Sérgio Luiz Morelhão

Física de raios X aplicada à cristalografia, nanotecnologia e oftalmologia

Tese de Livre-Docente

Edital IF-051/2006

Departamento de Física Aplicada

Instituto de Física

Universidade de São Paulo - USP

São Paulo
2006

Prefácio

O texto original da Tese de Livre Docência, como apresentado no ato da inscrição ao concurso, edital IF-051/2006, fora editado em moldes similares aos compatíveis com um projeto de pesquisa. Dando ênfase às pesquisas atualmente em desenvolvimento, muito mais do que sistematizando criticamente toda a obra realizada pelo candidato até então.

Inconfundivelmente distinta da tese escrita, a argüição de defesa da tese perante a banca do concurso em questão conteve a necessária avaliação crítica da obra realizado ao longo de toda a carreira científica.

Sabiamente a banca soube ponderar entre o texto original e o conteúdo apresentado na argüição, fato este que permitiu a aprovação do candidato ao título de Livre Docente.

Portanto, afim de proporcionar os interessados nesta obra, acesso a todo material disponibilizado aos membros da banca, assim como um entendimento claro da situação adversa enfrentada por eles, encontra-se incluído ao texto original, as imagens (*slides*) apresentadas juntamente com a respectiva transcrição da argüição.

Índice

Tese Original 4

Introdução 4

Faseamento cristalográfico de quase-cristais 6

Otimização e aplicações da varredura Renninger em nanotecnologia..... 9

Imageamento de raios X em estudos avançados de doenças oftálmicas 13

Referências bibliográficas 17

Transcrição da defesa de tese..... 22

Parte I - Espaço recíproco híbrido
(*hybrid reciprocal space*) 23

Parte II - Imageamento de raios X no estudo da catarata
(*X-ray imaging in advanced studies of ophthalmic disease*) 58

Parte III - Física de raios X em cristalografia e nanotecnologia
(*X-ray physics in crystallography and nanotechnology*) 98

Introdução

I. O fenômeno de interferência entre feixes de raios X difratados simultaneamente por um mesmo cristal, quando explorado em função da polarização linear da radiação síncrotron, tem propiciado uma abordagem inédita do problema da fase em determinação de estruturas cristalinas [1,2]. Com as melhorias já implantadas em instrumentação e os elaborados procedimentos sistemáticos de coleta e análise de dados [3-5], estudos práticos baseado nesta nova metodologia têm sido realizados [6]. Em andamento esta o estudo da estrutura de cristais aperiódicos, ou quase-cristais, de Al-Pd-Mn.

II. Aspectos da geometria tridimensional da difração múltipla de raios X fornecem uma ferramenta única para medir parâmetros de rede em monocristais com altíssima precisão, $\Delta a/a \approx 10^{-6}$; isto quando erros instrumentais são devidamente corrigidos [7]. A pouca penetração e a forte intensidade da difração Bragg-superfície (BSD) — um caso particular de difração de *3*-feixes — têm favorecido estudos da perfeição cristalina em superfícies [8-11] e heteroestruturas [12-16] semicondutoras. Medidas livres de erros instrumentais, combinadas com as características da BSD, estão originando uma técnica capaz de detectar tensões residuais ínfimas na superfície de substratos sob os quais estão depositados estruturas de dimensões nanométricas; no caso estudado, as estruturas são pontos quânticos de InAs sobre GaAs (001) [7]. Explorar o potencial da técnica, aprimorá-la e, ao mesmo tempo, contribuir para o cenário atual da nanotecnologia são os principais objetivos desta linha de pesquisa [17].

Outras técnicas de caracterização como refletometria raio X, difração de raios X à incidência rasante e microscopia de força atômica (AFM) também serão empregadas.

III. Raios X duros, com energia acima de 20 keV, interagem muito pouco com tecidos biológicos de baixa densidade, chamados tecidos moles. Além da baixa absorção — propriedade essencial à radiografia de raios X — o pouquíssimo espalhamento da radiação pelos tecidos é outra propriedade da interação radiação-tecido, esta ainda pouco explorada. Dois processos de espalhamento são de particular importância aqui: *i)* o espalhamento difuso da radiação, mais conhecido por espalhamento de baixo ângulo, e *ii)* a refração dos raios X na interface entre regiões dos tecidos com pequenas variações de densidade. Recentemente começamos a explorar as diferenças existentes na magnitude destes processos de espalhamento para mapear lesões distintas que acometem o tecido dos cristalinos (principalmente canino) com catarata [18-20]. Porém o trato com tecidos biológicos e a necessidade de técnicas complementares tem requerido uma sinergia entre diversas especialidades, gerando várias colaborações e projetos de pesquisas com características díspares [21-25].

IV. Os princípios físicos da interação da radiação X com os materiais são um ponto comum das pesquisas mencionadas nos parágrafos acima (I, II e III), e para as quais tenho contribuído de diversas formas, seja como colaborador, supervisor, orientador ou ainda com contribuições individuais. Tais pesquisas, juntamente com as referência citadas, representam a parte mais significativa

desta tese de Livre-Docente, mas existem ainda uma outra linha de trabalho em fase inicial. Se trata de um trabalho independente que, a princípio, estaria mais voltado ao ensino de Física Moderna do que propriamente a um trabalho de pesquisa aplicada. Contudo a abordagem teórica dada aos potenciais quânticos unidimensionais [26], além de fornecer uma excelente ferramenta didática, encontra aplicações em tecnologia de dispositivos semicondutores, em física das ligações químicas e em outros problemas de poucos corpos quando reduzidos à equação de *Schrödinger* radial.

Faseamento cristalográfico de quase-cristais

Em 1984, D. Schechtman *et. al* [*Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984)] reportaram a existência de um material sólido capaz de difratar elétrons como um monocristal, mas com simetria pontual isocaédrica, ou seja, com eixos de simetria 2, 3 e 5. Cristais são arranjos periódicos de átomos, cuja periodicidade somente permite eixos de simetria 1, 2, 3, 4 e 6. Portanto o sólido descoberto não era periódico. Surgiram assim os cristais aperiódicos, ou quase-cristais. A importância da descoberta dos quase-cristais se deve ao fato da cristalografia de raios X, iniciada pelo experimento de Laue em 1912, ter sido desenvolvida até a década de 80 sempre assumido que cristais fossem periódicos. Estava implícita a idéia da periodicidade como o estado único da matéria não amorfa, a qual teve de ser reavaliada após o surgimento dos quase-cristais; algo intermediário entre o periódico e o amorfo havia surgido.

Picos discretos de difração ocorrem para estruturas aperiódicas porque a transformada de Fourier de seqüências aperiódicas unidimensionais, tipo seqüência de Fibonacci, geram componentes discretos, indexáveis por dois números inteiros. O padrão de difração de um cristal aperiódico, ou seja seu espaço recíproco, tem portanto sido indexado com um total de seis números inteiros (dois para cada dimensão).

As fases das reflexões, isto é as variações relativas nas fases das ondas de raios X difratadas por um cristal, contém uma informação estrutural importante que é perdida quando as intensidades difratadas são medidas individualmente como feito em cristalografia de raios X. Esta perda de informação é sanada através de vários métodos, mas não sem uma significante complicação na vida dos cristalógrafos, a qual aumenta com a complexidade das estruturas. No caso de cristais aperiódicos, tais métodos não se aplicam porque foram desenvolvidos para cristais com células unitárias bem definidas. Conseqüentemente, mesmo depois de mais de 20 anos da descoberta do primeiro quase-cristal, e de mais de 2000 artigos sobre a estrutura atômica de cristais aperiódicos, não existe nenhuma estrutura proposta que apresente um fator de credibilidade (*reliability factor*) tão bom quanto aqueles usualmente obtidos para os cristais periódicos. Ou seja, os métodos difratometricos convencionais tem sido insuficientes para solucionar a estrutura.

O objetivo desta pesquisa seria aplicar o novo método de faseamento cristalográfico que desenvolvemos [1-6] para resolver a estrutura dos quase-cristal de Al-Pd-Mn. Através do método esta sendo gerado um banco de dados com as fases invariantes dos *Umwegs* (*Umweg* = difração de *3*-feixes) do Al-Pd-Mn; o qual servirá de referência para descartar ou validar as estruturas atômicas já propostas, ou ainda à qualquer outro modelo teórico da estrutura atômica que venham a ser proposto.

No ano passado, 2005, foram feitas as medidas e o faseamento de uma série de *Umwegs* com uma acurácia muito boa em diversas polarizações [27]. A razão da excelente qualidade dos resultados é conseqüência das reflexões do Al-Pd-Mn apresentarem larguras intrínsecas (~150μrad) maiores do que as larguras instrumentais na estação XRD1 do LNLS; uma situação oposta àquela encontrada no faseamento do KDP [6].

Afim de confirmar e aumentar a credibilidade nos valores obtidos das fases neste material antes de publica-los, resolvemos incluir a dependência da energia no faseamente, como feito no estudo anterior [5]; isto numa segunda amostra preparada em condições similares. Experimentos estes realizados em fevereiro/2006.

Esta pesquisa é uma colaboração com a *University of Guelph*, ON, Canadá. Os quase-cristais foram crescidos no *Guelph Laboratory of X-ray Diffraction*, pelo

aluno de doutorado, ou *PhD Candidate*, Marcus Miranda (mestre pela UFC, CE, Brasil) sob orientação do Dr. S. Kycia.

Otimização e aplicações da varredura Renninger em nanotecnologia

Nanoestruturas são objetos com pelo menos uma de suas dimensões inferior a 100nm. Devido à esta pequena dimensão, notáveis diferenças aparecem nas propriedades físicas tais como a quantização dos níveis de energia. O novo conjunto de propriedades encontra importantes aplicações em microeletrônica e optoeletrônica. O desenvolvimento de materiais nanoestruturados requer novos métodos de síntese, e conseqüentemente novos métodos de análise aplicáveis à estruturas de dimensões tão reduzidas. A nanotecnologia, que engloba um conjunto de métodos de síntese, análise e processamento dos dispositivos, é uma área de extrema importância nos dias atuais, não somente pelos benefícios decorrentes de aplicações diretas desta tecnologia, mas também por propiciar meios de inspecionar o comportamento da natureza numa escala tão reduzida, isto é, de fótons, elétrons e átomos, em condições peculiares e inéditas que são criada a cada dia com o próprio avanço da nanotecnologia.

Os dispositivos opto-eletrônicos baseados em pontos quânticos (QDs - *quantum dots*) auto-organizados de InAs têm grande potencial de aplicação em redes de comunicação de médio alcance, como áreas metropolitanas (*metropolitan-area*

networks). O espectro de emissão, ou o intervalo de comprimentos de onda da luz emitida pelos QDs, está próximo dos mínimos de absorção das fibras ópticas. Esta propriedade óptica está sendo constantemente aprimorada de modo a viabilizar dispositivos com o melhor casamento possível entre o espectro de emissão dos QDs e os mínimos de absorção das fibras ópticas. Contudo, o desafio atual está em como aumentar a eficiência óptica de tais dispositivos, ou seja, aumentar a densidade de QDs opticamente ativos.

Os QDs de InAs são obtidos via epitaxia de feixe molecular (MBE - *molecular beam epitaxy*) em substratos de GaAs (001). Mas, as tensões superficiais responsáveis tanto pela formação como pelo mecanismo de auto-organização dos QDs também limitam a densidade dos mesmos. A opção encontrada tem sido o crescimento de algumas camadas atômicas de GaAs sobre os QDs já depositados, e assim disponibiliza-se uma nova superfície de deposição. Todavia, uma drástica redução no número de QDs opticamente ativos ocorre após o cobrimento. Além do que, técnicas para análise de superfície tais como microscopia de força atômica (AFM - *atomic force microscopy*), e ainda difração de raios X à incidência rasante (GIXRD - *grazing incidence X-ray diffraction*), não são mais, em geral, úteis para investigar a estrutura física dos QDs enterrados (cobertos), com exceção de casos onde ocorre um auto-ordenamento vertical dos QDs ao longo das várias etapas de deposição.

A necessidade de caracterizar a nanoestrutura dos QDs cobertos, para se entender em mais detalhes as modificações na forma, tamanho e no campo de deformação dentro e em sua vizinhança, tem impelido o surgimento de novos

métodos de caracterização, cuja ferramenta principal é a difração de raios X. Dentro deste objetivo, a pesquisa proposta aqui segue uma linha de trabalhos pioneiros na utilização da difração de *n*-feixes (ou difração múltipla, $n > 2$) como ferramenta para caracterização de superfícies, heteroestruturas e nanoestruturas semicondutoras [7-16].

A varredura Renninger (XRS - *X-ray Renninger scanning*) —um procedimento sistemático para excitar casos de difração múltipla— é, em princípio, o método mais preciso disponível para determinação de parâmetros de rede em monocristais. Contudo, só recentemente foi possível equacionar erros instrumentais inerentes (ou residuais) ao processo de alinhamento das amostras, viabilizando a aplicação da XRS em estudos onde há necessidade de alta sensibilidade a pequenas variações dos parâmetros de rede. Combinando a acurácia da XRS com as propriedades da BSD (*Bragg-surface diffraction*) conseguiu-se medir um campo de deformação residual médio em amostras com QDs cobertos [7]. Porém a origem do campo de deformação não ficou clara, o que nos levou a traçar um metodologia mais elaborada para elucidar tal questão.

Resultados recentes obtidos numa série de amostras preparadas especialmente para esta pesquisa, mas ainda não publicados, mostram uma variação significativa do campo de deformação entre amostras com QDs cobertos e expostos. Nota-se também que alguns dos picos de difração múltipla, medidos nas amostras com QDs cobertos, apresentam leve assimetria indicando ocorrência de interferência entre as ondas simultaneamente difratadas por

reflexões Bragg distintas, como já observado em outras heteroestruturas [12]. Em cristais semicondutores e monocristais em geral, a investigação das assimetrias nos perfis das difrações de *3*-feixes (*Umwegs*) tem propiciado medidas experimentais dos valores das fases dos fatores de estrutura, mas a ocorrência deste fenômeno em semicondutores nanoestruturados está ainda por ser devidamente estudada e explorada.

O objetivo aqui é identificar a origem do campo de deformação medido via XRS na superfície dos substratos de GaAs (001) com QDs depositados, discriminando o quanto a deformação é de fato induzida pelos QDs ou se é provinda de tensão residual na superfície do substrato oriunda, por exemplo, do processo de acabamento da superfície. A razão deste interesse advém da possibilidade de existir, em cada caso, tensões de relaxação diferentes em torno dos QDs durante o cobrimento. Contudo, a constatação de assimetria nos perfis das BSD, embora muito discreta, impõem um problema extra a ser resolvido. Isto é, antes de aplicar a XRS neste estudo, teremos de quantificar o error introduzido pelas assimetrias das BSD.

A integra da pesquisa descrita neste item faz parte do projeto de doutorado [17] do aluno Raul Oliveira Freitas, e esta sendo desenvolvido sob minha orientação.

Imageamento de raios X em estudos avançados de doenças oftálmicas

Caracterização microscópica de tecidos patológicos tem uma limitação intrínseca majoritária: a pequena área de amostragem com relação à extensão dos tecidos. Mapear as possíveis alterações dos tecidos em escala macroscópicos e correlacioná-las com um grande número de casos clínicos não é um procedimento factível para se estudar a maioria das doenças, como por exemplo as doenças relacionadas à perda de visão e, em particular, à catarata.

Embora o implante de lentes intra-oculares seja um tratamento de sucesso, a catarata ainda é uma das principais questões de saúde pública que cresce em importância com o crescimento das populações e da expectativa de vida em todo o mundo.

O sistema de visão dos mamíferos são susceptíveis à uma variedade de doenças relacionadas com alterações nas propriedades ópticas/fisiológicas dos tecidos responsáveis pelo processamento da luz dentro do olho. Entender as causas a nível molecular é necessário para prevenir ou corrigir a perda de visão nos estágios iniciais das doenças. Este fato tem motivado muitas pesquisas durante as últimas décadas. Feixes de luz e de elétrons estão entre as sondas mais utilizadas nessas pesquisas, mas elas têm limitações inerentes devido à grande quantidade de luz espalhada e à pouca profundidade de penetração dos feixes eletrônicos. Para minimizar o espalhamento de luz, de modo a aumenta a

resolução, procedimentos histológicos de preparação de amostras finas são requeridos na microscopia óptica, e procedimentos similares são necessários na microscopia de elétrons desde que a profundidade de sondagem é muito pequena. Conseqüentemente, métodos que utilizam feixes de luz ou de elétrons são indicados para estudos onde alta-resolução é requerída, mas não para estudos que envolvam alterações patologicas em tecidos de escalas macroscópicas.

Pelas razões mencionadas acima, estamos explorando as vantagens da radiação X para obter imagens de boa resolução (dezenas de micra) em tecidos com extensão de centímetros. Isto é possível desde que, na freqüência dos raios X, o espalhamento é restrito a um ângulo muito pequeno e a profundidade de penetração é incomparavelmente maior do que para feixes de elétrons. A sensibilidade necessária para identificar alterações nos tecidos é conseguida por uma técnica de imagem onde distintos processos de interação radiação-tecido são descriminados por difração Bragg num cristal altamente perfeito antes da aquisição das imagens. O potencial de tal técnica de imageamento por raios X em oftalmologia é demonstrado aqui no estudo da catarata.

A perda de transparência da lente do olho, ou catarata, ocorre devido ao espalhamento de luz visível. Embora as alterações bioquímicas e celulares que levam à catarata ainda não são bem conhecidas, tais alterações têm que induzir variações de densidade, ou flutuações no índice de refração, numa escala de comprimento D, comparável ao comprimento de onda λ, de modo a explicar o

espalhamento de luz visível que turva as lentes com catarata. Uma vez que o ângulo compreendido pelo espalhamento difuso da luz é proporcional à razão λ/D, ferramentas que utilizem comprimentos de onda menores do que microscopia de luz visível são necessárias para sondar a natureza intrínseca dos centros espalhadores.

Instalações síncrotrons adaptadas para imageamento de raios X com contraste acentuado por difração (DEI - *diffraction enhanced imaging*), têm as condições ideais das ópticas de feixe incidente e transmitido para sondar inhomogeneidades nos tecidos oculares. Nas tentativas anteriores realizadas no LNLS [18,19], o baixo fluxo de fótons no intervalo de comprimento de onda desejado permitiram o imageamento apenas de lentes fatiadas, com espessuras em torno de 1 mm. Danos na superfície devido ao corte e longo tempo de exposição não colaboraram para estudo conclusivo de tecidos oculares por imagens de raios X nestas primeiras tentativas.

Mais recentemente utilizamos as instalações da estação X15A no *National Synchrotron Light Source* (NSLS), Brookhaven, EUA. Lá imagens dos cristalinos inteiros foram obtidas com raios X de 20 keV. A excelente resolução angular do sistema de aquisição de imagens permite uma alta sensibilidade à pequenos desvios angulares. Por exemplo, para um desvio de apenas 1 μrad, o feixe que incide nos detetores de áreas (CCDs) experimenta uma variação de intensidade da ordem de 30%. Como as oscilações de intensidade no NSLS são menores do que 5%, os sistema que utilizamos é sensível até para desvios inferiores 1 μrad.

Os experimentos realizados no NSLS mostraram que através do imageamento de raios X é possível identificar a presença de tecidos calcificados no interior das lentes, presentes na maioria dos casos de catarata parcial, e também mapear áreas extensas de compactação de fibras celulares que são limitadas por fissuras de baixa densidade e correlacionadas com a simetria axial de organização das fibras corticais. Todos os casos analisados de catarata total apresentavam áreas de compactação, mesmo quando essas áreas não geravam nenhum espalhamento de raios X [20].

Esta pesquisa foi realizada como parte do projeto de Pós-doutoramento [22] da Dra. Andréa Antunes, sob minha supervisão, e em colaboração com a Faculadade de Medicina Veterinária e Zootecnia da USP.

Atenciosamente,

SÉRGIO L. MORELHÃO

Prof. Dr. junto ao Depto. de Física Aplicada

Universidade de São Paulo - USP

São Paulo, 24 de abril de 2005

Referências bibliográficas

[Anexo # (do Memorial)]

[1] "Strength tuning of multiple waves in crystals"
S.L. Morelhão, L.H. Avanci
Acta Crystallographica A **57**, 192-196 (2001)

[Anexo 35]

[2] "Enhanced X-ray phase determination by three-beam diffraction"
S.L. Morelhão, S. Kycia
Physical Review Letters **89**, 015501 (2002)

[Anexo 38]

[3] "An X-ray diffractometer for accurate structural invariant phase determination"
S.L. Morelhão
Journal of Synchrotron Radiation **10**, 236-241 (2003)

[Anexo 39]

[4] "Accurate triplet phase determination in non-perfect crystals - a general phasing procedure"
S.L. Morelhão
Acta Crystallographica A **59**, 470-490 (2003)

[Anexo 40]

[5] "Study of crystalline structures by physical determination of triplet phase invariants"
S.L. Morelhão, L.H. Avanci, S. Kycia
Nuclear Instrum. and Methods in Physics Research B **238**, 175-179 (2005)

[Anexo 43]

[6] "Automatic X-ray crystallographic phasing at LNLS"
S.L. Morelhão, L.H. Avanci, S. Kycia

Nuclear Instrum. and Methods in Physics Research B **238**, 180-184 (2005)

[Anexo 44]

[7] "Strain field of InAs QDs on GaAs (001) substrate surface: characterization by synchrotron X-ray Renninger scanning"
S.L. Morelhão, L.H. Avanci, R. Freitas, A.A. Quivy
Microelectronics Journal **36**, 219-222 (2005)

[Anexo 49]

[8] "X-ray multiple diffraction phenomenon in the evaluation of semiconductor crystalline perfection"
S.L. Morelhão, L.P. Cardoso
Journal of Applied Crystallography **29**, 446-456 (1996).

[Anexo 16]

[9] "Sensitivity of Bragg-surface diffraction to analyze ion-implanted semiconductors"
M.A. Hayashi, S.L. Morelhão, L.H. Avanci, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, L.C. Kretly, S.L. Chang
Applied Physics Letters **71**, 2614-2616 (1997)

[Anexo 28]

[10] "Investigation of Bragg-surface diffraction in semiconductors and epitaxial structures by reciprocal-space analysis"
S.L. Morelhão, E. Abramof
Journal of Applied Crystallography **32**, 871-877 (1999)

[Anexo 33]

[11] "Bragg-surface dynamical diffraction"
L.H. Avanci, S.L. Morelhão
Acta Crystallographica A **56**, 507-508 (2000)

[Anexo 34]

[12] "Two-dimensional intensity profiles of effective satellites"
S.L. Morelhão, L.H. Avanci, A.A. Quivy, E. Abramof
Journal of Applied Crystallography **35**, 69-74 (2002)

[Anexo 36]

[13] "Hybrid and effective satellites for studying superlattices"
S.L. Morelhão, A.A. Quivy, J. Härtwig
Microelectronics Journal **34**, 695-699 (2003)

[Anexo 42]

[14] "Simulation of hybrid reflections in the X-ray multiple diffraction experiments"
S.L. Morelhão, L.P.Cardoso
Journal of Crystal Growth **110**, 543-552 (1991).

[Anexo 9]

[15] "Hybrid multiple diffraction in renninger scan for heteroepitaxial layers"
S.L.Morelhão, L.P. Cardoso, J.M. Sasaki, M.M.G. de Carvalho
Journal of Applied Physics **70**, 2589-2593 (1991).

[Anexo 10]

[16] "Structural properties of heteroepitaxial systems using hybrid multiple diffraction in renninger scans"
S.L. Morelhão, L.P. Cardoso
Journal of Applied Physics **73**, 4218-4226 (1993)

[Anexo 12]

[17] "A radiação X no estudo de dispositivos semicondutores nanoestruturados: desenvolvimentos e aplicações"
Projeto de Pesquisa, nível: Doutorado-direto
Aluno: Raul de Oliveira Freitas
Bolsa: CNPq
Vigência: março/2006 - presente

[Anexo 8]

[18] "Diffraction enhanced X-ray imaging of mammals crystalline lens"
A. Antunes, M.G. Hönnicke, A.M.V. Safatle, C. Cusatis, P.S.M. Barros, S.L. Morelhão
Nuclear Instrum. and Methods in Physics Research B **238**, 28-31 (2005)
[Anexo 45]

[19] "High contrast radiography of normal and cataractous canine lenses"
A. Antunes, M.G. Hönnicke, C. Cusatis, S.L. Morelhão
Journal of Physics D: Applied Physics **38**, A85-A88 (2005)
[Anexo 48]

[20] "X-ray imaging in advanced studies of ophthalmic diseases"
A. Antunes, A.M.V. Safatle, P.S.M. Barros, S.L. Morelhão
Medical Physics, aceito (2006)
[Anexo 51]

[21] "In vitro Raman spectroscopy of healthy mammals crystalline lenses"
A. Antunes, S.E. Abud-Filho, M.L.A. Temperini, S.L. Morelhão
Laser Physics Letters **2**, 415-420 (2005)
[Anexo 47]

[22] "Caracterização topográfica por contraste de fase de amostras de cristalino animal com radiação síncrotron"
Projeto de Pesquisa, nível: Pós-Doutorado
Pesquisador: Dra. Andrea Antunes
Bolsa: CNPq
Vigência: agosto/2003 - julho/2005
[Anexo 8]

[23] "Determinação de elementos majoritários e traço em cristalino de mamíferos: estudo histológico comparativo químico"

Colaboração Internacional CAPES/GRICES, No. 140/05
Coordenador: Sérgio L. Morelhão
Vigência: março/2005 - março/2007.

[Anexo 5]

[24] "Raios X no estudo da catarata "
Projeto de Pesquisa, nível: Mestrado
Aluno: Wagner Fernando Fazio
Bolsa: CNPq
Vigência: agosto/2005 - presente

[Anexo 8]

[25] "Caracterização morfológica e determinação de mapas de elasticidade de tecidos oculares por microscopia de força atômica (AFM)"
Projeto de Pesquisa, nível: Mestrado
Aluno: Fernanda Virginia Gozzo
Bolsa: CNPq (aguardando)
Vigência: março/2006 - presente

[Anexo 8]

[26] "General recursive solution for one-dimensional quantum potentials"
S.L. Morelhão
Revista Brasileira de Ensino de Física, a ser submetido (2006)

[Anexo 53]

[27] Ver relatório final do projeto "Algoritmo para determinação da fase de reflexões Bragg e aplicações"
Auxílio à Pesquisa FAPESP, No. 02/10387-5.

[Anexo 5]

Transcrição da defesa de tese apresentada aos membros da banca do concurso de Livre Docência, edital IF-051/2006

"Prezados Senhores,

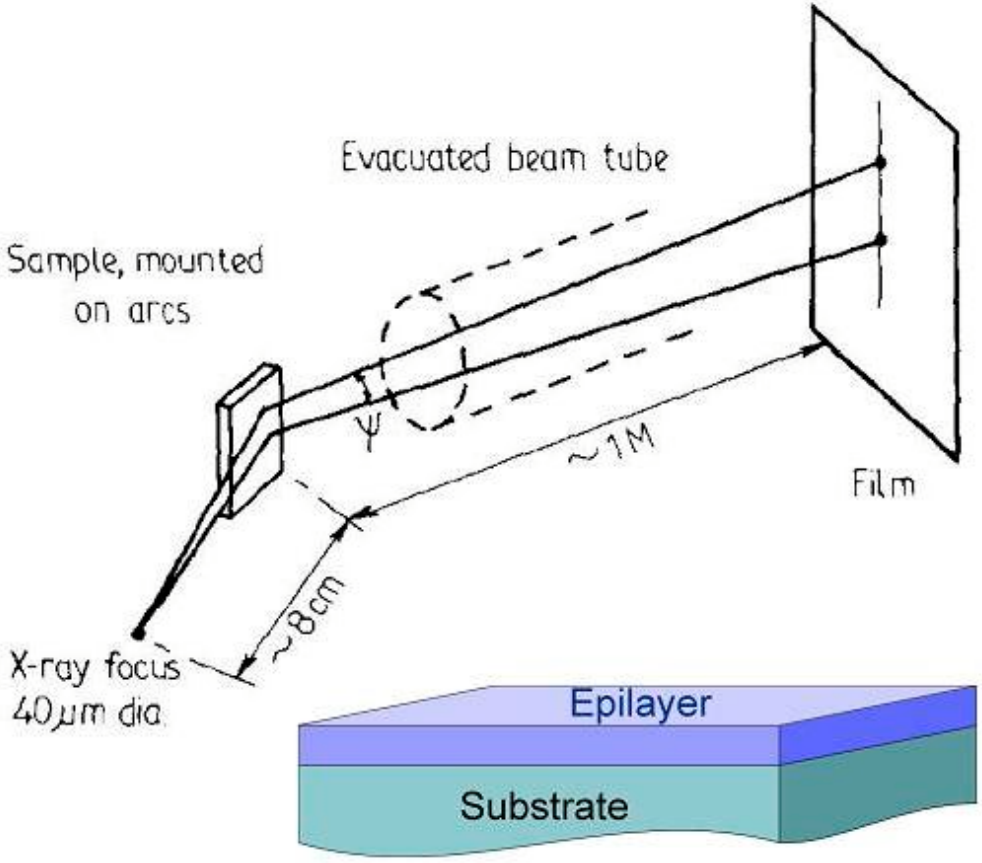
vou falar aqui sobre contribuições ao entendimento da física de raios X aplicada à cristalografia, nanotecnologia e oftalmologia."

An old phenomenon

Journal of Crystal Growth **54**, 449 (1981)

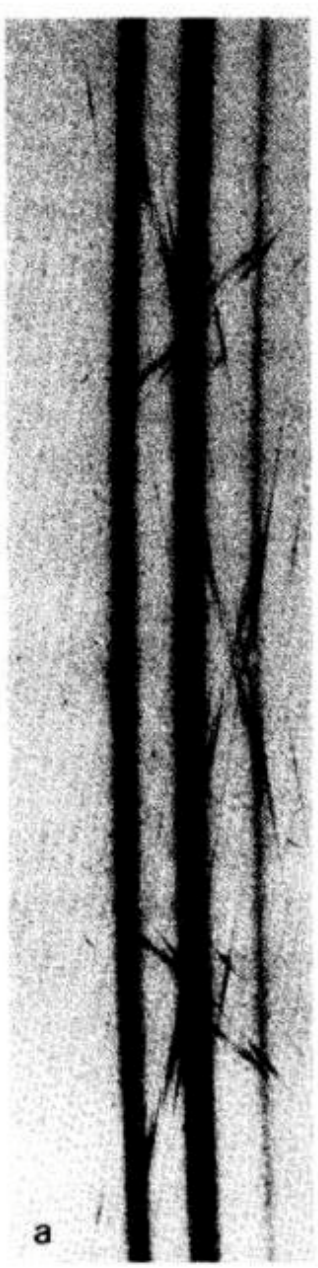
X-RAY MULTIPLE DIFFRACTION AS A TOOL FOR STUDYING HETEROEXPITAXIAL LAYERS

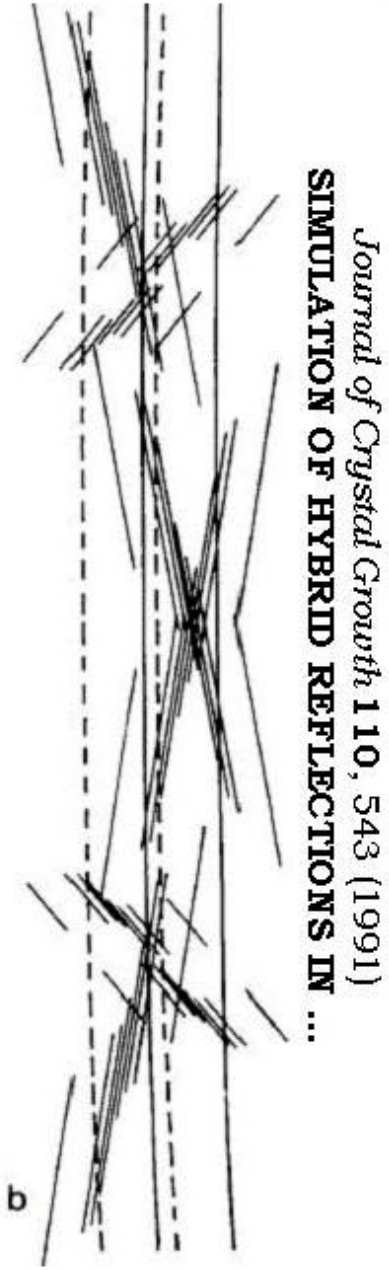
B.J. ISHERWOOD, B.R. BROWN, M.A.G. HALLIWELL



Journal of Crystal Growth **110**, 543 (1991)

SIMULATION OF HYBRID REFLECTIONS IN ...





Parte I - Espaço recíproco híbrido

Slide 1:

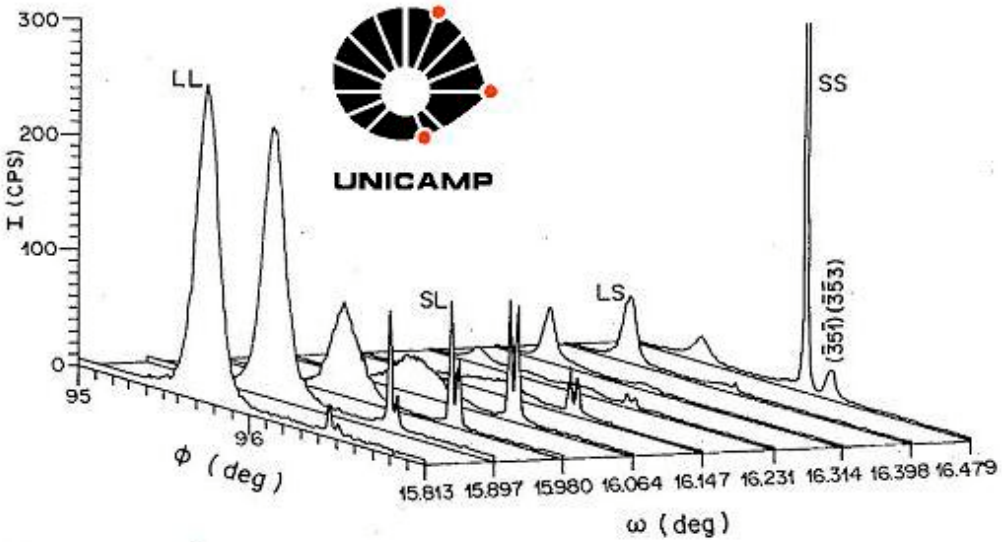
"A possibilidade de crescer finas camadas monocristalinas (*epilayer*) sobre a face de outro monocristal (*substrate*) tem viabilizado conquistas fundamentais em tecnologia de semicondutores. Crescimentos epitaixiais são hoje um dos processos mais importantes usados na confecção de dispositivos nanoestruturados. Materiais com múltiplas camadas, tais como superredes e poços quânticos, ou mesmo fios e pontos quânticos, requerem epitaxia em algum estágio de seus processos de preparação.

Os primeiros, e mais simples, arranjos instrumentais para caracterização estrutural de camadas epitaxiais, utilizavam fontes de raios X divergentes (*X-ray focus 40μm*) e filmes (*film*) fotográficos para registrar as linhas de difração da camada e do substrato (imagem a). Das separações entre as linhas se determinava a diferença entre os parâmetros das redes cristalinas.

A mais de 25 anos atrás, Isherwood e colaboradores, ao utilizarem tal arranjo instrumental, observaram linhas extras [*J. Cryst. Growth* **54**, 449 (1981)], como pequenos traços inclinados sobre as linhas de difração esperadas, como visto nesta imagem (imagem a). O fenômeno foi atribuído ao reespalhamento dos feixes difratados entre as redes da camada e do substrato, e denominado de reflexão híbrida.

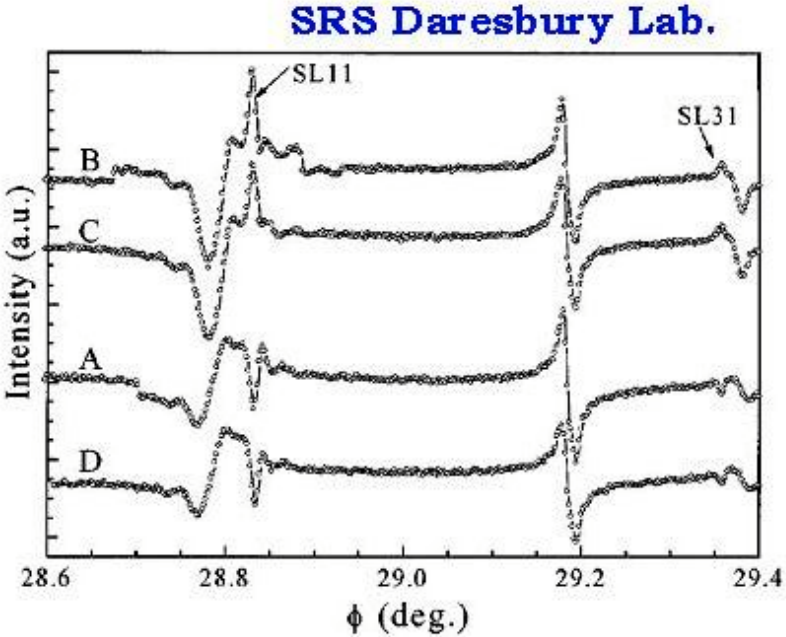
Contudo, somente dez anos após a publicação do trabalho de Isherwood, Brown e Halliwell, surgiu uma descrição quantitativa do fenômeno, viabilizando a simulação das reflexões híbridas (imagem b) [*J. Cryst. Growth* **101**, 543 (1991)]. "

First applications of an old phenomenon 2

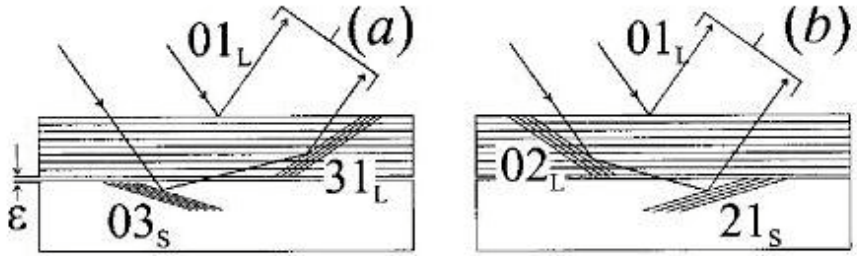


X-ray tube

Journal of Applied Physics **70**, 2589 (1991)
HYBRID REFLECTIONS IN RENNINGER SCAN ...



Journal of Applied Physics **73**, 4218 (1993)
STRUCTURAL PROPERTIES OF HETEROEPITAXIAL SYSTEMS ...



Synchrotron

Applied Physics Letters **73**, 2194 (1998)
OBSERVATION OF COHERENT HYBRID REFLECTIONS ...

Slide 2:

"A geometria tridimensional intrínseca das reflexões híbridas implica, na prática, que elas ocorrem apenas em direções específicas do espaço, ou seja, para excitar uma reflexão híbrida é necessário satisfazer tanto o ângulo de incidência ômega (ω) como o ângulo azimutal phi (ϕ).

Isto pode ser visto nesta figura (figura à esquerda), onde SL e LS denotam reflexões híbridas como estas aqui em baixo (figuras *a* e *b*, à direita).

