

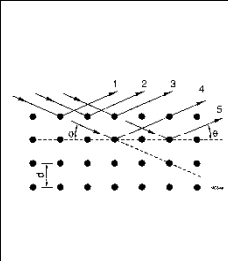
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais



PMT-3301 - FUNDAMENTOS DE CRISTALOGRAFIA E DIFRAÇÃO

Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin

CRISTALOGRAFIA E DIFRAÇÃO DE
RAIOS-X



ESPALHAMENTO ELÁSTICO E INELÁSTICO

Interação de fótons com a matéria:

A incidência de um elétron sobre um átomo causa uma desaceleração do elétron e emissão de raios-X.

Igualmente, quando um feixe de raios-X incide em um átomo, os elétrons também oscilam em torno de suas posições médias.

O processo de absorção e remissão de radiação eletromagnética é chamado de espalhamento.

Quando um fóton de raios-X é absorvido pelo átomo e um outro fóton de mesma energia é emitida dizemos que ocorreu espalhamento elástico (não houve perda de energia)

O espalhamento inelástico ocorre quando há perda de energia.

ESPALHAMENTO ELÁSTICO E INELÁSTICO

Para qualquer átomo diferente do hidrogênio ocorre espalhamento a partir de mais de um elétron.

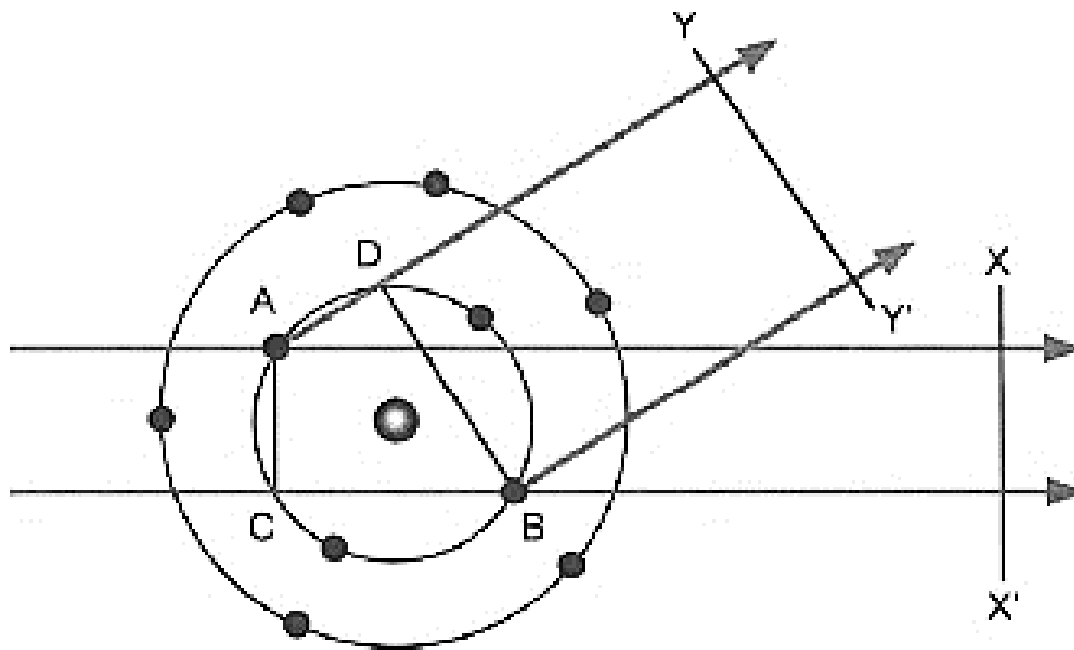
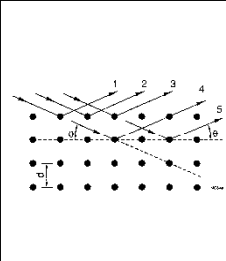


FIG. 9. Scattering of x-rays by an atom.

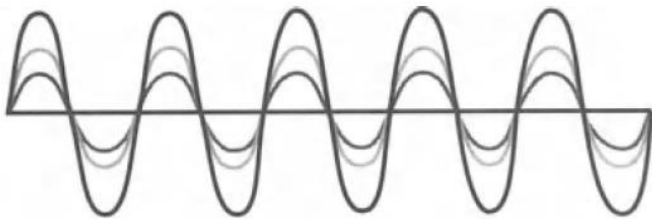
Na frente de onda YY' os feixes individuais, não estão em fase porque há uma diferença de trajetória (CB-AD) que não é um múltiplo inteiro do comprimento de onda do feixe incidente. A amplitude é menor que a amplitude da onda espalhada pelos mesmos elétrons da direção XX'.

Na frente de onda XX', os feixes individuais estão em fase, têm o mesmo comprimento de onda e o dobro da amplitude pois as trajetórias são iguais e as ondas estão em fase.



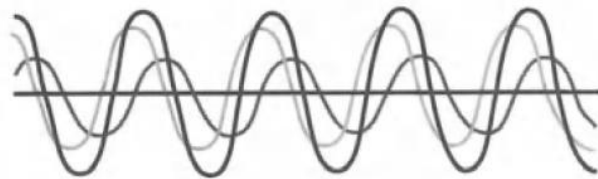
Princípio da superposição

Na superposição de ondas, a onda resultante é a soma algébrica das várias amplitudes em cada pontos.



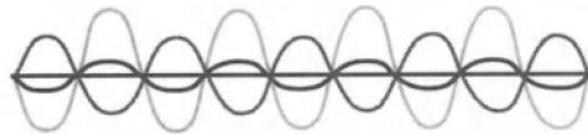
(a)

Quando as ondas estão em fase temos interferência construtiva e a amplitude da onda resultante é grande (a).



(b)

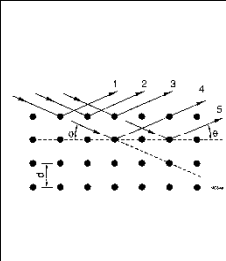
Quando a diferença de fase aumenta a amplitude da onda resultante diminui (b).



(c)

Quando as ondas componentes estão defasadas de 180° ou fora de fase, a onda resultante tem a menor amplitude possível e ocorre interferência destrutiva (c). Se as amplitudes das ondas 1 e 2 forem iguais, a amplitude da onda resultante é zero.

— wave 1
- - - wave 2



Fator de espalhamento atômico

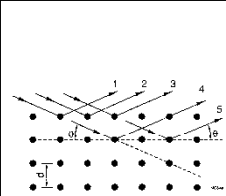
O fator de espalhamento atômico indica a eficiência com que um átomo espalha ondas eletromagnéticas em uma determinada direção.

$$f = \frac{\text{Amplitude of wave scattered by an atom}}{\text{Amplitude of wave scattered by one electron}}$$

Quando o espalhamento ocorre na direção de propagação do feixe incidente (ângulo de espalhamento $\theta = 0^\circ$) $f = Z$ (número atômico = número total de elétrons), pois as ondas espalhadas por todos os elétrons do átomo se somam.

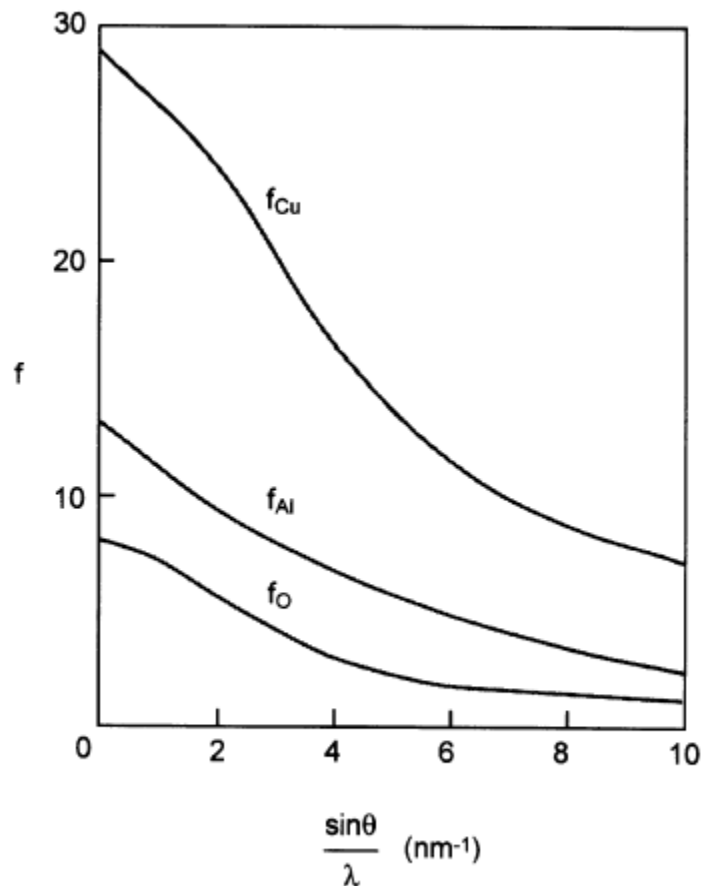
Quando θ aumenta, as ondas vão ficando cada vez mais fora de fase, e a amplitude f diminui.

O fator de espalhamento atômico depende, também, do comprimento de onda dos raios-X incidentes. Maiores comprimentos de onda (raios-X menos energéticos) resultam em menor espalhamento. Menores comprimentos de onda (raios-X mais energéticos) resultam em maior espalhamento.



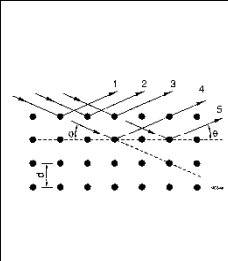
Fator de espalhamento atômico

O fator de espalhamento atômico depende o ângulo de incidência θ , do número atômico Z e do comprimento de onda do feixe de raios-X incidente λ .



A dependência do fator de espalhamento é dada em função de $\frac{\sin \theta}{\lambda} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$

FIG. 11. Variation of the atomic scattering factor of copper, aluminum, and oxygen with $(\sin \theta) / \lambda$.

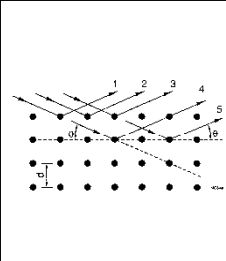


Espalhamento atômico para um agrupamento de átomos

Para um agrupamento de átomos muito próximos uns dos outros haverá contribuições de todos para o espalhamento: as ondas espalhadas a partir de cada átomo interferem umas nas outras. Se as ondas estiverem em fase haverá interferência construtiva. Se estiverem fora de fase (180°) ocorre interferência destrutiva.

Para descrever a Difração de raios-X usamos:

- Espalhamento = radiação incidente é absorvida e reemitida em diferentes direções
- Interferência = superposição de duas ou mais ondas espalhadas com resultante igual à soma das ondas superpostas,
- Difração = interferência construtiva de mais de uma onda espalhada.



Interação de raios-X com agrupamentos de átomos

Para estudar a interação de raios-X com átomos podemos classificar os sólidos em:

- Monocristais = ordenação de longo alcance se estende em todo o volume do sólido
- Policristais = Um material policristalino consiste em pequenas regiões monocristalinas (grãos) separados por contornos de grãos. Os grãos de cada lado do contorno são desorientados em relação um ao outro. Os grãos em um material policristalino pode ter diferentes formas e tamanhos.
- Materiais amorfos (vidros e polímeros) os átomos se organizam com ordenação curto alcance. A ordenação é limitada a somente alguns vizinhos mais próximos.

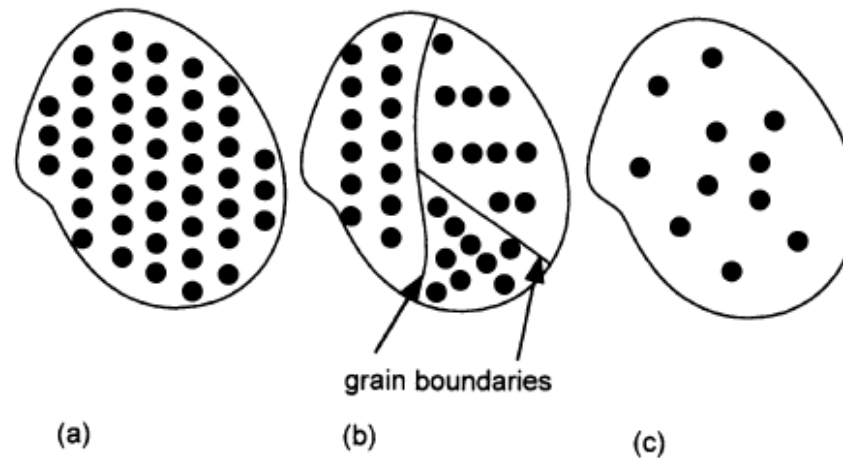
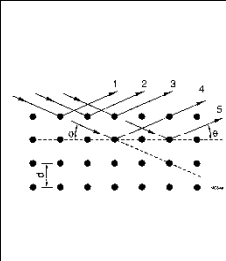


FIG. 13. Illustration of the difference between (a) single crystal, (b) polycrystalline, and (c) amorphous materials.



Fator multiplicidade

Fator de multiplicidade é o número de planos da mesma família que têm o mesmo espaçamento interplanar.

- A multiplicidade da família de planos $\{100\}$ é 6
- A intensidade de uma reflexão depende da multiplicidade, pois em materiais policristalinos, todos os planos da família contribuem para a difração.

