers

symmetric Bragg case, $|\gamma_H| = \sin \theta_B$, equation (3) reduces to the usual form of the Scherrer equation (1).

It is also important to note that the Scherrer equation is independent of the types of atoms inside the crystal, or even the type of crystalline lattice, if one keeps the shape of the crystal constant. Therefore, applying it to LaB_6 or any other crystal gives the same result and this is one great advantage of this equation. Fig. 2 exemplifies this property, as it shows the

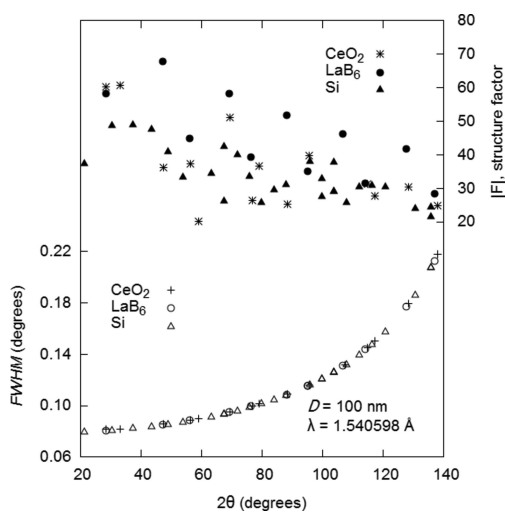


Figure 2
Top part: calculated structure factors of Si, LaB_6 and CeO_2 for $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$. The structure factors are very different when comparing the crystals with one another. Bottom part: the FWHM extracted from the dynamical theory calculated rocking curves for the same three crystals with $D = 100 \text{ nm}$. The FWHMs of the three crystals are the same and follow the curve given by the Scherrer equation.

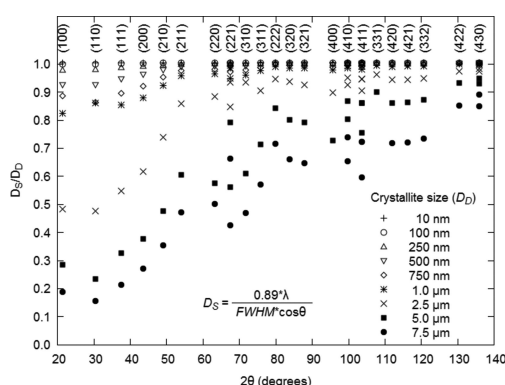


Figure 3
 D_S , crystallite size obtained from the Scherrer equation; D_D , crystallite size used in the dynamical diffraction computations. This result refers to the LaB_6 crystal.

FWHM extracted from dynamical theory calculated rocking curves for three different crystals, namely Si, LaB_6 and CeO_2 . For the three crystals, the FWHMs follow the same curve given by the Scherrer equation. The top part of Fig. 2 shows the calculated structure factors and one can see that they do not have any correlation with one another. Different crystals and different structure factors produce the same FWHM.

It is safe to assume that the results shown in Fig. 2 indicate that $D = 100 \text{ nm}$ is considered small and therefore we are still in the kinematical regime. The next step is to assess this agreement for bigger crystallites. Fig. 3 shows this assessment for the LaB_6 crystal with D up to 7.5 μm . In this graph we plot the ratio of the crystallite size obtained from the Scherrer equation (D_S) and the crystallite size used in the dynamical diffraction computations (D_D) against 2θ . Therefore, when the ratio D_S/D_D is equal to unity the two theories match.

The main result from Fig. 3 is that the agreement is acceptable for thicknesses up to 1 μm , with a maximum difference of less than 20% between the two theories. In fact, averaging the results over all the reflections in the interval gives an even smaller error. In this range of thicknesses, from 10 nm to 1 μm , we believe that the effects of the dynamical theory are not dominant, and therefore the phenomenon of X-ray diffraction can be explained by the kinematical theory, whose assumptions are very close to the ones used to derive the Scherrer equation.

From the result shown in Fig. 3 for the LaB_6 crystal, and the result shown in Fig. 2 in which the FWHM is independent of the crystal structure, we are tempted to propose the general limit $D < 1 \text{ μm}$ for the validity of the Scherrer equation with an acceptable systematic error. It is necessary, however, to analyse the aspect of absorption. The combination of size and the absorption determine the dominance or not of the dynamical diffraction effects. This combination is usually quantified as $\mu_0 D \ll 1$, in which μ_0 is the linear absorption coefficient of the crystal. To analyse the influence of the limit $\mu_0 D \ll 1$ on the accuracy of the Scherrer equation, we compare it to the dynamical theory in three crystals with very different absorption coefficients, namely: Si (143.0 cm^{-1}), LaB_6 (1091.6 cm^{-1}) and CeO_2 (2117.3 cm^{-1}).

Figs. 4, 5 and 6 show the comparison of the crystallite size obtained by the Scherrer equation with the one used in the dynamical diffraction computations for Si, LaB_6 and CeO_2 , respectively. The agreement between the Scherrer equation and dynamical theory is very good for $\mu_0 D \ll 1$ ($\mu_0 D = 0.01$) as expected since kinematical theory is supposed to describe the diffraction phenomenon satisfactorily in this region. If we were to allow an error in the determination of the crystallite size of about 20%, then the agreement between the two theories would go up to 1 μm for Si, 1 μm for LaB_6 and 600 nm for CeO_2 . We could summarize these results and propose that the Scherrer equation gives acceptable values of the crystallite size up to 600 nm if the linear absorption coefficient does not exceed 2117.3 cm^{-1} .

The conclusion presented above takes into account all the reflections, low and high angles. One can see in Figs. 4, 5 and 6, however, that for reflections with high 2θ angles, the Scherrer

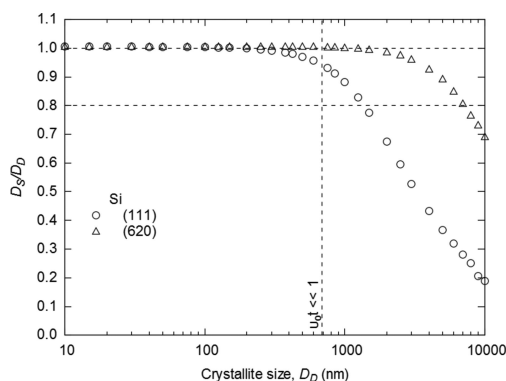


Figure 4
Comparison of the crystallite size obtained using the Scherrer equation with the one used in the dynamical diffraction computation of the rocking curves for Si. D_S , crystallite size obtained from the Scherrer equation; D_D , crystallite size used in the dynamical diffraction computations. (111): $2\theta = 28.443^\circ$, (620): $2\theta = 127.553^\circ$.

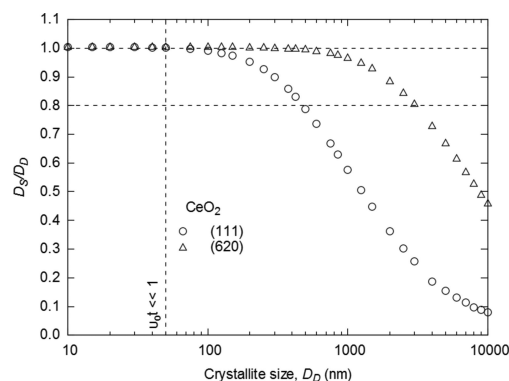


Figure 6
Comparison of the crystallite size obtained using the Scherrer equation with the one used in the dynamical diffraction computation of the rocking curves for CeO₂. D_S , crystallite size obtained from the Scherrer equation; D_D , crystallite size used in the dynamical diffraction computations. (111): $2\theta = 28.549^\circ$, (620): $2\theta = 128.408^\circ$.

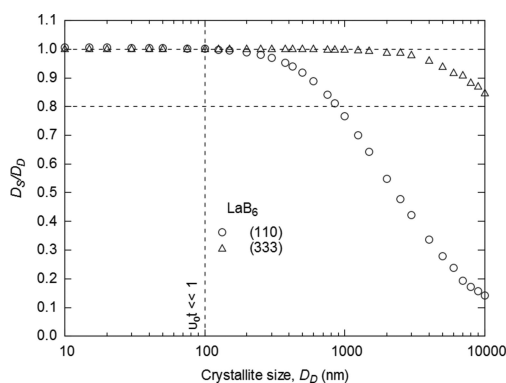


Figure 5
Comparison of the crystallite size obtained using the Scherrer equation with the one used in the dynamical diffraction computation of the rocking curves for LaB₅. D_S , crystallite size obtained from the Scherrer equation; D_D , crystallite size used in the dynamical diffraction computations. (110): $2\theta = 30.385^\circ$, (333): $2\theta = 148.432^\circ$.

equation gives better results. Therefore, we could propose that if one uses only reflections with $2\theta > 60^\circ$, the Scherrer equation gives acceptable values of crystallite sizes up to 1 μm . This limit is well above the sizes of nanomaterials, and high enough to accommodate a great number of polycrystalline materials, which could give confidence in the use of the Scherrer equation.