O uso de feixes colimados permitiria portanto investigar detalhadamente as condições angulares onde reflexões híbridas são excitadas. Fato que foi explorado primeiramente com radiação X convencional (*X-ray tube*), levando à proposição de métodos para análise de camadas epitaxiais via reflexões híbridas [*J. Appl. Phys.* **70**, 2589 (1991); **73**, 4218 (1993)].

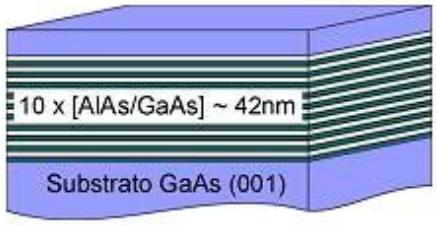
Feixes colimados em duas direções ortogonais e intensos são comuns em instalações síncrotrons. Então, além de revelar outras propriedades das reflexões híbridas [*Appl. Phys. Lett.* **73**, 2194 (1998)], a radiação síncrotron e as respectivas ópticas de feixe incidente ofereciam as condições ideais para explorar o fenômeno.

Contudo, em algum momento, achamos que seria infrutífero continuar a explorar tal fenômeno, isto pelos seguintes motivos:

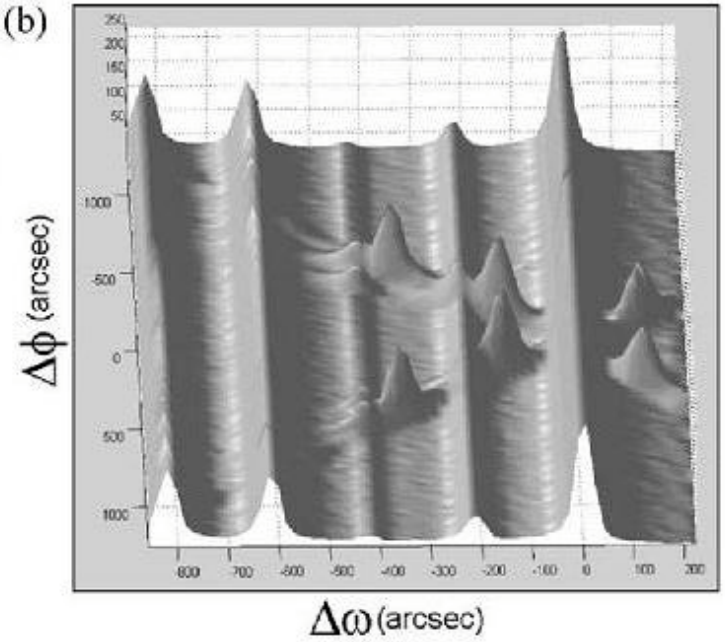
- Embora instalações síncrotrons sejam de fácil acesso, a demanda da indústria de semicondutores por análises rotineiras, inviabiliza o uso de técnicas restritas aos síncrotrons;

- E, os difratômetros comerciais não pareciam ter uma óptica de feixe incidente apropriada, com relação ao requisito de colimação em direções ortogonais, para empregar os métodos propostos. "

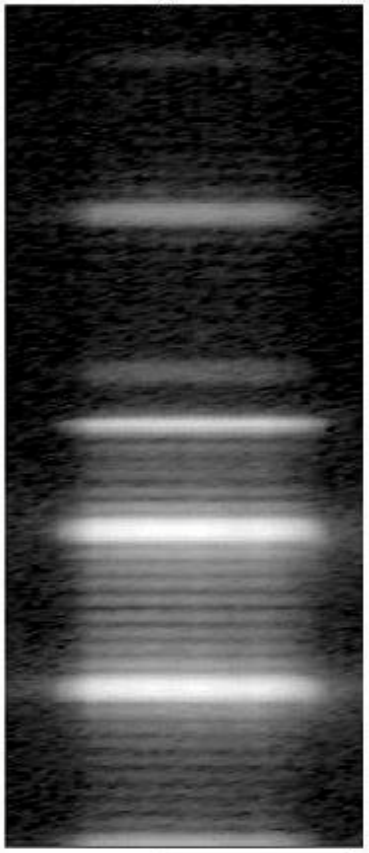
Hybrid satellites for studying superlattices ... 3

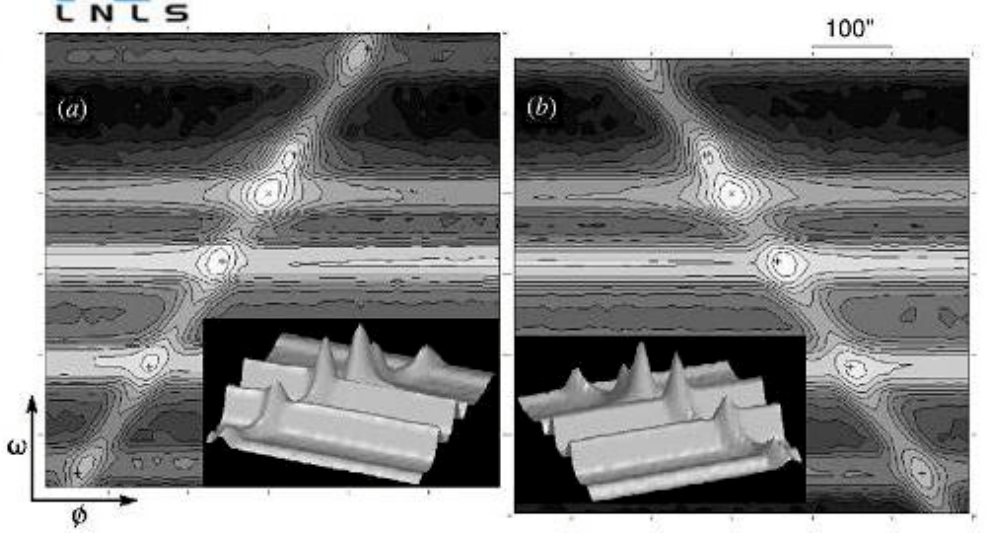


J. Appl. Cryst. **35**, 69 (2002); Microelectron. J. **34**, 695 (2003)



Rec. Spac. Map





Slide 3:

"Embora o fenômeno reflexão híbrida houvesse deixado de ser interesse de pesquisa, encontramos, com certa freqüência, fenômenos semelhantes ao estudar superredes de camadas epitaxiais via difração de raios X síncrotron, isto tanto no LNLS como no ESRF.

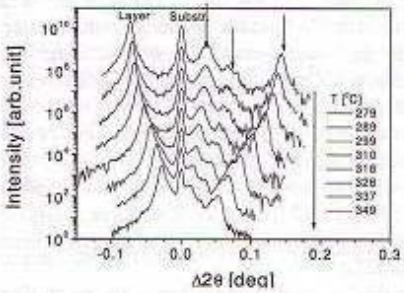
Nos limitamos apenas à descrever os novos aspectos do fenômeno, motivados mais pelo fato de sabermos explica-los, do que por esperar um retorno significante desses trabalhos [*J. Appl. Cryst.* **35**, 69 (2002), *Microelectron. J.* **34**, 695 (2003)]."

XTOP Conference (Germany), Sep. 18-22, 2006 4

NEW ASPECT OF N-BEAM DIFFRACTION FOR THIN EPITAXIAL LAYERS

J.Z. Domagala[a], V. Holý[b], J. Sadowski[a], R. Minikayev[a], P. Romanowski[a], J. Bak-Misiuk[a], W. Caliebe[c], W. Szuszkiewicz[a], and J. Pelka[a]
[a] Institute of Physics Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland
[b] Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, Czech Republic,
[c] Hasylab/Desy, Hamburg, Germany

Multiple X-ray diffraction (n-beam diffraction; *Umweganregung*) is a well described [1] and very useful method of studying three dimensional structure of materials. From the end of 70-ths people have been trying to use n-beam diffraction to investigate epitaxial films [2,3] and even quantum dots [4].
In presented work we show new aspect of multiple diffraction applied to the thin epitaxial systems (both single and super lattice layers) using GaMnAs, AlGaAs and InGaAs alloys on GaAs and GaP substrate. Measurements were taken using laboratory source (high resolution X-ray diffractometer Philips X-Pert MRD) and synchrotron radiation (W1.1 beam line at Hasylab/Desy).



Our investigations show relations between state of strain in the epilayer and positions of Bragg angles of additional peaks (see Fig.1) obtained both from experiment and theoretical simulations. Information about the position of those peaks allows easy assessment of the strain in the layer.
This work was supported in part within European Science Fundation Project no. 05-FUNE-FP-005 „MACOFUNANEL"

Figure 1. GaMn(2.7%)As/GaAs, 002 reflection, 2θ/ω scan with analyzer, collected in different state of strain modified by temperature; arrows – show **additional peaks**

[1] "*Dynamical Theory of X-Ray Diffraction, revised edition*" A. Authier, Oxford (2004) ("*Umweganregung and Aufhellung, p14, "N-beam dynamical diffraction", p.225*)
[2] "*Determination of the three-dimensional lattice maismatch in quaternary II-V liquid phase epitaxial layers using simultaneous Bragg diffraction of x-rays*" S.L. Chung, Appl. Phys. Lett. 37, 819 (1980)
[3] „*X-ray multiple diffraction as a tool for studying heteroepitaxial layers*" B.J. Isherwood, B.R. Brown, A.G. Halliwell, J. Cryst. Growth 54, 449 (1981)
[4] „*On the high accuracy lattice parameters determination by n-beam diffraction: Theory and application to the InAs quantum dots grown over GaAs(001) substrate system*" I.H. Avanci, C,M,R. Remedios, A.A. Quivy, S.L.Morelhao, arXive:cond-mat/0411508v1 (19Nov-2004)

NEW ASPECT OF N-BEAM DIFFRACTION FOR THIN EPITAXIAL LAYERS

J.K.Domagala, V. Holý, et al. ...

Book of Abstracts, pag. 28

All features are hybrid reflections!!!

How to show?

A general picture was still missing!

Slide 4:

"Aplicações das reflexões híbridas, que pareciam fadada ao esquecimento, tem um capítulo recente e, talvez, o mais importante, capaz de levar o fenômeno àqueles que seriam os mais interessados em explora-lo, ou seja, à industria de semicondutores com seus difratômetros comerciais.

Encontrar este fenômeno parecia uma sina, mesmo quando não o procurávamos sua ocorrência era evidente em muitos dos nossos experimentos. Porém, ao participar da XTOP 2006, a apenas dois meses atrás, fomos, literalmente, encontrado pelo fenômeno.

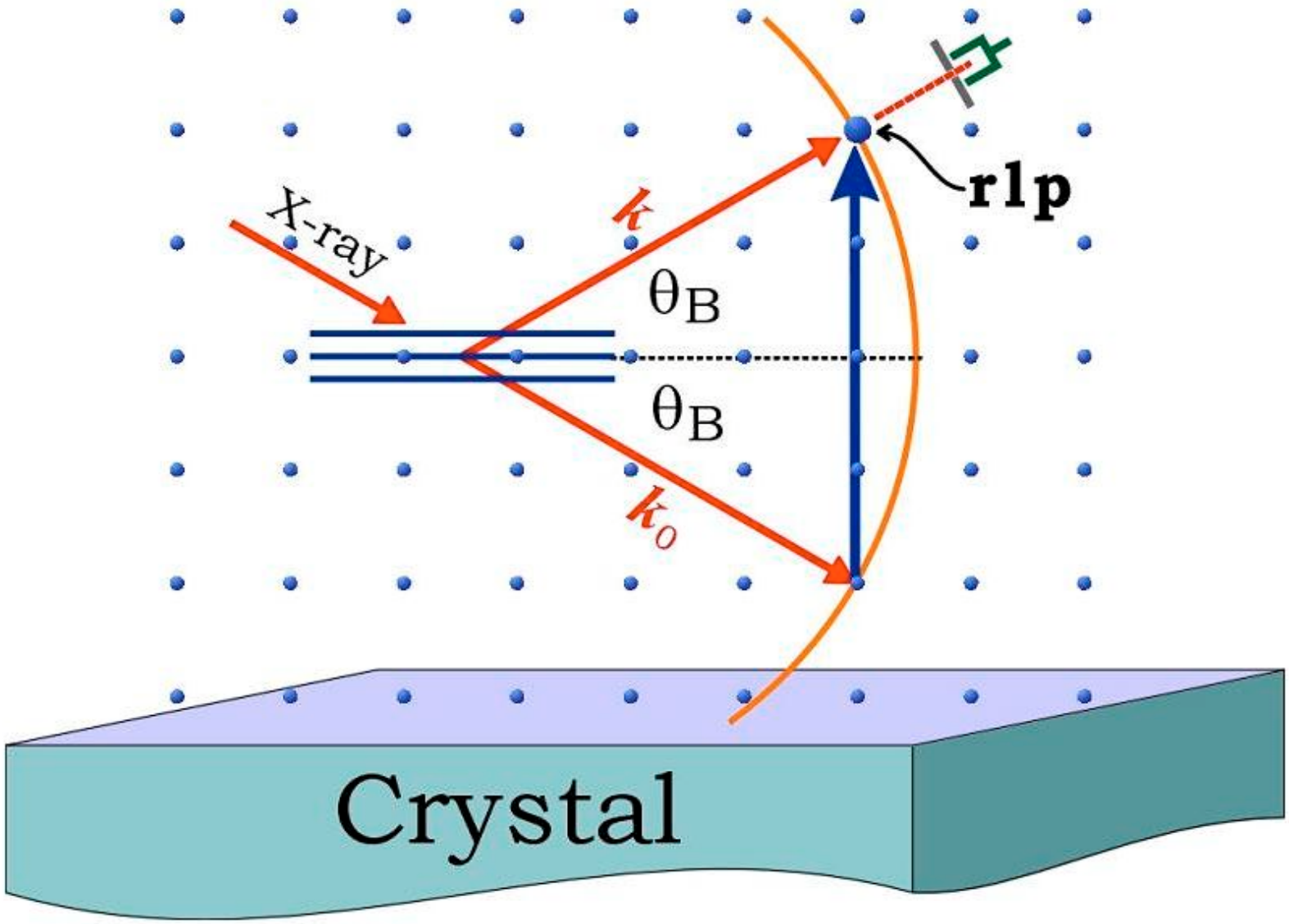
O Dr. Domagala, do Instituto de Física da Academia Polonesa de Ciências, me convidou para assistir sua palestra na conferência, onde ele expôs vários resultados obtidos num difratômetro comercial ao investigar o espaço recíproco de amostras com camadas epitaxiais.

Intrigado com as contribuições extras de intensidades difratadas (*additional peaks*), ele questiona quais informações estariam contidas nessas contribuições extras.

Embora parecia óbvio que fossem reflexões híbridas, ele não havia conseguido correlacionar seus resultados com a formulação matemática que havíamos desenvolvido.

Foi somente ai que percebemos que faltava uma descrição geral do fenômeno, ou seja, faltava descreve-lo num linguagem comum aos pesquisadores acostumados com as técnicas de difração de raios X de alta resolução, as mesmas utilizadas para analisar o espaço recíproco das estruturas epitaxiais."

Reciprocal lattice and HRXRD



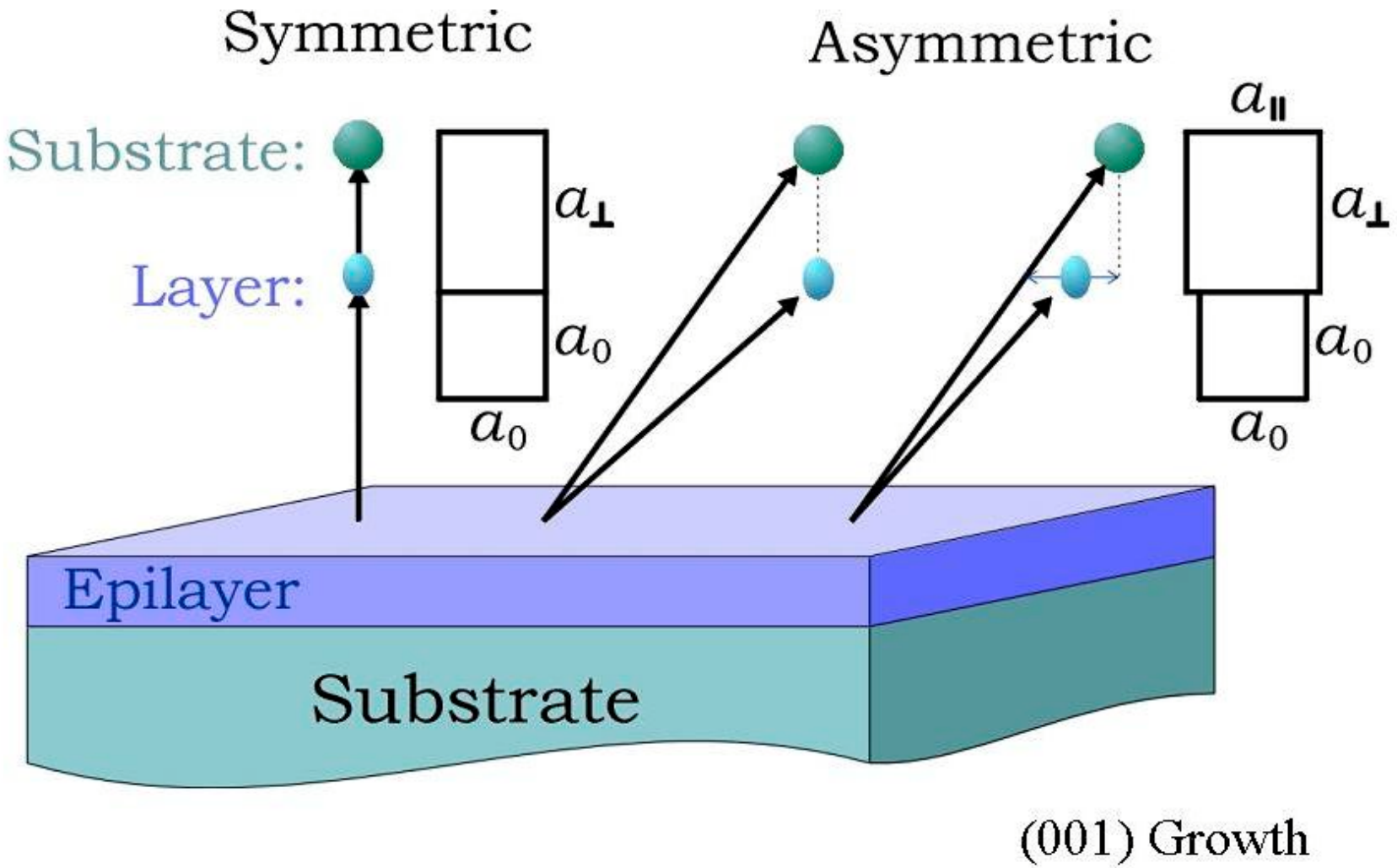
Slide 5:

"A difração de raios X num monocristal qualquer pode ser descrita pela sua rede recíproca, que é uma rede discreta de pontos periódicos no espaço recíproco, isto é, no espaço de momento onde o feixe incidente, com vetor de onda $\boldsymbol{k}_0$, é representado por uma superfície esférica.

O termo difração de raios X de alta resolução (HRXRD) designa um conjunto de procedimentos que permitem mapear a forma de um dado ponto da rede recíproca (*rlp*), para daí tirar informações como tensão e mosaicidade presentes na amostra (*crystal*).

Sendo que, pelo menos uns 15 anos, já existem difratômetros comerciais aptos a realizar tais técnicas de alta resolução."

Conventional reciprocal space of epilayers 6



Slide 6:

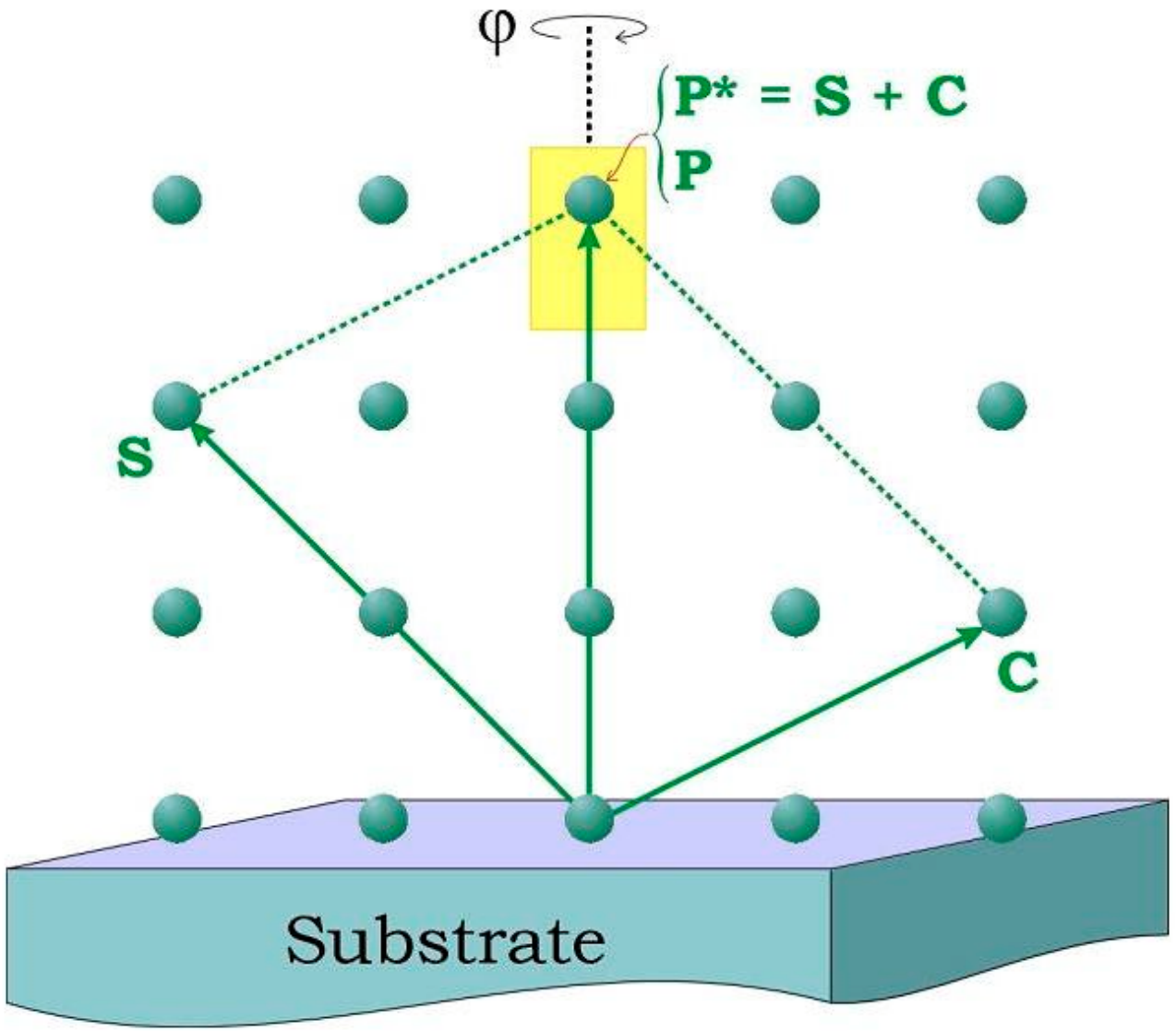
"Até o presente momento, o espaço recíproco de um sistema epitaxial camada/substrato sempre fora visualizado como uma superposição de duas redes recíprocas, uma da camada (*epilayer*) e outra do substrato (*substrate*).

De acordo com esta visão simplista, o mapeamento do espaço recíproco em torno de reflexões simétricas (*symmetric*) permite determinar a discordância de rede, isto é a diferença entre os parâmetros de rede da camada ($a_{\perp}$) e do substrato (a_0), apenas na direção de crescimento da camada, ou seja, na direção perpendicular ao plano da camada. Medida esta suficiente para uma caracterização completa apenas de sistemas sem relaxação de tensões elásticas, ou seja, de camadas totalmente tencionadas.

Quando há relaxação total ou parcial das tensões elásticas, os parâmetros de rede da camada ($a_{||}$) e do substrato (a_0) na direção paralela ao plano da camada também são diferentes ($a_{||} \neq a_0$). Sendo assim, o estado de relaxação somente poderá ser medido, diretamente, pelo mapeamento do espaço recíproco em torno de uma reflexão assimétrica (*asymmetric*).

Aqui ilustramos estas duas situações, de camada tencionada (à esquerda) e de camada parcialmente relaxada (à direita), para o caso de substratos cúbicos orientados na direção 001 [(001) *Growth*]."

Multiple diffraction on single lattices 7



Slide 7:

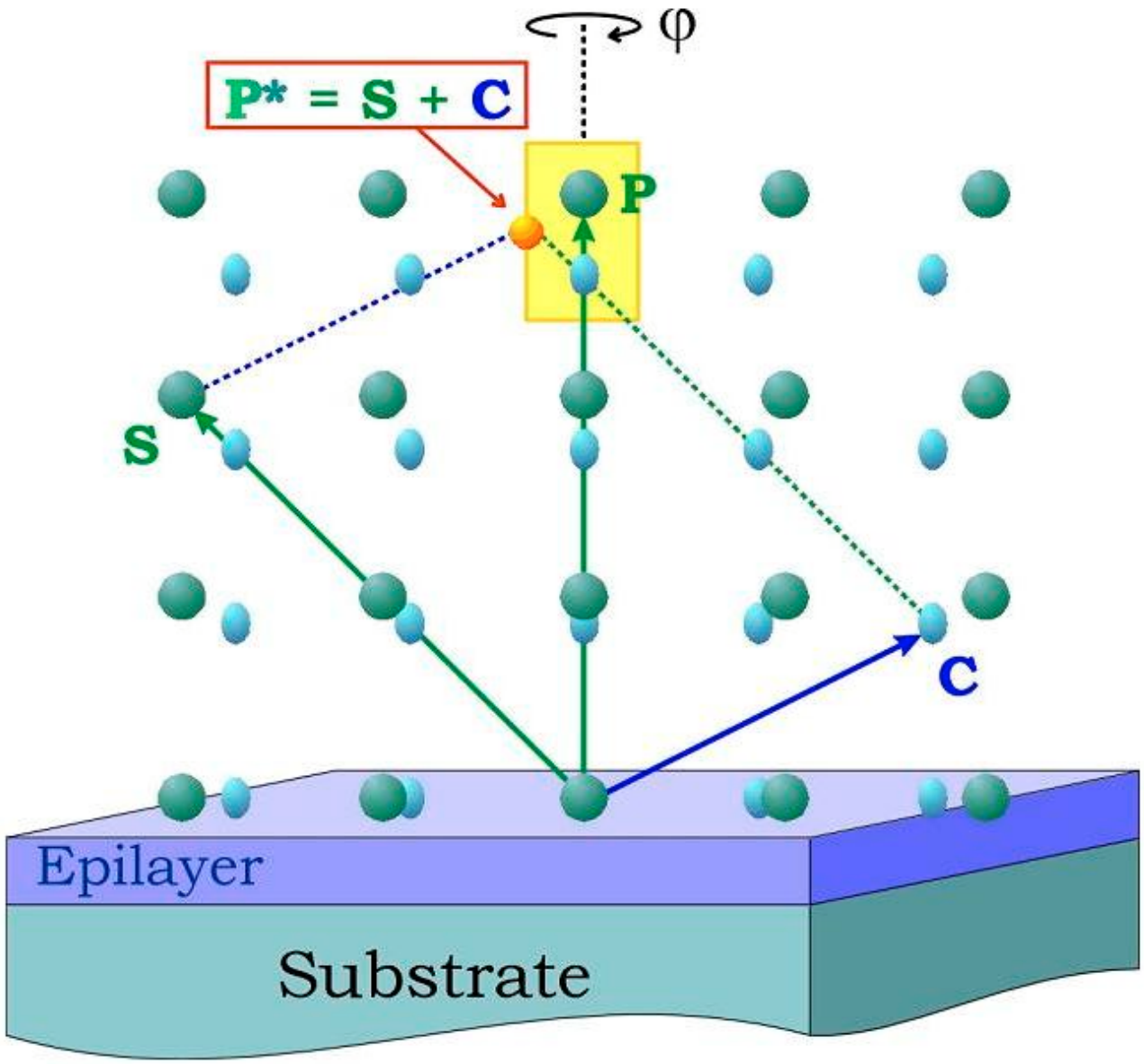
"Apesar da difração de raios X de alta resolução ser uma das ferramentas mais utilizadas para análise estrutural de filmes epitaxiais, e isto a pelo menos uma década, o espaço recíproco desses materiais é muito mais complexo do que uma simples superposição de redes recíprocas.

Para introduzir o quão complexo tais espaço recíprocos são de fato, vamos relembrar um outro fenômeno de difração que também ocorre em monocristais.

A difração múltipla de raios X é um fenômeno conhecido que ocorre em qualquer rede recíproca tridimensional.

Quando uma difração múltipla é excitada, a transferência de momento se dá através de reflexões consecutivas, o que equivale a somar os vetores recíprocos dessas reflexões (**P***=**S**+**C**). E, embora ela possa alterar a intensidade relativa das reflexões Bragg, nenhum ponto extra é gerado no espaço recíproco porque adições de vetores recíprocos sempre terminam sobre um ponto da rede recíproca já existente, ou seja **P*** igual a **P**."

Hybrid reciprocal lattice points (hrlp) 8



Slide 8:

"Por outro lado, quando duas redes recíprocas distintas estão superpostas, como nos sistemas epitaixiais camada/substrato, a soma de vetores recíprocos pode terminar num local vazio do espaço recíproco, ou seja, **P*** é diferente de **P**.

Isso ocorre quando um vetor recíproco da soma não pertence à mesma rede dos outros vetores. Nesses casos, pontos recíprocos híbridos são gerados, como representado aqui por esta esfera em laranja."

HRL: a sub-reciprocal lattice

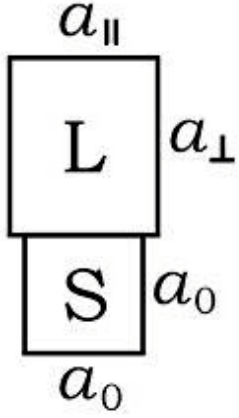
$$\Delta\mathbf{P} = \mathbf{P}^* - \mathbf{P} = h'\Delta\boldsymbol{a}^* + k'\Delta\boldsymbol{b}^* + l'\Delta\boldsymbol{c}^*$$

$(h'\ k'\ l')$ are integer indexes!

$$\Delta\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{a}^*_{\mathrm{L}} - \boldsymbol{a}^*_{\mathrm{S}} = \left(\frac{1}{a_{\parallel}} - \frac{1}{a_0}\right)$$

$$\Delta\boldsymbol{b}^* = \boldsymbol{b}^*_{\mathrm{L}} - \boldsymbol{b}^*_{\mathrm{S}} = \left(\frac{1}{a_{\parallel}} - \frac{1}{a_0}\right)$$

$$\Delta\boldsymbol{c}^* = \boldsymbol{c}^*_{\mathrm{L}} - \boldsymbol{c}^*_{\mathrm{S}} = \left(\frac{1}{a_{\perp}} - \frac{1}{a_0}\right)$$



Slide 9:

"Ao contabilizarmos todas as possíveis seqüências de reflexões envolvendo vetores de difração de ambas as redes, percebemos que os pontos recíprocos híbridos formam uma sub-rede em torno de cada ponto da rede recíproca do substrato.

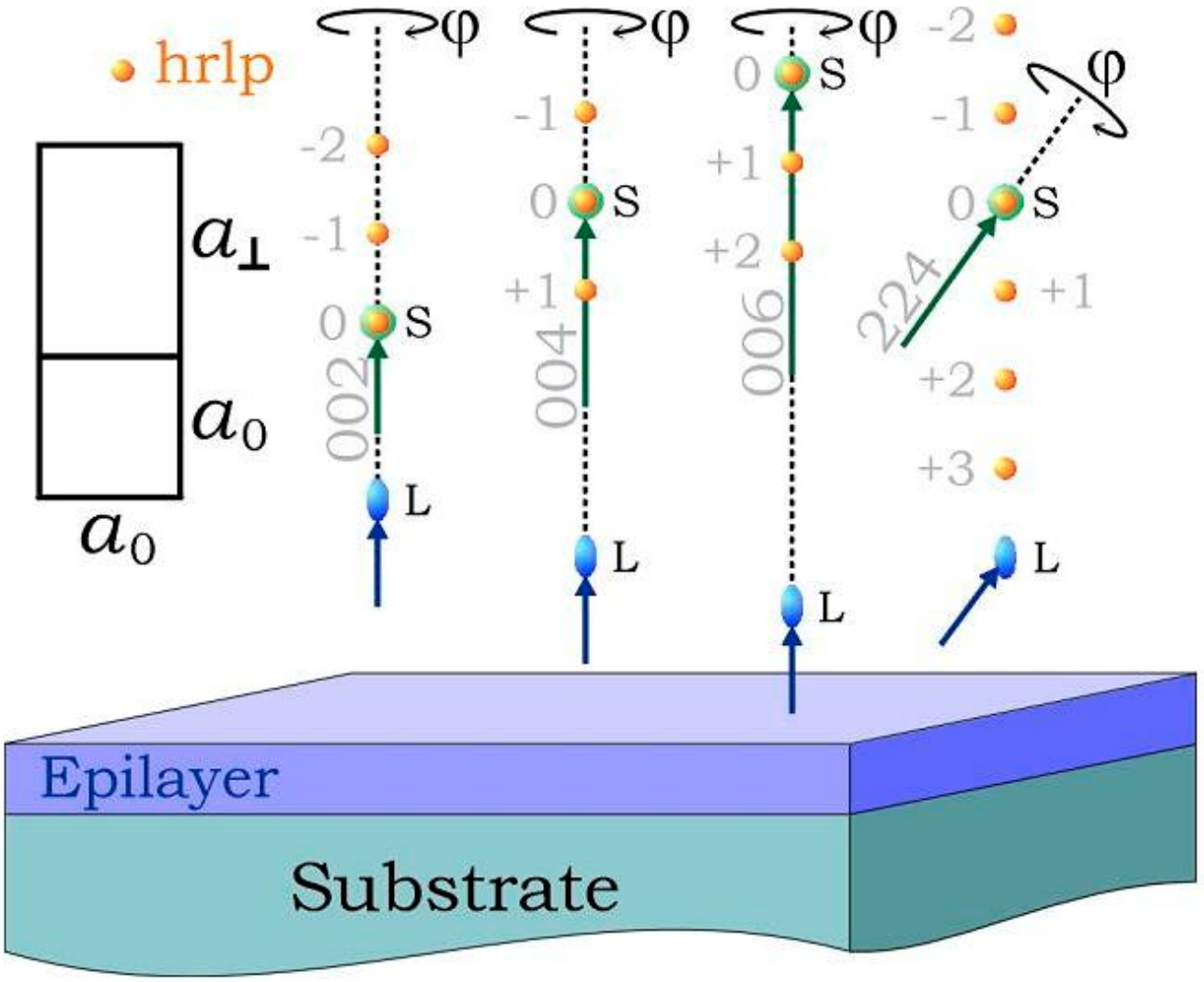
Para melhor visualizar isto, vamos considerar o caso de um substrato cúbico, com parâmetro de rede a_0, e orientação 001. Então, $a_{||}$ e $a_{\perp}$ serão os parâmetros de rede da camada nas direções paralela e perpendicular ao plano da interface camada/substrato, respectivamente.

Assumindo também que não existam rotações nem torções relativas entre as redes, os vetores de base ($\boldsymbol{a}^*$, $\boldsymbol{b}^*$, $\boldsymbol{c}^*$) de ambas as redes recíprocas serão paralelos entre si, ou seja $\boldsymbol{a}_L^* // \boldsymbol{a}_S^*$, $\boldsymbol{b}_L^* // \boldsymbol{b}_S^*$,... onde o subscrito L indica camada e S substrato.

Tomando como referência um ponto da rede recíproca do substrato, cujo vetor de difração é **P**, e contabilizando em **P*** todas as possíveis soma de dois vetores de difração onde apenas um deles pertença à camada, teremos a posição relativa, $\Delta\mathbf{P}$, de todos os pontos recíprocos híbridos em torno de **P**.

Ao fazer isto, obtemos que a rede recíproca híbrida (HRL) é uma rede de pontos discretos, indexados por números inteiros, h', k', l', e com periodicidades, $\Delta\boldsymbol{a}^*$, $\Delta\boldsymbol{b}^*$, e $\Delta\boldsymbol{c}^*$, determinadas exclusivamente pelas diferenças entre os parâmetros de rede, ou seja, pela discordância das redes."

HRL for strained layer



Slide 10:

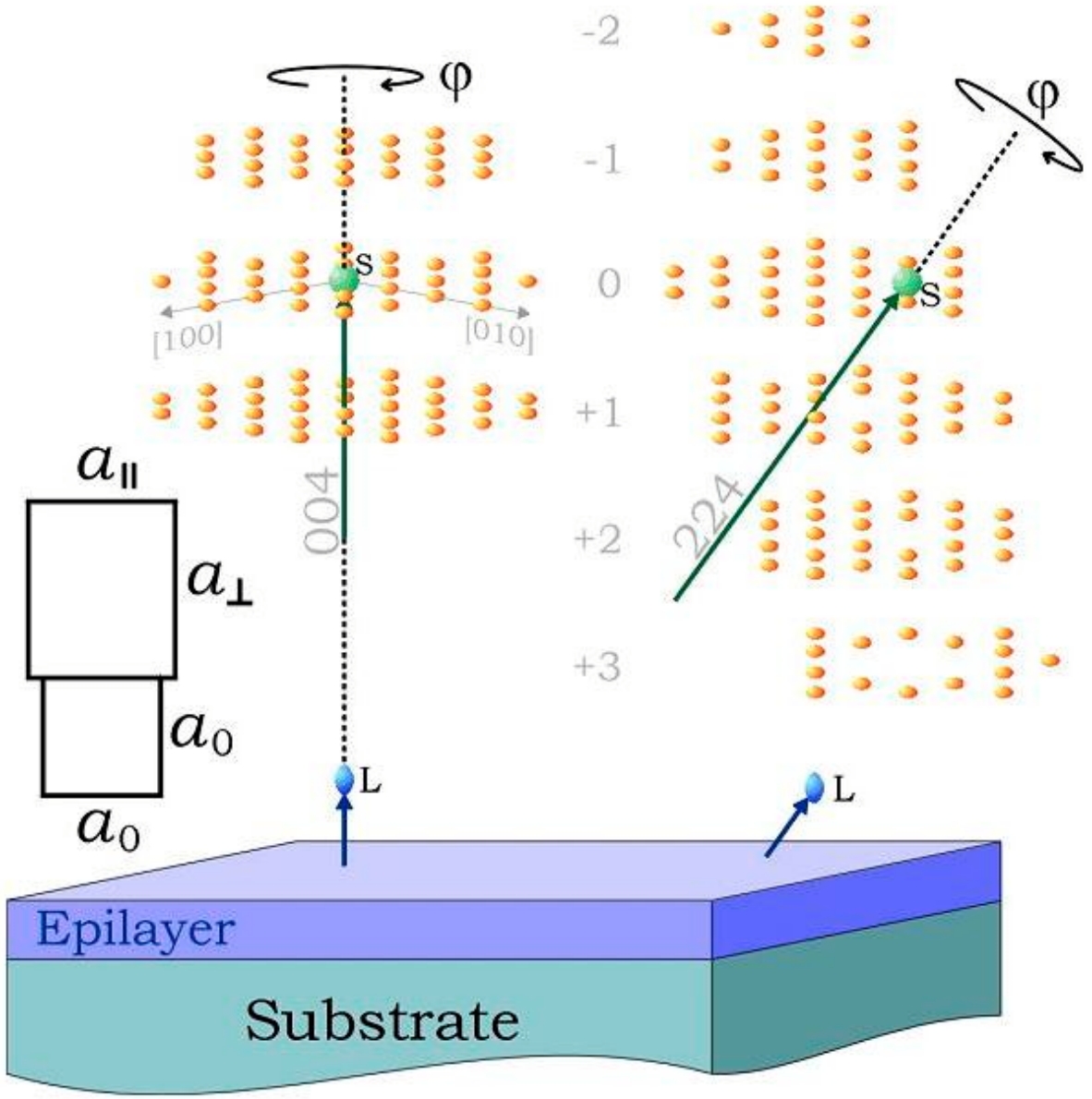
"Conseqüentemente, a configuração espacial da rede recíproca híbrida depende do estado de relaxação da camada epitaxial...

