

# BC1105 Materiais e Suas Propriedades

## *3º Quadrimestre de 2016*

### **Aula Prática 1**

### ***Análise por Difração de Raios X (DRX)***

*Erika Fernanda Prados*  
*erika.prados@ufabc.edu.br*

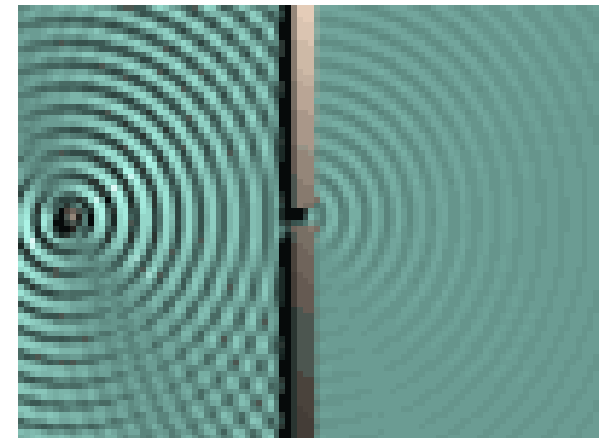
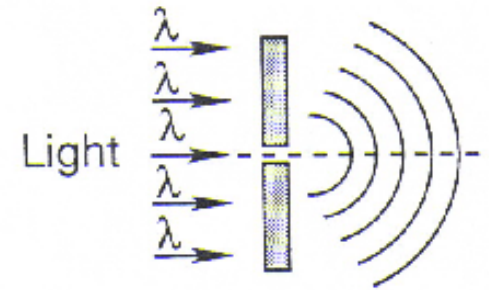
# Difração

➤ O fenômeno de difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos espaçados regularmente, que: (1) são capazes de espalhar a onda e (2) o espaçamento entre eles é comparável em magnitude ao comprimento de onda.

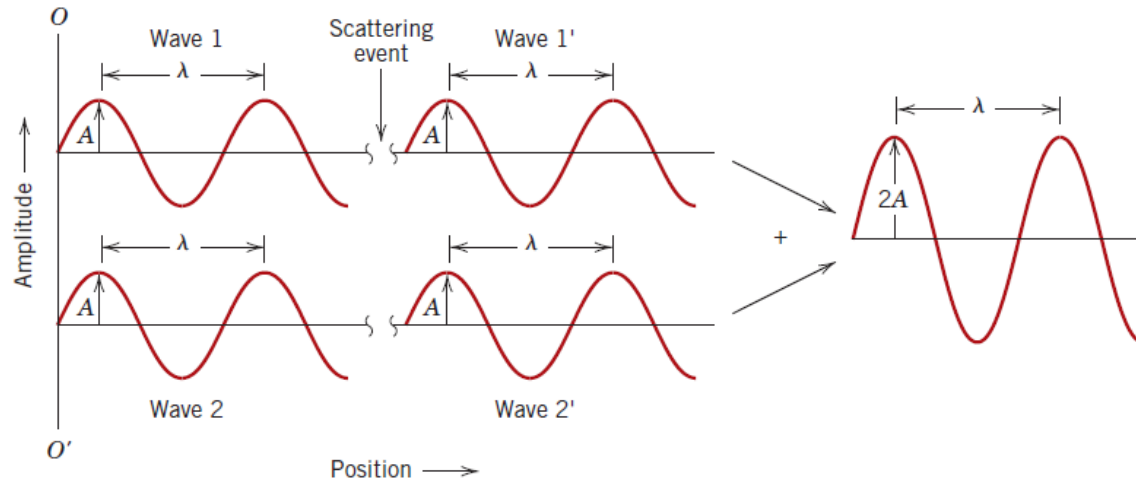
- Exemplo : difração da luz ao passar por uma grade de difração

*–Quando luz visível atravessa furos num anteparo, pode ocorrer difração se os furos forem pequenos e estiverem separados por distâncias da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz, de forma que possa ocorrer interferência entre a luz que sai dos furos.*

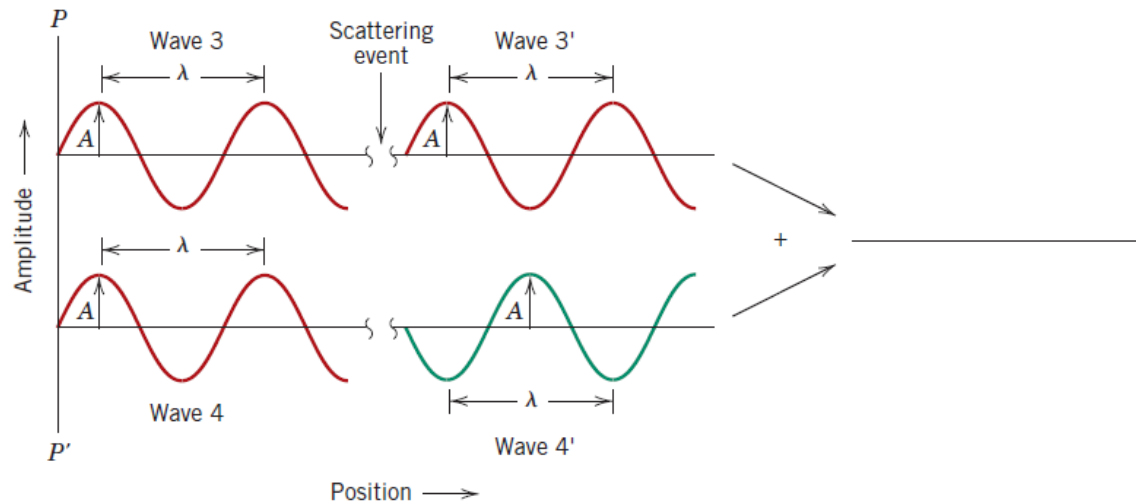
*–Cada furo comporta-se como uma fonte pontual de luz.*



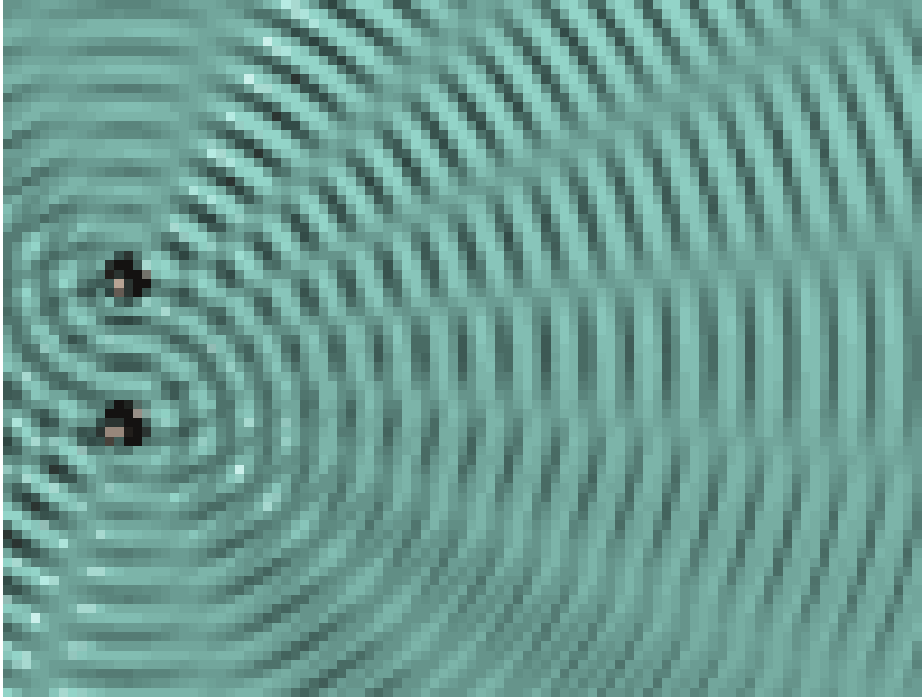
# Interferência construtiva e destrutiva