At this point, we would like to recall that this work was carefully designed to study only the effect of crystallite size on FWHM. Other factors which could affect the FWHM of a diffraction profile, such as apparatus resolution, wavelength spread, lattice strain and crystallite size distribution were not taken into consideration. The goal was to test the Scherrer

equation in the simplest possible scenario to find the maximum value of crystallite size to which it can be applied. What we present is an upper limit, and experimental limits can be smaller if all the factors that affect FWHM are present.

It may not be true that the limit of application of the Scherrer equation depends only on the linear absorption coefficient. It is more important, in our opinion, to confirm that the Scherrer equation agrees with dynamical diffraction not only for $\mu_0 D \ll 1$ but also for larger values, where dynamical diffraction effects start to play a more pronounced role. Therefore, in theory, the Scherrer equation is valid for extracting crystallite size up to a certain limit.

4. Conclusions

We showed that the calculation of crystallite size using the Scherrer equation is accurate by comparing it with X-ray diffraction peaks produced by the dynamical theory of X-ray diffraction. We also established the range of validity of the Scherrer equation in terms of crystallite size and Bragg angle: for crystals with linear absorption coefficients below 2117.3 cm^{-1} the Scherrer equation is valid, with an acceptable error, for crystallites with sizes up to 600 nm. We also showed that as the size increases only the peaks at higher 2θ angles give good results, and proposed that if one uses peaks with $2\theta > 60^\circ$ then the limit for use of the Scherrer equation would go up to 1 μm .

Acknowledgements

The authors would like to thank the Brazilian funding agency CNPq for financial support (grant Nos. 306369/2014-1 and 561093/2010-5).

research papers

References

- Authier, A. (2001). *Dynamical Theory of X-ray Diffraction*. New York: Oxford Science Publications.
- Authier, A. & Malgrange, C. (1998). *Acta Cryst.* **A54**, 806–819.
- Azároff, V. (1968). *Elements of X-ray Crystallography*, p. 254. New York: McGraw-Hill.
- Batterman, W. & Cole, H. (1964). *Rev. Mod. Phys.* **36**, 681–717.
- Burton, A. W., Ong, K., Rea, T. & Chan, I. Y. (2009). *Microporous Mesoporous Mater.* **117**, 75–90.
- Caticha, A. (1993). *Phys. Rev. B*, **47**, 76–83.
- Cromer, D. T. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- Cullity, B. D. & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd ed., p. 389. New York: Prentice Hall.
- Holzwarth, U. & Gibson, N. (2011). *Nat. Nanotechnol.* **6**, 534.
- James, W. (1962). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*. In *The Crystalline State*, Vol. II, edited by W. L. Bragg. London: G. Bell and Sons Ltd.
- Klug, P. & Alexander, L. E. (1974). *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, p. 687. New York: John Wiley and Sons.
- Langford, J. I. & Wilson, A. J. C. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 102–113.
- Patterson, L. (1939). *Phys. Rev.* **56**, 978–982.
- Pavlov, K. M. & Punegov, V. I. (2000). *Acta Cryst.* **A56**, 227–234.
- Sawada, K., Murakami, S. & Nagaosa, N. (2006). *Phys. Rev. Lett.* **96**, 154802.
- Vives, S., Gaffet, E. & Meunier, C. (2004). *Mater. Sci. Eng. A*, **366**, 229–238.
- Waasmaier, D. & Kirfel, A. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 416–431.
- Wilkins, S. W. (1978). *Phys. Lett. A*, **66**, 134–136.
- Zachariasen, W. H. (1945). *Theory of X-ray Diffraction of Crystals*. New York: Dover Publications Inc.

**ANEXO B - ARTIGO : *THE LIMIT OF APPLICATION OF THE
SCHERRER EQUATION***

Esse artigo contém os principais resultados desta tese.



The limit of application of the Scherrer equation

M. A. R. Miranda and J. M. Sasaki

Acta Cryst. (2018). **A74**, 54–65



IUCr Journals
CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site or institutional repository provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases other than as specified above is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

For further information see <http://journals.iucr.org/services/authorrights.html>



Received 16 August 2017
Accepted 14 October 2017

Edited by K. Tsuda, Tohoku University, Japan

Keywords: X-ray diffraction; Scherrer equation; dynamical theory; kinematical theory; Scherrer limit; crystallite size.

The limit of application of the Scherrer equation

M. A. R. Miranda* and J. M. Sasaki

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, CEP 60440-970 Fortaleza, Ceará, Brazil.
*Correspondence e-mail: marcus.a.r.miranda@fisica.ufc.br

The Scherrer equation is a widely used tool to obtain crystallite size from polycrystalline samples. Its limit of applicability has been determined recently, using computer simulations, for a few structures and it was proposed that it is directly dependent on the linear absorption coefficient (μ_0) and Bragg angle (θ_B). In this work, a systematic study of the Scherrer limit is presented, where it is shown that it is equal to approximately 11.9% of the extinction length. It is also shown that absorption imposes a maximum value on it and that this maximum is directly proportional to $\sin \theta_B/\mu_0$.

1. Introduction

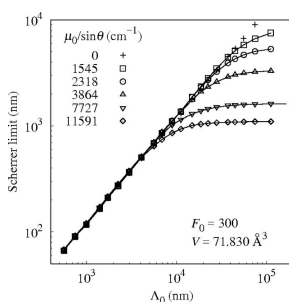
The Scherrer equation is a widely used tool to obtain crystallite size (D) from X-ray powder diffraction measurements by describing a simple relationship between D , the full width at half-maximum (Θ) of the diffraction peak, the Bragg angle (θ_B) and the wavelength of the radiation (λ) (Scherrer, 1918; Klug & Alexander, 1974; Langford & Wilson, 1978; Vives *et al.*, 2004; Holzwarth & Gibson, 2011; Muniz *et al.*, 2016):

$$\Theta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta_B}, \quad (1)$$

where K is a parameter that depends on the relative orientation of the scattering vector to the external shape of the crystallite (Patterson, 1939; James, 1962; Langford & Wilson, 1978).

Equation (1) is based on principles similar to those of the kinematical (or geometrical) theory of X-ray diffraction, that is, after the incoming radiation is scattered by an atom it does not interact with the others. Furthermore, the derivation of equation (1) does not take into account the type or scattering power of the atoms, crystal symmetry or reflection used (Warren, 1969; Klug & Alexander, 1974). It is noteworthy that despite all these simplifications, it can provide acceptable results when compared with other techniques such as high-resolution transmission electron microscopy or small-angle X-ray scattering (Zhang *et al.*, 2003; Shevchenko *et al.*, 2003; Borchert *et al.*, 2005; Sherwood & Emmanuel, 2006; Weibel *et al.*, 2005; Ying *et al.*, 2009; Chahkandi & Mirzaei, 2017). These acceptable results are restricted to sizes up to a few hundreds of nanometres, and in fact Cullity & Stock (2001) argue that the Scherrer equation is valid only for crystallite sizes up to 200 nm. However, the limitation claimed by these authors is due to resolution of the diffractometers.

On the other hand, Muniz *et al.* (2016) attributed the limit of applicability of the Scherrer equation to the physical assumptions made to obtain it, that are reasonable for imperfect and/or 'small' crystals (Zachariasen, 1945). For 'large' and perfect crystals, the waves scattered by one atom



© 2018 International Union of Crystallography

(or atomic plane) are also scattered by the other atoms (or atomic planes) and those waves are also subsequently scattered by other atoms and so on. This multiple scattering creates a wavefield inside the crystal and is properly dealt with by the dynamical theory of X-ray diffraction, which considers the dielectric constant of the crystal a three-dimensional and periodic complex quantity and uses Maxwell's equations to describe the interactions of all beams (waves). This theory explains distinct phenomena that are not predicted by the kinematical theory, such as the Darwin width, primary extinction and the Borrmann effect (Darwin, 1914*a,b*; Zachariasen, 1945; Batterman & Cole, 1964; Pinsker, 1978; Authier & Malgrange, 1998; Authier, 2001). Muniz *et al.* (2016) suggested that there is a limit of applicability of the Scherrer equation that is closely related to the limit between the dynamical and kinematical theories. They determined the Scherrer limit for three crystals, LaB₆, Si and CeO₂, and found indications that it depends on Bragg angle and absorption. However, their findings are not general.

