



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

PMT 3301 – Fundamentos de Cristalografia e Difração;

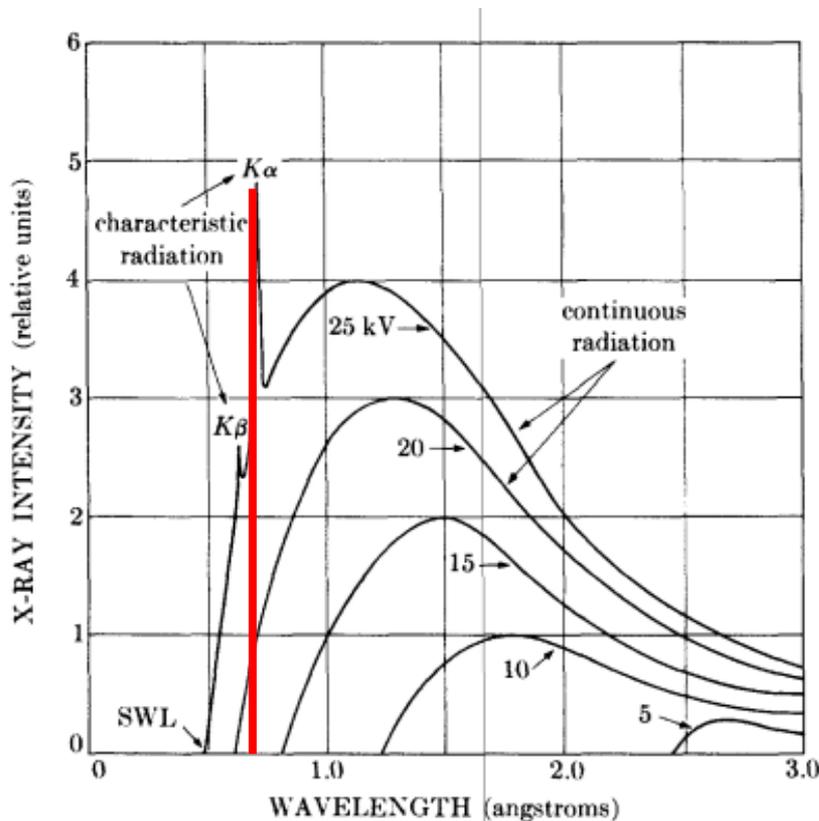


Lei de Bragg

Exercícios

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

- A primeira variável que precisamos definir é o “ λ ”. O mesmo corresponde ao comprimento de onda da radiação X;



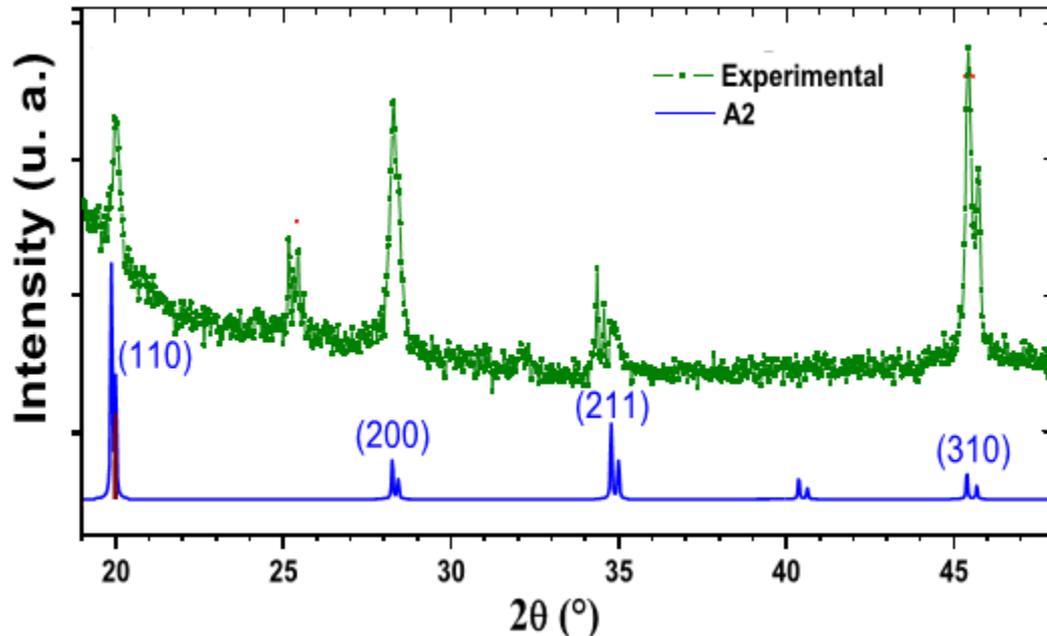
- Consideraremos que toda radiação $K\beta$ foi filtrada e que somente a radiação $K\alpha$ incide sobre o material;
- Esse é o espectro característicos da radiação X quando para uma lâmpada de Molibdênio (ou seja, o alvo é de molibdênio);
- Podemos considerar então que $\lambda = 0,7 \text{ \AA}$.



Lei de Bragg

Exercícios

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$



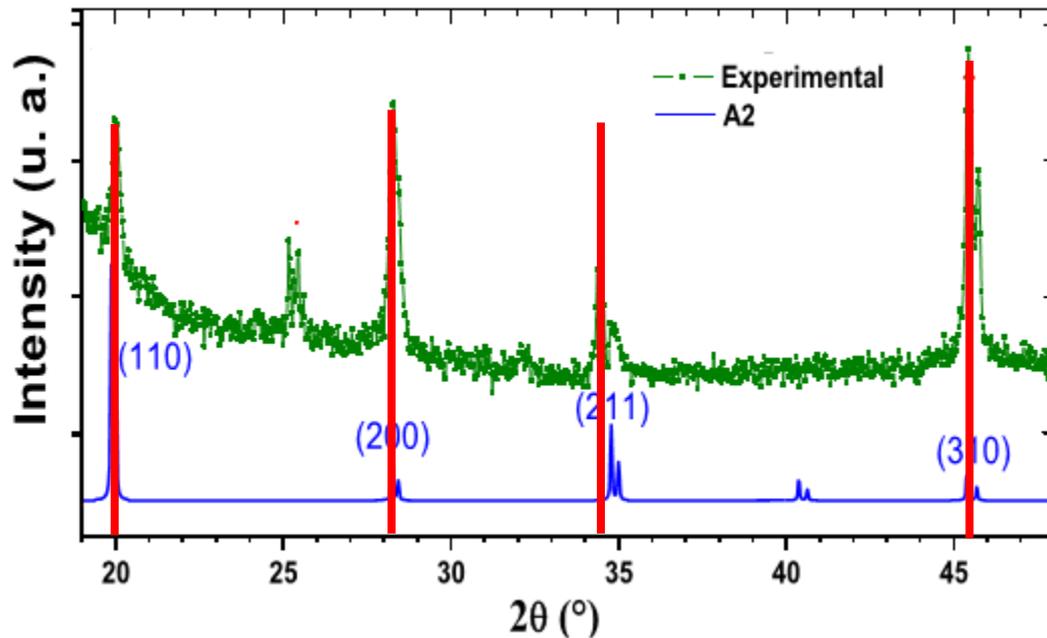
- Imagine que você submeta a sua amostra a radiação de Molibdênio e seja gerado o difratograma ao lado;
- Neste caso os picos de interessa já foram indexados (ou seja, já foram associados com os plano)



Lei de Bragg

Exercícios

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$



- Vamos determinar o valor do eixo X na qual o fenômeno da difração aconteceu para os planos (110), (200), (211) e (310);

- Neste caso os valores foram 19,9°, 28,1°, 34,8° e 40,9°, respectivamente.

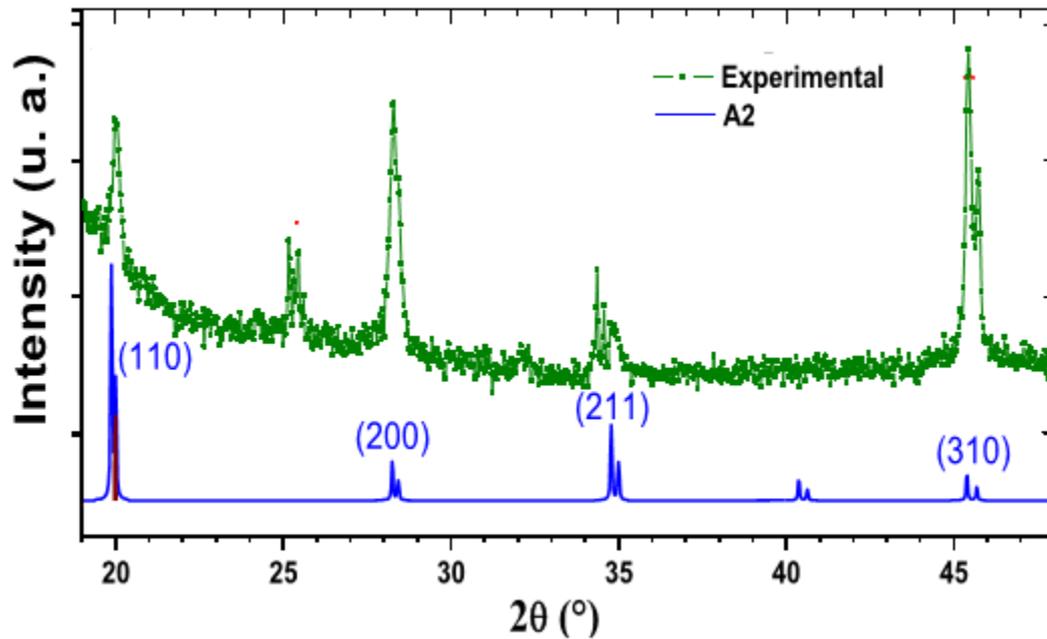


Lei de Bragg

Exercícios

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

- Com base nas informações passadas, calcule o valor da distância de cada plano indexado, com base no difratograma de raios X
- **TOMEM UM CUIDADO!** Estes ângulos são 2θ , dessa forma, é necessário dividir esse ângulo por 2 para se obter θ .





Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Filtros

- A figura abaixo corresponde a um segmento da radiação X emitida por um tubo de raios X com filamento de cobre. Qual o comprimento de onda da nossa radiação característica usada na difração?