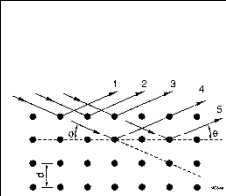
APPENDIX 6: MULTIPLICITY FACTORS

Cubic System

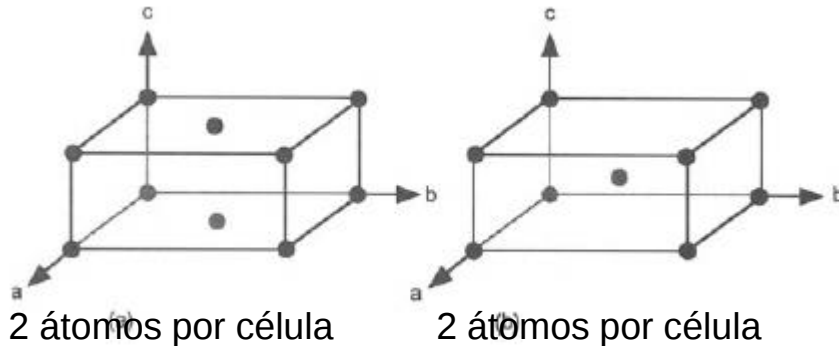
Miller Indices	hkl	hhl	$0kl$	okk	hhh	$00l$
Example	345	112	012	011	111	002
Multiplicity	48	24	24	12	8	6

Hexagonal System

Miller Indices	hkl	hhl	$0kl$	$hk0$	$hh0$	$ok0$	$00l$
Example	123	112	012	120	110	010	002
Multiplicity	24	12	12	12	6	6	2



Fator estrutura e reflexões proibidas



A intensidade do feixe difratado é proporcional a F^2

Fator de estrutura é expresso por:

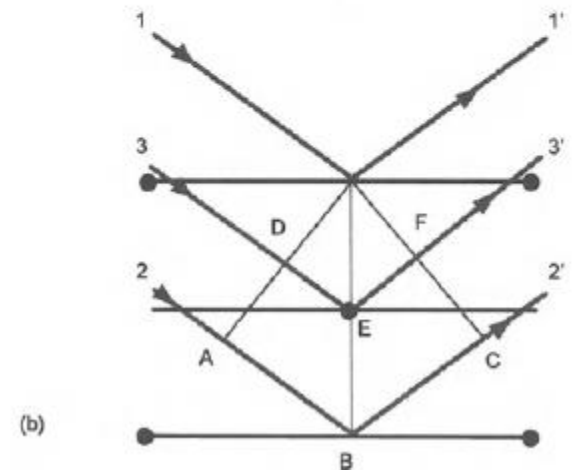
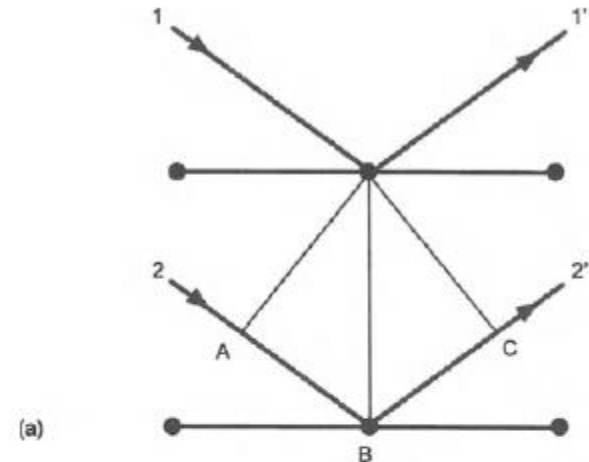
$$F = \sum_i f_i e^{2\pi i(hu_i + kv_i + lw_i)}$$

Sendo f o fator de espalhamento atômico

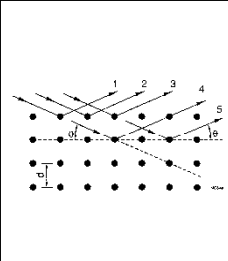
u, v, w a posição dos átomos na célula unitária

h, k, l os índices de Miller da reflexão

Difração a partir dos planos (001)



Diffraction from the (001) planes of (a) base-centered and (b) body-centered orthorhombic



Fator estrutura, reflexões proibidas e regras de seleção

Regras de seleção

Fator de estrutura é expresso por:

$$F = \sum_i f_i e^{2\pi i(hu_i + kv_i + lw_i)}$$

Sendo f o fator de espalhamento atômico

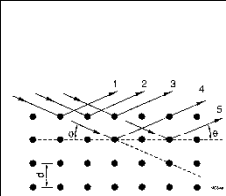
u, v, w a posição dos átomos na célula unitária

h, k, l os índices de Miller da reflexão

F é calculado para todos os átomos pertencentes à célula unitária.

Previsão das reflexões h, k, l possíveis para células com átomos nas posições u, v, w .

Quando $F=0$ não haverá reflexões, portanto são reflexões proibidas.



Regras de seleção

Fator de estrutura é expresso por:

$$F = \sum_i f_i e^{2\pi i(hu_i + kv_i + lw_i)}$$

Useful Relations in Evaluating Complex Exponential Functions

Calculating structure factors using Eq. (21) involves complex exponential functions. The following relations are useful:

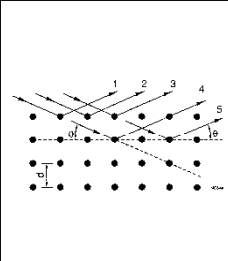
$$e^{\pi i} = e^{3\pi i} = e^{5\pi i} = -1$$

$$e^{2\pi i} = e^{4\pi i} = e^{6\pi i} = 1$$

$$e^{n\pi i} = (-1)^n, \text{ where } n \text{ is any integer}$$

$$e^{n\pi i} = e^{-n\pi i}, \text{ where } n \text{ is any integer}$$

$$e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos x$$



Regras de seleção

Fator de estrutura é expresso por:

$$F = \sum_i f_i e^{2\pi i(hu_i + kv_i + lw_i)}$$

Quando h,k,l forem todos pares ou ímpares (sem mistura) então as somas dos fatores exponenciais são inteiros pares e cada termo da equação tem valor = 1;

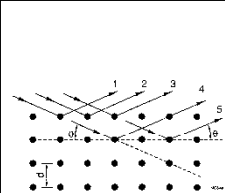
Quando h,k,l forem misturados entre pares e ímpares então a soma dos fatores exponenciais e cada termo da equação tem valor = -1

O fator estrutura é independente da forma e do tamanho da célula unitária.

Qualquer célula primitiva irá difratar a partir de todos os planos do reticulado, pois possui somente um átomo por célula na posição 0,0,0.

$$F = f e^{2\pi i(0)} = f$$

Qualquer célula de faces-centradas irá difratar a partir de planos que tenham k,k,l não misturados (ou todos pares ou todos ímpares). Quando k,k,l são misturados (pares com ímpares) não haverá reflexão.

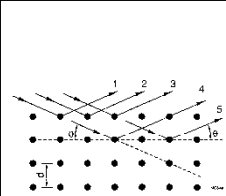


Regras de seleção

TABLE 8. Examples of Selection Rules for Different Crystal Structures

Crystal Type	Bravais Lattice	Reflections Present for	Reflections Absent for
Simple	Primitive	Any h, k, l	None
Body-centered	Body-centered	$h + k + l$ even	$h + k + l$ odd
Face-centered	Face-centered	h, k , and l unmixed	h, k , and l mixed
NaCl	Face-centered cubic	h, k , and l unmixed	h, k , and l mixed
Zinc blende	Face-centered cubic	h, k , and l unmixed	h, k , and l mixed
Diamond cubic	Face-centered cubic	As fcc, but if all even and $h + k + l \neq 4N$; then absent	h, k , and l mixed and if all even and $h + k + l \neq 4N$
Base-centered	Base-centered	h and k both even or both odd ^a	h and k mixed ^a
Hexagonal close-packed	Hexagonal	$h + 2k = 3N$ with l even $h + 2k = 3N \pm 1$ with l odd $h + 2k = 3N \pm 1$ with l even	$h + 2k = 3N$ with l odd

^aThese relations apply to a cell centered on the C face. If reflections are present only when h and k are unmixed, or when k and l are unmixed, then the cell is centered on the B or A face, respectively.

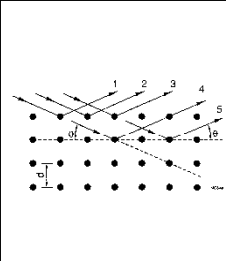


Comparação de padrões de difração para materiais com diferentes estruturas cristalinas (CuK α)

TABLE 8. Examples of Selection Rules for Different Crystal Structures

Crystal Type	Bravais Lattice	Reflections Present for	Reflections Absent for
Simple	Primitive	Any h, k, l	None
Body-centered	Body-centered	$h + k + l$ even	$h + k + l$ odd
Face-centered	Face-centered	$h, k,$ and l unmixed	$h, k,$ and l mixed
NaCl	Face-centered cubic	$h, k,$ and l unmixed	$h, k,$ and l mixed
Zinc blende	Face-centered cubic	$h, k,$ and l unmixed	$h, k,$ and l mixed
Diamond cubic	Face-centered cubic	As fcc, but if all even and $h + k + l \neq 4N$; then absent	$h, k,$ and l mixed and if all even and $h + k + l \neq 4N$
Base-centered	Base-centered	h and k both even or both odd ^a	h and k mixed ^a
Hexagonal close-packed	Hexagonal	$h + 2k = 3N$ with l even $h + 2k = 3N \pm 1$ with l odd $h + 2k = 3N \pm 1$ with l even	$h + 2k = 3N$ with l odd

^aThese relations apply to a cell centered on the C face. If reflections are present only when h and k are unmixed, or when k and l are unmixed, then the cell is centered on the B or A face, respectively.



O fator de polarização de Lorentz

É um fator que combina dois fatores: o fator de Lorentz e o fator de polarização.

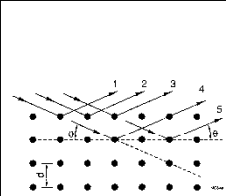
O feixe de raios-X incidente não polarizado, pode ser decomposto em duas componentes planares polarizadas.

A intensidade do feixe difratado é a soma das intensidades dessas duas componentes planares polarizadas e depende do ângulo de espalhamento 2θ .

O fator de Lorentz leva em conta fatores geométricos relacionados com a orientação dos planos que difratam, que afetam a intensidade do feixe difratado.

$$\text{Lorentz-polarization factor} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

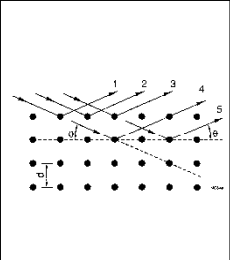
O fator de polarização de Lorentz varia fortemente com o ângulo de Bragg. A intensidade das reflexões para ângulos intermediários é diminuída quando comparada com baixos e altos ângulos de Bragg.



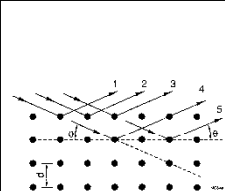
O fator de polarização de Lorentz

APPENDIX 7: LORENTZ-POLARIZATION FACTOR $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$

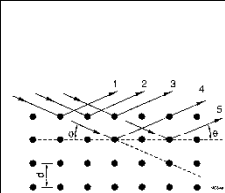
θ°	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
2	1639	1486	1354	1239	1138	1048	968.9	898.3	835.1	778.4
3	727.2	680.9	638.8	600.6	565.6	533.6	504.3	477.3	452.4	429.3
4	408.0	388.3	369.9	352.8	336.8	321.9	308.0	294.9	282.7	271.1
5	260.3	250.1	240.5	231.4	222.9	214.7	207.1	199.8	192.9	186.3
6	180.1	174.1	168.5	163.1	158.0	153.1	148.4	144.0	139.7	135.6
7	131.7	128.0	124.4	120.9	117.6	114.4	111.4	108.5	105.6	102.9
8	100.3	97.80	95.37	93.03	90.78	88.60	86.50	84.48	82.52	80.63
9	78.79	77.02	75.31	73.65	72.05	70.50	68.99	67.53	66.11	64.74
10	63.41	62.12	60.86	59.65	58.46	57.32	56.20	55.11	54.06	53.03
11	52.03	51.06	50.12	49.20	48.30	47.43	46.58	45.75	44.94	44.16
12	43.39	42.64	41.91	41.20	40.50	39.82	39.16	38.52	37.88	37.27
13	36.67	36.08	35.50	34.94	34.39	33.85	33.33	32.81	32.31	31.82
14	31.34	30.87	30.41	29.95	29.51	29.08	28.66	28.24	27.83	27.44
15	27.05	26.66	26.29	25.92	25.56	25.21	24.86	24.52	24.19	23.86
16	23.54	23.23	22.92	22.61	22.32	22.02	21.74	21.46	21.18	20.91
17	20.64	20.38	20.12	19.87	19.62	19.38	19.14	18.90	18.67	18.44
18	18.22	18.00	17.78	17.57	17.36	17.15	16.95	16.75	16.56	16.36



18	18.22	18.00	17.78	17.57	17.36	17.15	16.95	16.75	16.56	16.36
19	16.17	15.99	15.80	15.62	15.45	15.27	15.10	14.93	14.76	14.60
20	14.44	14.28	14.12	13.97	13.81	13.66	13.52	13.37	13.23	13.09
21	12.95	12.81	12.67	12.54	12.41	12.28	12.15	12.03	11.90	11.78
22	11.66	11.54	11.43	11.31	11.20	11.09	10.98	10.87	10.76	10.65
23	10.55	10.45	10.34	10.24	10.15	10.05	9.952	9.857	9.763	9.671
24	9.579	9.489	9.400	9.313	9.226	9.141	9.057	8.973	8.891	8.810
25	8.730	8.651	8.573	8.496	8.420	8.345	8.271	8.198	8.126	8.055
26	7.984	7.915	7.846	7.778	7.711	7.645	7.580	7.515	7.452	7.389
27	7.327	7.265	7.205	7.145	7.086	7.027	6.969	6.912	6.856	6.800
28	6.745	6.691	6.637	6.584	6.532	6.480	6.429	6.379	6.329	6.279
29	6.231	6.182	6.135	6.088	6.041	5.995	5.950	5.905	5.861	5.817
30	5.774	5.731	5.688	5.647	5.605	5.564	5.524	5.484	5.445	5.406
31	5.367	5.329	5.292	5.254	5.218	5.181	5.146	5.110	5.075	5.040
32	5.006	4.972	4.939	4.906	4.873	4.841	4.809	4.777	4.746	4.715
33	4.685	4.655	4.625	4.595	4.566	4.538	4.509	4.481	4.453	4.426
34	4.399	4.372	4.346	4.320	4.294	4.268	4.243	4.218	4.193	4.169
35	4.145	4.121	4.097	4.074	4.051	4.029	4.006	3.984	3.962	3.941
36	3.919	3.898	3.877	3.857	3.837	3.817	3.797	3.777	3.758	3.739
37	3.720	3.701	3.683	3.665	3.647	3.629	3.612	3.594	3.577	3.561
38	3.544	3.528	3.512	3.495	3.480	3.464	3.449	3.434	3.419	3.404
39	3.389	3.375	3.361	3.347	3.333	3.320	3.306	3.293	3.280	3.267
40	3.255	3.242	3.230	3.218	3.206	3.194	3.183	3.171	3.160	3.149
41	3.138	3.127	3.117	3.106	3.096	3.086	3.076	3.067	3.057	3.048
42	3.038	3.029	3.020	3.011	3.003	2.994	2.986	2.978	2.970	2.962
43	2.954	2.946	2.939	2.932	2.924	2.917	2.911	2.904	2.897	2.891
44	2.884	2.878	2.872	2.866	2.860	2.855	2.849	2.844	2.839	2.833
45	2.828	2.824	2.819	2.814	2.810	2.805	2.801	2.797	2.793	2.789

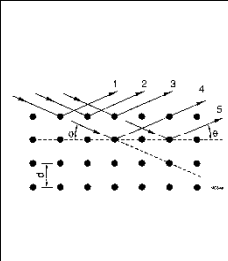


θ°	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
46	2.785	2.782	2.778	2.775	2.772	2.769	2.766	2.763	2.760	2.757
47	2.755	2.752	2.750	2.748	2.746	2.744	2.742	2.740	2.739	2.737
48	2.736	2.734	2.733	2.732	2.731	2.730	2.730	2.729	2.729	2.728
49	2.728	2.728	2.728	2.728	2.728	2.728	2.728	2.729	2.730	2.730
50	2.731	2.732	2.733	2.734	2.735	2.737	2.738	2.740	2.741	2.743
51	2.745	2.747	2.749	2.751	2.753	2.755	2.758	2.761	2.763	2.766
52	2.769	2.772	2.775	2.778	2.781	2.785	2.788	2.792	2.795	2.799
53	2.803	2.807	2.811	2.815	2.820	2.824	2.829	2.833	2.838	2.843
54	2.848	2.853	2.858	2.863	2.868	2.874	2.879	2.885	2.890	2.896
55	2.902	2.908	2.914	2.921	2.927	2.933	2.940	2.946	2.953	2.960
56	2.967	2.974	2.981	2.988	2.996	3.003	3.011	3.019	3.026	3.034
57	3.042	3.050	3.059	3.067	3.075	3.084	3.092	3.101	3.110	3.119
58	3.128	3.137	3.147	3.156	3.166	3.175	3.185	3.195	3.205	3.215
59	3.225	3.235	3.246	3.256	3.267	3.278	3.289	3.300	3.311	3.322
60	3.333	3.345	3.356	3.368	3.380	3.392	3.404	3.416	3.429	3.441
61	3.454	3.466	3.479	3.492	3.505	3.518	3.532	3.545	3.559	3.573
62	3.587	3.601	3.615	3.629	3.644	3.658	3.673	3.688	3.703	3.718
63	3.733	3.749	3.764	3.780	3.796	3.812	3.828	3.844	3.861	3.877
64	3.894	3.911	3.928	3.945	3.963	3.981	3.998	4.016	4.034	4.053
65	4.071	4.090	4.108	4.127	4.146	4.166	4.185	4.205	4.225	4.245
66	4.265	4.285	4.306	4.327	4.348	4.369	4.390	4.412	4.434	4.456
67	4.478	4.500	4.523	4.546	4.569	4.592	4.616	4.640	4.663	4.688
68	4.712	4.737	4.762	4.787	4.812	4.838	4.864	4.890	4.916	4.943
69	4.970	4.997	5.024	5.052	5.080	5.108	5.137	5.166	5.195	5.224
70	5.254	5.284	5.315	5.345	5.376	5.408	5.440	5.471	5.504	5.536



