

Caracterização de Materiais através da Técnica de Difração de Raios-X

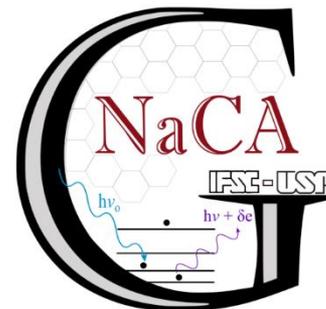
Prof. Valmor R. Mastelaro

Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas

Instituto de Física de São Carlos



USP Universidade de São Paulo
Brasil



Laboratory of Nanomaterials and Advanced Ceramics

Por quê caracterizar a estrutura dos materiais?

- As propriedades de alguns materiais estão diretamente associadas à sua estrutura cristalina:
 - ✓ **Exemplo:** magnésio e berílio que têm a mesma estrutura se deformam muito menos que ouro e prata que têm outra estrutura cristalina
 - ✓ **Exemplo:** carbono, grafite, grafeno
- Permite compreender a diferença significativa nas propriedades de materiais cristalinos e não cristalinos de mesma composição:
 - ✓ **exemplo:** materiais cerâmicos e poliméricos não-cristalinos tendem a ser opticamente transparentes enquanto cristalinos não.

Tipos de ESTRUTURA



Cristalina

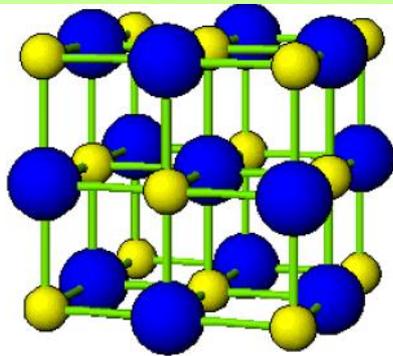


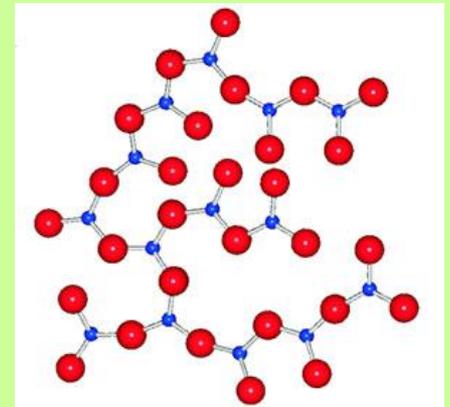
Figura 11. Célula unitária do NaCl



Semi-cristalina

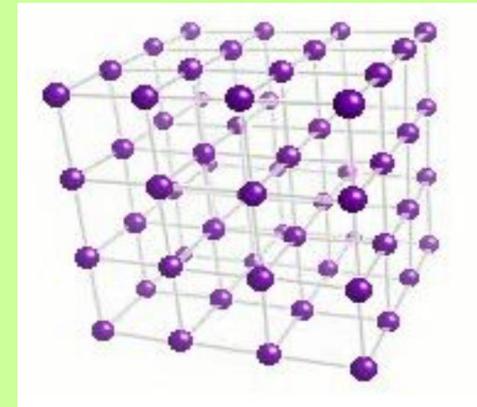
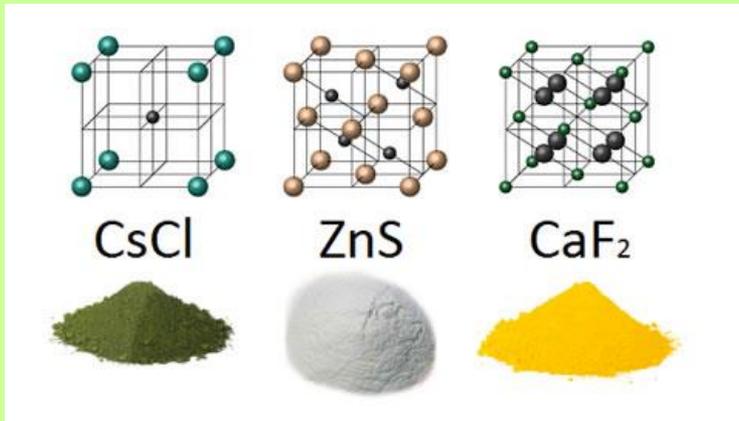


Amorfa ou vítrea

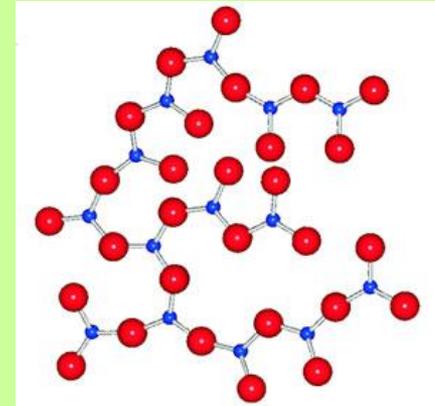
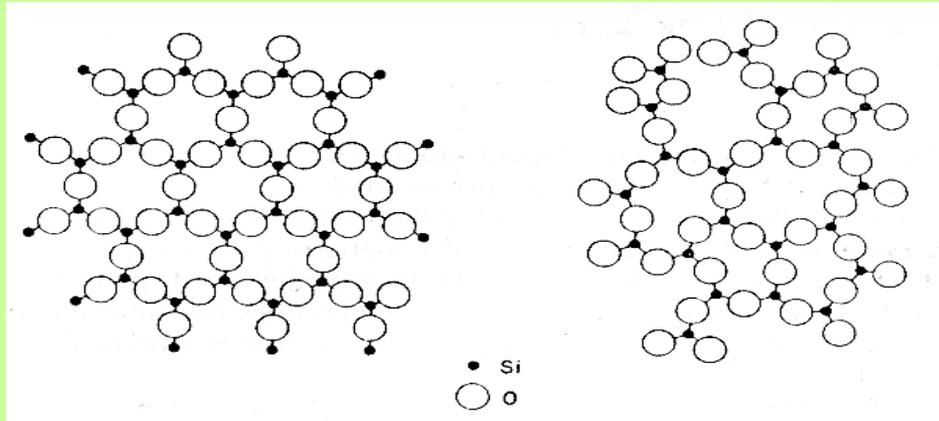


Os átomos e moléculas podem se arranjar em estruturas cristalinas ou amorfas ou em uma mistura de ambas.

- Os materiais sólidos podem ser classificados em **cristalinos ou não-cristalinos** de acordo com a regularidade na qual os átomos ou íons se dispõem em relação à seus vizinhos.
- Material cristalino** é aquele no qual os átomos encontram-se ordenados sobre longas distâncias atômicas formando uma estrutura tridimensional que se chama de **rede cristalina**
- Todos os metais, muitas cerâmicas e alguns polímeros formam estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação.



- Nos materiais não-cristalinos ou amorfos não existe ordem de longo alcance na disposição dos átomos.



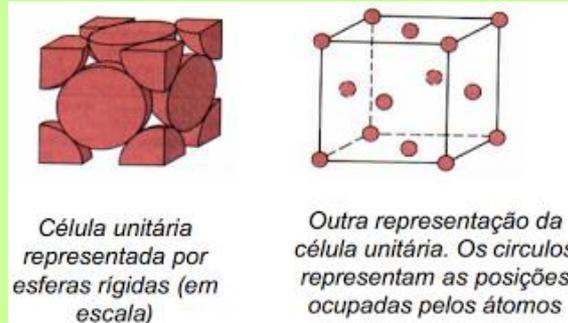
- As propriedades dos materiais sólidos cristalinos dependem da estrutura cristalina, ou seja, da maneira na qual os átomos, moléculas ou íons estão espacialmente dispostos.
- Há um número grande de diferentes estruturas cristalinas, desde estruturas simples exibidas pelos metais até estruturas mais complexas exibidas pelos cerâmicos e polímeros

Cristais e suas estruturas

Numa definição simples e concisa, cristais são arranjos atômicos ou moleculares cuja estrutura se repete numa forma periódica tridimensional.

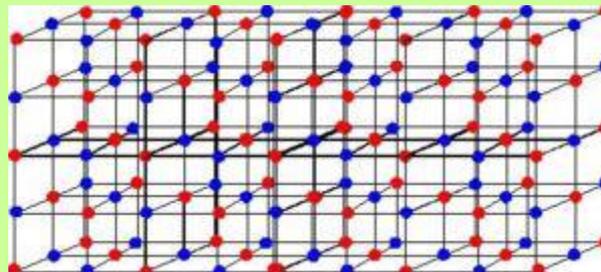
Cela Unitária

Estrutura geométrica básica (menor tijolo) que repetido no espaço gera a rede cristalina

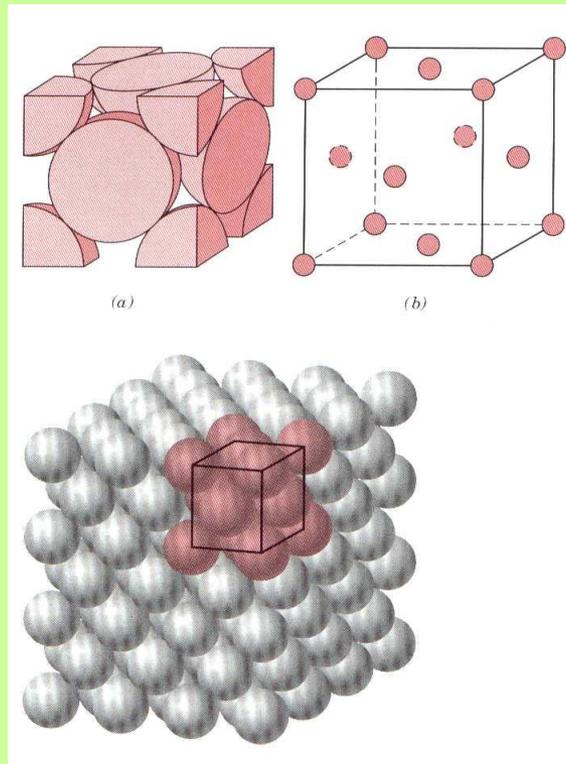


Um cristal é formado por diversas celas unitárias arranjadas tridimensionalmente.

Esse arranjo é também chamado de rede cristalina.



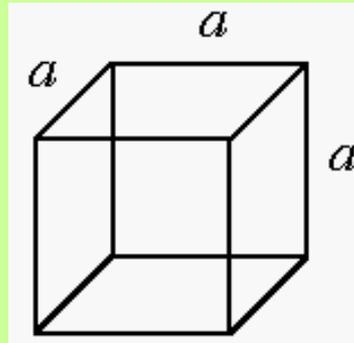
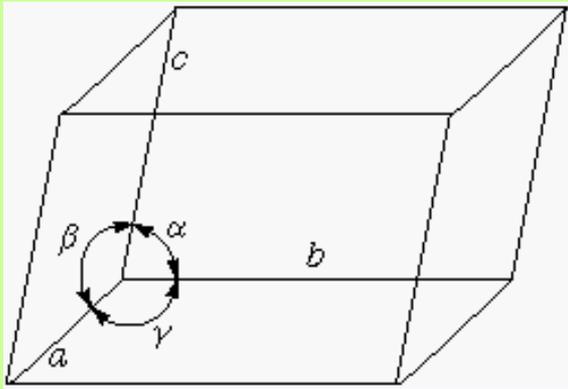
Cela Unitária



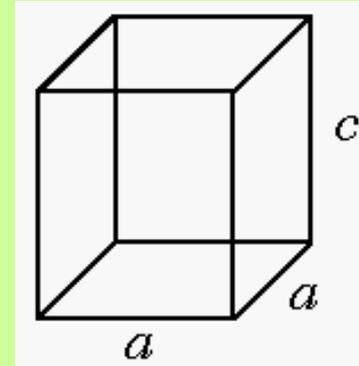
**Os átomos podem ser representados como esferas
rígidas**

Os 7 Sistemas Cristalinos

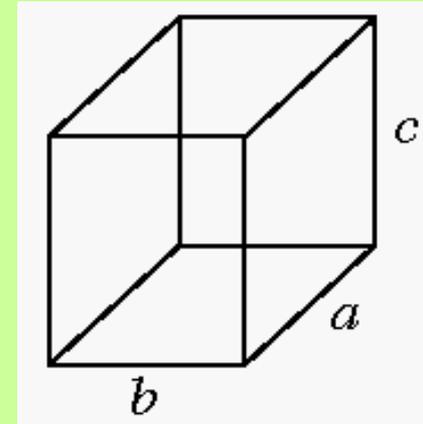
- Só existem 7 tipos de celas unitárias que preenchem totalmente o espaço



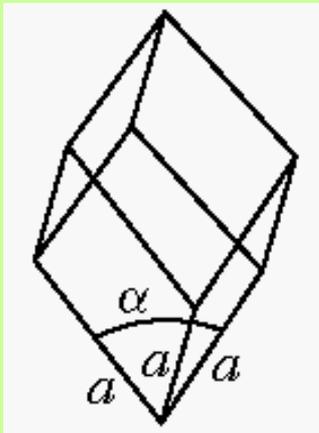
Cúbica
 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



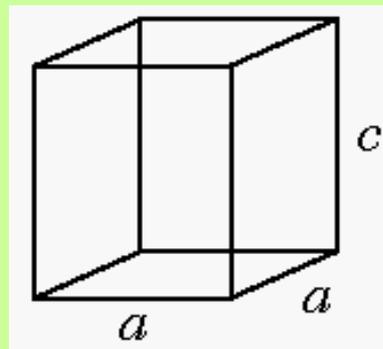
Tetragonal
 $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



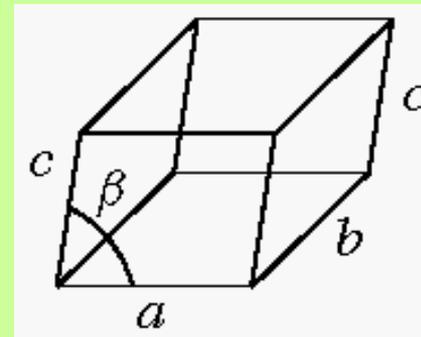
Ortorrômbica
 $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



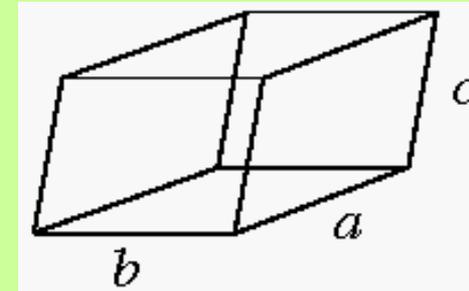
Romboédrica
 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$



Hexagonal*
 $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$



Monoclínica
 $a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$



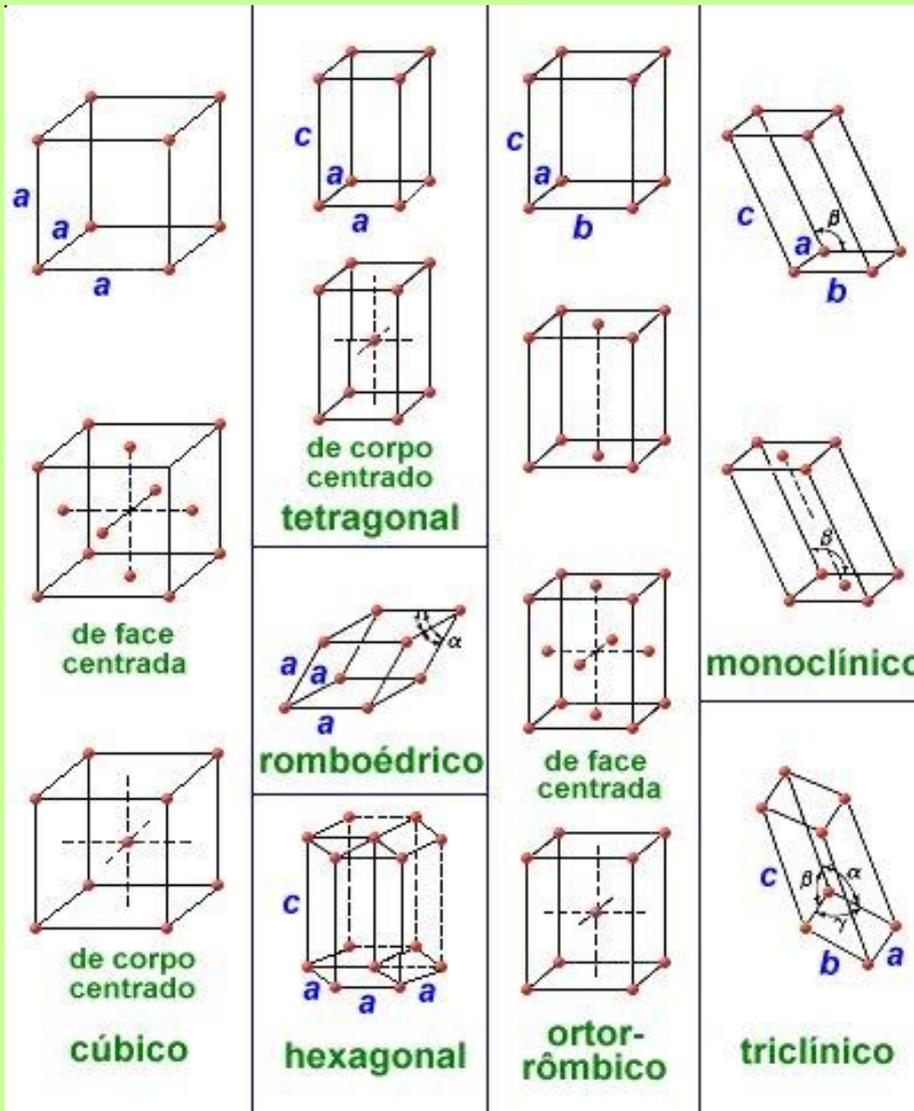
Triclínica
 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Relações entre os sete tipos de simetria e os parâmetros de rede de suas celas unitárias:

Sistema	Parâmetros de rede
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

A partir desses sete sistemas podemos obter as chamadas 14 redes de Bravais;

AS 14 REDES DE BRAVAIS



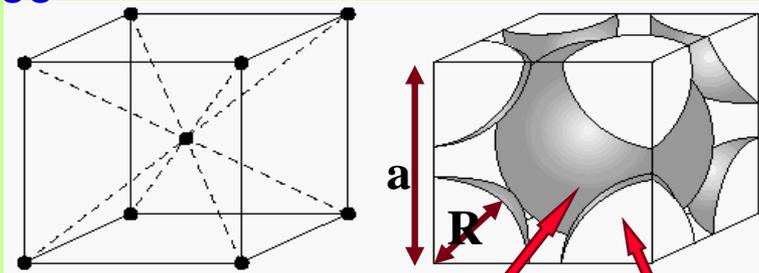
Dos 7 sistemas cristalinos podemos identificar 14 tipos diferentes de celas unitárias, conhecidas com redes de Bravais.

Cada uma destas celas unitárias tem certas características que ajudam a diferenciá-las das outras celas unitárias.

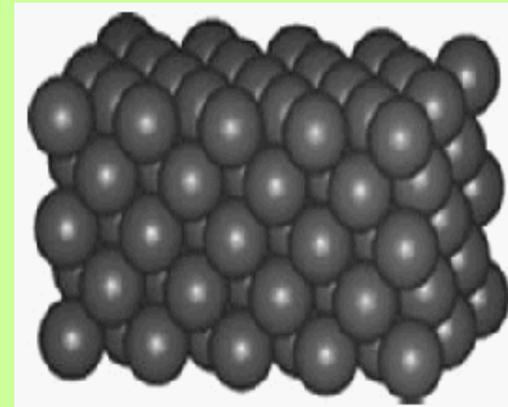
Além do mais, estas características também auxiliam na definição das propriedades de um material particular.