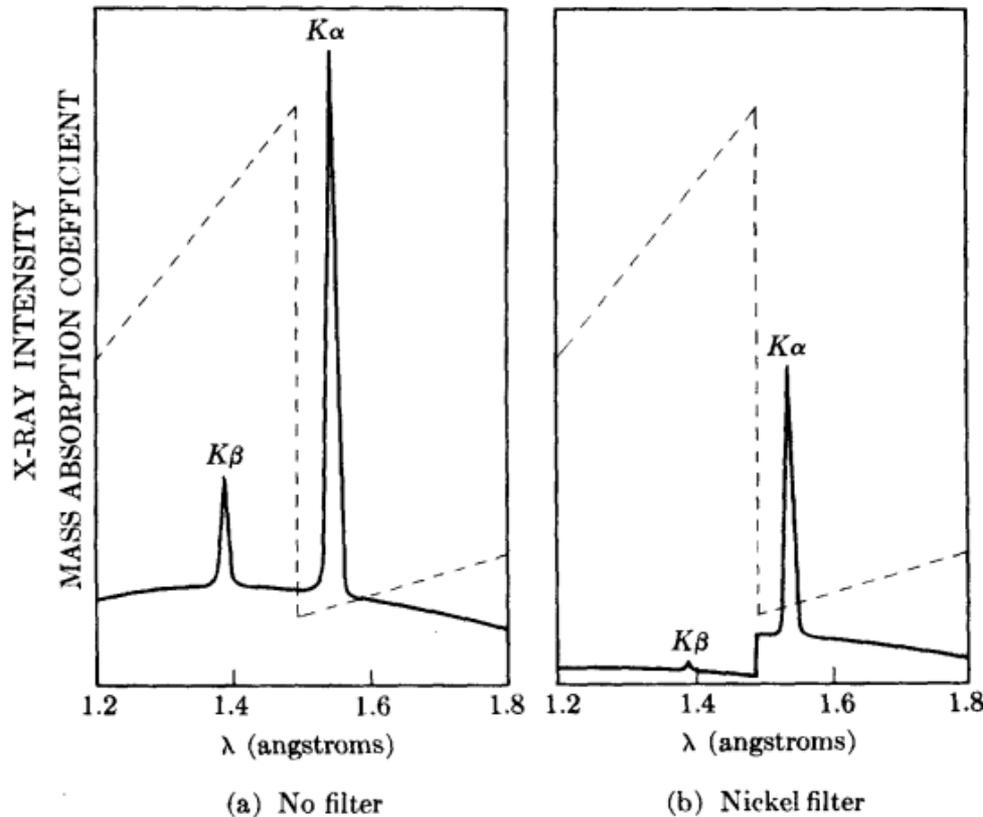


Table 1-1
Filters for Suppression of $K\beta$ Radiation

Target	Filter	Incident beam* $\frac{I(K\alpha)}{I(K\beta)}$	Filter thickness for $\frac{I(K\alpha)}{I(K\beta)} = \frac{500}{1}$ in trans. beam		$\frac{I(K\alpha) \text{ trans.}}{I(K\alpha) \text{ incident}}$
			mg/cm ²	in.	
Mo	Zr	5.4	77	0.0046	0.29
Cu	Ni	7.5	18	0.0008	0.42
Co	Fe	9.4	14	0.0007	0.46
Fe	Mn	9.0	12	0.0007	0.48
Cr	V	8.5	10	0.0006	0.49



Lei de Bragg

Exercícios

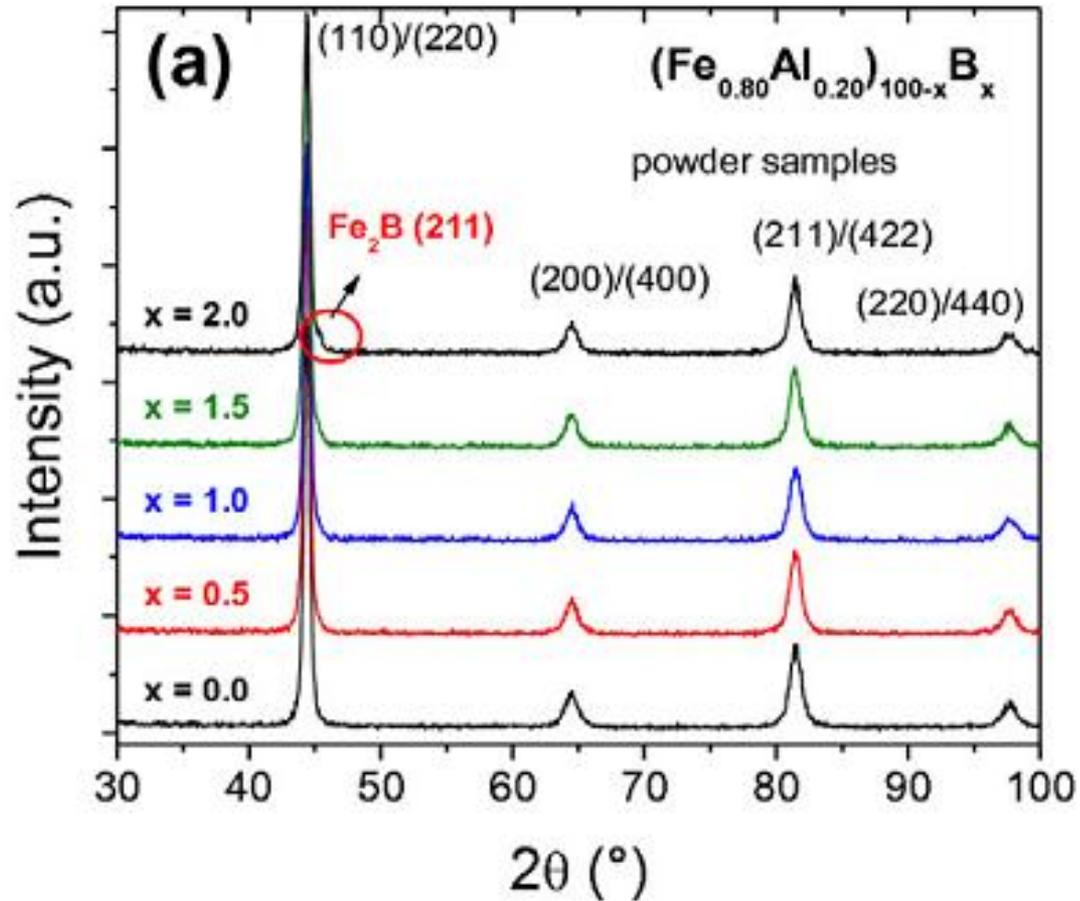
- Imagine que a mesma amostra seja submetida a uma radiação X com tubo de cobre, qual será a nova posição dos picos difratados?

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$



Lei de Bragg

Exercícios





Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

wavelength of light, Ewald suggested. Then Laue asked ‘what would happen if you assumed very much shorter waves to travel through the crystal?’ Ewald turned to Paragraph 6, Formula 7, of his thesis manuscript, saying ‘this formula shows the results of the superposition of all wavelets issuing from the resonators. It has been derived without any neglect or approximation and is therefore valid also for short wave-lengths.’

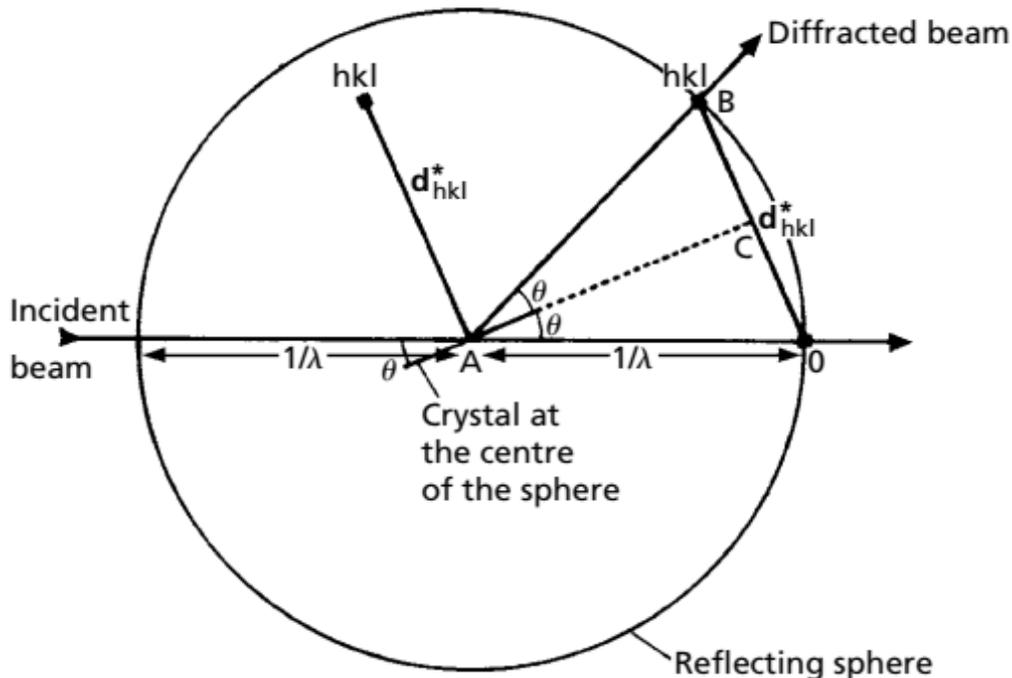




Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

- A Síntese de Ewald é uma formulação geométrica que envolve a rede recíproca e a “esfera de reflexão”;