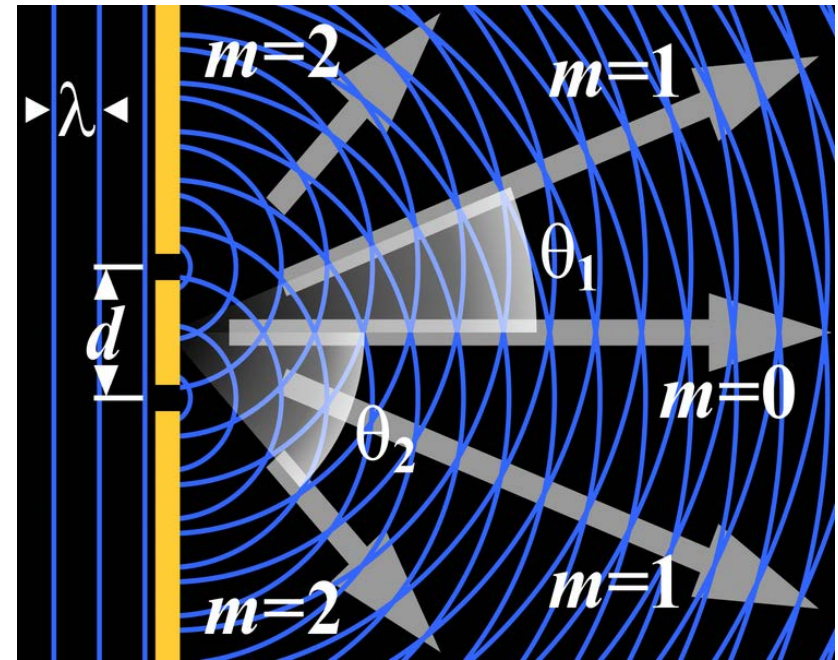
*Interferência construtiva*



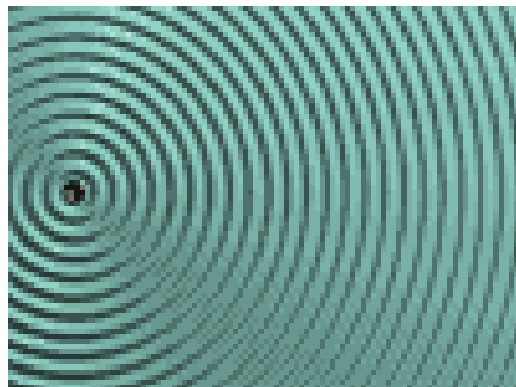
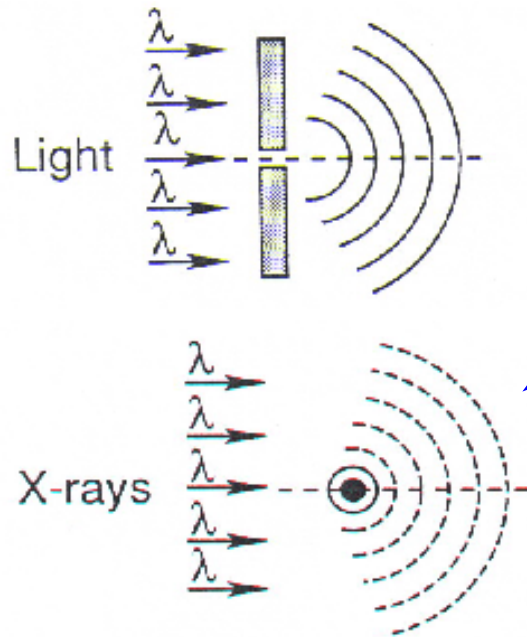
*Interferência destrutiva*



## Interferências Construtivas



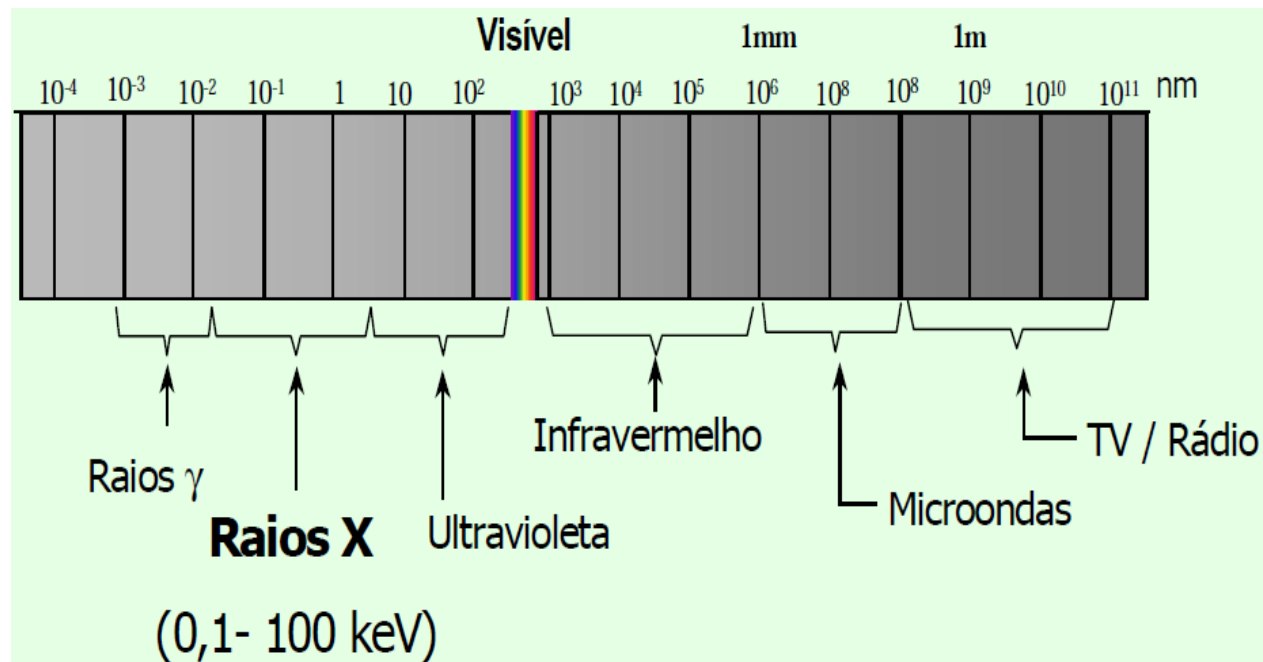
# Difração de raios X



- O mesmo pode ocorrer quando raios-X interferem com cristais.
- Cada átomo de um cristal absorve e re-emite raios-X, de modo que cada um se comporta como uma fonte pontual.
- Como as distâncias entre planos cristalinos é da ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X, pode ocorrer difração.