Por exemplo, num sistema epitaxial com camada totalmente tencionada, sem relaxação, os pontos da rede recíproca híbrida (*hrlp*) formam uma rede unidimensional alinhada ao longo da direção de crescimento, tanto no caso de reflexões simétricas (002, 004 e 006) como assimétricas (224).

Isso ocorre porque não havendo discordância de rede paralela à interface ($a_{||} = a_0$), as periodicidades Δa^* e Δb^* da rede híbrida são nulas, fazendo com que todos os pontos híbridos com índices $h'k'l'$, sejam coincidentes com o ponto $00l'$.

Nestes exemplos, as posições dos pontos híbridos (em laranja), com l' positivo ou negativo, e dos nós recíprocos do substrato (S) e da camada (L), foram calculadas assumindo $a_{\perp}$ maior que a_0."

HRL for relaxed layer



Slide 11:

"Totalmente diferentes são os casos dos sistemas epitaxiais com relaxação total ou parcial da tensão, ou seja, quando há discordância de rede paralela à interface, isto é $a_{||}$ diferente de a_0.

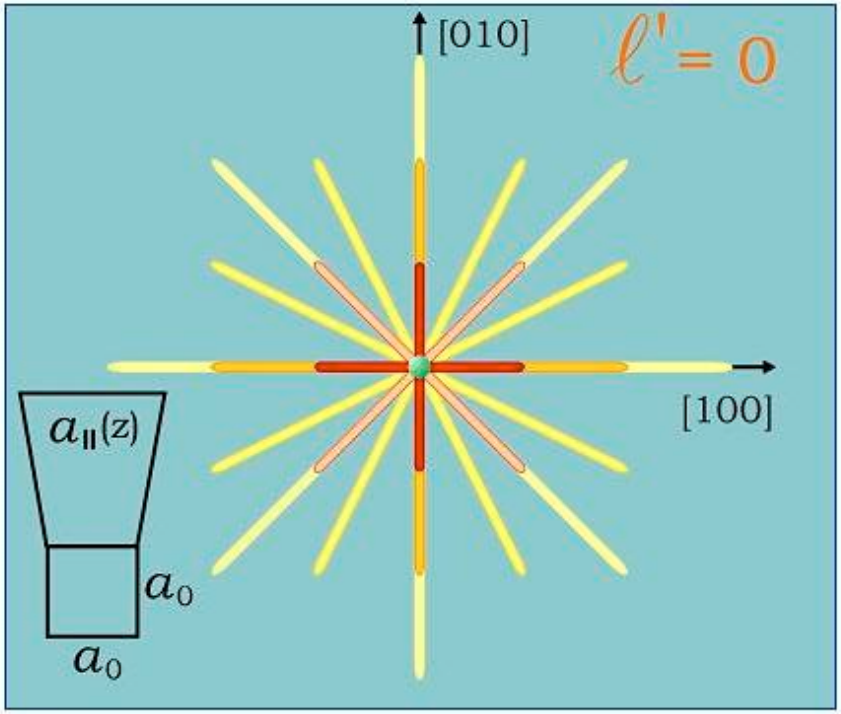
Nestes casos, a rede recíproca híbrida deixa de ser unidimensional e se torna tridimensional.

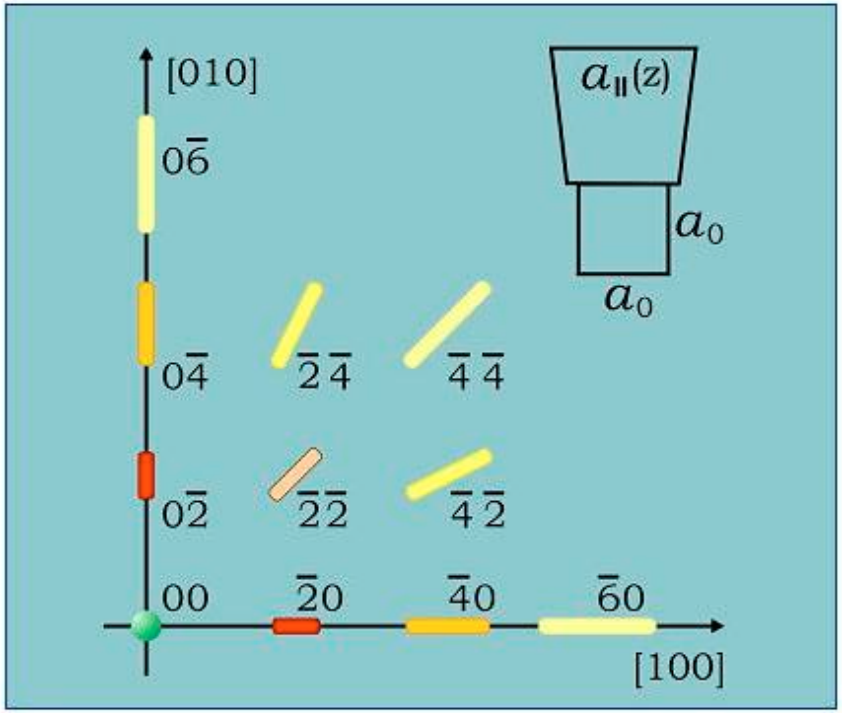
Portanto, o espaço recíproco de um sistema epitaxial não é uma simples superposição de duas redes recíprocas. Devido aos processos de reespalhamento dos feixes difratados, tal espaço recíproco se constitui de inúmeros pontos em torno de cada nó da rede recíproco do substrato (S).

A diferença dos pontos híbridos em relação aos nós recíprocos normais esta no fato deles somente serem excitados em valores específicos do ângulo azimutal phi (φ), ou seja, do ângulo de giro da amostra em torno do vetor de difração do substrato."

HRL for epilayers with strain gradient

Top view





Slide 12:

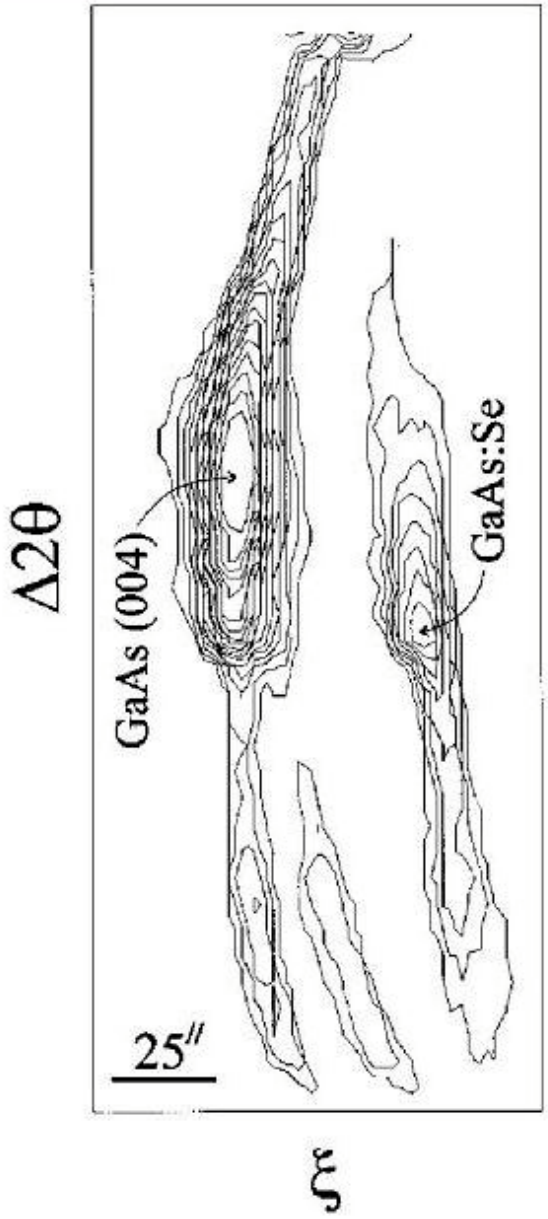
"Uma propriedade interessante dos pontos híbridos é o fato da forma deles dependerem da presença ou não de gradientes de tensão ou composição responsáveis pelos parâmetros da camada, $a_{||}$ e $a_{\perp}$, variarem ao longo da espessura da camada.

Quando isto ocorrer, os pontos híbridos deverão ter um formato alongado, direcionados de acordo com as propriedades elásticas da camada e também dependendo do valor de l'.

Por exemplo, no plano $l' = 0$, as elongações dos serão voltados para o nó recíproco do substrato, e a dimensão da elongação dependerá somente da variação do $a_{||}$. "

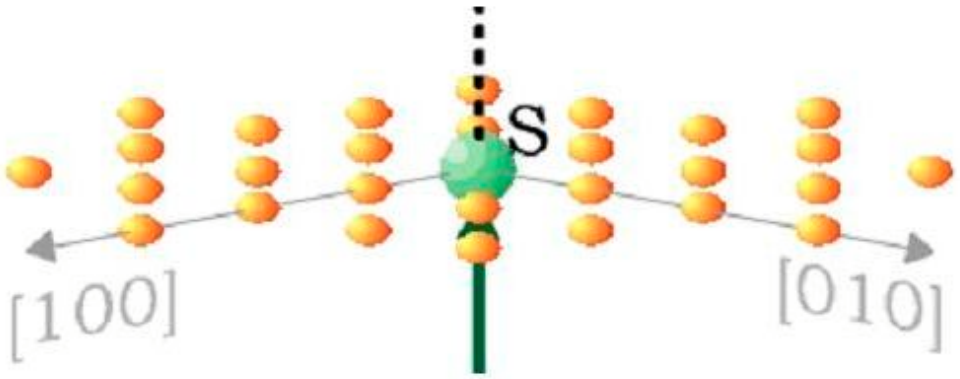
Se existir uma discordância desde a interface, como ilustrado aqui (figura à direita), os pontos híbridos $h'k'0$ serão distintos do nó do substrato (em verde). Caso contrário (figura à esquerda), deverá se observar apenas uma deformação do nó do substrato.

Distorted layer due to ion-implantion



Applied Physics Letters **71**, 2614 (1997)

SENSITIVITY OF BRAGG-SURFACE DIFFRACTION TO ANALYZE ION-IMPLANTED SEMICONDUCTORS



Preliminar Conclusions:

- Reciprocal space of epilayred materials has now become much more interesting than ever!

-There are too much work to be done to explore all its potential.

Slide 13:

"Após elaborarmos esta descrição das reflexões híbridas no espaço recíproco, nos lembramos de um resultado antigo [*Appl. Phys. Lett.* **71**, 2614 (1997)], obtido quando estudávamos os efeitos de implantação iônica em semicondutores.

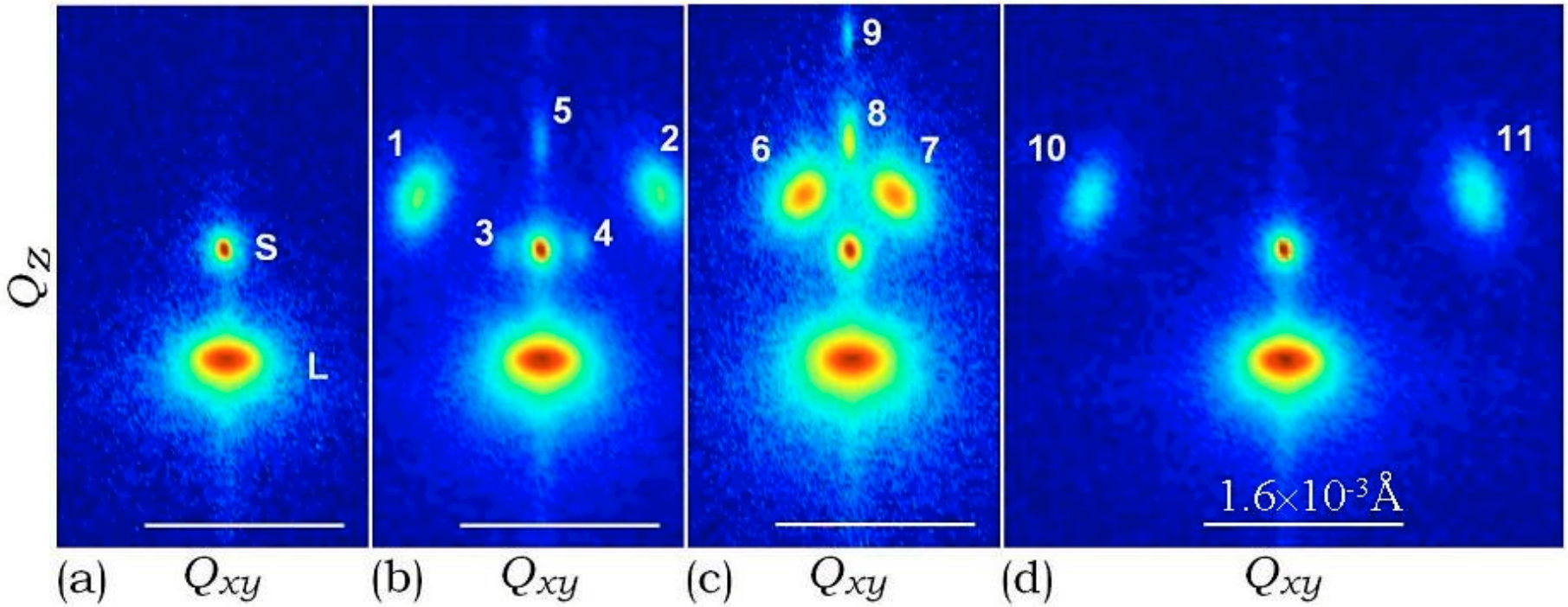
O mapeamento do espaço recíproco em torno da reflexão 004 do GaAs mostrou, além da contribuição esperada, uma intensidade extra (GaAs:Se) que fora atribuída à formação de uma camada do próprio GaAs, mas com célula unitária deformada pela tensão de acomodação dos íons implantados.

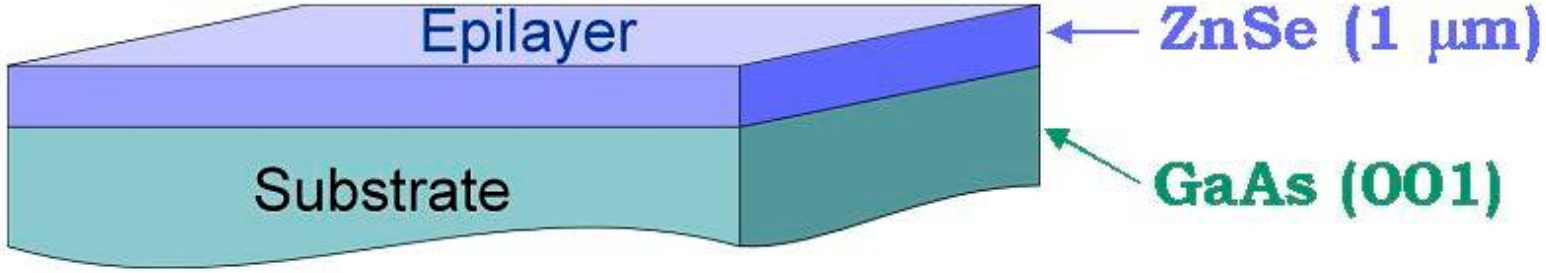
Contudo, havia ficado sem uma explicação detalhada o processo pelo qual esta intensidade extra aparecia no mapa. Suspeitamos agora que se trata de um dos pontos híbridos com $l' = 0$ que ocorrem ao lado do nó recíproco do substrato (S). Só que neste caso, a camada deformada de GaAs fez a vez da camada epitaxial. Esta medida talvez tenha sido uma das primeiras evidências da existência da rede recíproca híbrida.

Como uma conclusão preliminar, diria que o espaço recíproco de sistemas epitaxiais está muito mais interessante do que nunca, e que, existe muito trabalho a ser feito para explorar o potencial deste fenômeno."

Does HRL exist?... Yes!

Reciprocal space maps 002 reflection





HYBRID RECIPROCAL SPACE FOR X-RAY DIFFRACTION IN EPITAXIAL LAYERS

to appear in J. Appl. Cryst. (2007)

Slide 14:

"Bom,... não sei se convenci vocês da existência da rede recíproca híbrida (HRL). Mas, independentemente de vocês acreditarem ou não, o fato é que ela existe, e aqui esta a comprovação experimental...

Estas imagens são mapas recíprocos em torno da reflexão 002 obtidos num difratômetro comercial, modelo X'pert MRD Philips, numa amostra com uma camada epitaxial de seleneto de zinco (ZnSe), de um mícron de espessura, crescida sobre GaAs 001.

Em (a), a direção cristalográfica 110 estava contida no plano de incidência, a qual é a orientação mais comum quando se analisa esses materiais. Isto se deve ao fato dos planos 110 serem planos de clivagem do substrato GaAs e, portanto, paralelos às bordas laterais das amostras. Nesta orientação notamos que, apenas os nós recíprocos do substrato (S) e da camada (L) são excitados.

Já nos outros mapas, (b), (c) e (d), obtidos para outras orientações azimutais, ou seja, para outros valores do ângulo phi (φ, slide 8) de rotação da amostra em torno da direção 001, vários pontos híbridos são visíveis, numerados de 1 à 11."

Indexing and results

HRLP	$h'k'\ell'$	Q_{xy} (Å^{-1})	P'	$\xi/\lvert\xi\rvert$	$\varphi_{h'k'\ell'}$	φ	δ	χ_E (± 2)	χ_G	χ_M
1	$\bar{3}\,\bar{1}\,\bar{1}$	-9.50×10^{-4}	$313_S + \bar{3}\bar{1}\bar{1}_L$	$+1$	27.7043	27.6	$+0.116$	$+75$	$+47.6$	$+75.2$
2	$3\,1\,\bar{1}$	$+9.50\times10^{-4}$	$31\bar{1}_L + \bar{3}\bar{1}3_S$	-1	27.8258	27.6	-0.116	-75	-47.6	-75.2
3	$\bar{2}\,0\,0$	-2.92×10^{-4}	$202_S + \bar{2}00_L$	$+1$	28.5022	27.6	$+0.087$	$+90$	0.0	$+90.0$
4	$2\,0\,0$	$+2.92\times10^{-4}$	$200_L + \bar{2}02_S$	-1	28.5928	27.6	-0.087	-90	0.0	-90.0
5	$0\,0\,\bar{2}$	—	$202_S + 00\bar{2}_L + \bar{2}02_S$	$+1$	28.5865	27.6	—	—	—	—
6	$1\,\bar{1}\,\bar{1}$	-3.65×10^{-4}	$\bar{1}13_S + 1\bar{1}\bar{1}_L$	$+1$	30.1328	30.0	-0.056	$+58$	$+70.1$	$+58.5$
7	$\bar{1}\,1\,\bar{1}$	$+3.65\times10^{-4}$	$\bar{1}1\bar{1}_L + 1\bar{1}3_S$	-1	30.0750	30.0	$+0.056$	-58	-70.1	-58.5
8	$0\,0\,\bar{2}$	—	$\bar{1}1\bar{1}_L + 004_S + 1\bar{1}\bar{1}_L$	-1	30.0369	30.0	—	—	—	—
9	$0\,0\,\bar{4}$	—	$\bar{1}13_S + 00\bar{4}_L + 1\bar{1}3_S$	$+1$	29.8584	30.0	—	—	—	—
10	$3\,\bar{3}\,\bar{1}$	-15.4×10^{-4}	$\bar{3}33_S + 3\bar{3}\bar{1}_L$	$+1$	44.6644	45.0	-0.136	$+80$	$+33.4$	$+77.7$
10	$\bar{3}\,\bar{3}\,\bar{1}$	-15.4×10^{-4}	$333_S + \bar{3}\bar{3}\bar{1}_L$	$+1$	45.3356	45.0	$+0.136$	$+80$	$+33.4$	$+77.7$
11	$\bar{3}\,3\,\bar{1}$	$+15.4\times10^{-4}$	$\bar{3}3\bar{1}_L + 3\bar{3}3_S$	-1	44.5215	45.0	$+0.136$	-80	-33.4	-77.7
11	$3\,3\,\bar{1}$	$+15.4\times10^{-4}$	$33\bar{1}_L + \bar{3}\bar{3}3_S$	-1	45.4785	45.0	-0.136	-80	-33.4	-77.7

Lattice Mismatch

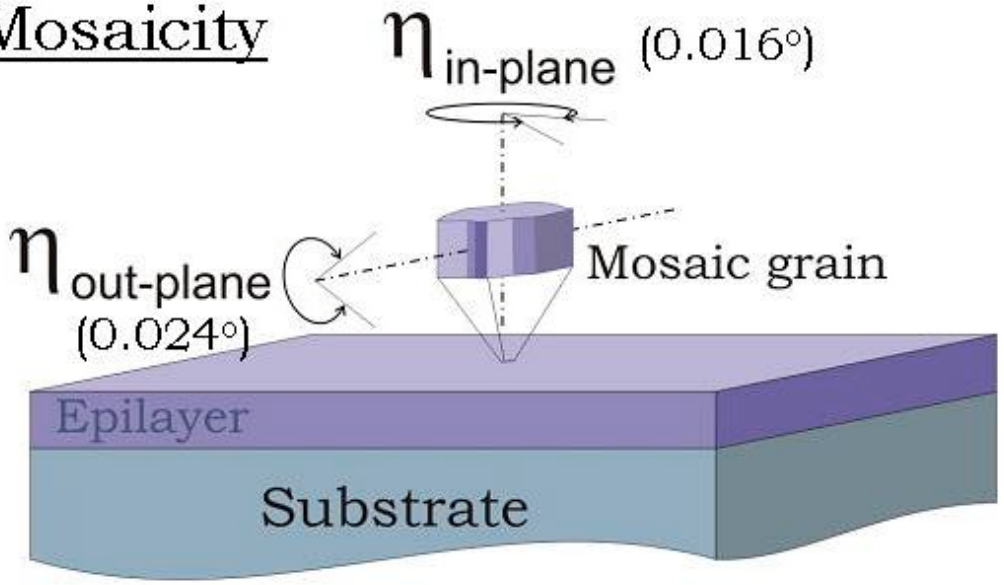
parallel: $a_{||}$ = 5.6699(4)Å

perpendicular: $a_{\perp}$ = 5.6676(11)Å

ZnSe (relaxed): a_{L} = 5.6691Å

In-plane strain: $\varepsilon_{||}$ = $1.36(54)\times10^{-4}$ (expansive)

Mosaicity



Slide 15:

"Nesta tabela, todos os pontos híbridos visíveis nos mapas (slide 14) são identificados.

As posições são condizentes com uma camada relaxada, com parâmetros $a_{||}$ e $a_{\perp}$ muito próximos do parâmetro a_L esperado para o ZnSe quando livre de tensões. Porém, a pequena diferença entre os valores destes parâmetros indica uma camada sob um mínimo de tensão residual expansiva ($a_{||} > a_{\perp}$).

Como a camada esta relaxada, pontos híbridos ao longo da direção 001, como os pontos 5, 8 e 9 (slide 14), não podem ser explicados com seqüências de duas reflexões apenas, são necessárias seqüências de três reflexões para explica-los (coluna P').

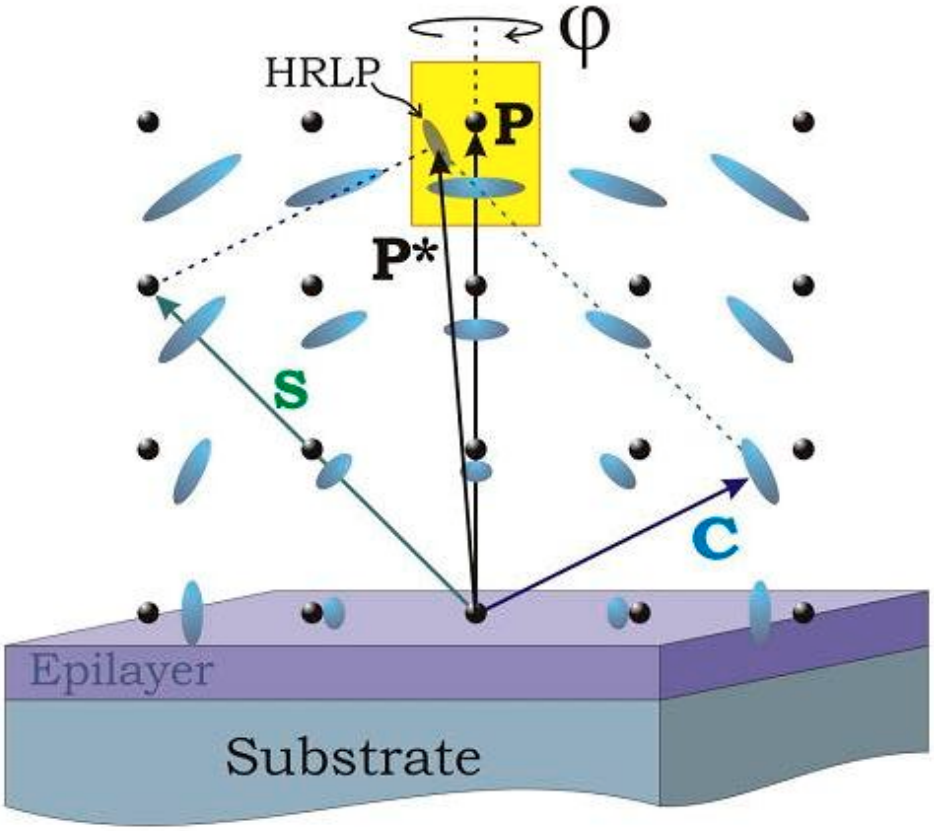
Os perfis elípticos dos pontos híbridos (nos mapas, slide 14) não são decorrentes de gradientes de tensão, mas sim da mosaicidade da camada.

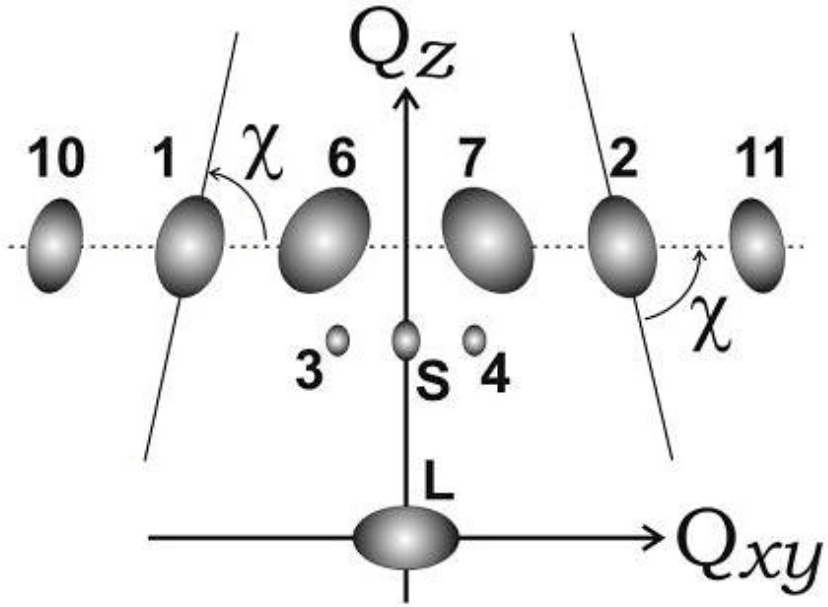
Esta fato foi constatado comparando-se as orientações experimentais (coluna χ_E) dos pontos híbridos com as orientações expiradas para o caso de existir gradiente de tensão (coluna χ_G) ou mosaicidade (coluna χ_M).

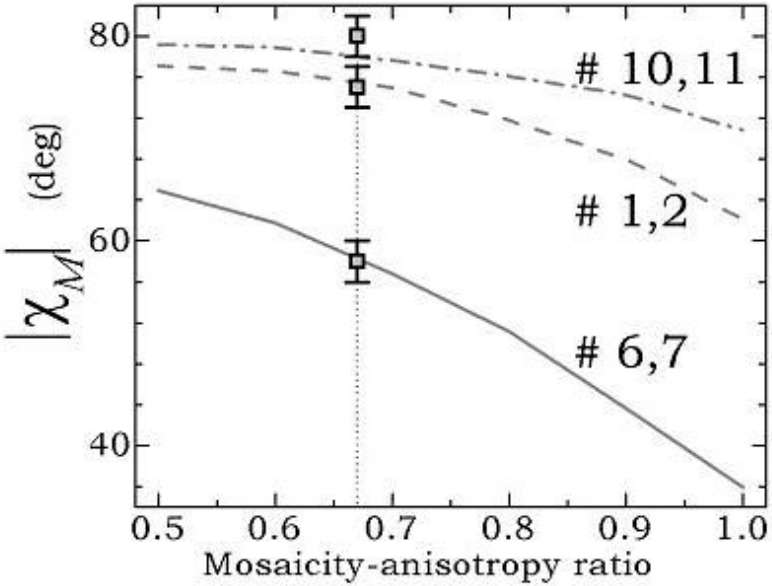
Como vocês podem ver (comparando as colunas χ_E e χ_M), a mosaicidade era responsável pela forma elíptica dos pontos híbridos.

Mas a exata orientação (valores de χ_M), somente foi obtida admitindo-se uma anisotropia espacial da mosaicidade, ou seja, que as larguras mosaicas no plano ($\eta_{in\text{-}plane}$) e fora do plano ($\eta_{out\text{-}plane}$) da camada fossem diferentes."

Anisotropic mosaicity







Slide 16:

"Para um dado pondo híbrido (HRLP, figura à esquerda), o vetor recíproco **C** da camada é inclinado em relação ao plano da amostra e, portanto, sensível á anisotropia espacial da mosaicidade. Em outras palavras, a desorientação espacial do vetor recíproco da camada se projeta no plano de incidência, dando forma elíptica os pontos híbridos.

As orientações dos pontos híbridos (χ, figura no alto à direita) dependem da anisotropia mosaica de acordo com este gráfico (figura em baixo á direita, onde $\chi = \chi_M$).

Ao compararmos as curvas teóricas com os valores experimentais (quadrados + barra de erro), obtemos o valor de 0,67 para a razão entre as larguras mosaicas no plano e fora do plano ($\eta_{\text{in-plane}}/\eta_{\text{out-plane}}$, slide 15)*."

* Para maiores detalhes *J. Appl. Cryst.* **40**, 546 (2007)

Final conclusion on this topic

1) Hybrid reciprocal lattices for x-ray diffraction in epilayer/substrate systems exist!

2) Without a systematic description, as the one provided in this work, accidental excitement of hybrid reflections in most x-ray diffraction techniques can jeopardize data analysis.

3) Understanding their properties lead to three-dimensional information of the layer structure even in symmetrical high-angle diffraction geometries.

4) From reciprocal space maps of a single symmetric reflection:
- > parallel and perpendicular lattice mismatches,
- > stress state of the epilayer,
- > absence of strain grading, and
- > spatial misorientation of mosaic grains in the layer.

Slide 17:

"Como conclusão deste tópico, sobre difração de raios X em sistemas epitaxiais, gostaria de enfatizar que a rede recíproca híbrida existe.

E, sem uma descrição sistemática do fenômeno, como a que descrevemos aqui, a excitação acidental de uma reflexão híbrida pode comprometer a análise dos materiais mesmo por técnicas usuais de difração de raios X.

Por outro lado, o entendimento adequado de suas propriedades (das reflexões híbrida) fornece informações tridimensionais da camada, isto mesmo em geometria de difração simétrica e de alto ângulo.

Por exemplo, do mapa recíproco de uma única reflexão simétrica foi possível determinar:

-As discordâncias de rede paralela e perpendicular;

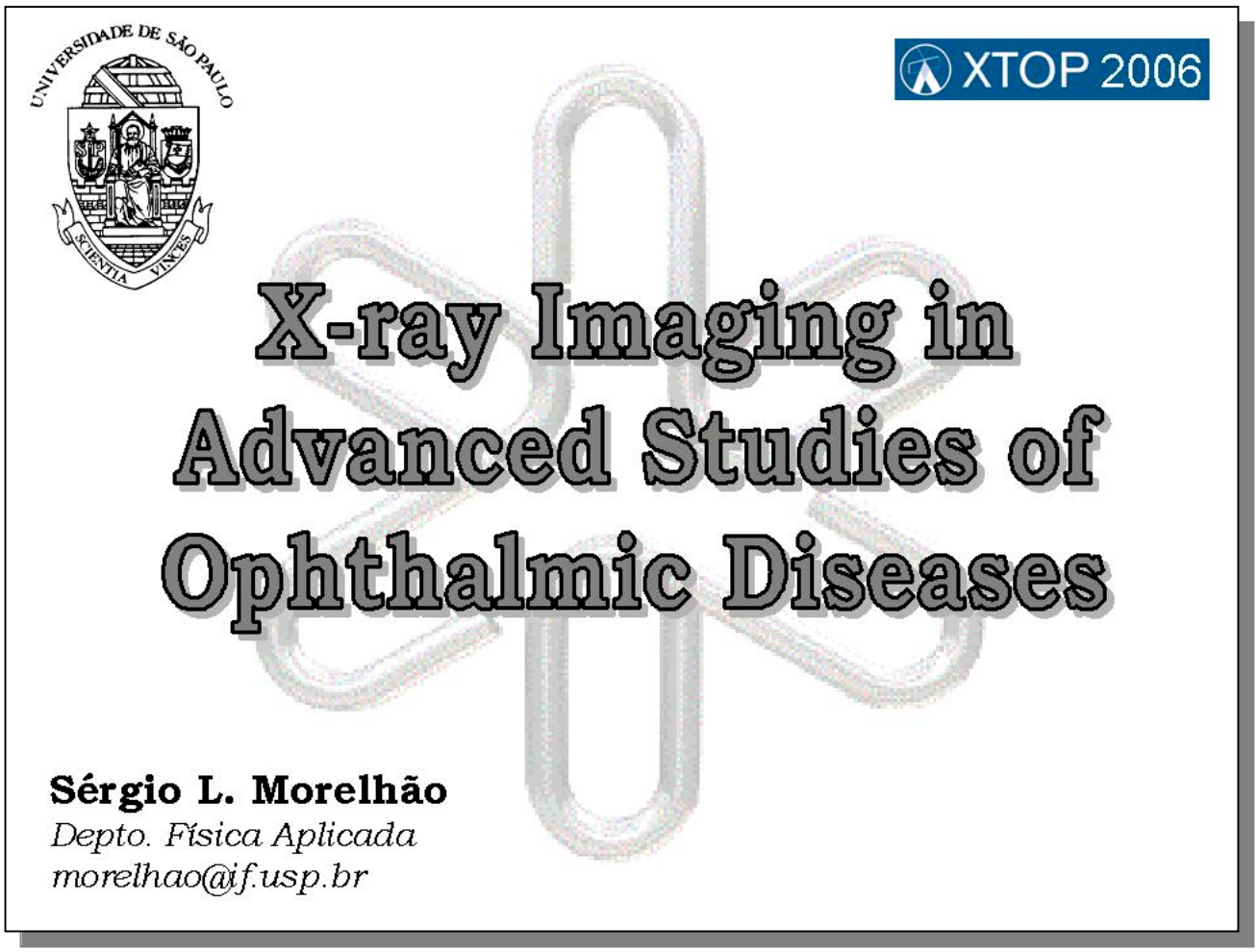
-O estado de tensão;

-A ausência de gradiente de tensão ao longo da espessura;

-E ainda, a desorientação espacial dos blocos mosaicos da camada.

Mas, o mais importante, é o fato do fenômeno reflexão híbrida poder agora ser explorado em difratômetros comerciais, ou seja, não é mais necessário utilizar instalações síncrotron para investigar ou empregar as reflexões híbridas na análise de estruturas epitaxiais. Fato este que colabora para que, com o tempo, o fenômeno passe a ser vastamente utilizado em pesquisas aplicadas."

Parte II



"Nesta parte da argüição vou falar sobre o trabalho que estamos desenvolvendo em fisica médica, mais particularmente em oftalmologia...

Qual a relevância de usar a radiação X no estudo doenças oftálmicas?...

É exatamente esta a questão que eu gostaria de esclarecer.

Antes de iniciarmos nosso trabalho nesta área, ninguém havia se dado conta do potencial que certas técnicas de imageamento por raios X têm em oftalmologia.

E, a noção de quão grande é esse potencial, é o que eu vou tentar expor aqui."

Ophthalmic Diseases and X-rays 1

Disease:

- Alterations in optical/physiological properties of ocular tissues

Ocular Tissues:

- Those responsible for processing the visible light inside the eye, such as retina, cornea and crystalline (eye lens)

Cataract:

- Transparency loss of the eye lens. One of the most common disease, leading cause of eye surgery (8-10 million/year)

Drugs, R&D:

- For corrective/preventive treatments new tools are required with sensitivity to extended changes in the tissue & feasible on large ensembles

X-ray imaging: what are the benefits?

- Short wavelength, low scattering, good resolution/penetration ratio, fast data collection (50 samples/day)

Slide 1:

"Quais doenças oftálmicas podem ser estudadas por imageamento de raios X?.

São doenças que alteram as propriedades ópticas e/ou fisiológicas dos tecidos oculares.

Onde tecidos oculares são aqueles responsáveis pelo processamento da luz visível dentro do olho, tais como a retina, a córnea e o cristalino.

Catarata é a denominação geral dos males que acometem o cristalino, induzindo uma perda da sua transparência. É uma das doenças mais comuns, e a líder mundial das causas de cirurgias oftálmica, algo entre 8 a 10 milhões de cirurgias por ano. Sem contar que, como o aumento da expectativa de vida das populações, a incidência da catarata também tem aumentado.

Portanto, em termos de saúde das populações, existe um grande interesse por tratamentos corretivos e/ou preventivos da catarata.

Mas, para avançarmos além do conhecimento atual sobre a catarata, ou seja, para que haja um maior entendimento sobre esta doença e tratamentos mais eficientes possam ser pesquisados e desenvolvidos, novas técnicas analíticas são necessárias.

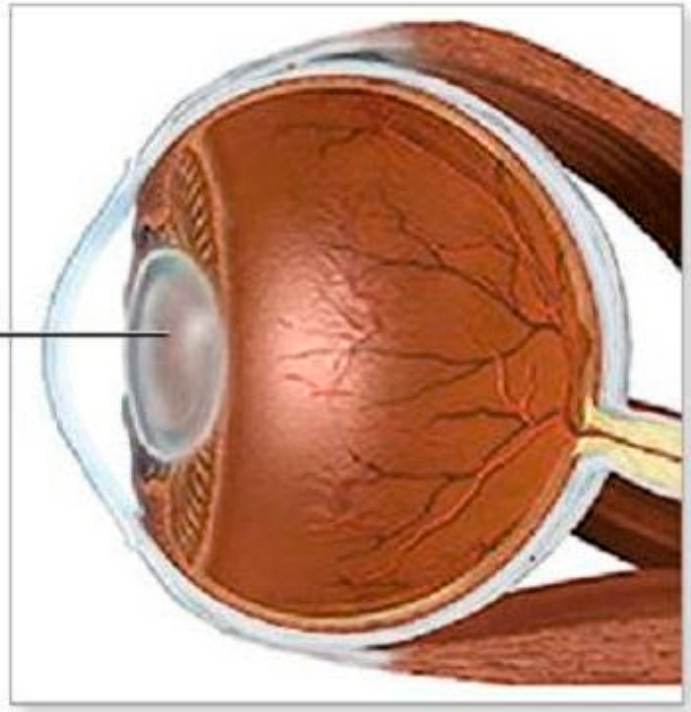
Técnicas com sensibilidade para alterações microscópicas em tecidos extensos, com dimensões de dezenas de milímetros, e ainda assim aplicáveis com facilidade em um grande número de amostras.