O fator de polarização de Lorentz

θ°	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
71	5.569	5.603	5.636	5.670	5.705	5.740	5.775	5.810	5.846	5.883
72	5.919	5.957	5.994	6.032	6.071	6.109	6.149	6.188	6.229	6.270
73	6.311	6.352	6.394	6.437	6.480	6.524	6.568	6.613	6.658	6.704
74	6.750	6.797	6.844	6.893	6.941	6.991	7.041	7.091	7.142	7.194
75	7.247	7.300	7.354	7.409	7.464	7.521	7.578	7.635	7.694	7.753
76	7.813	7.874	7.936	7.999	8.063	8.127	8.193	8.259	8.327	8.395
77	8.465	8.535	8.607	8.680	8.754	8.829	8.905	8.983	9.061	9.141
78	9.222	9.305	9.389	9.474	9.561	9.649	9.739	9.831	9.924	10.02
79	10.11	10.21	10.31	10.41	10.52	10.62	10.73	10.84	10.95	11.07
80	11.18	11.30	11.42	11.54	11.67	11.80	11.93	12.06	12.20	12.34
81	12.48	12.63	12.77	12.93	13.08	13.24	13.41	13.57	13.74	13.92
82	14.10	14.28	14.47	14.66	14.86	15.07	15.28	15.49	15.71	15.94
83	16.17	16.41	16.66	16.91	17.17	17.44	17.72	18.01	18.31	18.61
84	18.93	19.25	19.59	19.94	20.30	20.68	21.07	21.47	21.89	22.32
85	22.77	23.24	23.74	24.25	24.78	25.34	25.92	26.53	27.16	27.83
86	28.53	29.27	30.05	30.86	31.73	32.64	33.60	34.63	35.72	36.88
87	38.11	39.43	40.84	42.36	44.00	45.76	47.68	49.76	52.02	54.51



O fator Temperatura

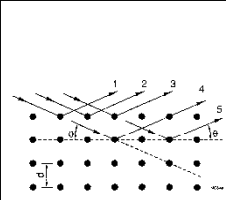
O fator temperatura leva em consideração o efeito da temperatura na intensidade das reflexões de raios-X no padrão de difração:

Os átomos vibram em torno de suas posições médias de equilíbrio. O aumento da temperatura aumenta a amplitude de vibração. As intensidades dos feixes difratados diminuem com o aumento da temperatura, pois o espaçamento entre os planos atômicos fica menos definido devido ao aumento da temperatura.

A intensidade do feixe difratado diminui com o aumento do ângulo incidente θ ,

O fator temperatura é dado por e^{-2M} , onde M é uma função de várias variáveis e inclui o deslocamento u dos átomos em torno das posições de equilíbrio (que é função da temperatura) e o ângulo 2θ de difração.

Esse cálculo é muito complicado e não levaremos em conta o fator Temperatura



O difratômetro

O difratômetro de raios-X é composto de três componentes básicos, todos eles na circunferência de focalização:

- A fonte de raios-X
- A amostra
- O detector

Configuração θ - 2θ Bragg- Brentano é a mais comum.

A circunferência do difratômetro (raio fixo) é centrada na amostra e tanto a fonte R-X como o detector situam-se sobre ela.

A circunferência do difratômetro é também chamado de círculo goniométrico.

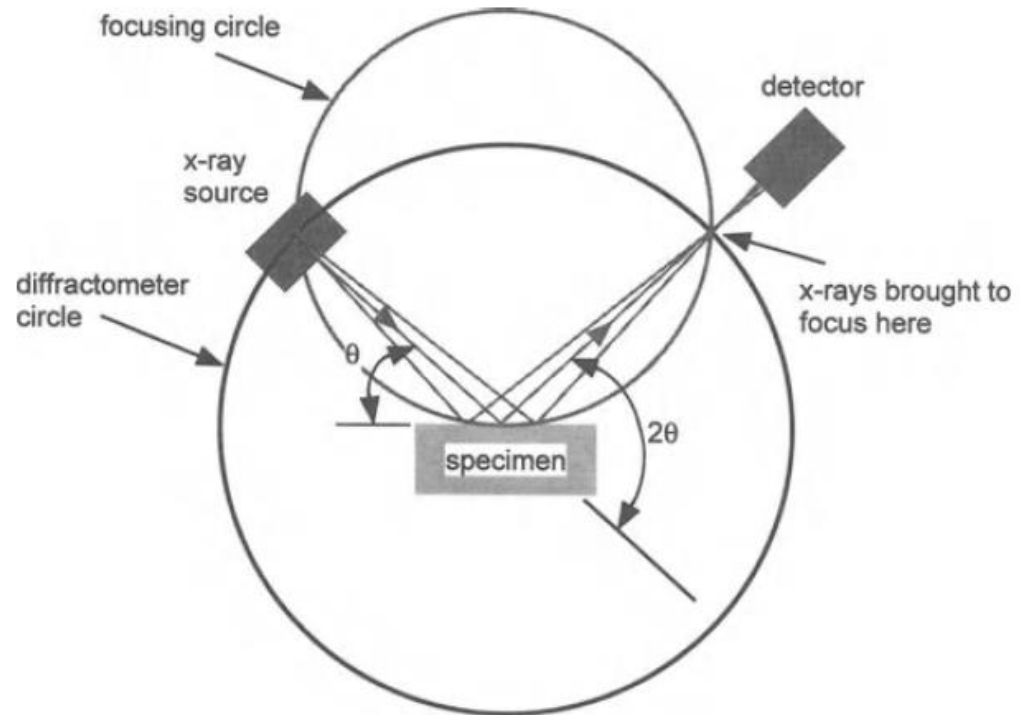
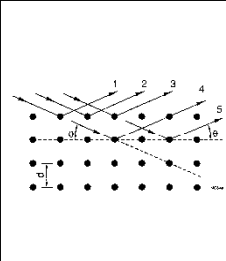


FIG. 42. Geometry of an x-ray diffractometer.



A fonte de raios-X

Pode operar com diferentes tubos:

- Fonte Mo operando a 50 / 55 kV
- Fonte Cu operando a 25 / 45 kV
- Fonte Fe operando a 25 / 30 kV
- Fonte Cr operando a 25 kV

Cu é a fonte mais comumente utilizada a 40 kV e 30 mA.

Radiação fluorescente ocorre quando um raio-X incidente arranca um elétron da camada K de um átomo. Quando o átomo retorna para seu estado energeticamente mais estável, um raio-X é emitido.

O raio-X fluorescente é emitido em todas as direções.

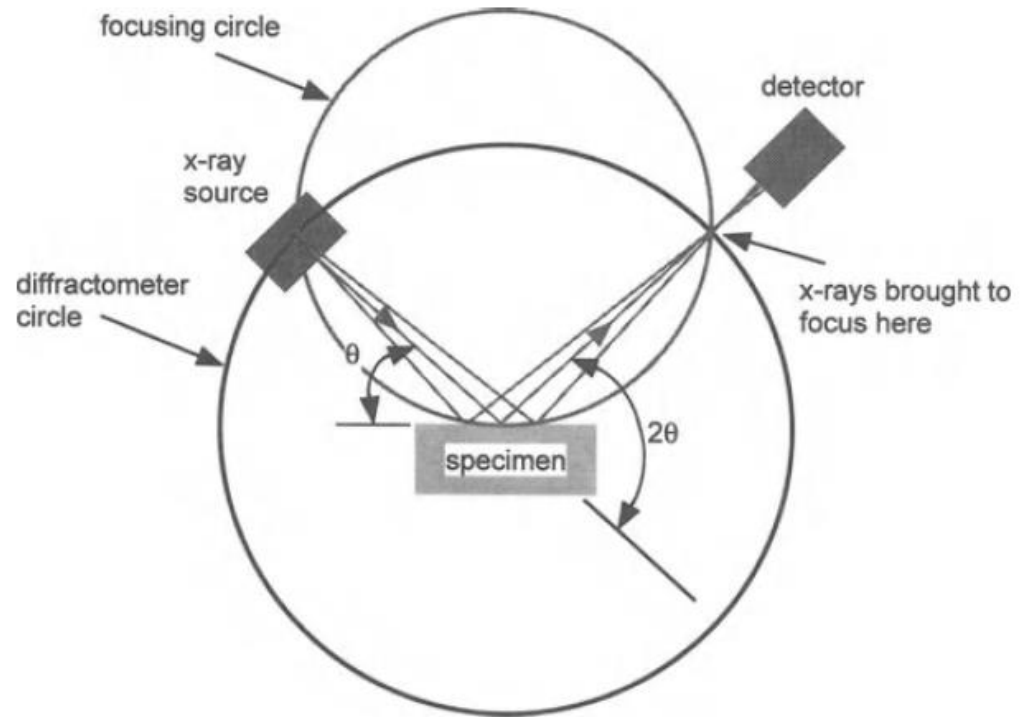
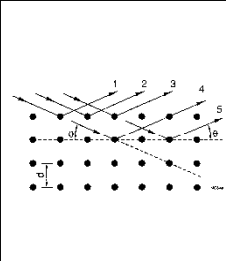


FIG. 42. Geometry of an x-ray diffractometer.



Seleção de fontes de raios-X

Distância de atenuação: a intensidade dos raios-X cai com $1/e$ X profundidade (x) de penetração medida ao longo da normal a superfície. Lei de Beer-Lambert :

$$I(x) = I(0) \exp(-\mu \rho x)$$

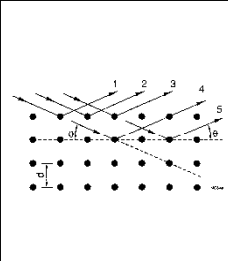
Invertendo e aplicando $\ln$ em ambos os lados temos:

$$\frac{I(x)}{I(0)} = \exp(-\mu \rho x) \Rightarrow \ln \frac{I(0)}{I(x)} = \mu \rho x$$

Coeficiente de absorção =
$$\mu = \ln \frac{(I(0) / I(x))}{\rho x}$$

Distância de atenuação é a distância para a qual a intensidade cai para um valor $1/e$ da intensidade inicial.

$$1/e = 1/2,71 = 37\% \text{ da intensidade inicial}$$



Seleção de fontes de raios-X

Distância de atenuação: é a distância em que a intensidade dos raios-X cai para $1/e$

http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html

X-Ray Attenuation Length

- Choose from a list of common materials:
- Chemical Formula:
- Density: gm/cm³ (enter negative value to use tabulated values.)
- Scan from to in steps (< 500).
(NOTE: Energies must be in the range 30 eV < E < 30,000 eV, Wavelength between 0.041 nm < Wavelength < 41 nm, and Angles between 0 & 90 degrees.)
- At fixed =

To request a press this button:

To reset to default values, press this button:

Explanation of Tables

Attenuation Length

The depth into the material measured along the surface normal where the intensity of x-rays falls to $1/e$ of its value at the surface.

Material

The chemical formula is required here. Note that this is case sensitive (e.g. CO for Carbon Monoxide vs Co for Cobalt).

Density

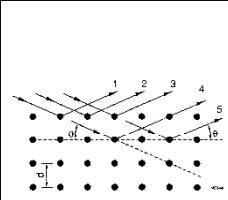
If a negative value is entered, the chemical formula is checked against a list of some [common materials](#). If no match is found then the density of the first element in the formula is used.

Grazing Angle

In keeping with the standard notation for the x-ray region the incidence angle is measured relative to the surface (NOT the surface normal).

Output

A GIF plot may be generated for quick viewing of the results. If you need anything fancier, the results are provided as a text file for use with your favorite plotting package. An encapsulated postscript file is also offered for printing out the results.



Seleção de fontes de raios-X

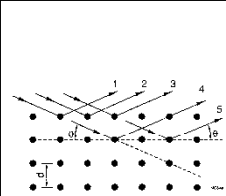
Linhas de emissão de raios-X para os níveis K e L em keV

No.	Element	Ka1	Ka2	Kb1	La1	La2	Lb1
3	Li	0.0543					
4	Be	0.1085					
5	B	0.1833					
6	C	0.277					
7	N	0.3924					
8	O	0.5249					
9	F	0.6768					
10	Ne	0.8486	0.8486				
11	Na	1.04098	1.04098	1.0711			
12	Mg	1.25360	1.25360	1.3022			
13	Al	1.48670	1.48627	1.55745			
14	Si	1.73998	1.73938	1.83594			
15	P	2.0137	2.0127	2.1391			
16	S	2.30784	2.30664	2.46404			
17	Cl	2.62239	2.62078	2.8156			
18	Ar	2.95770	2.95563	3.1905			
19	K	3.3138	3.3111	3.5896			
20	Ca	3.69168	3.68809	4.0127	0.3413	0.3413	0.3449
21	Sc	4.0906	4.0861	4.4605	0.3954	0.3954	0.3996
22	Ti	4.51084	4.50486	4.93181	0.4522	0.4522	0.4584
23	V	4.95220	4.94464	5.42729	0.5113	0.5113	0.5192
24	Cr	5.41472	5.405509	5.94671	0.5728	0.5728	0.5828
25	Mn	5.89875	5.88765	6.49045	0.6374	0.6374	0.6488
26	Fe	6.40384	6.39084	7.05798	0.7050	0.7050	0.7185
27	Co	6.93032	6.91530	7.64943	0.7762	0.7762	0.7914
28	Ni	7.47815	7.46089	8.26466	0.8515	0.8515	0.8688
29	Cu	8.04778	8.02783	8.90529	0.9297	0.9297	0.9498
30	Zn	8.63886	8.61578	9.5720	1.0117	1.0117	1.0347

O Cu é o mais amplamente utilizado, mas as amostras que são ricas em Fe, Cr, Mn fluorecem sob o feixe incidente de Cu Ka e criam radiação policromática.

Tubo de Co para amostras de Fe.

Os valores 2-theta resultantes serão diferentes para o mesmo material nos dois ânodos, mas os espaçamentos d serão sempre os mesmos.