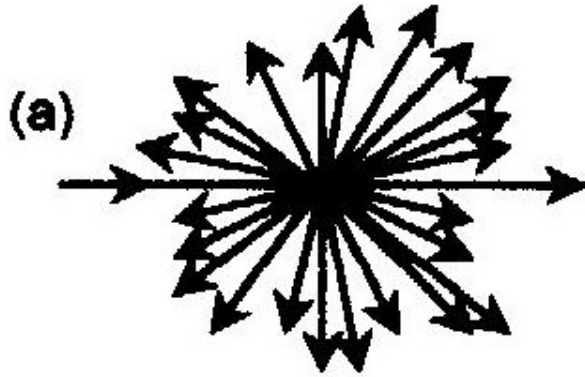
# Raios X

- Raios-X são uma forma de radiação eletromagnética com alta energia e pequeno comprimento de onda, da ordem dos espaçamentos atômicos dos sólidos
- Raios-X podem ser gerados quando feixes de elétrons são acelerados contra um alvo metálico



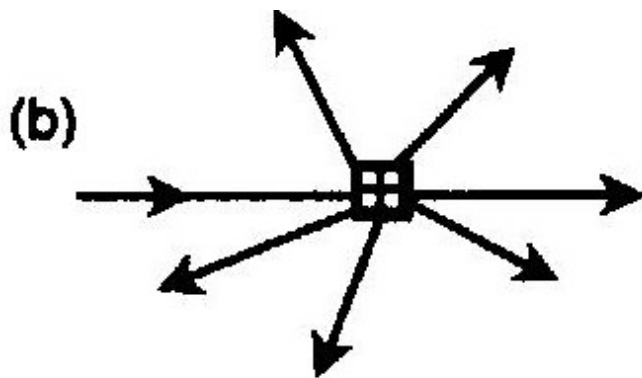
***Espectro de radiação eletromagnética***

# Interação de raios X com a matéria



*Espalhamento de raios X por um átomo em todas as direções*

- Em um arranjo aleatório de átomos, os espalhamentos causados pelos átomos causam interferência destrutiva e não há reflexões de raios X



- *Difração por um cristal: arranjos periódicos de átomos (estruturas cristalinas) causam interferência construtiva dos raios X em algumas direções*

# DIFRAÇÃO

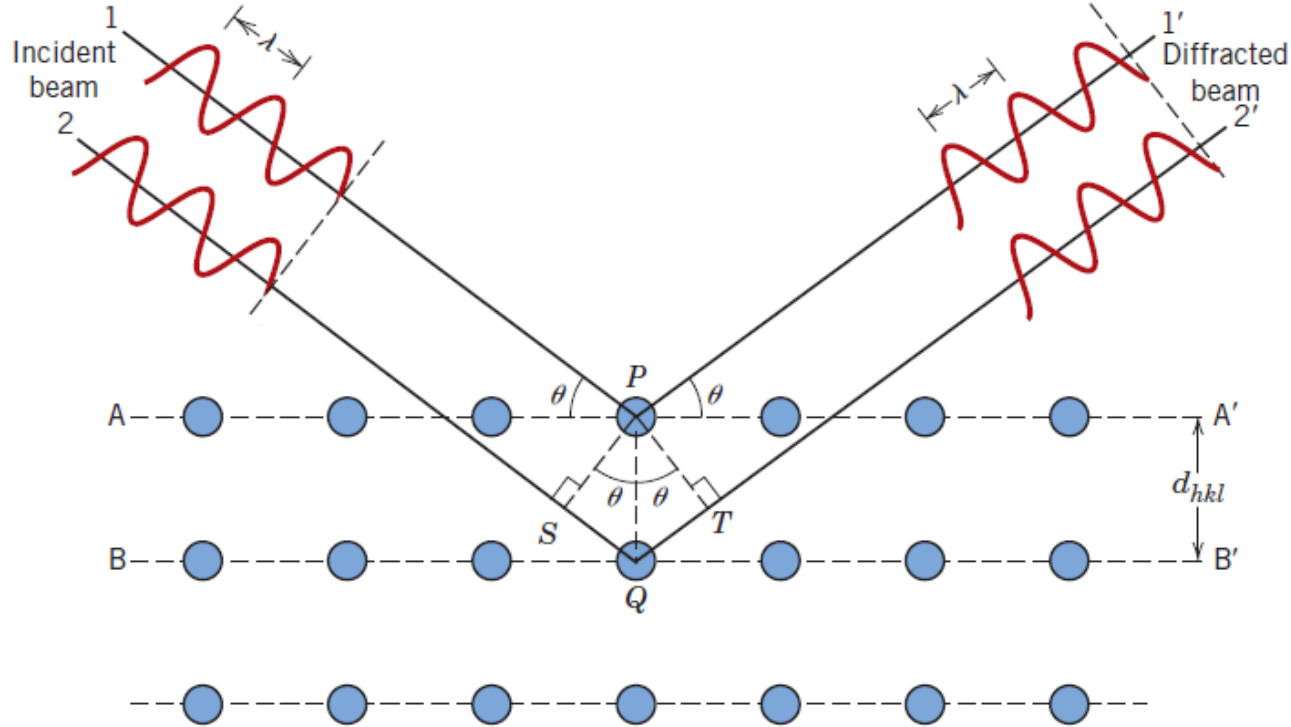
Combinação de dois fenômenos:

## **espalhamento coerente e interferência construtiva**

- Espalhamento coerente: após interação da radiação com a matéria não há alteração do comprimento de onda e amplitude da radiação espalhada
- Interferência construtiva: intensificação de um grande número de raios X espalhados coerentemente na mesma direção e em fase  $\Rightarrow$  feixe difratado
- Usualmente nas técnicas de análise de DRX emprega-se um feixe de raios X incidente monocromático (comprimento de onda,  $\lambda$ , fixo)



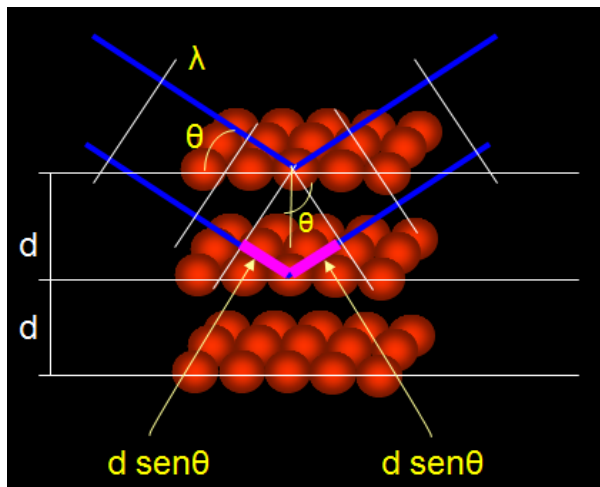
# Lei de Bragg



$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

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

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



## Lei de Bragg

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

- **n** – ordem de difração (número inteiro: 1, 2, 3 ...)
- $\lambda$  – comprimento de onda da radiação
- $d_{hkl}$  – espaçamento interplanar de um determinado plano (hkl); é uma função dos índices de Miller (h, k e l) e dos parâmetros de rede cristalina
- $\theta$  – ângulo de Bragg

A Lei de Bragg é condição necessária, mas não suficiente, para ocorrência de feixe difratado

- Se ocorre feixe difratado, as condições satisfazem a Lei de Bragg
- Se as condições satisfazem a Lei de Bragg, não necessariamente ocorre feixe difratado (intensidade pode ser zero)

A Lei de Bragg, apesar da simplicidade e das hipóteses de conteúdo físico pouco transparentes no contexto cristalino, tem a virtude de explicar bastante bem os dados experimentais. Ela é uma consequência da periodicidade da rede e não se refere à composição da base de átomos associada com cada ponto.