Justamente a necessidade de tais técnicas foi o que nos chamou a atenção, porque estes pré-requisitos poderiam, a priori, serem satisfeitos pela radiação X.

O curto comprimento de onda dos raios X minimiza o espalhamento angular da radiação pelos tecidos, o que melhora muito a razão entre resolução-de-imagem e penetração. Sem conta que, várias amostras podem ser expostas simultaneamente em poucos minutos. "

Cataract

Cataract: eye lens opacity ...



Opacity: visible light scattering ...

http://www.tedmontgomery.com/the_eye/eyephotos/index.html

Physiological changes

Scattering centers of visible light ?

Any tissue damage, even external ones (a.f.i. UV exposure)

Causes:
aging, drugs, diabetes, congenital, ...

Slide 2:

"A catarata é a opacidade do cristalino (*lens*), também chamado de lente do olho. Do ponto de vista da física, essa opacidade é causada pelo espalhamento da luz visível.

Quais os possíveis centros espalhadores de luz visível?…

Quais os fatores que induzem o surgimento desses centros espalhadores?…

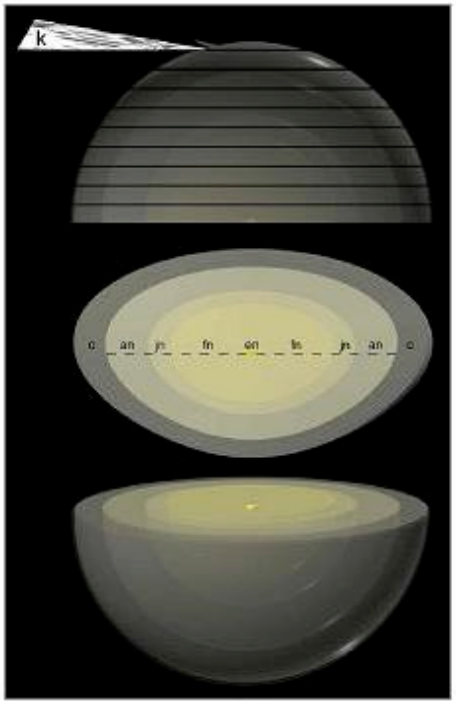
São as grandes questões no entendimento dessa doença que ainda não estão esclarecidas.

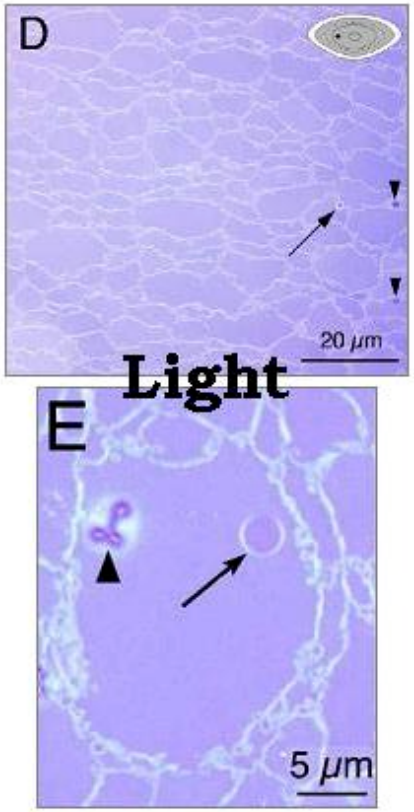
Portanto, há a necessidade de uma ferramenta analítica que permita correlacionar os fatores que induzem a catarata, tais como idade, medicamentos, diabetes, causas congênitas, e outras alterações fisiológicas de um modo geral, com a natureza dos centros espalhadores."

Optical/Electron Microscopy 3

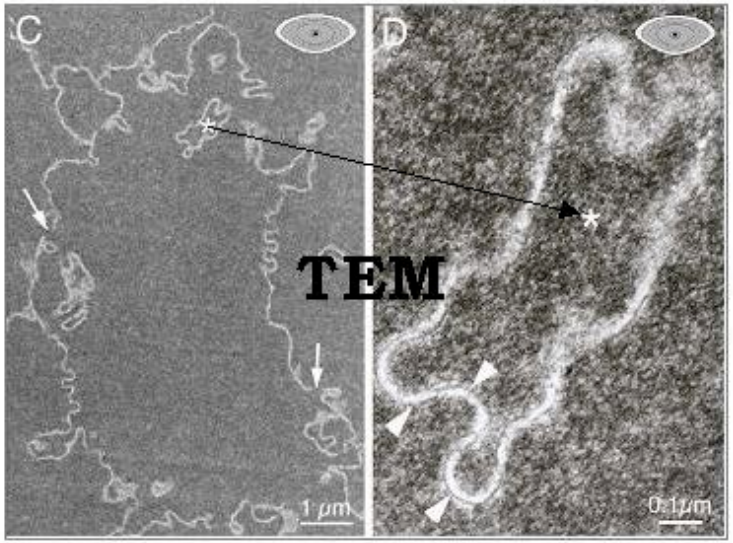
Visible light:
- too much diffuse scattering for structural analysis of the scattering centers by naked eye
- histological procedures required
- macro scale information is lost

Faculty of Veterinary Medicine, University of Sao Paulo - USP
Canine lens with cataract.





Multilamellar bodies as potential scattering particles...
K.O. Gilliland *et al.*
Molecular Vision 2000; **7**, 120 (2001)



Slide 3:

"A olho nu, há muito espalhamento para se identificar a natureza dos centros espalhadores.

Quando olhamos para um cristalino com catarata, vemos apenas que ele esta opaco como na foto ao lado (figura no alto à direita), mas não dá para ver o que esta causando o espalhamento da luz.

Para minimizar o espalhamento de luz visível, procedimentos histológicos são necessários, ou seja, laminar o tecido para poder analisa-lo em mais detalhes.

Com microscopia óptica (*Light*), tem se encontrado algumas estruturas multi-lamelares capazes de atuarem como centros espalhadores. Sendo que a resolução óptica chega, no máximo, à alguns micra.

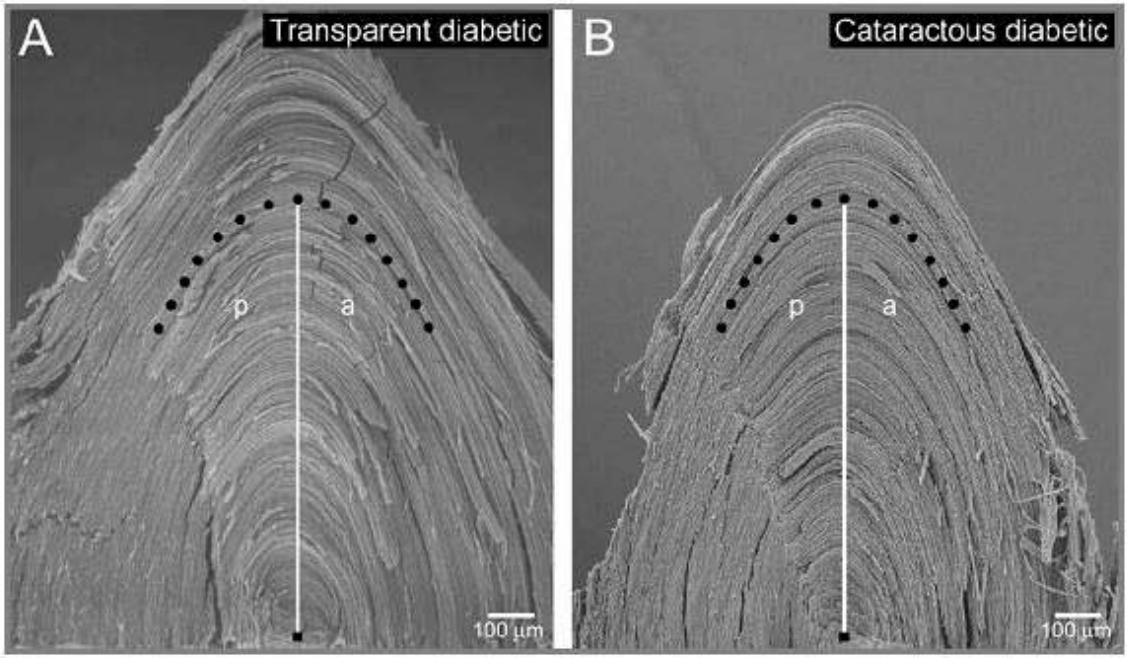
Com a microscopia de transmissão de elétrons (*TEM*) a resolução é bem maior, chegando a décimos de micra.

Porém os elétrons, por serem partículas carregadas, têm uma penetração muita baixa no tecido, de modo que somente amostras muito finas podem ser analisadas por TEM.

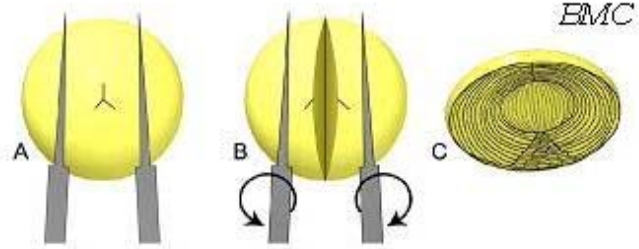
Portanto, embora ambas técnicas de microscopia forneçam informações em escala de micra e até de sub-micra, elas perdem a informação macroscópica, ou seja, a informação de como as alterações estão distribuídas ao longo da extensão dos tecidos…

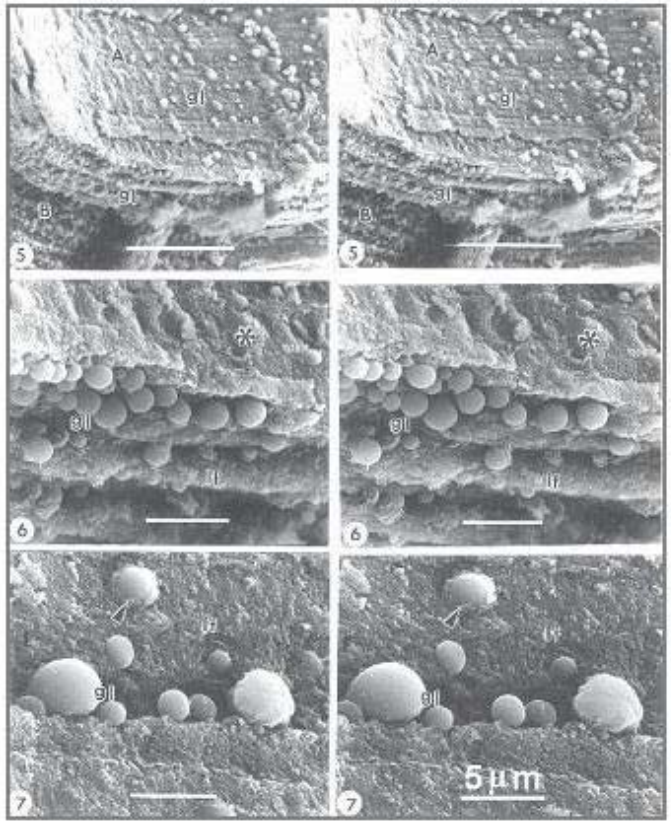
Isto, além das dificuldades existentes na preparação das amostras."

Scanning Electron Microscopy 4



Nuclear fiber cell compaction...
Christopher D. Freel
EMC Ophthalmology **3**, 1 (2003)





Images of human cataractous lens...
W.L. Jongebloed.
Scanning Microscopy **12**, 653 (1998)

Optical / Electron microscopies are limited for investigating:
distributions of scattering center and density fluctuations
on extended tissues (cm scale/entire lenses)

Slide 4:

"Uma alternativa tem sido a microscopia de varredura de elétrons (SEM - *scanning electron microscopy*), a qual permite mapear áreas relativamente grandes, de alguns milímetros, e ainda magnificar com boa resolução áreas de maior interesse.

O tecido do cristalino é constituído de fibras celulares. E, indícios da compactação de fibras na catarogeneses têm sido obtidos através da SEM.

Mas a técnica também requer um certo preparo das amostras para se expor a superfície a ser analisada.

Procedimento este que impede um levantamento da configuração espacial das áreas de compactação numa mesma amostra.

Deste modo, podemos concluir que, de um modo geral, as técnicas de microscopia óptica e eletrônica são limitadas para investigarmos a distribuição dos centros espalhadores e as flutuações de densidades em tecidos patológicos extensos, com dimensões de centímetros, ou seja, nos cristalinos inteiros."

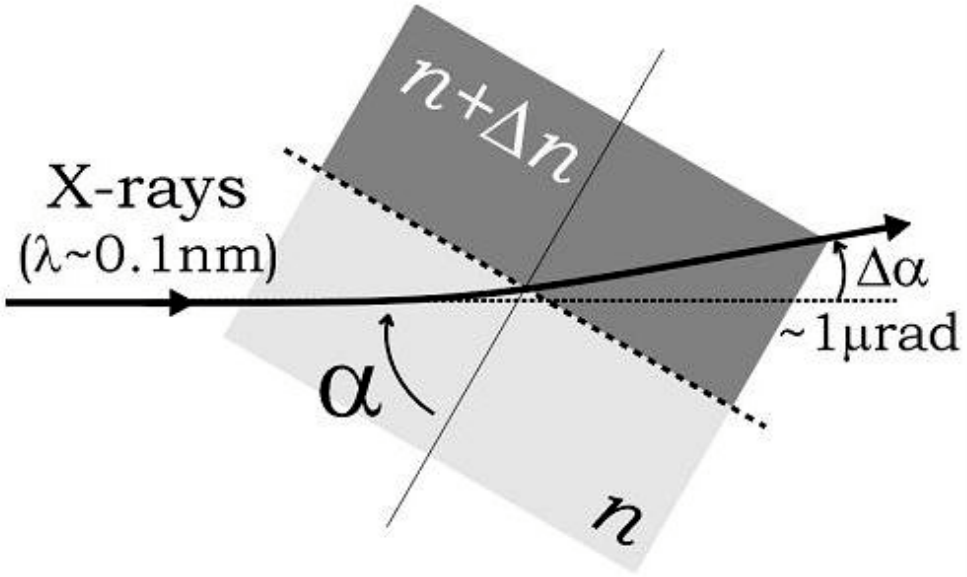
Why X-rays? 5

X-ray can see through entire lenses:

- minimum of scattering (angular spreading $\approx \lambda / D$)
- refraction and diffusion scattering are angular resolved processes
- selective mapping of:
  - density fluctuations and
  - distributions of scattering centers

Small angle scattering

Refraction



$$\Delta\alpha = \frac{\Delta n}{n}\tan\alpha \quad \text{(Snell's Law)}$$

$$n = 1 - \delta \quad \text{(index of refraction)}$$

$$\delta = \Gamma \rho_e \cong 1.5\times10^{-6}, \; E \approx 20\text{keV}$$

$$\left|\frac{\Delta n}{n}\right| = \Delta\delta = \delta\frac{\Delta\rho_e}{\rho_e}$$

$$\frac{\Delta\rho_e}{\rho_e} = 0.1 \Rightarrow \Delta\delta = 1.5\times10^{-7}$$

$$\Rightarrow \Delta\alpha \approx 1\mu\text{rad} \quad (\alpha \approx 90^\circ)$$

Slide 5:

"Por que raios X?…

Quais as vantagens?…

Primeiro, a penetração da radiação X de alta energia é infinitamente maior que a de um feixe de elétrons, de modo que os raios X podem atravessar toda a espessura das lentes.

Segundo, o espalhamento da radiação é mínimo, o que favorece a resolução das imagens. Isto porque o ângulo de espalhamento (*angular spreading*) é da ordem de λ/D onde λ é o comprimento de onda e D o diâmetro do centro espalhador.

Desse modo, ao passarmos da luz visível, $\lambda \approx 500$ nm, para a radiação X, $\lambda \approx$ 0,1 nm, o ângulo de espalhamento, por um mesmo centro espalhador, é reduzido por um fator de 5000 vezes.

Além da absorção, a qual é muito baixa mas ocorre, e do espalhamento, o qual num jargão mais comum para quem trabalham com raio X seria o espalhamento à baixo ângulo (*small angle scattering*); existe ainda um terceiro processo de interação radiação-matéria que ocorre quando um feixe de raios X transpassa uma amostra, que é o fenômeno da refração.

O fato interessante é que o espalhamento (à baixo ângulo) e a refração são processos angularmente resolvidos.

Conseqüentemente, poderíamos, a princípio, mapear seletivamente flutuações de densidade extensas e distribuições de centros espalhadores.

Ou em outras palavras, localizar via refração a interface entre regiões de densidades diferentes com extensão de dezenas de micra. E, via espalhamento, identificar a presença de partículas microscópicas.

Para se ter uma idéia da resolução angular necessária para separar os processos de refração e espalhamento, vamos fazer algumas estimativas.

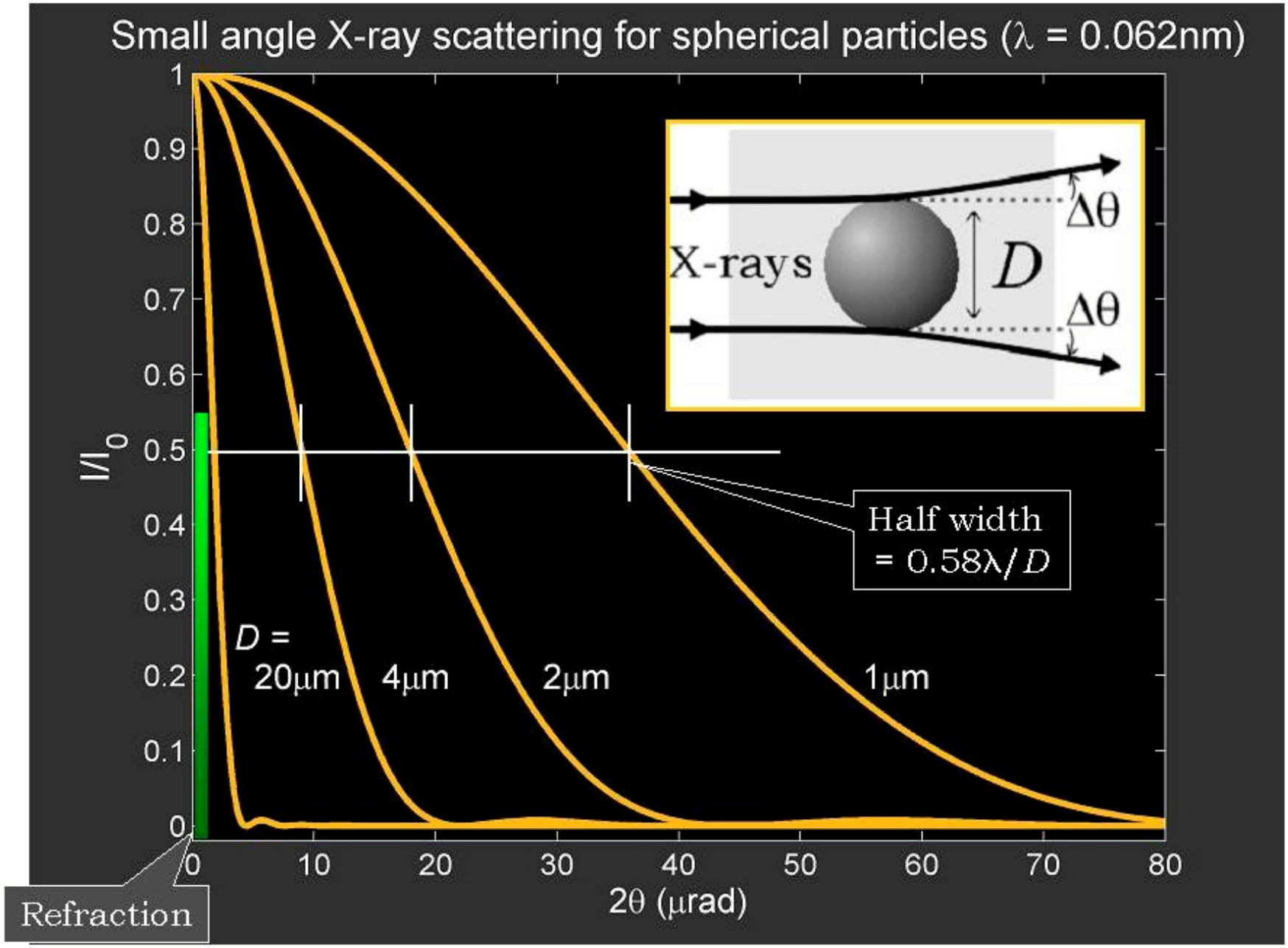
Usando a lei de Snell, podemos calcular a deflexão $\Delta\alpha$ de um feixe de raios X ao cruzar a interface entre duas regiões com diferença Δn no índice de refração, como ilustrado nesta figura (figura à esquerda).

Na freqüência dos raios X o índice de refração n, difere da unidade por uma quantidade δ muito pequena, da ordem de $1{,}5\times10^{-6}$.

Isto para fótons com energia de 20keV e num meio com densidade eletrônica (ρ_e) próxima à da água.

Nestas condições, uma flutuação de densidade da ordem de 10% produziria então um deflexão que pode chegar a 1 micro-radiano ($\Delta\alpha \approx 1\mu rad$) quando o ângulo α de incidência na interface for próximo de 90^o, ou seja, quando a direção do feixe incidente for quase tangente à interface entre estas regiões."

Scattering 6



Slide 6:

"Usando a teoria de espalhamento de raios X à baixo ângulo para partículas esféricas (*small angle X-ray scattering for spherical particles*), fizemos uma estimativa de como o espalhamento da radiação depende do diâmetro *D* dos centros espalhadores.

Cada curva do gráfico mostra a intensidade espalhada (I/I_0) em função do ângulo de espalhamento 2θ. Como podemos ver, quanto menor o diâmetro da partícula, isto é, do centro espalhador, maior será o intervalo angular sob o qual a radiação é espalhada.

Se tomarmos o ângulo de espalhamento $\Delta\theta$ (desenho inserido) como sendo o ângulo onde a intensidade espalhada vale 50% da intensidade máxima, ou seja, $I/I_0 = 0,5$, obteremos que o ângulo de espalhamento poderá ser estimando pela expressão $\Delta\theta = 0,58\lambda/D$.

Ao compararmos o ângulo de espalhamento com a magnitude da deflexão devida à refração (barra verde), vemos que, os dois efeitos são angularmente resolvidos para centros espalhadores com diâmetros menores que 20 micra ($D = 20\mu m$), isto para fótons de 20keV ($\lambda = 0,062nm$).

Resumindo, estes cálculos mostram que, a presença de flutuações de densidade extensas, com dezenas de micra, podem ser identificadas pelo fenômeno de refração. Enquanto que, flutuações localizadas, atuando como centros espalhadores de pequeno diâmetro, com $D < 20$ micra, podem ser identificadas pelo espalhamento à baixo ângulo que elas produzem."

Diffraction enhanced X-ray imaging (DEI) 7

a) Experimental setup at X15A (NSLS).

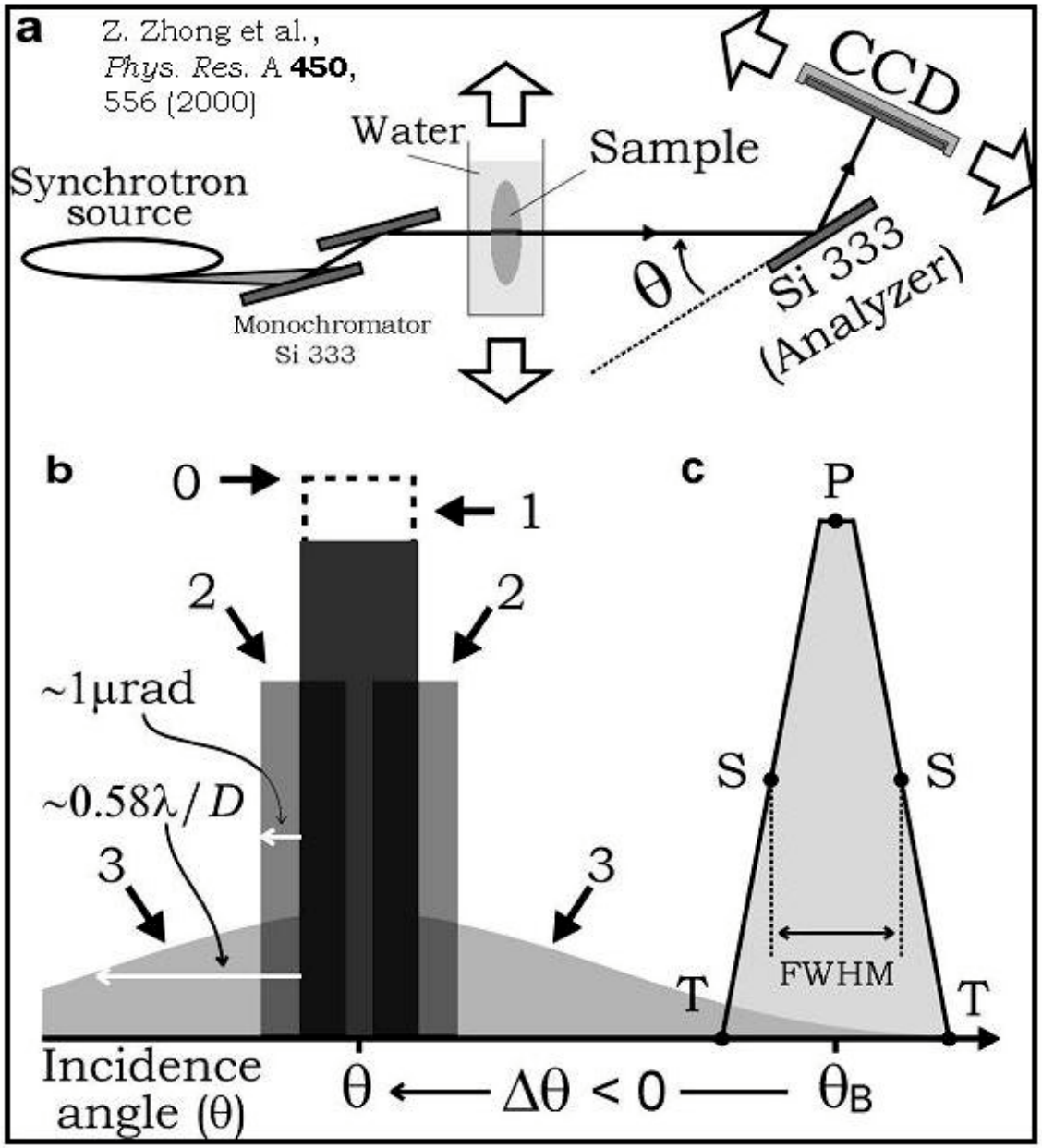
b) Incident beam (0), absorption (1), refraction (2), and diffuse scattering (3).

c) Analyzer window (acceptance angle for Bragg diffraction in the analyzer crystal)

P: center of reflection curve (absorption)

S: shoulder (refraction) ($\Delta I/I$ ~ 30% per μrad)

T: tail (diffuse scat.) $|\Delta\theta| > 5\mu$rad, $I/I_0 < 2\%$



Slide 7:

"Sabendo-se que o espalhamento e a refração ocorrem em intervalos angulares distintos, a questão passa a ser como, na prática, este fato pode ser usado no estudo de tecidos oftálmicos.

Em outras palavras, precisamos de um sistema de imagens com resolução angular de micro-radianos para separarmos os dois processos.

Tal sistema de imagem existe em estações síncrotrons, como a X15A do *National Synchrotron Light Source* (NSLS) em *Brookhaven*, adaptada para realizar uma técnica de imagem conhecida por DEI - *diffraction enhanced imaging*, ou imageamento com contraste acentuado por difração.

Nesta técnica, esquematizada aqui em acima (figura a), os raios X transmitidos pela amostra difratam num cristal perfeito, chamado de cristal analisador (*analyzer*), antes de ser captado pelo detetor de imagens (CCD).

O feixe transmitido pela amostra (figura b) contém contribuições dos três principais processos de interação radiação-matéria que ocorrem quando o feixe incidente (seta 0) transpassa um tecido:

- Da absorção (seta 1) que apenas reduz a intensidade do feixe direto (retângulo preto);

- Da refração (setas 2) que deflete, por um ângulo não muito maior que 1 micro-radiano (1μrad), os raios que passam pelos contornos das flutuações extensas de densidade;

- Do espalhamento à baixo ângulo (setas 3), gerado por centros espalhadores, e que cobre um intervalo angular amplo, da ordem de $0{,}58\ \lambda/D$.

A imagem coletada no CCD é uma convolução do feixe transmitido (figura b) com a curva de refletividade do analisador (figura c), cujo perfil intrínseco tem a forma aproximada de um triângulo:

- O centro da curva (letra P) corresponde ao máximo da condição de difração, isto é, quando o ângulo θ (figura a) entre o feixe transmitido e o analisador é igual ao ângulo de Bragg θ_B;

- Os ombros da curva (letras S) são as posições onde a intensidade refletida é metade do valor máximo. Tal que, a diferença angular da condição de Bragg, $\Delta\theta = \theta - \theta_B$, vale metade da largura total à meia altura (FWHM) da curva de refletividade. Esta largura é igual a 3,5 micro-radianos na montagem disponível na X15A para fótons de 20keV;

- Nos extremos da curva (letras T) a intensidade refletida é menor que 2% da intensidade máxima, e a diferença angular maior a largura total da curva.

Deste modo, dependendo da posição angular do analisador, podemos seletivamente acentuar uma ou outra contribuição do feixe transmitido.

Nos extremos (T), os únicos raios refletidos pelo analisador na direção do CCD são aqueles espalhados por pequenos centros espalhadores. Deste modo, os extremos da curva de refletividade são sensíveis ao espalhamento (à baixo ângulo), e de onde vêm as principais contribuições às imagens de espalhamento das amostras.

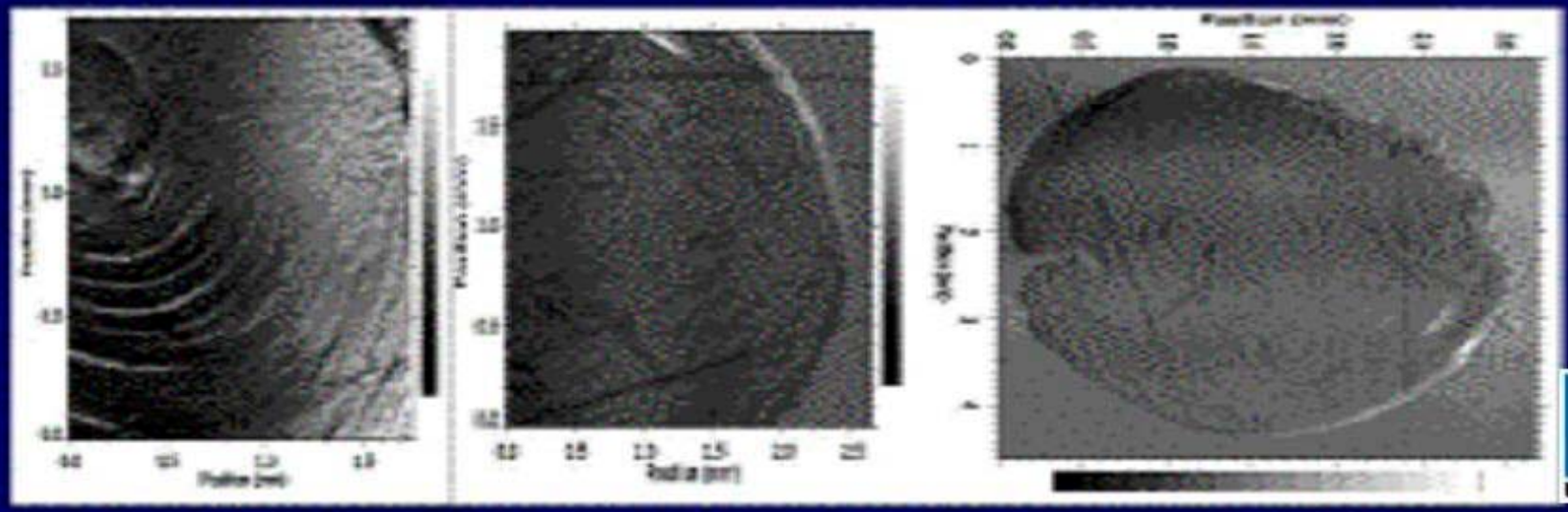
Os ombros (S) são muito sensíveis à pequenas deflexões dos raios, por exemplo, uma deflexão de 1 micro-radiano causa uma variação da ordem de 30% na intensidade do feixe refletido. Portanto, dos ombros da curva temos contribuições às imagens de refração.

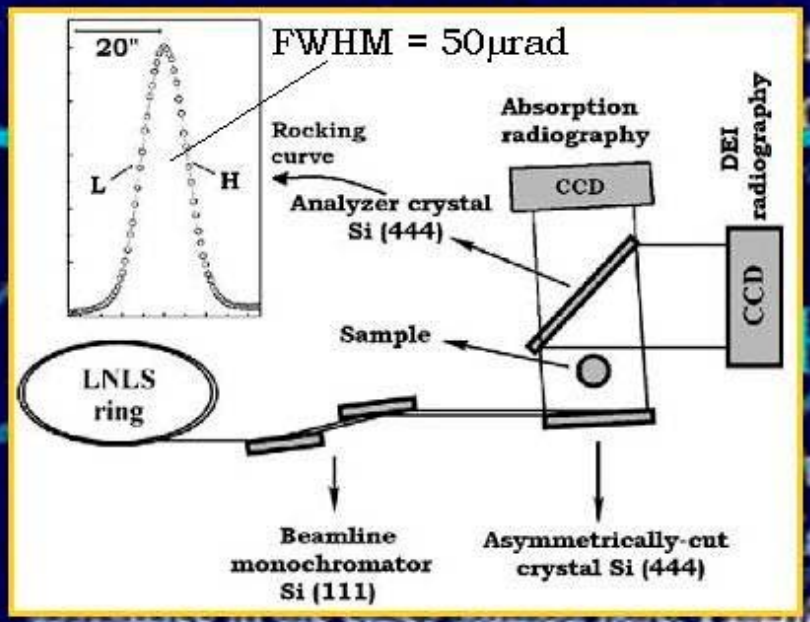
O centro da curva (P) apresenta forte sensibilidade à perda de intensidade do feixe direto, ou seja, do feixe transmitido sem sofrer deflexão. Sendo assim, as imagens de absorção contêm informação:

- da absorção de massa, ou absorção fotoelétrica, a qual é muito baixa para tecidos biológicos;

- e uma outra informação, equivalente àquela disponível nas imagens de espalhamento, pois os centros espalhadores, ao espalharem a radiação num intervalo angular relativamente amplo (setas 3) em relação à largura total da curva de refletividade, reduzem a intensidade do feixe direto."

DEI @ LNLS (10.7 keV)





"High contrast radiography of normal and cataractous canine lenses"
A. Antunes, M.G. Hönnicke,
C. Cusatis and S.L. Morelhão
J. Phys. D: Appl. Phys. **38** A85-A88 (2005)

"Diffraction Enhanced X-Ray Imaging of Mammals Crystalline Lens"
A. Antunes, M. G. Hönnicke,
A. M. V. Safatle, C. Cusatis,
P. S. Moraes Barros and S. L. Morelhão
Nucl. Instr. Meth. B **238**, 28-31 (2005)

cial support: CNPq, Fapesp and PRP-USP.

Slide 8:

"As primeiras tentativas de imagear cristalinos de mamíferos, tais como cachorro, porco, cavalo e coelho, foram no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, numa montagem provisória adaptada à estação XRD2 pelo grupo de ótica de raios X da Universidade Federal do Paraná.

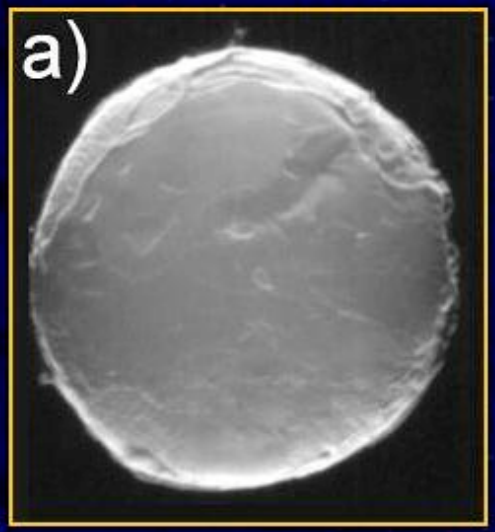
Características técnicas da fonte síncrotron limitam a máxima energia de fótons à pouco mais de 10keV, acima da qual o fluxo de fótons cai abruptamente.

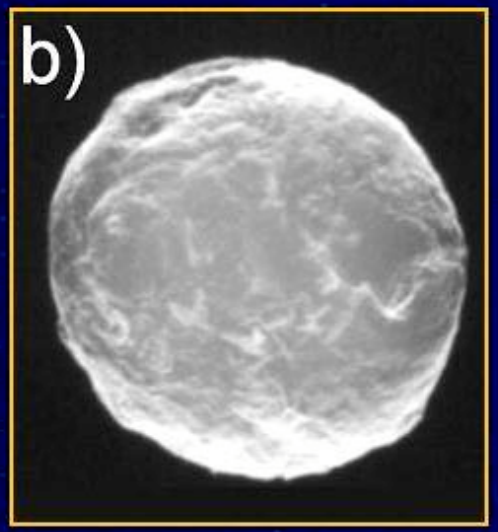
A baixa energia, combinada com detalhes particulares da montagem instrumental, impediram que lentes inteiras fossem imageadas, de modo que foi necessário fatia-las para que imagens como as mostradas aqui fossem obtidas.

Além disso, a curva de refletividade do analisador era muito larga, com 50 micro-radianos, o que reduzia muito a sensibilidade do arranjo ao efeito de refração.

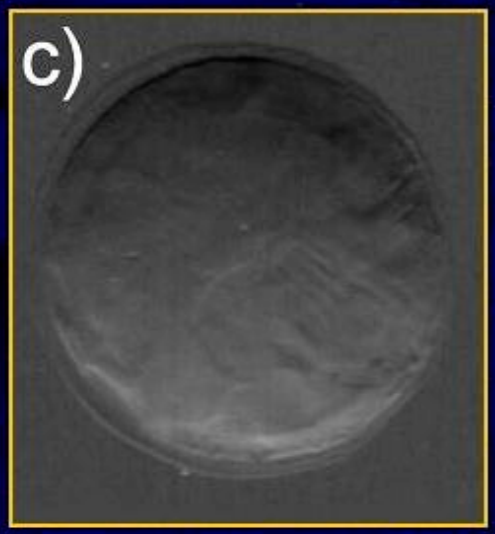
Mesmo assim, conseguimos realizar alguns trabalhos [*J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, A85 (2005); *Nucl. Instr. Meth.* B **238**, 28 (2005)] que foram importantes por abrirem caminho para os experimentos que realizaríamos no síncrotron de *Brookhaven*."