In this work we present a systematic study, using computer simulation, of the parameters that influence the Scherrer limit. First we use several crystals with similar structure and linear absorption coefficients, μ_0 , ranging from 595.9 to 2726.0 cm⁻¹. These crystals are arbitrarily chosen from the fifth row of the periodic table and the results show that the Scherrer limit does not depend only on μ_0 . Second, we create a prototype structure in which it is possible to vary each structural parameter independently. For this structure we show that the Scherrer limit increases with the scattering power (\mathcal{F}_H) of the reflection

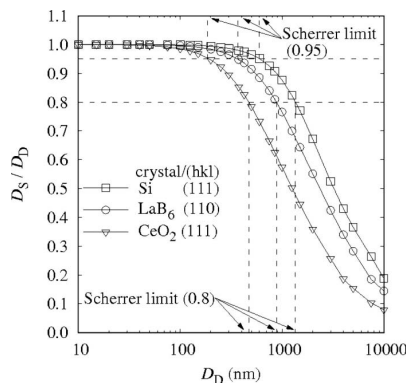


Figure 1
Determination of the Scherrer limit for the crystals Si, LaB₆ and CeO₂. Muniz *et al.* (2016) defined it as the value of D_D for which $D_S/D_D = 0.8$, considering this an acceptable error from an experimental point of view. In this work, it is defined as the value of D_D for which $D_S/D_D = 0.95$, to better determine the point at which it starts to lose validity. The crystallite size used to calculate the rocking curves with dynamical theory is D_D . The crystallite size obtained by applying the Scherrer equation to the full width at half-maximum of those rocking curves is D_S . The calculations were executed for $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, and the atomic form factors were calculated using the coefficients given by Waasmaier & Kirfel (1995) and the corrections due to anomalous scattering given by Cromer & Liberman (1970). The solid lines are just guides for the eye.

[equation (6)] and Bragg angle. The effect of μ_0 is to decrease the Scherrer limit for $\mathcal{F}_H < 0.3$. Third, we create a second prototype structure to study the effect of symmetry and also to confirm the results of the first prototype structure. Furthermore, it is shown that the Scherrer limit is independent of whether the structure is centrosymmetric or not. Finally, we obtained results independently of the structure by arbitrarily setting F_H , $F_{\bar{H}}$, F_0 , V , θ_B and λ , respectively, the structure factors of reflection H , \bar{H} and 0, the volume of the unit cell, the Bragg angle and the wavelength of the X-rays. It was found that the Scherrer limit is approximately 11.9% of the extinction length [equation (34)]. Furthermore, the effect of absorption is to impose a maximum value for the Scherrer limit that is directly proportional to $\sin \theta / \mu_0$.

2. Scherrer limit – calculation procedure

The rocking curves based on dynamical theory were calculated using the Zachariasen equation (Zachariasen, 1945) corrected by Wilkins (1978) and restricted to the Bragg symmetrical case and σ -polarized incident beam. The equation for this case is

$$\begin{aligned} I_H/I_0 = & |\psi_H|^2 [\sin^2(a'v) + \sinh^2(a'w)] \\ & / \{ |q + z^2| + (|q + z^2| + |z|^2) \sinh^2(a'w) \\ & - (|q + z^2| - |z|^2) \sin^2(a'v) \\ & + \frac{1}{2} (|q + z^2| + |z|^2)^2 - |q|^2 \}^{1/2} \sinh |2a'w| \\ & + \text{Im}[z(q + z^2)^{1/2}] \sin(2a'v), \end{aligned} \quad (2)$$

in which I_0 and I_H are the intensities of the incident and diffracted beam, respectively. The quantity z is given by the equation $z = \psi_0 - \alpha/2$, in which ψ_0 is a function related to the polarizability per unit volume in the forward direction, and α is proportional to the deviation of the incident beam from the Bragg angle, $\alpha = 2(\theta_B - \theta) \sin(2\theta_B)$. The variable q is defined as $q = -\psi_H \psi_{\bar{H}}$ where $\psi_H = -4\pi e^2 F_H / m \omega^2 V$, $\bar{H} = -H$ and F_H is the structure factor of reflection H . The m , e and ω symbols represent the mass, charge and angular frequency of the electron, respectively. Furthermore, V is the unit-cell volume, and v and w are the real and imaginary parts of $(q + z^2)^{1/2}$, respectively.

The structure factor can be written as (Cullity, 1978)

$$F_H = \sum_{i=1}^N (f_i + f'_i + if''_i) \exp[2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)], \quad (3)$$

or

$$F_H = \sum_{i=1}^N (f_i + f'_i + if''_i) \exp(i\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_i), \quad (4)$$

where N is the number of atoms in the unit cell, f_i is the atomic form factor of atom i , and f'_i and f''_i are the real and imaginary parts, respectively, of the correction to the atomic form factor due to resonance and absorption. The quantities x_i , y_i and z_i are the fractional coordinates of the atoms in the unit cell and the position vector is given by $\mathbf{x}_i = x_i \mathbf{a}_1 + y_i \mathbf{a}_2 + z_i \mathbf{a}_3$, where $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ are the primitive vectors of the direct lattice.

research papers

Table 1

Scherrer limit and physical constants of the crystals from the fifth row of the periodic table.

The crystals belong to space group $Fm\bar{3}m$ and have only one type of atom per unit cell. The wavelength used was $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ and the reflection was (111). ICSD: Inorganic Crystal Structure Database.

Crystal	μ_0 (cm^{-1})	Scherrer limit (nm)	Lattice parameter (\AA)	F_{111}	f^{\dagger}	$f^{\dagger\dagger}$	#ICSD
Y	595.9	232.2	4.97	126.1	-0.2788	2.107	41510
Zr	862.1	191.3	4.51	126.4	-0.1808	2.278	41511
Mo	1455.0	149.6	4.51	129.8	-0.02557	2.743	41513
Tc	1748.8	138.4	3.9	131.6	0.01971	2.988	41514
Ru	2015.1	130.0	3.83	135.3	0.07269	3.261	41515
Rh	2726.0	113.8	3.591	136.1	0.1195	3.636	171677
Pd	2330.5	126.7	3.9	145.4	0.1739	3.982	41517
Ag	2169.8	133.4	4.0855	151.2	0.1754	4.262	52257
Sn	700.7	286.7	6.489	178.6	0.08831	5.515	40039
Sb	2005.7	154.4	4.61	167.7	-0.01459	5.660	52198
Xe	1161.2	245.6	6.132	189.5	-0.3546	7.712	43428

\dagger The atomic form factors were calculated using the coefficients given by Waasmaier & Kirfel (1995) and the corrections due to resonance and absorption given by Cromer & Liberman (1970).

The set (h, k, l) represents the Miller indices and $\mathbf{H} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ where $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$ are the primitive vectors of the reciprocal lattice such that $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi$. In equations (3) and (4) the effect of temperature is neglected.

The dependence of the rocking curves on crystallite size (D) is in the quantity $a' = \pi k_0 D / \sin \theta_B$, in which k_0 is the wave-vector of the incident radiation and θ_B is the Bragg angle.

The procedure to calculate the Scherrer limit is given by Muniz *et al.* (2016). The first step is to obtain the rocking curve of a crystallite with size D_D using equation (2) (the subscript D stands for dynamical theory). The second step is to measure the full width at half-maximum of the rocking curve and the third step is to calculate the crystallite size using the Scherrer equation (1), D_S (the subscript S stands for Scherrer equation.). The ratio D_S/D_D is used to indicate how close the crystallite size obtained with the Scherrer equation is to the crystallite size used in the calculation with dynamical theory.

The three steps described above are repeated for several values of D_D , ranging from a few nanometres to several micrometres. Muniz *et al.* (2016) defined the Scherrer limit as the value of D_D for which $D_S/D_D = 0.8$. This limit is reasonable from an experimental point of view, but in this work we intend to determine the point at which the Scherrer equation starts to lose validity. Therefore, the Scherrer limit is defined as the value of D_D for which $D_S/D_D = 0.95$. Fig. 1 illustrates the calculation of the Scherrer limit for the (111), (110) and (111) reflections of the crystals of CeO_2 , LaB_6 and Si, respectively.

It should be pointed out that this is a computer simulation study comparing two theories of X-ray diffraction, where no attempt is made to compare the results with experimental powder diffraction patterns. This procedure has the advantage of not having to deal with the contribution to the diffraction peak widths due to the individual characteristics of the instrumental apparatus.

3. Absorption and the Scherrer limit – crystals from the fifth row of the periodic table

The Scherrer limit for CeO_2 , LaB_6 and Si shown in the last section was, respectively, 472.1, 876.6 and 1363.8 nm. Muniz *et al.* (2016) suggested that these values are inversely proportional to μ_0 , which for these crystals is 2117.3, 1091.6 and 143 cm^{-1} , respectively. This claim is also supported by the fact that the quantity $\mu_0 D$ is usually used to define the limit of application of the kinematic theory (Zachariassen, 1945), which can satisfactorily describe the diffraction peaks when $\mu_0 D \ll 1$; therefore as μ_0 increases, this limit decreases.