Estas Redes de Bravais representam os átomos como esferas rígidas que se tocam. As esferas encontram-se colocadas na cela unitária

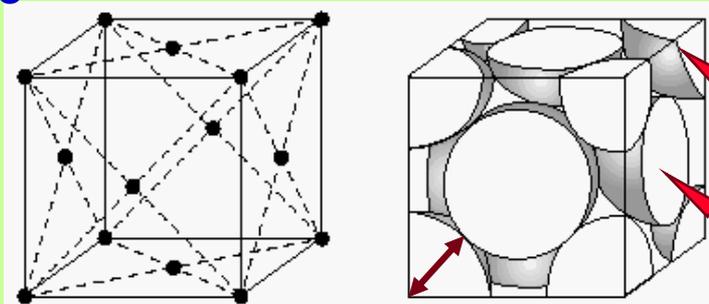
ccc



1 átomo inteiro 1/8 de átomo

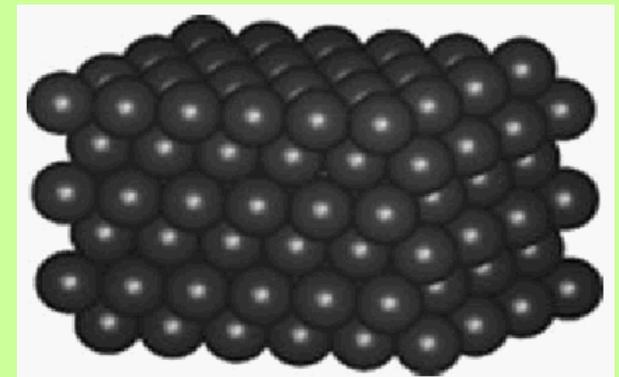


cfc



1/8 de átomo

1/2 átomo

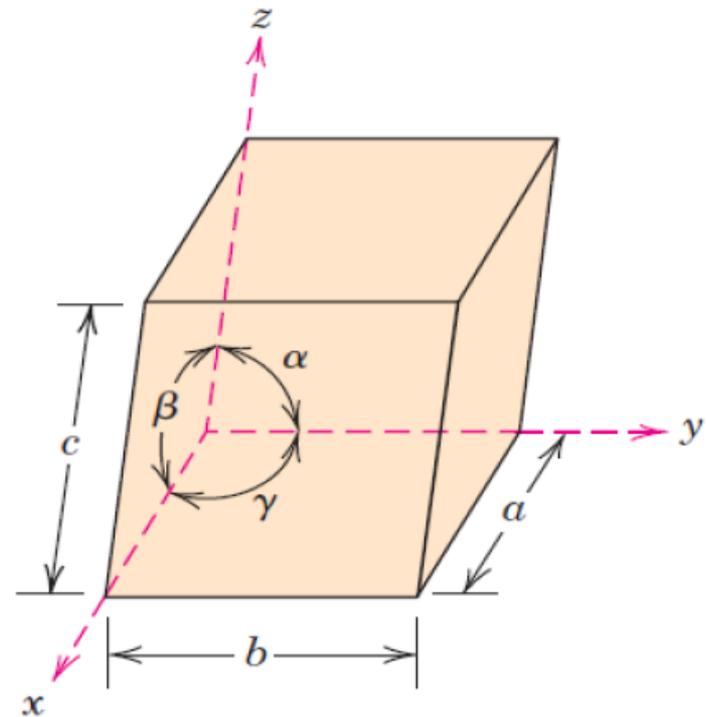


PARÂMETROS DE REDE

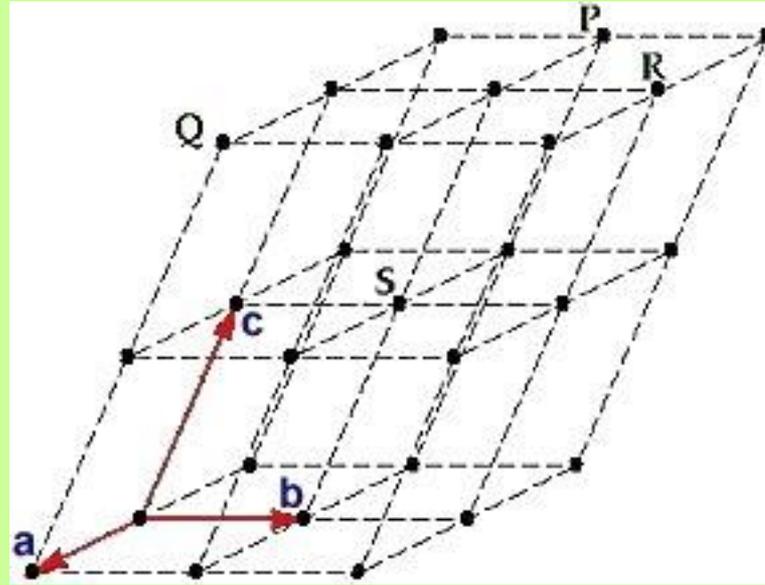
Geometricamente uma célula unitária pode ser representada por um paralelepípedo.

A geometria da célula unitária é univocamente descrita em termos de seis parâmetros os quais são chamados **parâmetros de rede**, e são:

- O comprimento das três arestas do paralelepípedo (**a**, **b** e **c**); e,
- Os três ângulos entre as arestas (α , β e γ).



DIREÇÕES NOS CRISTAIS



a, b e c definem os eixos de um sistema de coordenadas em 3D. Qualquer linha (ou direção) do sistema de coordenadas pode ser especificada através de dois pontos: - um deles sempre é tomado como sendo a origem do sistema de coordenadas, geralmente (0,0,0) por convenção;

Origem do sistema de coordenadas

A escolha de uma origem é completamente arbitrária, uma vez que cada ponto do reticulado cristalino idêntico.

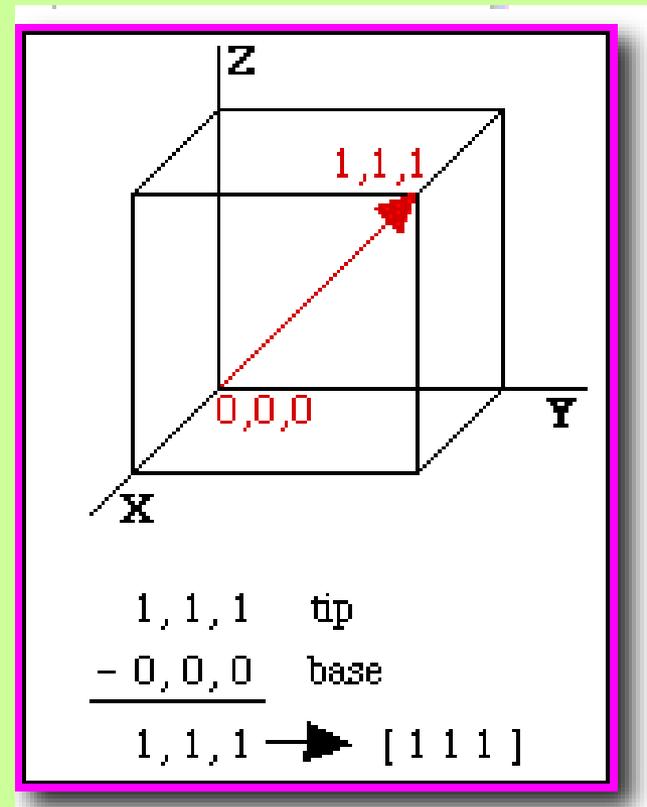
A designação de pontos, direções e planos específicos fixados no espaço absoluto serão alterados caso a origem seja mudada, entretanto, todas as designações serão auto-consistentes se partirem da origem como uma referência absoluta.

Exemplo:

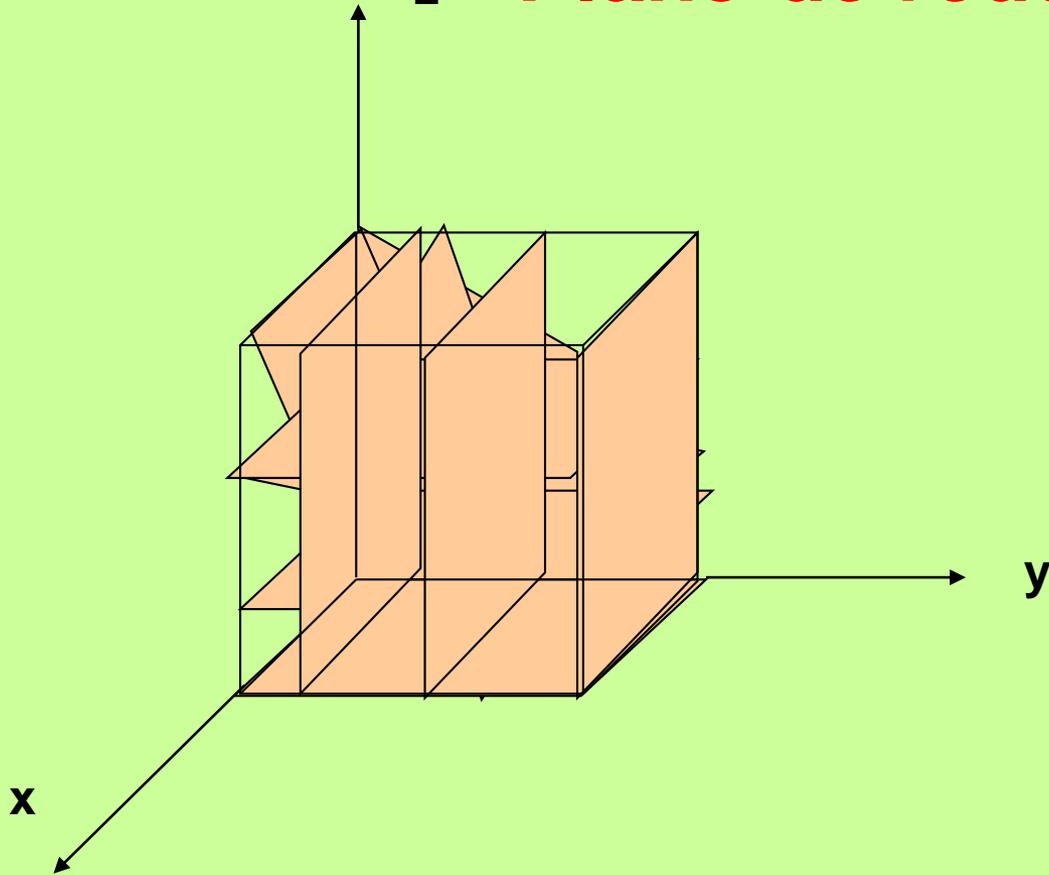
Dada uma origem qualquer, haverá sempre uma direção $[110]$ definida univocamente, e $[110]$ sempre fará exatamente o mesmo ângulo com a direção $[100]$.

DIREÇÕES NOS CRISTAIS

- São representadas entre colchetes = $[hkl]$
- Quando passa pela origem



Plano de rede



Para poder descrever a estrutura cristalina (cela unitária) definem –se Planos de Rede.

PLANOS CRISTALINOS

Por quê são importantes?

· Para a determinação da estrutura cristalina os métodos de difração medem diretamente a distância entre planos paralelos de pontos do reticulado cristalino. Esta informação é usada para determinar os parâmetros da cela de um cristal.

Os métodos de difração também medem os ângulos entre os planos do reticulado. Estes são usados para determinar os ângulos inter-axiais de um cristal.

- Para a deformação plástica

A deformação plástica (permanente) dos metais ocorre pelo deslizamento dos átomos, escorregando uns sobre os outros no cristal. Este deslizamento tende a acontecer preferencialmente ao longo de planos direções específicos do cristal.

- Para as propriedades de transporte

Em certos materiais, a estrutura atômica em determinados planos causa o transporte de elétrons e/ou acelera a condução nestes planos, e, relativamente, reduz a velocidade em planos distantes destes.

Exemplo 1: Grafite

A condução de calor é mais rápida nos planos unidos covalentemente sp^2 do que nas direções perpendiculares a esses planos.

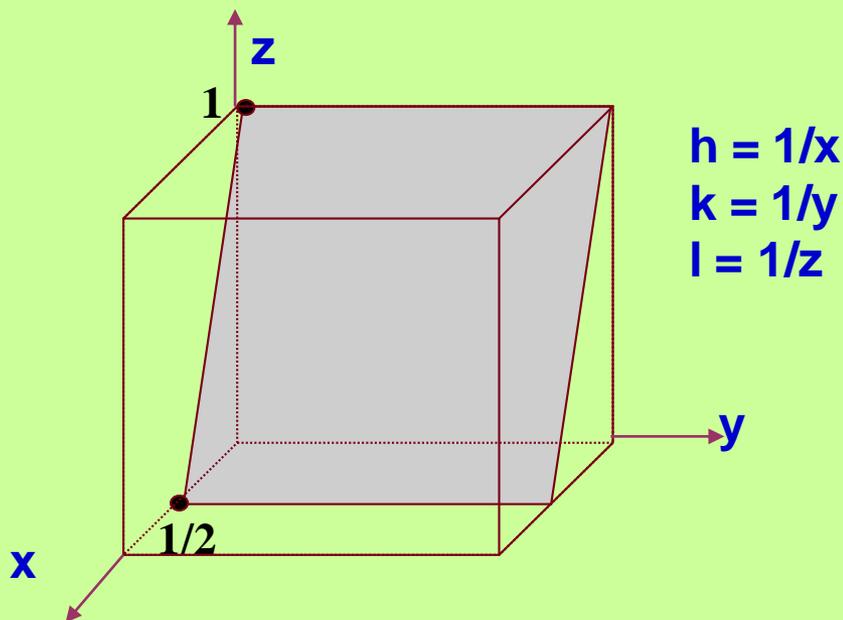
Exemplo 2: supercondutores a base de $YBa_2Cu_3O_7$

Alguns planos contêm somente Cu e O. Estes planos conduzem pares de elétrons (chamados pares de cobre) que são os responsáveis pela supercondutividade. Estes supercondutores são eletricamente isolantes em direções perpendiculares as dos planos Cu-O.

Índices de Miller

Notação para definir os planos de rede

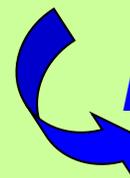
- Obtém-se as intersecções do plano com os eixos.
- Obtém-se o inverso das intersecções (coordenadas do espaço recíproco).
- Multiplica-se para obter os menores números inteiros.



Intersecções: $1/2, \infty, 1$

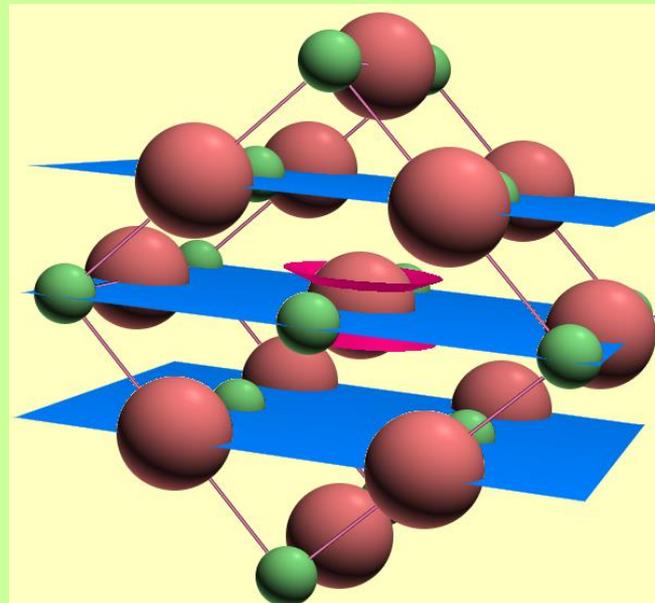
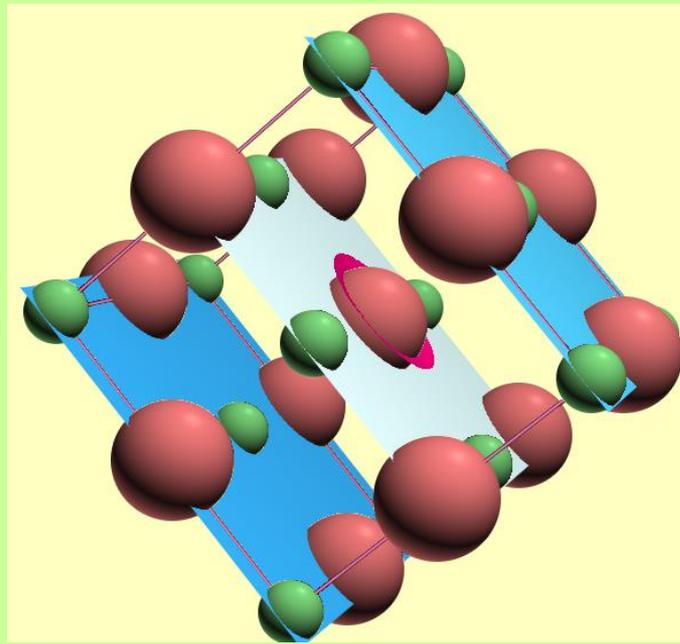
Inversos: $2, 0, 1$ (coordenadas do espaço recíproco)

Índices de Miller: (201)



Parâmetros de rede

**The (200)
planes of
atoms in NaCl**



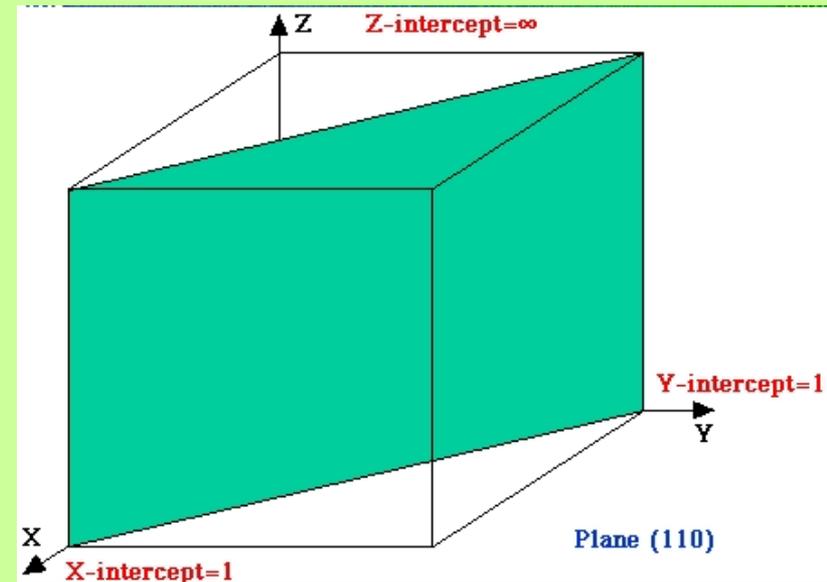
**The (220)
planes of
atoms in NaCl**

PLANOS CRISTALINOS

Exemplos

Planos (110)

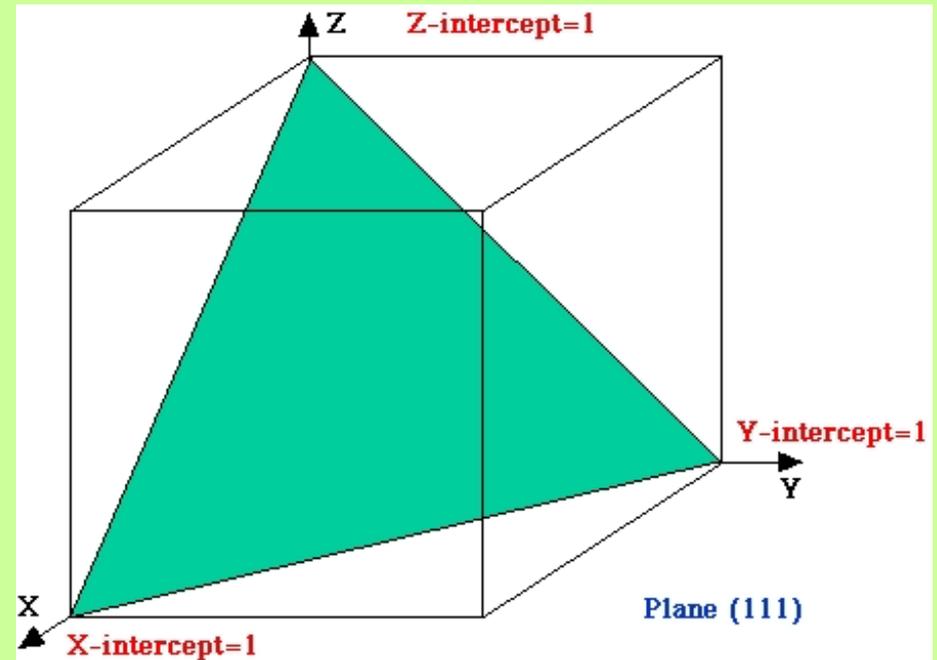
- São paralelos a um eixo (z)
- Cortam dois eixos (x e y)
- $1/1, 1/1, 1/\infty = (110)$



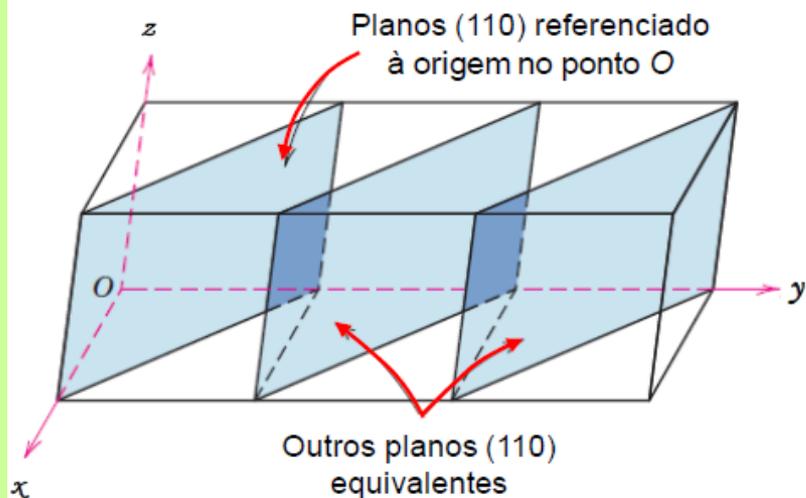
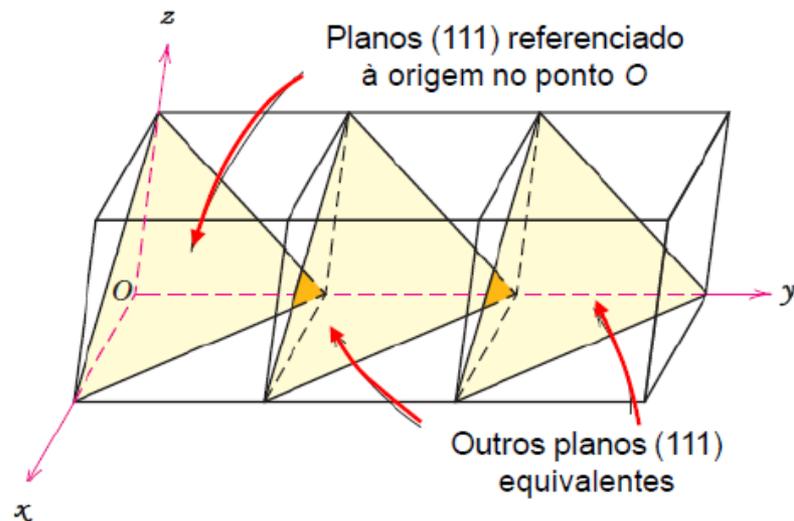
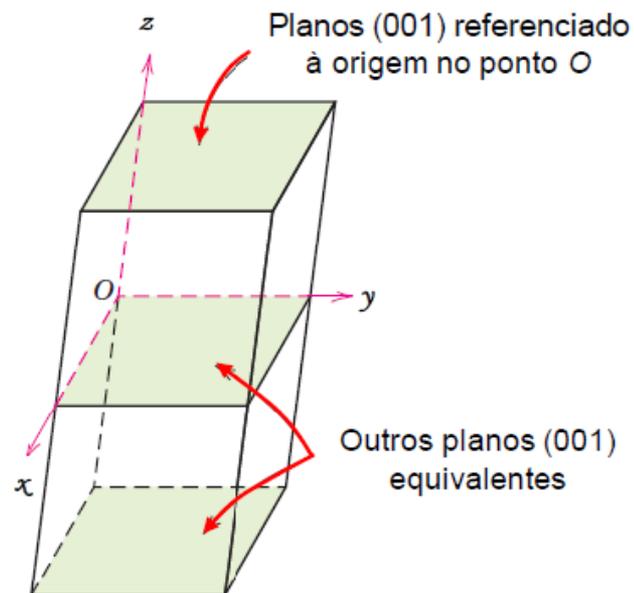
PLANOS CRISTALINOS