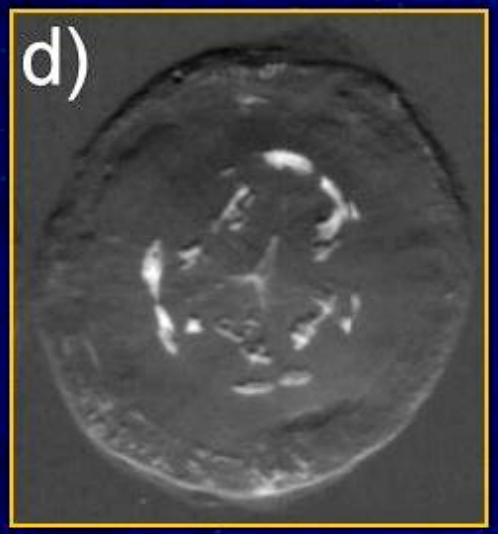
DEI of entire lenses (@ 20 keV)





Air





Water

Healthy

Cataractous

Medical Physics **33**, 2338 (2006)

Slide 9:

"As primeiras imagens de lentes inteiras foram obtidas na estação X15A (slide 7), com fótons de 20keV…

Nas imagens de cima temos uma lente sadia (imagem a) e uma lente com catarata (imagem b), ambas expostas no ar.

Devido à diferença de densidade eletrônica entre o ar e as lentes, ocorre um espalhamento significante de radiação na interface ar/lente. De modo que, o que vemos nestas duas primeiras imagens, a e b, é basicamente a morfologia das superfícies das lentes.

Podemos ver que a lente sadia apresenta uma superfície mais lisa do que à daquela com catarata, a qual parece estar mais enrugada.

Embora exposições no ar forneçam informações morfológicas da superfície, nosso objetivo era analisar o interior das lentes. Para tal utilizamos um recurso comum à quem trabalha com DEI, o qual consiste em expor as amostras imersas em água, reduzindo assim a diferença de densidade entre o meio externo e o tecido e, conseqüentemente, eliminando o espalhamento da superfície.

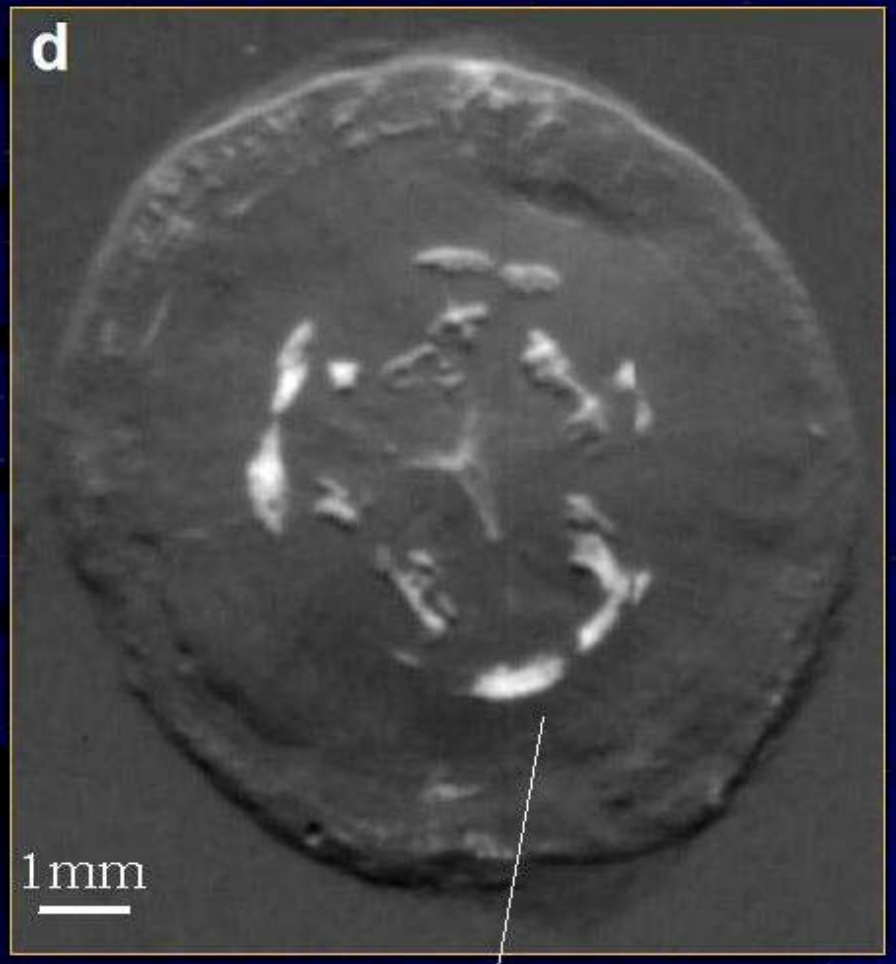
Por meio deste recurso conseguimos obter imagens do interior das lentes, como visto nestas imagens de baixo, das mesmas lentes mostradas em a e b, mas que agora foram expostas imersas em água. Na lente sadia (imagem c) constatamos apenas que o tecido no interior da lente tem densidade uniforme, … como era de se esperar.

Nossa surpresa foi quando olhamos a lente com catarata (imagem d). Num primeiro instante achamos que tinha alguma coisa errada com o CCD, como se alguns pixels estivessem queimados…

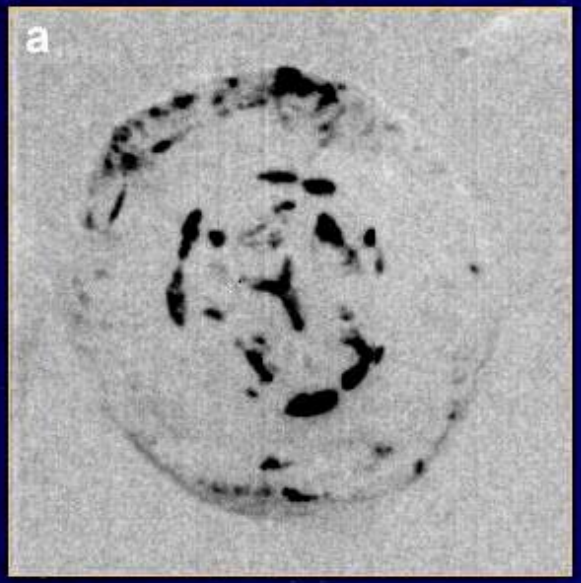
Levou alguns tempo até nos darmos conta de que estávamos vendo algo que ninguém havia visto antes, …

E de que, todas as estruturas observadas nesta imagem (imagem d) existiam de fato dentro da lente, mas que não eram visíveis a olho nu e nem com raios X quando a lente era exposta no ar (imagem b). "

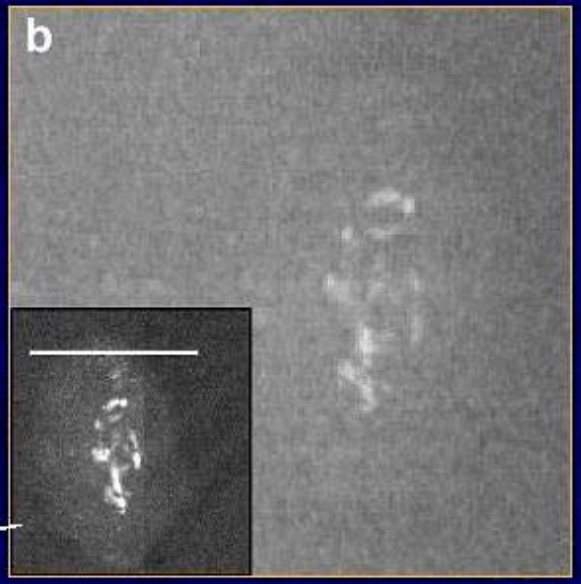
Discovery of calcificated tissue in the eye lens (canine) 10



Calcificated tissues
(Ca, Micro X-ray fluorescence)
Refraction: $\Delta\theta$ = -1.2 μrad



Diffuse scattering:
$\Delta\theta$ = -4.5μrad



Absorption (before analyzer)

Side view

Mass absorption image

Slide 10:

"Vamos olhar estas estruturas internas na lente com catarata em mais detalhes:

- Na imagem de refração (imagem d), obtida no ombro da curva de refletividade do analisador ($\Delta\theta$ = -1.2μrad, slide 7), podemos ver que as estruturas têm um cerne com densidade uniforme capaz de refratar os raios X, criando estas sombras na parte de baixo delas e dando esta aparência de textura em relevo que observada aqui.

- Na imagem de espalhamento (imagem a), obtida na cauda da curva de refletividade ($\Delta\theta$ = -4.5 μrad, slide 7), vemos claramente um forte espalhamento (de baixo ângulo) em torno das estruturas, como se elas fossem constituídas a partir de aglomerados de pequenas partículas que se coalesceram na região central de cada uma delas para formar um cerne de densidade uniforme, capaz de refratar os raios X como observado na imagem de refração (imagem d).

A alta densidade das estruturas foi evidenciada via imagem de absorção de massa (*mass aborption image*, canto inferior esquerdo na imagem b), assim como através de uma radiografia convencional (imagem b), obtida colocando-se um *image plate* entre a amostra e o cristal analisador.

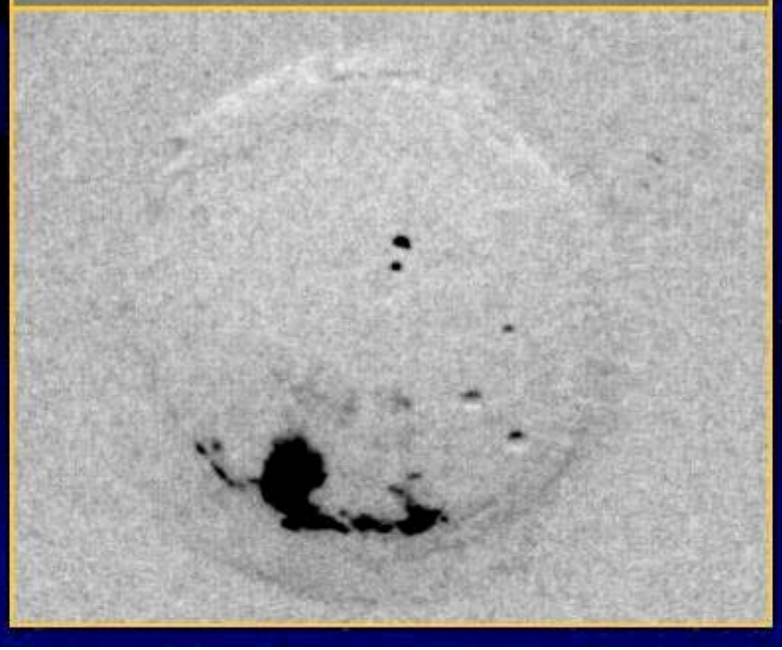
A exposição lateral da amostra é usada aqui (imagem b) para comprovar que as estruturas estavam localizadas em torno do núcleo da lente.

Estas imagens indicam que, as estruturas são devido à algum processo de mineralização do tecido, provavelmente uma calcificação…

Mas, isto somente poderia ser confirmado com uma análise elementar, a qual foi realizada posteriormente no síncrotron de Campinas, via micro-fluorescência de raios X, que comprovou a calcificação do tecido.

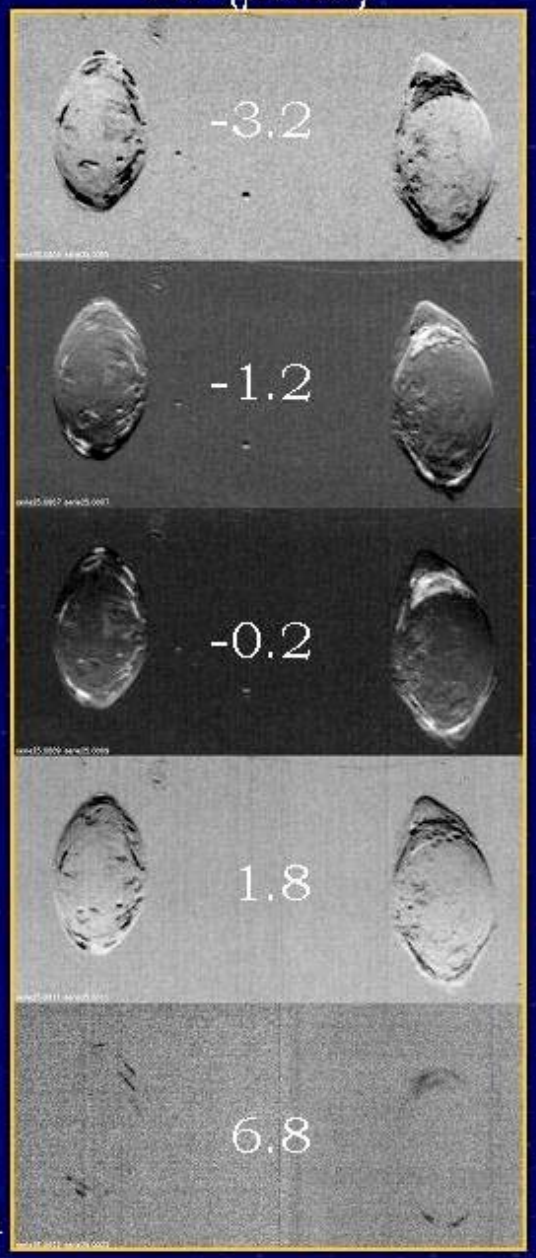
Localized calcification and the partial cataract cases

Refraction:
$\Delta\theta$ = -1.5 μrad



Diffuse scattering:
$\Delta\theta$ = -4.5μrad

$D < 5\mu m$



Slide 11:

"A amostra com tecidos calcificados na região nuclear (slide 10) era uma catarata hipermatura, que é quando a remoção cirúrgica da lente ocorre muito depois do animal ter perdido a visão.

Na maioria dos casos, as calcificações estão mais limitadas ao córtex das lentes, como nestas imagens de refração (imagem de cima á esquerda) e espalhamento (imagem de baixo à esquerda) de uma lente com catarata parcial onde apenas uma região do tecido esta comprometida. No restante da lente o tecido continua sadio.

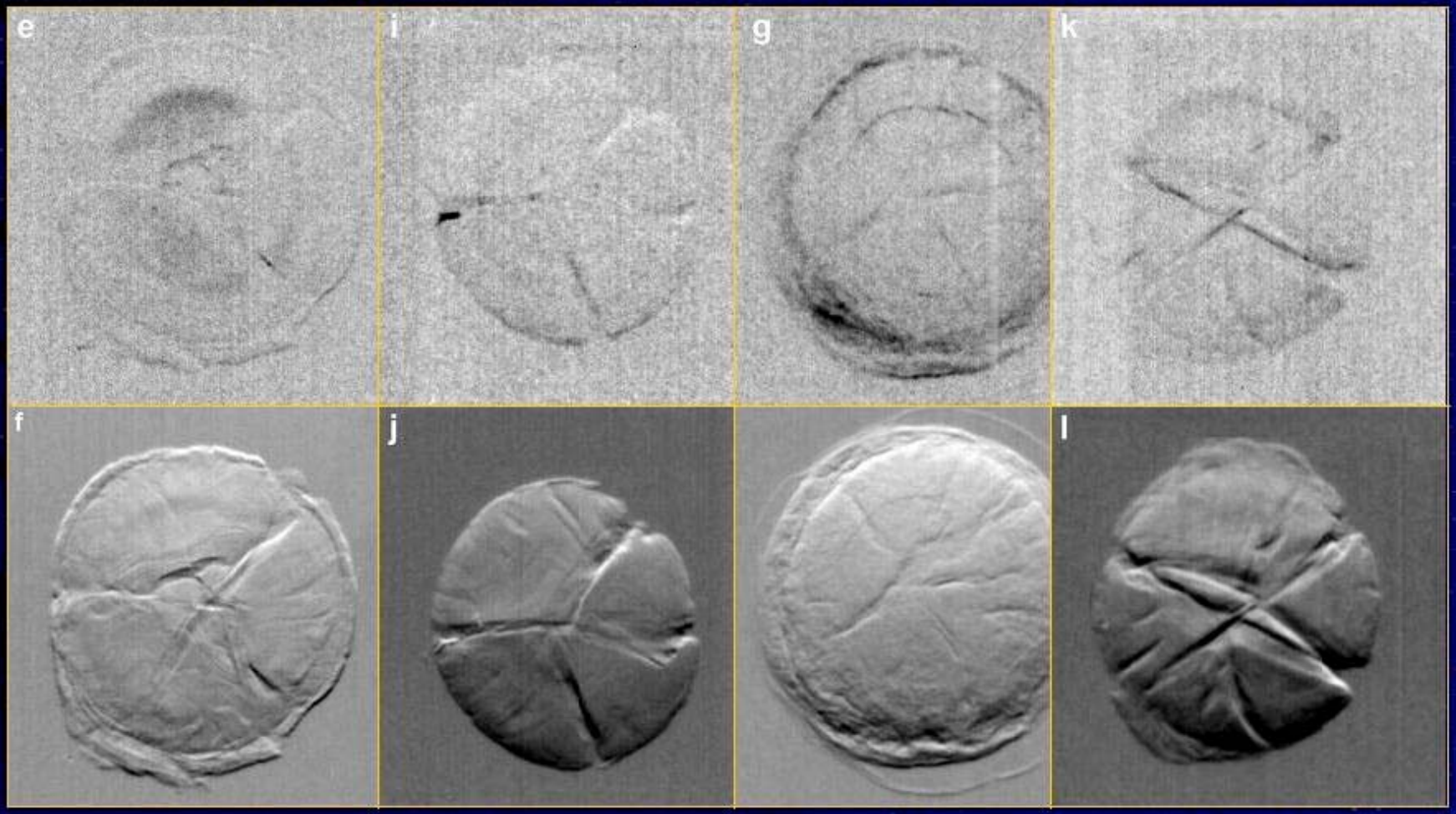
As bolinhas de ar (*air bubble*) vista nas imagens (à esquerda) apresentam um contraste de refração oposto ao que se observa no tecido calcificado, ou seja, na imagem de refração (em cima à esquerda) a sombra aparente das bolhas e das calcificações ocorrem em lados opostos. Isto é outra evidência da maior densidade do tecido calcificado em relação ao tecido sadio.

Ao lado (à direita) mostramos dois outros casos de catarata parcial onde a série de imagens, em vista lateral, foram coletadas em diferentes posições da curva de refletividade do analisador. De cima para baixo, temos as imagens com acentuadas contribuições de espalhamento (-3.2), refração (-1.2), absorção (-0.2), espalhamento + refração (1.8) e somente espalhamento (6.8).

Mesmo distante 6,8 micro-radianos do centro da curva de refletividade, ainda existe algum espalhamento de baixo ângulo chegando no detetor. Usando a relação do ângulo de espalhamento em função do diâmetro do centro espalhador, podemos estimar um diâmetro mínimo da ordem 5 micra (D=5μm).

Fiber cell compaction and the total cataract cases

Diffusion scattering: -5μrad < Δθ < -4 μrad



Refraction: -2μrad < Δθ < -1μrad

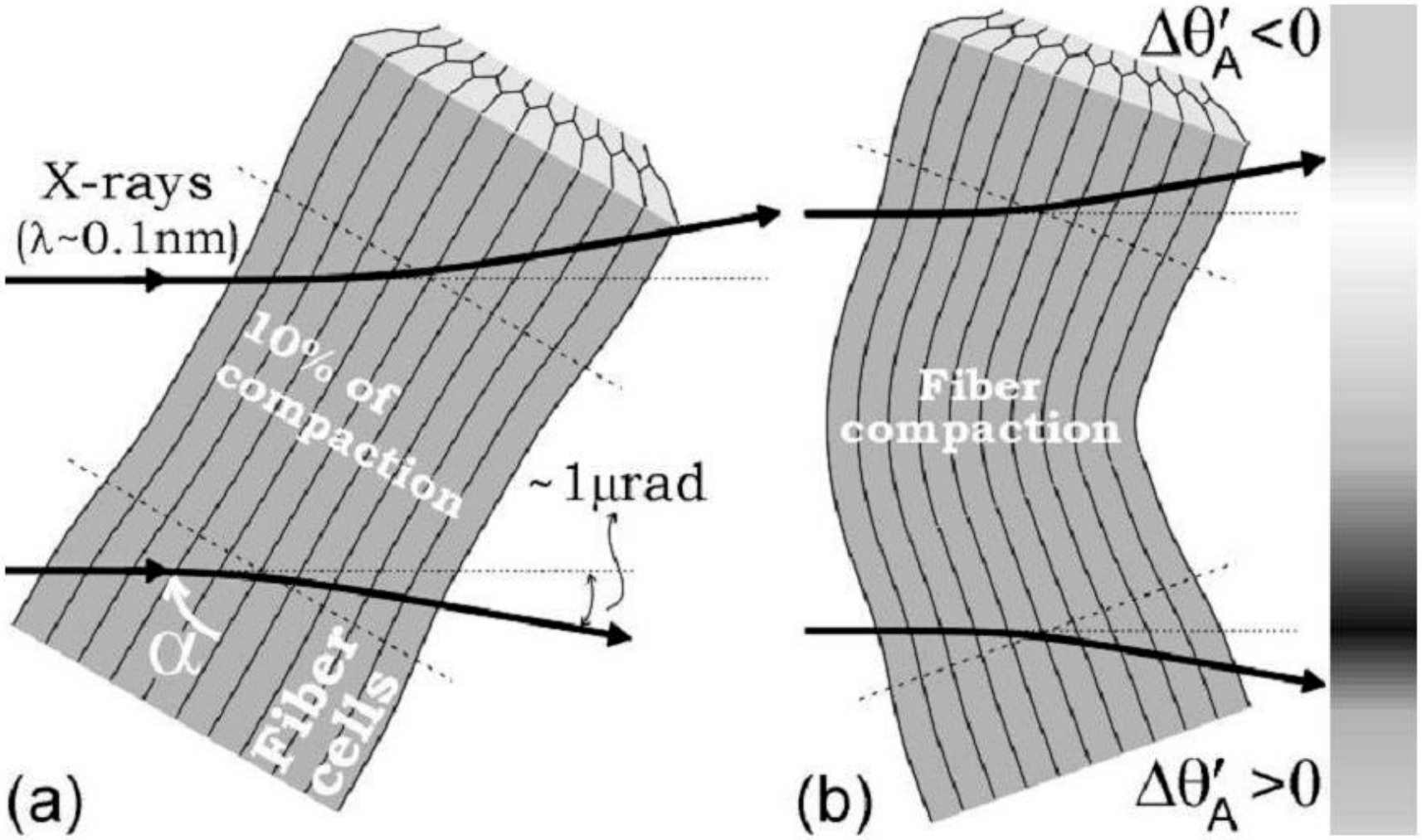
Slide 12:

"Além dos casos de catarata parcial com calcificação no córtex das lentes, também encontramos casos de catarata total mas sem calcificações, como nestes 4 casos mostrados aqui:

- Nas imagens de espalhamento (imagens de cima: e, i, j, k) identificamos tanto distribuições dispersas de centros espalhadores, como visto neste primeiro caso (imagem e), assim como distribuições mais localizadas tanto ao longo do diâmetro como do perímetro das lentes (imagens i, g, k)

- Nas imagens de refração (imagens de baixo: f, j, h, l) vemos essencialmente padrões de sombras como que em torno de sulcos no tecido. A origem dos 'sulcos' se deve provavelmente à alguma forma de compactação de fibras, suficiente para gerar flutuações de densidade por extensas áreas das lentes."

White/dark contrast due to compaction of fiber cells 13



Left shoulder of the analyzer window

Slide 13:

"Um dos modos de entender como a compactação das fibras produz os contrastes ao longo dos sulcos seria assumindo, por exemplo, uma compactação transversal das fibras como se elas estivessem sendo pressionadas (figura a) ou curvadas (figura b).

Como calculamos antes, uma compactação de 10% já seria suficiente para gerar uma deflexão da ordem do valor observado, em torno de 1 micro-radiano.

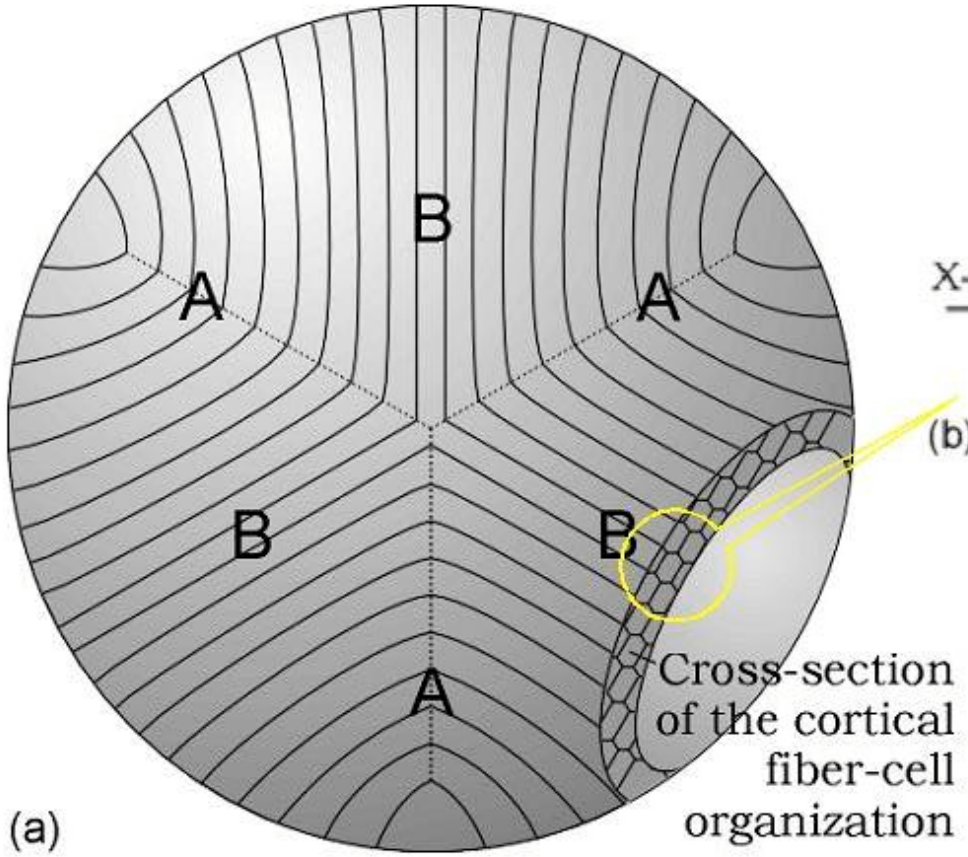
Quando o cristal analisador estiver posicionado no ombro esquerdo da curva de refletividade (*left shoulder of the analyzer window*):

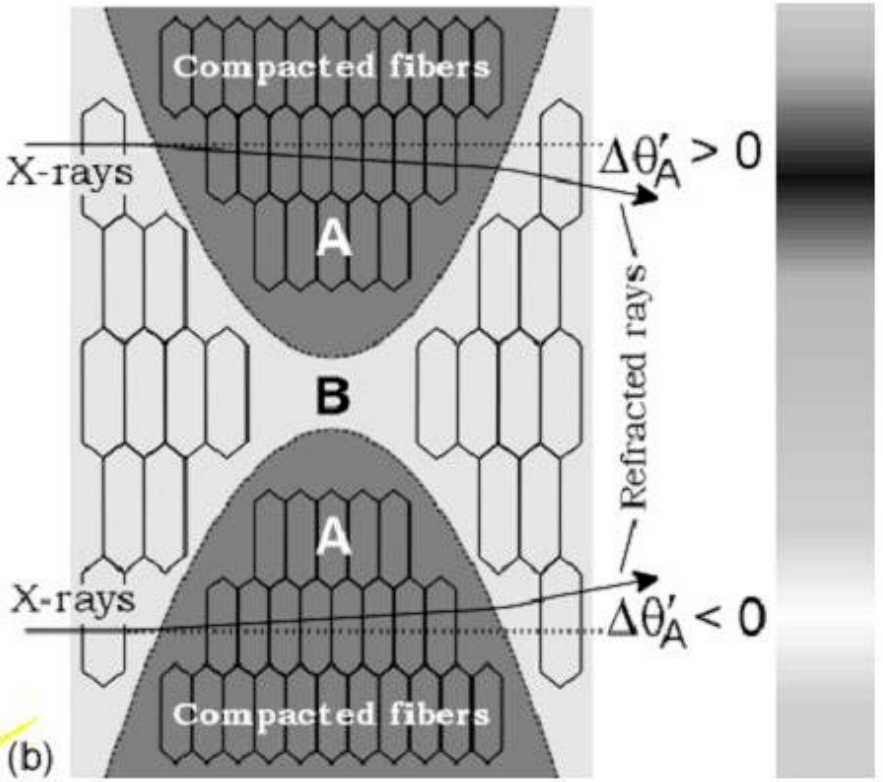
- Os raios refratados para cima se afastam do centro da curva ($\Delta\theta_A' < 0$), sendo portanto refletidos com menor intensidade na direção do detetor, produzindo assim o contraste claro;

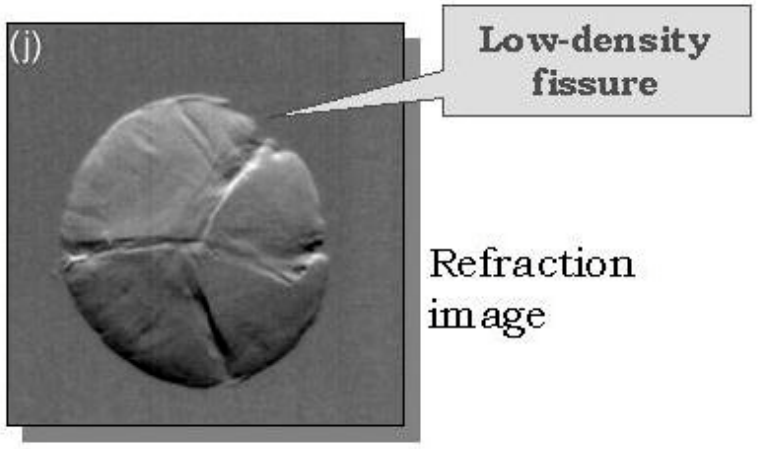
- Enquanto que os raios refratados para baixo se aproximam do centro da curva ($\Delta\theta_A' > 0$) e produzem o contraste escuro."

Cortical fiber-cell organization and low-density fissures 14

Size reduction of fiber-cells promotes compaction towards sites A and low-density fissures at sites B.







Slide 14:

"O problema deste modelo de compactação transversal das fibras (slide 13) é que ele muito simule e impossibilita explicar a evidente correlação que existe entre a orientação preferencial dos sulcos (*low-density fissure*), com um orientado a 120 graus do outro (imagem em baixo à direita), e a organização das fibras no córtex das lentes (figura à esquerda).

As lentes de mamíferos têm uma organização conhecida por sutura Y, como ilustrada aqui (figura a), na qual as extremidades das fibras emendam-se umas às outras ao longo das linhas pontilhadas passando por A. Isto ocorre tanto na parte frontal como na parte posterior das lentes.

A forma prismática da seção transversal das fibras permite que elas se encaixem lateralmente umas às outras sem deixar espaços vazios entre elas, fato este responsável por atribuir uma densidade uniforme ao tecido das lentes.

Porém, não ocorrem suturas ao longo das fronteiras laterais das fibras, de modo que menos força é requerida para separa-las lateralmente do que ao longo do comprimento delas.

Deste modo, nas áreas B, onde as fibras fazem apenas fronteiras laterais entre si sem ocorrência de suturas, são muito mais sujeitas ao surgimento de fissuras no tecido do que nas áreas A.

Imaginem agora que, por alguma alteração fisiológica, as fibras do córtex sofram uma redução do comprimento e da área transversal.

Pelo fato delas terem suturas resistentes, tanto na frente como na parte detrás, a redução do comprimento obrigatoriamente forçaria as fibras a se

compactarem da direção das áreas A, gerando assim fissuras de baixa densidade nas áreas B.

Os raios X, ao passarem por uma fissura, enxergarão duas áreas de compactação com orientações opostas, como ilustrado aqui (figura b), as quais refratam os raios em direções opostas explicando assim o contraste claro/escuro das fissuras.

Este mecanismo de indução de fissuras, além de fornecer um explicação para o contraste nas imagens de refração, pode também explicar o espalhamento de baixo ângulo observado ao longo das fissuras nas imagens de espalhamento (imagens e, i, j, k; slide 12).

Em torno de uma fissura, as fibras teriam tamanhos diferentes devido aos diferentes estados de compactação ou tração que elas se encontram.

As diferenças de tamanho induz defeitos no emparelhamento lateral das fibras, e tais defeitos teriam assim dimensões da ordem da seção transversa das fibras, as quais variam entre 2 a 7 micra.

Portanto, defeitos no emparelhamento lateral da fibras podem, em princípio, atuarem como centros espalhadores situados ao longo das fissuras.

Um centro espalhador de 5 micra produz um espalhamento de raio X de apenas alguns micro-radianos, ou seja décimos de milésimos de grau, mas que na região do visível a magnitude deste espalhamento seria em torno de 6 graus. Valor mais do que suficiente para comprometer a visão[*]."

[*] O comprometimento da visão foi estimado tomando-se a distância intraocular cristalino-retina com sendo 1cm. Então um ângulo de espalhamento de 6º produzira um borão na retina com 2mm de diâmetro, valor comparável à extensão da retina que também é da ordem de milímetros.

Classification scheme of cataract by DEI

3D configuration of lesions

- localization of calcificated tissues, i.e. nuclear/cortical
- extension of fiber compaction

Correlations to be established

- ophthalmic exams (partial/total opacity) and type of lesions
- calcification:
  - inductive agents and susceptible mammal species
- potential causes of cataract and type of lesions
- information from other techniques

Multi-disciplinary approach

- to fully understand the disease
- histological procedures; microscopic analysis
- UV and Raman spectroscopy; protein/molecular content
- X-ray fluorescence; elemental analysis

Slide 15:

"Imageamento por raios X síncrotron, ou DEI, revela a ocorrência de lesões em toda a extensão das lentes, permitindo localizar tecidos calcificados tanto no córtex como no núcleo, assim como extensas das áreas de compactação de fibras.

Isto abre caminho para um novo esquema de classificação da catarata. Atualmente temos somente a classificação oftálmica, a qual leva em conta apenas o tempo de instalação da doença, ou seja, imatura, matura e hipermatura, e o grau de comprometimento parcial ou total da visão.

Através de DEI podemos agora reclassificar os casos de catarata em termos da ocorrência ou não de calcificações e/ou de compactações de fibras, e ainda em termos das respectivas regiões das lentes afetadas por estas lesões.

Entre os casos que analisamos, em torno de 60 casos, obtivemos duas correlações diretas:

- Uma entre catarata parcial e calcificação cortical;

- E outra, entre catarata total matura, sem predominância de calcificações, e a compactação de fibras revelada pelas fissuras visíveis nas imagens de refração.

Falta ainda correlacionarmos, os tipos de lesões com os agentes indutores e as espécies de mamíferos susceptíveis às lesões.

Por exemplo, correlacionarmos a presença de tecidos calcificados com alimentação rica em cálcio, o que talvez seja o caso das lentes caninas utilizadas neste estudo.

Também temos ainda que entender quais mudanças fisiológicas poderiam promover uma redução do tamanho das fibras, e quais as potenciais causas dessas mudanças fisiológicas.

Por exemplo, diabetes ou fatores genéticos talvez induzam uma desidratação das fibras, levando a uma redução no tamanho delas e à perda da visão pela compactação não uniforme das fibras e à ocorrência das fissuras.

Uma abordagem multi-disciplinar é importante para um entendimento amplo de todos os aspectos da doença:

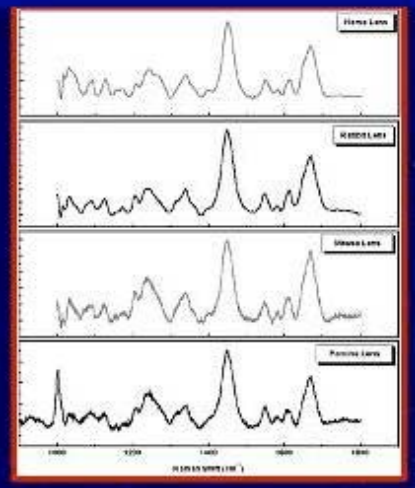
- Procedimentos histológicos que permitam uma análise microscópica do tecido;

- Espectroscopia Raman e ultravioleta para identificar alterações a níveis moleculares;

- E fluorescência de raios X para monitorar flutuações dos elementos traços na catarogeneses."