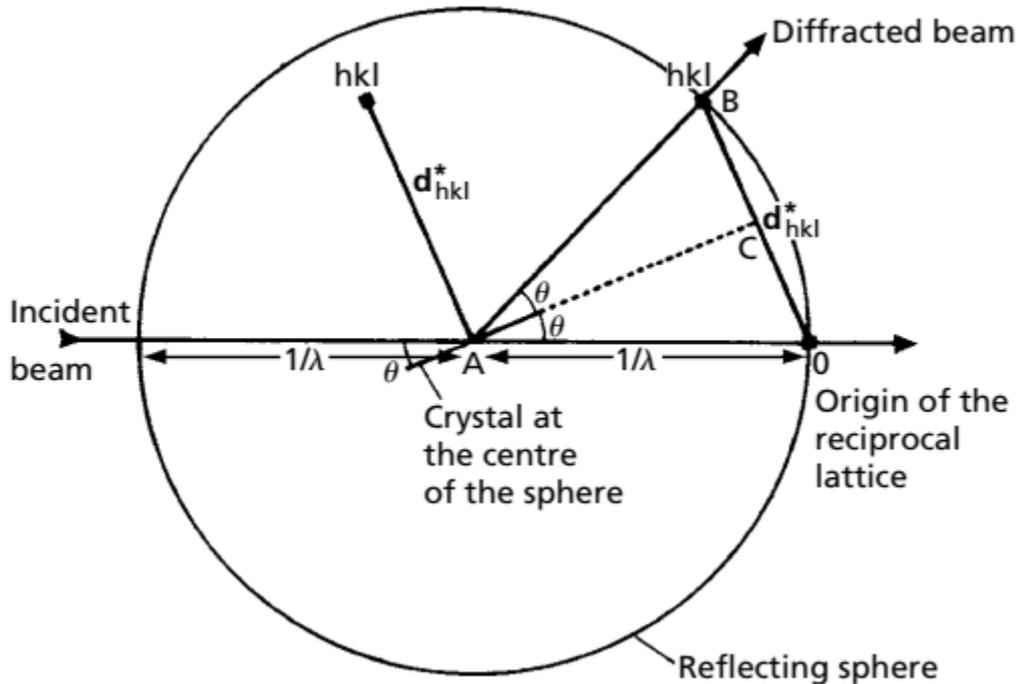


- Considere um cristal que está posicionada de forma que o plano (hkl) esteja sofrendo a difração;
- O vetor da rede recíproca d_{hkl}^* é apresentado;
- Agora desenhe um círculo centrado no cristal que possua um raio de $1/\lambda$;
- Percebe-se que o vetor OB é idêntico ao vetor da rede recíproca;



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora



- Portanto, se a origem da rede recíproca for deslocada do ponto A para o ponto O;
- Dessa forma, toda vez que a esfera for coincidente com o vetor da rede recíproca;
- O fenômeno da difração ocorrerá;
- A direção do raio difratado será o vetor que liga a amostra com o ponto do vetor da rede recíproca;

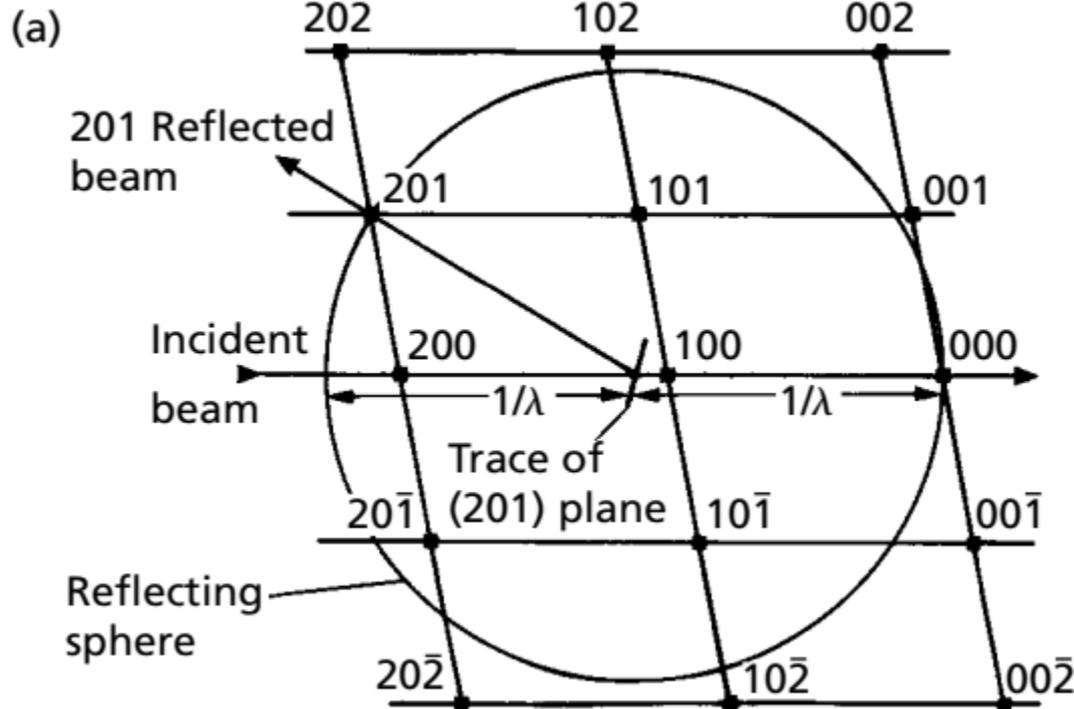


Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora - Exemplo

- Considere um cristal com a seguinte rede recíproca:

- Considere que a amostra esteja submetida a uma radiação λ ;
- O centro da esfera refletora está a uma distância de $1/\lambda$ da origem da rede recíproca 000 ;
- Para quais planos desse cristal acontecerá o fenômeno da difração? Qual a direção do feixe difratado?
- Somente para o plano 201 .



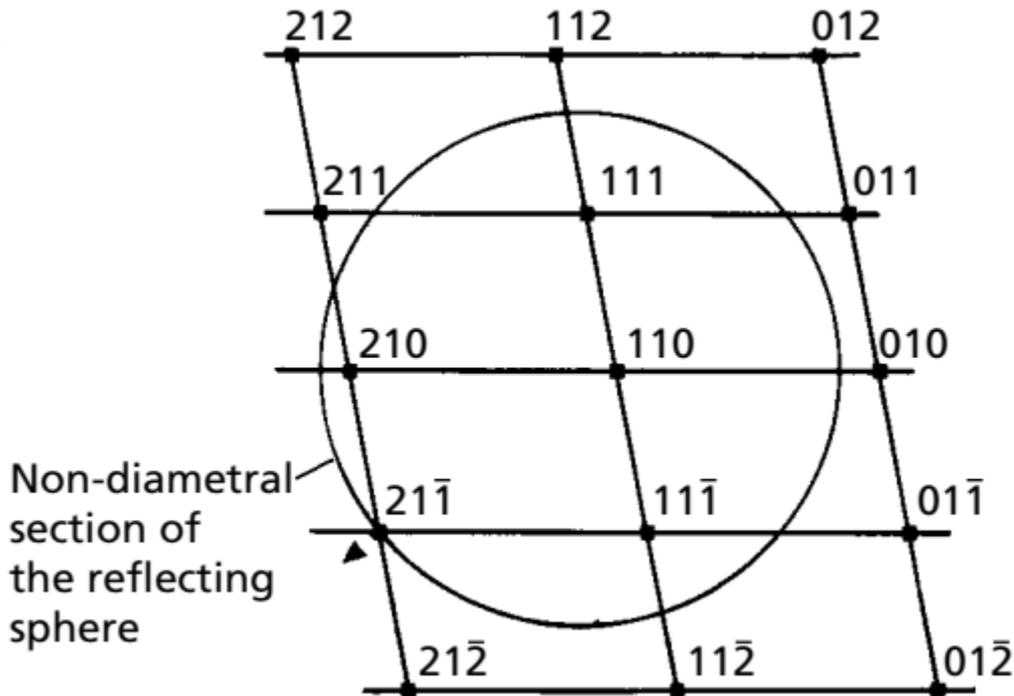


Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora - Exemplo

- Os planos acima e abaixo também devem ser analisados

(b)



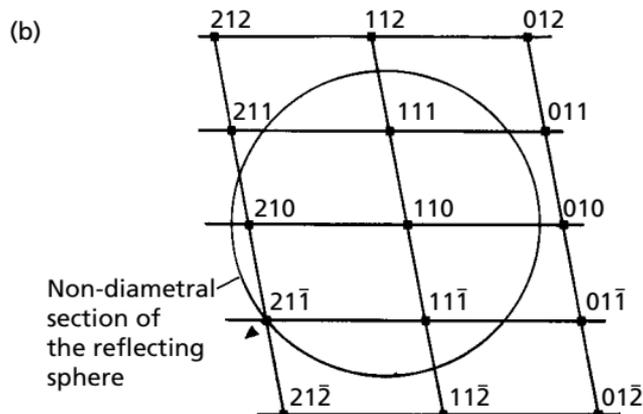
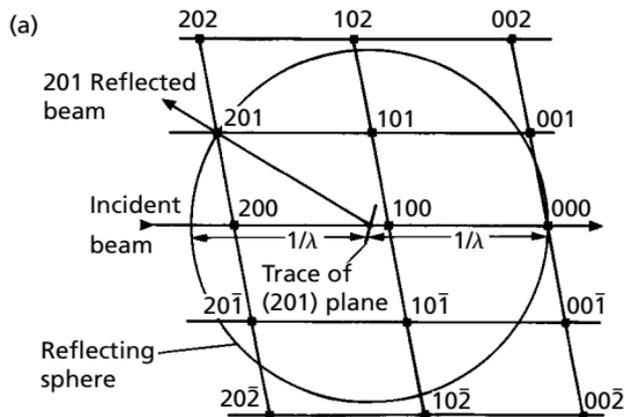
- $k = 1$;
- Perceba que a esfera de Ewald está menor;
- E que o mesmo não corta mais o ponto 010;
- Para quais planos desse cristal acontecerá o fenômeno da difração? Qual a direção do feixe difratado?
- Somente para o plano $21\bar{1}$, e cuidado com a direção do feixe difratado.