Planos (111)

- Cortam os 3 eixos cristalográficos
- $1/1, 1/1, 1/1 = (111)$



PLANOS CRISTALOGRÁFICOS

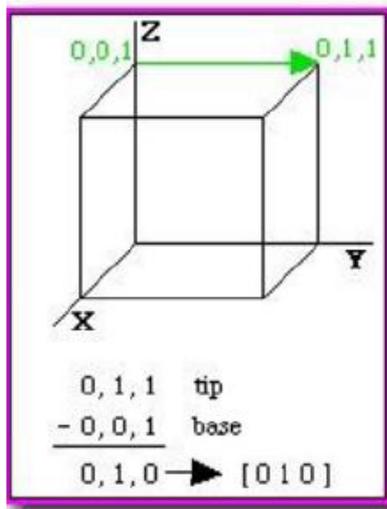


FAMÍLIA DE PLANOS: conjunto de planos cristalograficamente equivalentes; ou seja, planos com o mesmo empacotamento atômico. As famílias de planos são representadas por $\{hkl\}$. Exemplo, para o sistema cristalino cúbico, a família $\{111\}$ é composta pelos planos: $(111), (\bar{1}11), (1\bar{1}1), (11\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}1), (\bar{1}1\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1})$ e $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

ORIENTAÇÃO CISTALOGRÁFICA

DIREÇÃO CISTALOGRÁFICA

VETOR QUE UNE DOIS PONTOS DA REDE CISTALINA;

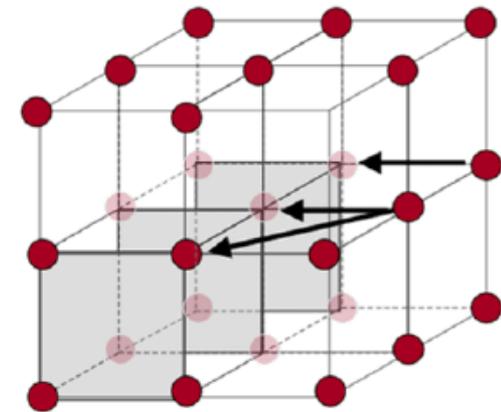
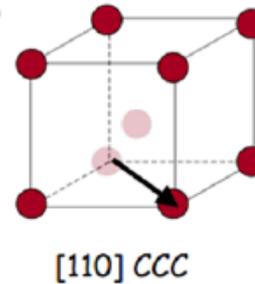
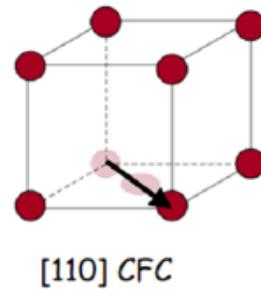


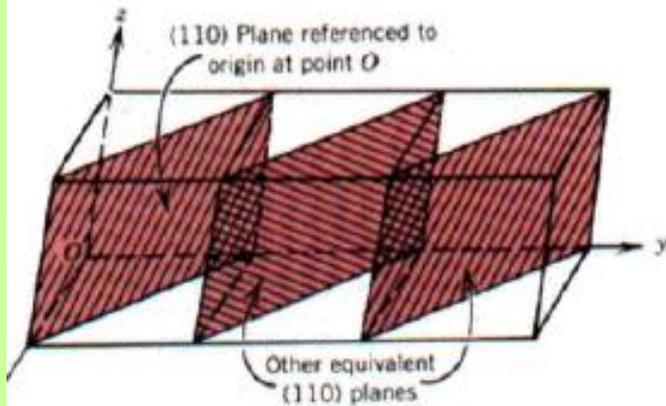
ASPECTOS IMPORTANTES

- Direções são vetores, assim, determinada direção e seu negativo não são idênticos. De fato $[100]$ não equivale a $[\bar{1}00]$; eles representam a mesma linha, mas em sentidos opostos;
- Toda direção e seu múltiplo são idênticos, assim $[100]$ representa a mesma direção que $[200]$;
- Podemos nos referir a grupos de direções equivalentes como famílias de direções $\langle \ \rangle$;

ÍNDICES DE MILLER

- TERMINOLOGIA
- DIREÇÕES: []
- PLANOS: ()
- FAMÍLIA DE DIREÇÕES: < >
- FAMÍLIAS DE PLANOS EQUIVALENTES: { }



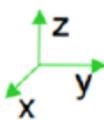
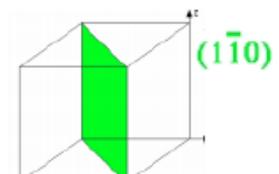
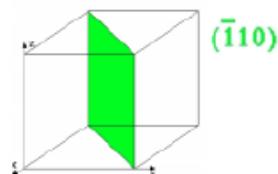
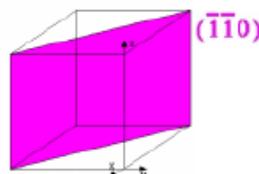
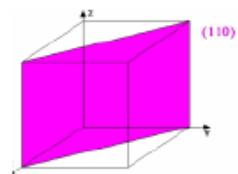


FAMÍLIA DE PLANOS: conjunto de planos cristalograficamente equivalentes, ou seja, planos com o mesmo empacotamento atômico. Famílias de planos são representadas por $\{hkl\}$.

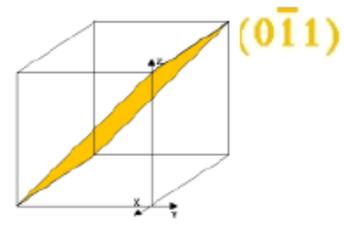
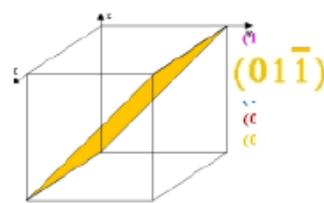
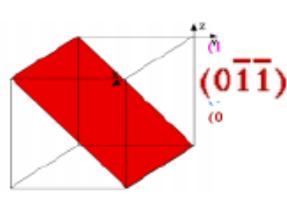
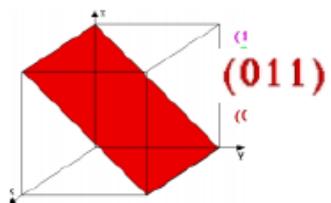
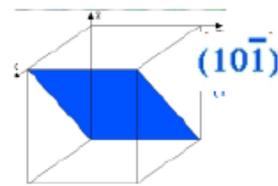
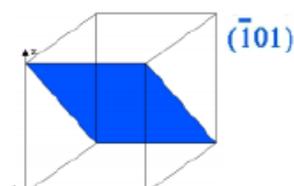
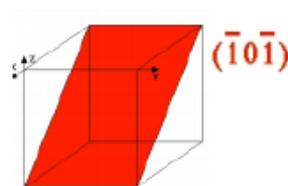
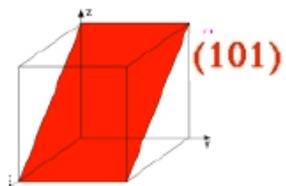
Por exemplo, a família $\{111\}$ é composta pelos planos:

$$(111), (\bar{1}11), (1\bar{1}1), (11\bar{1}),$$

ÍNDICES DE MILLER



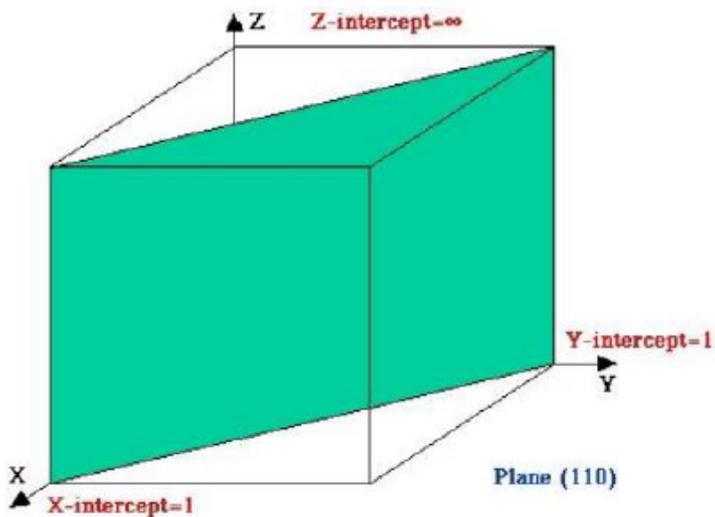
FAMÍLIA DE PLANOS $\{110\}$



ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA

■ PLANOS CRISTALOGRÁFICOS

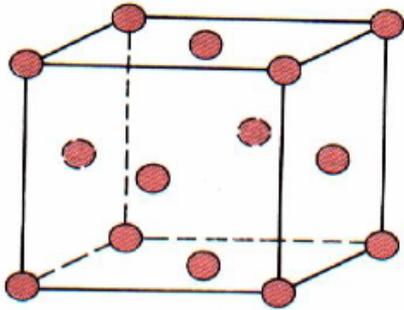
- CONJUNTO DE VETORES QUE DEFINEM UM PLANO



■ ASPECTOS IMPORTANTES

- planos e seus negativos são idênticos ;
- planos e seus múltiplos não são idênticos (**densidades planares e frações de empacotamento planar**);
- Sistema cúbico, uma direção com os mesmos índices de um plano é perpendicular a esse plano;

FATOR DE EMPACOTAMENTO ATÔMICO (FEA)



$$FEA = \frac{V_{\text{átomos}}}{V_{\text{célula}}}$$

$$FEA_{CFC} = \frac{4 \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right)}{a^3} = \frac{4 \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right)}{(2R\sqrt{2})^3} = 0,74$$

DENSIDADE ATÔMICA PLANAR (DP)

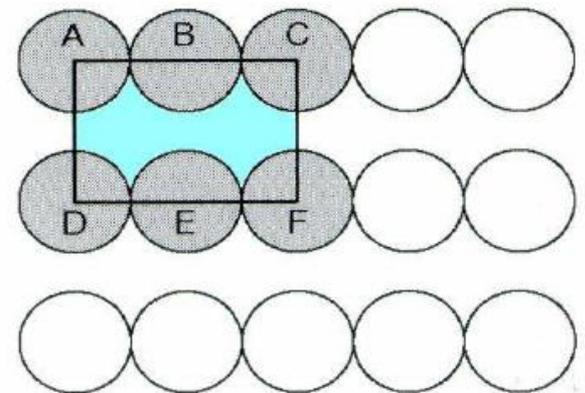
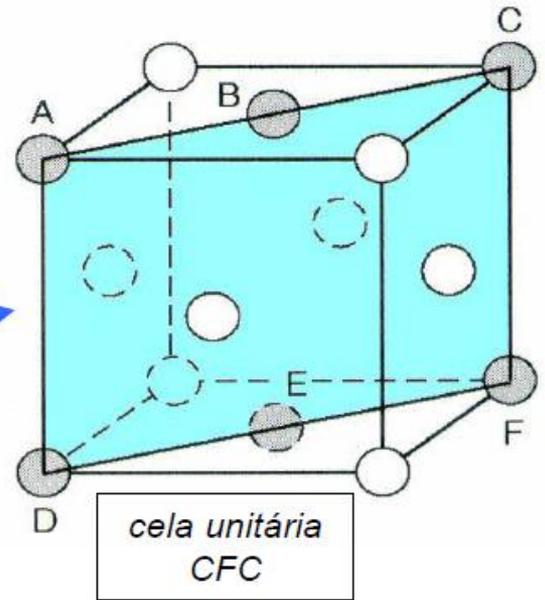
$$DP = \frac{\text{Área}_{\text{átomos no plano}}}{\text{Área}_{\text{plano}}} = \frac{A_C}{A_P}$$

$$A_P = (\overline{AC})(\overline{AD}) = (4R)(2R\sqrt{2}) = 8R^2\sqrt{2}$$

$$A_C = (2)\pi R^2$$

Assim :

$$DP = \frac{A_C}{A_P} = \frac{2\pi R^2}{8R^2\sqrt{2}} = 0,555$$



CFC – plano (110)

DENSIDADE ATÔMICA LINEAR (DL)

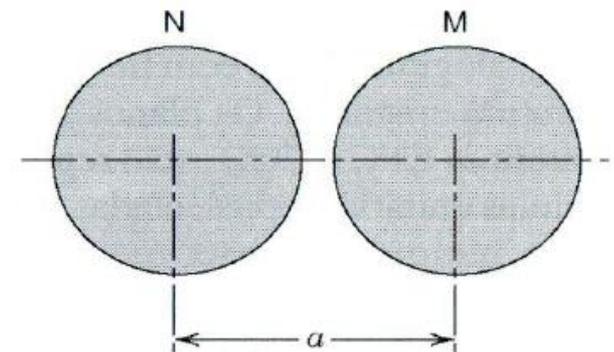
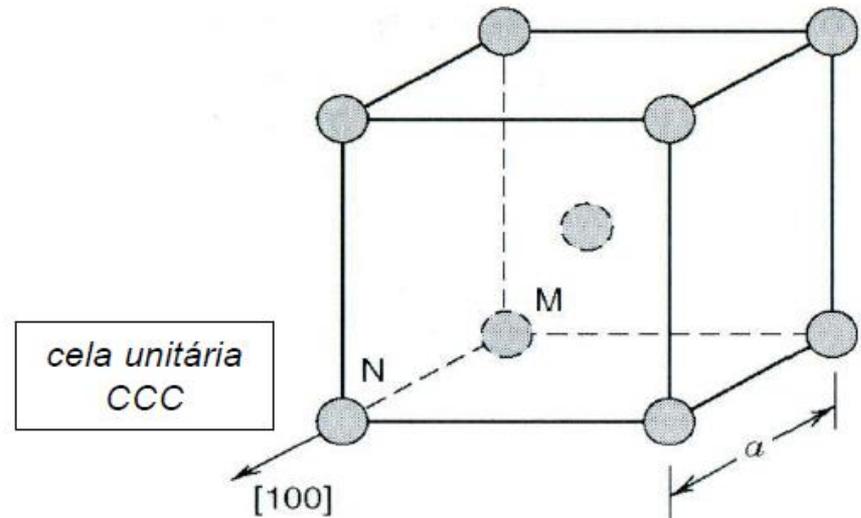
$$D_L = \frac{L_{\text{atomo}}}{L_{\text{linha}}} = \frac{L_A}{L_L}$$

$$L_L = \text{aresta} = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

$$L_A = 2R$$

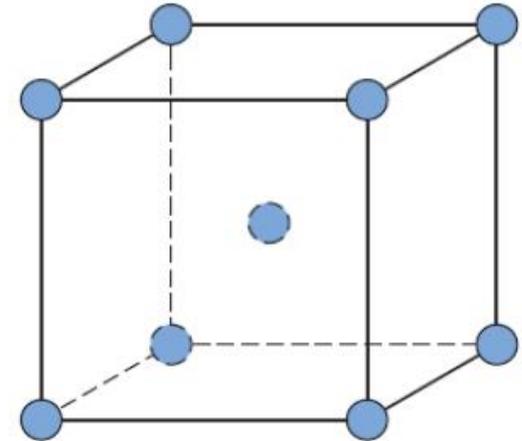
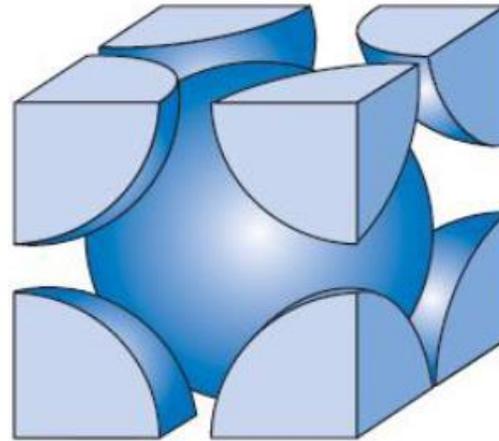
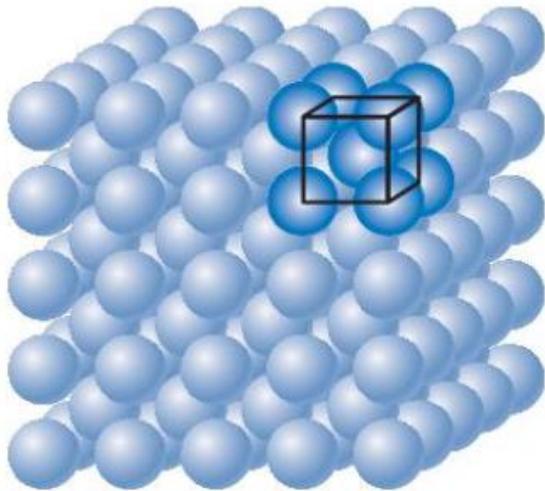
Assim :

$$D_L = \frac{L_A}{L_C} = \frac{\sqrt{3}R}{2R} = 0,866$$



CCC - direção [100]

CÚBICA DE CORPO CENTRADO (CCC)



A relação entre o raio atômico, R , e a aresta do cubo, a , é dada

por:

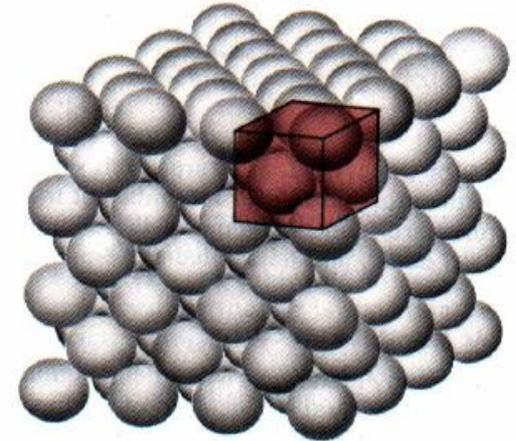
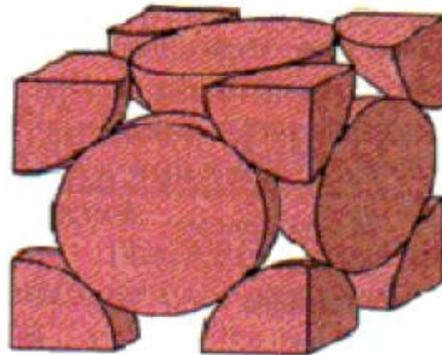
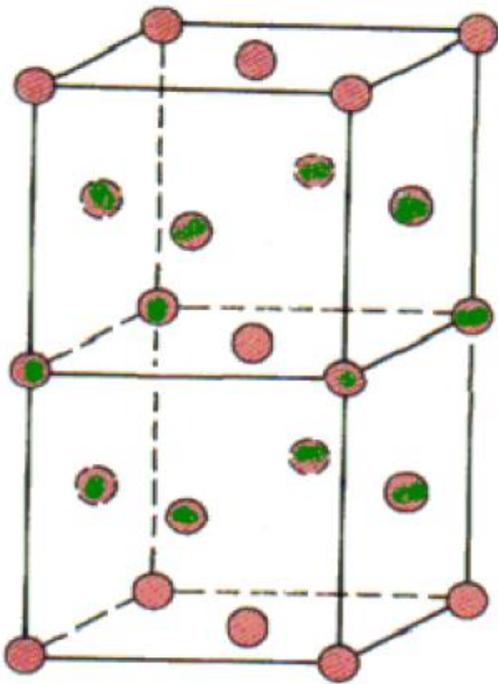
$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

O número de átomos por célula unitária é igual a 2.

O **número de coordenação** é igual a 8.

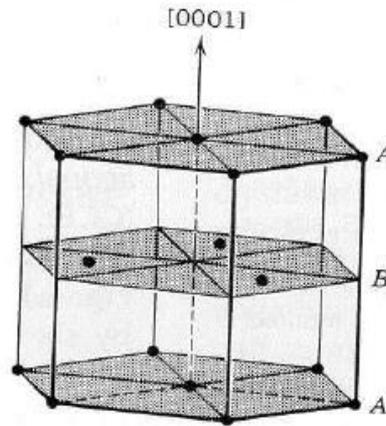
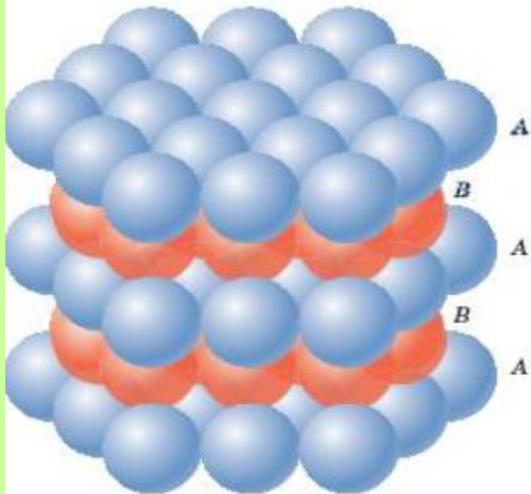
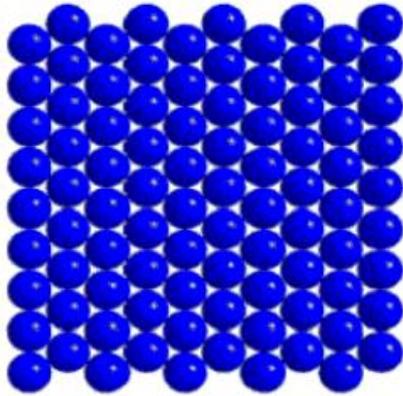
Exemplos de metais CCC: Fe- α , cromo, tungstênio, molibdênio.