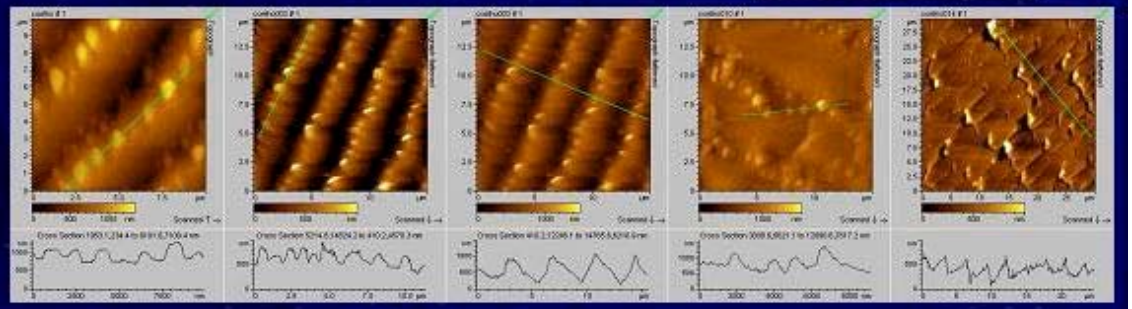
Other results and future studies

"In vitro Raman spectroscopy of healthy mammals crystalline lenses"
A. Antunes, S.E. Abud-Filho, M.L.A. Temperini and S.L. Morelhão
Laser Phys. Lett. **2**(8), 415-420 (2005)



X-ray Fluorescence
- LNLS
- Centro de Física Atómica - Univ. de Lisboa (CAPES/GRIGES)
  Profa. Maria Luísa Dias Carvalho Leonardo (*luisa@cii.fc.ul.pt*)
- Mestrado: Wagner F. Fazio

Atomic force microscopy in biological tissues
- LNLS
- IQ - USP
- Mestrado: Fernanda V. Gozzo



"Analysis of healthy rabbit lens surface ... ", A. Antunes, F.V. Gozzo, S.L. Morelhão, *et al.* *Micron*, in-press (*www.sciencedirect.com*)

Slide 16:

"Entre alguns resultados preliminares que realizamos com outras técnicas estão:

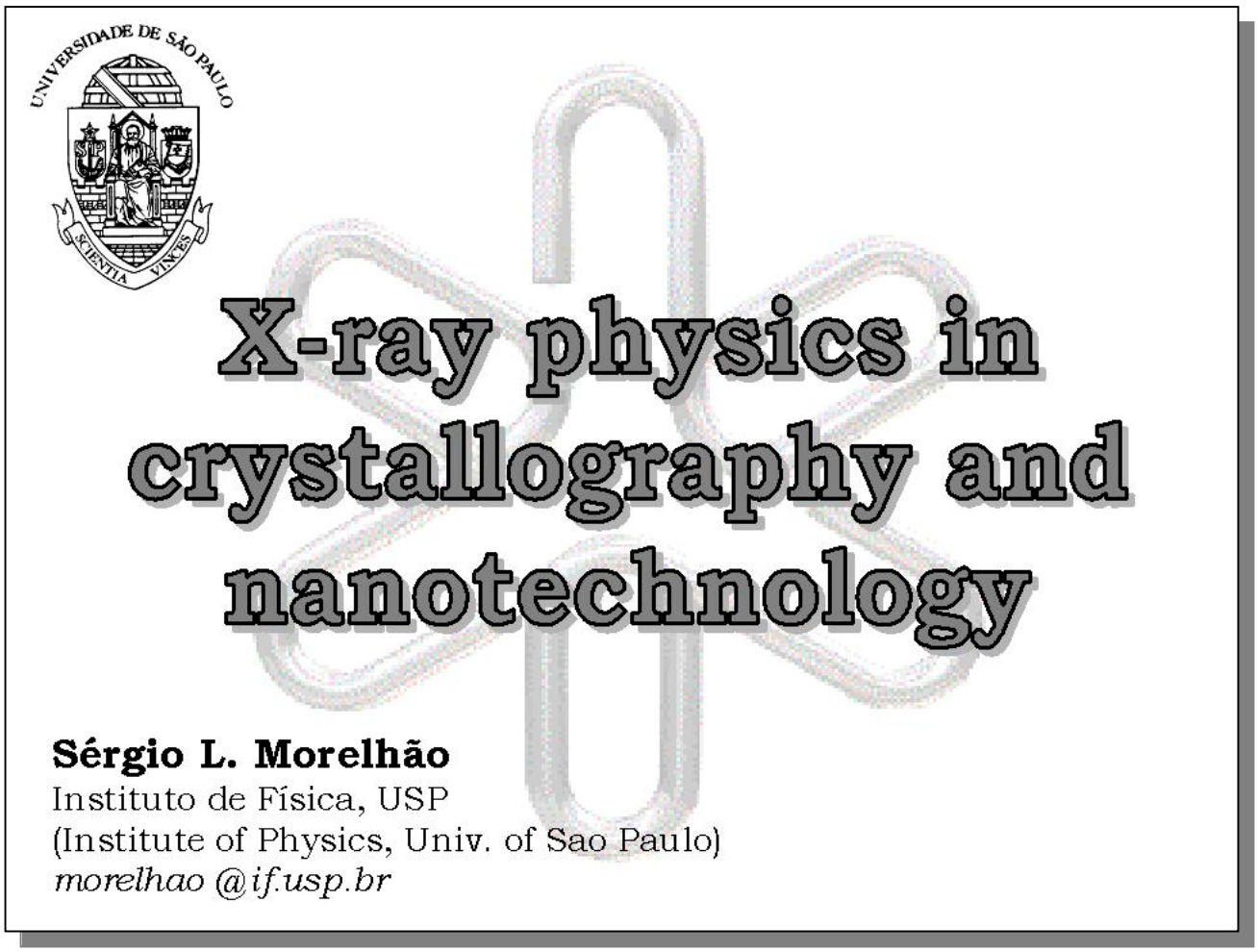
- A assinatura Raman do tecido sadio das lentes [*Laser Phys. Lett.* **2**, 415 (2005)] para alguns mamíferos que poderão ser utilizados no estudo da catarata.

- A presença majoritária de cálcio na mineralização do tecido cortical das lentes, caracterizada via micro-fluorescência de raios X síncrotron (LNLS), e quantificação de elementos traços, com radiação convencional, em colaboração com o Centro de Física Atômica da Univ. de Lisboa e suporte do Projeto de Colaboração Internacional CAPES/CRIGES (proc. No. 140/05). Estudos estes que deverão ser parte do trabalho de mestrado de Wagner Fazio.

- Medidas de alta resolução dos arranjos e dimensões das fibras celulares via microscopia de força atômica [*Micron*, *in-press*[*]], afim de atestar a possibilidade de estudar tecidos oftálmicos por esta técnica e, assim, usufruir das facilidades que a técnica oferece no requisito preparação de amostras; isto quando comparado com as condições de vácuo necessárias para análise de alta-resolução via microscopia eletrônica. O estudo da catarata por microscopia de força atômica, juntamente com análises histológicas comparativas, consistem no projeto de mestrado da Fernanda (Fernanda Virgínia Gozzo), e deverá estar concluído em 2008."

[*] No ato da transcrição desta arguição, a referência do artigo já era conhecida: *Micron* **38**, 286 (2007).

Parte III



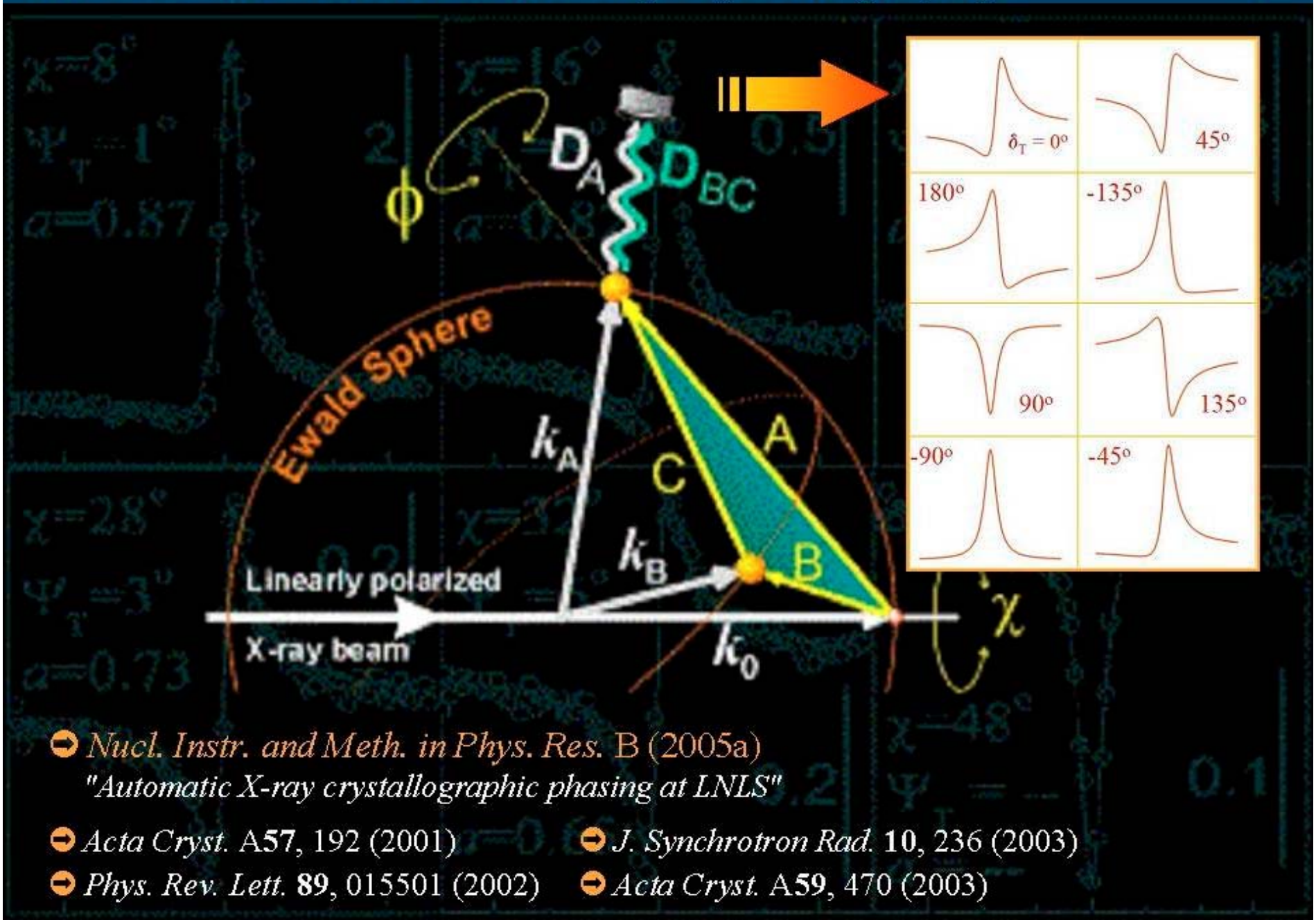
"No último tópico desta argüição vou falar um pouco sobre aplicações da difração de 3-feixes:

- Tanto em cristalografia, no problema da fase em determinação de estruturas cristalinas;

- Como em nanotecnologia, na análise de dispositivos semicondutores nanoestruturados.

E vou falar também, do estudo de filmes amorfos nanoestruturados via refletometria de raios X."

Three-beam diffraction in X-ray crystallography 1



- *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* B (2005a)
  "Automatic X-ray crystallographic phasing at LNLS"
- *Acta Cryst.* A**57**, 192 (2001)
- *J. Synchrotron Rad.* **10**, 236 (2003)
- *Phys. Rev. Lett.* **89**, 015501 (2002)
- *Acta Cryst.* A**59**, 470 (2003)

Slide 1:

"O grande diferencial da difração de raios X de *3*-feixes, em relação a qualquer outra técnica de difração de raios X utilizada em determinação de estruturas, esta no fato dela fornecer uma informação absoluta sobre a estrutura cristalina, ou mais precisamente, sobre o arranjo atômico dentro do elemento de periodicidade da rede cristalina.

Tal informação absoluta é conhecida como fase de tripleto, a qual é invariante com relação ao ponto, ou átomo, que tomamos como origem da célula unitária.

A fase de tripleto nada mais é do que a diferença de fase entre dois campos de onda, $\mathbf{D}_A$ e $\mathbf{D}_{BC}$, que se propagam na mesma direção dentro do cristal quando este é colocado na condição de difração de *3*-feixes: $\boldsymbol{k}_0$, $\boldsymbol{k}_A$ e $\boldsymbol{k}_B$; …

O que é simplesmente a condição angular onde duas reflexão, A e B, difratam simultaneamente o mesmo feixe incidente $\boldsymbol{k}_0$.

Na prática, a fase de tripleto é um dos fatores que determinam como a intensidade de uma destas reflexões simultâneas, no caso ilustrado aqui, da reflexão A, será modulada ao excitarmos a outra reflexão, no caso a reflexão B, pela rotação ϕ do cristal em torno do vetor de difração da primeira reflexão, i.e. da reflexão A.

Notem que, se não houvesse uma reflexão secundária, B, a intensidade da reflexão A seria constante em função da rotação ϕ.

Porém, quando o nó recíproco da reflexão B cruzar a esfera de Ewald (*Ewald sphere*), o campo $\mathbf{D}_{BC}$ é gerado pelo reespalhamento do feixe secundário, $\boldsymbol{k}_B$, na reflexão de acoplamento C.

Ou seja, o campo de onda $\mathbf{D}_{BC}$ surge devido à seqüência de reflexões B+C dentro do cristal.

Aqui ao lado (no alto à direita) mostramos alguns exemplos de como o valor da fase de tripleto (δ_T = 0º, 180º, 90º, -90º, ...) afeta a modulação da intensidade monitorada, i.e. da intensidade da reflexão A, em função da rotação ϕ.

Portanto, determinar experimentalmente o valor da fase de tripleto via difração de *3*-feixes significa, reproduzir a modulação de intensidade, ou perfil de interferência, com uma incerteza mínima do valor da fase.

Fazer isto, extrair valores das fases de tripleto destes perfis, é o que vinha sendo tentado desde que tal possibilidade fora sugerida na década de 70.

Nossa primeira contribuição nesta área de pesquisa foi propor o uso da polarização linear da radiação síncrotron [*Acta Cryst.* A**57**, 192 (2001); *Phys. Rev. Lett.* **89**, 015501 (2002)] como recurso para ajustar a intensidade relativa das ondas, $\mathbf{D}_A$ e $\mathbf{D}_{BC}$, de modo a aumentar a sensibilidade do perfis de interferência ao valor da fase (de tripleto).

Era a princípio uma idéia simples, onde o máximo de resolução de um padrão de interferência entre duas ondas ocorre quando estas duas ondas têm amplitudes de mesma magnitude.

Porém ao medirmos os perfis em função do ângulo de polarização linear (χ) notamos que nenhumas das teorias usadas para descrever o fenômeno da difração de *3*-feixes eram capazes de reproduzir tal conjunto de perfis.

Uma das razões desta discrepância talvez seja o fato das teorias não levarem em conta a perda parcial de coerência entre as ondas difratadas, quer seja por imperfeições cristalinas, ou por características da fonte de radiação.

O fato era que, mesmo se soubéssemos como levar tudo em conta para reproduzirmos os perfis com exatidão, ainda existiriam variáveis com valores desconhecidos, os quais comprometem significantemente a acurácia na medida da fase (de tripleto); … a não ser nos casos de cristais com estrutura conhecida.

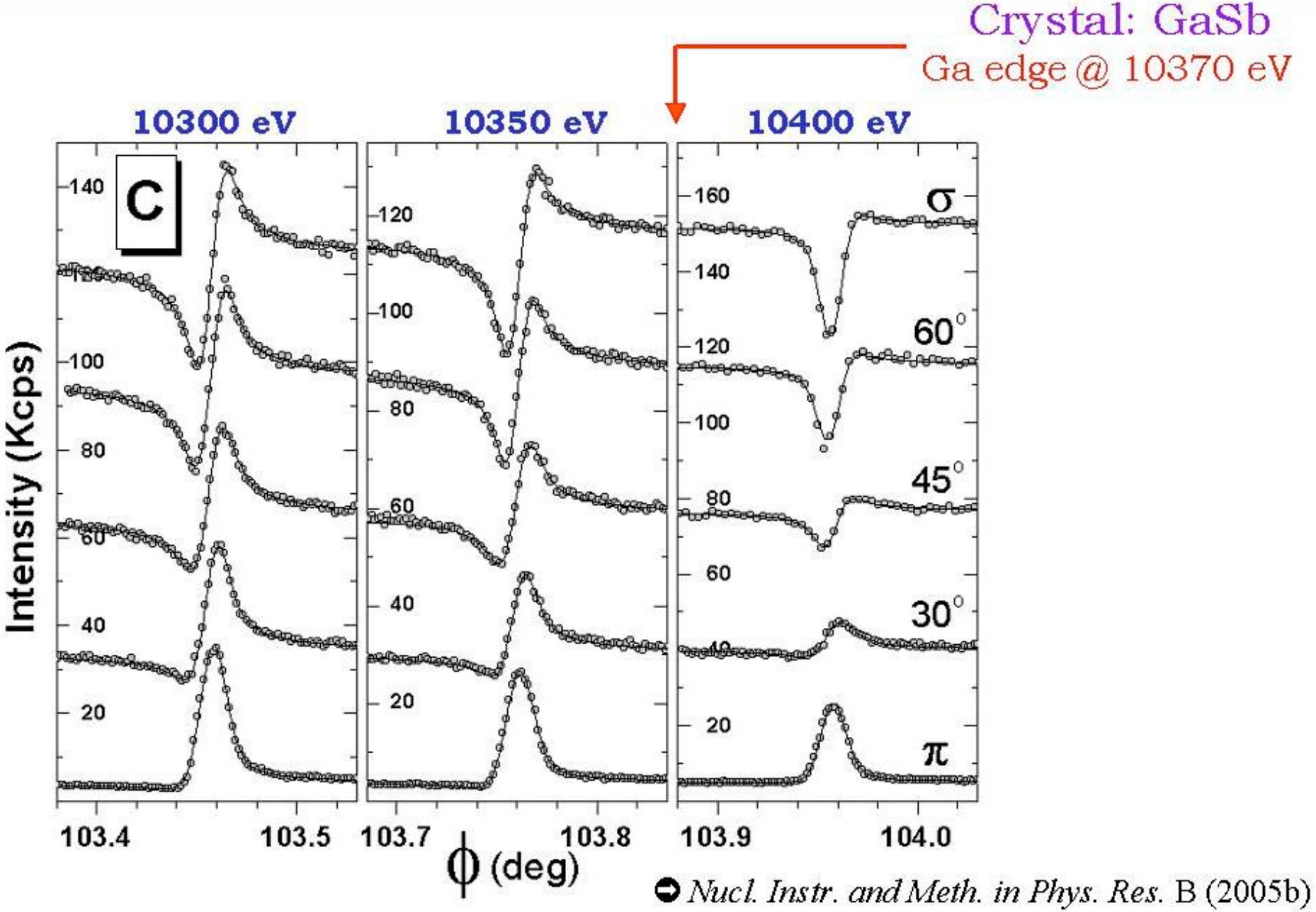
Além disso, uma expressão muito complexa poderia inviabilizar a análise dos perfis experimentais via ajuste de curvas por rotinas comparativas.

Portanto, optamos por uma equação paramétrica que fosse relativamente simples e rápida em termo computacionais para fazer a análise de dados.

O uso desta equação paramétrica e procedimentos de coleta de dados com objetivo de determinação de fase foram temas de mais alguns artigos nesta área de pesquisa [*J. Synchrotron Rad.* **10**, 236 (2003); *Acta Cryst.* A**59**, 470 (2003), *Nucl. Instrum. Meth.* B (2005a)[*]]."

[*] *Nucl. Instrum. Meth.* B **238**, 180 (2005).

Phase triplet x Anomalous dispersion 2



➊ *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* B (2005b)

Slide 2:

"Faseamento completo de cristais via difração de *3*-feixes já tinha, mesmo antes dos nossos trabalhos, um limite intrínseco que era o pequeno número de casos (de difração de *3*-feixes) cujas fases (de tripleto) poderiam ser, de fato, medidas.

Ao incluirmos a polarização mostramos que, além dos poucos casos viáveis para faseamento, seria também necessário medir os perfis das difrações de *3*-feixes em função da polarização. Isto se, um mínimo de acurácia no valor da fase fosse desejado.

Caso contrário, sem uma estimativa da intensidade relativa das ondas simultaneamente difratadas ($\mathbf{D}_A$ e $\mathbf{D}_{BC}$, slide 1), somente podemos determinar o valor da fase como sendo 0 ± 90^o ou $180^o \pm 90^o$.

Contudo, em muitos estudos, um único valor de fase de tripleto, quando medido com boa acurácia, pode ser suficiente para um melhor entendimento da estrutura atômica dos cristais.

Por exemplo, variações nos valores das fases (de tripleto) devido ao efeito de ressonância atômica podem ser diretamente observadas nos perfis de interferência das difrações de *3*-feixes, como mostrado aqui [*Nucl. Instrum. Meth.* B (2005b)[*]], onde um único caso de difração de *3*-feixes é analisado em função da polarização (π, 30^o, 45^o, 60^o, σ) e da energia (10300 eV, 10350 eV, 10400 eV) em torno da borda de absorção do gálio (10370 eV) num cristal de antimoneto de gálio (GaSb).

[*] *Nucl. Instrum. Meth.* B **238**, 175 (2005).

Na polarização π, o plano de incidência da reflexão primária está na posição horizontal. Ou seja, o campo elétrico da onda de raios X incidente está contido no plano que contém o detetor, o vetor de difração da reflexão A (slide 1), e também o eixo da rotação ϕ em torno do qual giramos o cristal para excitar a reflexão secundária B (slide 1).

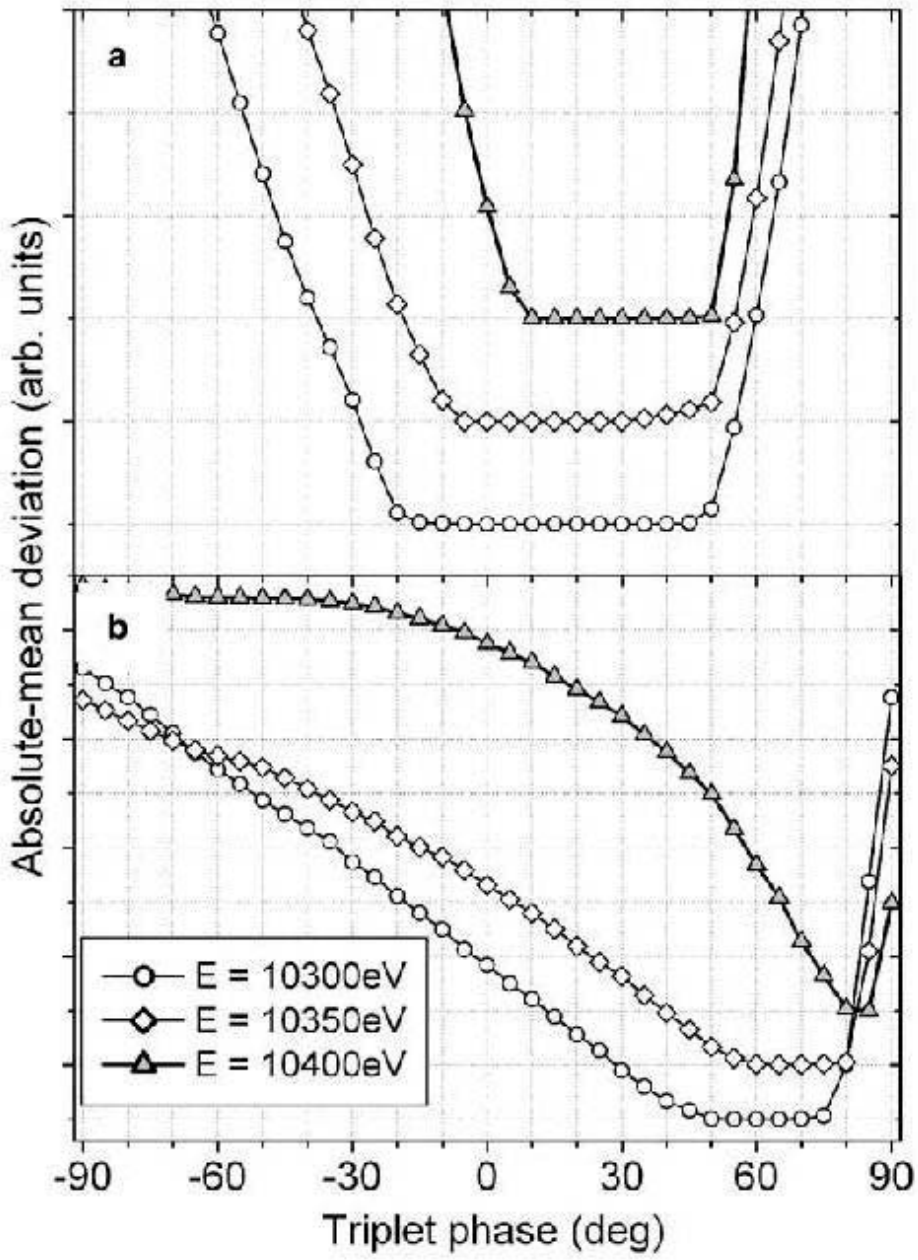
Nesta polarização, π, temos um mínimo de interferência porque a reflexão primária, cuja intensidade é a linha de base de cada varredura ϕ, é muito fraca. Fato este que nos fornece as melhores condições para estimarmos a intensidade relativa das ondas.

No caso particular desta difração de *3*-feixes, o máximo de interferência entre as ondas, isto é, quando elas têm magnitudes de mesma ordem, ocorre na polarização σ, plano de incidência vertical, como vemos pela amplitude dos perfis de interferência.

A variação no valor da fase de tripleto através da borda do gálio é evidente quando comparamos os perfis obtidos com polarização σ nas energias de 10350 e 10400 elétron-volts.

Mas, embora esta variação seja evidente, nosso problema era como determinar, com acurácia, este tipo de efeito. Em outras palavras, com qual precisão poderíamos determinar os valores das fases deste perfis? "

Data analysis procedure



Intrinsic profile:

$$I(\varphi)=|\boldsymbol{D}_1|^2 + |\boldsymbol{D}_2(\varphi)|^2 + \xi \boldsymbol{D}_1 \boldsymbol{D}_2^{*}(\varphi) + \xi \boldsymbol{D}_1^{*} \boldsymbol{D}_2(\varphi)$$

$$D_2(\varphi) = R \frac{w_S}{2(\varphi - \varphi_0) + i w_S} e^{i\delta}$$

peak position

Line profile function:

$$P(\varphi) = \int I(u) G(u - \varphi) du$$

Six adjustable parameters:

$$\boldsymbol{p} = [w_S, R, \xi, w_G, \delta, \varphi_0]$$

Slide 3:

"O maior mérito, na minha opinião, do nosso trabalho em faseamento via difração de *3*-feixes esta no procedimento de análise de dados que propusemos.

Com tal procedimento fomos capazes não somente de obter boas estimativas dos valores de fase, mas também, de determinar com exatidão a acurácia desses valores. Ou seja, colocamos barras de erro nos valores das fases (de tripleto), coisa que até então não existiam.

Isto foi possível porque conseguimos resumir numa única equação, todos os parâmetros que afetam os perfis de interferência.

O perfil intrínseco (*intrinsic profile*) é essencialmente a expressão de interferência de duas ondas, da onda primária, $\boldsymbol{D}_1$ (= $\mathbf{D}_A$, slide 1), e da onda secundária, $\boldsymbol{D}_2(\varphi)$ (= $\mathbf{D}_{BC}$, slide 1), a qual é dada em função do ângulo de rotação do cristal φ (= ϕ, slide 1). A única diferença é o parâmetro csi (ξ), o qual introduzimos para levar em conta a perda de coerência entre as ondas. Notem que, se csi é igual a zero (ξ=0) o perfil será apenas uma superposição de intensidades sem nenhum efeito de interferência, ou seja, será um pico Lorentziano superposto à intensidade primária.

As direções dos campos destas ondas dependem da polarização da onda incidente, mas isto é fácil de ser calculado.

Os outros parâmetros que determinam o perfil intrínseco entram na expressão do campo da onda secundária, $D_2(\varphi)$, os quais são: amplitude relativa R, largura intrínseca w_S, posição azimutal φ_0, e a fase de tripleto δ.

A função do perfil teórico, $P(\varphi)$, é então obtido pela convolução do perfil intrínseco com uma função Guassiana, cuja largura w_G leva em conta tanto a largura instrumental com a mosaicidade do cristal.

Deste modo, ficamos com uma equação que tem 6 parâmetros ajustáveis (w_S, R, ξ, w_G, δ, φ_0) para reproduzirmos um dado perfil experimental, onde a fase (de tripleto) é apenas um desses parâmetros.

O procedimento que adotamos para determinar a fase foi fixar seu valor e tentar reproduzir o perfil experimental ajustando os 5 parâmetros restantes. Obtínhamos assim curvas da qualidade do ajuste em função da fase, como estas curvas (gráficos a e b) de minimização da diferença entres os perfis simulado e experimental (*absolute-mean deviation* versus *triplet phase*).

Dentre todos estes parâmetros, o parâmetro R, o qual esta associado à intensidade relativa das ondas, é o que mais compromete a acurácia dos valores da fase, ou seja, quanto maior a incerteza em R, maior o erro no valor da fase.

Dai a importância de medirmos um mesmo perfil de interferência em polarizações diferentes.

Na prática, o erro no valor da fase corresponde ao conjunto de valores para os quais o melhor ajuste possível é alcançado, ou seja, o erro é dado pela largura do mínimo das curvas de minimização, como por exemplo nestas curvas (gráfico a)...

As curvas de baixo (gráfico b) são do caso (de difração de *3*-feixes) mostrado anteriormente (slide 2). Delas obtemos a variação da fase de tripleto em função da energia: $60^o \pm 10^o$ para 10300 eV, $70^o \pm 10^o$ para 10350 eV, e $85^o \pm 2^o$ para 10400 eV."

Data fitting by genetic algorithm

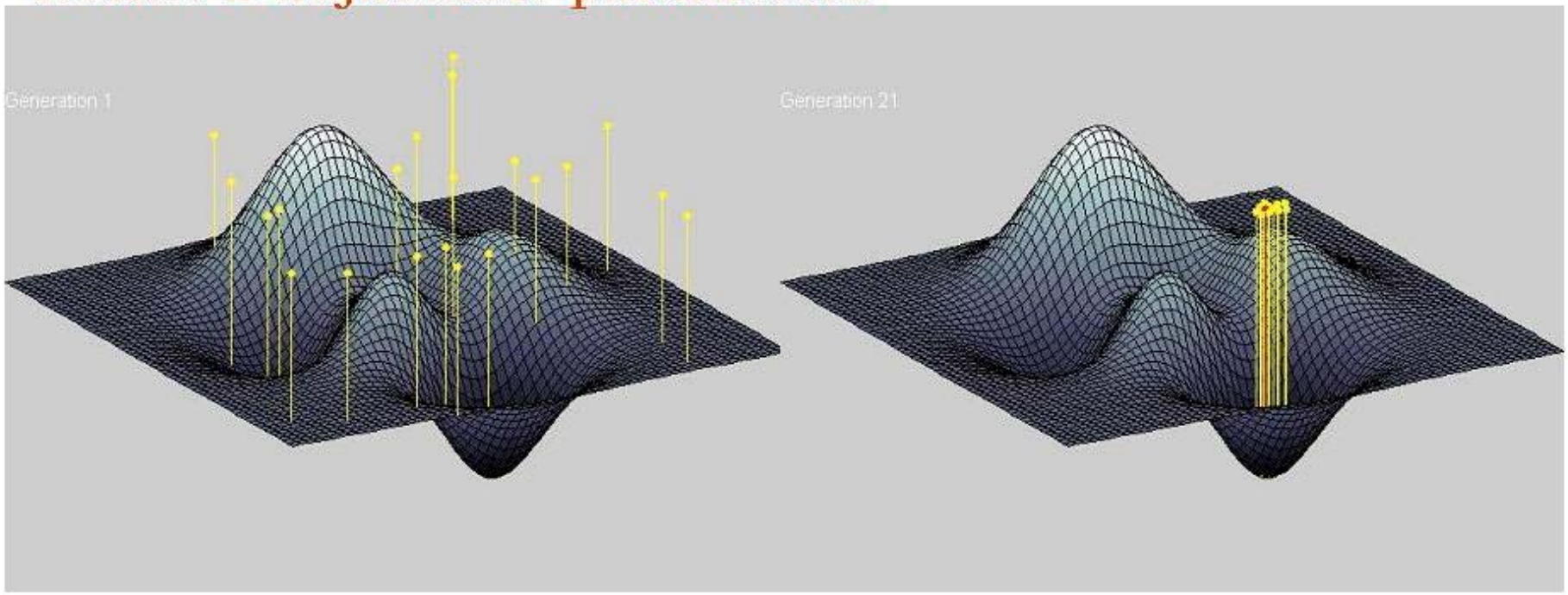
Line profile function:

$$E(\boldsymbol{p}) = \frac{1}{N-1}\sum_{n}^{N} | P_{EXP}(\varphi_n) - P(\boldsymbol{p}, \varphi_n) |$$

Six adjustable parameters:

$\boldsymbol{p} = [w_S, R, \xi, w_G, \delta, \varphi_0]$

Demo: 2 adjustable parameters



Slide 4:

"Para reproduzir os perfis experimentais foi necessário empregarmos uma rotina de ajuste de curvas que, inequivocamente, convergisse sempre para o mínimo global da função hexadimensional, $E(\boldsymbol{p})$, usada para descrever a qualidade do ajuste.

Como os 6 parâmetros (w_S, R, ξ, w_G, δ, φ_0) não são independentes, ou seja, a variação de um pode ser compensada pela variação de outro, tivemos que optar por um algoritmo genético.

Aqui temos uma demonstração visual da eficiência do algoritmo para encontrar o mínimo global desta superfície com dois mínimos próximos. Como vocês podem ver nesta figura animada, as soluções rapidamente convergem para o mínimo da superfície sem ficar preso no mínimo local mais raso.

Usando um processador de 1.6GHz, o ajuste de um único perfil leva poucos segundos, dependendo do valor da largura instrumental, w_G, a qual implica numa convolução numérica com mais ou menos pontos.

Já as curvas da função-erro $E(\boldsymbol{p})$ versus a fase de tripleto (gráficos a e b, slide 3), com 37 pontos, são obtidas em alguns minutos.

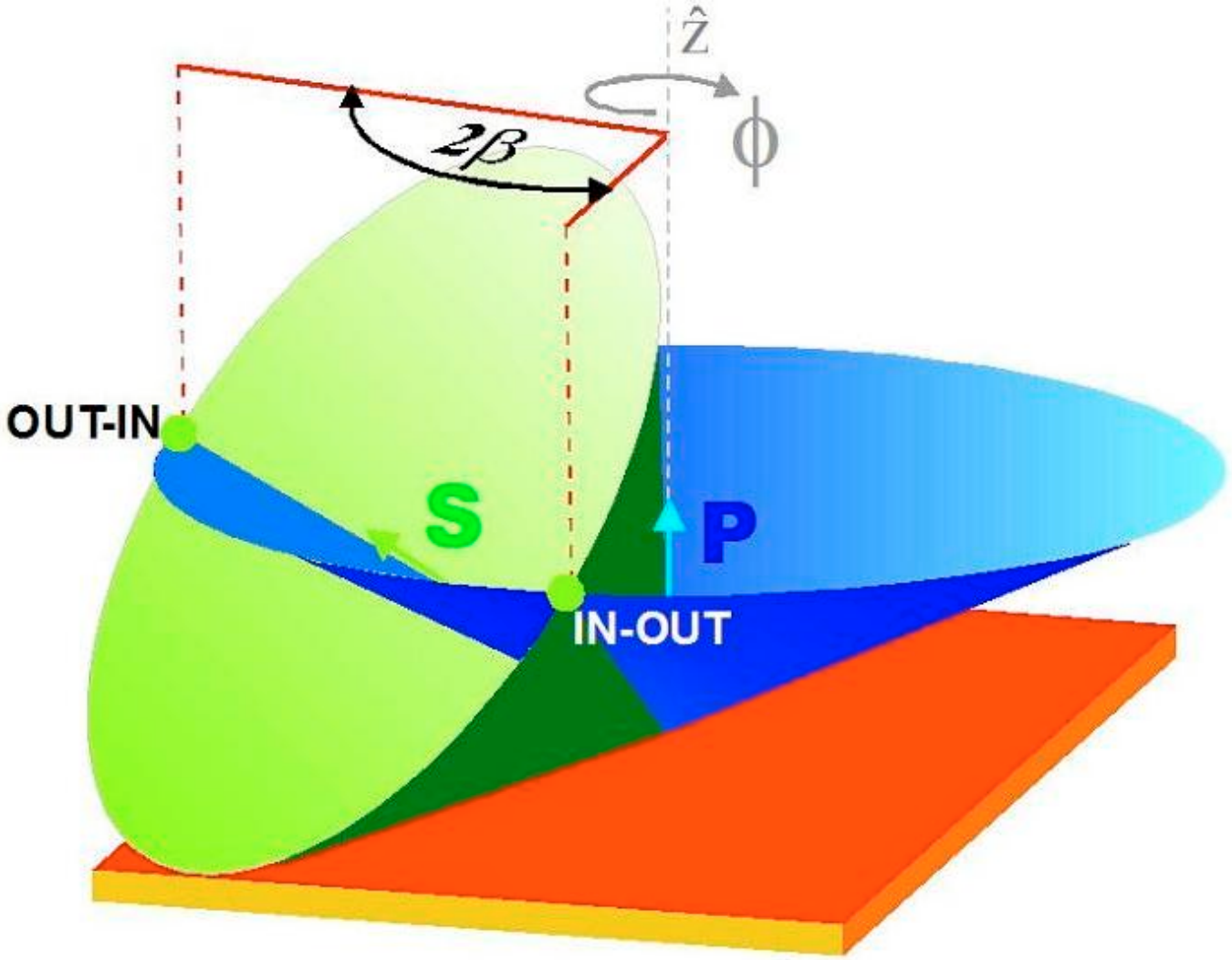
Bom,... o que apresentei para vocês foi o procedimento que desenvolvemos para analisar os perfis de interferência da difração de *3*-feixes, tendo como objetivo extrair valores da fase de tripleto com boa acurácia.

Porém, em algum instante, percebemos que além do valor da fase, um outro parâmetro tinha significado físico, e poderia ser útil em alguns estudos.

Este outro parâmetro que estou falando é a posição azimutal, φ_0, da difração de *3*-feixes.

Com uma função de perfil de linha capaz de extrair a posição azimutal das difrações *3*-feixes com precisão, mesmo no caso de perfis assimétricos, tínhamos em mãos então, um método ultra-preciso para se determinar parâmetros de rede em monocristais."

Three-beam diffraction geometry 5



Ultra-precise lattice parameter measurements, in principle. Hindered by mechanical imprecisions and residual sample misalignments

Slide 5:

"Além da descrição no espaço recíproco, a geometria da difração de *3*-feixes também pode ser visualizada no espaço direto via cones de Bragg.

Ao incidirmos um feixe de raios X pela geratriz comum a dois cones de Bragg, estaremos excitando uma difração de *3*-feixes, ou seja, as duas reflexões, representadas aqui por P e S, estarão difratando simultaneamente o mesmo feixe incidente.

A rotação ϕ do cristal em torno do vetor de difração da reflexão P, chamada de reflexão primária por convenção, excitará portanto a reflexão secundária S duas vezes: uma quando o feixe passa de fora para dentro (OUT-IN) do cone da reflexão S (cone verde), e outra ao sair (IN-OUT) do cone. Isto assumindo a rotação ϕ do cristal no sentido horário, de modo que o feixe de raio X percorre o cone primário (azul) em sentido oposto.

A distância angular 2β, medida sobre o cone primário, entre estas duas posições, OUT-IN e IN-OUT, onde uma mesma difração de *3*-feixes ocorre, fornece, a princípio, um valor preciso do parâmetro de rede do cristal.