Seleção de fontes de raios-X

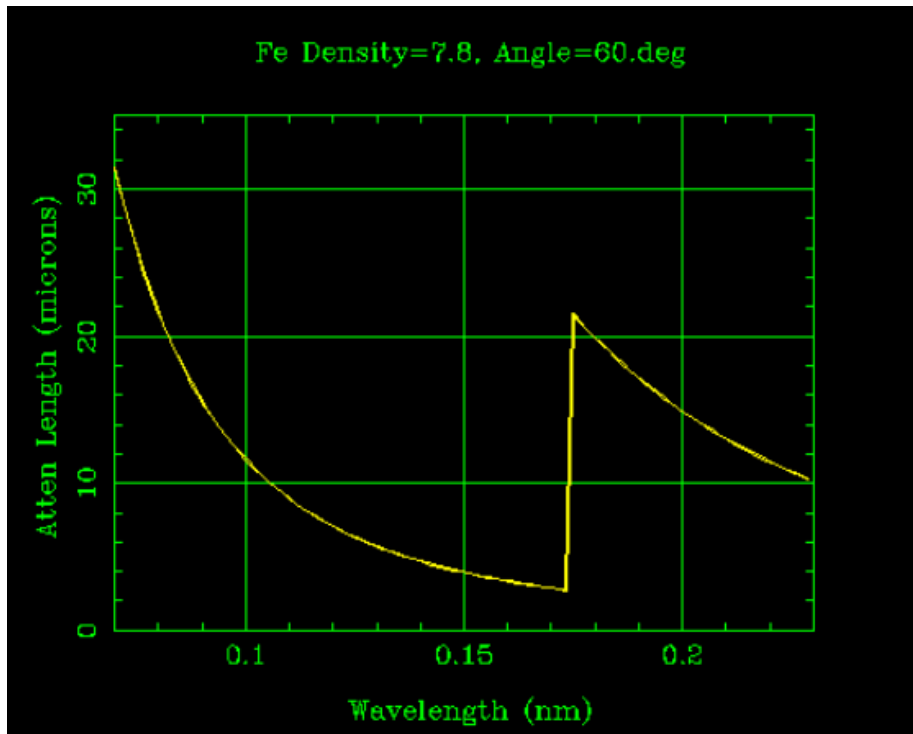
Comprimentos de onda de raios-X para os níveis K em (Å)

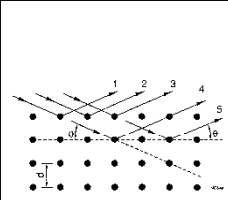
Some Commonly Used X-ray K wavelengths (Å)				
Element	$K\alpha$ (av.)	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$
Cr	2.29100	2.28970	2.29361	2.08487
Fe	1.93736	1.93604	1.93998	1.75661
Co	1.79026	1.78897	1.79285	1.62079
Cu	1.54184	1.54056	1.54439	1.39222
Mo	0.71073	0.70930	0.71359	0.63229

O Cu é o mais amplamente utilizado, mas as amostras que são ricas em Fe, Cr, Mn fluorecem sob o feixe incidente de Cu $K\alpha$ e criam radiação policromática.

Tubo de Co para amostras de Fe.

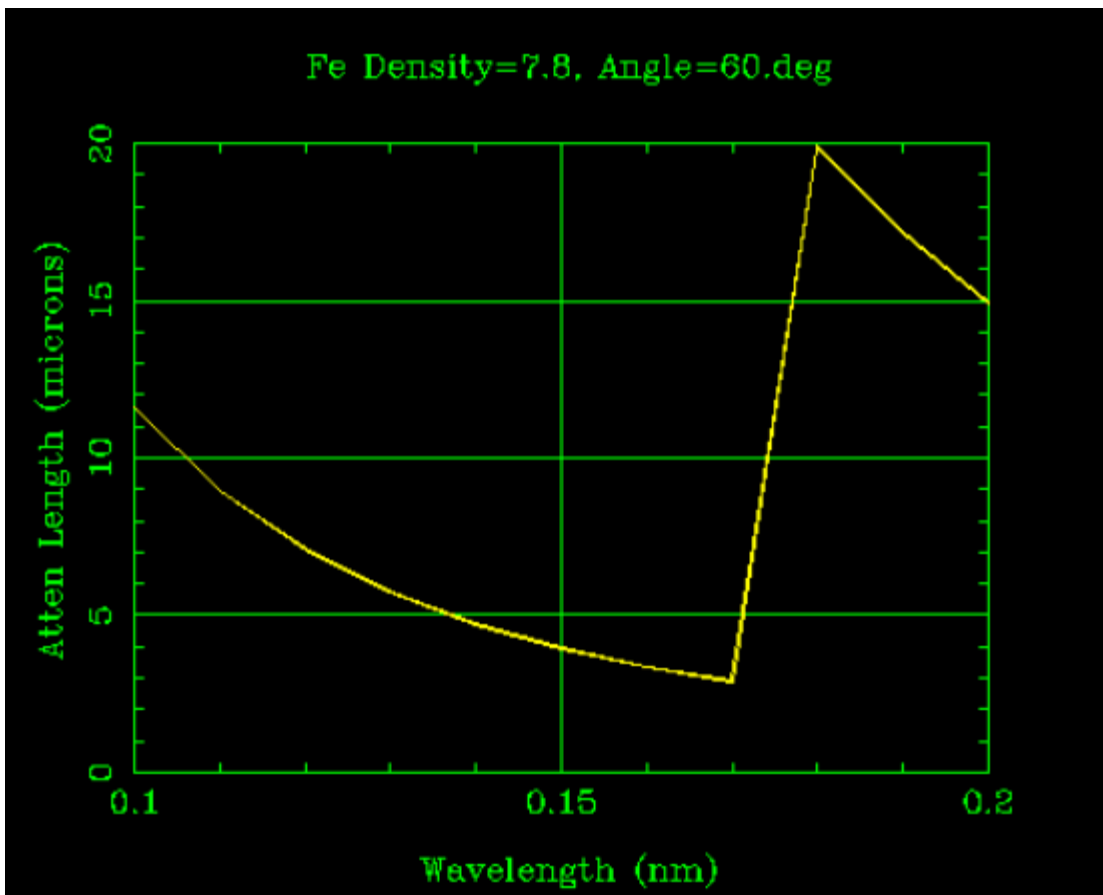
Os valores 2-theta resultantes serão diferentes para o mesmo material nos dois ânodos, mas os espaçamentos d serão sempre os mesmos.





Seleção de fontes de raios-X

Dependendo da profundidade que se quer ter informações seleciona-se uma fonte apropriada:

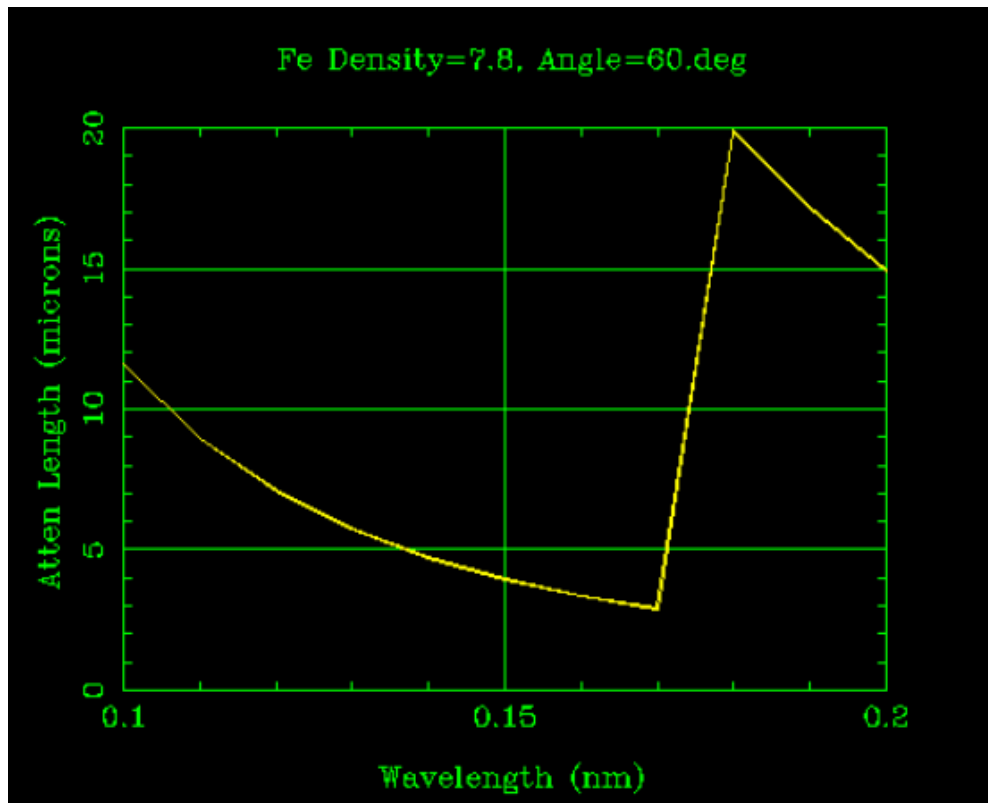
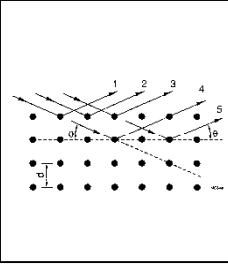


Para $\text{CuK}\alpha$
 $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$
 $E_0 = 8,04 \text{ keV}$

Para $\text{CrK}\alpha$
 $\lambda = 0,229110 \text{ nm}$
 $E_0 = 5,41 \text{ keV}$

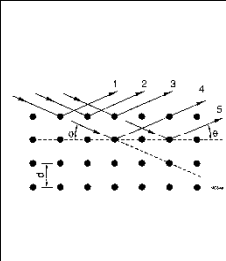
$$\lambda = 1,2396 / E_0$$

Fluorescência



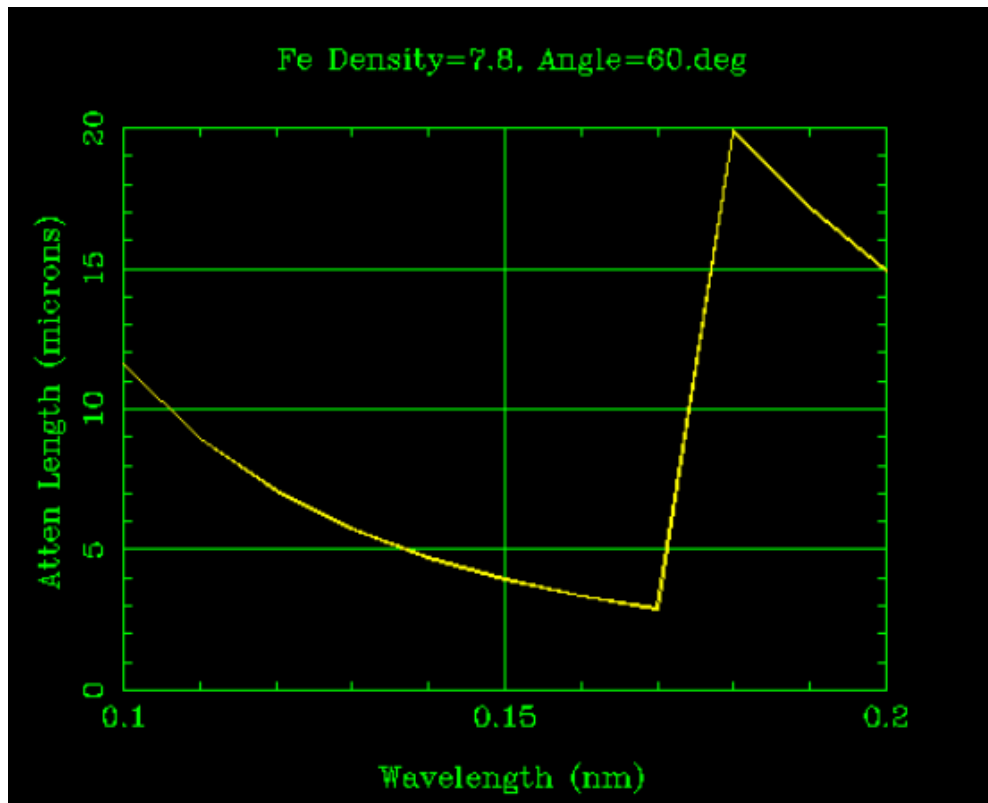
A escolha da radiação depende de vários fatores, incluindo o quão fundo o R-X penetra (nós não queremos os raios X absorvidos pela amostra).

Quando um elétron incidente tem energia suficiente pode arrancar um elétron da camada K de um átomo, ao retornar para o estado fundamental, um raio X é emitido (um raio x característico).



Fluorescência

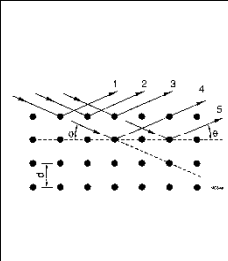
Dependendo da profundidade que se quer ter informações seleciona-se uma fonte apropriada:



Um raio-x emitido secundariamente, pode ter energia suficiente para arrancar um elétron da camada K do átomo.

O átomo está agora em um estado excitado e um elétron em um nível de energia mais alto decai e preenche o buraco no nível K, emitindo um raio-X.

A radiação emitida neste caso é conhecida como radiação fluorescente.



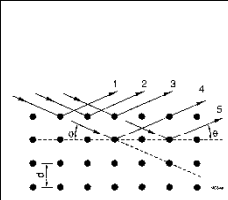
Sobre as amostras

A amostra a ser analisada deve ser colocada sobre um suporte com características amorfas, p.e vidro ou massa para modelar, para evitar o aparecimento de picos de difração correspondente ao suporte.

A amostra deve conter um grande número de grãos equiaxiais com orientações distribuídas ao acaso.

Tamanho de grão $< 50 \mu\text{m}$ para materiais com baixa simetria e $< 70 \mu\text{m}$ para materiais com alta simetria (cúbicos)

Quando os grãos são muito pequenos $< 1 \mu\text{m}$ começa a ocorrer alargamento dos picos de difração.



Sobre as amostras

A amostra ideal deve ter superfície curva para se ajustar perfeitamente ao círculo de focalização. Amostras planas causam alargamento do pico de difração, devido à desfocalização.

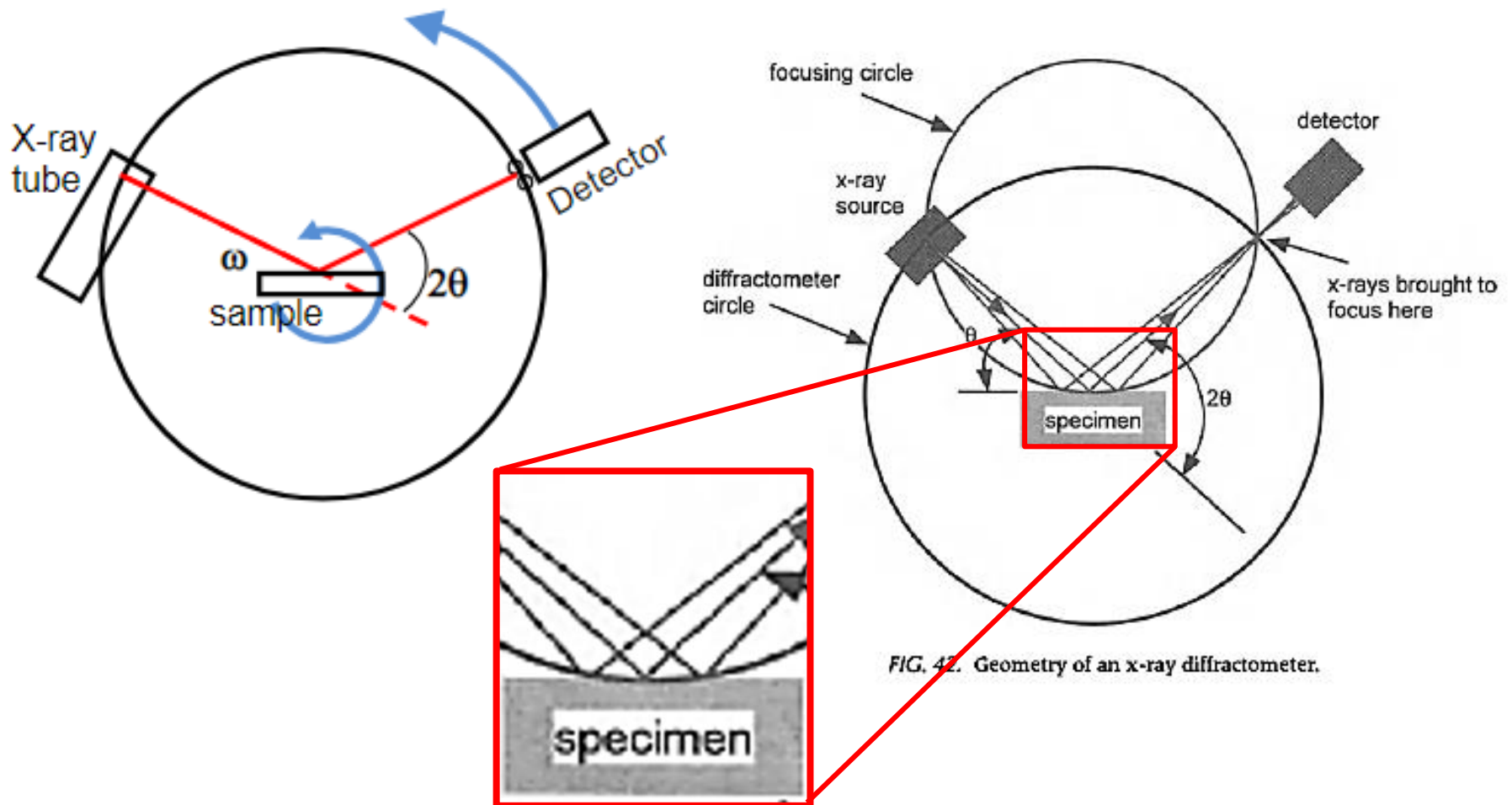


FIG. 42. Geometry of an x-ray diffractometer.