CÚBICA DE FACE CENTRADA (CFC)



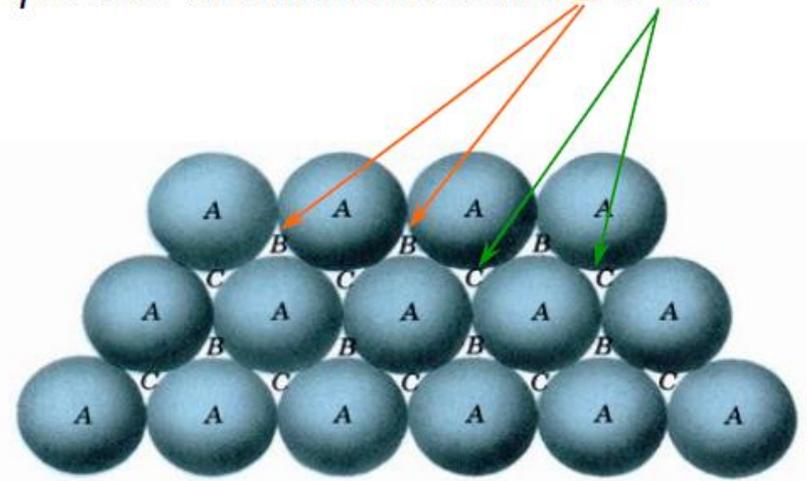
- A relação entre o raio atômico, R , e a aresta do cubo, a , é dada por: $a = 2R\sqrt{2}$.
- O número de átomos por célula unitária é igual a 4.
- O número de coordenação é igual a 12.
- Exemplo de metais CFC: cobre, alumínio, ouro, chumbo.

ESTRUTURAS COMPACTAS : EMPACOTAMENTO HC (HCP)

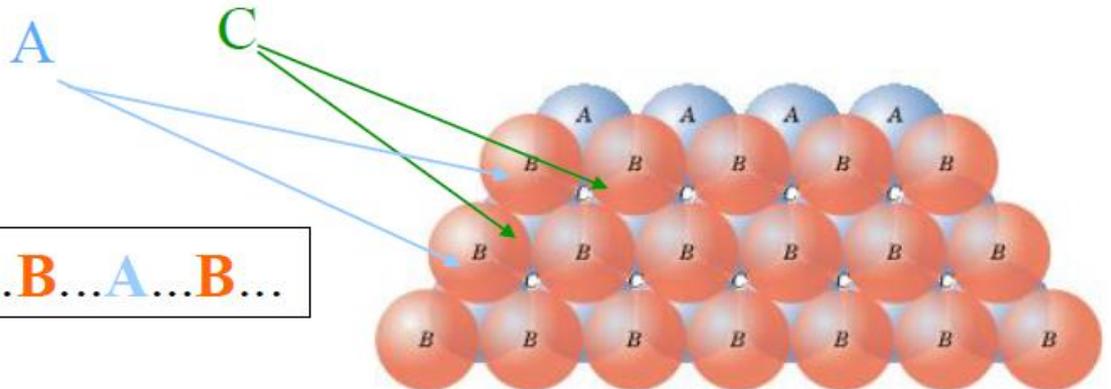


Hexagonal close-packed (HCP)

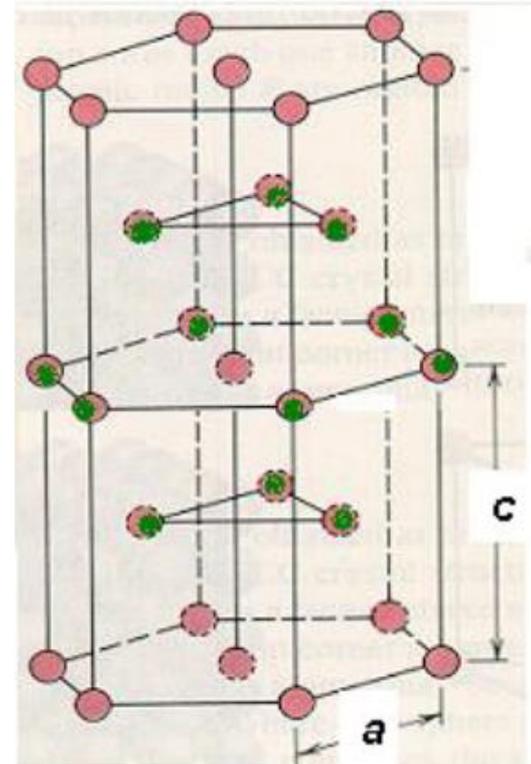
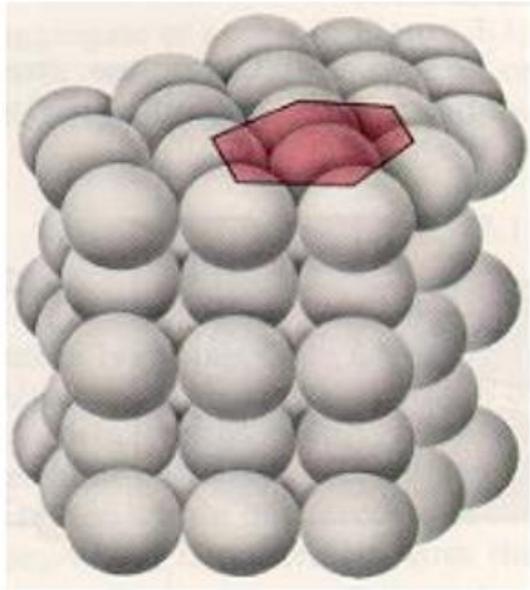
Plano compacto formado por esferas rígidas (A). Observam-se dois tipos de interstícios, que são assinalados como B e C.



(a)



HEXAGONAL COMPACTA (HC)



$c/a = 1,633$ (ideal).

O número de átomos por célula unitária é igual a 6.

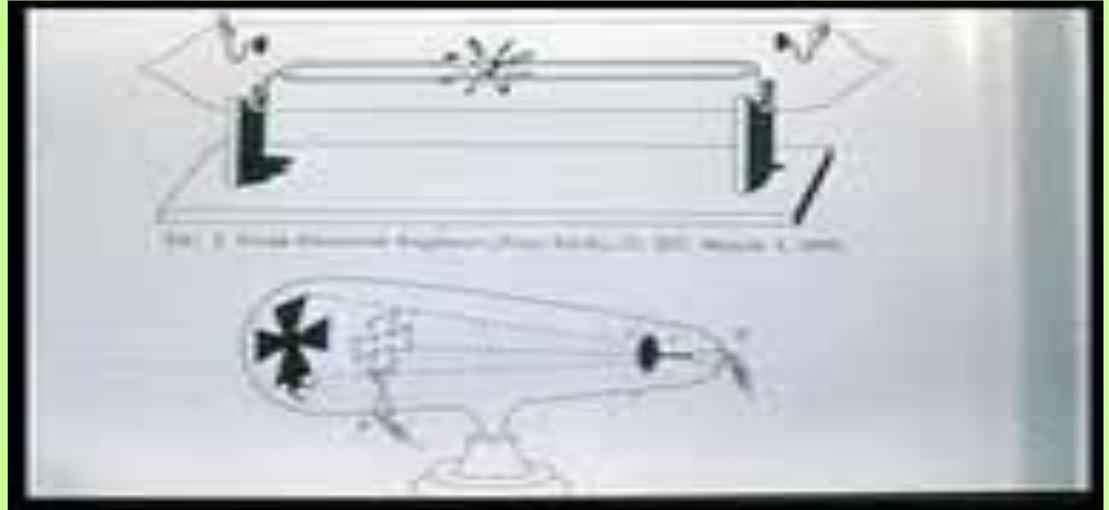
O **número de coordenação** é igual a 12.

O FEA é igual a 0,74.

Exemplos de metais HC: cádmio, cobalto, zinco.

Raios-X

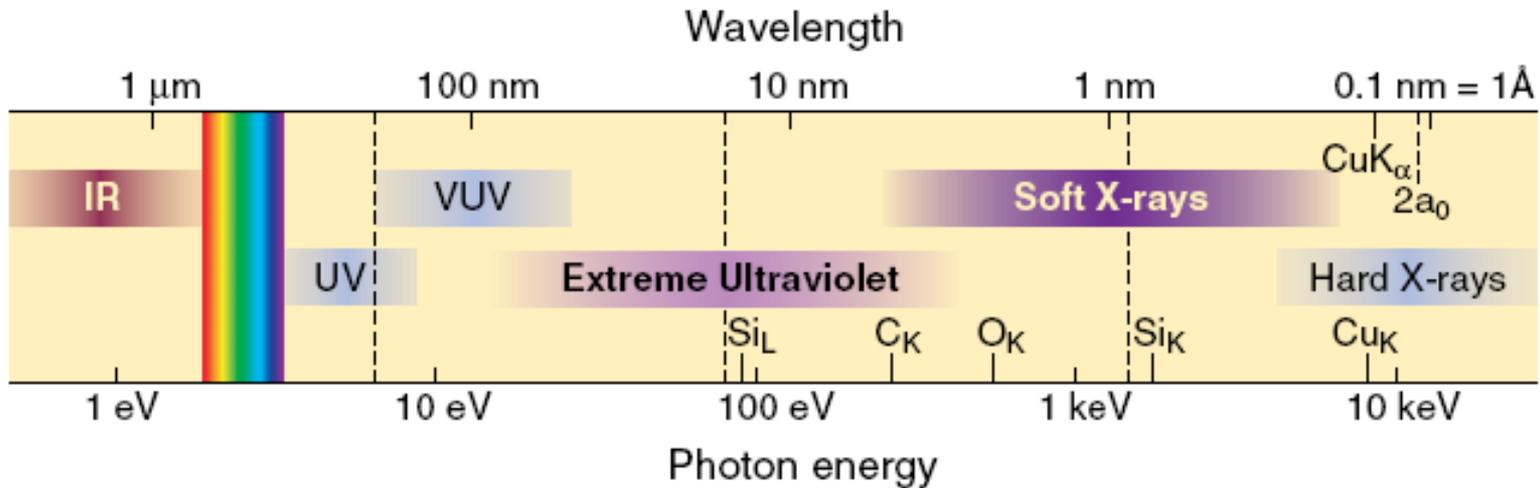
Os raios X foram descobertos acidentalmente por W. C. Roentgen em 1895 quando ele estava trabalhando com tubos de raios catódicos.



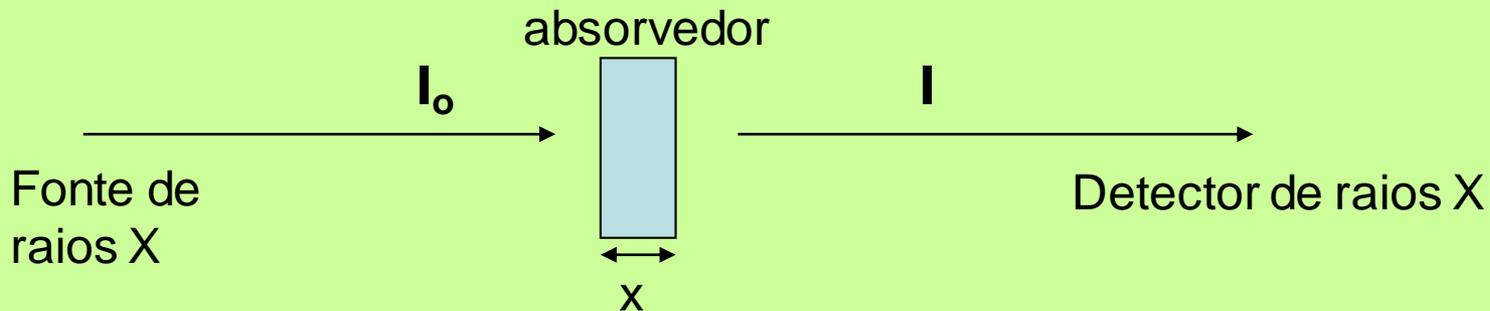
Devido a natureza desconhecida desses raios penetrantes foi denominado raio X.



-Interação radiação - matéria



raios X corresponde a radiação eletromagnética de comprimentos de onda entre 0.1 a 10 \AA (1 \AA = 10^{-10}m)

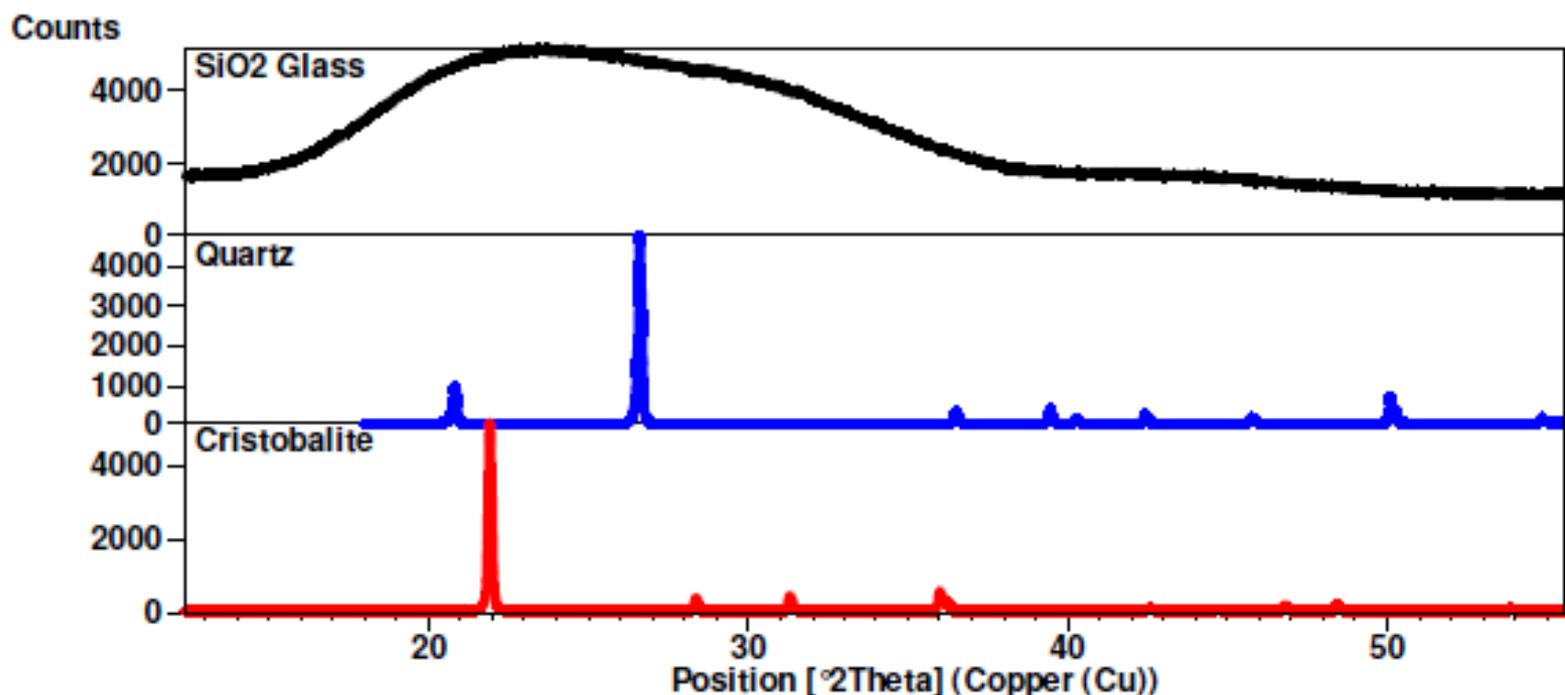


Em um processo de absorção, pode ocorrer a perda de energia do fóton incidente ou simplesmente uma mudança de sua direção

A **difração** ocorre quando a luz é espalhada por uma matriz periódica com ordem de longo alcance, produzindo interferência construtiva em ângulos específicos.

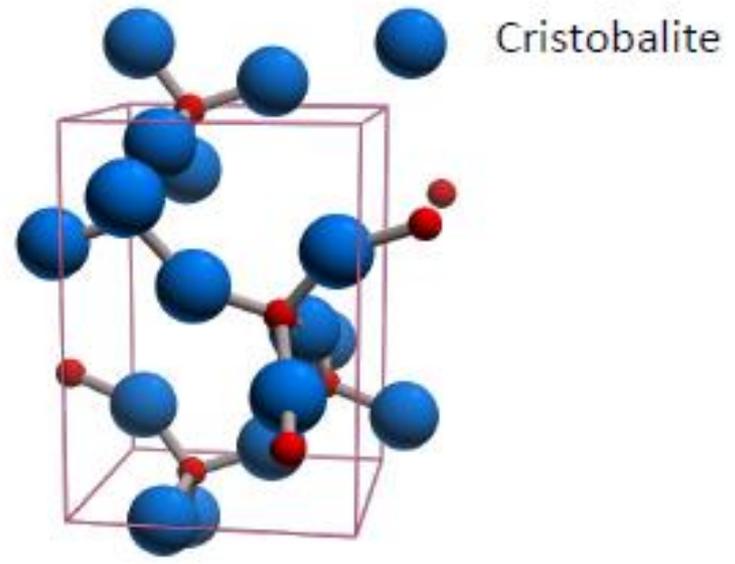
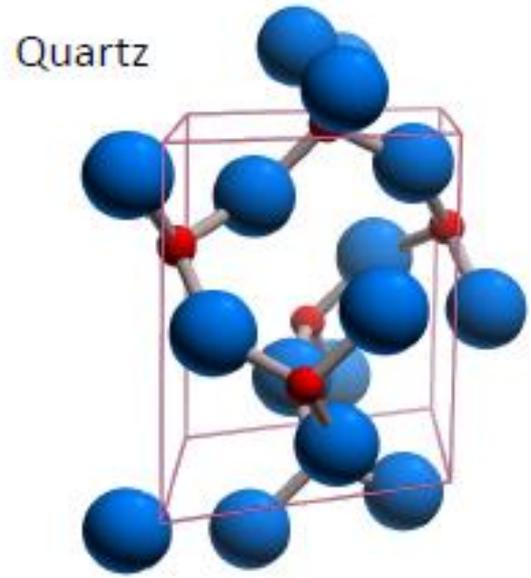
- Os elétrons em um átomo espalham a luz de forma coerente.
- Podemos considerar cada átomo como um ponto coerente de espalhamento.
- A força com a qual um átomo espalha a luz é proporcional ao número de elétrons ao redor do átomo.
- Os átomos em um cristal são dispostos em um conjunto periódico e, portanto, podem difratar a luz.
- O comprimento de onda dos raios X é semelhante à distância entre os átomos.
- O espalhamento de raios-X dos átomos produz um **padrão de difração** que contém informações sobre o arranjo atômico dentro do cristal
- Os materiais amorfos como o vidro não possuem uma disposição periódica com ordem de longo alcance, portanto não produzem um padrão de difração

The figure below compares the X-ray diffraction patterns from 3 different forms of SiO_2



- These three phases of SiO_2 are chemically identical
- Quartz and cristobalite have two different crystal structures
 - The Si and O atoms are arranged differently, but both have structures with long-range atomic order
 - The difference in their crystal structure is reflected in their different diffraction patterns
- The amorphous glass does not have long-range atomic order and therefore produces only broad scattering peaks

The diffraction pattern is a product of the unique crystal structure of a material

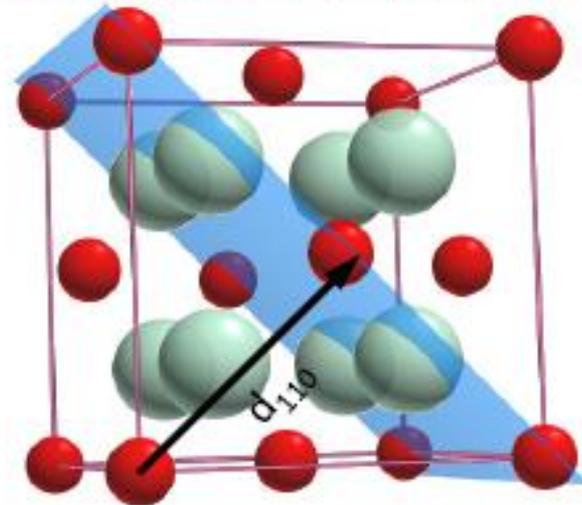


- The crystal structure describes the atomic arrangement of a material.
- When the atoms are arranged differently, a different diffraction pattern is produced (ie quartz vs cristobalite)

The position of the diffraction peaks are determined by the distance between parallel planes of atoms.

Bragg's Law

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



- Bragg's law calculates the angle where constructive interference from X-rays scattered by parallel planes of atoms will produce a diffraction peak.
 - In most diffractometers, the X-ray wavelength λ is fixed.
 - Consequently, a family of planes produces a diffraction peak only at a specific angle 2θ .
- d_{hkl} is the vector drawn from the origin of the unit cell to intersect the crystallographic plane (hkl) at a 90° angle.
 - d_{hkl} the vector magnitude, is the distance between parallel planes of atoms in the family (hkl)
 - d_{hkl} is a geometric function of the size and shape of the unit cell

Mecanismos de absorção da radiação X pela matéria:

1- **Aquecimento** – devido a vibração dos átomos;

2- **Efeito foto-elétrico** – energia do fóton é igual ou maior que a energia de ligação do elétron e torna-se ionizado;

3- **Fluorescência** – o átomo ionizado é instável e no preenchimento destes estados vazios leva a emissão de fótons de fluorescência secundários característicos do átomo que o emitiu.

4- **Produção de elétrons Auger** – o fóton criado pelo decaimento de um elétron é absorvido por um elétron de valência.