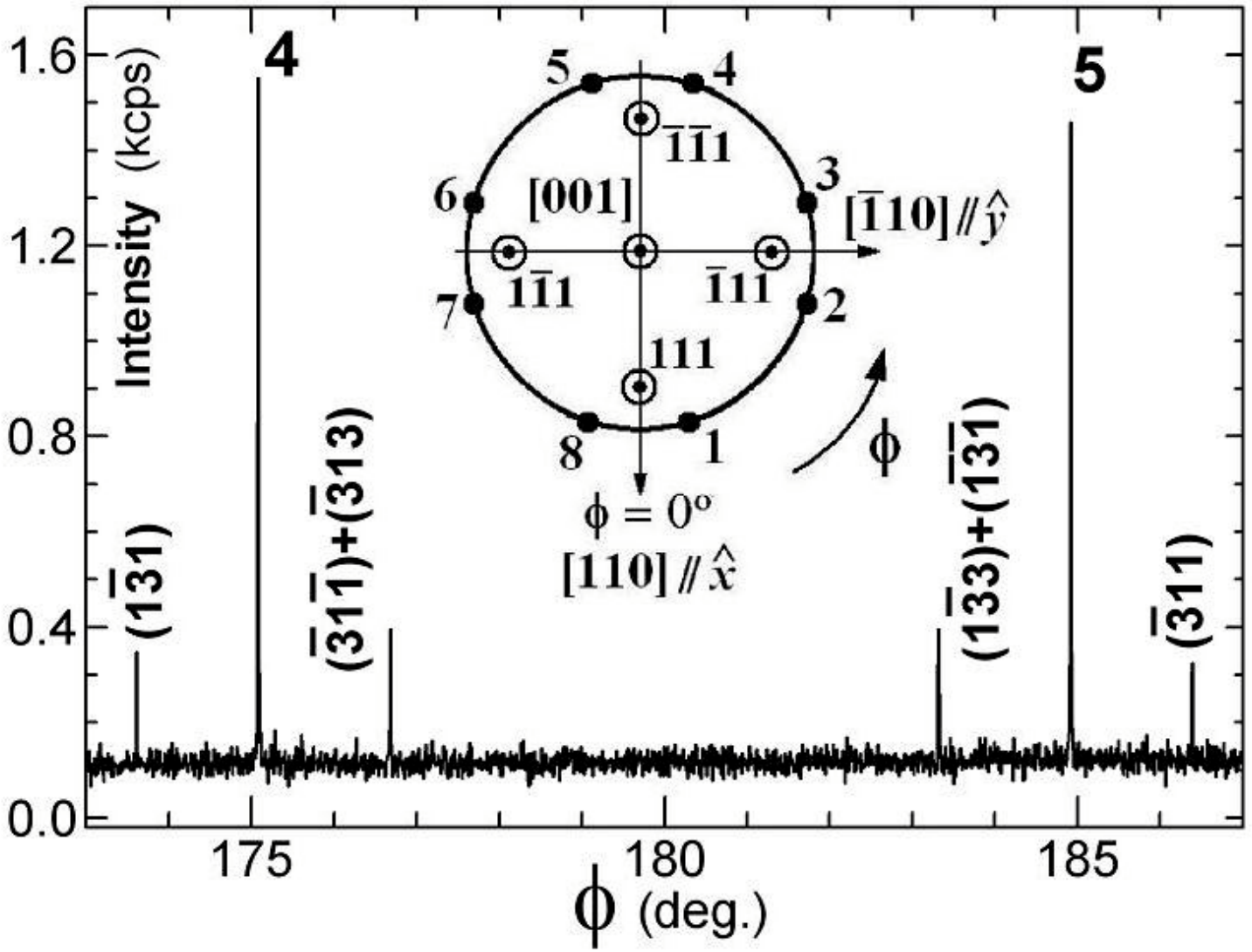
Porém, mesmo tendo em mãos um função de perfil de linha [$P(\varphi)$, slide 3, com $\varphi = \phi$] capaz de levar em conta a assimetria dos perfis de interferência observados nas intersecções dos cones, faltava ainda resolver dois outros problemas:

- A precisão mecânica da rotação ϕ por intervalos grandes, de dezenas de graus;

- E o fato de que, na prática, sempre existe um desalinhamento residual entre o vetor de difração primário (**P**) e o eixo ($\hat{z}$) da rotação ϕ do goniômetro."

X-ray Renninger Scanning - XRS 6

Azimuthal scan of the 002 GaAs reflection @ 9320 eV. Umwegs 1 to 8 (only 4 and 5 in the scanned range) are used for in-plane strain determination.



Slide 6:

"Aqui temos o exemplo de uma varredura ϕ, que também é chamada de varredura azimutal (*azimuthal scan*) ou ainda de varredura Renninger, onde a reflexão primária é a reflexão 002 do GaAs, cuja intensidade corresponde à linha de base desta varredura.

Os picos de intensidade indicam ocorrências de difrações de *3*-feixes, algumas das quais coincidentes.

Por motivos históricos, quando a difração de *3*-feixes claramente contribui no sentido de aumentar a intensidade primária, ou seja, ela aparece como um pico positivo sobre a linha de base, como nos casos vistos nesta varredura, chamamos de *umweg*, que é uma abreviação do termo *umweganregung* usado para denominar o fenômeno pela primeira vez [Renninger 1937].

Os *umwegs* 4 e 5 têm reflexões secundárias da família 111. Numa varredura de 360 graus, haverá 8 destes *umwegs*, correspondendo às posições OUT-IN e IN-OUT de quatro reflexões secundárias desta família (111, $1\,\bar{1}\,1$, $\bar{1}\,\bar{1}\,1$, $\bar{1}\,11$).

Por exemplo, os *umwegs* 1 e 4 correspondem à entrada e saída da mesma reflexão secundária $\bar{1}\,11$ na esfera de Ewald (slide 1), ou seja, posições OUT-IN e IN-OUT (slide 5), respectivamente.

Nosso objetivo era medir as posições ϕ destes *umwegs* intensos afim de determinar tensões superficiais induzidas na rede cristalina do GaAs quando este é usado de substrato para crescimentos epitaxiais."

Theortical aspects

Line-profile function for peak position measurements

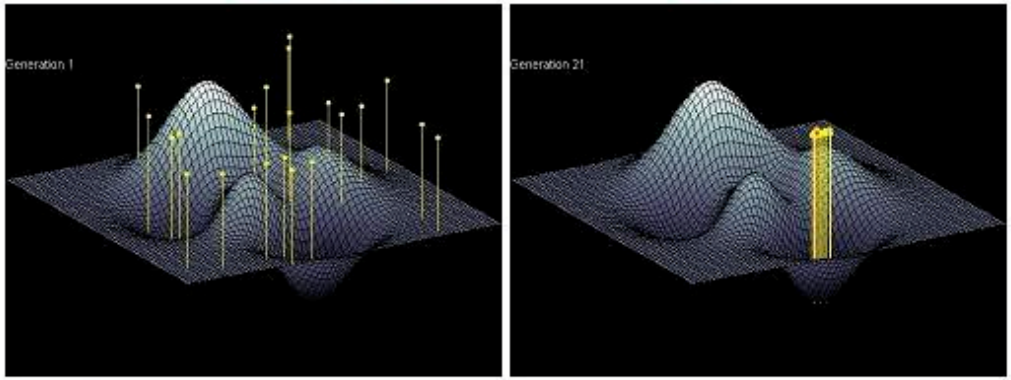
$$I(\varphi) = \{|D_1|^2 + |D_2(\varphi)|^2 + \xi D_1 D_2^*(\varphi) + \xi D_1^* D_2(\varphi)\} * G(\varphi)$$

where the intrinsic profile is given by

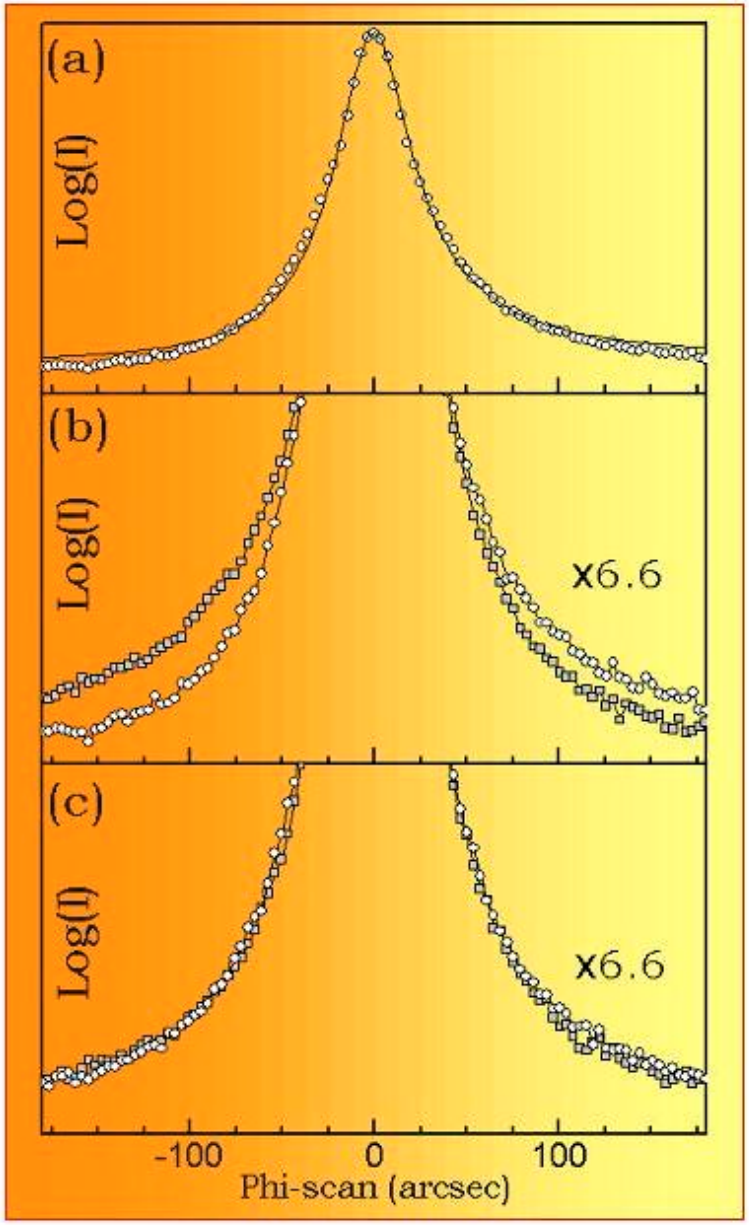
$$D_2(\varphi) = R\frac{w_S}{2(\varphi - \varphi_0) - iw_S}e^{i\delta}$$

which includes the $Umweg$ peak position at φ_0, its invariant phase triplet δ, its relative strength R^2 regarding the base-line intensity $|D_1|^2$, i.e. the primary intensity, and the intrinsic width w given in $w_S = \pm w$. A convolution with a gaussian function $G(\varphi)$, of width w_G (FWHM), accounts for both mosaicity and instrumental broadening. The last adjustable parameter $\xi \in [0, 1]$ is physically related to crystalline perfection [14], but here its is used just to tune the peak asymmetry. For instance, symmetric peaks are obtained either when $\xi = 0$, regardless the value of δ, or when $0 < \xi \leq 1$ and $\delta = \pm 90^o$. In fact, to fit the experimental intensity data the phase δ can be set to a fixed value, 0 or 180^o, and then by adjust the other five parameters, w, R, ξ, w_G, and φ_0, the peak position φ_0 is obtained whatever the peak presents some asymmetry or not, as we shall demonstrate.

Fitting by genetic algorithm



Umweg peak asymmetry @ 9320eV
(1,1,1) or (-1,-1,1) -> δ = +83.3°
(-1,1,1) or (1,-1,1) -> δ = -87.0°



Slide 7:

"Para fazer isso, nosso primeiro passo foi aprender como utilizar a equação paramétrica, ou função de perfil de linha (*line-profile function*) empregada anteriormente em determinação de fase, mas agora com o objetivo de medir as posições (φ_0) dos *umwegs* sem que a assimetria deles comprometesse as medidas.

A conclusão foi mais ou menos obvia…

Os erros nos valores das posições ocorriam somente quando ignorávamos a assimetria dos *umwegs*, mesmo quando esta era tão pouca quanto vista aqui (figura a).

Ao fixarmos a fase em +90 ou -90 graus ($\delta = \pm 90^o$), ou ao zerarmos csi ($\xi = 0$), o perfil intrínseco é uma Lorentziana, que é uma função simétrica em relação ao centro do pico.

Portanto, o único detalhe no qual precisávamos prestar atenção era identificar se o valor da fase estava no intervalo 0 ± 90^o ou $180^o \pm 90^o$.

Feito isso, e deixando livre os outros parâmetros da equação, o algoritmo de ajuste de curvas fornecia valores da posição φ_0 com uma variação, entre um ajuste e outro, muito menor que a acurácia mecânica nominal do goniômetro usado nas medidas.

A importância de poder levar em conta a assimetria dos perfis estava no fato de que, sem fazer isto, obtínhamos parâmetros de rede com valores um pouco diferentes, mas fora das barras de erro, ao medirmos reflexões em direções ortogonais.

Isto ocorria porque, embora os *umwegs* investigados sejam originados por reflexões da mesma família 111, o fato do GaAs ser um cristal sem centro de

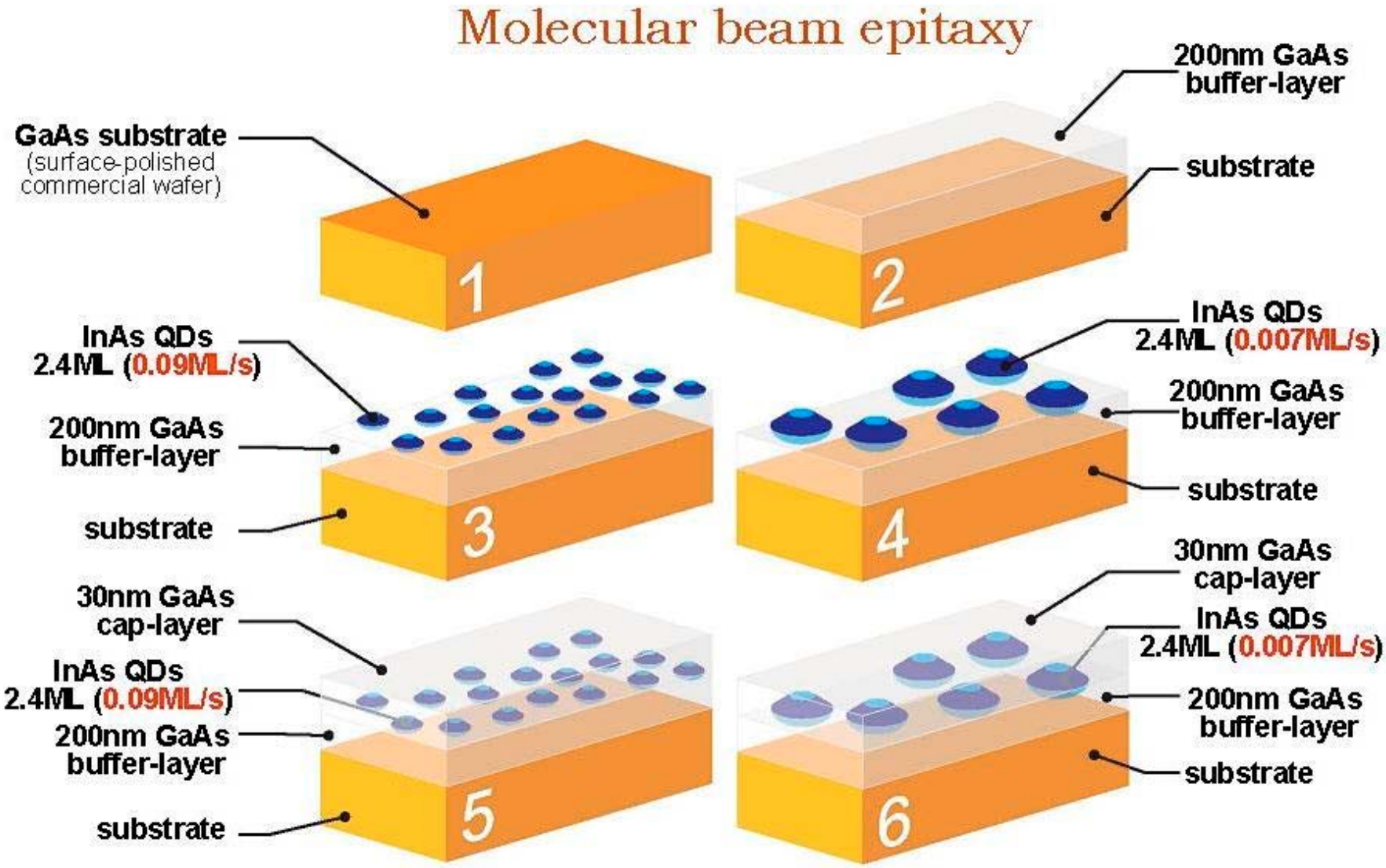
inversão implica que as fases de tripleto terão magnitudes diferentes quando os efeitos de ressonância atômica não forem totalmente desprezíveis.

Para fótons de 9320 elétron-volts, os *umwegs* com componentes ao longo da direção 110 (*umwegs* 2, 3, 6 e 7, slide 6) têm a mesma fase de 83,3 graus [(1,1,1) or (-1,-1,1) -> δ = +83.3^o], mas os outros *umwegs*, com componentes ao longo da direção $1\,\bar{1}\,0$ (*umwegs* 1, 4, 5 e 8, slide 6) têm fase de -87 graus [(-1,1,1) or (1,-1,1) -> δ = -87.0^o].

Quanto mais próximo de zero, ou de 180 graus, é o valor da fase, maior a assimetria do perfil (slide 1), como pode ser claramente visto aqui (figuras b e c) ao superpormos os perfis medidos nas posições de OUT-IN e IN-OUT.

Na figura b a assimetria dos perfis com fase de 83,3 graus é evidente, enquanto que na figura c os perfis com fase de -87 graus praticamente não apresentam assimetria.

Theortical aspects 8



Slide 8:

"Uma vez aprimorado o método para medir com precisão as posições azimutais dos *umwegs*, escolhemos um conjunto de amostras preparadas sistematicamente para o estudo que tínhamos em mente.

Queríamos entender em qual etapa do processo de preparação de dispositivos com pontos quânticos (QDs) cobertos, era introduzida uma tensão residual que havíamos observado antes com esta mesma técnica.

O sistema em questão eram pontos quânticos de arseneto de índio, InAs, crescidos por MBE (*molecular beam expitaxy*) sobre substrato de GaAs 001 e cobertos com uma fina camada (*cap-layer*) de GaAs.

As 6 amostras usadas no estudo, esquematizadas aqui, representam as diferentes etapas do processo de crescimento:

- Temos somente o substrato comercial (*substrate*) (1);

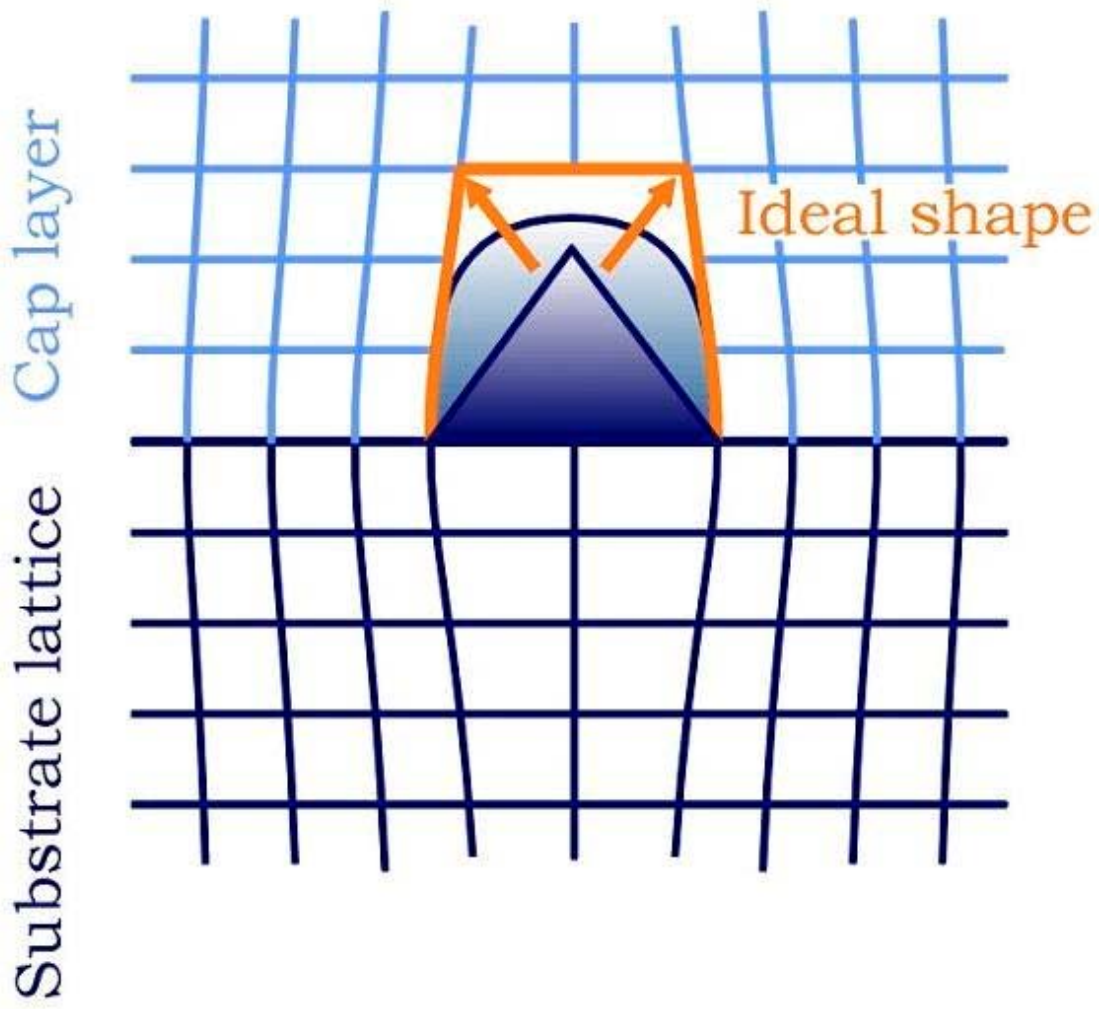
- Depois o substrato somente com a camada-tampão (*buffer-layer*) (2);

- Depois amostras com alta (3) e baixa (4) densidades de pontos quânticos expostos;

- E por fim as mesmas amostras 3 e 4, mas agora com os pontos quânticos cobertos ($3 \rightarrow 5$, $4 \rightarrow 6$) por 30 nanometros de GaAs."

Motivation

Expansive strain field over the dots



- Would the expansive field favor diffusion of In ??
- Would that be responsible for the observed reduction in the optical activity of buried InAs QDs ??

- Research project for graduated student: **Raul O. Freitas**

"Strain field of InAs QDs on GaAs (001) substrate by synchrotron X-ray Renninger scanning"
5th Conference on Low Dimensional Structures and Devices (Cancun, 2004)

Slide 9:

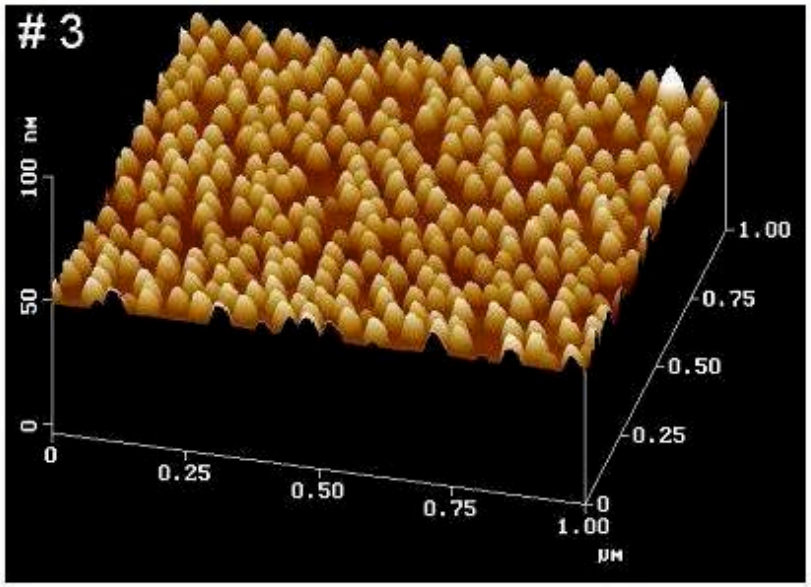
"A motivação em tentar determinar as tensões residuais no processo de cobrimento dos pontos quânticos, reside na possibilidade de que, dependendo da forma e densidade dos pontos quânticos (*dots*), o cobrimento deles pode favorecer ainda mais a difusão do índio no dispositivo e com isso contribuir para reduzir a atividade óptica das nanoestruturas após o cobrimento.

A tensão residual nestes sistemas foi um dos temas discutidos na quinta conferência internacional em dispositivos e estruturas de baixa dimensão (*5th Conference on Low Dimensional Structures and Devices*), quando apresentamos os resultados obtidos para uma única amostra com pontos quânticos cobertos.

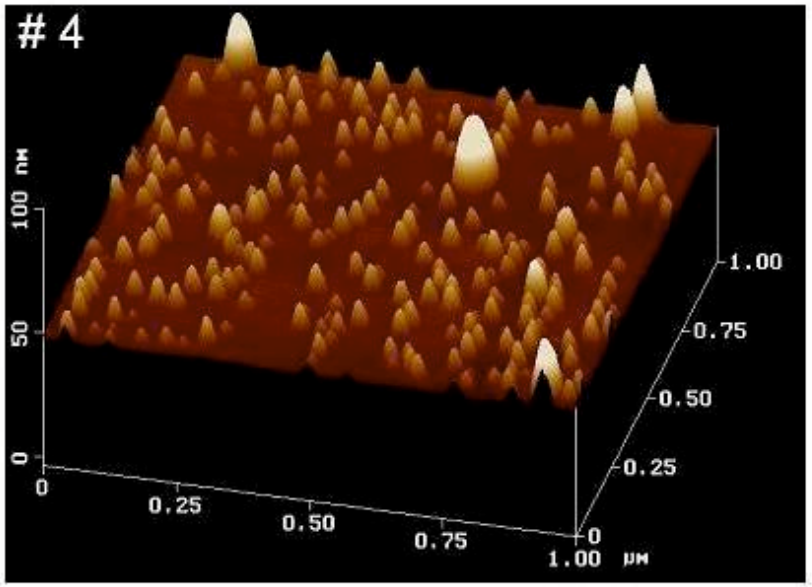
Em função disso, elaboramos este conjunto de amostras (slide 8) e o projeto de pesquisa para o doutorado do Raul (Raul O. Freitas)."

Atomic Force Microscopy - AFM

InAs QDs / GaAs (001) by M.B.E.



2.4 ML (0.09 ML/s)
high-density of QDs



2.4 ML (0.007 ML/s)
low-density of QDs

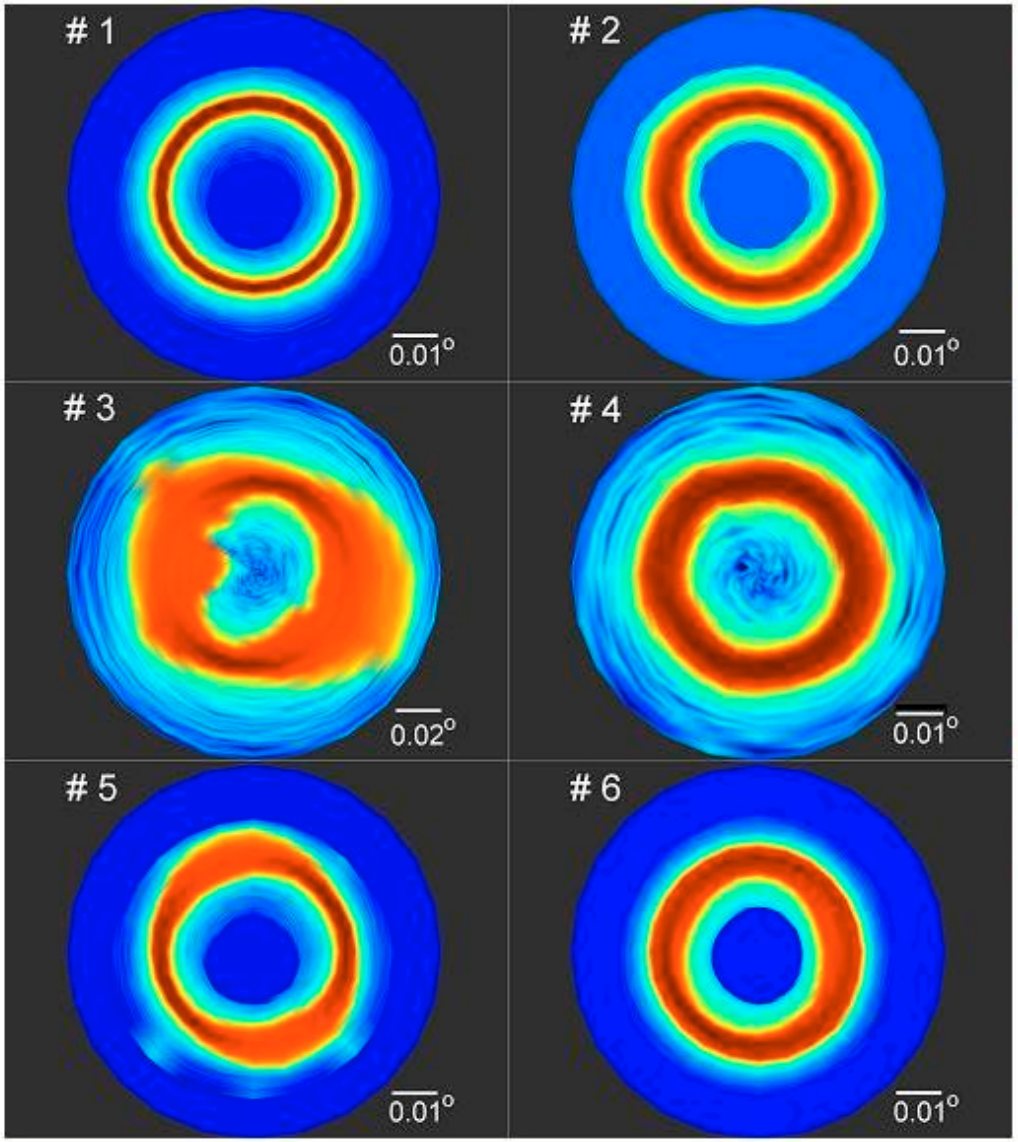
LNLS

Slide 10:

"Através da microscopia de força atômica (AFM), podemos 'ver' os pontos quânticos expostos.

Tanto na amostra com alta densidade (imagem #3) como na amostra com baixa densidade (imagem #4) de pontos quânticos."

Pole diagrams



Each figure shows 24 rocking-curves of the 002 GaAs reflection (azimuthal angle increment of 360°/24 = 15°). X-ray photon energy of 9320eV. Bragg angle of 13.61°.

Slide 11:

"Durante o alinhamento da reflexão 002 do GaAs com o eixo de rotação ϕ do goniômetro, notamos uma dependência significante do perfil da curva de refletividade (*rocking-curve*) em função do ângulo azimutal ϕ.

Para caracterizar esta dependência nas amostras (slide 8), construímos um diagrama de polo para cada uma delas. Sendo cada diagrama formado por 24 curvas de refletividade, incrementadas de 15 graus em ϕ (*azumuthal angle increment*), e interpoladas com auxílio de um programa gráfico.

De um modo geral, estes diagramas permitem inferir que:

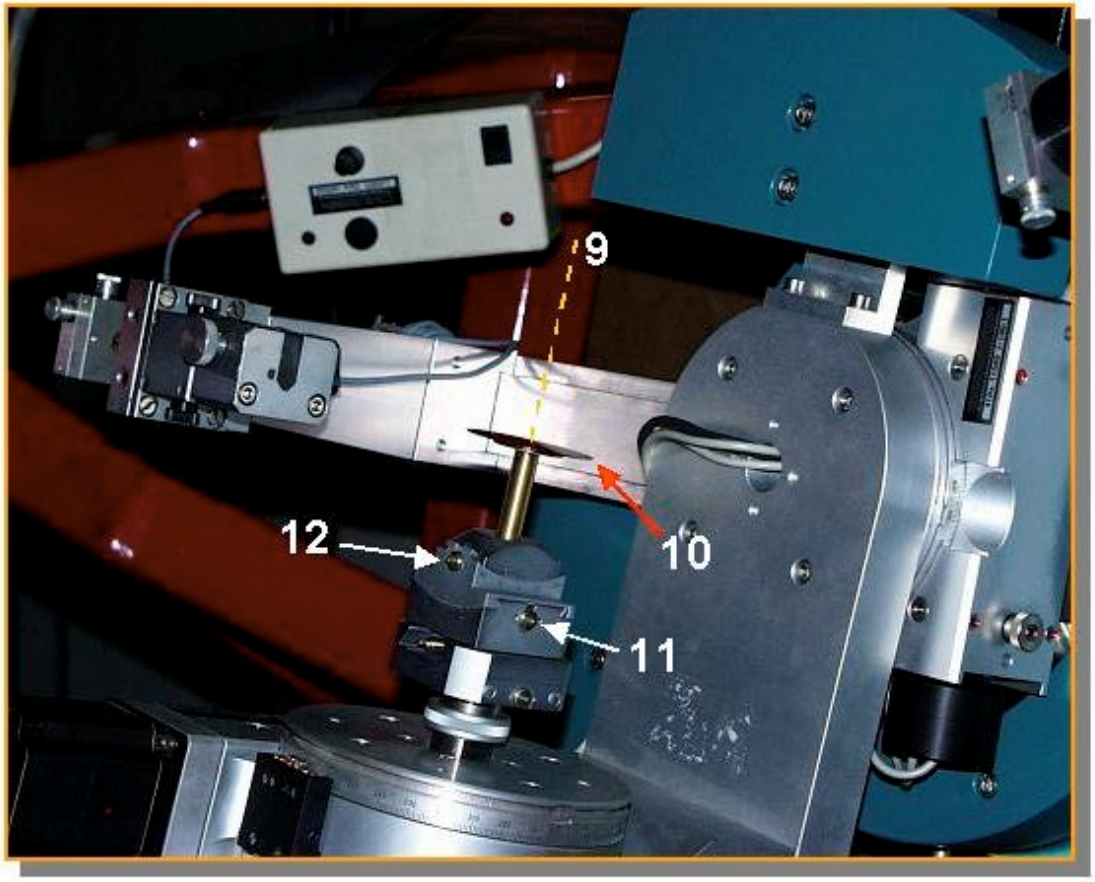
- O substrato aparentemente tem boa qualidade cristalina, apresentando um perfil estreito e uniforme (diagrama #1);

- Mas o crescimento epitaxial da camada-tampão aumentou a largura da curva de refletividade (imagem #2), o que indica a existência de defeitos na superfície do substrato que até então não eram visto pela reflexão simétrica 002;

- Pontos quânticos expostos aumentam o espalhamento difuso (imagens #3 e #4) e afetam a uniformidade da curva de refletividade (imagem #3), principalmente na amostra com maior densidade de pontos quânticos.

- O cobrimento dos pontos quânticos elimina o espalhamento difuso (imagens #5 e #6), mas não recupera a uniformidade das curvas de refletividade (imagem #5)."

Experimental setup



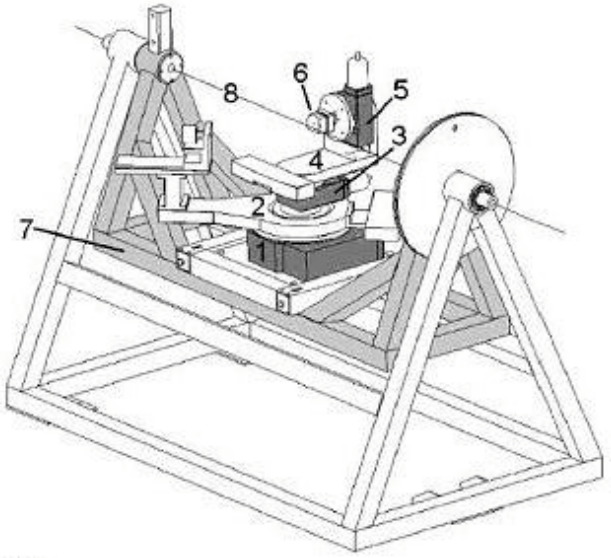


Figure 3
X-ray diffractometer for accurate triplet-phase determination. Parts 1 to 6 are components of the three-axis goniometer, 7 is the χ-table, and 8 shows the incidence-beam direction. 1, 3 and 5 are the 2θ, ω and ϕ rotation stages of the goniometer, respectively. 2 is the detector arm and 4 is attached to the ω axis. The goniometric head, 6, contains the ω' and ω'' arcs (Fig. 2) for precisely aligning the diffraction vector along the ϕ axis. In this figure, the incident plane is at the horizontal position.

J. Synchrotron Rad. (2003). **10**, 236–241

Minimum step width of 0.0002° in both
ω and ϕ rotation stages

Slide 12:

"Voltando ao nosso objetivo inicial que era medir os *umwegs* da família 111 que ocorrem sobre a reflexão primária 002, precisamos ainda resolver como tratar eventuais imprecisões mecânicas do equipamento, assim como contabilizar possíveis desalinhamentos residuais entre o vetor de difração primário (A, slide 1 ou P slide 5) e o eixo da rotação ϕ (9 na imagem à esquerda).

Nesta foto, além do eixo ϕ (9), podemos ver também a amostra (10), e os parafusos (11,12) de alinhamento da amostra na cabeça goniométrica (6 na figura à direita).

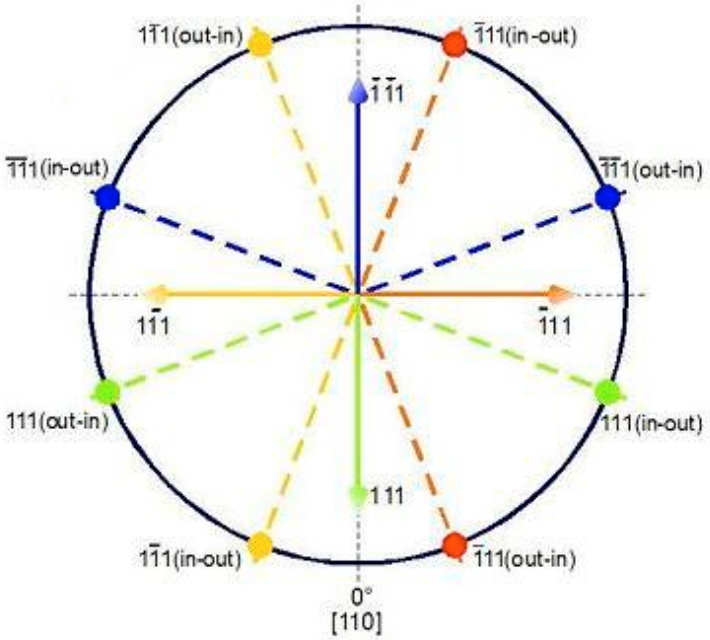
Pelo fato do eixo ϕ rotacionar livremente por mais de 360 graus (5 na figura à direita), a imprecisão mecânica é facilmente aferida medido-se as posições dos *umwegs* sem alterar o sentido de rotação do eixo ϕ.

O desalinhamento residual é inevitável e compromete, na mesma magnitude de seu valor, o erro na posição de alguns *umwegs*."

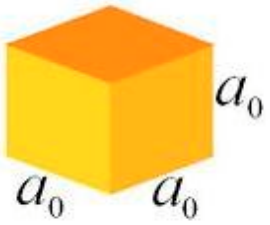
Data collection procedure

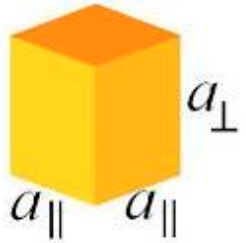
111		$\bar{1}\bar{1}1$		$\bar{1}11$		$1\bar{1}1$	
OUT-IN	IN-OUT	OUT-IN	IN-OUT	OUT-IN	IN-OUT	OUT-IN	IN-OUT
-85.0859049	85.0782008	94.9033287	265.0894850	4.9027890	175.0887776	184.9139900	355.0794706
-85.0861654	85.0784238	94.9032414	265.0894745	4.9025233	175.0887599	184.9140256	355.0792430
-85.0865884	85.0785507	94.9034478	265.0897390	4.9024604	175.0887012	184.9138394	355.0793962
85.08205285		85.09307815		85.09299430		85.08274030	
85.08229460		85.09311655		85.09311830		85.08260870	
85.08256955		85.09314560		85.09312040		85.08277840	
85.08230(25)		85.09311(3)		85.09307(6)		85.08270(8)	

$\bar{\beta}_{110}$	85.08771(15)	$\bar{\beta}_{\bar{1}10}$	85.08789(7)
ν_{110}	$6.3(4) \times 10^{-5}$	$\nu_{\bar{1}10}$	$5.8(2) \times 10^{-5}$



$$\beta(\nu) = 85.08984^{o} - 33.8^{o}\nu$$





$$Vol = a_0^3 = a_\perp \cdot a_\parallel^2 \qquad a_\parallel = (1-\nu)a_0 \qquad a_\perp = (1+2\nu)a_0$$

Slide 13:

"Para demonstrar na prática como corrigir os erros de desalinhamento residual das amostras, fizemos um alinhamento grosseiro da amostra número 1, que era somente o substrato (*substrate*, slide 8), e medimos as posições dos *umwegs* por três vezes conforme mostrado nesta tabela (linhas 3, 4, e 5).