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora - Exemplo

- Obviamente, esta análise pode ser expandida para outras camadas k



- **Acima $h2l$, $h3l$ e etc ...**

- **Abaixo $h-2l$, $h-3l$ e etc ...;**

- **Entretanto, quanto mais longe da camada $k = 0$, menor será o diâmetro da esfera.**

- **Perceba que nesta condição, somente 3 planos seriam difratados;**

- **Isso se deve ao fato da radiação usada ser monocromática;**

- **O que aconteceria se a radiação não fosse monocromática?**



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora - Exemplo

- Surgiriam outras esferas de Ewald (radiação X “branca”);

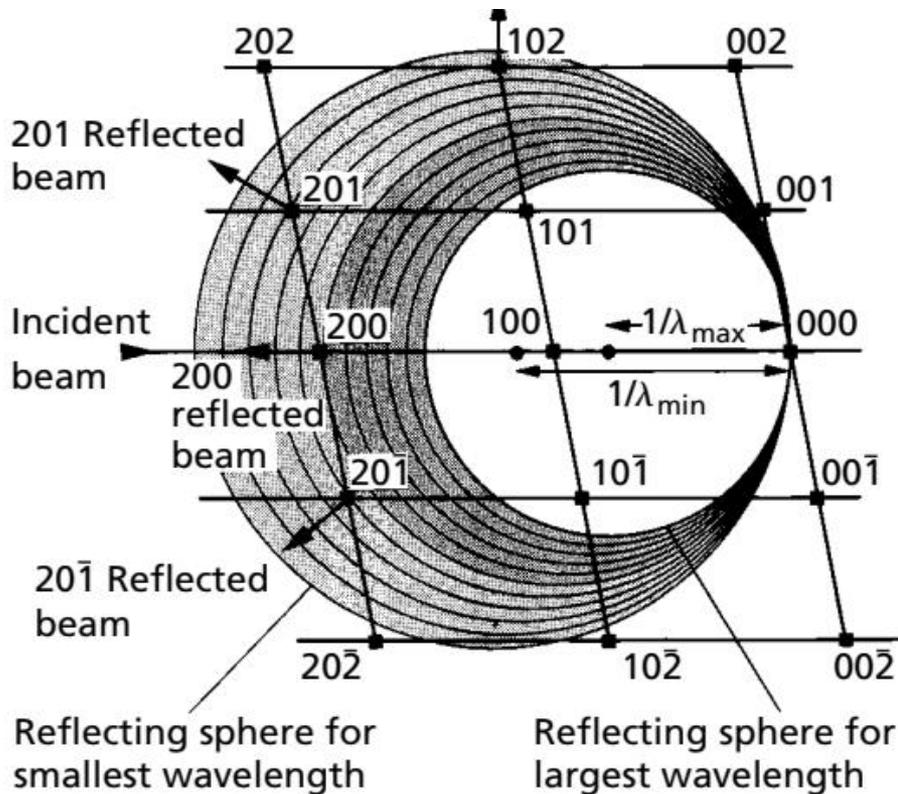
- Experimento original do Max Von Laue;

- Todo ponto que esteja dentro desse “capuz” sofrerá o efeito da difração;

- Rede recíproca para a seção $h0l$;

- Quais seriam os planos difratados e qual a direção difratada?;

- Essa é a difração de Laue (monocristal);





Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Método de Laue

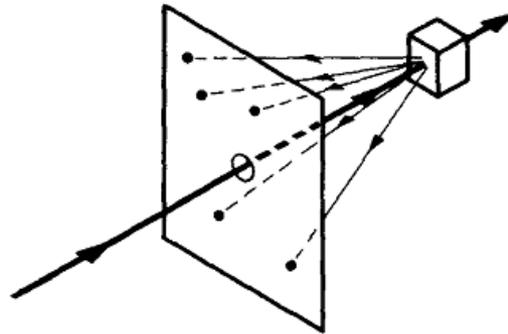
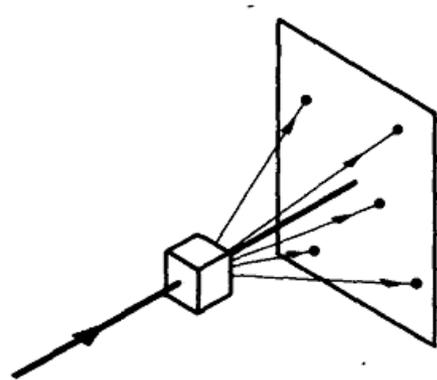
- **Lei de Bragg é** $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$
- **A distância interplanar independe da técnica de medição;**
- **Logo, as únicas variáveis experimentais são λ e θ ;**
- **As técnicas de difração de raios X podem ser classificadas de duas formas;**
- **Aquelas que variam λ ou θ ;**
- **O método de difração de Laue usa vários comprimentos de onda e para um ângulo fixo (amostra fixa).**



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Método de Laue

- Em ambos os métodos, o feixe difratado forma um arranjo de pontos no filme;



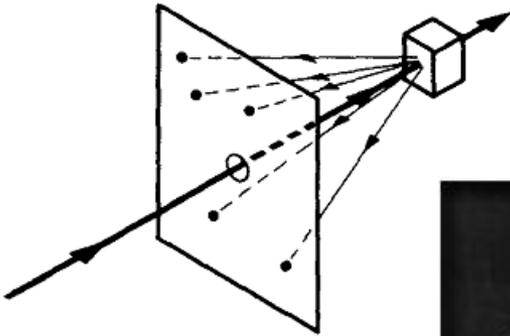
- Método de Laue transmitido = O raio difratado é parcialmente transmitido pelo cristal;
- Método de Laue refletido = O filme é colocado entre a fonte de raios X e o cristal (existe um buraco para permitir a passagem da radiação) e a radiação é refletida pelo cristal;



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Limitações da difração de Laue

- A posição dos pontos no plano depende da posição cristal em relação ao raio incidente;



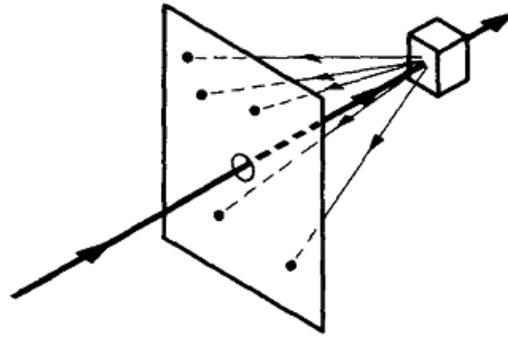
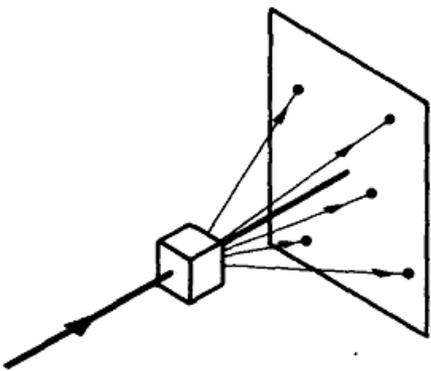
- Neste caso, a radiação incide paralelo ao vetor da rede recíproca a^* ;
- A fotografia de Laue pode ser usada para determinar a orientação de monocristais ;



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Limitações da difração de Laue

- A posição dos pontos no plano depende da posição cristal em relação ao raio incidente;



- Caso o cristal esteja dobrado ou torcido;
- Os pontos aparecerão distorcidos;
- Dificultando a análise da orientação do cristal e a qualidade do cristal.





Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Radiação monocromática variando θ

- Ao invés de usar vários comprimentos de onda, pode-se usar uma radiação monocromática;
- Variando a direção da radiação incidente;
- Método de oscilação e rotação (monocristal) e método do pó (policristal);



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Método de oscilação

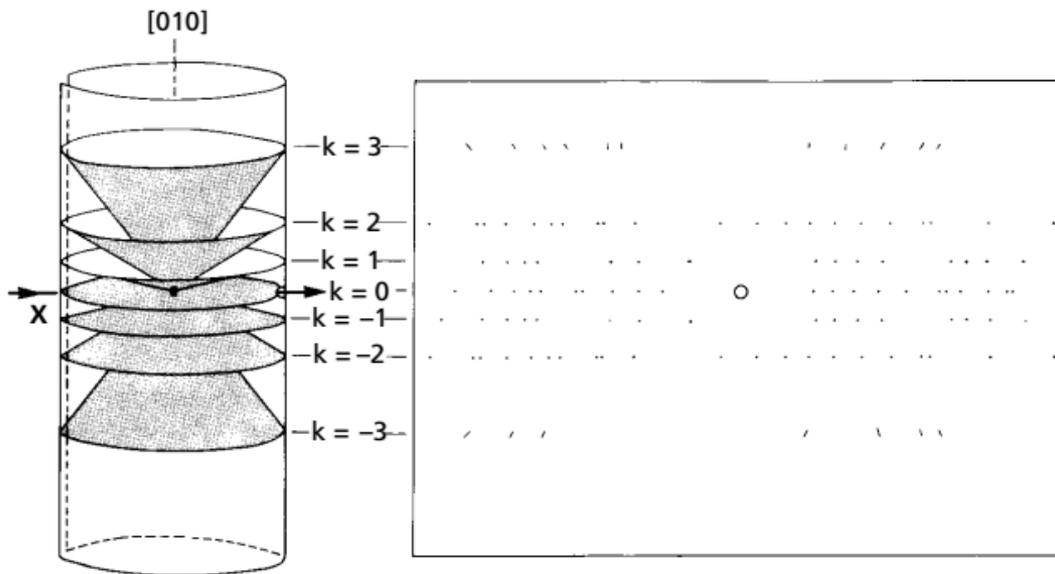
- Considere que a radiação monocromática incide no cristal na direção a^* ;

- O cristal oscila em relação ao eixo b^* $\pm 10^\circ$;

- Conforme o cristal lentamente rotaciona;

- Os ângulos de incidência em relação aos planos hkl variam;

- Momentaneamente, quando a Lei de Bragg é satisfeita, e a difração é registrada em um filme

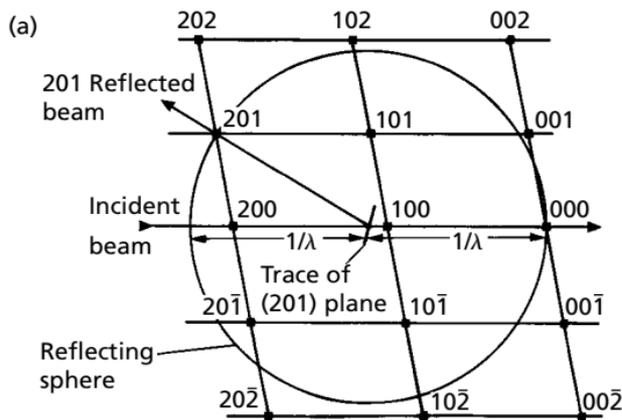




Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Método de oscilação

- O método de oscilação pode ser representada pela rede recíproca;