5- **Espalhamento Compton** – parte da energia do fóton incidente é absorvida pelo elétron e um fóton de menor energia é emitido (colisão inelástica)

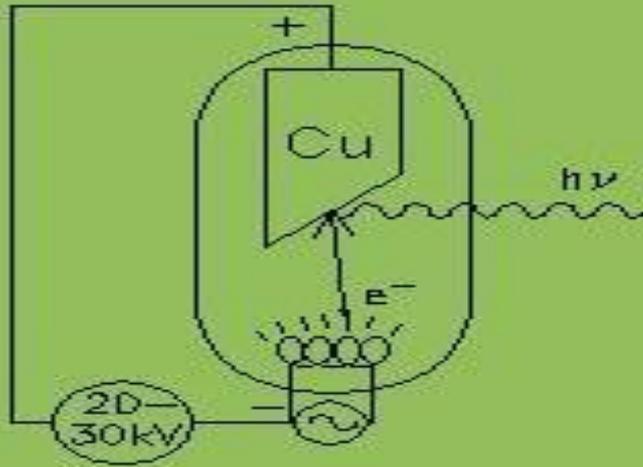
6- **Espalhamento coerente** – é análogo a uma colisão elástica perfeita entre o fóton e o elétron. Leva ao fenômeno de difração. Como o fóton muda de direção, este processo também é considerado um fenômeno de absorção.

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

depende do tipo de átomo presente no material e sua densidade

Produção de raios-X

Tubo de raio-X



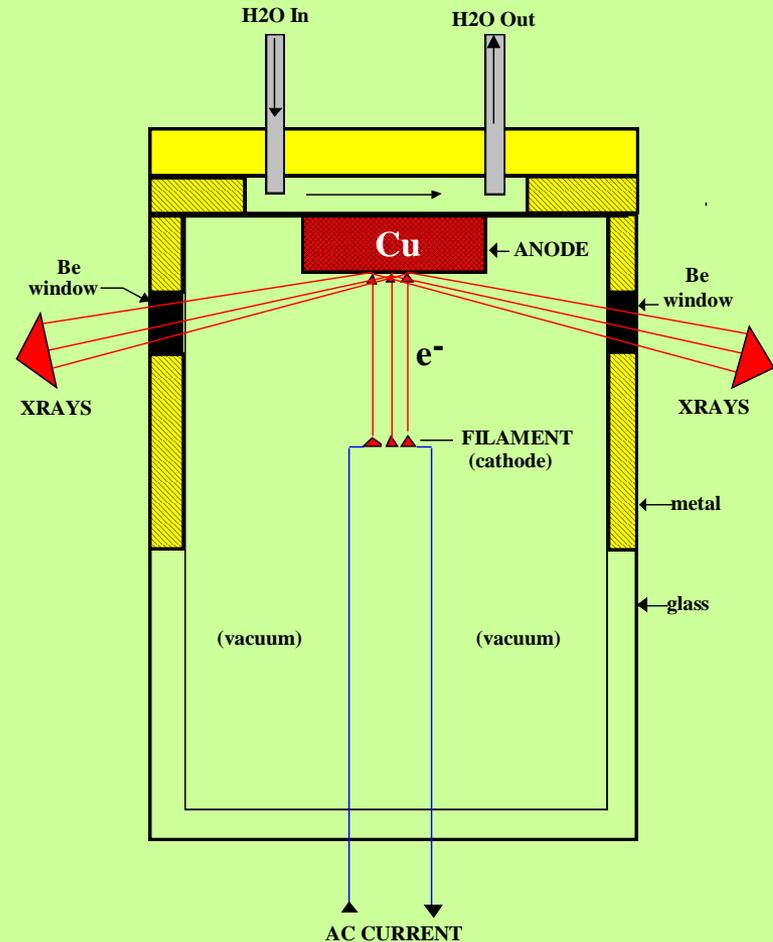
O filamento de tungstênio é aquecido pela passagem de corrente que emite elétrons

Elétrons são acelerados por uma diferença de potencial (depende do equipamento) entre o filamento (catodo) e um eletrôdo de Cobre (ânodo).

- Ao atingirem o ânodo de cobre os elétrons são freados bruscamente, emitindo radiação e ionizando os átomos de cobre.
- O processo é como um efeito foto-elétrico invertido.
- Radiação eletromagnética emitida tem vários comprimentos de onda.

A radiação X pode ser produzida por um tubo selado ou ânodo rotativo.

- Sealed X-ray tubes tend to operate at 1.8 to 3 kW.
- Rotating anode X-ray tubes produce much more flux because they operate at 9 to 18 kW.
 - A rotating anode spins the anode at 6000 rpm, helping to distribute heat over a larger area and therefore allowing the tube to be run at higher power without melting the target.
- Both sources generate X rays by striking the anode target with an electron beam from a tungsten filament.
 - The target must be water cooled.
 - The target and filament must be contained in a vacuum.



Produção de raio X

-Laboratório Síncrotron

Outra forma de gerar raios-x é através de aceleradores síncrotron, como o que existe em Campinas-SP. Nesses grandes equipamentos, elétrons são acelerados a grandes velocidades, próximas à da luz, por campos magnéticos, e ao serem desacelerados, produzem raios-X em vários comprimentos de onda (nesse caso não há a radiação característica).

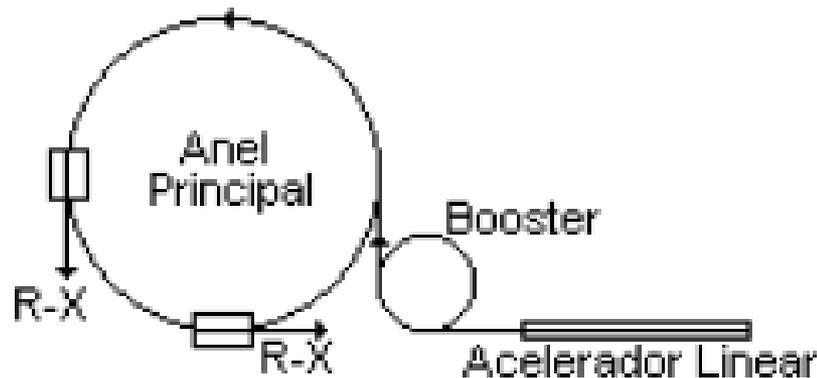
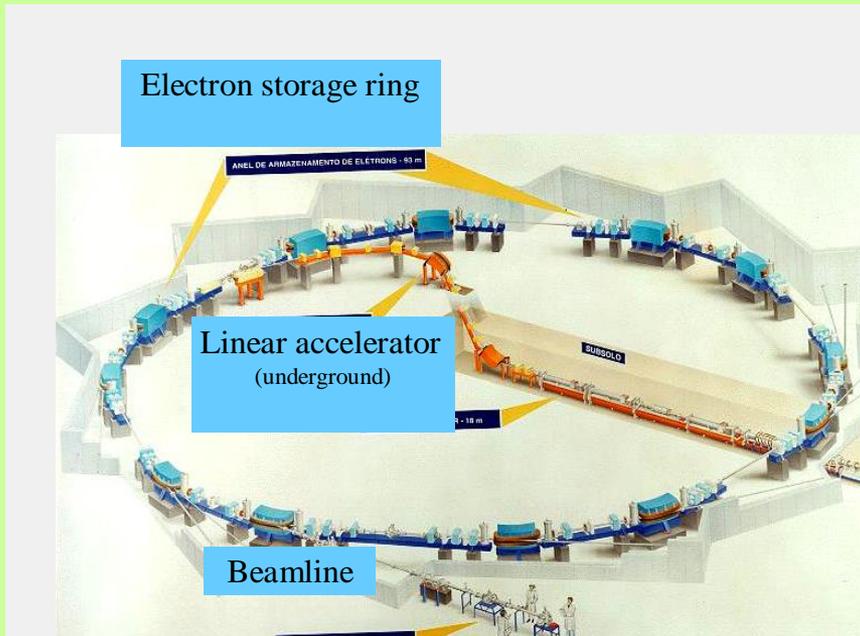
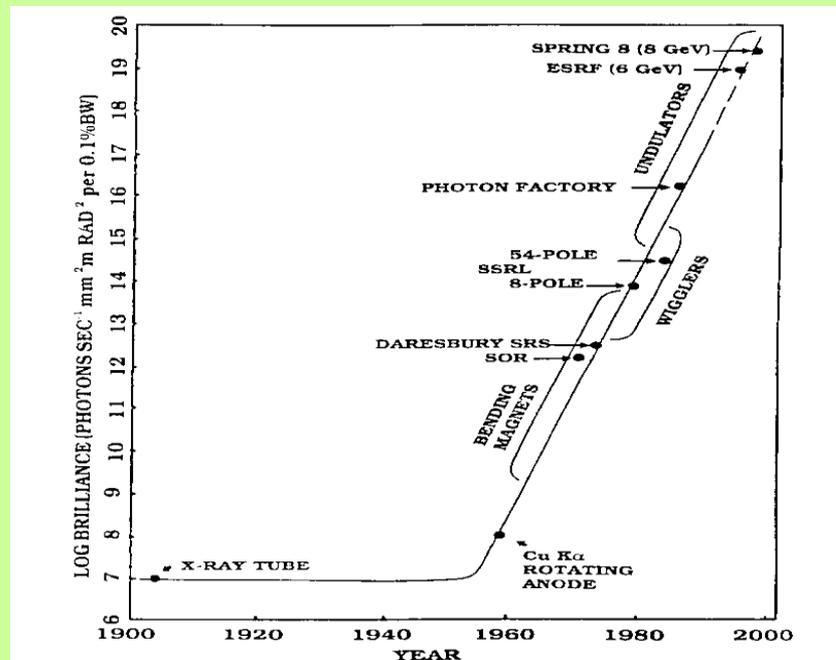


Figura 6. Esquema ilustrativo de uma fonte de luz síncrotron

Laboratório Síncrotron em Campinas



Brazilian Synchrotron Light Laboratory



The historical development of available X-ray flux

Tubo de raios X

- **Tubo de raios X: maior facilidade na realização das medidas e análise**
- **Medidas são realizadas com maior rapidez**
- **Baixa intensidade dos raios X e baixa resolução**

Laboratório Sincrotron

- **Alta Intensidade e alta resolução**
- **Acessórios para a realização de medidas em baixa e alta temperatura e pressão**
- **Maior dificuldade na realização das medidas: envio de projeto científico duas vezes ao ano.**

Espectro de raio-X - Tubo de Raios-X

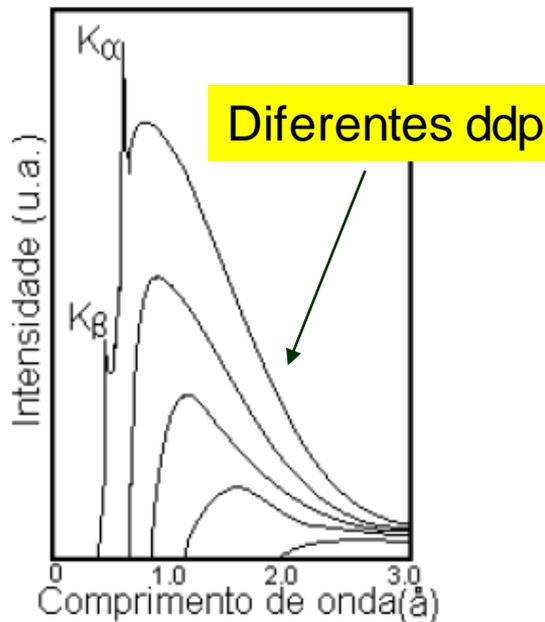
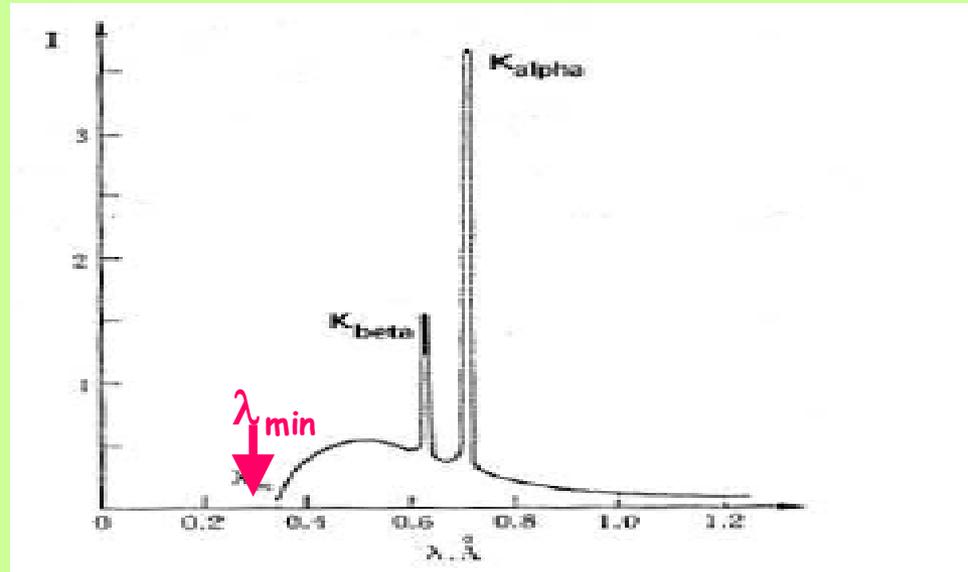
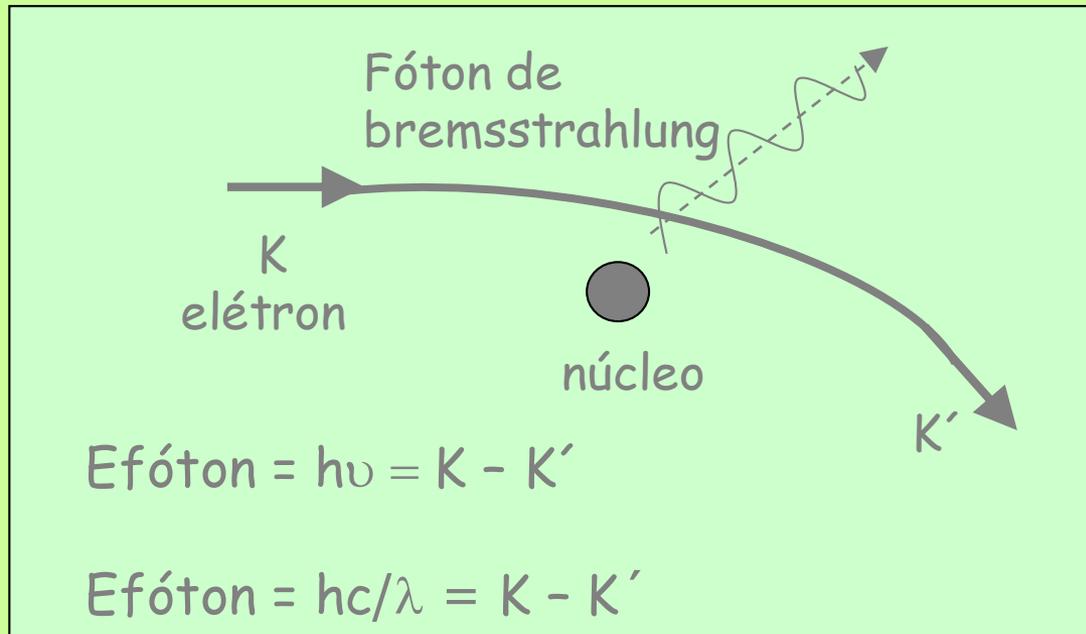


Figura 4. A relação entre a diferença de potencial entre os terminais do tubo e as intensidades de cada comprimento de onda produzido



- Componente continua - bremsstrahlung.
- Componente discreta - ionização do átomo do elemento que forma o anodo (fenômeno de fluorescência).
- Mínimo bem definido para uma dada energia dos elétrons, λ_{min} .

Parte continua do espectro - Bremsstrahlung



Causada pela Desaceleração do elétron

O fóton de menor comprimento de onda, λ_{min} , seria emitido quando o elétron perdesse o máximo (**toda**) de sua energia cinética durante a colisão ($K' = 0$).

$$\text{energia inicial do elétron } K = eV = hc/\lambda_{\text{min}}$$

determinando λ_{min}

$$\lambda_{\text{min}} = hc/eV = (12.40 \times 10^3)/V$$

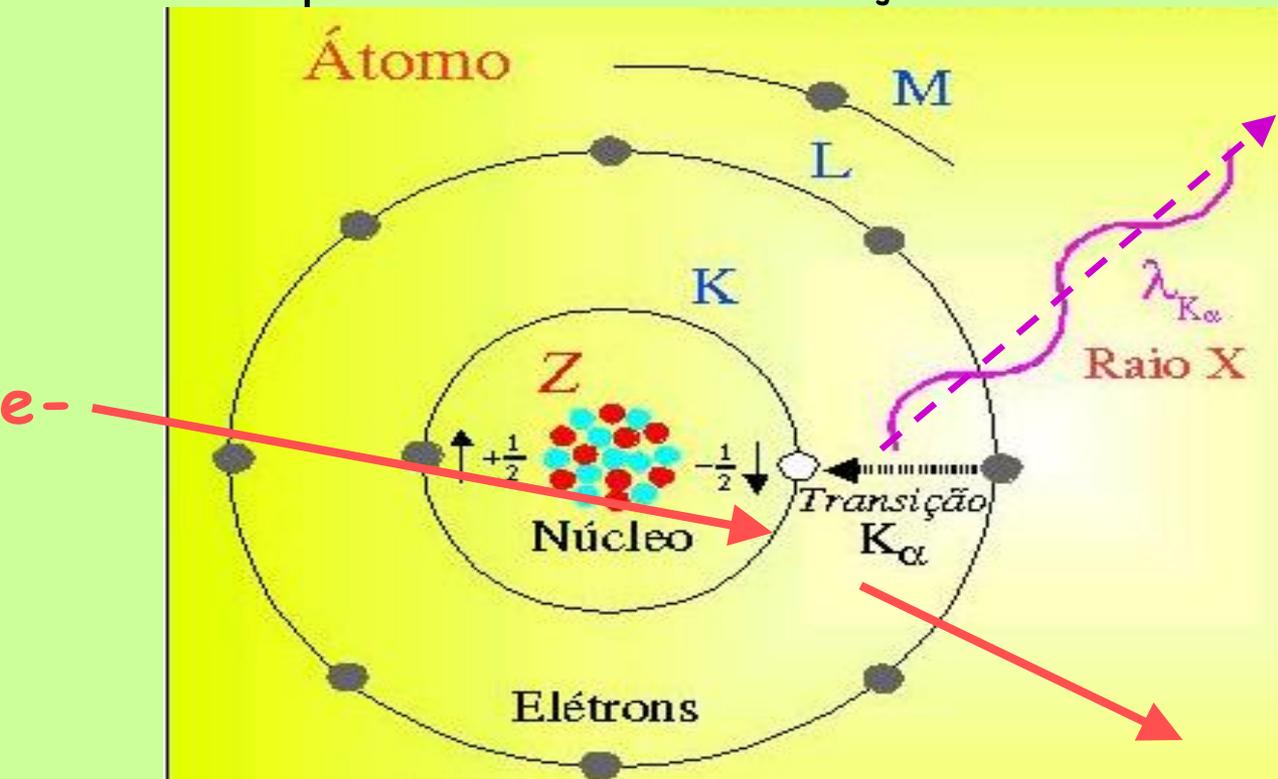
A intensidade total do espectro contínuo é dada por : $I = A_i Z V^m$, $m=2$

$A =$ cte de proporcionalidade, $I =$ corrente, $Z =$ número atômico, $V =$ ddp

Parte discreta do espectro

Elétrons do catodo (filamento) se chocam com os elétrons dos átomos arrancando-os.