Detectores de raios-X (Detector proporcional a gás)

Os detectores proporcionais a gás são os mais utilizados. Consistem em um tubo contendo gás nobre (xenônio) com um fio fino de tungstênio positivamente carregado passando pelo centro.

$$E_{\text{ionização Xe}} = 30 \text{ eV}$$

- Um fóton de raio-X $\text{Cu } K\alpha$ possui energia 8,04 keV
- Um fóton dá origem a 270 pares íon-elétron.
- Os elétrons liberados são atraídos pelo fio de tungstênio e um pulso de carga é liberado.
- Para cada fóton que entra no detector cerca de 300 elétrons são liberados.
- Se o fio for potencializado positivamente a 1 kV os elétrons produzidos são acelerados.
- Quando os elétrons acelerados colidem com novas moléculas de gás produzem ionização secundária adicional, também chamada de “avalanche”, com grande aumento do número de elétrons.
- O pulso de carga é amplificado e o tamanho do pulso é proporcional à energia incidente do fóton.

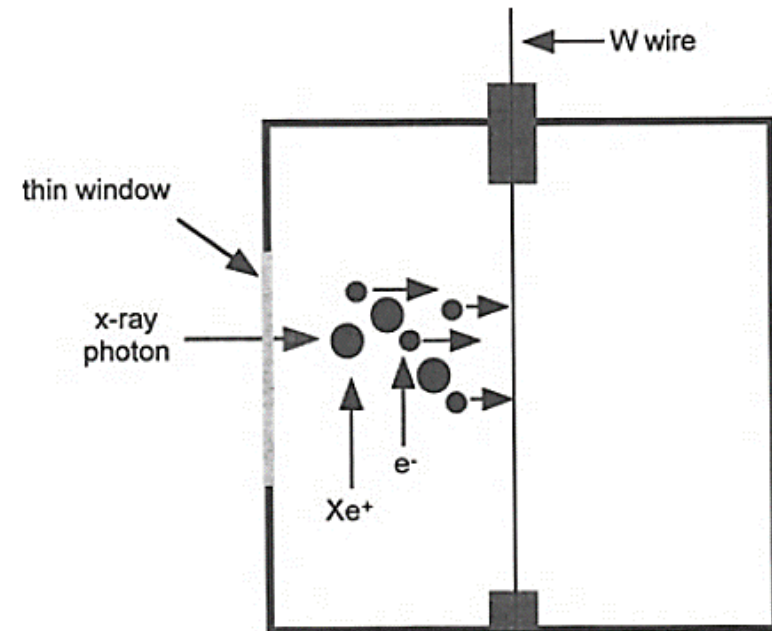
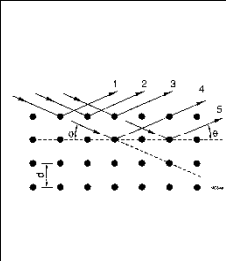
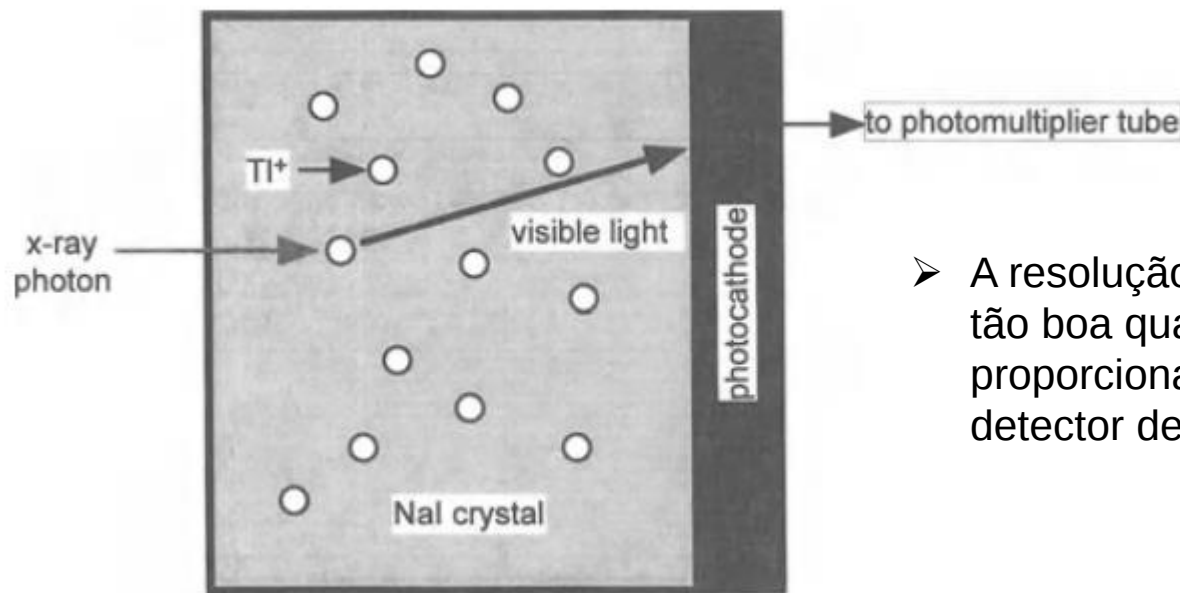


FIG. 48. Gas proportional detector.



Detectores de raios-X (Cintilador)

Os detectores cintiladores são formados por cristais dopados (p.e. NaI dopado com Tl^+) que fluorescem e emitem radiação eletromagnética no espectro visível. Um flash de luz é emitido (uma cintilação) para cada fóton de raios-X absorvido. A quantidade de luz emitida é proporcional à intensidade dos raios-X e pode ser medida em um fotomultiplicador.



- A resolução de um cintilador não é tão boa quanto a de um detector proporcional a gás ou de um detector de estado sólido.

FIG. 49. Scintillation detector.

Detectores de raios-X (Estado sólido)

Monocristais formados por um sanduíche de um semicondutor de Si intrínseco entre camadas de um semicondutor extrínseco tipo p (buracos eletrônicos são os principais portadores de carga) e de um semicondutor intrínseco tipo n (elétrons são os principais portadores de carga) formando um diodo p-i-n.

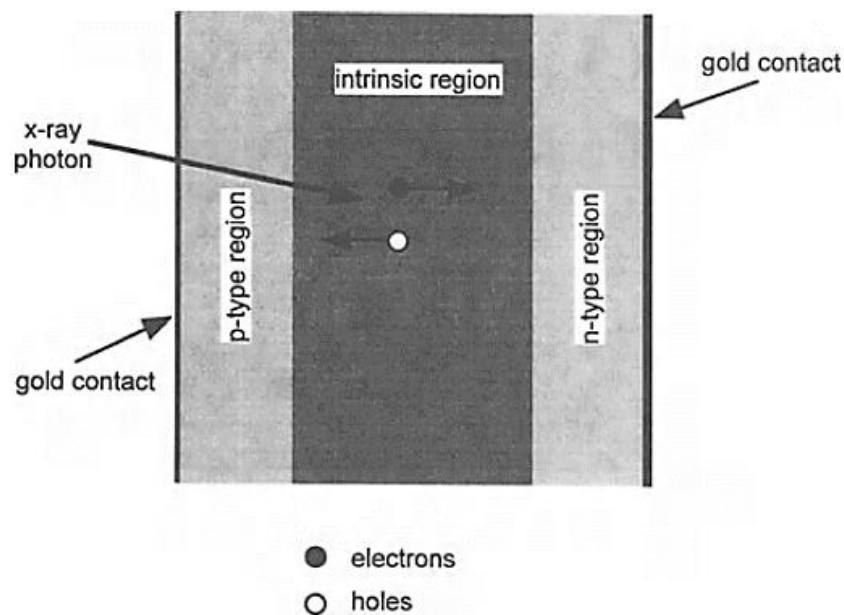
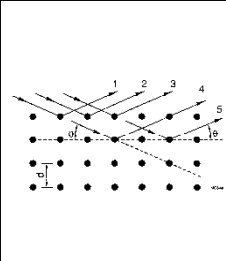


FIG. 52. Solid-state detector.

Lithium-drifted silicon detector

- A presença de um semicondutor intrínseco (i) é importante para garantir (devido à sua alta resistividade em baixas temperaturas) que somente elétrons excitados por fótons sejam capazes de ultrapassar a barreira de energia.
- É muito difícil obter comercialmente Si de alta pureza e em geral contém B.
- Para compensar é feita difusão de Li que no interior do Si existe como Li^+ . De um lado do cristal a %Li é alta, de outro lado é baixa. $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$



Deteciores de raios-X

Cada tipo de detector tem uma resolução característica: quanto maior a resolução do detector mais estreita é a curva e maior é capacidade de diferenciar picos de difração de fases diferentes em valores 2θ próximos.

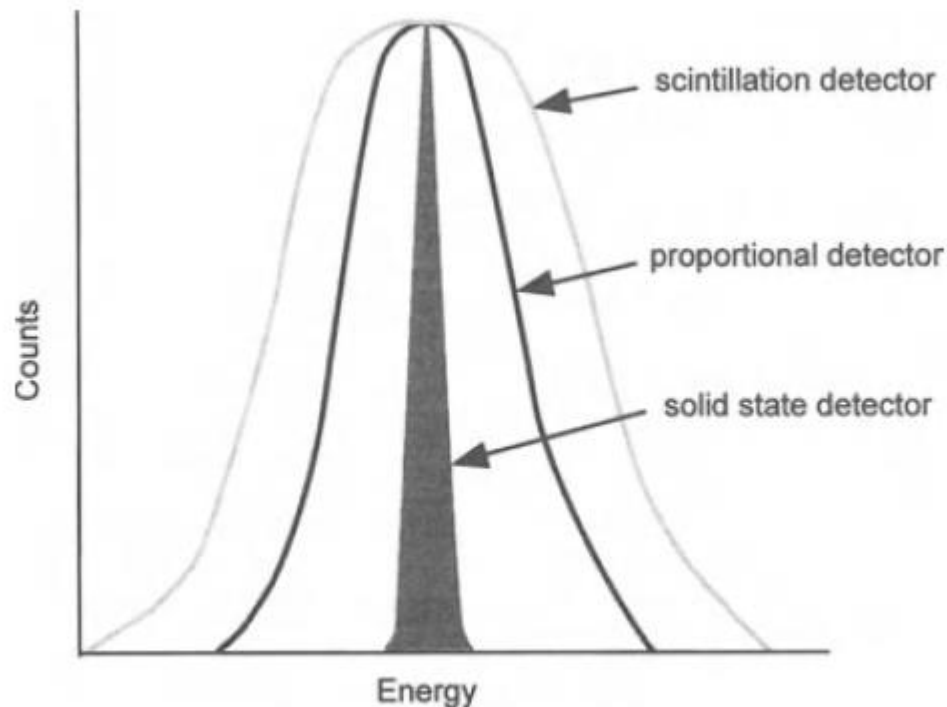
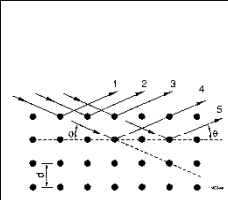
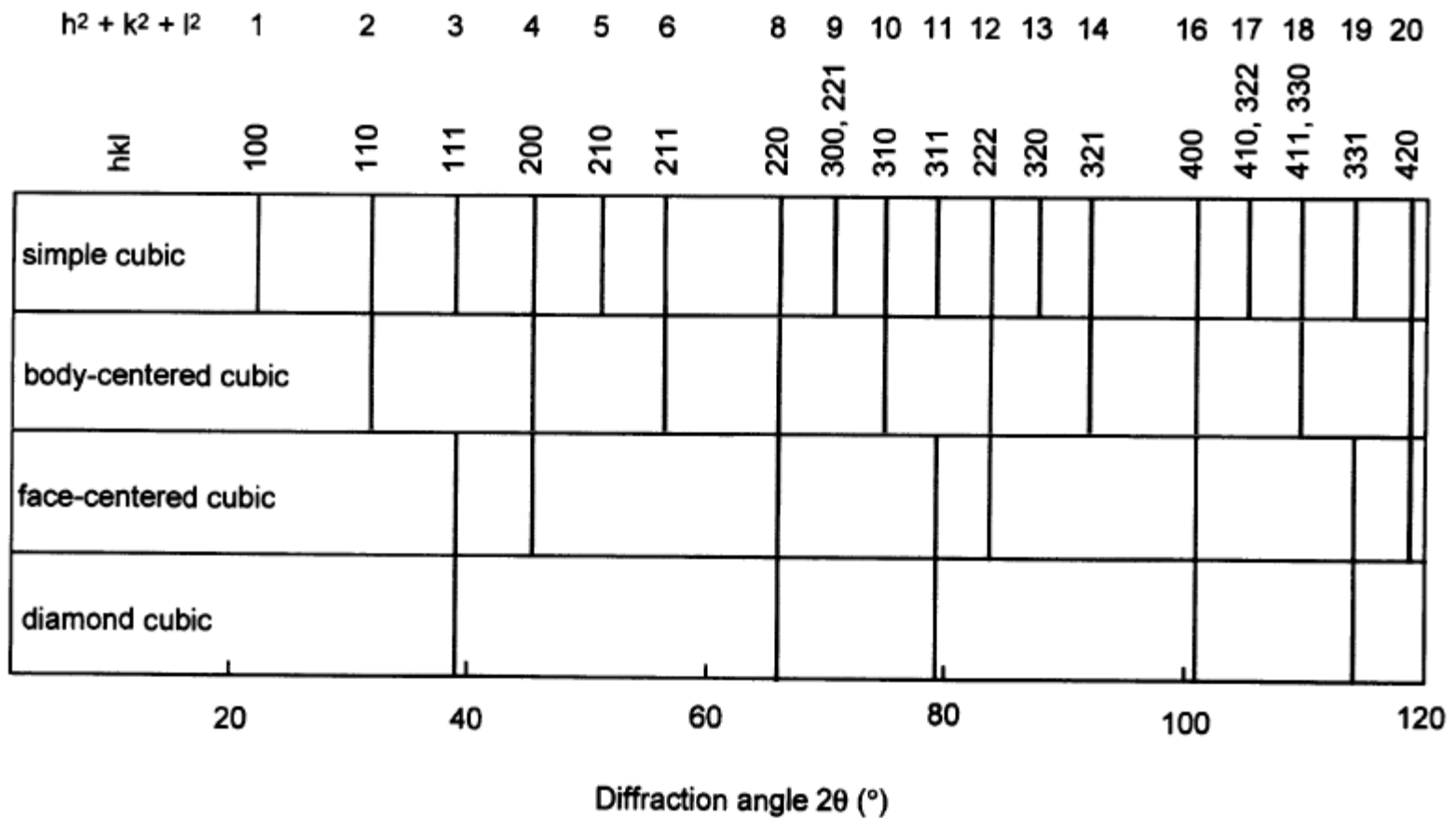


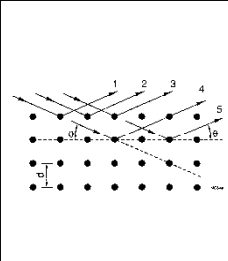
FIG. 51. Pulse-height distribution curves for three kinds of detector. (Peak widths exaggerated.)