**Somente para certos conjuntos de valores de  $\lambda$  e  $\theta$  o fenômeno de interferência construtiva deve ocorrer:**

**Método**

Von Laue

Cristal giratório

Pó

$\lambda$

variável

fixo

fixo

$\theta$

fixo

variável

variável

## Comprimento de onda da radiação - $\lambda$

Usualmente é um parâmetro experimental fixo (radiação incidente usada na análise)

Comprimento de onda dos raios X: 0,1-100 Å

$\lambda$  usual na análise de DRX = ~0,5-3 Å

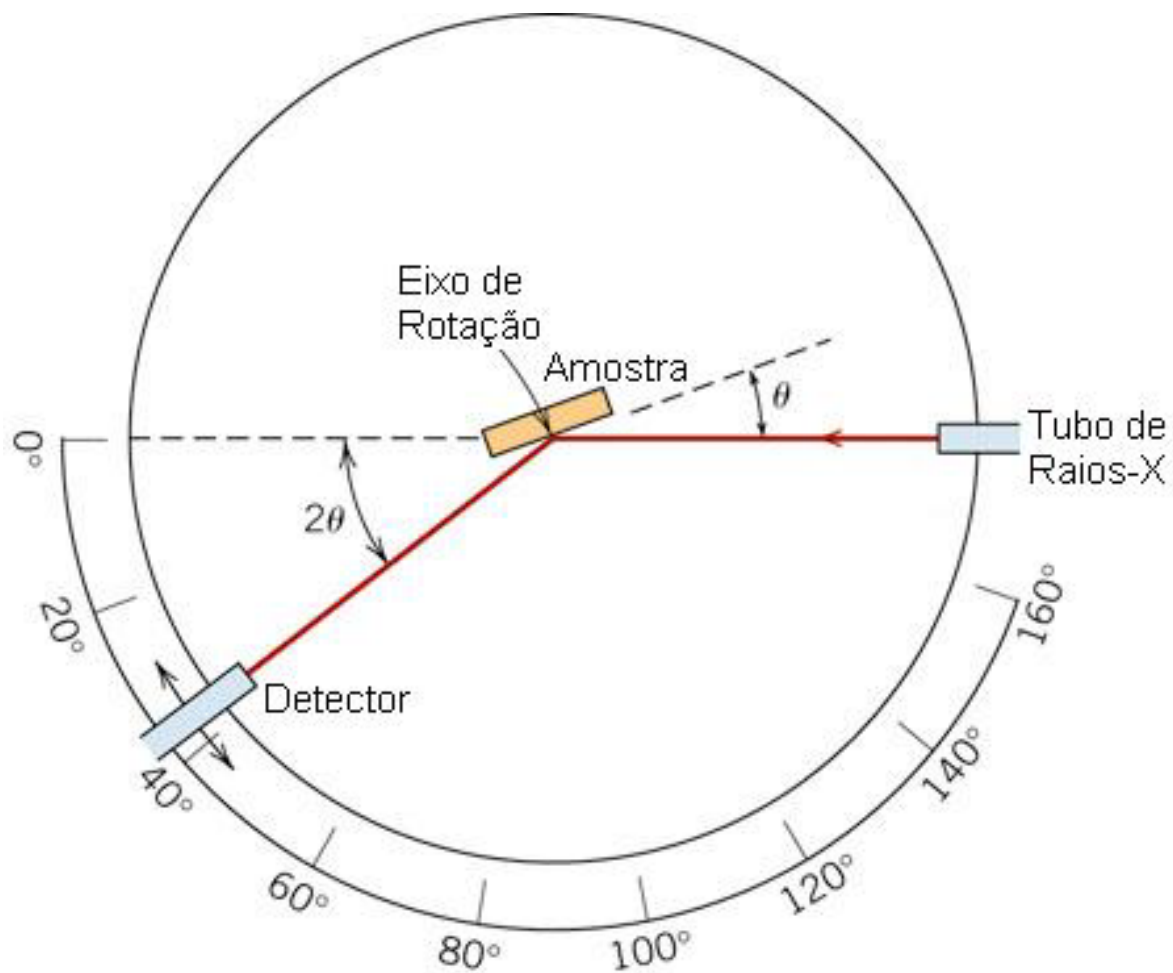
Comprimentos de onda das principais radiações X usadas

Elemento	$\lambda$ - K $\alpha$ médio (Å)
Mo	0,710730
Cu	1,541838
Co	1,790260
Fe	1,937355
Cr	2,29100

Fonte: Cullity, Elements of X-ray diffraction, 2 ed.