No processo de recombinação

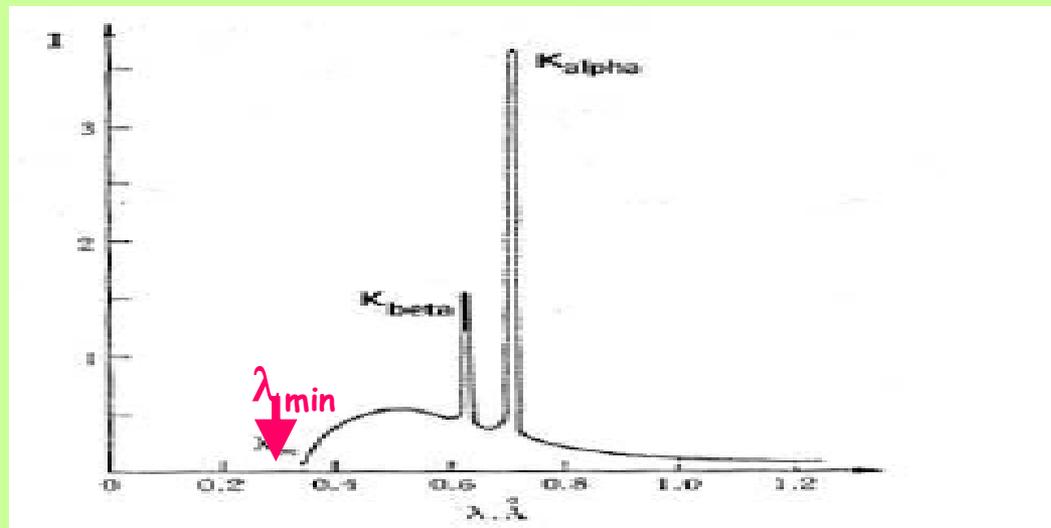
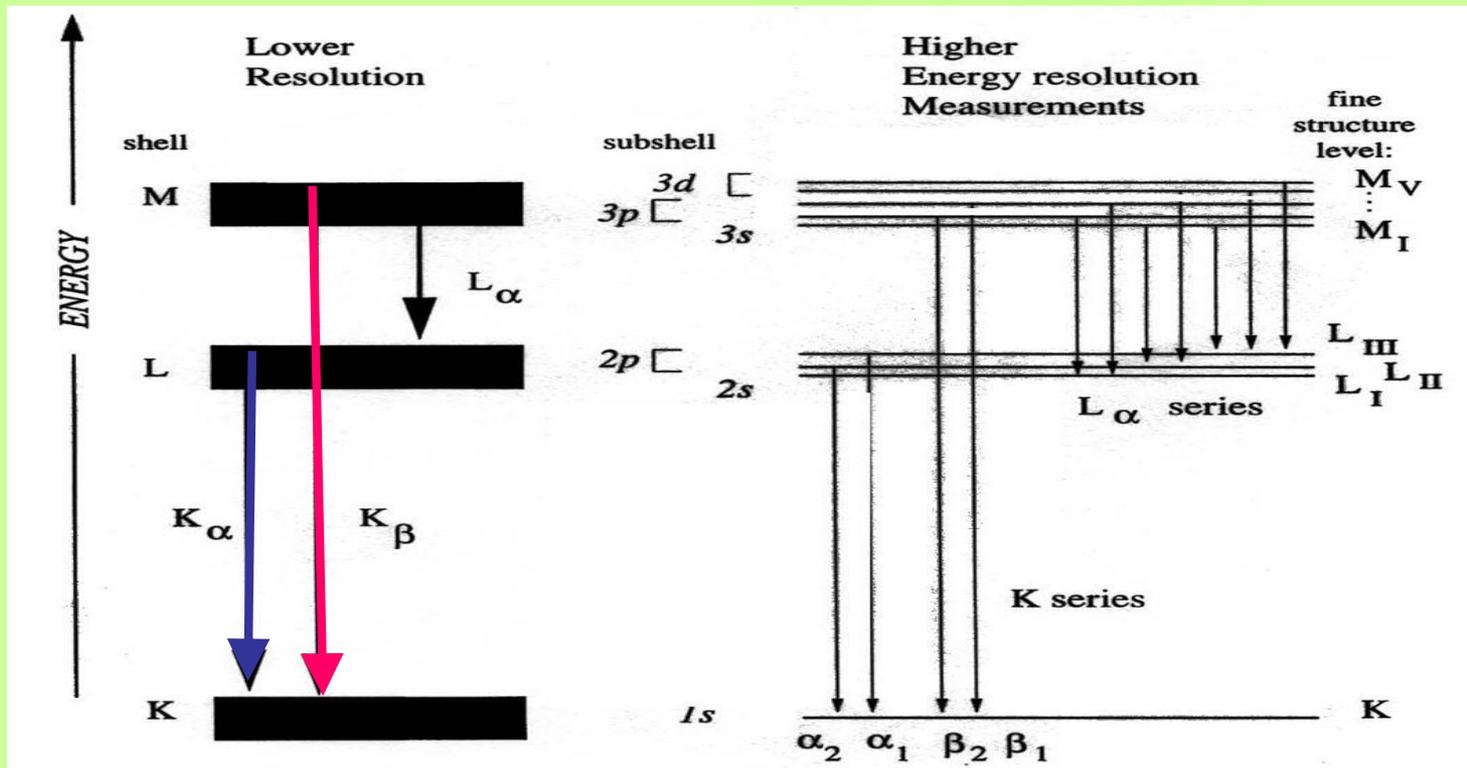


Emissão de fóton

A energia do fóton é dada pela diferença de energia das órbitas.

Idéia de órbitas

→ Niels Bohr



Possíveis comprimentos de onda (λ)

Copper Anodes	Bearden (1967)	Holzer et al. (1997)		Cobalt Anodes	Bearden (1967)	Holzer et al. (1997)
Cu $K\alpha_1$	1.54056Å	1.540598 Å		Co $K\alpha_1$	1.788965Å	1.789010 Å
Cu $K\alpha_2$	1.54439Å	1.544426 Å		Co $K\alpha_2$	1.792850Å	1.792900 Å
Cu $K\beta$	1.39220Å	1.392250 Å		Co $K\beta$	1.62079Å	1.620830 Å
Molybdenum Anodes				Chromium Anodes		
Mo $K\alpha_1$	0.709300Å	0.709319 Å		Cr $K\alpha_1$	2.28970Å	2.289760 Å
Mo $K\alpha_2$	0.713590Å	0.713609 Å		Cr $K\alpha_2$	2.293606Å	2.293663 Å
Mo $K\beta$	0.632288Å	0.632305 Å		Cr $K\beta$	2.08487Å	2.084920 Å

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA POR DIFRAÇÃO DE RAIO X

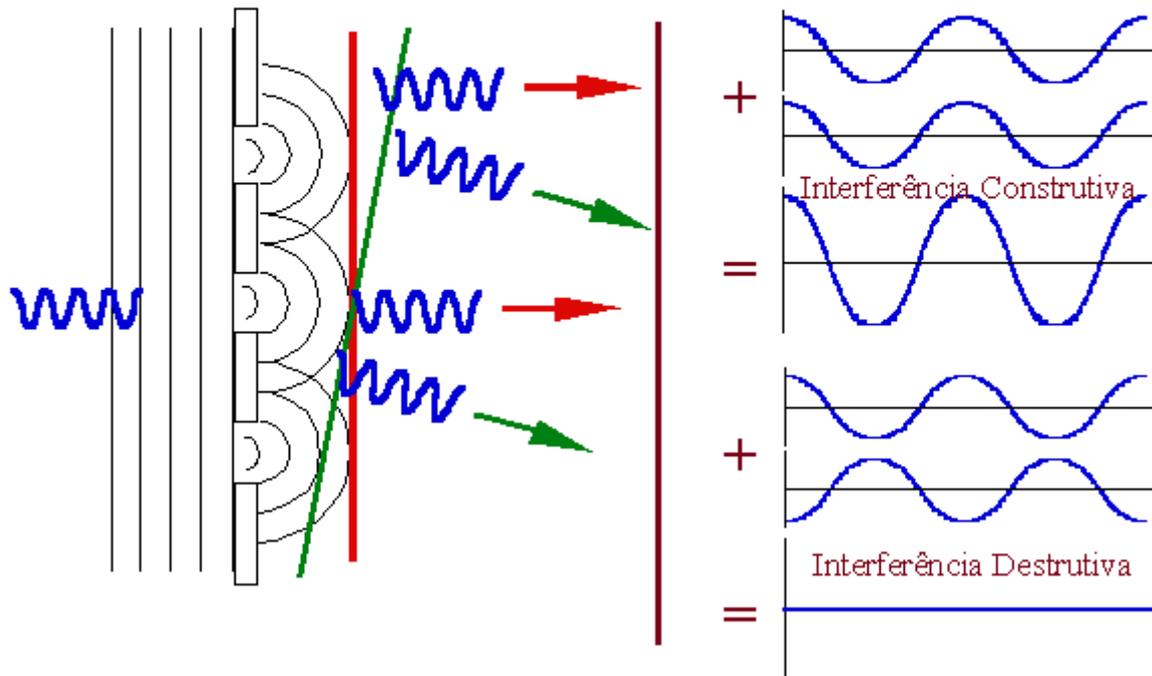
- O FENÔMENO DA DIFRAÇÃO:
- Quando um feixe de raios x é dirigido à um material cristalino, esses raios são difratados pelos planos dos átomos ou íons dentro do cristal

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA POR DIFRAÇÃO DE RAIO X

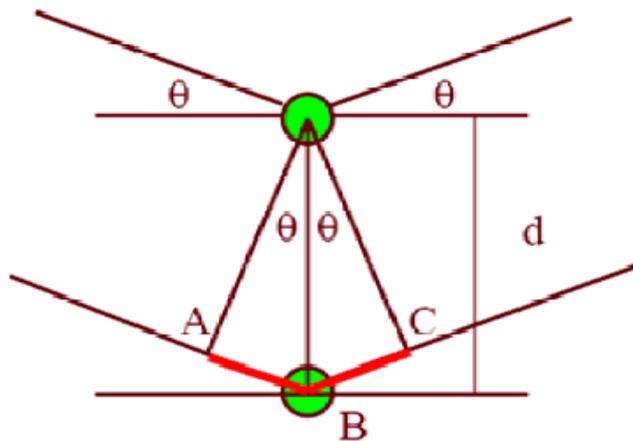
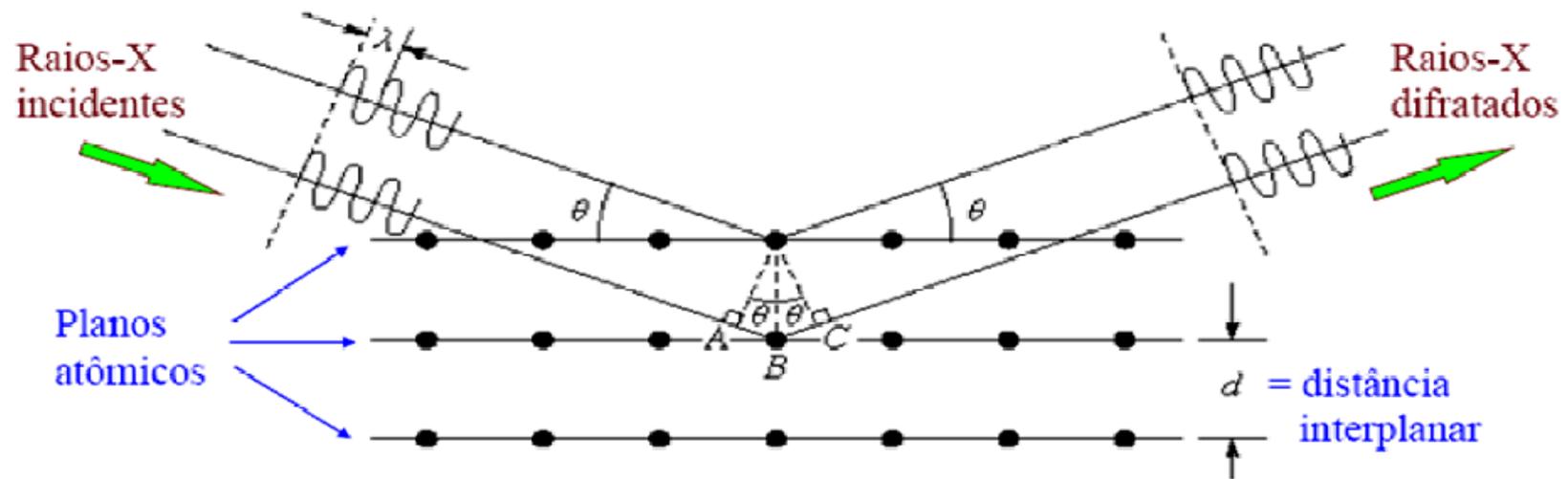
Difração

60

- Difração é um fenômeno de interferência



A lei de Bragg



Diferença de caminho dos dois raios:

$$AB + BC = 2AB = 2d \text{ sen}\theta$$

Condição para interferência construtiva

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

onde n é um número inteiro e

λ é o comprimento de onda do raio-x

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta$$

Considerando o triângulo reto OAB, temos que : $d \sin \theta = AB$ ou $2d \sin \theta = ABC$, então para que ocorra difração temos que:

$n\lambda = 2d \sin \theta$, equação de Bragg .

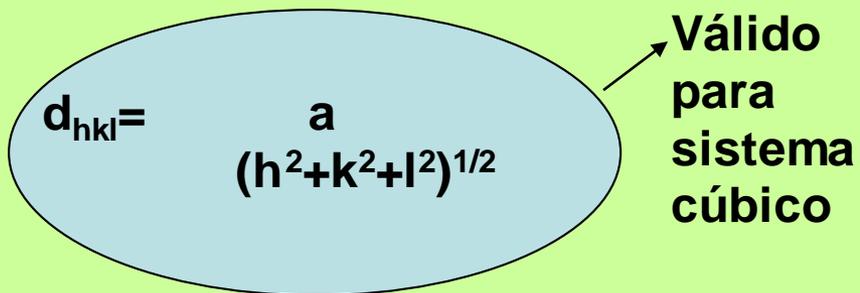
Relação entre a distancia entre planos cristalinos e o angulo de difração.

$n =$ ordem de difração $n = 1$ (111); $n = 2$ (222).....

Quando l é conhecido e medimos θ , podemos calcular d_{hkl} e descobrir as dimensões da cela unitária.

Em um sólido cristalino, temos infinitos números de planos de rede com diferentes índices de Miller e cada conjunto de planos terá um valor de d_{hkl} .

Os diferentes espaços interplanares podem ser obtidos conhecendo-se o sistema cristalino


$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

Válido para sistema cúbico

A utilização dos índices de Miller para representação de planos é prática por necessitar apenas de três (ou quatro) índices (e não de expressões geométricas) para representar planos,

O plano (200) é o plano que corta a célula em duas partes iguais, enquanto o (300) corta o cristal a 1/3 de sua largura, e assim por diante.

Utilizando essa representação de planos, podemos aplicá-la à lei de Bragg da seguinte forma:

Para calcular a distância entre dois planos cristalinos (distância interplanar), quando $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, utilizamos a expressão abaixo:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Onde a, b e c são os parâmetros de rede do cristal considerado. Como exemplo, calcularemos a distância entre dois planos 220 (hkl=220) do cristal de NaCl (simetria cúbica, com parâmetros de rede $a=b=c=5.640\text{\AA}$).

$$\begin{aligned}
 d_{hkl} &= \frac{1}{\sqrt{\frac{2^2}{5.640^2} + \frac{2^2}{5.640^2} + \frac{0^2}{5.640^2}}} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{31.8096} + \frac{4}{31.8096} + \frac{0}{31.8096}}} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\frac{8}{31.8096}}} = 1.994 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Substituindo então o valor na lei de Bragg, podemos encontrar o ângulo de Bragg (ângulo onde há um pico de intensidade devido à interferência construtiva das ondas espalhadas) relativo a esse plano:

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

$$1.54 = 2(1.994) \sin \theta$$

$$\sin \theta = \frac{1.54}{3.988} = 0.386$$

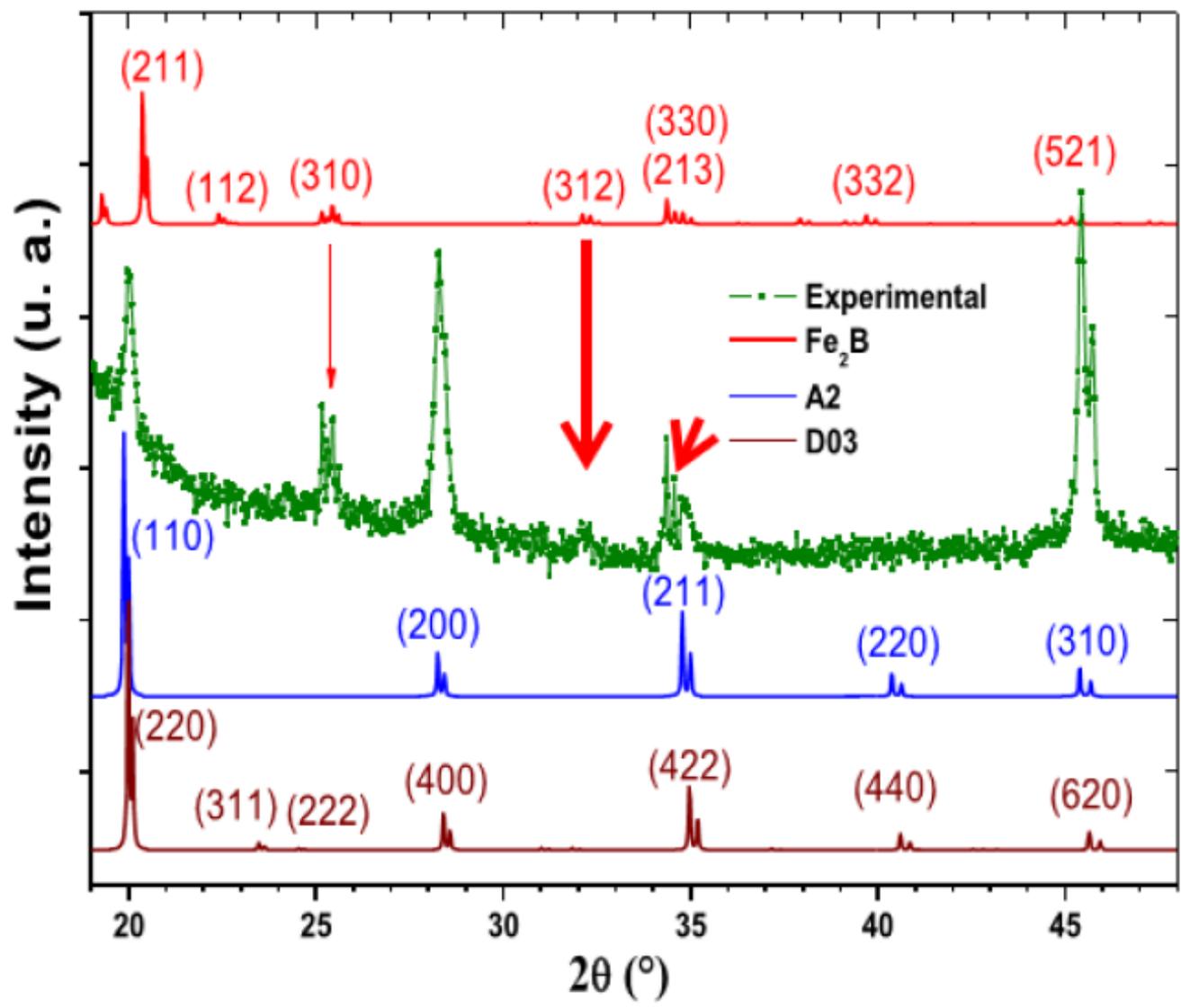
$$\theta = 22.7^\circ$$

O significado desses cálculos é que, incidindo um feixe de raios-x a um ângulo de incidência de 22.7° , haverá um pico de intensidade, devido ao plano 220.

PLANOS DE DIFRAÇÃO

Família	$(h^2+k^2+l^2)$	Planos de Difração	
		CCC	CFC
{100}	1		
{110}	2	X	
{111}	3		X
{200}	4	X	X
{210}	5		
{211}	6	X	
{220}	8	X	X
{221}	9		
{310}	10	X	

Qual a razão de nem todos os planos serem difratados?



O posicionamento dos átomos influenciam na difração?

- Vamos imaginar as duas células unitárias abaixo;
- Ambas são ortorrômbicas;
- Com dois átomos dentro da célula unitária;
- A célula da esquerda é base centrada;
- A célula da direita é corpo centrado.

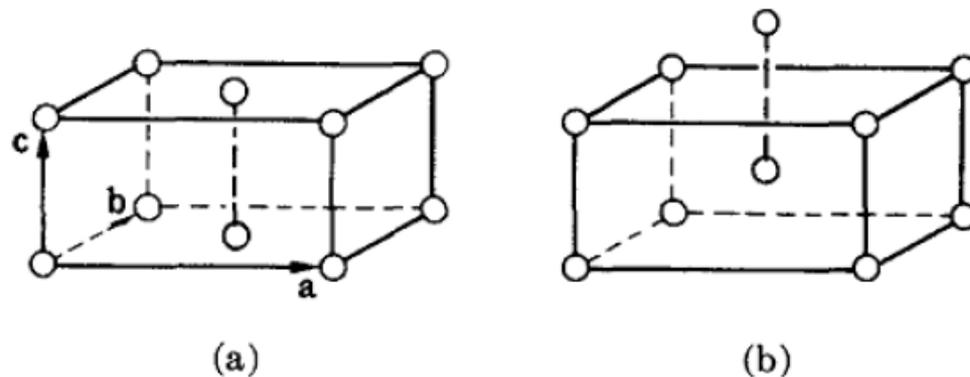
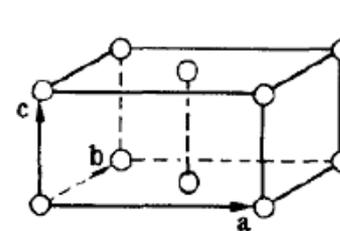
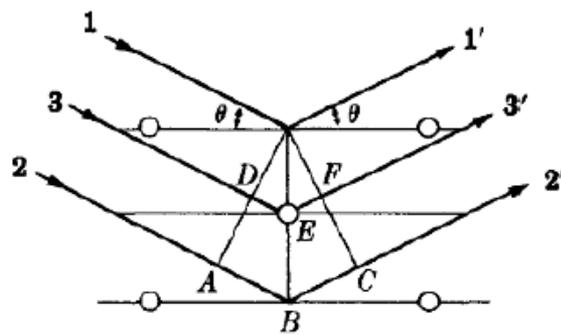
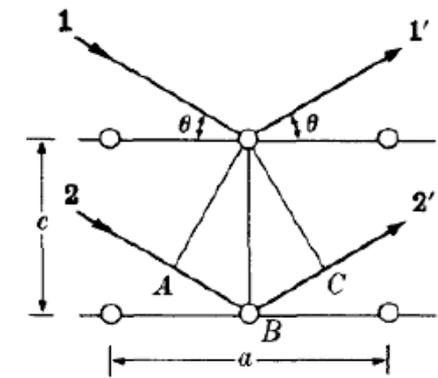


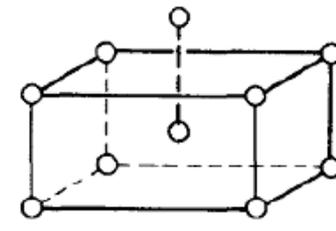
Fig. 4-1 (a) Base-centered and (b) body-centered orthorhombic unit cells.

O posicionamento dos átomos influenciam na difração?

- Considere as reflexões do plano (001);
- No caso da célula unitária de base centrada;
- A Lei de Bragg será satisfeita para algum θ e λ ;
- No caso da célula unitária de corpo centrada;
- Existe um plano atômico intermediário;
- No caso dos raios 1 e 2, existe uma condição para satisfazer a Lei de Bragg;
- Os raios 3 está completamente fora de fase e anula o efeito da difração;
- Por essa razão, não existe a difração do plano (001).