Identificação de picos de raios-X

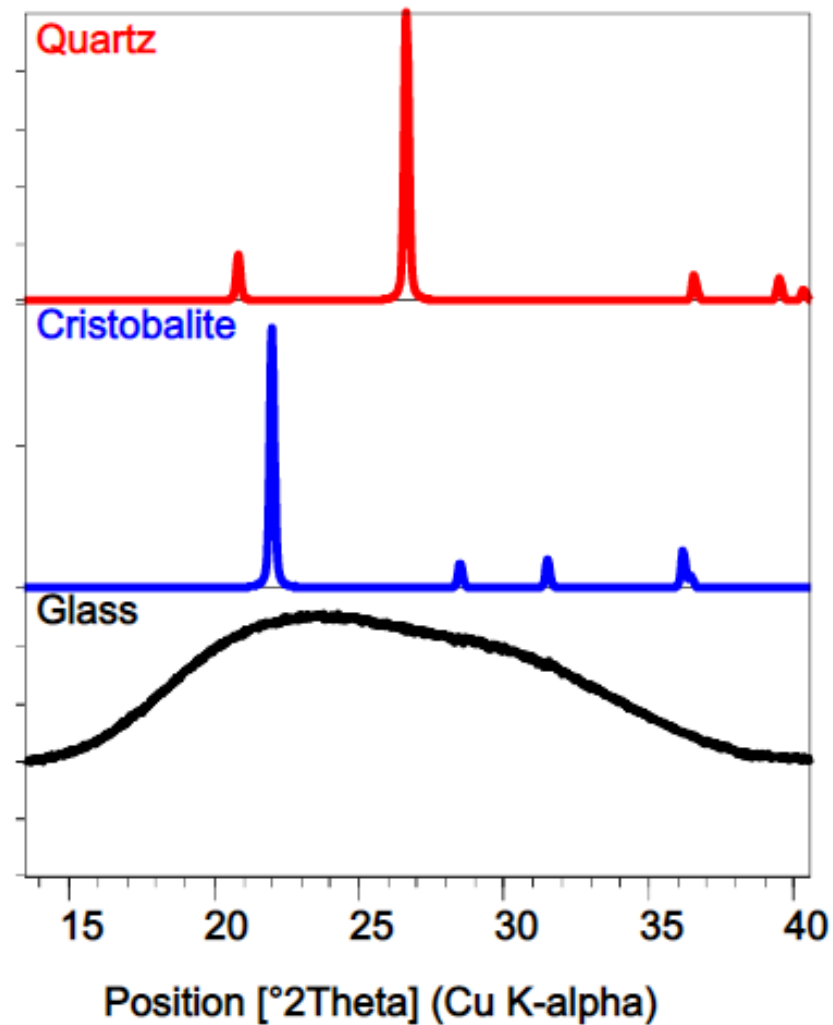
Padrões de difração para $a = 0,4 \text{ nm}$ e radiação $K\alpha_1$ para as 4 estruturas cúbicas

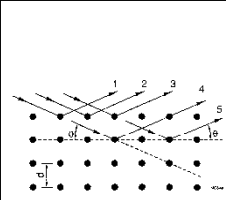




Alotropia e polimorfismo

<https://slideplayer.com/slide/1407405/>

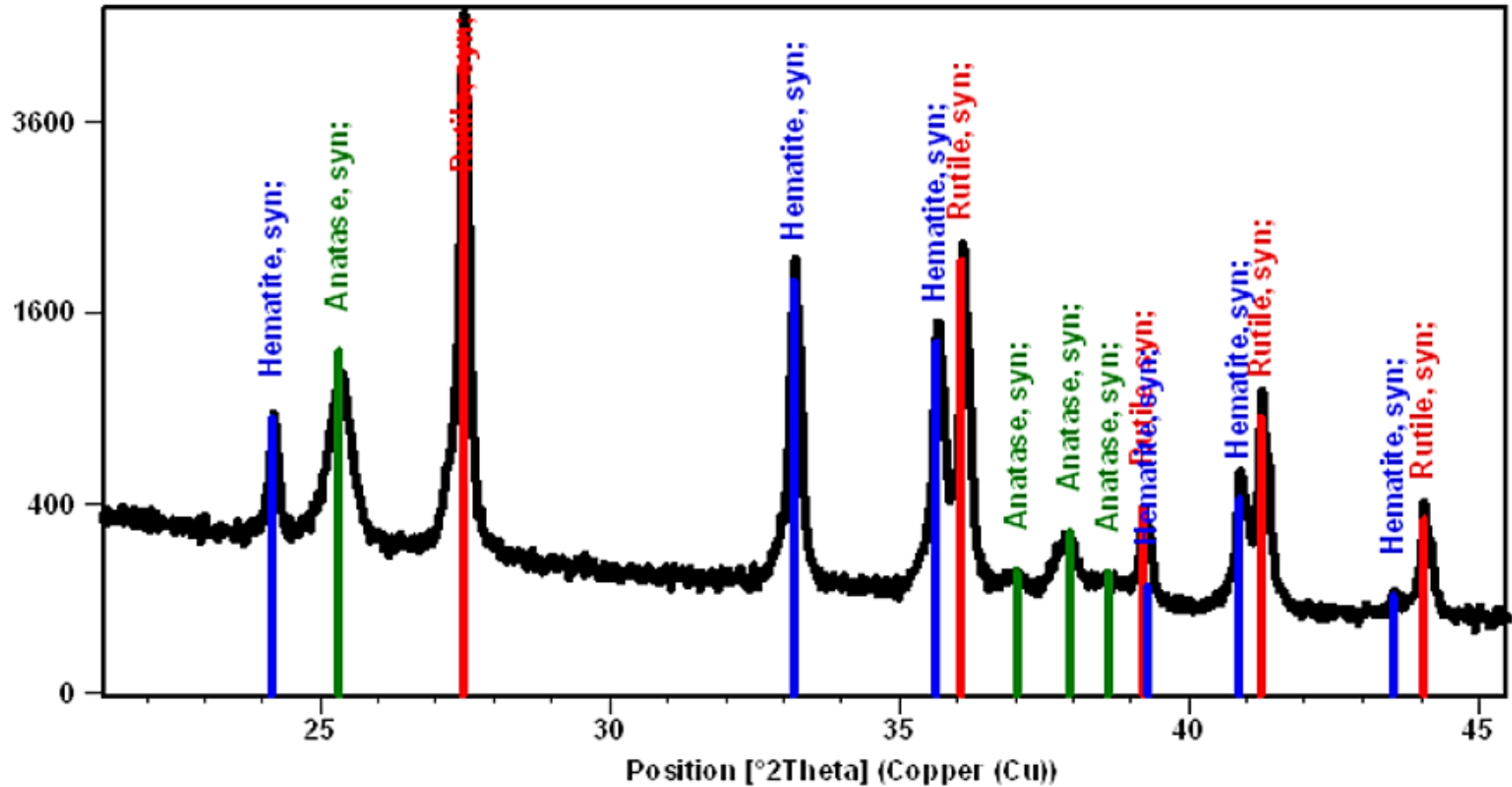


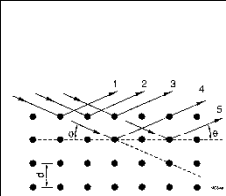


O difratograma é a soma dos padrões de difração produzidos por cada uma das fases presentes na mistura

<https://slideplayer.com/slide/1407405/>

Counts



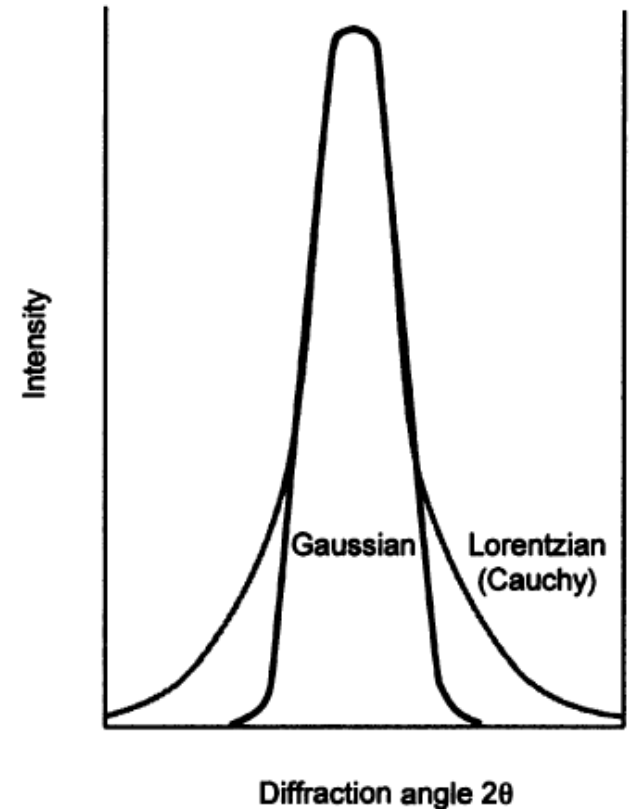
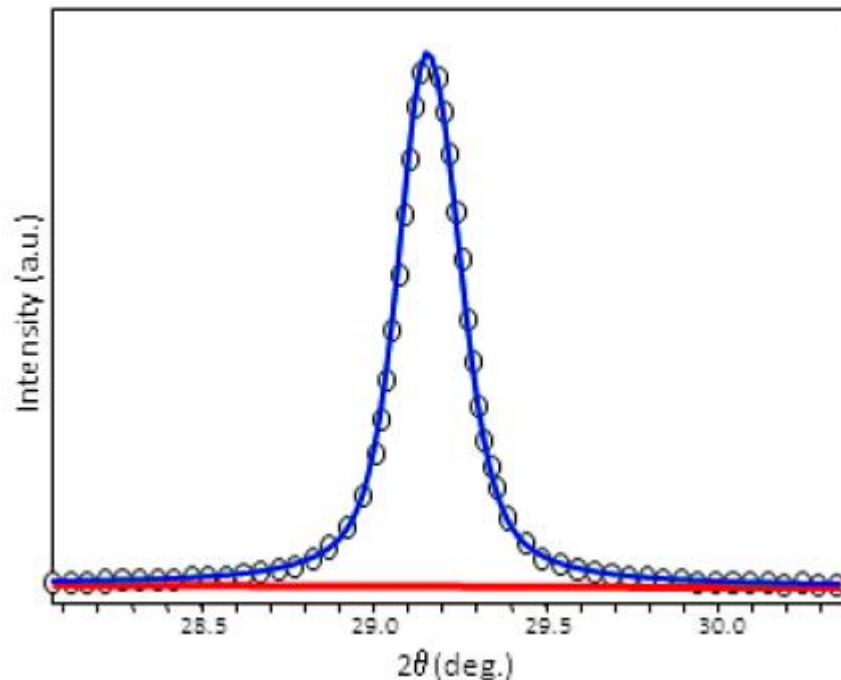


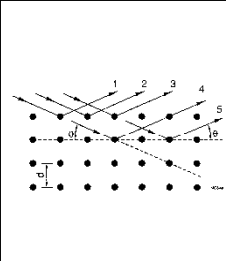
Ajuste de picos

<https://slideplayer.com/slide/1407405/>

O ajuste de picos por meio de funções polinomiais permite determinar posição, larguras, alturas e áreas de picos de difração.

A função de ajuste modela a curva, usando distribuições Gaussianas e Lorentzianas típicas de padrões de difração.





Tamanho de cristalito

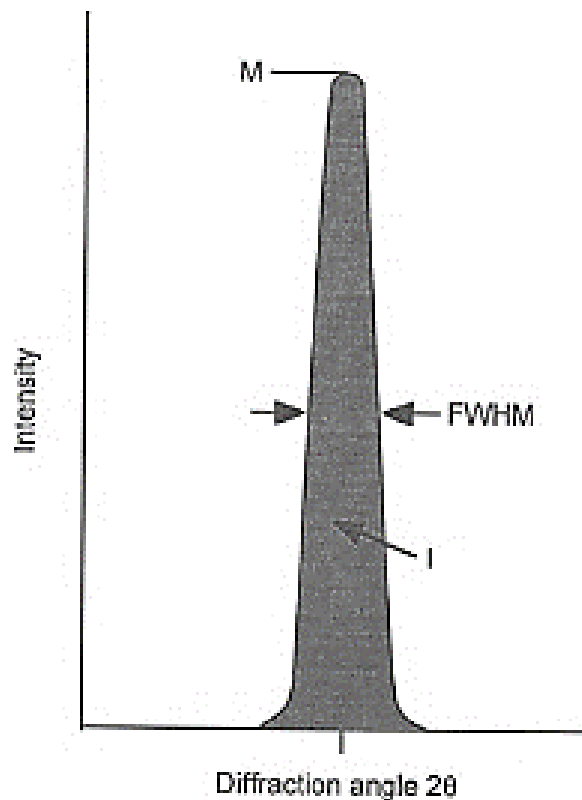
A largura do pico pode ser utilizada para determinar o tamanho do cristalito.

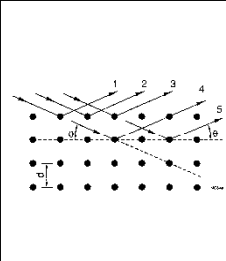
FWHM = Full Width at Half the Maximum Height

Um monocristal pode ser considerado ideal quando suas dimensões estão na faixa entre 500 nm até 10.000 nm (10 μm).

Cristais menores não possuem número de planos capazes de gerar picos de difração muito bem definidos (estreitos e agudos)

Quando os grãos são muito pequenos $< 1 \mu\text{m}$ começa a ocorrer alargamento dos picos de difração. A largura do pico é medida por FWHM.