To test Muniz's hypothesis, the Scherrer limit was calculated for several crystals with different linear absorption coefficients. These crystals belong to space group $Fm\bar{3}m$ and have one type of atom per unit cell, where these atoms are from the fifth line of the periodic table, namely, Y, Zr, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb and Xe. The range of μ_0 for this series of crystals calculated using equation (5) (Authier, 2001) is from 595.9 to 2766 cm^{-1} :

$$\mu_0 = 2R\lambda \text{Im}[F_0]/V, \quad (5)$$

where $R = 2.817940 \times 10^{-15} \text{ m}$ is the classical radius of the electron (Mohr & Taylor, 2000) and F_0 is the structure factor obtained by setting $h = 0$, $k = 0$ and $l = 0$ in equation (3). Table 1 lists μ_0 , the Scherrer limit and physical constants of these crystals.

The Scherrer limit of the crystals of the fifth row of the periodic table is shown in Fig. 2. There is a general trend in which the Scherrer limit decreases as μ_0 increases. However, it is not possible to find a well behaved curve that describes the

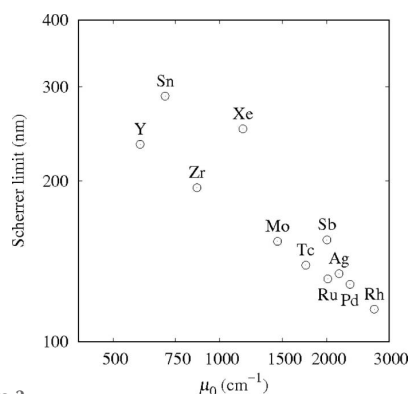


Figure 2
Scherrer limit of the crystals from the fifth line of the periodic table. There is a general behaviour that as μ_0 increases the Scherrer limit decreases. However, the points do not lie on a well behaved curve, which implies that the Scherrer limit does not depend only on μ_0 . The calculations were done for the (111) reflection and $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. The crystals belong to the space group $Fm\bar{3}m$ and have only one type of atom per unit cell.

Table 2
Values of μ_0 and f'' used in this work for the calculation of the Scherrer limit.

μ_0 (cm ⁻¹)	f''	
	$\lambda = 1.00$ Å	$\lambda = 1.54$ Å
0	0.0000	0.0000
400	1.2228	0.7940
600	1.8344	1.1912
1000	3.0573	1.9853
2000	6.1146	3.9705
3000	9.1718	5.9557

correlation of these two quantities. For example, if a straight line is passed through Y, Zr and Rh, it would not be easy to explain the values for Sn, Xe and Sb based solely on μ_0 . On the other hand, the crystals Ru and Sb have practically the same μ_0 but different Scherrer limits.

These results agree with the ones presented by Muniz *et al.* (2016). To better understand the Scherrer limit it is necessary to make a systematic study, isolating the effect of each parameter.

4. Prototype I

It was shown in §3 that μ_0 is not the only factor affecting the Scherrer limit, and that it is necessary to investigate other parameters such as the Bragg angle, structure factor and wavelength. To perform this study in a systematic manner a prototype crystal structure was devised, in which one parameter can be varied while leaving the others unchanged. This crystal structure belongs to the space group $Fm\bar{3}m$ and has only one type of atom per unit cell. This choice of space group, besides being the same as for the crystals from §3, is arbitrary and in principle does not interfere with the results.

The first parameter to be studied is \mathcal{F}_H , defined as the scattering power of reflection H :

$$\mathcal{F}_H = \eta(|F_H||F_{\bar{H}}|)^{1/2}/V, \quad (6)$$

where $F_{\bar{H}}$ was included because it is considered in the dynamical theory due to multiple scattering in the direction of the incident beam. On the other hand, \mathcal{F}_H should be inversely proportional to V because one expects that denser crystals scatter X-rays more strongly. The parameter η ranges from 0 to 1 and is used to adjust the strength of \mathcal{F}_H , which is needed to study its influence on the Scherrer limit.

To calculate \mathcal{F}_H , it is necessary to evaluate F_H and $F_{\bar{H}}$ using equation (3) or (4). The prototype I crystal has four equivalent positions, situated at $(0, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ and $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Therefore its structure factor is given by (Cullity, 1978)

$$F_H = \begin{cases} 0 & \text{for mixed even and odd } h, k \text{ and } l \\ 4(f + f' + if'') & \text{for } h, k, l \text{ all odd or even.} \end{cases} \quad (7)$$

The effect of the Bragg angle on the Scherrer limit can be analysed by using different reflections. For example, for $\lambda =$

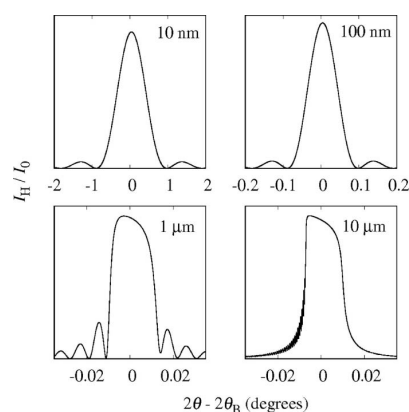


Figure 3
Rocking curves of the (111) reflection of prototype I and four values of D_D . These curves show the expected behaviour as D_D increases. For $D_D = 10$ and 100 nm they are wide and present low-intensity fringes on the sides while for $D_D = 1$ and 10 μm they are sharp and asymmetric because of dynamical effects. The maxima of the curves are 0.000803, 0.074188, 0.906999 and 0.937088 for 10 nm, 100 nm, 1 μm and 10 μm , respectively. $F_H = F_{\bar{H}} = 146.493 + i6.353$, $f'' = 1.9853$ and $\mu_0 = 1000$ cm⁻¹ for $\lambda = 1.54$ Å.

1.54 Å and $a = 4.1$ Å, the following reflections are accessible: (111), (002), (022), (113), (222), (004), (133), (024), (224) and (333); these cover a range of Bragg angles from 18.983° to 77.386°.

The effect of absorption can be studied by varying f'' in the expression for μ_0 of prototype I:

$$\mu_0 = 8R\lambda f''/V. \quad (8)$$

Table 2 shows the absorption values used in this work.

The first step to obtain the Scherrer limit is to calculate the rocking curves using equation (2). The rocking curves obtained using prototype I parameters have the expected characteristics as the crystal size is increased (Fig. 3).

For $D_D = 10$ and 100 nm the curves are symmetric, wide and with side fringes of low intensity. These characteristics are the same as for peaks calculated using the kinematical theory. On the other hand, for $D_D = 1$ and 10 μm the peaks are asymmetric and more intense for negative deviations of the Bragg angle, which are characteristics of peaks calculated using the dynamical theory. The next step is to repeat this calculation while changing systematically \mathcal{F}_H , μ_0 and θ_B , to study their influence on the Scherrer limit.

The variation of the Scherrer limit with \mathcal{F}_H can be modelled by an equation of the type $y = ax^{-m}$, which results in a straight line in a log-log plot. Also, it increases with θ_B while maintaining the same behaviour with \mathcal{F}_H (Fig. 4).

For prototype I, the Scherrer limit is not affected by μ_0 for $\mathcal{F}_H \geq 0.3$. For $\mathcal{F}_H < 0.3$ μ_0 decreases the Scherrer limit and this reduction is greater for smaller \mathcal{F}_H (Fig. 4).

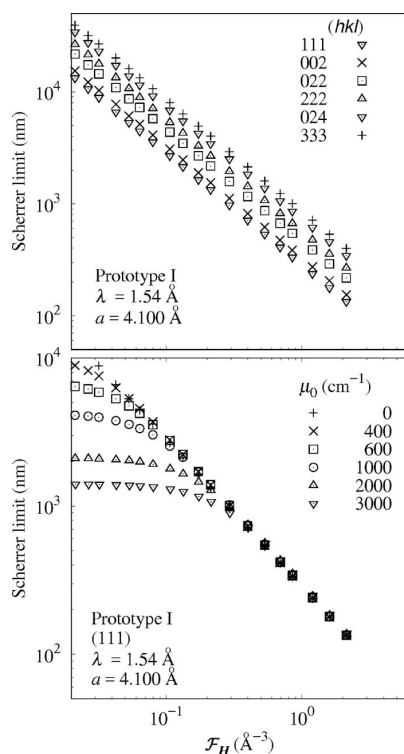


Figure 4
Top, variation of the Scherrer limit of prototype I with \mathcal{F}_H for several (hkl) reflections. It can be modelled by a function of the type $y = ax^{-m}$ that gives a straight line in a log–log plot. For each θ_B there is a set (a, m) . Bottom, variation of the Scherrer limit of prototype I with \mathcal{F}_H for several values of μ_0 . For $\mathcal{F}_H \geq 0.3$ the Scherrer limit is unaffected by μ_0 while for $\mathcal{F}_H < 0.3$ it decreases as μ_0 increases. This effect is larger for smaller \mathcal{F}_H . This result is for the (111) reflection and similar results were obtained for other reflections.