(a)



(b)

The intensity of the diffraction peaks are determined by the arrangement of atoms in the entire crystal

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$
$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$



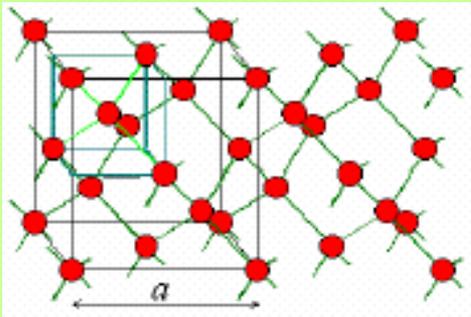
- The structure factor F_{hkl} sums the result of scattering from all of the atoms in the unit cell to form a diffraction peak from the (hkl) planes of atoms
- The amplitude of scattered light is determined by:
 - where the atoms are on the atomic planes
 - this is expressed by the fractional coordinates x_j y_j z_j
 - what atoms are on the atomic planes
 - the scattering factor f_j quantifies the efficiency of X-ray scattering at any angle by the group of electrons in each atom
 - The scattering factor is equal to the number of electrons around the atom at $0^\circ \theta$, the drops off as θ increases
 - N_j is the fraction of every equivalent position that is occupied by atom j

Difração de Raios-X

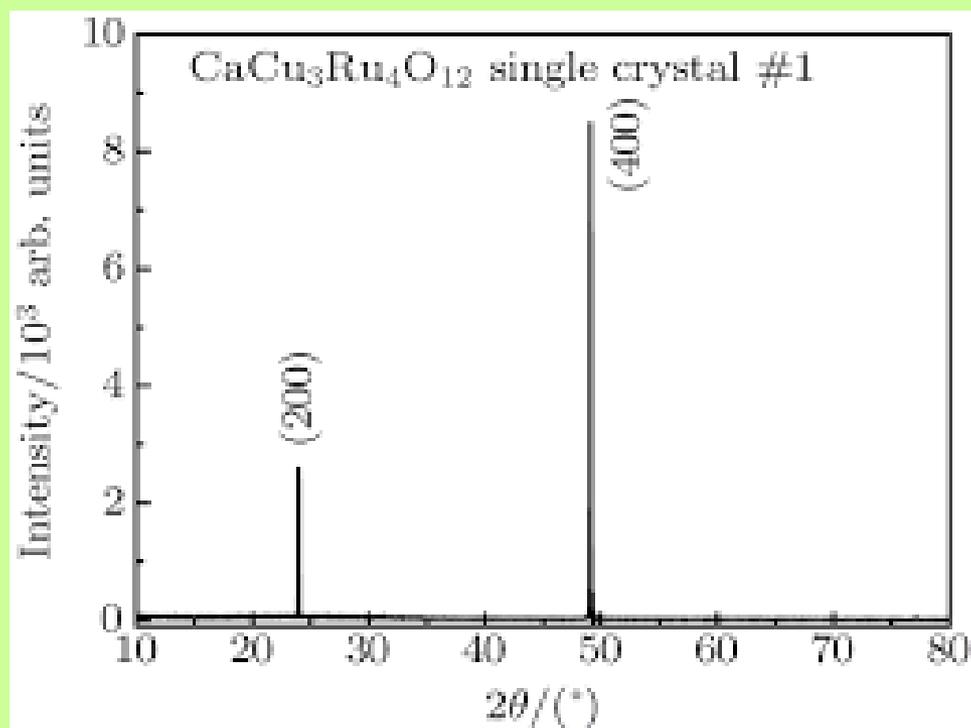
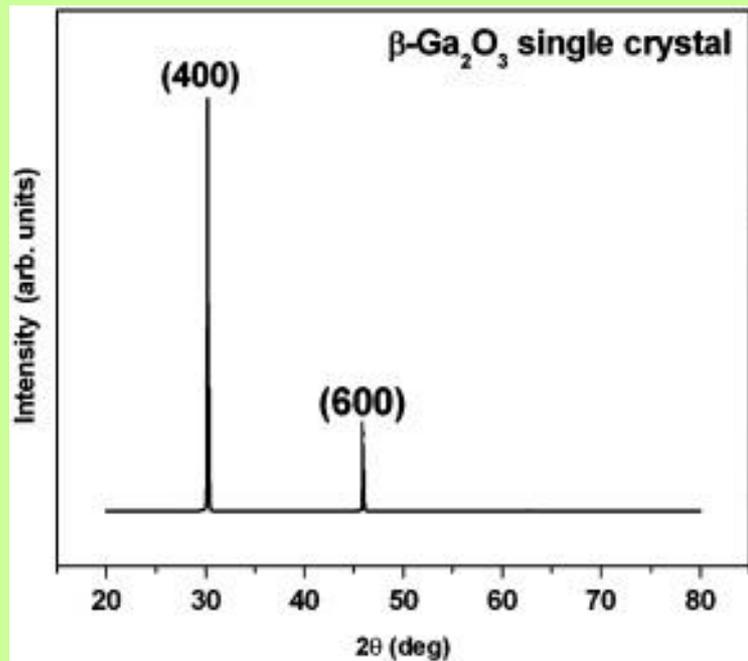
- Materiais podem ser constituídos de **cristais únicos (single crystals)** ou serem **policristalinos**.
- As propriedades geralmente variam com a orientação do cristal único (i.e., são **anisotrópicas**), mas são geralmente não-direcionais (i.e., **isotrópicas**) em materiais policristalinos com domínios (ou grãos) orientados aleatoriamente.
- Alguns materiais podem ter mais que uma estrutura cristalina. Isto é conhecido como **polimorfismo** (ou **alotropia**).
- A **difração de raios-X** é usada para determinar a **estrutura cristalina**, o **espaçamento interplanar** e o **grau de cristalinidade**.

Monocristais

Os monocristais são compostos sólidos de átomos organizados num modelo periódico tridimensional que se estende por todo o material.



Amostra é uma rede única (monocristal),

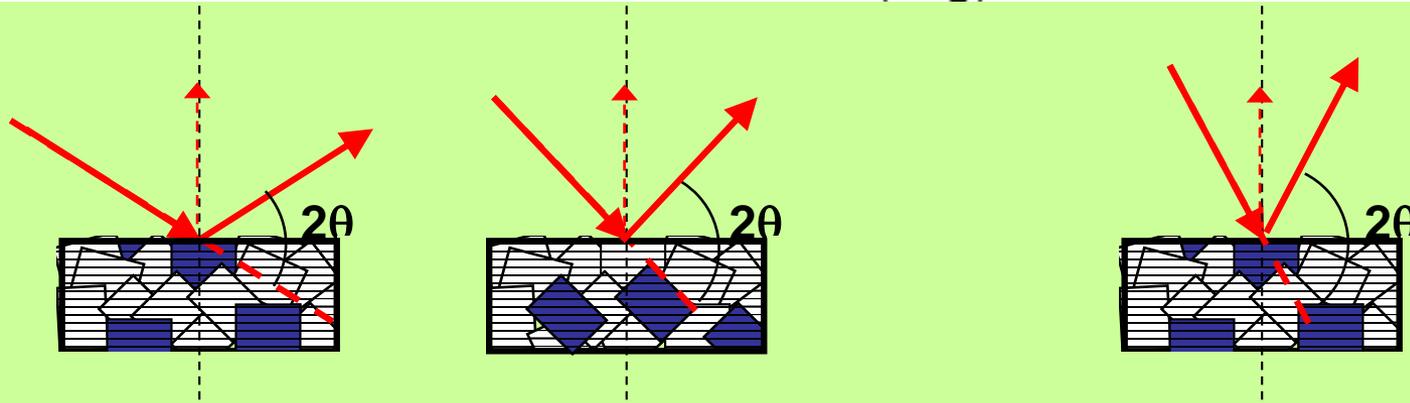
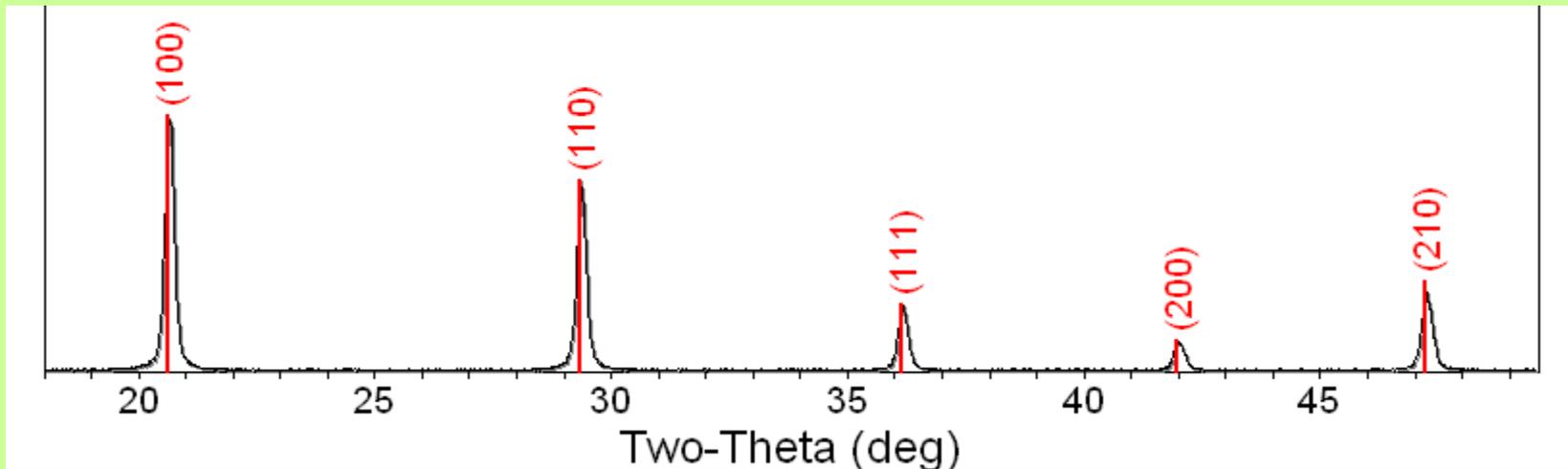


Policristais

Os policristais são sólidos formados por muitos pequenos monocristais (grãos) com diferentes orientações.



Uma amostra policristalina deve conter milhares de cristalitos. Portanto, todos os picos de difração possíveis devem ser observados.



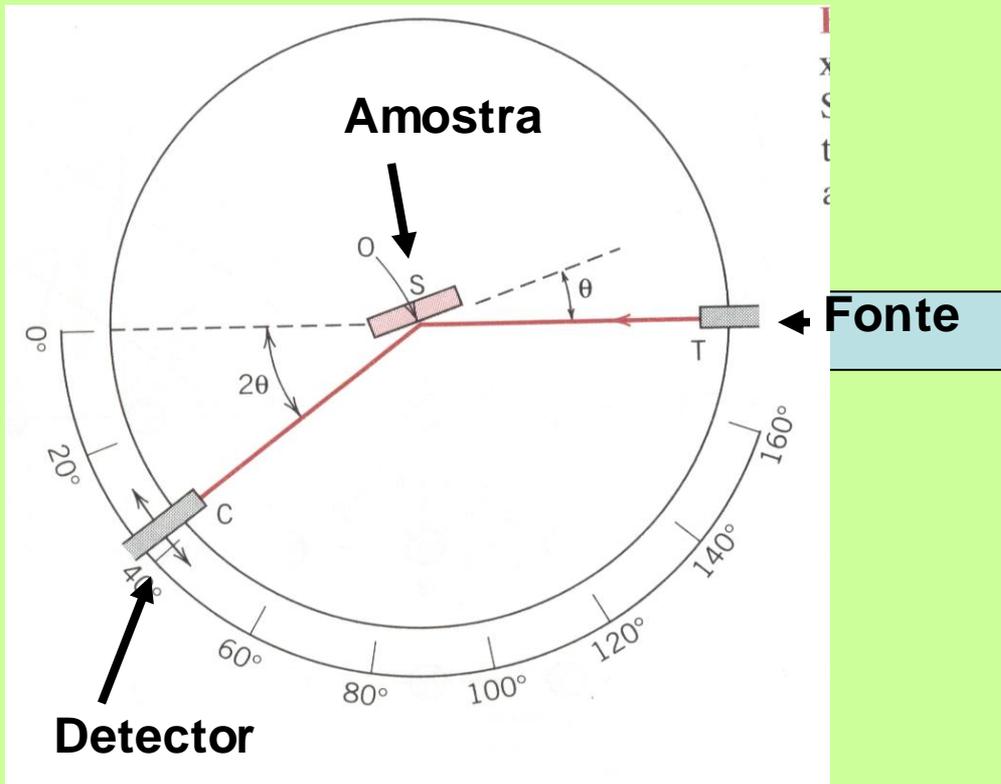
- Para cada conjunto de planos, haverá uma pequena porcentagem de cristalitos adequadamente orientados para difractar (o plano perpendicular divide os feixes incidente e difratado).
- Os pressupostos básicos da difração de pó são que, para cada conjunto de planos, há um número igual de cristalitos que difratará e que há um número estatisticamente relevante de cristalitos, não apenas um ou dois.

TÉCNICAS DE DIFRAÇÃO

- Técnica do pó:

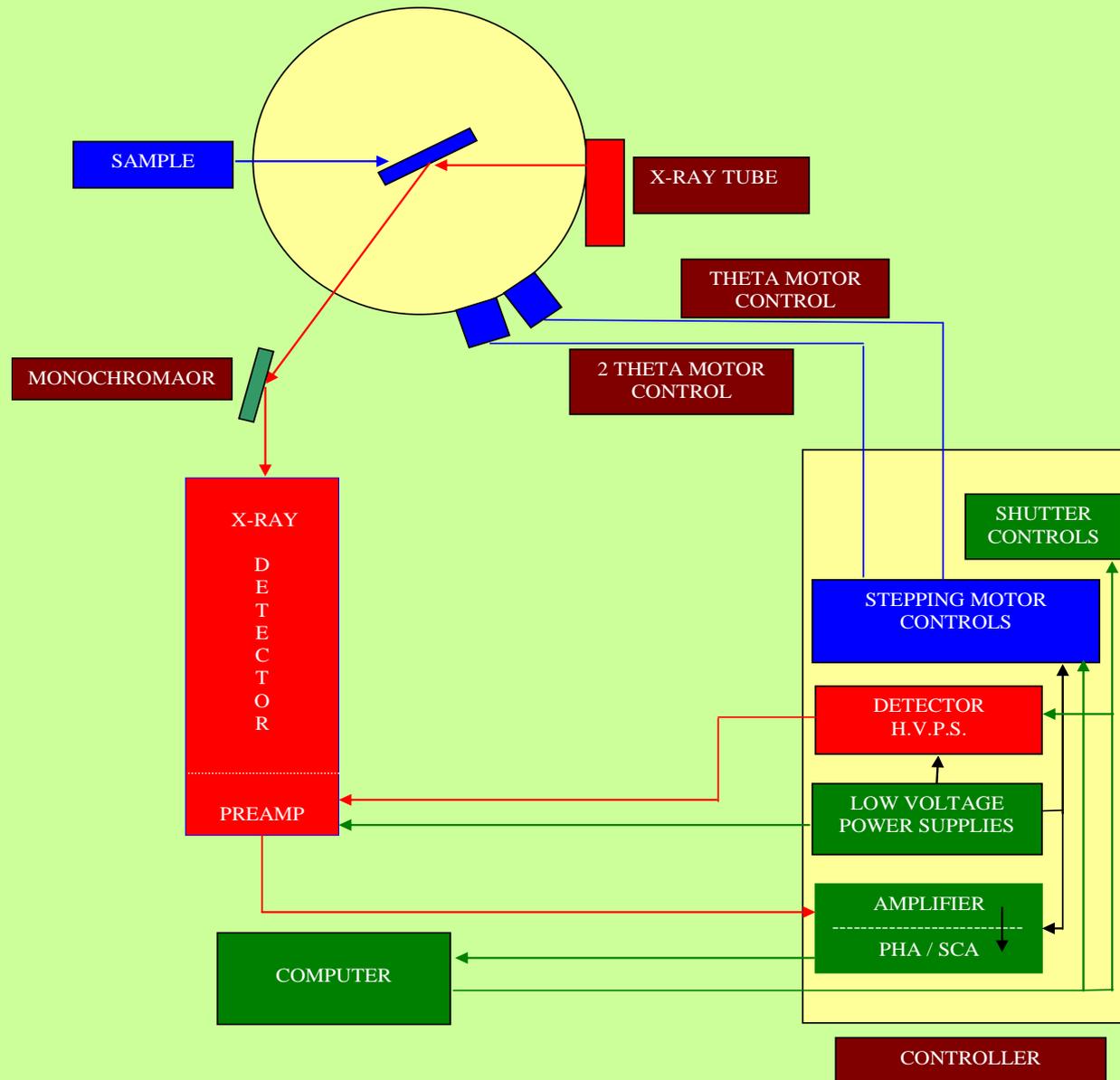
É bastante comum, o material a ser analisado encontra-se na forma de pó (partículas finas orientadas ao acaso) que são expostas à radiação x monocromática. O grande número de partículas com orientação diferente assegura que a lei de Bragg seja satisfeita para alguns planos cristalográficos

O DIFRATOMÊTRO DE RAIOS X



- T= fonte de raio X
- S= amostra
- C= detector
- O= eixo no qual a amostra e o detector giram

O difractoômetro de pó convencional theta / 2theta

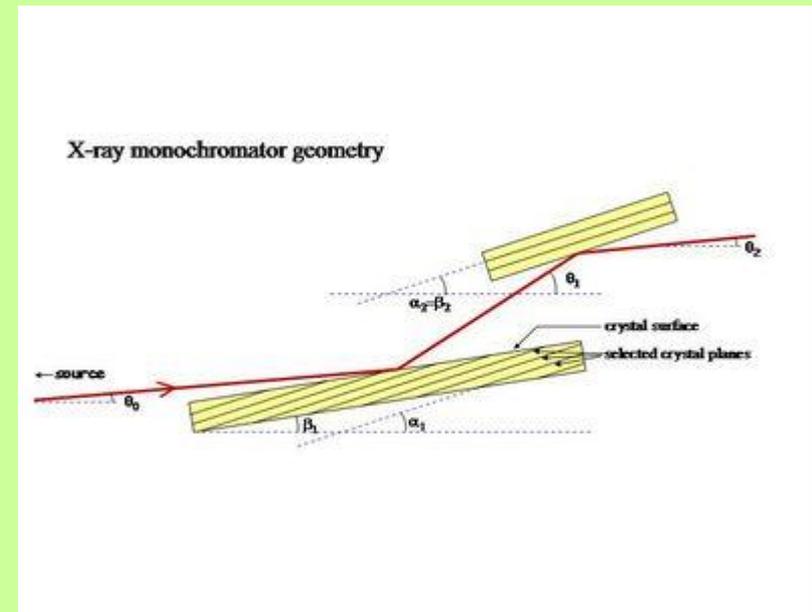
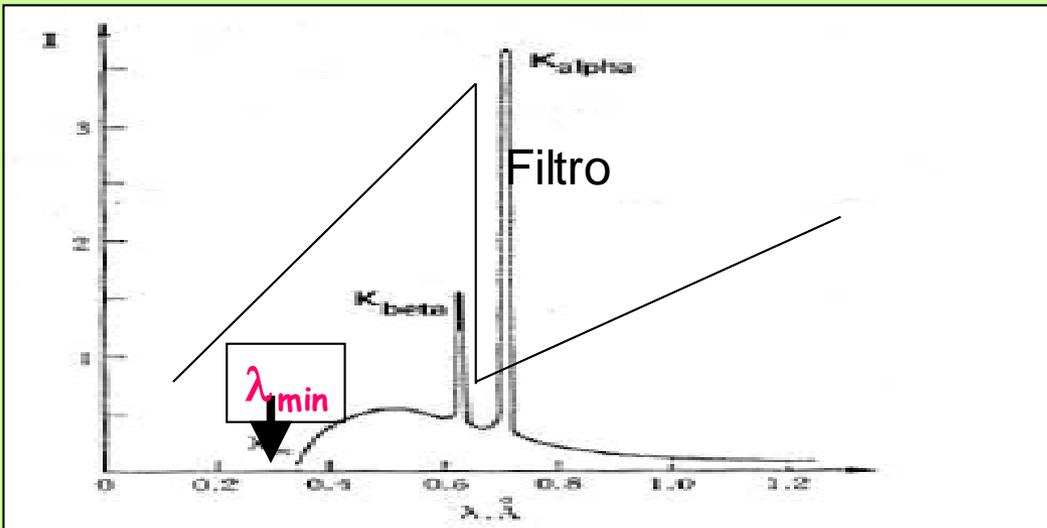


Comprimento de onda da fonte de raios X?

- Para realizar um experimento de difração de raios-x, um “único” comprimento de onda deve ser utilizado.
- Como obter um único comprimento de onda?

1- Filtro: Ni, Fe, etc....