Nota: 1 Å =  $10^{-10}$  m

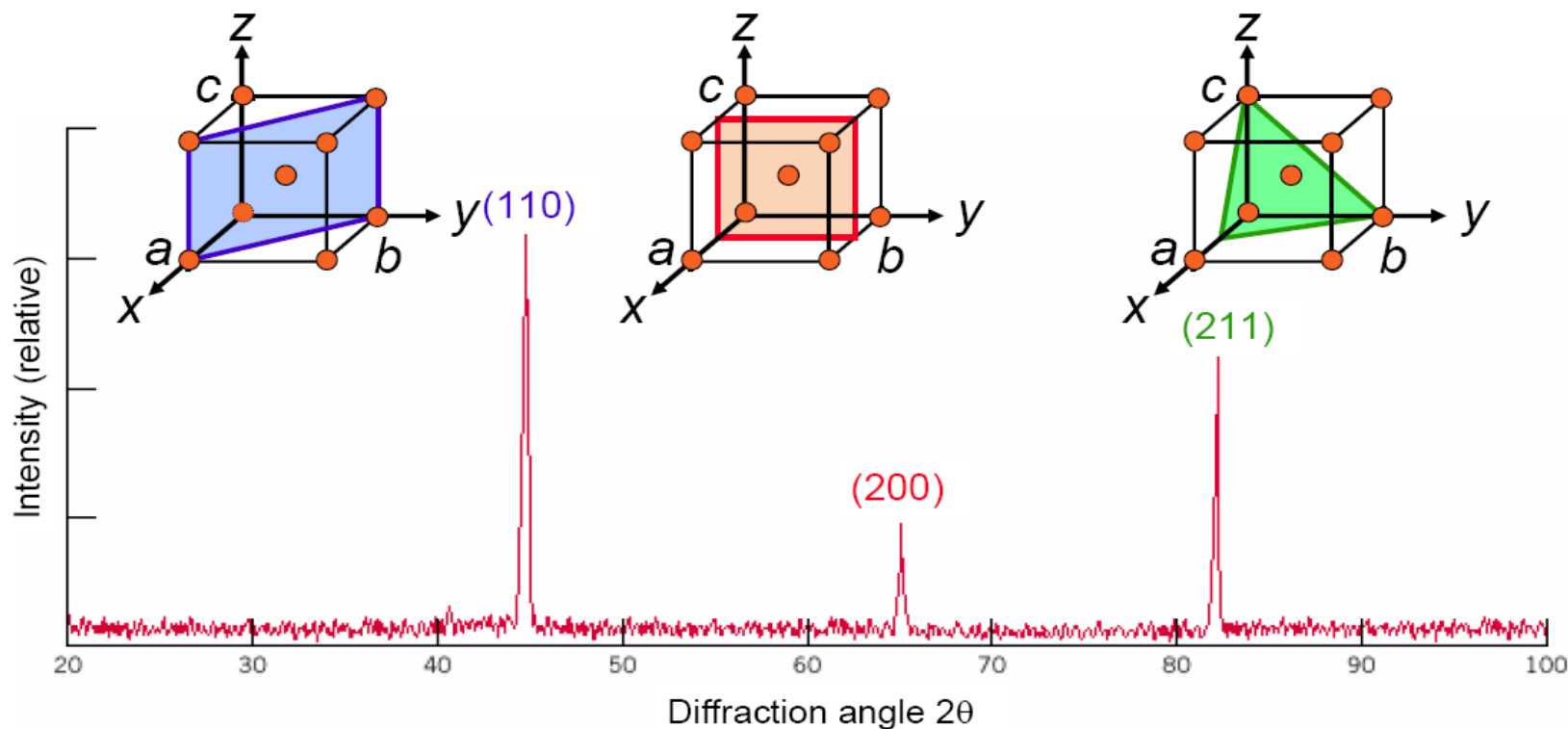
# Esquema de um Difratorômetro de Raios-X



## Método do pó

- Amostras usualmente na forma de:
  - Pó
  - Placa plana (policristal)

## Exemplo de padrão de difração (difratograma)



Padrão de difração de raios X para o  $\alpha$ -Fe policristalino (CCC)

## Distância ou espaçamento interplanar - $d_{hkl}$

Distância entre dois planos atômicos paralelos adjacentes, i.e., com os mesmos índices de Miller

**Para estruturas cúbicas,  $d_{hkl}$  é dado por:**

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

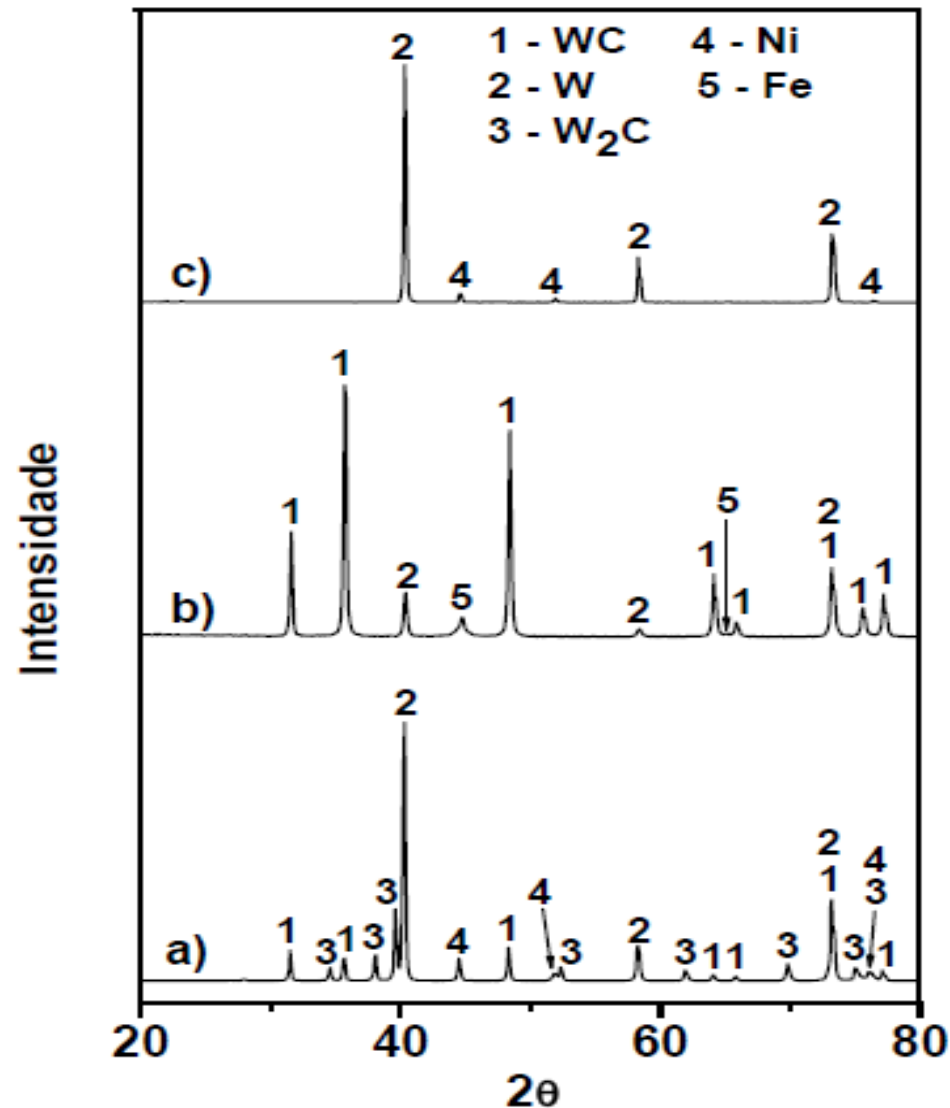
Onde  $a_0$  é o parâmetro de rede e  $h, k, l$  são os índices de Miller do plano

## Exemplos de Aplicação da Análise de Difração de raios-X

- Identificação de fases cristalinas presentes no material, incluindo polimorfos
- Determinação quantitativa ou semi-quantitativa das fases presentes
- Cálculo das dimensões da célula unitária
- Determinação de tensão residual no material
- Determinação de orientação cristalográfica preferencial (textura)
- Determinação do tamanho dos cristalitos (cristais nanométricos)