5. Prototype II

The results presented in §4 are not, in principle, general. The scattering power defined by equation (6) takes into account only the absolute values of F_H and $F_{\bar{H}}$. There could be several reflections H and \bar{H} of several different structures that give the same F_H but where the structure-factor phases are distinct.

To test these new configurations a new prototype crystal was devised. Prototype II belongs to space group $F\bar{4}3m$ and has two atom types per unit cell. The first type, called *A*, are located at the fractional coordinates $(0, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ and $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. These are the same coordinates of the atoms as in the prototype I crystal. The second type of atoms, called *B*, are located at $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ and $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ (Fig. 5).

The structure factor of prototype II is given by (Warren, 1969)

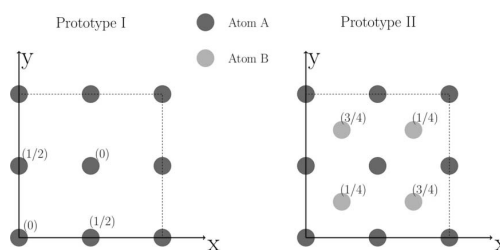


Figure 5
Atomic positions in the unit cell of prototypes I and II viewed along the z direction. The numbers in brackets are the fractional coordinates in z . Prototype II symmetry can be changed by adjusting f_B . For example, for $f_B = f_A$ the structure becomes centrosymmetric. On the other hand, for $f_B = 0$ the structure of prototype I is retrieved.

$$F_H = 4 \begin{cases} (f_A + if_A'') + (f_B + if_B'') & \text{for } h+k+l = 4n \ (n \in \mathbb{N}) \\ (f_A + if_A'') - (f_B + if_B'') & \text{for } h+k+l = 4n+2 \ (n \in \mathbb{N}) \\ (f_A + if_A'') + i(f_B + if_B'') & \text{for } h+k+l = 4n+1 \ (n \in \mathbb{N}) \\ (f_A + if_A'') - i(f_B + if_B'') & \text{for } h+k+l = 4n+3 \ (n \in \mathbb{N}). \end{cases} \quad (9)$$

Different forms of the structure factors can be achieved by selecting the ratio $f_{B/A} = f_B/f_A$. For example, the prototype I structure can be retrieved by setting $f_{B/A} = 0$. Also, it is possible to change from a non-centrosymmetric ($f_{B/A} \neq 1$) to a centrosymmetric structure ($f_{B/A} = 1$).

For prototype I, the linear absorption coefficient is adjusted by changing f'' ; for prototype II there are two types of atoms and therefore μ_0 is given by

$$\mu_0 = 8R\lambda(f_A'' + f_B'')/V, \quad (10)$$

which means that several combinations of f_A'' and f_B'' can result in the same absorption. In this work, their ratio was chosen to be the same ratio of f .

The calculations show that the Scherrer limit does not depend on the configuration of the structure factor ($f_{B/A}$). This means it is the same for centrosymmetric and non-centrosymmetric structures, even when $\mu_0 \neq 0$ (Fig. 6)

6. General case: $\mu_0 = 0$

In the last sections, the dependence of the Scherrer limit on reflecting power, Bragg angle and absorption was shown. However, those results are not general because they are based on a given structure. In this section, a different approach is used to study these dependencies; here F_H , $F_{\bar{H}}$, F_0 , V , θ_B are not calculated from a structure but, instead, are set arbitrarily.

Although the parameters mentioned in the last paragraph are set arbitrarily, there are constraints that must be obeyed because they represent a real crystal structure. For example, $|F_H| < |F_0|$, as one can see by inspecting equation (3). Therefore, it is important to use only those combinations of parameters that obey these constraints because these are the only sets that have a physical meaning. The determination of those constraints is easier if the crystal structures are divided

Table 3
Input parameters for equation (2) (Zachariasen, 1945) to study their effect on the Scherrer limit.

Parameter	Values	Units
Wavelength (λ)	0.7, 1.0, 1.54, 2.0 and 2.5	\AA
Bragg angle (θ_B)	15.186, 30, 45, 60, 75 and 85	$^\circ$
Unit-cell volume (V)	71.830, 200, 350	\AA^3
Re[F_0]	300	
Im[F_0]	0	
F_H minimum–maximum	3–240	

into four groups, depending on whether they are centrosymmetric or not and whether there is absorption or not.

6.1. Centrosymmetric crystal and $\mu_0 = 0$

The structure factor of a reflection \mathbf{H} in a crystal with $\mu_0 = 0$ is given by

$$F_H = \sum_{j=1}^N f_j [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)]. \quad (11)$$

In a centrosymmetric crystal, for every atom in position \mathbf{x} there exists an equal atom in position $-\mathbf{x}$. Therefore, it is possible to simplify equation (11) using the parity of the functions sine and cosine:

$$F_H = \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)] + \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\cos(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \sin(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (12)$$

$$F_H = \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)] + \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) - i \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (13)$$

$$F_H = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j), \quad (14)$$

$$F_H = 2A, \quad (15)$$

where $A = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)$.

For this category of crystals, the structure factor is a real number and consequently its phase angle, φ_H , is equal to 0 or π . The next quantity to be determined is $F_{\bar{H}}$, which can be accomplished by substituting \mathbf{H} by $-\mathbf{H}$ in equation (14):

$$F_{\bar{H}} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j), \quad (16)$$

$$F_{\bar{H}} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j), \quad (17)$$

$$F_{\bar{H}} = 2A. \quad (18)$$

In summary, a centrosymmetric crystal with $\mu_0 = 0$ has the following constraints: $|F_H| = |F_{\bar{H}}|$ and $\varphi_H = \varphi_{\bar{H}} = 0$. Table 3 shows the parameters used as input in equation (2) to study

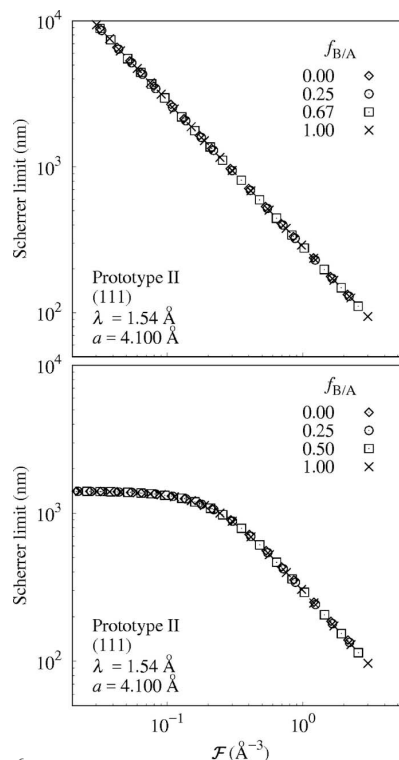


Figure 6
The Scherrer limit does not depend on the structure-factor configuration ($f_{B/A}$) of prototype II when $\mu_0 = 0$. It is equal to the Scherrer limit of prototype I ($f_{B/A} = 0$) and also is not affected by the presence ($f_{B/A} = 1$) or lack ($f_{B/A} \neq 0$) of a centre of symmetry. This result is for the (111) reflection and similar results were obtained for other reflections. Top, $\mu_0 = 0$. Bottom, $\mu_0 \neq 0$.

their effect on the Scherrer limit; the calculations were performed for all the combinations of these parameters.

The Scherrer limit calculated with this general case approach is equal to the one calculated using prototypes I and II (Fig. 7).

A detail worth noting in Fig. 7 is the slightly different values of V for the general case and prototype I: 68.921 \AA^3 for the former and 71.830 \AA^3 for the latter. Even though these values are different, the Scherrer limits are the same. This behaviour was confirmed when the calculations were performed for other values of V . Another parameter that does not affect the Scherrer limit is F_0 . On the other hand, the effects of θ_B and λ are the same as found for prototypes I and II (Fig. 8).