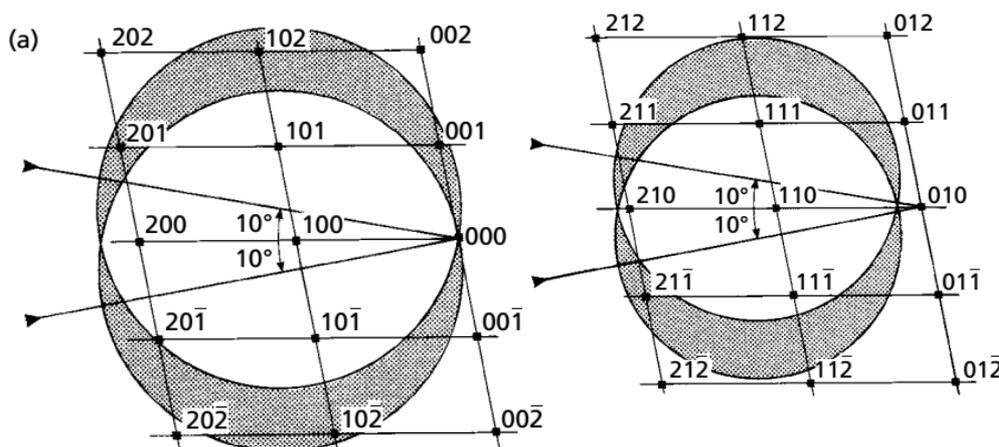
- Modificando a posição da esfera de Ewald;

- Aumentando e diminuindo $\pm 10^\circ$;

- As regiões pintadas são chamadas de “luas”;

- Representam as regiões da rede recíproca na qual ocorrerá o fenômeno da difração;

Observe que o número de planos na qual ocorrem a difração aumentou, quando comparado com a radiação monocromática;

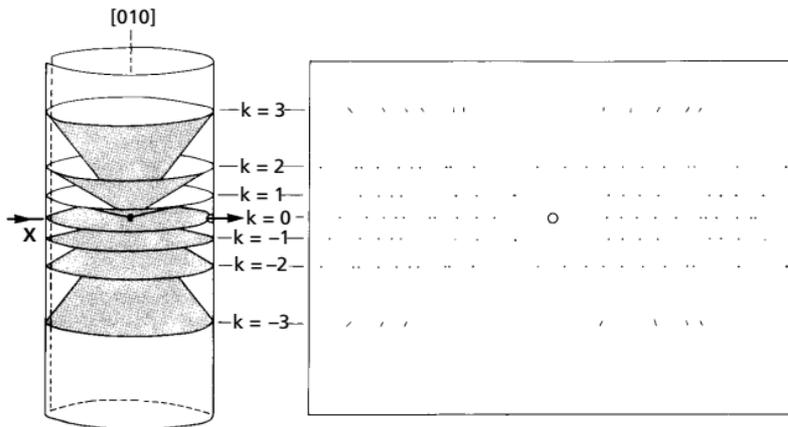




Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Método de oscilação

- Dificuldades da técnica;



- Se o cristal for posicionado com o eixo $[001]$ em relação ao eixo de rotação;
- As seções da rede recíproca serão facilmente identificadas no filme;
- A primeira camada acima e abaixo será das seções $hk1$ e $hk\bar{1}$;
- Entretanto, se o cristal não for posicionado em uma direção definida;
- Não haverá seções da rede recíproca perpendiculares ao eixo de rotação;
- As linhas de difração serão difíceis de ser identificadas.



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Método de rotação

- O ângulo de rotação aumenta e atinge um número maior de planos no espaço recíproco;

- O caso mais extremo ocorre quando o cristal oscila $\pm 180^\circ$;
- Neste caso, a rotação total seria 360° ;

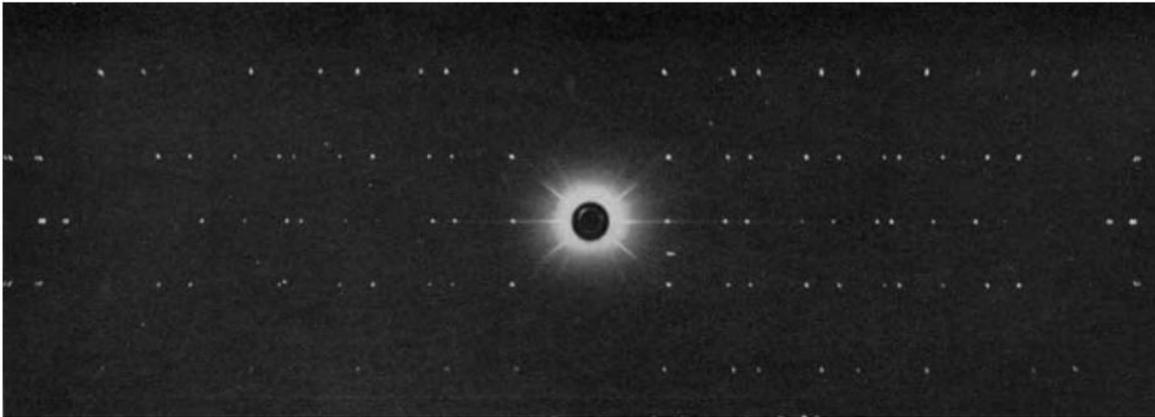


Fig. 9.17. A single crystal *c*-axis rotation photograph of α -quartz showing zero, $hk0$, first order, $hk1$ and $hk\bar{1}$ and second order $hk2$ and $hk\bar{2}$ layer lines. (Photograph by courtesy of the General Electric Company.)



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Método do pó

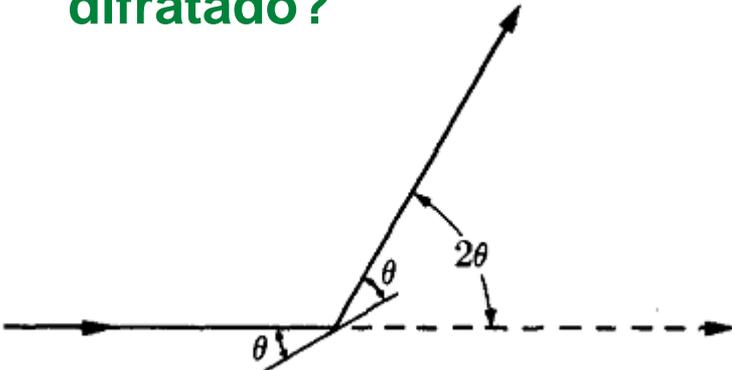
- O cristal é reduzido até se tornar um pó fino;
- E a radiação usada é monocromática;
- Cada partícula de pó estará orientada aleatoriamente em relação ao feixe de raios X;
- E será uma fonte individual de espalhamento da radiação;
- Dessa forma, alguns cristais estarão orientados com um determinado ângulo que provocará o efeito da difração;
- Assim, embora o ângulo entre a amostra e a radiação não mude, cada cristal poderá ter um orientação para favorecer o efeito da difração;
- Nestas condições, a amostra terá as mesmas condições de difração que um monocristal em rotação;
- Entretanto, esta rotação não seria em um único eixo, mas em todos os eixos possíveis.



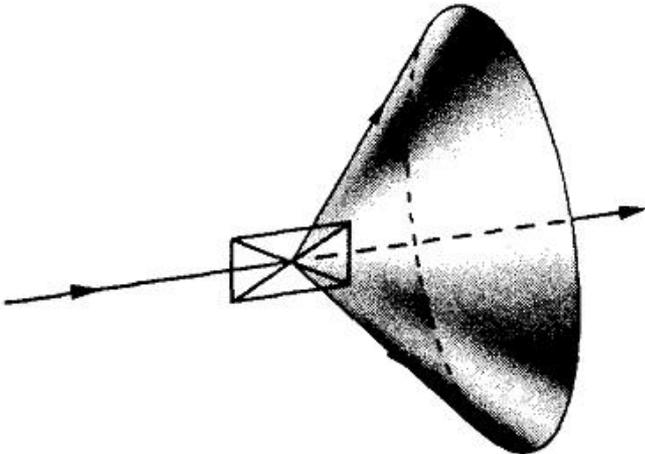
Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Método do pó (Câmara de Debye-Scherrer)

- Se o pó está orientado aleatoriamente, em qual direção o feixe será difratado?



- Imagine uma reflexão para um determinado plano hkl ;
- Existirá um ângulo θ específico na qual o efeito da difração pode ocorrer;
- Eventualmente, alguns cristais poderão estar orientados nesta direção;
- Este plano pode ser rodado em relação ao eixo da radiação de forma que o ângulo de difração permaneça constante;
- Ou seja, a difração poderá ocorrer em qualquer direção do cone formado;

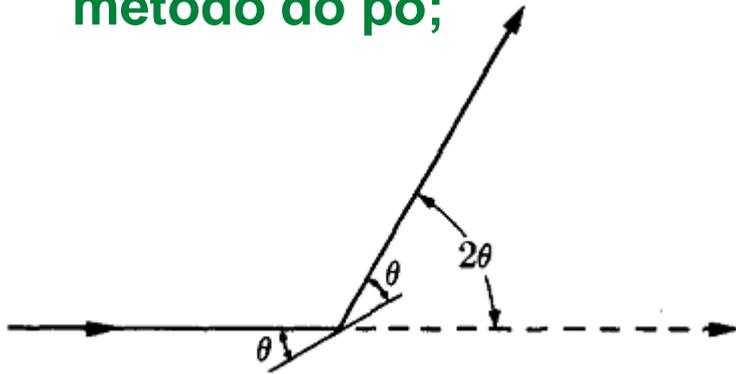




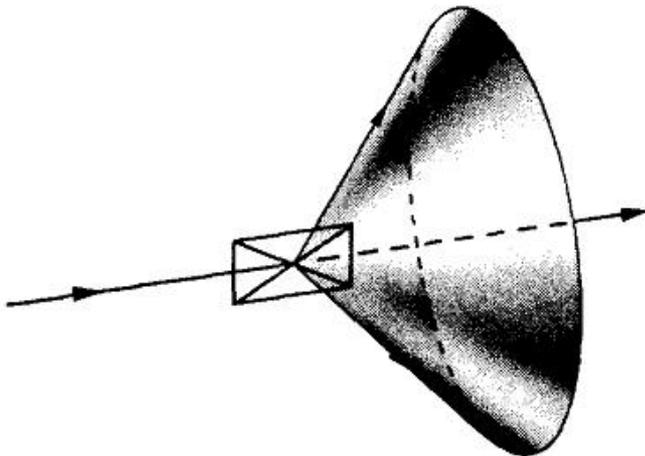
Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Método do pó (Câmara de Debye-Scherrer)

- É importante salientar que esta rotação não é projetada durante o método do pó;



- Mas como uma grande quantidade de cristais está sendo analisada;
- Existe uma probabilidade alta da amostra possuir diversos cristais que satisfaçam a Lei de Bragg;
- Emitindo radiação em todas as direções, de forma a projetar um cone de difração;
- Como registrar o experimento da difração de raios X?