Tamanho de cristalito

O tamanho do cristalito L pode ser calculado usando a equação de Scherrer:

$$B_{\text{crystallite}} = \frac{k\lambda}{L \cos \theta}$$

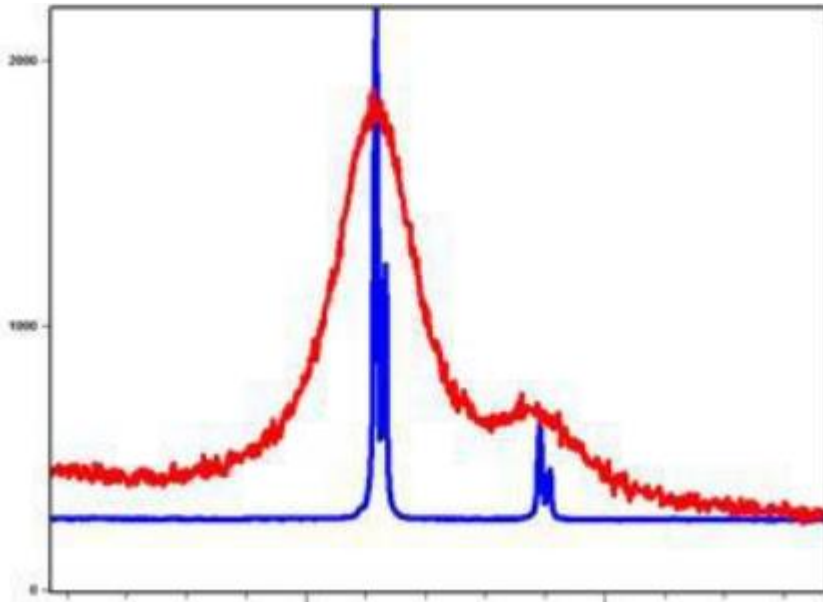
Sendo:

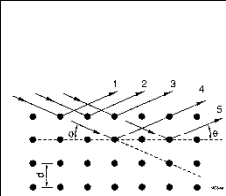
$B_{\text{cristalito}}$ o alargamento do pico;

K é uma constante de fator de forma dos cristalitos que varia entre 0,9 e 1,39. Na média, para um grande número de cristalitos adota-se um valor constante igual 1,0;

λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente;

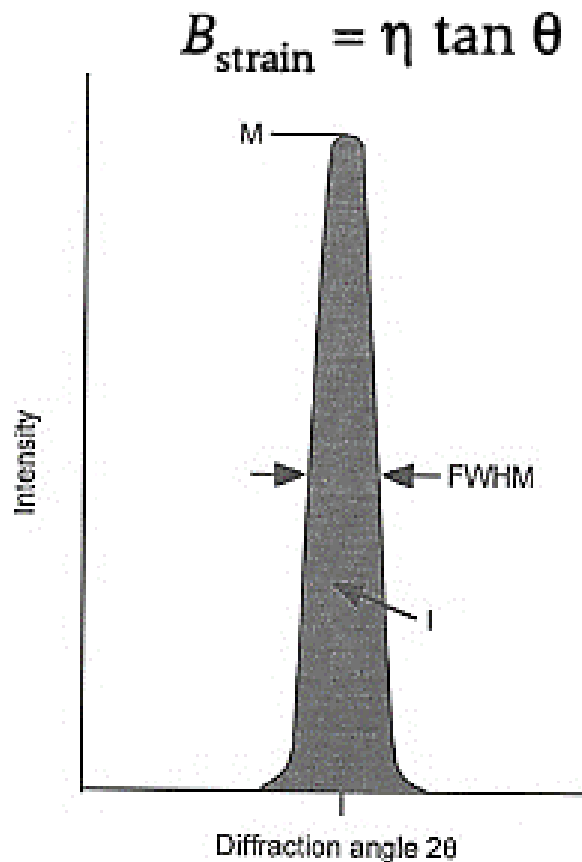
θ é o ângulo de incidência.





Tensões residuais

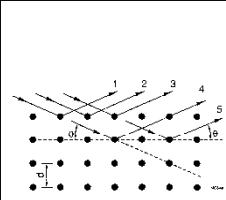
A largura do pico pode ser utilizada para determinar a presença de distorções do reticulado (devido às tensões elásticas residuais).



Sendo:

η A deformação do reticulado cristalino

θ O ângulo de incidência do feixe de raios-X.



Alargamento dos picos

O alargamento dos picos resultante B_r pode ser considerado como sendo a soma de $B_{\text{cristalito}} + B_{\text{strain}}$:

$$B_r = B_{\text{cristalito}} + B_{\text{strain}}$$

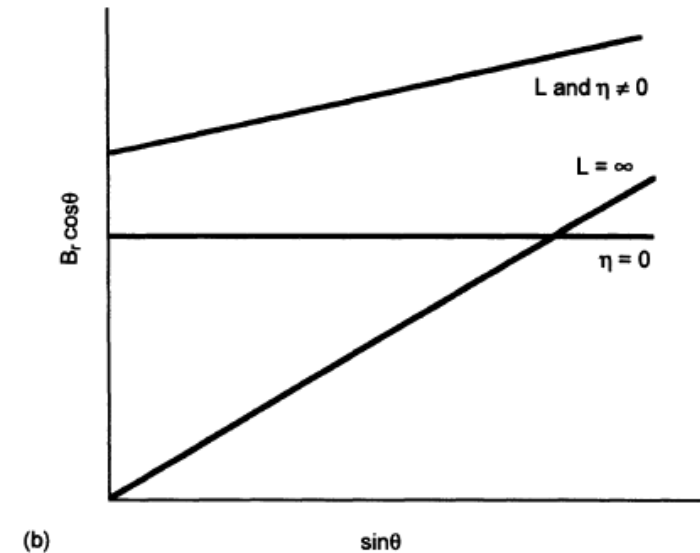
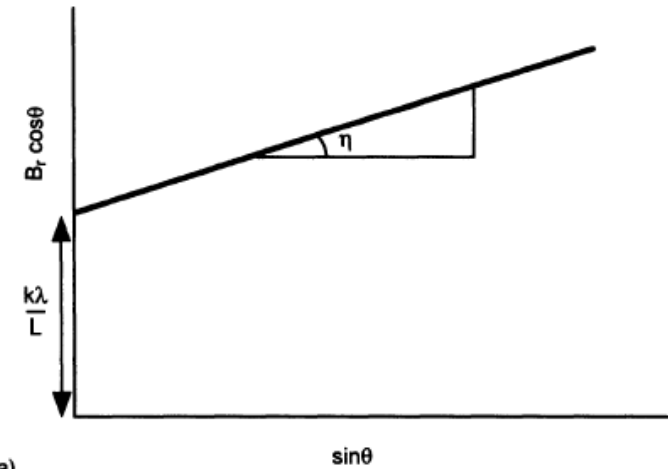
$$B_{\text{cristalito}} = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \quad B_{\text{strain}} = \eta \tan \theta$$

Substituindo $B_{\text{cristalito}}$ e B_{strain}

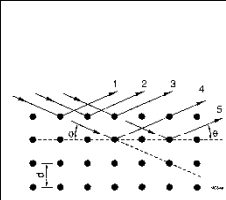
$$B_r = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} + \eta \tan \theta$$

Multiplicando por $\cos \theta$

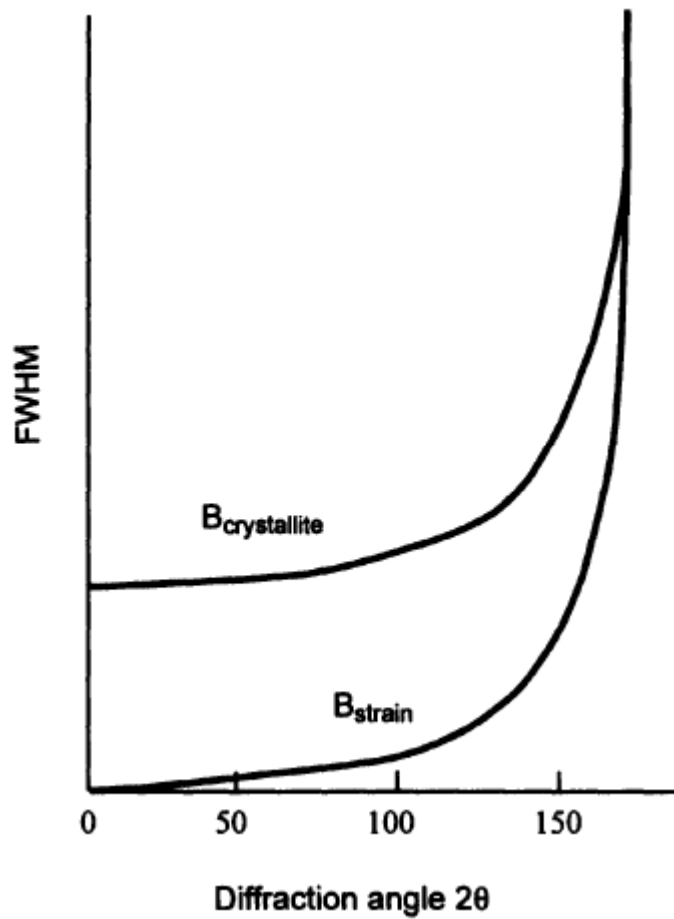
$$B_r \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + \eta \sin \theta$$



para determinar o tamanho do cristalito e a presença



Alargamento dos picos



$$B_{\text{crystallite}} = \frac{k\lambda}{L \cos \theta}$$

$$B_{\text{strain}} = \eta \tan \theta$$

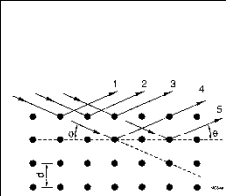
O alargamento dos picos pode ser analisado para determinar o tamanho do cristalito e a presença de tensões / deformações elásticas.

$B_{\text{cristalito}}$ varia com $1/\cos\theta$

B_{strain} varia com $\tan\theta$

O alargamento dos picos aumenta rapidamente com o ângulo de difração.

A separação pode ser feita com maior precisão para pequenos ângulos de difração



Textura

Quando os grãos são muito grandes $> 250 \mu\text{m}$ podem ocorrer distorções ligadas ao baixo número de planos orientados em uma determinada direção: efeito de textura.

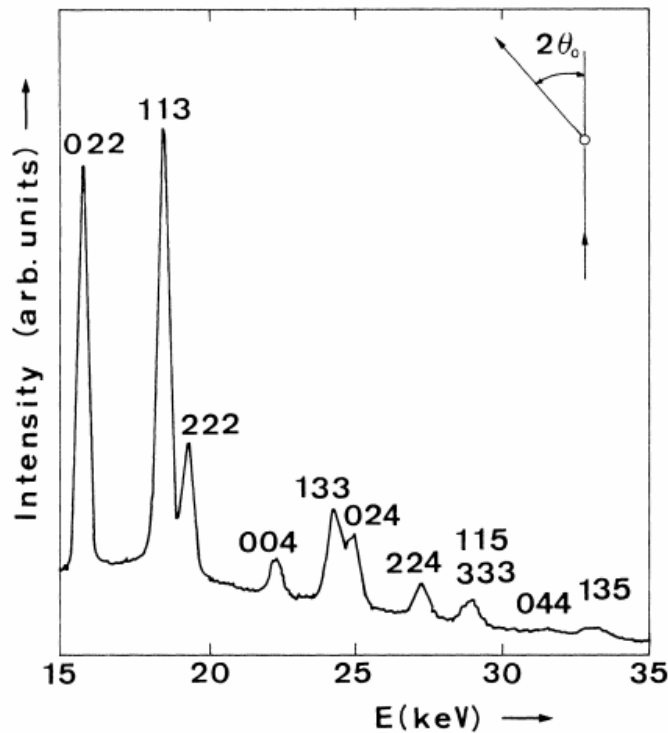


FIGURE 4a. Energy-dispersive X-ray diffraction pattern of aluminum. $2\theta_0 = 32^\circ$. Random specimen (powder).

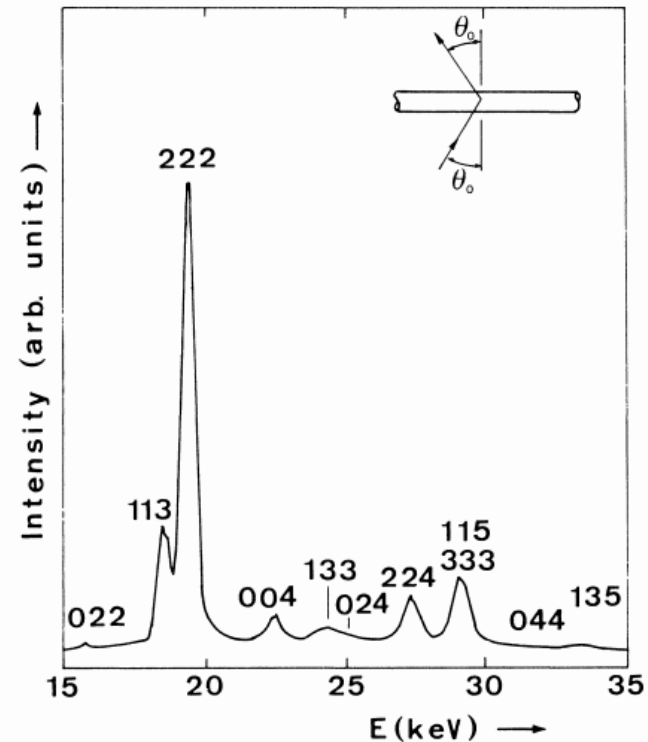
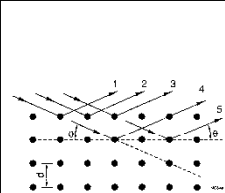


FIGURE 4b. Energy-dispersive X-ray diffraction pattern of aluminium. $2\theta_0 = 32^\circ$. Wire, wire axis parallel to scattering vector.



Pattern : 27-1402

Radiation = 1.540580

Quality : High

Si

Silicon, syn [NR] / Silicon

<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
3.1355	100	1	1	1
1.9201	55	2	2	0
1.6375	30	3	1	1
1.3577	6	4	0	0
1.2459	11	3	3	1
1.1086	12	4	2	2
1.0452	6	5	1	1
0.9600	3	4	4	0
0.9180	7	5	3	1
0.8587	8	6	2	0
0.8282	3	5	3	3

Lattice : Cubic

S.G. : Fd3m (227)

Mol. weight = 28.09

Volume [CD] = 160.18

a = 5.43088

Alpha = 90.00

Dx = 2.329

b = 5.43088

Beta = 90.00

c = 5.43088

Gamma = 90.00

a/b = 1.00000

Z = 8

Mcor = 4.70

c/b = 1.00000

TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern at 25(1) C.
 SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : This sample is NBS Standard Reference Material No. 640.
 GENERAL COMMENTS : Reflections calculated from precision measurement of a0.
 GENERAL COMMENTS : a0 uncorrected for refraction.
 ADDITIONAL PATTERN : To replace 5-565 and 26-1481.
 COLOR : Gray

*Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 13, page 35, (1976) primary reference :

Radiation : CuKα1

Lambda : 1.54060

SS/FOM : F11=408(0.0021,1)