6.2. Non-centrosymmetric crystal and $\mu_0 = 0$

For a non-centrosymmetric crystal with $\mu_0 = 0$, equation (11) cannot be simplified as in the last section; therefore it

research papers

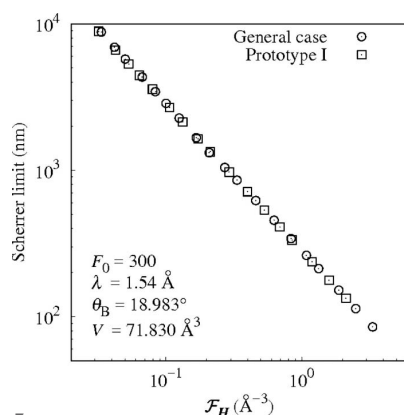


Figure 7
The Scherrer limits calculated using the general case approach and using the prototype I structure are equal. This confirms that the results obtained for prototype I are indeed general. This calculation was done for μ_0 and a centrosymmetric structure using a given set of parameters. Similar results were obtained for several other sets.

has to be analysed in its original form. Defining $A_0 = \sum_{j=1}^N f_j \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)$, $B_0 = \sum_{j=1}^N f_j \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)$ and $\varphi_H = \arctan(B_0/A_0)$ it is possible to rewrite equation (11) as

$$F_H = A_0 + iB_0, \quad (19)$$

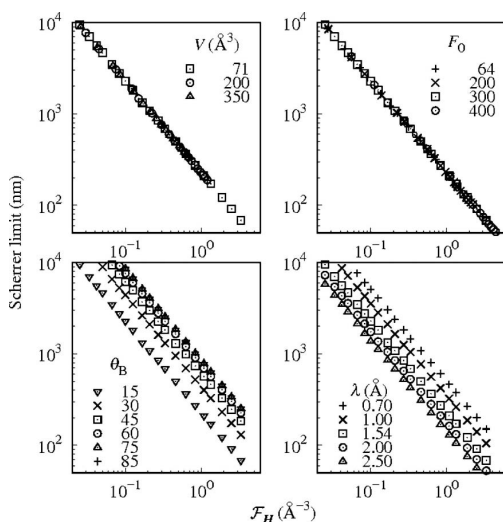


Figure 8
The Scherrer limit does not depend on V and F_0 , and has the same variation with θ_B and λ found for prototypes I and II. These results were obtained using the general case approach with $\mu_0 = 0$ and a centrosymmetric structure. In this example, when the following parameters are not being varied their values are: $V = 71.830 \text{ \AA}^3$, $F_0 = 300$, $\theta_B = 15^\circ$ and $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

Table 4
Parameter set used to study the Scherrer limit in the general case approach.

Parameter	Values	Units
Wavelength (λ)	0.7, 1.0, 1.54, 2.0 and 2.5	\AA
Bragg angle (θ_B)	15.186, 30, 45, 60, 75 and 85	$^\circ$
Unit-cell volume (V)	71.830	\AA^3
$\text{Re}[F_0]$	300	
$\text{Im}[F_0]$	0	
$ F_H $ minimum-maximum	3–240	
Structure-factor angle (φ_H)	0, 10, 25, 45, 90, 135, 180	$^\circ$

$$F_H = |F_H| \exp(i\varphi_H), \quad (20)$$

where $|F_H| = (A_0^2 + B_0^2)^{1/2}$.

The expression for $F_{\bar{H}}$ is found by substituting \mathbf{H} for $-\mathbf{H}$:

$$F_{\bar{H}} = \sum_{j=1}^N f_j [\cos(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \sin(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (21)$$

$$F_{\bar{H}} = \sum_{j=1}^N f_j [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) - i \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (22)$$

$$F_{\bar{H}} = A_0 - iB_0, \quad (23)$$

$$F_{\bar{H}} = |F_H| \exp(-i\varphi_H). \quad (24)$$

In summary, (a) $|F_H| = |F_{\bar{H}}|$; (b) $\varphi_H = -\varphi_{\bar{H}}$.

Differently from the last section, φ_H is not restricted to 0 or π . However, it does not influence the Scherrer limit (Fig. 9). The effect of the other parameters is the same as observed in the last section. The set of parameters used in the calculations is shown in Table 4.

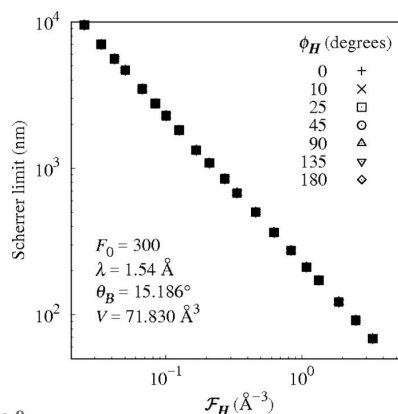


Figure 9
The Scherrer limit is independent of the structure-factor phase (φ_H). This same result is obtained for several combinations of the parameters F_0 , λ , θ_B and V . The calculations were performed using the general case approach for non-centrosymmetric structures and $\mu_0 = 0$.

6.3. Scherrer limit equation – $\mu_0 = 0$

In §§6.1 and 6.2 the variation of the Scherrer limit with several variables was studied; in this section a mathematical equation to quantify this dependence will be derived. The Scherrer-limit variation with \mathcal{F}_H can be represented by the following equation:

$$S(x) = ax^{-\alpha}, \quad (25)$$

where S is the Scherrer limit, $x = \mathcal{F}_H$, and a and α are the fitting parameters.

It was shown that the Scherrer limit also varies with θ_B , but retains the same behaviour as described by equation (25), i.e. in a log–log plot it is a straight line. It is possible to include this variation with θ_B in the fitting parameters a and α , so that there is a set (a, α) for each θ_B .

Equation (25) can satisfactorily fit the calculated Scherrer-limit variation with \mathcal{F}_H and θ_B (Fig. 10). The variation of α with θ_B is negligible, less than 2.5% (Table 5). From this point $\alpha = 1$. The variation of a with θ_B can be satisfactorily described by

$$a = p \sin \theta_B + q \quad (26)$$

where p and q are the fitting parameters. The line of best fit was obtained for $p = 857.032 \pm 15.280 \text{ nm}^{-2}$ and $q = -3.9 \pm 11.9 \text{ nm}^{-2}$ (Fig. 10).

The results presented above are for $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, and to find a general equation the procedure described before was repeated for several wavelengths. It was found that q fluctuates around 0 and therefore can be considered constant, $q = 0$ (Table 6). The variation of p can be satisfactorily described by

$$p = r \times \lambda^{-\beta} \quad (27)$$

where r and β are the fitting parameters. The line of best fit was obtained for $r = 1323.87 \text{ nm}^{-1}$ and $\beta = 1.0$ (Fig. 10).

The dependence of S with θ_B , λ and \mathcal{F}_H can be simplified by combining equations (25), (26) and (27),

Table 5

Values of parameters a and α obtained by fitting S to calculated values of the Scherrer limit for several θ_B .

θ (°)	a	Error	α	Error
15.186	230.916	3.920	1.00337	0.004579
30.000	419.856	2.353	1.02146	0.001508
45.000	573.511	8.586	1.02877	0.004024
60.000	734.314	2.273	1.01855	0.0008332
75.000	827.880	2.668	1.01486	0.0008678
85.000	859.365	3.898	1.01268	0.001222

Table 6

Values of the parameters p and q obtained by fitting $a = p \sin \theta_B + q$ to the data in Table 5.

λ (Å)	p (nm ⁻²)	Error	q (nm ⁻²)	Error
0.70	1825.800	35.480	19.3059	27.07
1.00	1352.630	13.630	-19.7241	9.015
1.54	857.032	15.280	-3.89338	11.87
2.00	649.381	4.181	2.52154	2.425
2.50	524.120	2.906	-2.62396	1.793

$$S(x) = r \frac{\sin \theta_B}{\lambda} \frac{1}{\mathcal{F}_H}, \quad (28)$$

in which r is given in nm^{-1} , λ in Å and \mathcal{F}_H in Å^{-3} . Changing to SI units and applying Bragg's law:

$$S(x) = 1.32387 \frac{1}{2d} \frac{V}{(F_H \times F_H)^{1/2}} \times 10^{14}. \quad (29)$$

Equation (29) is very similar to the equation for the extinction length given by Authier & Malgrange (1998):

$$\Lambda_0 = \frac{\pi}{RC_\Lambda} \frac{(\gamma_0 \gamma_H)^{1/2}}{\lambda} \frac{V}{(F_H F_H)^{1/2}}, \quad (30)$$

in which $C_\Lambda = 1$ (σ polarization) or $C_\Lambda = \cos(2\theta_B)$ (π polarization). The definitions of γ_0 and γ_H are shown in Fig. 11 and for the symmetric Bragg case $\gamma_0 = \cos \phi_0 = \sin \theta_B$ and