Os efeitos do desalinhamento eram evidentes quando calculávamos a abertura do cone de Bragg (linhas 6, 7 e 8 da tabela) para cada uma das reflexões secundárias (linha 1), valor este que corresponde à metade da diferença angular (2β, slide 5) entre as posições de IN-OUT e OUT-IN.

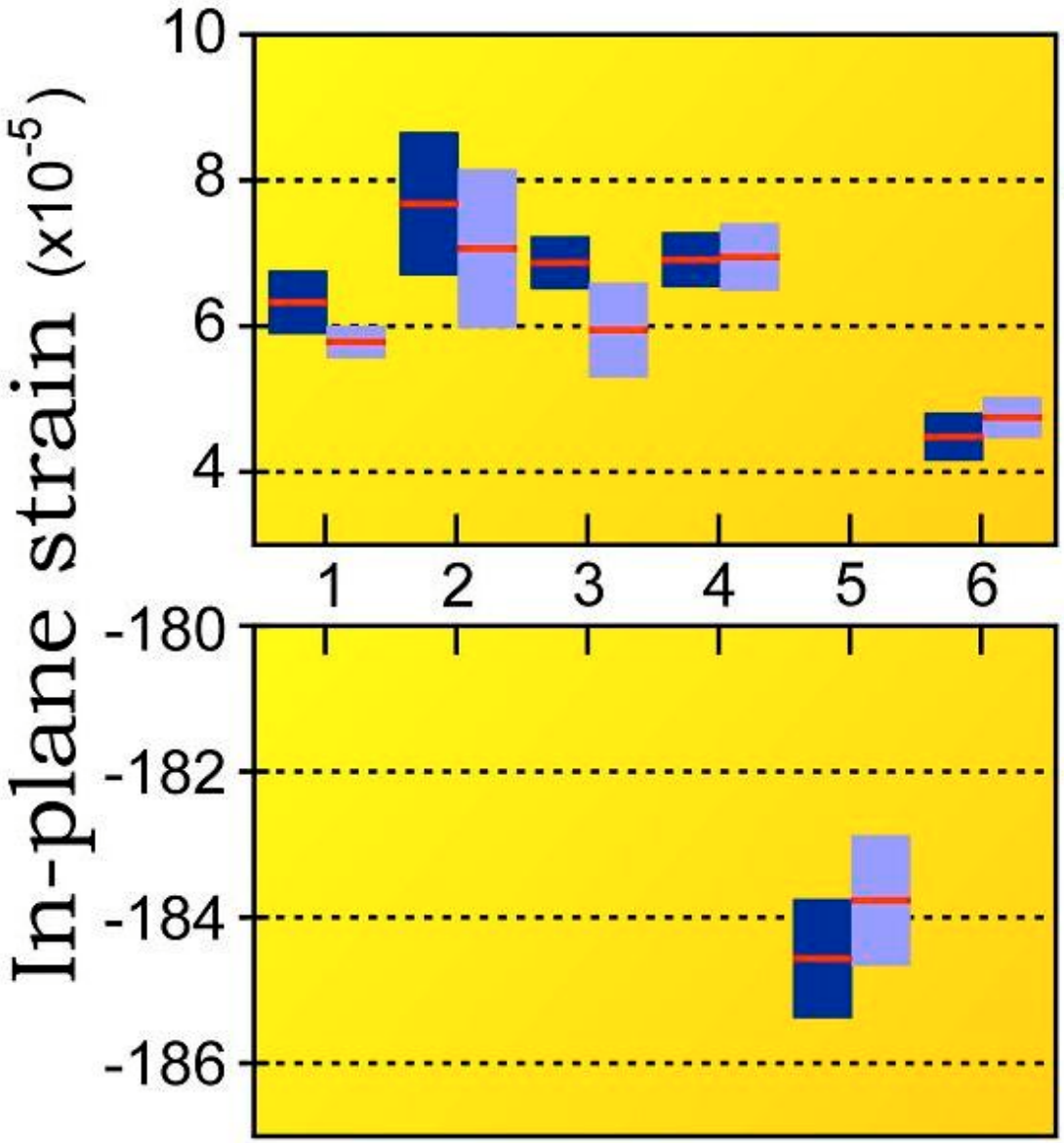
A imprecisão instrumental nos valores das aberturas dos cones, dada nesta linha (linha 9), é bem menor do que a variação de uma reflexão (secundária) para outra.

Isto claramente mostra o efeito do desalinhamento da amostra, que para ser corrigido, basta tomarmos o valor médio entre cones opostos.

Obtemos assim o ângulo β médio com relação a duas direções ortogonais no plano da amostra ($\beta_{[110]}$ e $\beta_{[\bar{1}10]}$), estes sim com barras de erro parcialmente coincidentes.

A partir dos valores de β médio (linha 10), calculamos a deformação nü (ν, linha 11) do parâmetro de rede ($a_{||}$) no plano da amostra, assumindo uma célula unitária de volume constante para pequenas deformações tetragonais. "

XRS results



Compressive strain
$\nu > 0$

Compressive/expansive strain regarding nominal values for GaAs lattice constant (5.6534Å) and X-ray photon energy of 9320eV

Expansive strain
$\nu < 0$

Slide 14:

"As medidas de deformação no plano (*in-plane strain*, ν) para as 6 amostras (slide 8) estão resumidas neste gráfico;

Para cada amostra temos duas medidas independentes, correspondendo às direções 110 ([110], barra de erro escura) e -110 ([$\bar{1}$10], barra de erro clara).

O primeiro fato importante que se nota é que, para as amostras de número 1 a 4, os valores de nü (ν) estão todos compreendidos num intervalo estreito, um pouco menor do que $\pm 2\times10^{-5}$ em torno de 7×10^{-5}.

Isto atesta a precisão do método, capaz de fornecer medidas de parâmetros de rede com um erro inferior a 10^{-4} angstrons, ou seja, na quinta casa decimal.

Isto também mostra que o crescimento da camada-tampão, amostra 2, e dos pontos quânticos, amostras 3 e 4, não produziram nenhuma tensão residual além daquela que já existia no substrato, amostra 1; se é que existia alguma.

Os valores medidos podem estar em torno de uma deformação nula, já que a medida da deformação depende da razão entre os valores nominais do parâmetro de rede do GaAs (5.6534Å) e da energia dos fótons (9320eV).

Como a acurácia com a qual podemos escolher a energia dos fótons na estação do LNLS é baixa em relação à precisão deste método, mantivemos as condições instrumentais inalteradas durante aquisição de dados para todas as 6 amostras.

Desde modo, embora não tenhamos certeza dos exatos valores nominais, asseguramos que as medidas de deformação, relativamente à amostra 1, estão dentro das barras de erro estabelecidas.

Outro fato importante que se nota neste gráfico é a tendência à deformação expansiva, ou seja, redução no valor de nü (ν), de 7,0±0,5 × 10^{-5} na amostra 4 para 4,6±0,4 × 10^{-5} na amostra 6, quando a superfície com baixa-densidade de pontos quânticos é coberta.

Tendência esta que é muito mais evidente quando a superfície com alta-densidade de pontos quânticos é coberta, fazendo a deformação variar de 6,4±0,7 × 10^{-5} na amostra 3 para -184±1 × 10^{-5} na amostra 5.

Em resumo, neste trabalho* desenvolvemos um procedimento sistemático para estudar dispositivos semicondutores nanoestruturados via varredura Renninger de raios X (XRS). Isto permite medidas ultra-precisas da deformação da rede cristalina no plano da superfície (*in-plane strain*).

Além disso, o estudo mostra que, o cobrimento dos pontos quânticos de InAs, mesmo que por uma fina camada de 30 nanometros, gera uma tensão expansiva paralela à superfície, cuja magnitude esta relacionada à densidade dos pontos quânticos.

Como um resultado inesperado, constatamos a sensibilidade das curvas de refletividade da reflexão 002 do substrato às imperfeições do crescimento epitaxial. Permitindo uma análise qualitativa da perfeição cristalina da camada-tampão (*buffer-layer*), do espalhamento difuso dos pontos quânticos expostos, e da anisotropia do crescimento com relação à orientação azimutal da amostra."

* Trabalho já publicado: *phys. stat. sol.* (a) **204**, 2548–2554 (2007)

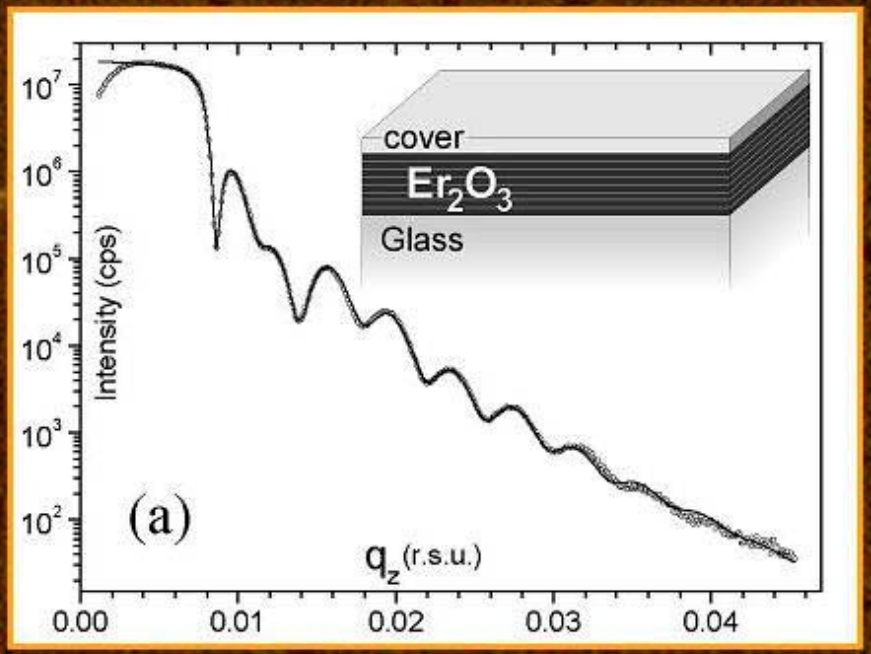
X-ray reflectivity for studying sol-gel films

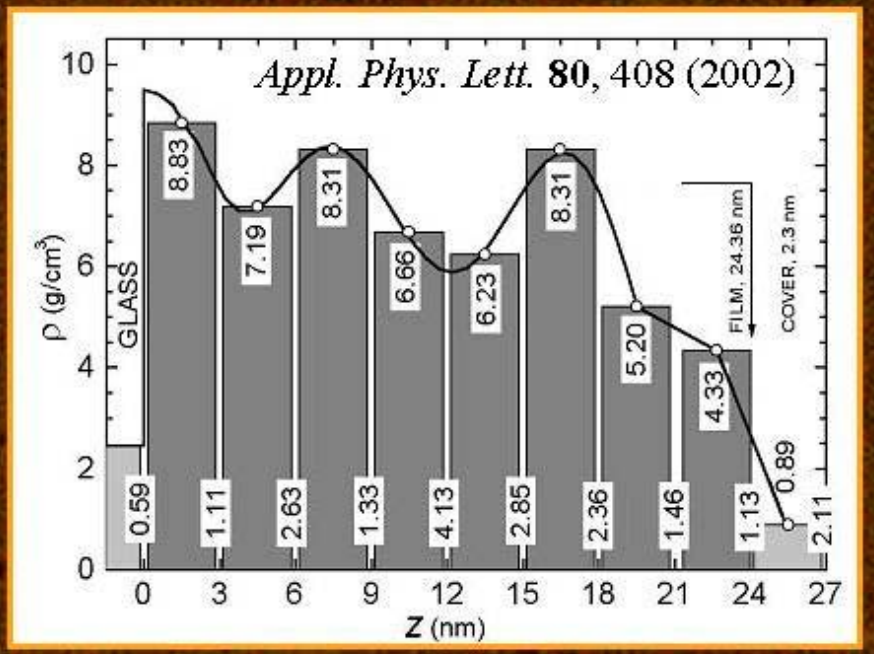
Difficulties in characterizing even films of single composition:
- roughness and abrupt density variation

Method: specular reflectivity
- longitudinal density profile and roughness/grading

Problem: structure models with too many parameters

Solution: evolutionary algorithm





Slide 15:

"Ainda dentro do contexto da física de raios X aplica à nanotecnologia, gostaria de falar um pouco do uso da refletometria de raios X à incidência rasante no estudo de filmes finos obtidos pelo processo sol-gel.

Existia grande dificuldade em caracterizar tais filmes devido às rugosidades e/ou flutuações abruptas de densidades inerentes ao método sol-gel.

A refletividade especular de raios X é uma técnica ideal para analisar filmes finos amorfos, capaz de fornecer informações sobre a densidade, o gradiente de composição e a rugosidade.

O problema em aplicar esta técnica nos filmes de sol-gel estava na complexidade dos modelos (de filme) necessários para reproduzir as curvas de intensidade espalhada observadas experimentalmente.

Haviam muitos parâmetros para serem ajustados nos modelos, de modo que não dava para saber se:

- O modelo estava correto mas os valores dos parâmetros ajustados indevidamente;

- Ou se, quaisquer que fossem os valores, o modelo proposto nunca seria capaz de reproduzir a curva experimental por ele ser inadequado ou estar incompleto.

A solução era encontrar uma rotina de ajuste de curva capaz de sempre encontrar o melhor ajuste possível para cada modelo proposto.

Em palavras mais técnicas, isto significa que, a rotina a ser utilizada deveria sempre achar o mínimo global da função-erro, aquela que compara as curvas de intensidade simulada e experimental.

Usamos o algoritmo de evolução diferencial (DEA), o mesmo algoritmo genético usado antes para ajustar o perfil dos *umwegs*.

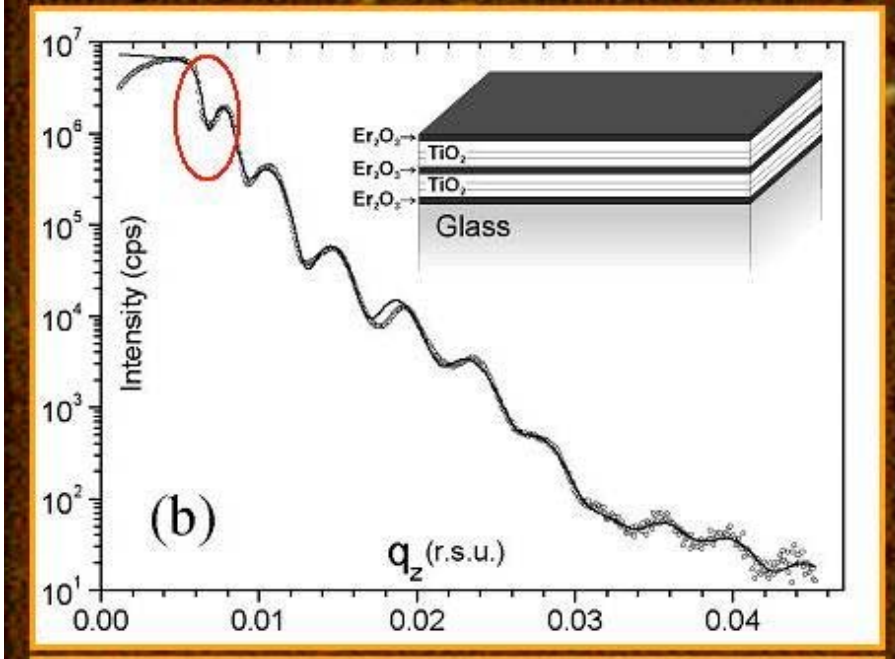
Com este algoritmo, conseguimos encontrar estruturas modelo capazes de reproduzir com exatidão impressionante as curvas experimentais, com visto aqui (figura à esquerda).

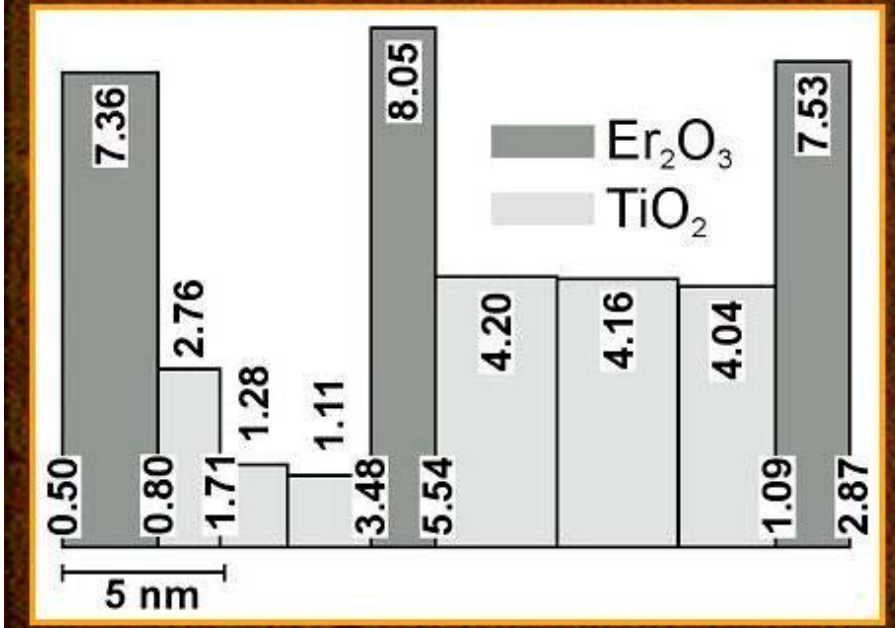
Isto tanto para filmes simples, de um único composto, mas preparado por ciclos alternados de deposição e sinterização; como para filmes de multi-camadas de diferentes composições.

No caso desta amostra (gráfico à esquerda), o filme de óxido de érbio (Er_2O_3) havia sido obtido por 3 ciclos de preparação, fato este que ficou evidente no perfil da densidade longitudinal (gráfico à direita).

A exata reprodução da curva experimental somente foi possível quando incluímos no modelo rugosidades internas entre camadas do mesmo composto mas de densidades diferentes, representadas aqui pela altura destas colunas em cinza (gráfico à direita), totalizando 21 parâmetros ajustados pelo algoritmo."

Multilayered sol-gel films (X-ray waveguide)





Journal of Alloys and Compounds 344 (2002) 207–211

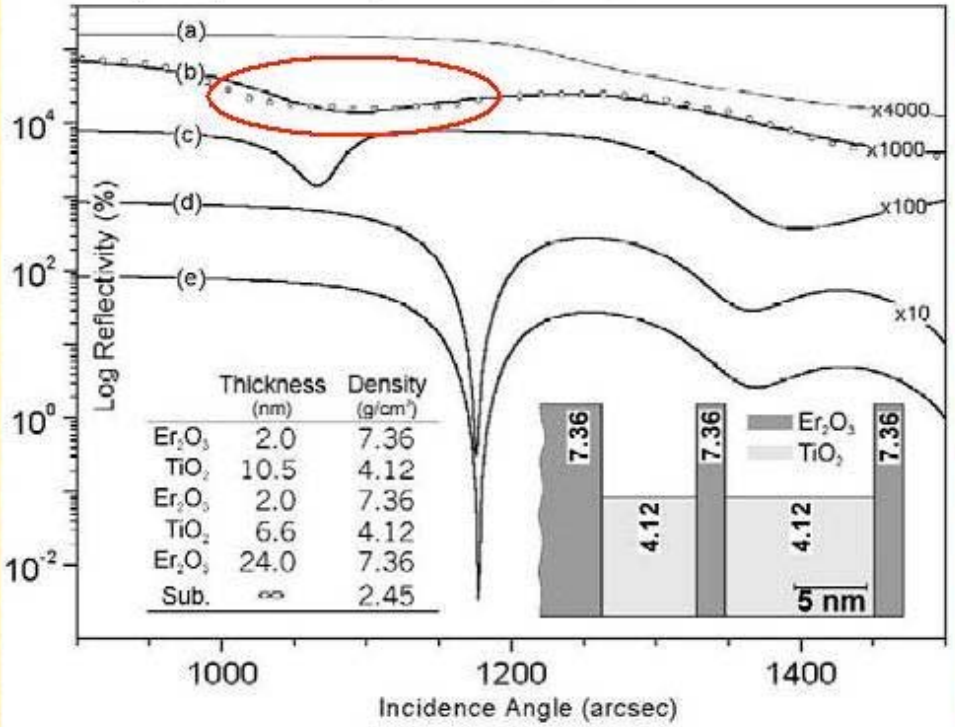


Fig. 3. Theoretical specular reflectivity curves around the critical angle—given by curve (a)—of the Er_2O_3 compound with a density of 7.36 g/cm^3. Curve (b) is the simulated scattering for the WG film structure—Fig. 2b—obtained from fitting the experimental data (open circles). By keeping this exact model, but increasing the thickness of the bottom layer to 24 nm, curve (c) is generated. Curves (d) and (e) shown the effects that the density gradient and the roughness had on the guided mode, respectively. Both insets, the table or the illustrative scheme, specify the idealized structure—without roughness—responsible for curve (e).

Slide 16:

"Filmes com multicamadas de compostos diferentes também foram analisados com sucesso graças ao algoritmo.

Alternado-se camadas de alta e baixa densidades é possível se obter guias de ondas para raios X. No caso, a camada de baixa densidade era de óxido de titânio (TiO_2) e a de alta densidade de óxido de érbio (Er_2O_3).

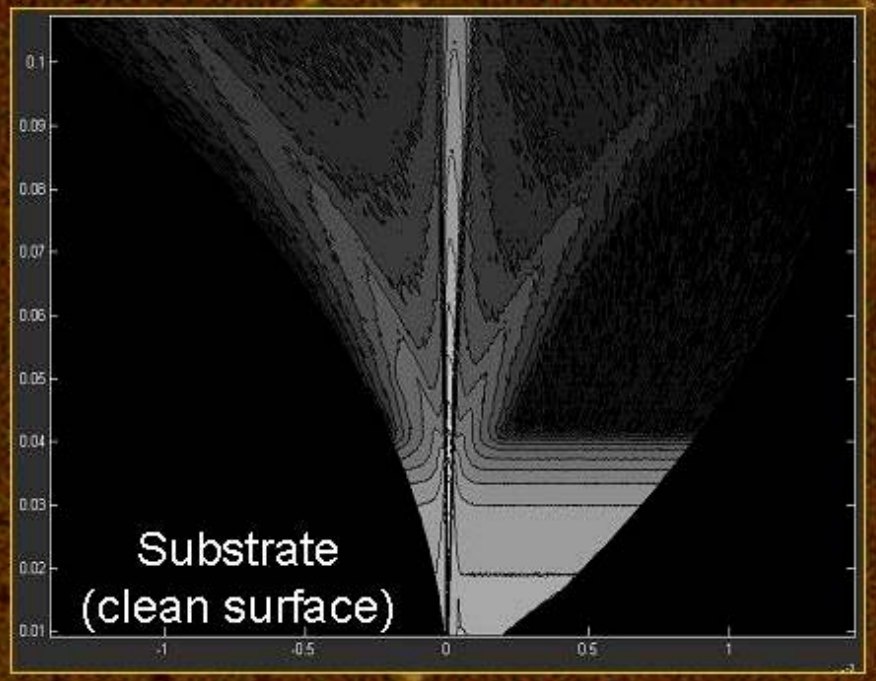
Na curva de refletividade especular (gráfico de cima à esquerda), a ocorrência de um modo guiado é identificada por uma redução significante de intensidade num ângulo de incidência inferior ao ângulo crítico de reflexão total da camada mais densa, como marcada pelo círculo vermelho.

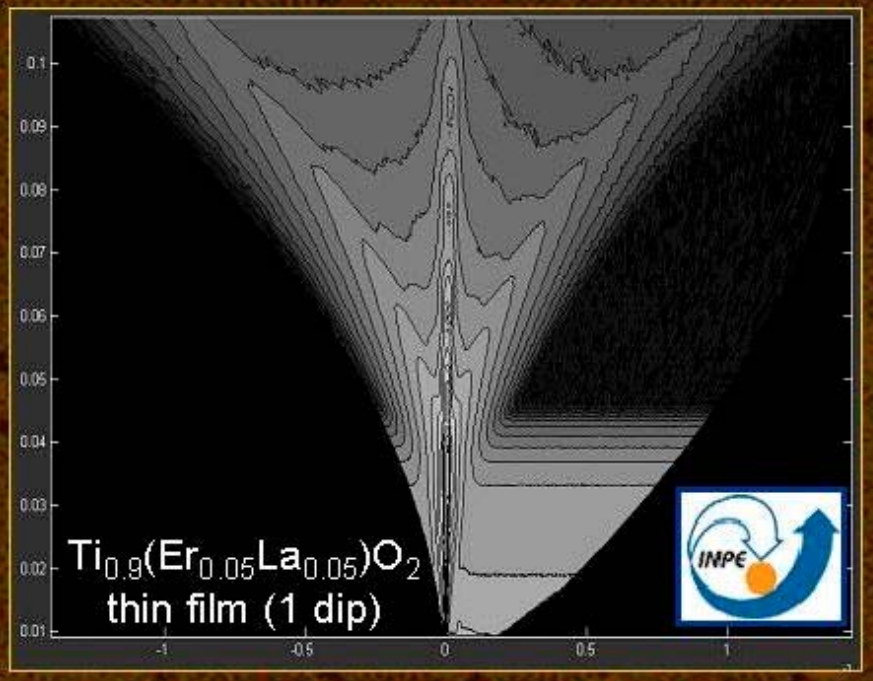
A partir desta curva de refletividade, obtivemos a estrutura modelo mostrada abaixo (figura de baixo à esquerda) onde vemos uma grande redução de densidade na primeira camada de TiO_2.

O quanto as imperfeições do filme real comprometem a existência do modo guiado pode ser analisado por meio das simulações mostradas aqui ao lado (figura à direita) onde as imperfeições foram sanadas uma-a-uma na estrutura modelo.

Num filme sem rugosidades e flutuações de densidades nas camadas de um mesmo composto, teríamos um modo guiado acentuado no ângulo de incidência de 0,33 graus (1180 arcsec), abaixo do ângulo crítico do óxido de érbio, que ocorre em torno de 0,35 graus (1250 arcsec)."

Diffuse scattering of sol-gel films (rsm)





Specular Reflectivity

Longitudinal Scan (q_z):

$$\theta = \theta' \; ; \; \Theta = 2\theta$$

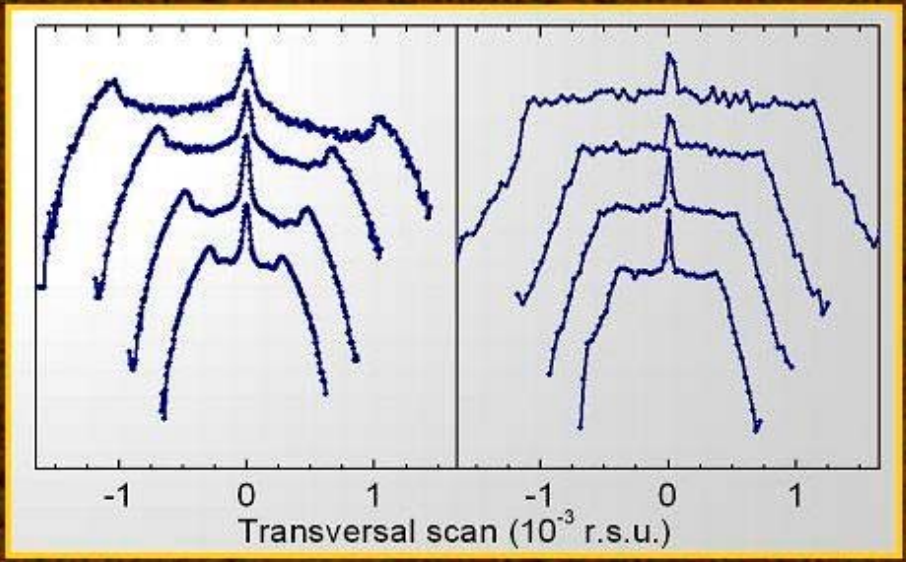
$$q_z = 2\pi/\lambda \, (\sin\theta' + \sin\theta)$$

Diffuse Scattering

Transversal Scan (q_{xy}):

$$\theta + \theta' = \Theta$$

$$q_{xy} = 2\pi/\lambda \, (\cos\theta' - \cos\theta)$$



Slide 17:

"Um modo de testar a veracidade dos modelos obtidos era verificando se o espalhamento difuso calculado a partir dos modelos era compatível com o observado experimentalmente.

Gradientes de densidade e rugosidades reduzem de modo semelhante a intensidade da curva especular, mas o espalhamento difuso que ocorre em torno da curva especular é gerado exclusivamente pela rugosidade dos filmes.

Isto pode ser claramente visto ao se mapear o espaço recíproco em torno da condição de reflexão especular, que é esta raia de intensidade vertical passando pelo centro dos mapas.

Os filmes apresentaram bastante espalhamento difuso, como no caso deste filme fino de óxido de titânio dopado com érbio e lantâneo (mapa à direita), quando comparado ao da superfície do substrato (mapa à esquerda) antes da deposição do filme.

Medir estes mapas em geral toma bastante tempo, e por isto optamos em medir apenas algumas curvas de espalhamento difuso, as quais correspondem a uma varredura transversal (*transversal scan*) do mapa.

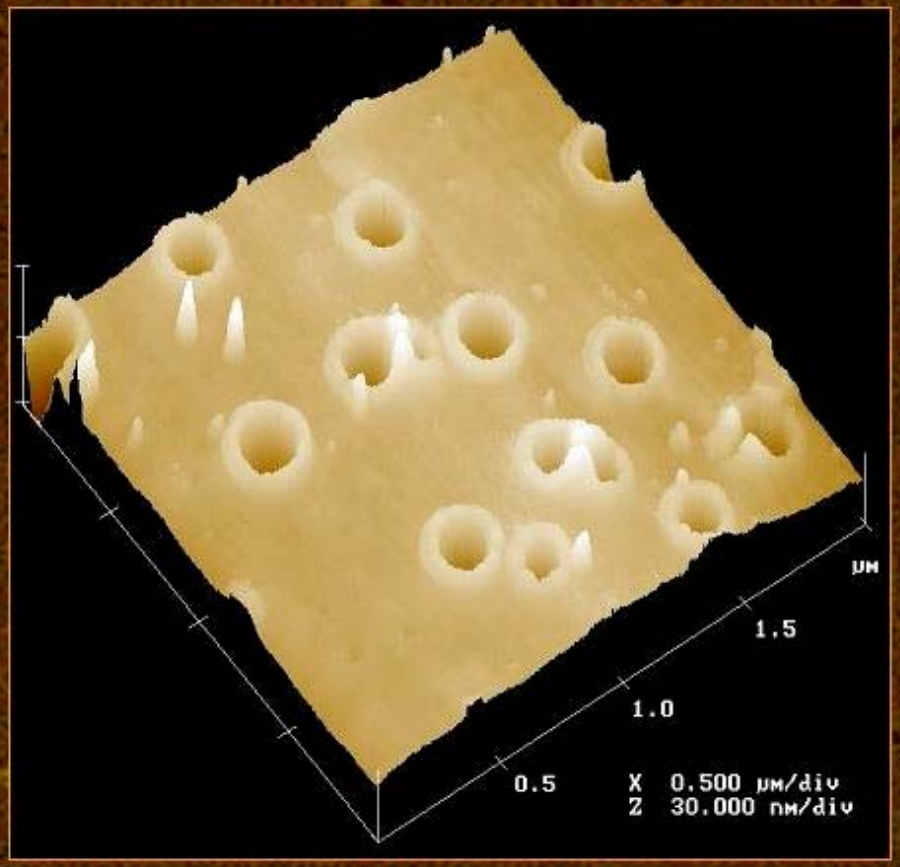
Estas primeiras curvas (gráfico de baixo à esquerda) que são do mapa do filme (mapa à esquerda).

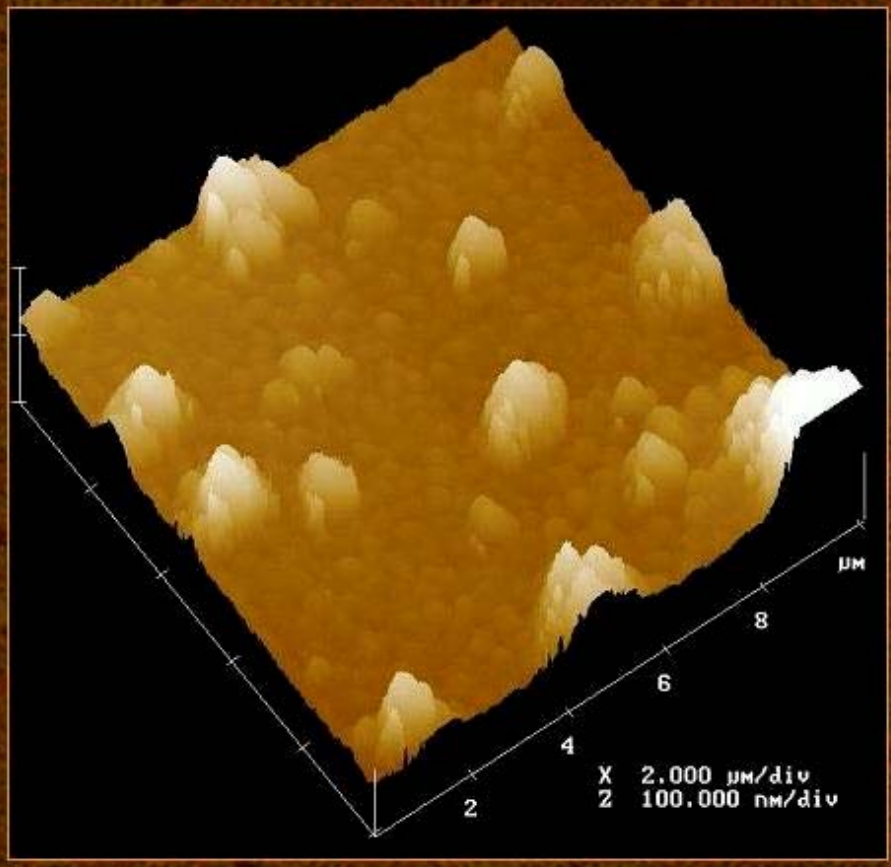
Constatamos que as curvas simuladas de espalhamento difuso eram compatíveis com as experimentais, aumentando nossa confiança na veracidade dos modelos.

Mas, o que nos chamou a atenção, foi que em alguns casos, naqueles onde não haviam sido possível encontrar um modelo que reproduzisse

satisfatoriamente a curva especular, a curva de espalhamento difuso tinha um aspecto bastante diferente, como esta mostrada aqui ao lado (gráfico de baixo à direita)."

Atomic force microscopy (AFM) in sol-gel films





Microelectronics Journal **36**, 567 (2005)
"Roughness and nanoholes in sol-gel thin films"

Slide 18:

"Devido à estranheza das curvas de espalhamento difuso suspeitamos de que havia algo muito diferente na morfologia de alguns dos filmes.

Resolvemos utilizar a microscopia de força atômica na análise destes filmes de sol-gel.

Descobrimos, para a nossa surpresa, a existência de poros regulares, com diâmetros entre 100 e 200 nanometros nas amostras dopadas com érbio e lantâneo.

A origem destes poros, assim como controlar o tamanho e a freqüência deles ainda esta sendo investigado."

Researchers

Raul O. Freitas - PhD student

André V. Perrota - IC

Eduardo Abramof - INPE

Giancarlo E.S. Brito - IFUSP

Tomás E. Lamas - PhD student

Alain A. Quivy - IFUSP

Jürgen Härtwig - ESRF

Stefan Kycia - Univ. of Guelph

Jarek Domagala - Polish Academy of Science

Andrea Antunes - Pos-doc

Fernanda V. Gozzo - Master student

Thaís G. Amaral - IC

Slide 19:

"Entre os principais alunos e pesquisadores que têm contribuído para as pesquisas que mencionei nesta argüição, estão:

- O Raul (Raul O. Freitas) que fez iniciação científica quando iniciávamos os estudos de pontos quânticos via varreduras Renninger de raios X, cujo trabalho permitiu elaboramos seu projeto de doutorado-direto no mesmo tema;

- O André (André V. Perrota) que durante a iniciação científica escreveu um programa em C++ para calcular tanto as fases de tripleto como as posições dos *umwegs* em função da energia dos fótons, e levando em conta efeitos de ressonância atômica. Programa que esta disponível no servidor *eos.if.usp.br* para acesso via internet.

- O Dr. Eduardo Abramof, do Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em São José dos Campos, onde realizamos muitos dos experimentos com o difratometria de raios X de alta-resolução.

- O Dr. Giancarlo Brito, do laboratório de cristalografia aqui do IFUSP, responsável pela crescimento dos filmes de sol-gel, os quais foram estudados na iniciação científica da Thaís Godoy Amaral, e seriam sua tese de mestrado caso ela não abandonasse a pesquisa por motivos particulares.

- O Prof. Alain Quivy e o aluno do doutorado dele, Tomás Lamas, do laboratório de MBE do IFUSP, que cresceram várias amostras epitaxiais, tanto superredes como pontos quânticos.

- O Dr. Jürgen Härtwig, do *Europen Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), que colaborou para o sucesso dos experimentos realizados lá em 2001, onde

observamos pela primeira vez satélites híbridos (slide 3, parte I), cuja descrição teórica contribuiu na elaboração da teoria do espaço recíproco híbrido (slide 14, parte I) que sairá em breve publicada no *Journal of Applied Crystallography*. [*]

- O Dr. Stefan Kycia, agora na *University of Guelph*, Canadá, enquanto no LNLS otimizou a instrumentação da estação XRD-1, viabilizando as primeiras medidas das fases de tripleto, e também contribuindo nas discussões sobre os resultados.

- O Dr. Domagala (Jarek Z. Domagala), do *Institute of Physics* da Academia Polenesa de Ciências (*Polish Academy of Science*), o qual vasculhou o espaço recíproco de filmes epitaxiais em busca de contribuições adicionais de intensidade, e cujos resultados serviram de comprovação experimental da existência da rede recíproca híbrida.

- A Dra. Andrea Antunes, que durante seu pós-doutorado no IFUSP, contribuiu muito para viabilizar o estudo da catarata por imageamento de raios X, assim como na busca de outras técnicas para estudar os tecidos oftálmicos. Ela ainda tem orientado a aluna de mestrado, Fernanda Virgínia Gozzo, no uso da microscopia de força atômica e histologia nesses tecidos.

Além destes colaboradores que listei aqui, também cito:

- O Prof. Paulo Barros e a Dr. Angélica Safatle da Faculdade de Medicina Veterinária e Zoologia da USP, que têm fornecido os cristalinos usados no estudo da catarata;

- A Profa. Maria Inês Borella do Instituto de Ciências Biomédias da USP onde são realizadas as análises histológicas;

[*] *J. Appl. Cryst.* **40**, 546 (2007)

- A Profa. Márcia Temperini do Instituto de Química onde realizamos medidas de espectroscopia Ramam dos cristalinos;

- E finalmente, ao Dr. Zhong da estação X15A do NSLS, e ao Dr. Christopher Parham, que lá trabalhava na época, pela ajuda com a instrumentação da X15A quando realizamos as primeiras imagens de raios X dos cristalinos inteiros.