## Exemplo de identificação de fases em misturas de pós



## Exemplo de ficha de padrão de DRX

**Pattern :** 33-1160

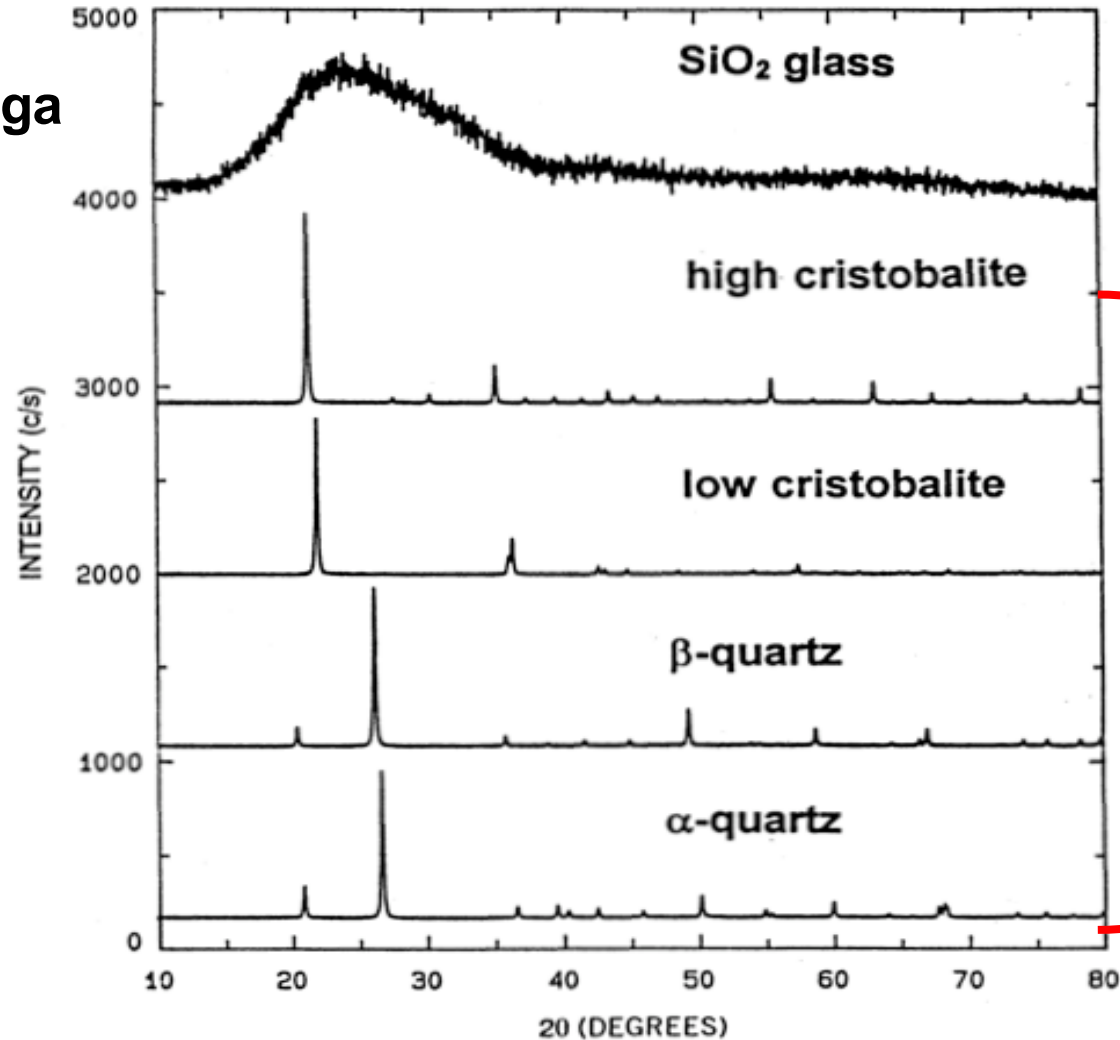
**Radiation =** 1.540560

$\text{Si}_3\text{N}_4$  Silicon Nitride HPSN (hot pressed silicon nitride) SN		$d$ (Å)	$l$	$h$	$k$	$i$
		6.58300	34	1	0	0
		3.80000	35	1	1	0
		3.29300	100	2	0	0
		2.66000	99	1	0	1
		2.48900	93	2	1	0
		2.31000	9	1	1	1
		2.19390	10	3	0	0
		2.17970	31	2	0	1
		1.90130	8	2	2	0
		1.89160	5	2	1	1
		1.82750	12	3	1	0
		1.75250	37	3	0	1
		1.59110	12	2	2	1
		1.54670	6	3	1	1
		1.51080	15	3	2	0
		1.45340	15	0	0	2
		1.43680	8	4	1	0
		1.43250	5	4	0	1
		1.41970	1	1	0	2
		1.35790	1	1	1	2
<b>Lattice :</b> Hexagonal  <b>S.G. :</b> P63/m (176)	<b>Mol. weight =</b> 140.28  <b>Volume [CD] =</b> 145.61  <b>Dx =</b> 3.200					
<b>a =</b> 7.60440  <b>c =</b> 2.90750	<b>Z =</b> 2					

**International Center for Diffraction Data (ICDD) – <http://www.icdd.com/>**

## Se o composto não for cristalino...

Banda larga

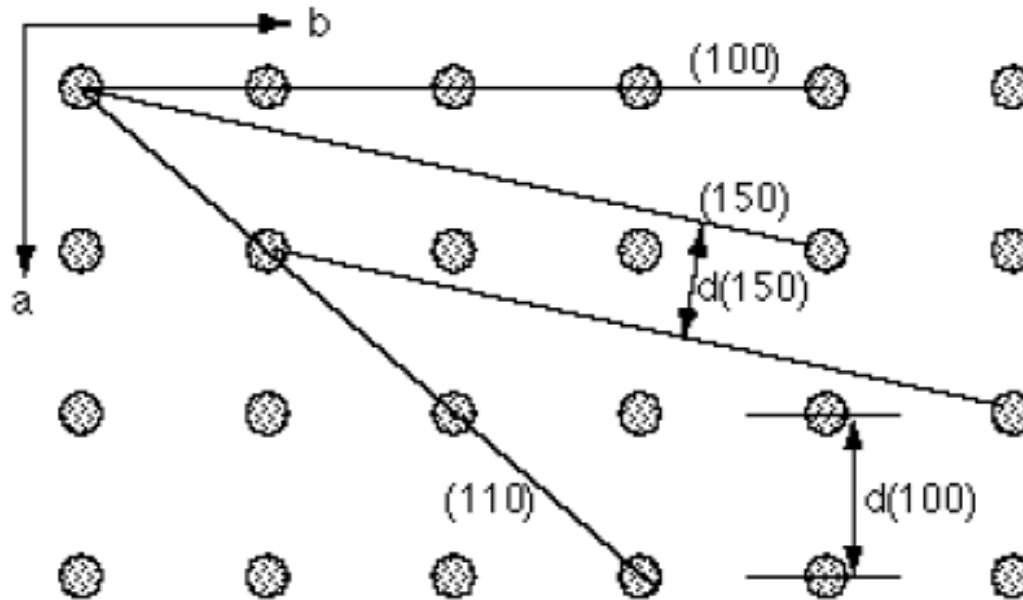


Polimorfos  
da sílica  
( $\text{SiO}_2$ )

## Informações básicas que podem ser obtidas de um difratograma

- Intensidade relativa dos picos de difração
- Distância interplanar do plano (hkl) que gerou o pico de difração
- Parâmetros de rede da fase cristalina
- Estrutura cristalina da fase

## Por que existem picos de intensidades diferentes?



A intensidade de um RX difratado é proporcional à densidade de átomos do plano da estrutura que o originou.