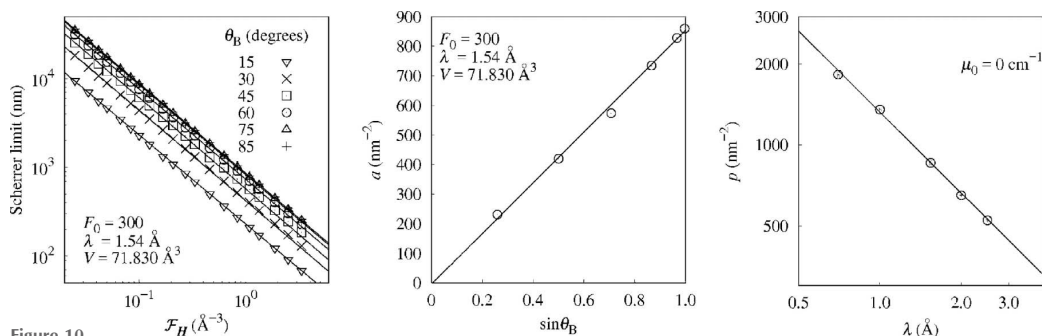


Figure 10

Left, fit of equation $S = ax^{-\alpha}$ to the calculated Scherrer-limit variation with \mathcal{F}_H for several values of θ_B . The dependence on θ_B is included in the parameters a and α . The variation of α with θ_B is negligible and it can be set equal to 1. The Scherrer limit was calculated using the general case approach with $\mu_0 = 0$. Middle, fit of equation $a = p \sin \theta_B + q$ to the variation of a with θ_B given in Table 5. The line of best fit was obtained for $p = 857.032 \pm 15.280 \text{ nm}^{-2}$ and $q = -3.9 \pm 11.9 \text{ nm}^{-2}$. Right, fit of equation $p = r \times \lambda^{-\beta}$ to the data in Table 6. The best values are $r = 1323.87 \text{ nm}^{-1}$ and $\beta = 1.0$.

research papers

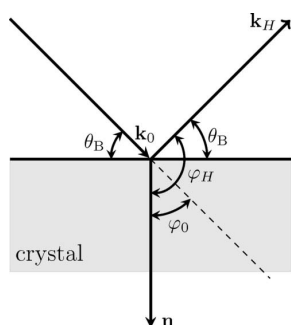


Figure 11
Definition of the direction cosines in the Bragg symmetrical case. The wavevectors of the incident and diffracted waves are denoted by \mathbf{k}_0 and \mathbf{k}_H , respectively, and \mathbf{n} is the normal to the crystal surface.

$\gamma_H = \cos \varphi_H = -\sin \theta_B$. Substituting these values in equation (30) and using σ polarization one can write

$$\Lambda_0 = \frac{\pi \sin \theta_B}{R} \frac{V}{\lambda (F_H F_H)^{1/2}}, \quad (31)$$

$$\Lambda_0 = \frac{\pi}{R} \frac{1}{2d} \frac{V}{(F_H F_H)^{1/2}}. \quad (32)$$

Combining equations (32) and (29):

$$S(x) = 1.32387 \times 10^{14} \frac{\Lambda_0 R}{\pi}, \quad (33)$$

$$S(x) = 0.119 \Lambda_0. \quad (34)$$

Equation (34) summarizes the dependence of S with all crystal properties and experimental details. It expresses the relation

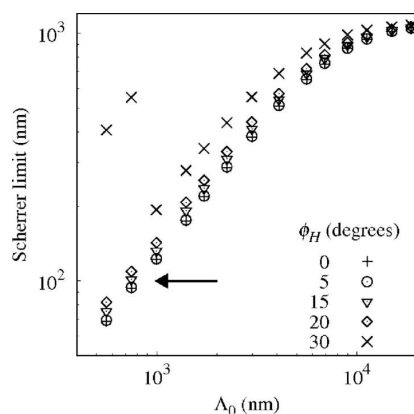


Figure 12
Effect of φ_H on the Scherrer limit. Left: the values of the Scherrer limit calculated for different φ_H coincide whenever equation (44) is satisfied, meaning that it is independent of φ_H . Right: example of the rocking curves obtained for the value of Λ_0 indicated by the arrow in the left panel. For the parameter set used in this example, the maximum allowed value of φ_H is 9.4° . For $\varphi_H = 0^\circ$ and 5° the rocking curves are identical and have the expected shape. For $\varphi_H = 15^\circ$ and 20° , which are outside the allowed range, the rocking curves present anomalous characteristics, the appearance of double peaks.

that if the crystal is larger than 12% of the extinction length then the Scherrer equation starts to lose validity. This result agrees with those presented by Authier & Malgrange (1998) when studying the limit of validity of the kinematical theory. One of the effects predicted by the dynamical theory is the primary extinction, which is the decrease in intensity of the incident beam as it penetrates the crystal, because of destructive interference with multiple scattered beams in its direction; this decreases its depth of penetration. The Scherrer equation, or the kinematical theory, does not consider loss of intensity as the incident beam travels through the crystal; therefore the result that the Scherrer limit is directly proportional to the extinction length is reasonable.

7. General case: $\mu_0 \neq 0$

7.1. Centrosymmetric crystal and $\mu_0 \neq 0$

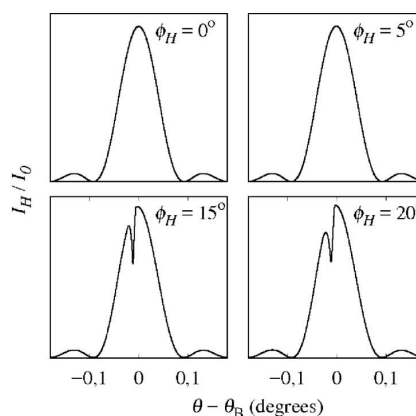
The structure factor of a reflection H when $\mu_0 \neq 0$ is given by

$$F_H = \sum_{j=1}^N (f_j + if_j'') [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (35)$$

in which f_j'' is the imaginary part of the correction of the atomic form factor due to absorption. The real part of the correction is included in f_j .

Following the procedure shown in §6.1, it is possible to simplify equation (35) by using the fact that for each atom in a position \mathbf{x} there exists an equal atom in the position $-\mathbf{x}$:

$$F_H = \sum_{j=1}^{N/2} (f_j + if_j'') \{ [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)] + [\cos(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \sin(-\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)] \}, \quad (36)$$



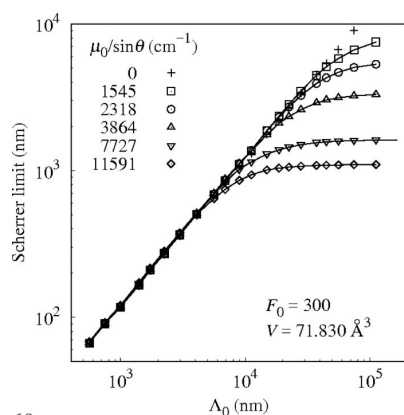


Figure 13
Scherrer limit of the general case as a function of Λ_0 for several values of $\mu_0/\sin\theta$. The lines represent the same calculations but with a different set (λ , θ_B). For example, for $\mu_0/\sin\theta = 11591\text{ cm}^{-1}$ the points were calculated using $\lambda = 1.54\text{ \AA}$ and $\theta_B = 15^\circ$ while the line was using $\lambda = 1.00\text{ \AA}$ and $\theta_B = 9.675^\circ$.

$$F_H = \sum_{j=1}^{N/2} (f_j + if_j'') [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)] + [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) - i \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (37)$$

$$F_H = \sum_{j=1}^{N/2} (f_j + if_j'') [2 \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (38)$$

$$F_H = 2A + i2C, \quad (39)$$

$$F_H = |F_H| \exp(i\varphi_H), \quad (40)$$

in which $C = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j'' \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)$, $|F_H| = 2(A^2 + C^2)^{1/2}$ and $\tan \varphi_H = C/A$.

The structure factor of the reflection $\bar{\mathbf{H}}$ can be obtained by substituting \mathbf{H} by $-\mathbf{H}$ in equation (38):

$$F_{\bar{H}} = \sum_{j=1}^{N/2} (f_j + if_j'') [2 \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (41)$$

$$F_{\bar{H}} = 2A + i2C, \quad (42)$$

$$F_{\bar{H}} = |F_H| \exp(i\varphi_H). \quad (43)$$

Equations (40) and (43) show that $|F_{\bar{H}}| = |F_H|$ and $\varphi_{\bar{H}} = \varphi_H$. Note that, differently from the case without absorption, φ_H is not restricted to 0 or π . Nevertheless, it has a restricted range because the imaginary part of the structure factor is limited by the value of the absorption. In mathematical terms

$$C \leq \sum_{j=1}^{N/2} f_j''. \quad (44)$$

The right side of equation (44) is equal to half the imaginary part of the structure factor of $H = 0$; therefore $\text{Im}[F_H] \leq \text{Im}[F_0]$. Values of φ_H set outside this allowed range do not have physical meaning because they do not represent real

Table 7
Parameter set used to study the effect of Λ_0 and $\mu_0/\sin\theta_B$ on the Scherrer limit in the general case approach.

Parameter	Value	Units
μ_0	0, 400, 600, 1000, 2000, 3000	cm^{-1}
λ	1.0, 1.54	\AA
θ_B	9.675, 11.537, 14.478, 15.000, 17.939, 19.471, 22.644, 30.000, 30.866, 36.682, 50.354, 74.259	$^\circ$
V	71.830	\AA^3
$ F_0 $	300	
$ F_H $ range	3–240	

structures. This can be seen on the rocking curves that present anomalous characteristics such as the appearance of double peaks (Fig. 12).