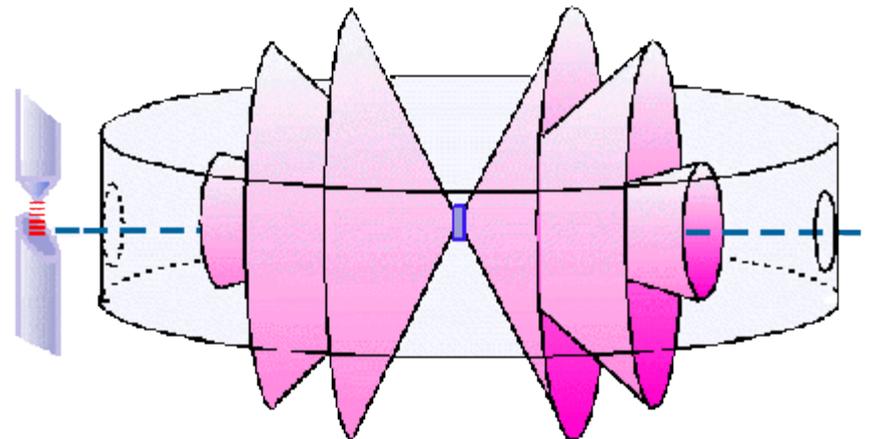




Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Método do pó (Câmara de Debye-Scherrer)

- A Câmara de Debye-Scherrer consiste em uma caixa cilíndrica achatada;
- A amostra é inserida no centro do dispositivo;
- Nas paredes da mesma, é inserido um filme fotográfico;
- Que registra o cone de difração emitidos pelas partículas de pó;





Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

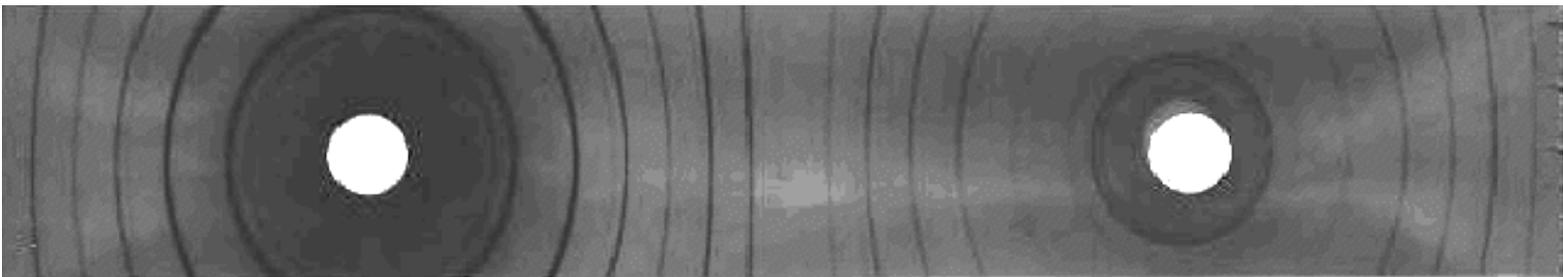
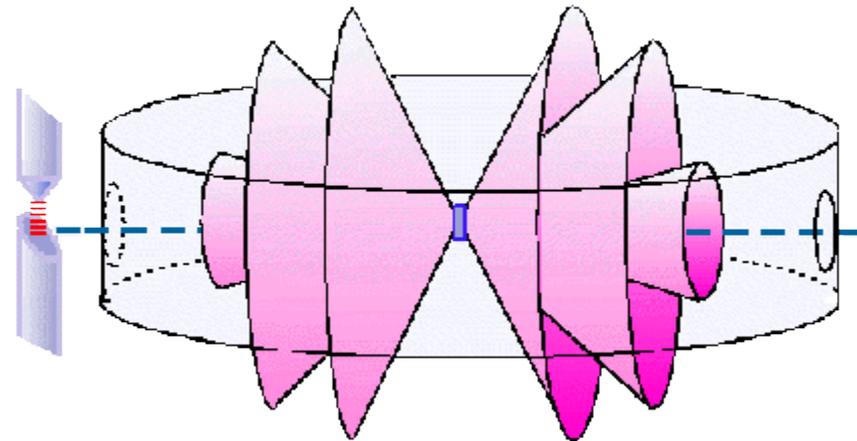
Método do pó (Câmara de Debye-Scherrer)

- Ao desenrolar o filme, um padrão específico de linhas é formado;

- As mesmas servem como uma impressão digital do material;

- Cada linha de difração é composta por um grande número de pontos;

- Mas como os mesmos estão muito próximos, a mesmas parecem ser algo contínuo;

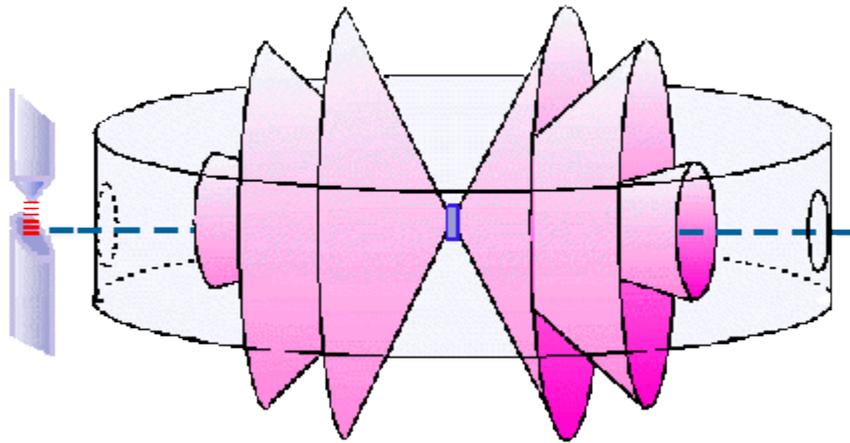




Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

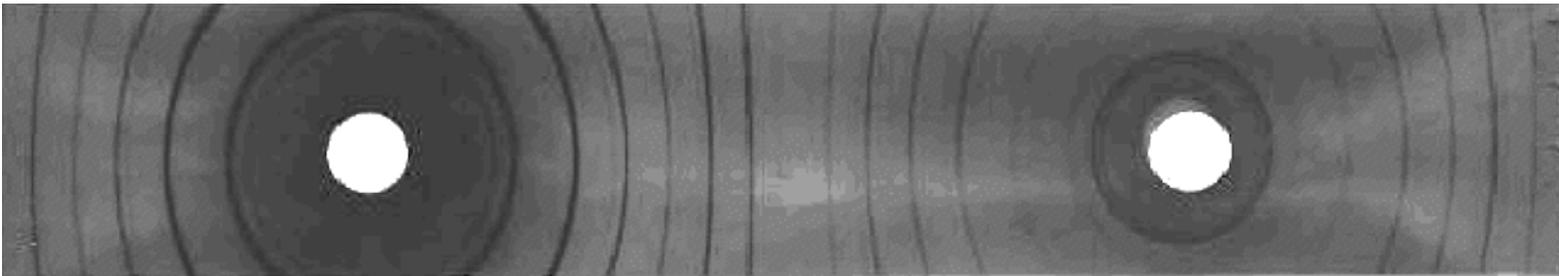
Método do pó (Câmara de Debye-Scherrer)

- Como é possível interpretar essas figuras de difração?



$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

- A partir da posição da linha de difração no filme;
- É possível determinar o ângulo de difração (θ);
- Logo, como o comprimento de onda da radiação é conhecido;
- É possível calcular o espaçamento interplanar do plano que produziu a linha de difração.



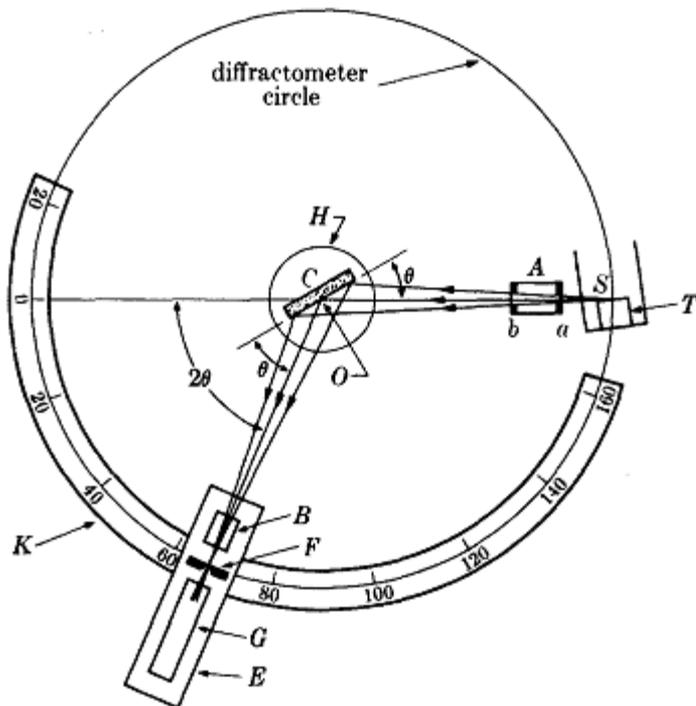


Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Difratômetro de raios X

- Esta é a técnica mais comercial da difração de raios X;
- É bem semelhante ao processo de difração da câmara de Debye-Scherrer;

- A radiação utilizada é monocromática;
- As amostras podem estar no formato de pó ou *bulk*;
- A amostra fica na posição C, a fonte de raios X é a posição S e o detector é a letra G.