## Intensidade do pico de difração (I)

$$I_{hkl} = |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M}$$

Fator de estrutura:  
relacionado ao arranjo  
dos átomos

Fator multiplicidade:  
relacionado à quantidade de  
planos que contribuem na reflexão

Fator de temperatura:  
relacionado à vibração  
térmica dos átomos

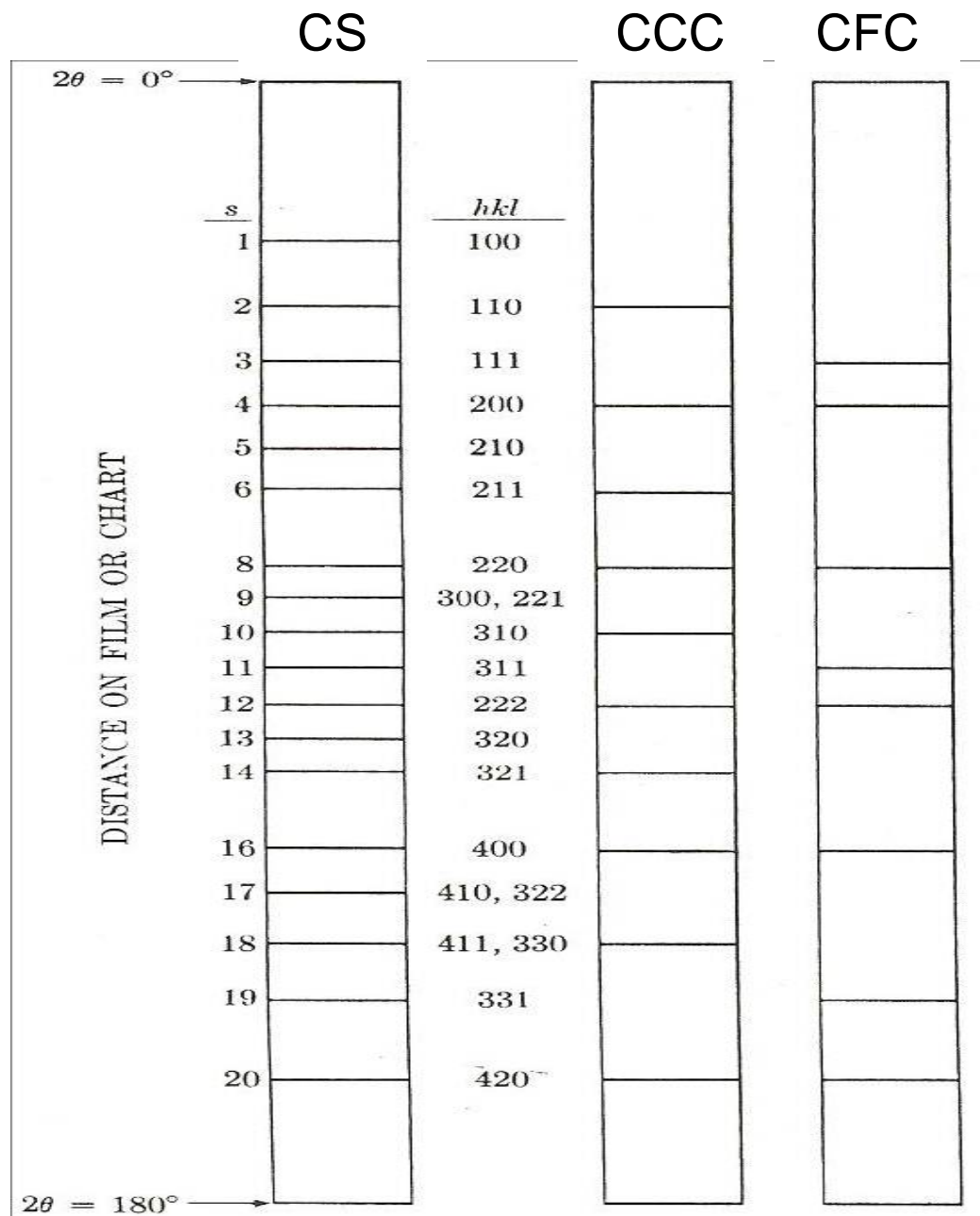
Fator de Lorentz e polarização:  
fator geométrico que causa variação  
da intensidade com ângulo de reflexão

## Fator de estrutura (F)

- Independe da forma e tamanho da célula unitária
- Quando  $F = 0 \Rightarrow$  intensidade do pico é nula

Estrutura	Reflexões possivelmente presentes	Reflexões necessariamente ausentes ( $F = 0$ )
Cúbica simples - CS	Todos os planos (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (221), (310), (311), (222), (320), (321), (400), (410), (312), (411), (330), (331), (420) ...	Nenhum plano
Cúbica de corpo centrado - CCC	$(h + k + l)$ pares (110), (200), (211), (220), (310), (222), (321), (400), (411), (330), (420) ...	$(h + k + l)$ ímpares (100), (111), (210), (300), (221), (311), (320), (410), (312), (331) ...
Cúbica de face centrada - CFC	$h, k$ e $l$ não misturados (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) ...	$h, k$ e $l$ misturados (100), (110), (210), (211), (300), (221), (310), (320), (321), (410), (312), (411), (330) ...

Nota: Misturado e não misturado referem-se aos números inteiros  $h$ ,  $k$  e  $l$  pares ou ímpares (considerando zero como par)

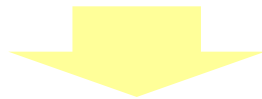


$$S = h^2 + k^2 + l^2$$



# Indexação de padrões de cristais cúbicos

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad + \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



$$\frac{\sin^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\sin^2 \theta}{S} = \frac{\lambda^2}{4a^2}$$