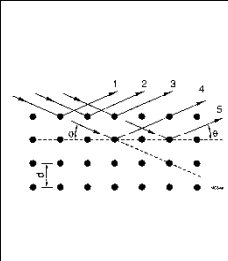
Filter : Monochromator crystal

d-sp : Diffractometer

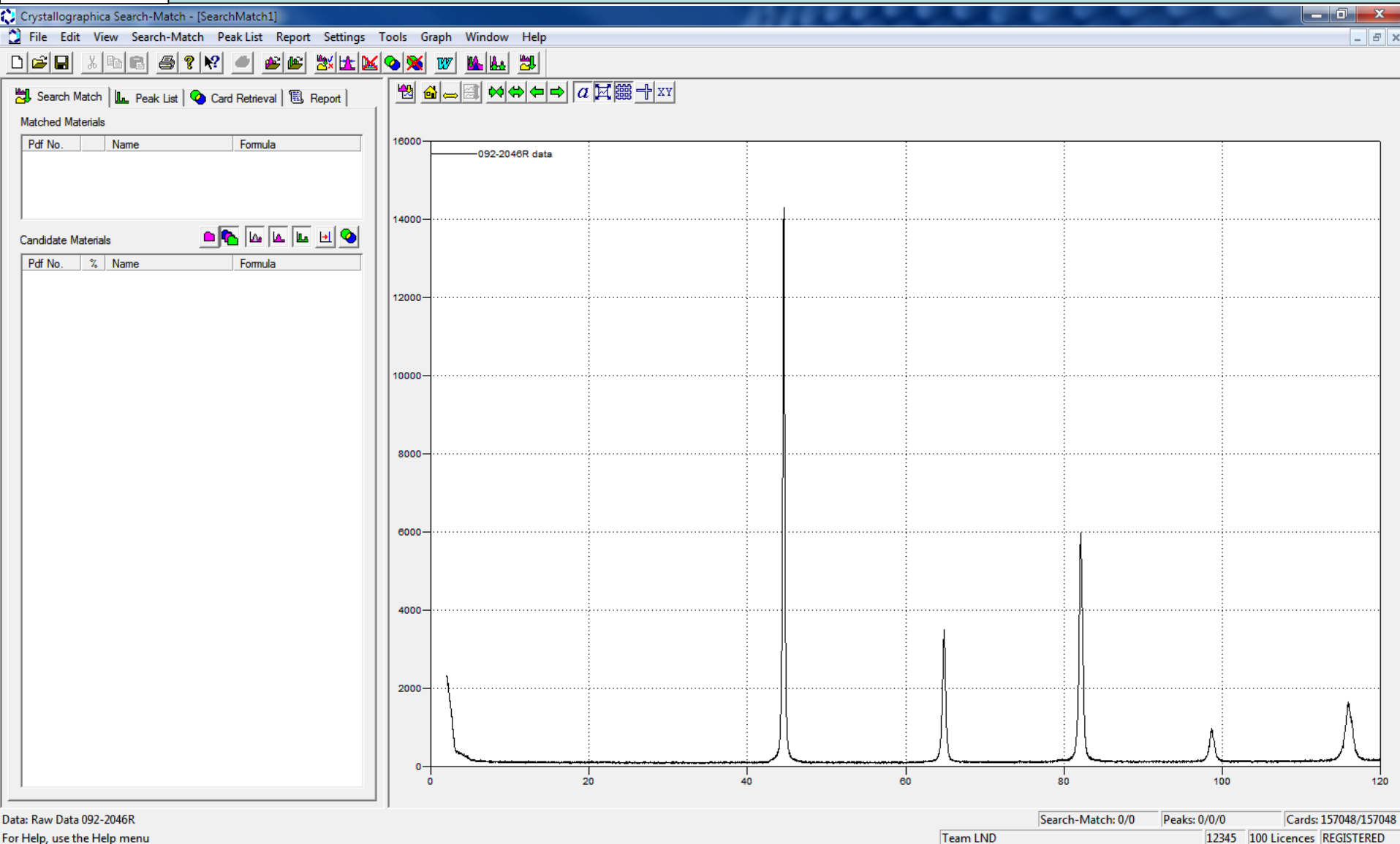
Internal standard : W

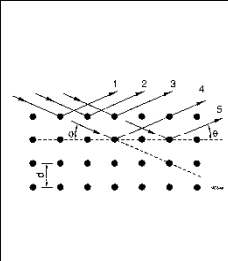
Fichas JCPDS

ou ICDD



Softwares para identificação de picos





Softwares para identificação de picos

Crystallographica Search-Match - [SearchMatch1]

File Edit View Search-Match Peak List Report Settings Tools Graph Window Help

Search Match Peak List Card Retrieval Report

Matched Materials

Pdf No.	Name	Formula

Candidate Materials

Pdf No.	%	Name	Formula

Restrictions

Materials Sub-Files Lattice Space Group Colour Must Include Must not Include

Standards must include

☐ At least one ☒ All selected elements

☐ Only selected elements

Formula

Clear

Clear All OK Cancel Apply Help

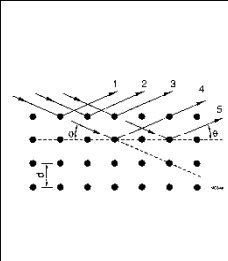
092-2046R data

Data: Raw Data 092-2046R

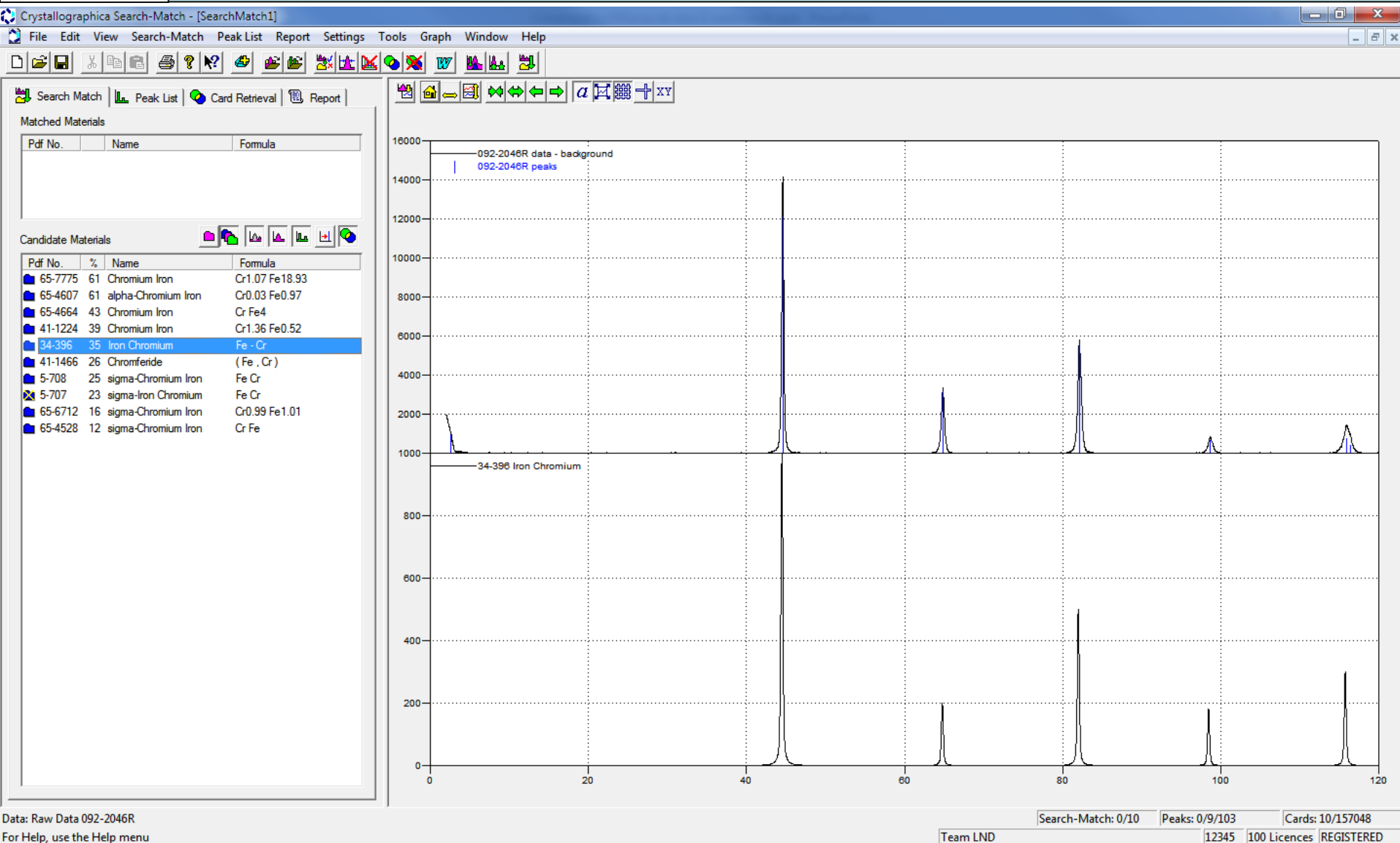
For Help, use the Help menu

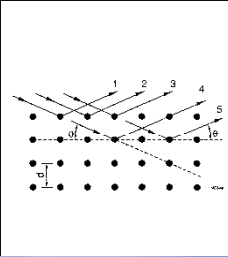
Search-Match: 0/0 Peaks: 0/0/0 Cards: 157048/157048

Team LND 12345 100 Licences REGISTERED

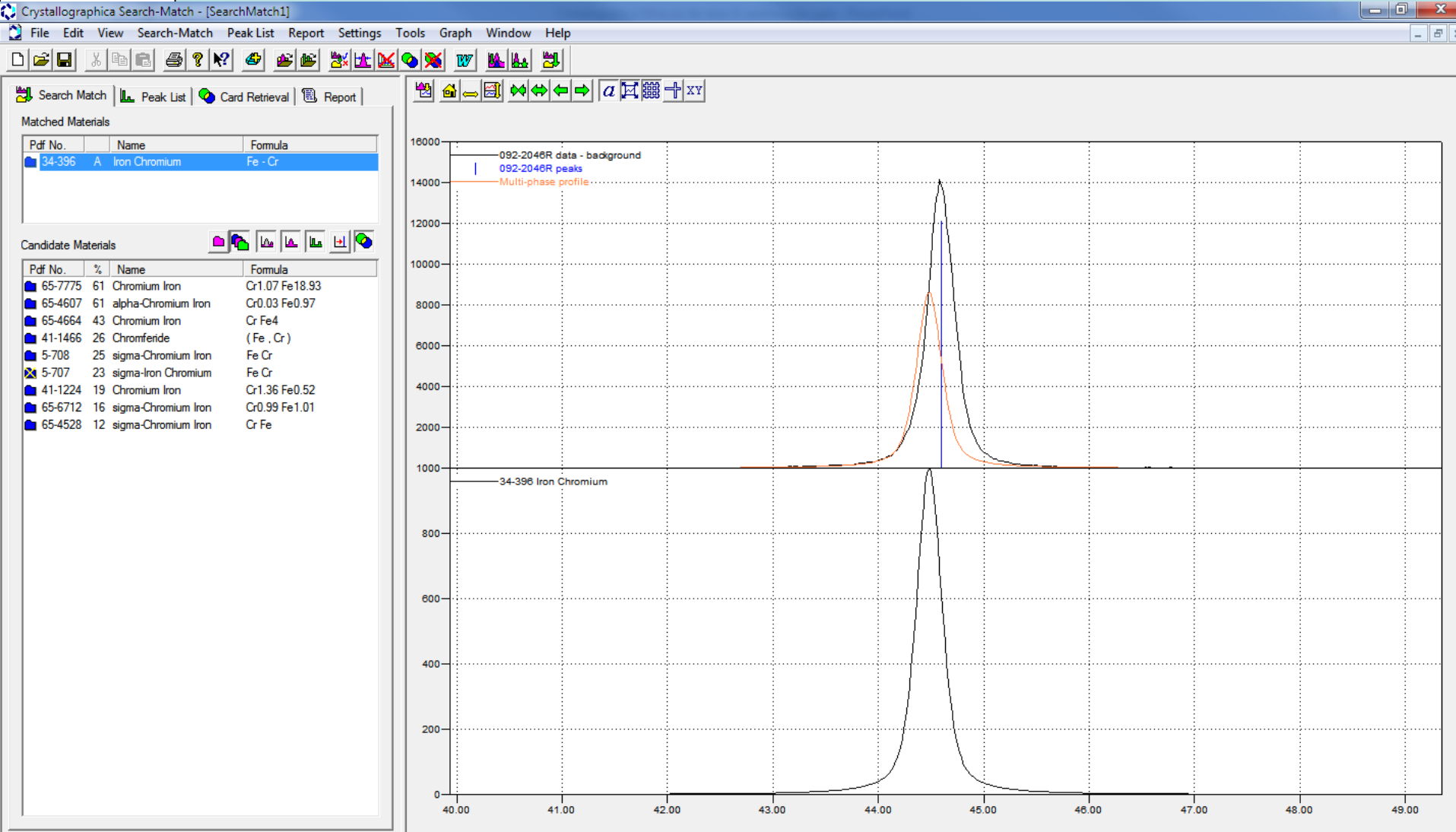


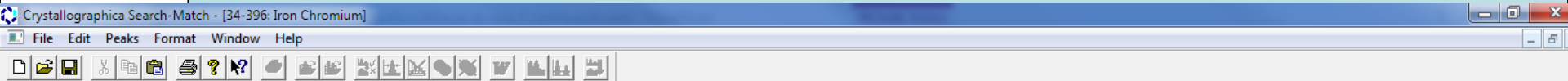
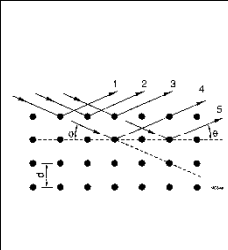
Softwares para identificação de picos





Softwares para identificação de picos





Card Information

Names: Iron Chromium
434-L stainless steel
Formula: Fe - Cr
PDF Number: 34-396
Quality: indexed
Subfiles: inorganic alloy CP EDU

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Im-3m (no. 229)
a: 2.8760
Z: 1

Instrument Information

Radiation: CuK α **Wavelength:** 1.5418
Instrument(d): diffractometer **Standard:** Si
Instrument(l): diffractometer **I type:** unknown
I/I_{cor}: 0.59

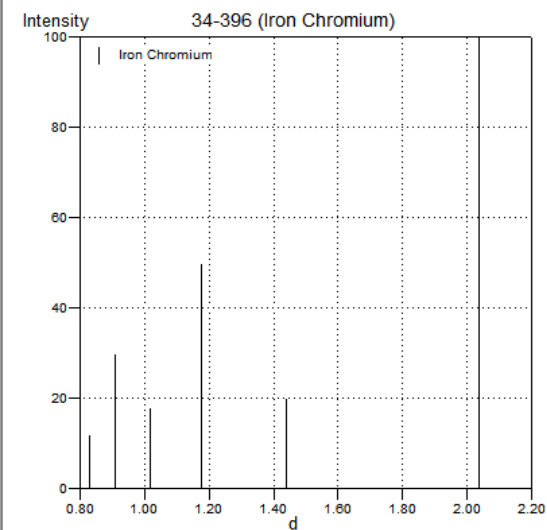
Comments and Additional Information

Colour: Black
Analysis: Spectroscopic analysis (wt.%): Fe 80.10, Cr 11.70, Si 0.59, Mn 0.09, Ag 0.01, Mo 1.39, Ni 0.33, P 0.01, plus trace elements.

Literature References

General: Pfoertsch et al., Penn State Univ., University Park, PA, USA. *ICDD Grant-in-Aid* (1983)

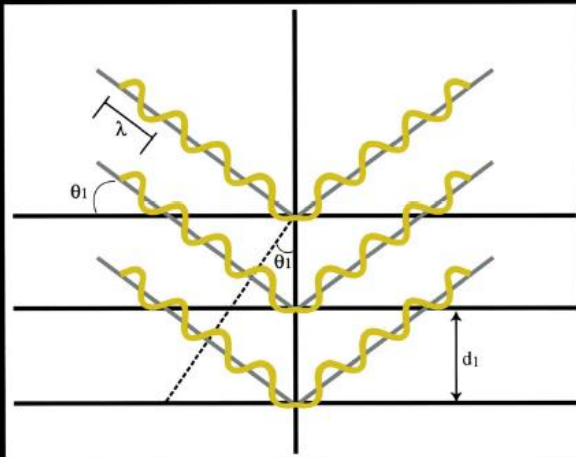
Peak Data



Bibliografia

#	Autor	Título	Ano	Acervo/Localização
1	Suryanarayana, C.	X-Ray diffraction : a practical approach.	1998	[EP-Bib. Eng. Metal] 535.42 Su79 [IQSC-Inst. Química São Carlo] 548.83 S79x

X-Ray Diffraction A Practical Approach



*C. Suryanarayana
and
M. Grant Norton*

Introduction to X-Ray Powder Diffraction Data Analysis

Scott A Speakman, Ph.D.

Center for Materials Science and Engineering at MIT

<https://slideplayer.com/slide/1407405/>



Massachusetts Institute of Technology®