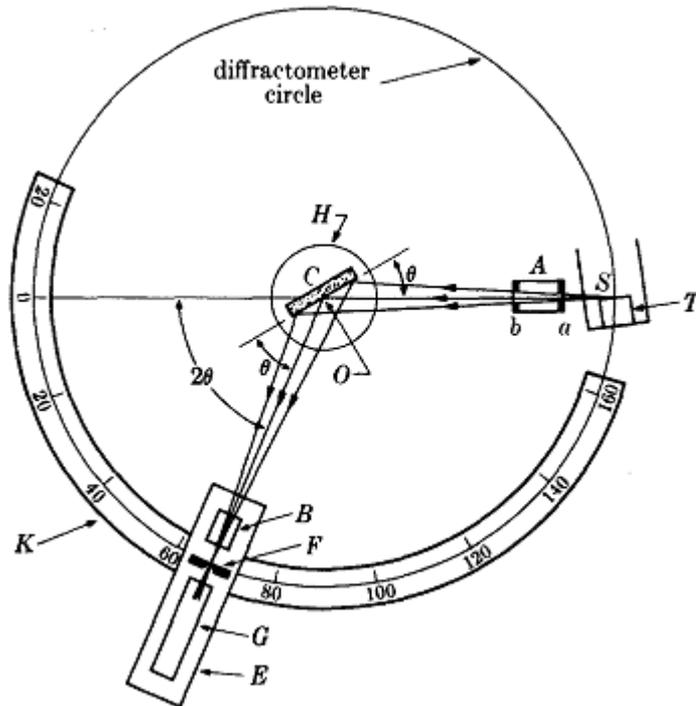




Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Difratometro de raios X

- O filme de revelação é substituído por um detector eletrônico;
- Eles transformam os raios X em pulsos elétricos de corrente;
- Onde a intensidade da radiação medida pelo detector é diretamente proporcional ao número de pulsos gerados por segundo;
- Cuidado! É fácil ser induzido a pensar que a unidade da intensidade da radiação é contagens por segundo;
- Não há uma unidade bem definida e por isso a mesma é chamada de “unidade arbitrária”.

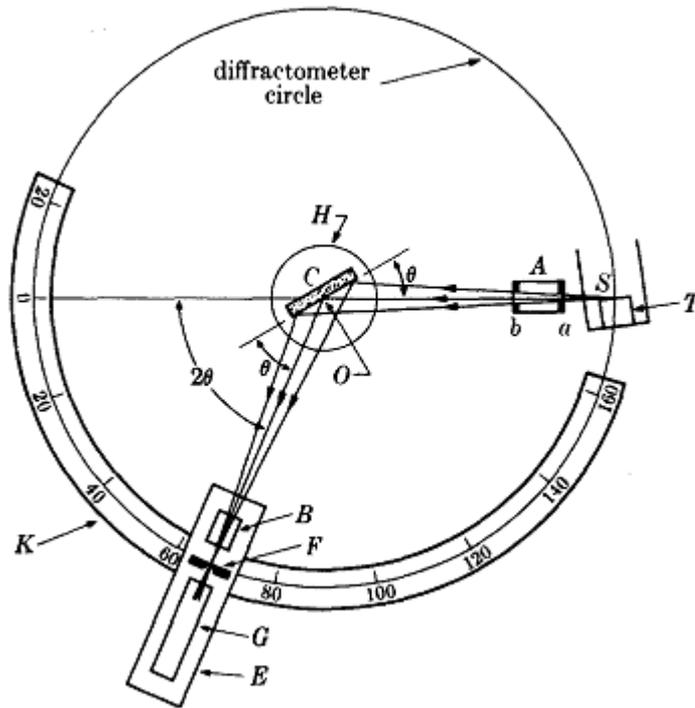




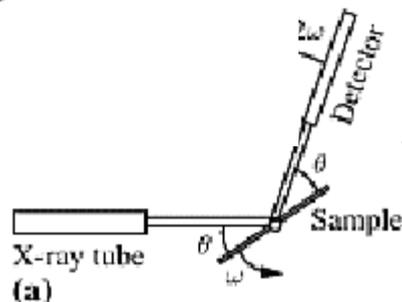
Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Difratometro de raios X

- O difratômetro possui mais partes móveis que as técnicas apresentadas



- Os difratômetros podem apresentar duas configurações;
- $\theta - 2\theta$ (Bragg-Brentano) = A amostra é posicionada em um suporte móvel que se movimenta com uma velocidade angular de “ ω ”;
- A fonte de raios X é fixa;
- O detector é móvel e se movimenta com velocidade de “ 2ω ”.

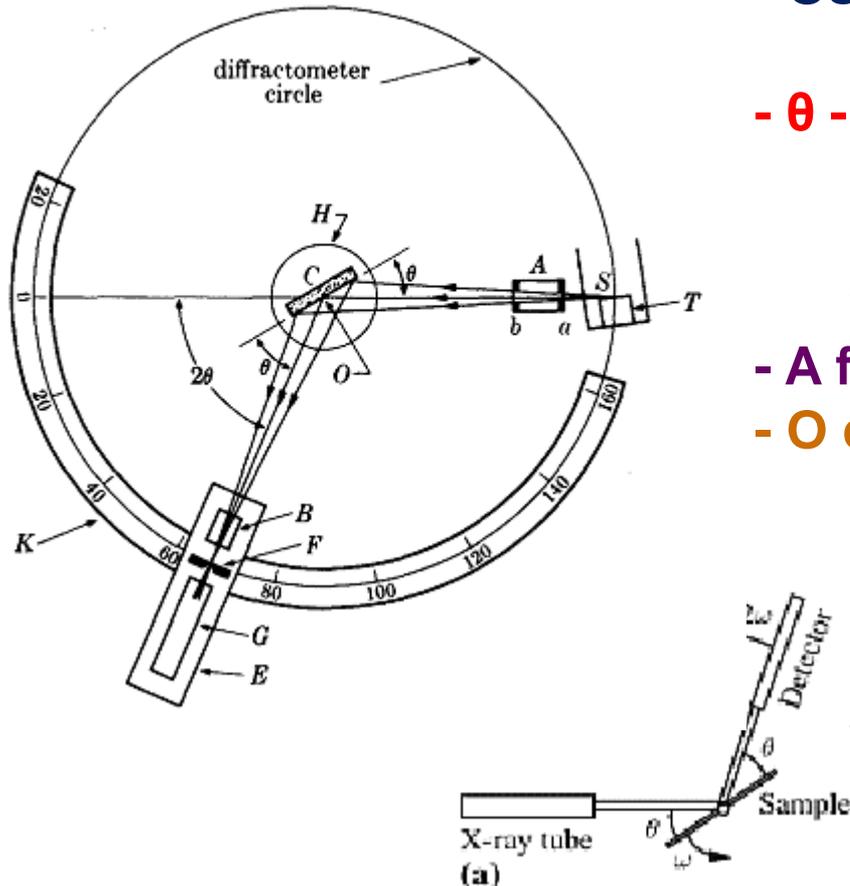




Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Difratometro de raios X

- O filme de revelação é substituído por um detector eletrônico;
- Os difratômetros podem apresentar duas configurações;
- $\theta - 2\theta$ (Bragg-Brentano) = A amostra é posicionada em um suporte móvel que se movimenta com uma velocidade angular de " ω ";
- A fonte de raios X é fixa;
- O detector é móvel e se movimenta com velocidade de " 2ω ".

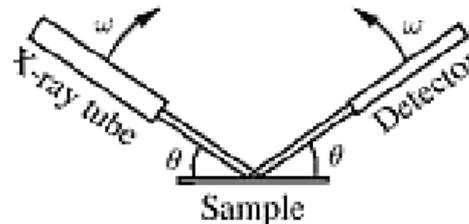
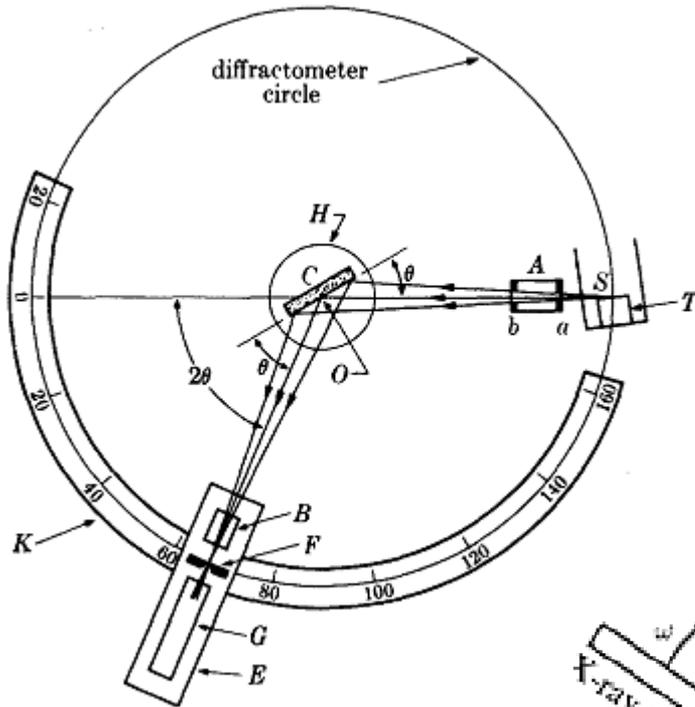




Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Difratometro de raios X

- O filme de revelação é substituído por um detector eletrônico;
- Os difratômetros podem apresentar duas configurações;
- $\theta - \theta =$ A amostra é posicionada em um suporte fixo;
- A fonte de raios X se movimenta com uma velocidade angular de “ ω ”;
- O detector se movimenta com velocidade de “ ω ” (sentido contrário).