$$\frac{\lambda^2}{4a^2} = \text{cte} \quad S = h^2 + k^2 + l^2$$

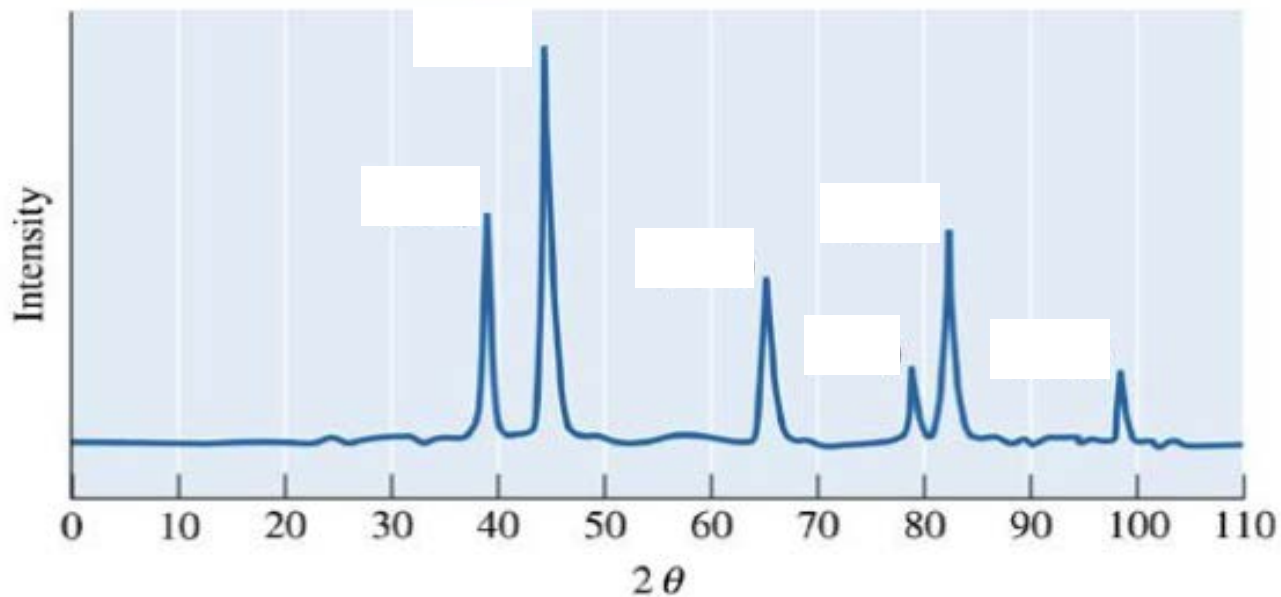
Estrutura	$S = h^2 + k^2 + l^2$
CS	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ...
CCC	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 ...
CFC	3, 4, 8, 11, 12, 16 ...

Exemplo

Line	$\sin^2 \theta$	$s = (h^2 + k^2 + l^2)$	$\frac{\lambda^2}{4a^2}$	$a(\text{\AA})$	$hkl$
1	0.140	3	0.0467	3.57	111
2	0.185	4	0.0463	3.59	200
3	0.369	8	0.0461	3.59	220
4	0.503	11	0.0457	3.61	311
5	0.548	12	0.0457	3.61	222
6	0.726	16	0.0454	3.62	400
7	0.861	19	0.0453	3.62	331
8	0.905	20	0.0453	3.62	420

## EXERCÍCIO

Análise do padrão de difração de um metal com estrutura cúbica



Raios X incidente de Cu ( $K\alpha$ ):  $\lambda = 0,1541838$  nm

$$\lambda \text{ (nm)} = 0,154184$$

2 $\theta$	I (mm)	I <sub>r</sub> (%)	$\theta$	sen( $\theta$ )	d <sub>hkl</sub> (nm)	sen <sup>2</sup> ( $\theta$ )	S <sub>CS</sub>	sen <sup>2</sup> ( $\theta$ )/S <sub>CS</sub>	S <sub>CCC</sub>	sen <sup>2</sup> ( $\theta$ )/S <sub>CCC</sub>	S <sub>CFC</sub>	sen <sup>2</sup> ( $\theta$ )/S <sub>CFC</sub>	(hkl)	(h <sup>2</sup> +k <sup>2</sup> +l <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup>	a (nm)
39,0	45	58%	19,5	0,334	0,231	0,111	1	0,111	2	0,0557	3	0,0371	(111)	1,73	0,400
44,6	78	100%	22,3	0,379	0,203	0,144	2	0,072	4	0,0360	4	0,0360	(200)	2,00	0,406
65,3	33	42%	32,7	0,540	0,143	0,291	3	0,097	6	0,0485	8	0,0364	(220)	2,83	0,404
78,9	15	19%	39,5	0,635	0,121	0,404	4	0,101	8	0,0505	11	0,0367	(311)	3,32	0,402
82,6	42	54%	41,3	0,660	0,117	0,436	5	0,087	10	0,0436	12	0,0363	(222)	3,46	0,405
98,7	14	18%	49,4	0,759	0,102	0,576	6	0,096	12	0,0480	16	0,0360	(400)	4,00	0,406

Sequência incorreta

Sequência incorreta

Sequência correta

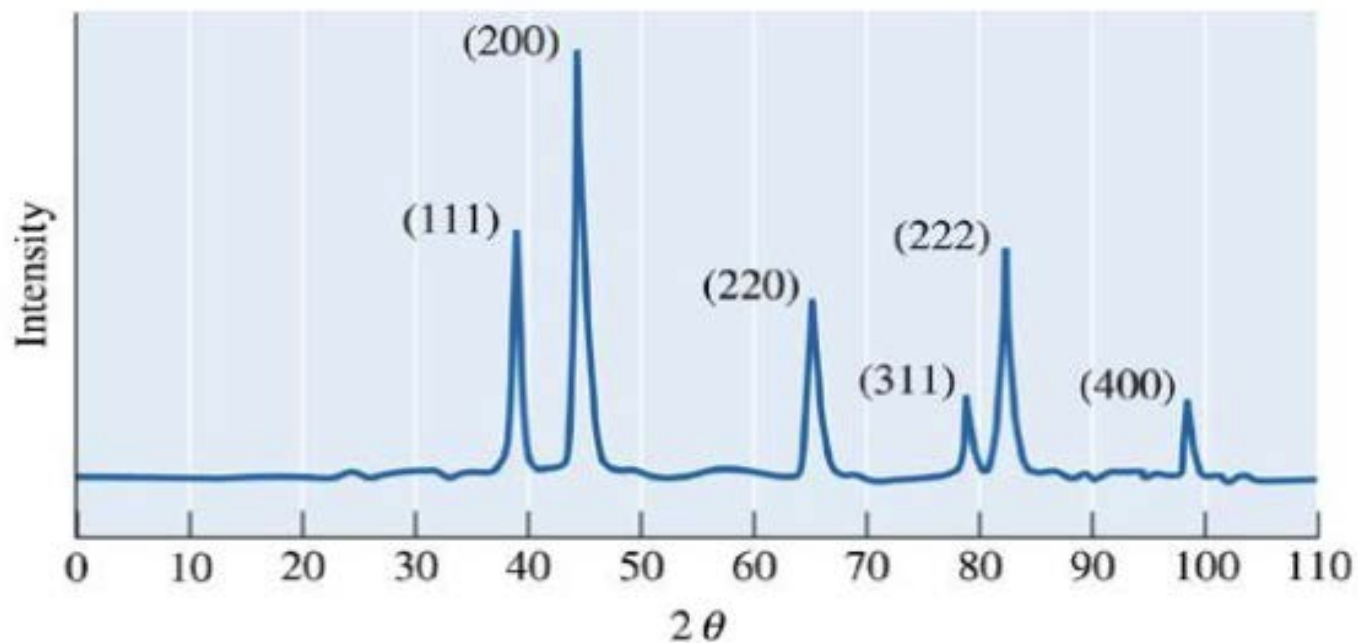
média

0,404

Estrutura CFC

desvio-padrão

0,002



**Raios X incidente de Cu ( $K\alpha$ ):  $\lambda = 0,1541838$  nm**

**Ouro (Au):**

**CFC**

**$a = 0,40786$  nm**

## Bibliografia

- Introduction to X-ray powder diffractometry – Jenkins & Snyder – ed. John Wiley & sons, Canada (1996);
- Elements of X-ray diffraction – B. D. Cullity and S. R. Stock, 3 ed. – Prentice Hall, USA (2001).