The Scherrer limit was calculated for several values of φ_H and the results are shown in Fig. 12. For $\varphi_H = 0^\circ$ and 5° equation (44) is satisfied in the entire range of Λ_0 . In this case, the Scherrer limit is independent of φ_H .

Once the possible values of φ_H were determined, the Scherrer limit was calculated as a function of Λ_0 for several values of $\mu_0/\sin\theta$. Fig. 13 shows that absorption decreases the Scherrer limit for high values of Λ_0 . The lines that go through the points in the figure are from calculations using a different combination of (λ , θ) which yields the same $\mu_0/\sin\theta$. Several other combinations of parameters from the list presented in Table 7 were also tested.

The decrease in the Scherrer limit due to absorption is expected because it decreases the penetration depth of the incident beam, thus creating an apparent size. This effect is more pronounced for higher values of Λ_0 (Fig. 13), where the influence of primary extinction is smaller. On the other hand, for smaller values of Λ_0 , primary extinction is dominant and the effect of absorption is almost negligible.

7.2. Non-centrosymmetric crystal and $\mu_0 \neq 0$

For a non-centrosymmetric crystal with μ_0 , equation (35) cannot be simplified as in the last section; therefore it has to be analysed in its original form, which can be rewritten as

$$F_H = F_H' + F_H'', \quad (45)$$

where the contributions from f and f'' are separated:

$$F_H' \equiv \sum_{j=1}^N f_j [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (46)$$

$$F_H'' = |F_H''| \exp(i\varphi_H''), \quad (47)$$

and

$$F_H'' \equiv \sum_{j=1}^N if_j'' [\cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j) + i \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{x}_j)], \quad (48)$$

$$F_H'' = |F_H''| \exp(i\varphi_H''). \quad (49)$$

The equation for $F_{\bar{H}}$ can be obtained by substituting \mathbf{H} for $-\mathbf{H}$ in equations (46) and (48):

research papers

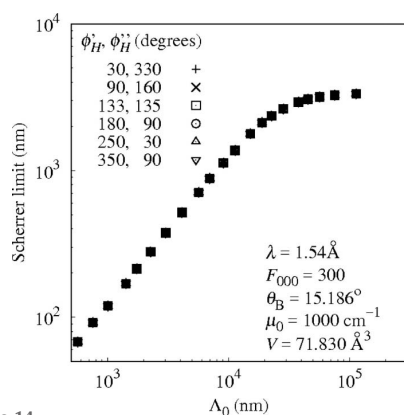


Figure 14
The Scherrer limit is independent of the structure-factor phase (φ_H). These calculations were done using the general case approach for non-centrosymmetric structures and $\mu_0 \neq 0$. The symbols φ_H and φ_H' are related to φ_H by equations (45), (47) and (49).

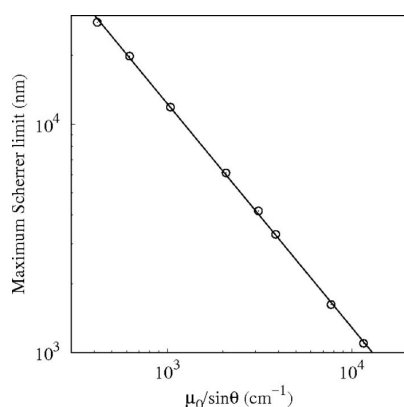


Figure 15
Fit of equation $S_{\max} = S_0(\sin \theta/\mu_0)^\xi$ (solid line) to the maximum Scherrer limit (open circles) calculated using the general case approach (double logarithm plot). The line of best fit was obtained for $S_0 = 1.067 \times 10^7$ and $\xi = 0.980$.

$$F_H' = |F_H'| \exp(-i\varphi_H'), \quad (50)$$

$$F_H'' = |F_H''| \exp[i(\pi - \varphi_H'')]. \quad (51)$$

Besides equations (50) and (51), the other restriction in the structure-factor value is $|F_H''| < \sum_{j=1}^N F_j''$ or $|F_H''| < \text{Im}[F_0]$.

The angle of the structure phase, φ_H , does not have the restriction found for the centrosymmetric case. However, it does not change the Scherrer limit (Fig. 14). Calculations using several combinations of λ , θ_B , F_0 , μ_0 and V produced the same results found for the centrosymmetric case, meaning that the Scherrer limit depends only on Λ_0 and $\mu_0/\sin \theta$.

7.3. Scherrer limit equation – $\mu_0 \neq 0$

A simple relationship between the Scherrer limit and Λ_0 was found for structures with $\mu_0 = 0$ [see equation (34)]. Including absorption, it was found that it decreases the Scherrer limit for high values of Λ_0 to the point where it creates a maximum value, which depends only on $\mu_0/\sin \theta$. This dependence can be satisfactorily described by

$$S_{\max} = S_0(\sin \theta/\mu_0)^\xi, \quad (52)$$

where $S_0 = 1.067 \times 10^7$ and $\xi = 0.980$ (Fig. 15).

8. Conclusions

In this work we presented a systematic study of the limit of applicability of the Scherrer equation, the Scherrer limit, and showed that it is approximately 11.9% of the extinction length. This result agrees with the results presented by Authier & Malgrange (1998) when studying the limit of validity of the kinematical theory. Furthermore, we showed that absorption decreases the Scherrer limit for large extinction lengths and also imposes on it a maximum value.

References

- Authier, A. (2001). *Dynamical Theory of X-ray Diffraction*, Vol. 11, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography. IUCr/Oxford University Press.
- Authier, A. & Malgrange, C. (1998). *Acta Cryst.* **A54**, 806–819.
- Batterman, B. W. & Cole, H. (1964). *Rev. Mod. Phys.* **36**, 681–717.
- Borchert, H., Shevchenko, E. V., Robert, A., Mekis, I., Kornowski, A., Gröbel, G. & Weller, H. (2005). *Langmuir*, **21**, 1931–1936.
- Chahkandi, M. & Mirzaei, M. (2017). *J. Iran. Chem. Soc.* **14**, 567–575.
- Cromer, D. T. & Liberman, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. Reading, UK: Addison-Wesley Publishing Co.
- Cullity, B. D. & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd ed. New York: Prentice Hall.
- Darwin, C. G. (1914a). *Philos. Mag. Ser. 6*, **27**, 315–333.
- Darwin, C. G. (1914b). *Philos. Mag. Ser. 6*, **27**, 675–690.
- Holzwarth, U. & Gibson, N. (2011). *Nat. Nanotech.* **6**, 534.
- James, R. W. (1962). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays: the Crystalline State Series*, edited by Lawrence Bragg. London: G. Bell and Sons Ltd.
- Klug, P. & Alexander, L. E. (1974). *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed., p. 687. New York: John Wiley and Sons.
- Langford, J. I. & Wilson, A. J. C. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 102–113.
- Mohr, P. J. & Taylor, B. N. (2000). *Rev. Mod. Phys.* **72**, 351–495.
- Muniz, F. T. L., Miranda, M. A. R., Morilla dos Santos, C. & Sasaki, J. M. (2016). *Acta Cryst.* **A72**, 385–390.
- Patterson, A. L. (1939). *Phys. Rev.* **56**, 978–982.
- Pinsker, Z. G. (1978). *Dynamical Scattering of X-rays in Crystals*. Berlin: Springer-Verlag.
- Scherrer, P. (1918). *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **1918**, 98–100.
- Sherwood, D. & Emmanuel, B. (2006). *Cryst. Growth Des.* **6**, 1415–1419.
- Shevchenko, E. V., Talapin, D. V., Schnablegger, H., Kornowski, A., Festin, O., Svedlindh, P., Haase, M. & Weller, H. (2003). *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9090–9101.
- Vives, S., Gaffet, E. & Meunier, C. (2004). *Mater. Sci. Eng. A*, **366**, 229–238.

research papers

- Waasmaier, D. & Kirfel, A. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 416–431.
- Warren, B. E. (1969). *X-ray Diffraction*. New York: Addison-Wesley Publishing Co.
- Weibel, A., Bouchet, R., Boulch, F. & Knauth, P. (2005). *Chem. Mater.* **17**, 2378–2385.
- Wilkins, S. W. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 343–344.
- Ying, A. J., Murray, C. E. & Noyan, I. C. (2009). *J. Appl. Cryst.* **42**, 401–410.
- Zachariasen, W. H. (1945). *Theory of X-ray Diffraction of Crystals*. New York: Dover Publications.
- Zhang, Z., Zhou, F. & Lavernia, E. J. (2003). *Metall. Mater. Trans. A*, **34**, 1349–1355.