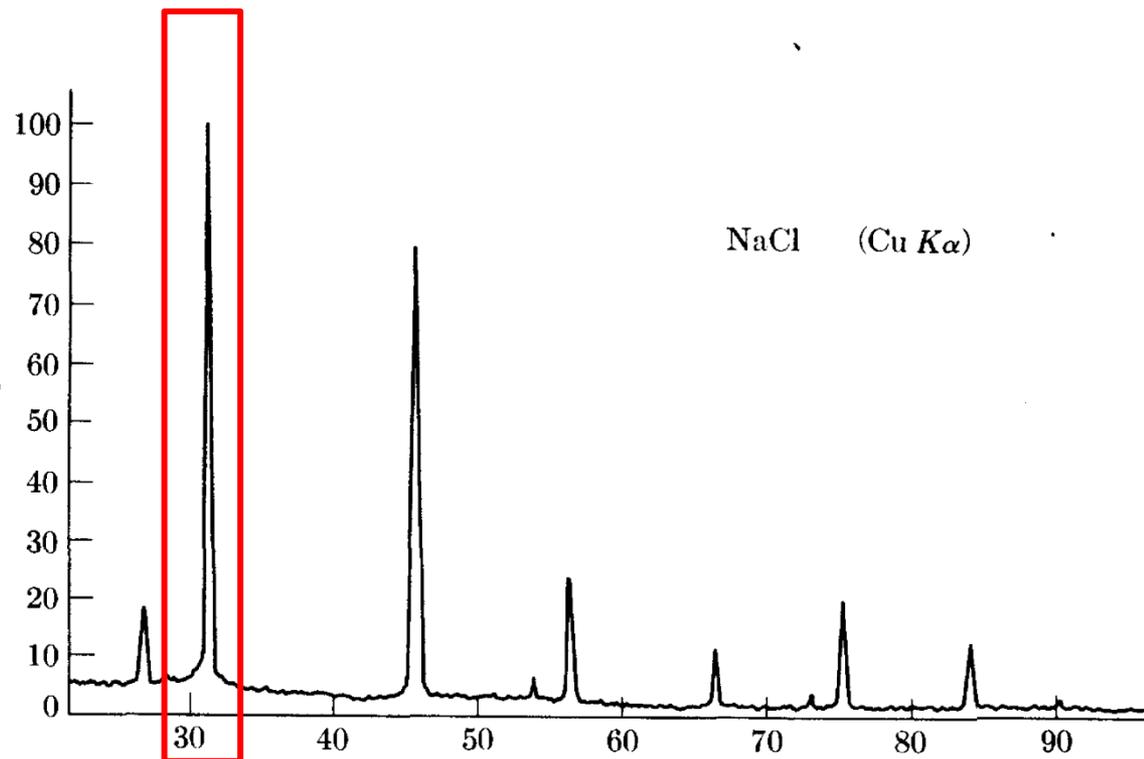




Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Difratometro de raios X

- Em ambos os casos, é gerado uma difratograma de raios X

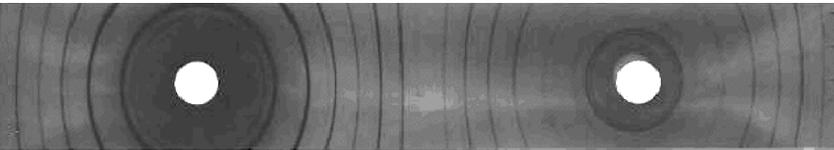




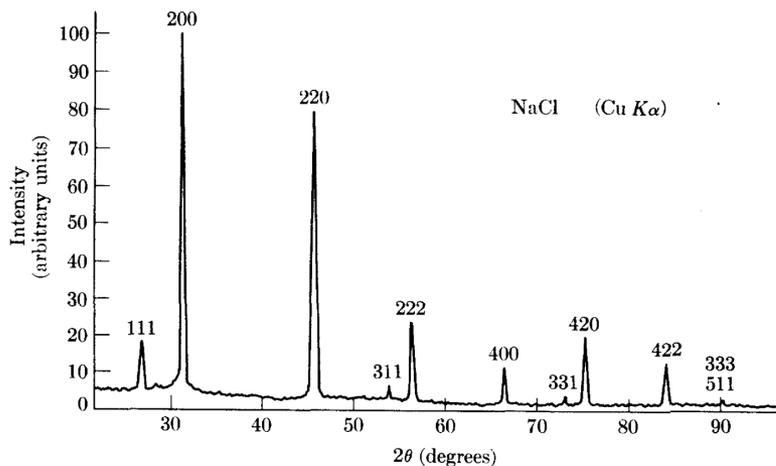
Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Difratometro de raios X

- Existem algumas diferenças experimentais entre a câmara de Debye-Scherrer e o difratômetro;



- Na câmara, todos os cones difração são gerados simultaneamente;
- É difícil determinar a variação de intensidade no filme fotográfico;
- No caso do difratômetro, as linhas de difração são coletadas sequencialmente;
- A intensidade relativa é de fácil determinação.

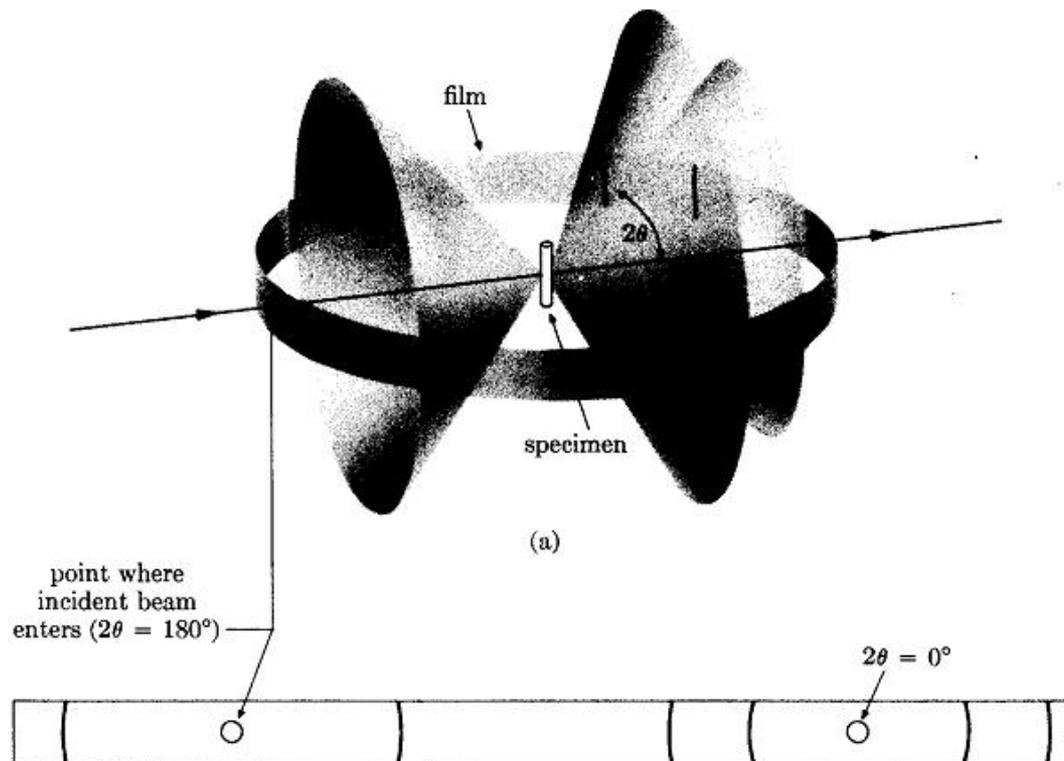




Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Difratometro de raios X

- O detector varre ao redor da amostra.

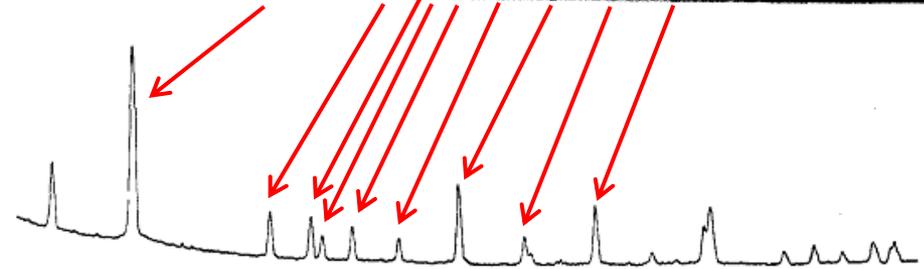
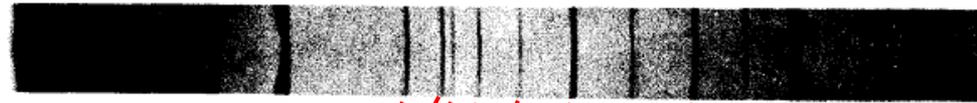
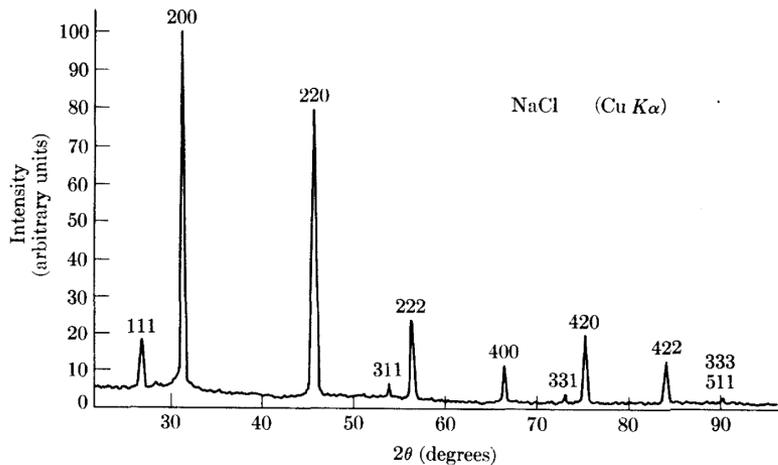
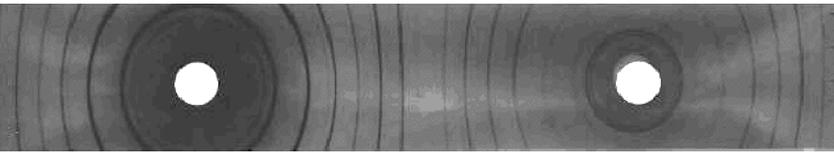




Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Difratometro de raios X

- Com um olhar um pouco diferente, é possível perceber que os resultados da câmara de Debye-Scherrer e do difratômetros são iguais;





Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Difratometro de raios X - Limitações

- As amostras em pó precisam ser colocadas em um suporte de vidro ou de plástico;
- Deve-se tomar muito cuidado com a compactação do pó;
- Caso seja aplicada muita tensão nesta etapa, as partículas de pó podem ser induzidas a possuir uma direção preferencial;
- Isso modificará a intensidade relativa do picos;
- O pó precisa ser bem moído, devendo ter um diâmetro inferior a 10 microns;
- Caso contrário, o difratograma de raios X pode não ser reprodutível;



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Difratometro de raios X - Limitações

- As amostras podem estar em formato do material bruto (“ *bulk* ”);
- Entretanto, somente os grãos que receberem a radiação poderão difratar a radiação, e a intensidade relativa dos picos será prejudicada;
- Não é desejado que a superfície analisada seja rugosa;
- A superfície que receberá a radiação deverá ser polida para aumentar a qualidade do resultado;