2- Monocromador



Detetores de raios-X

Filme fotográfico

Telas fluorescentes

Câmara de ionização

Detetores de estado sólido (semicondutores)

Detetores de cintilação (NaI dopado com TI)

Detetor sensível a posição

-Porta amostras

Amostras na forma de pó (preparação da amostra)

Amostras na forma de filmes finos

-Geometria do goniômetro

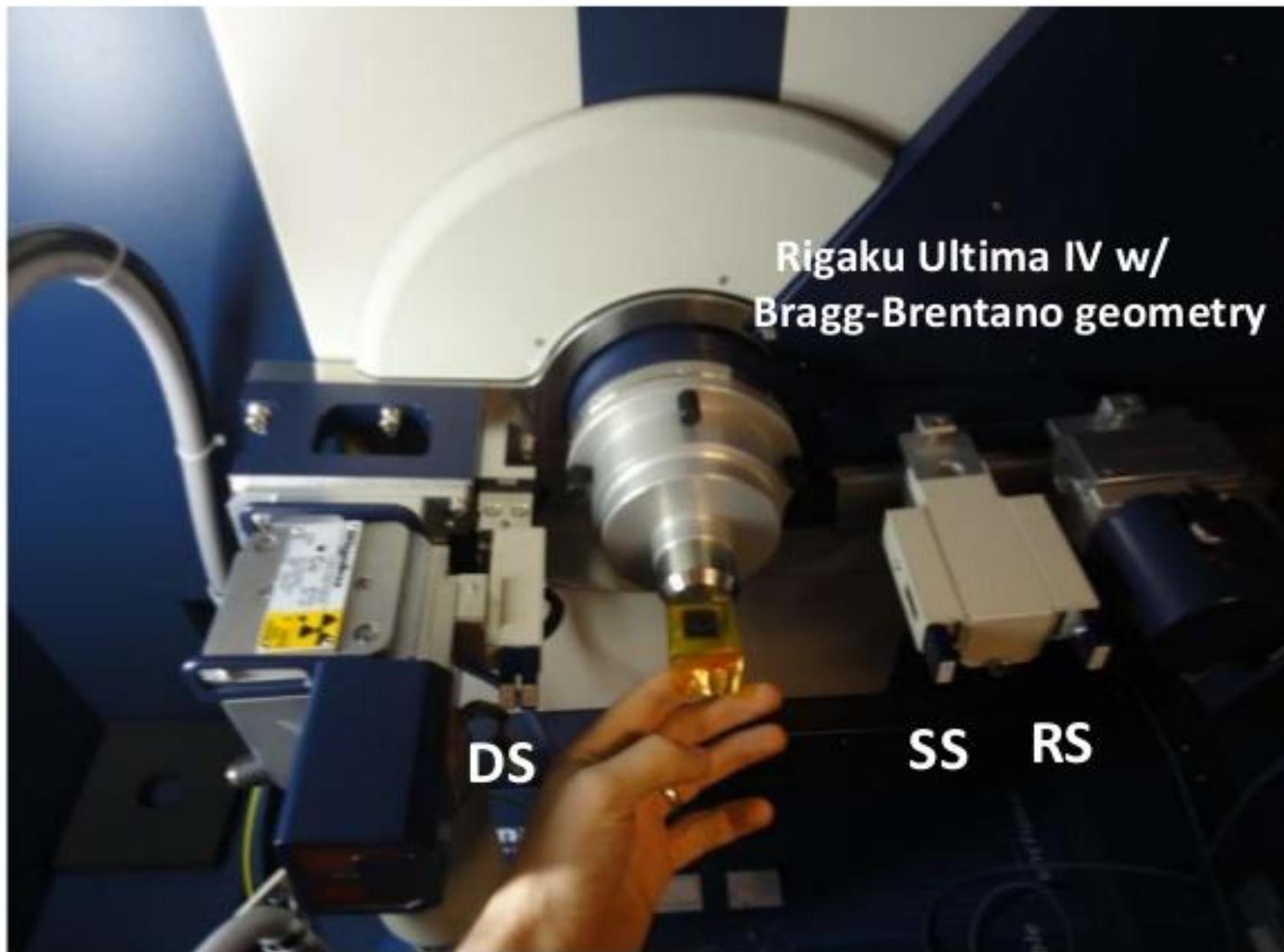
- Medidas em diferentes temperaturas e pressão : estudos de transição de fase.

Rigaku Ultima IV w/
Bragg-Brentano geometry

DS

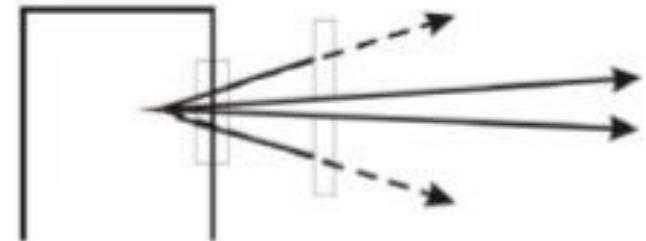
SS

RS



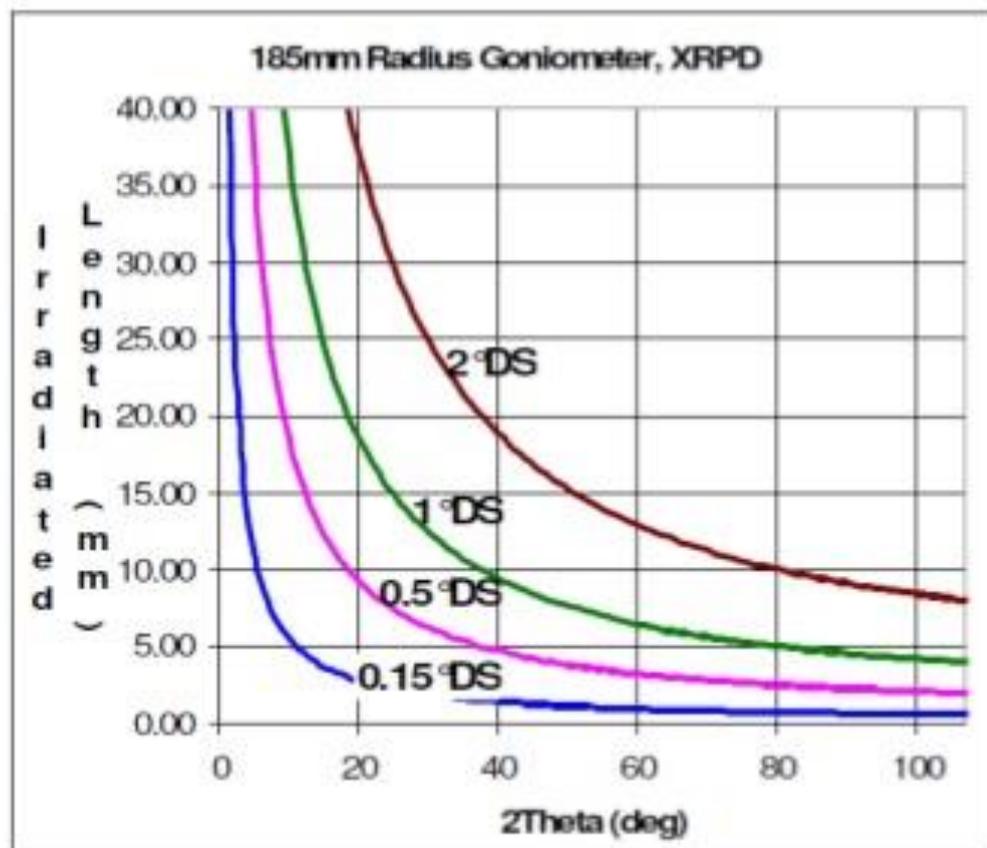
Divergence slits are used to limit the divergence of the incident X-ray beam.

- The slits block X-rays that have too great a divergence.
- The size of the divergence slit influences peak intensity and peak shapes.
- Narrow divergence slits:
 - reduce the intensity of the X-ray beam
 - reduce the length of the X-ray beam hitting the sample
 - produce sharper peaks
 - the instrumental resolution is improved so that closely spaced peaks can be resolved.

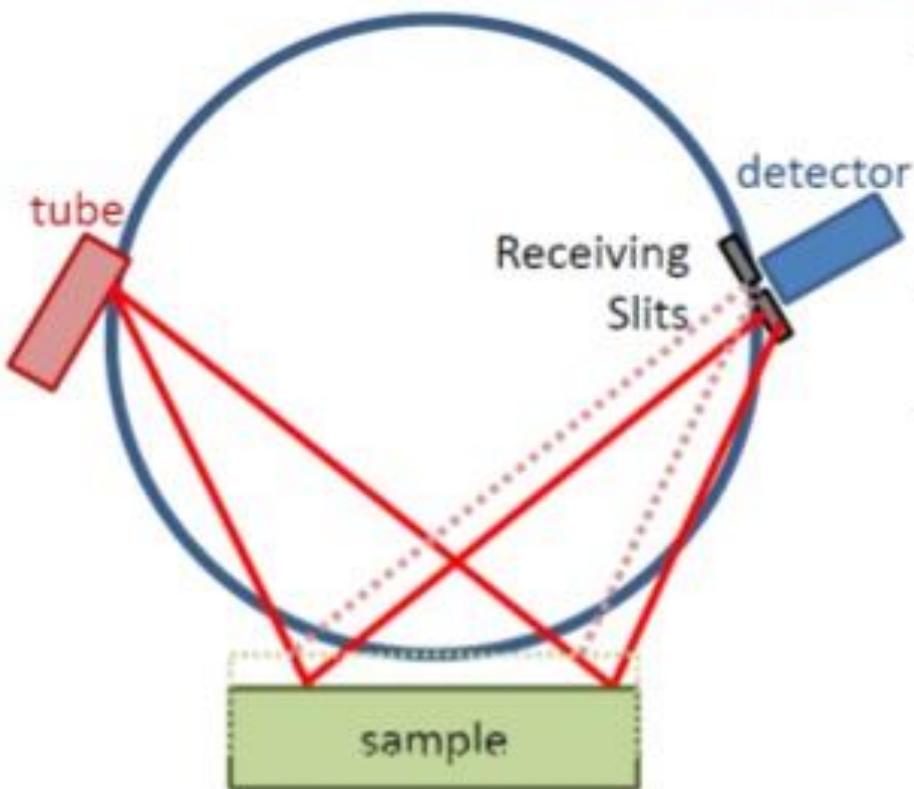


One by-product of the beam divergence is that the length of the beam illuminating the sample becomes smaller as the incident angle becomes larger.

- The length of the incident beam is determined by the divergence slit, goniometer radius, and incident angle.
- This should be considered when choosing a divergence slits size:
 - if the divergence slit is too large, the beam may be significantly longer than your sample at low angles
 - if the slit is too small, you may not get enough intensity from your sample at higher angles
 - Appendix A in the SOP contains a guide to help you choose a slit size.
- The width of the beam is constant: 12mm for the Rigaku RU300.



Sample Displacement Error



- When the sample is not on the focusing circle, the X-ray beam does not converge at the correct position for the detector.
- The observed peak position is incorrect.
- This is the greatest source of error in most data
- This is a systematic error:

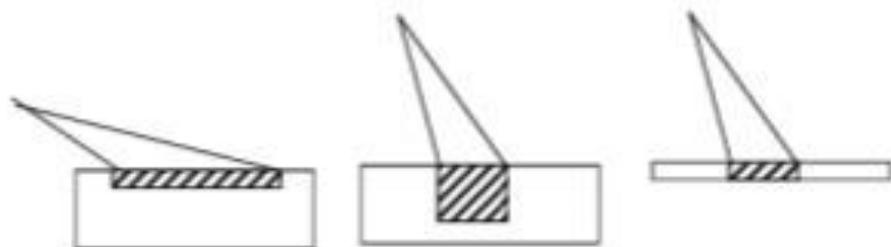
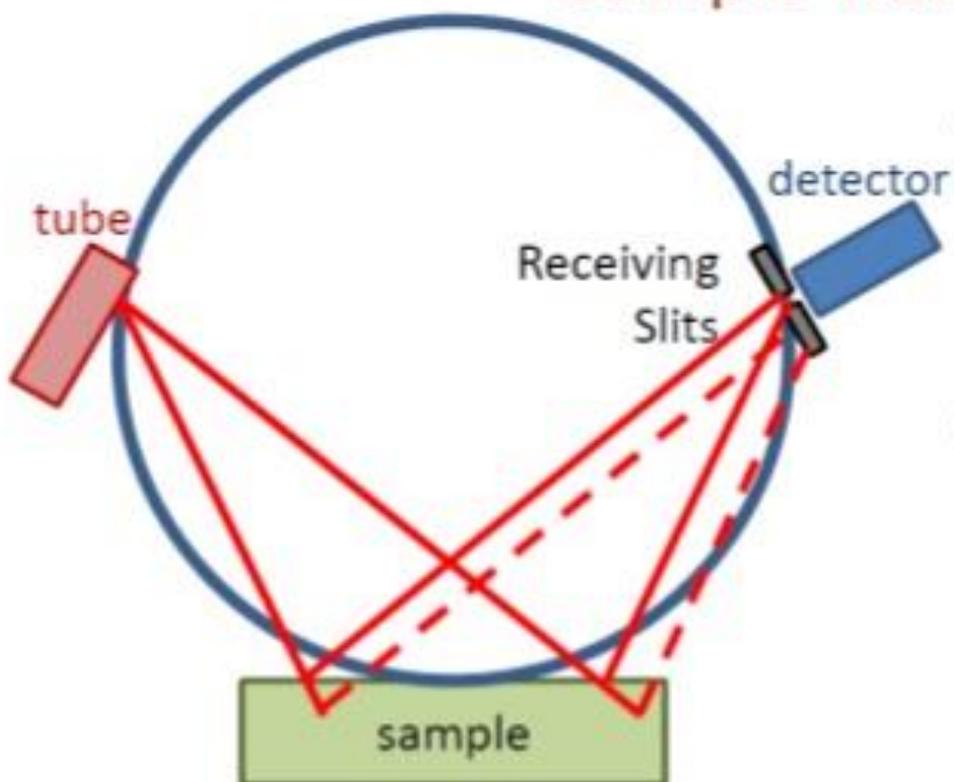
$$\Delta 2\theta = -\frac{2s \cos \theta}{R} \text{ (in radians)}$$

- s is the amount of displacement, R is the goniometer radius.
- at 28.4° 2θ , $s=0.006''$ will result in a peak shift of 0.08°

Ways to compensate for sample displacement:

- This is most commonly analyzed and compensated for using data analysis algorithms
- For sample ID, simply remember that your peak positions may be shifted a little bit
- Historically, the internal calibration standard was required for publication quality data
 - The computer algorithms for calculating the displacement error are now much better
- Can be minimized by using a zero background sample holder
- Can be eliminated by using parallel-beam optics

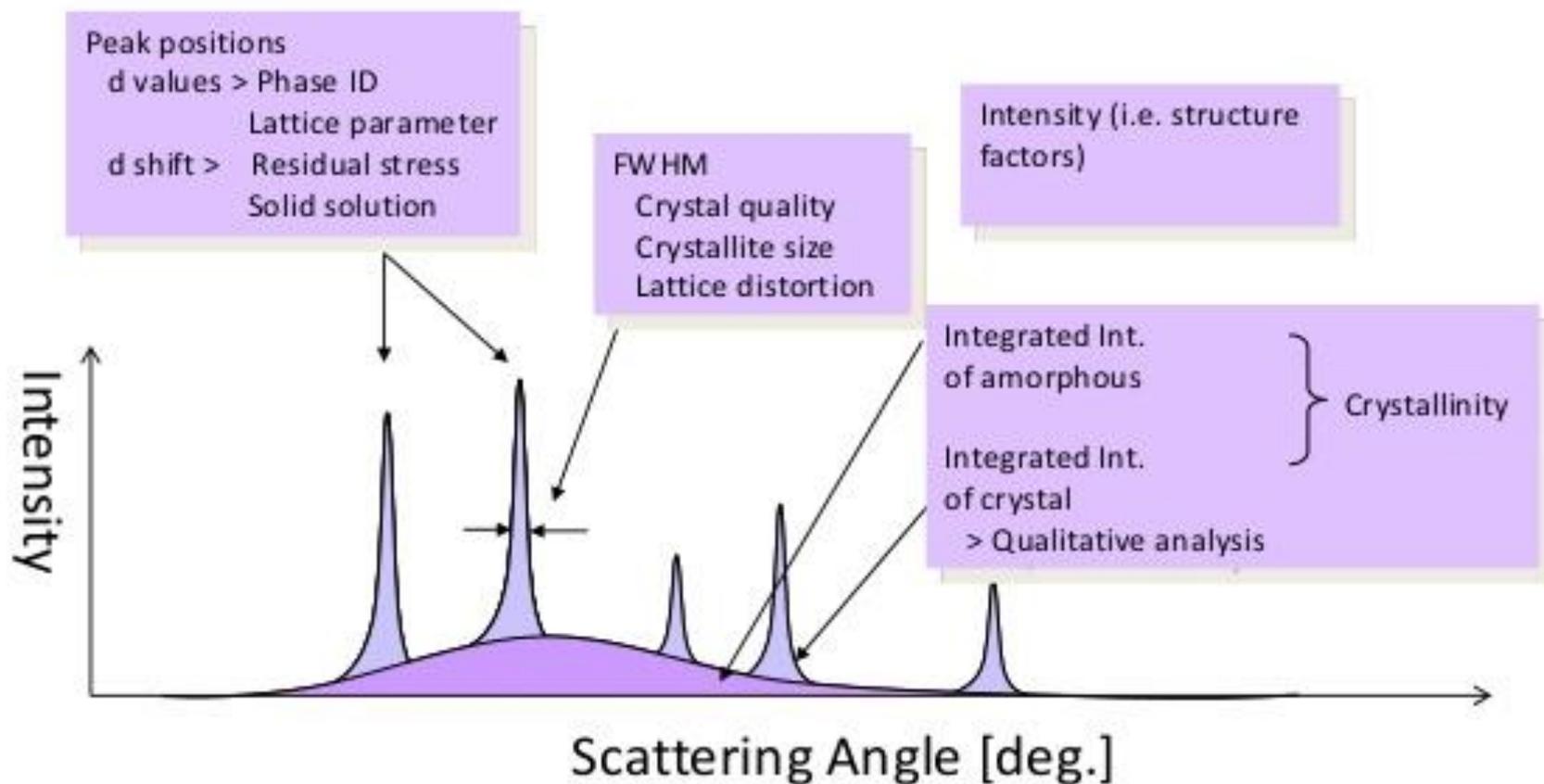
Sample Transparency Error



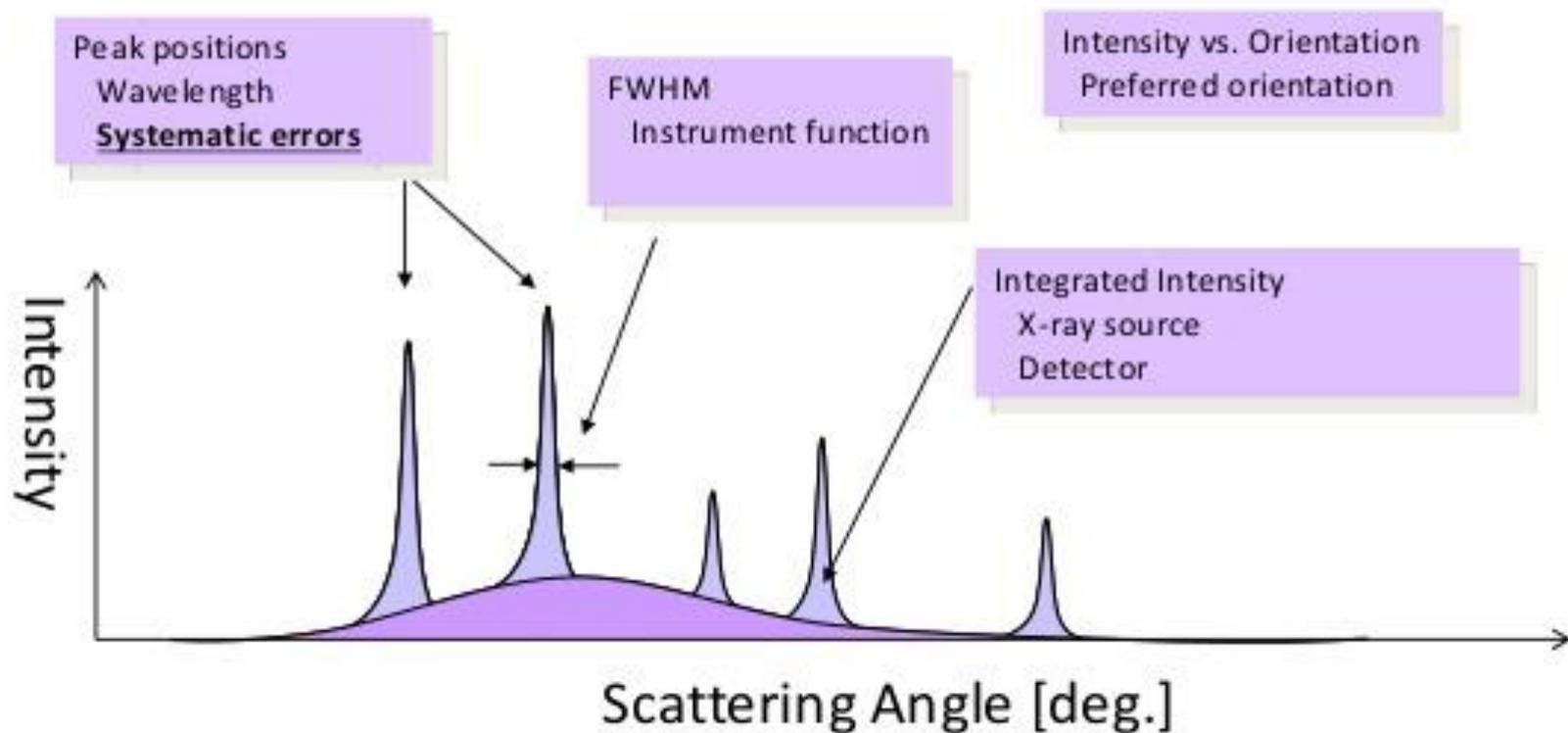
- X Rays penetrate into your sample
 - depth of penetration depends on:
 - the mass absorption coefficient of your sample
 - the incident angle of the X-ray beam
- This produces errors because not all X rays are diffracting from the same location in your sample
 - Produces peak position errors and peak asymmetry
 - Greatest for organic and low absorbing (low atomic number) samples
- Can be eliminated by using parallel-beam optics
- Can be reduced by using a thin sample

Anatomy of diffraction pattern

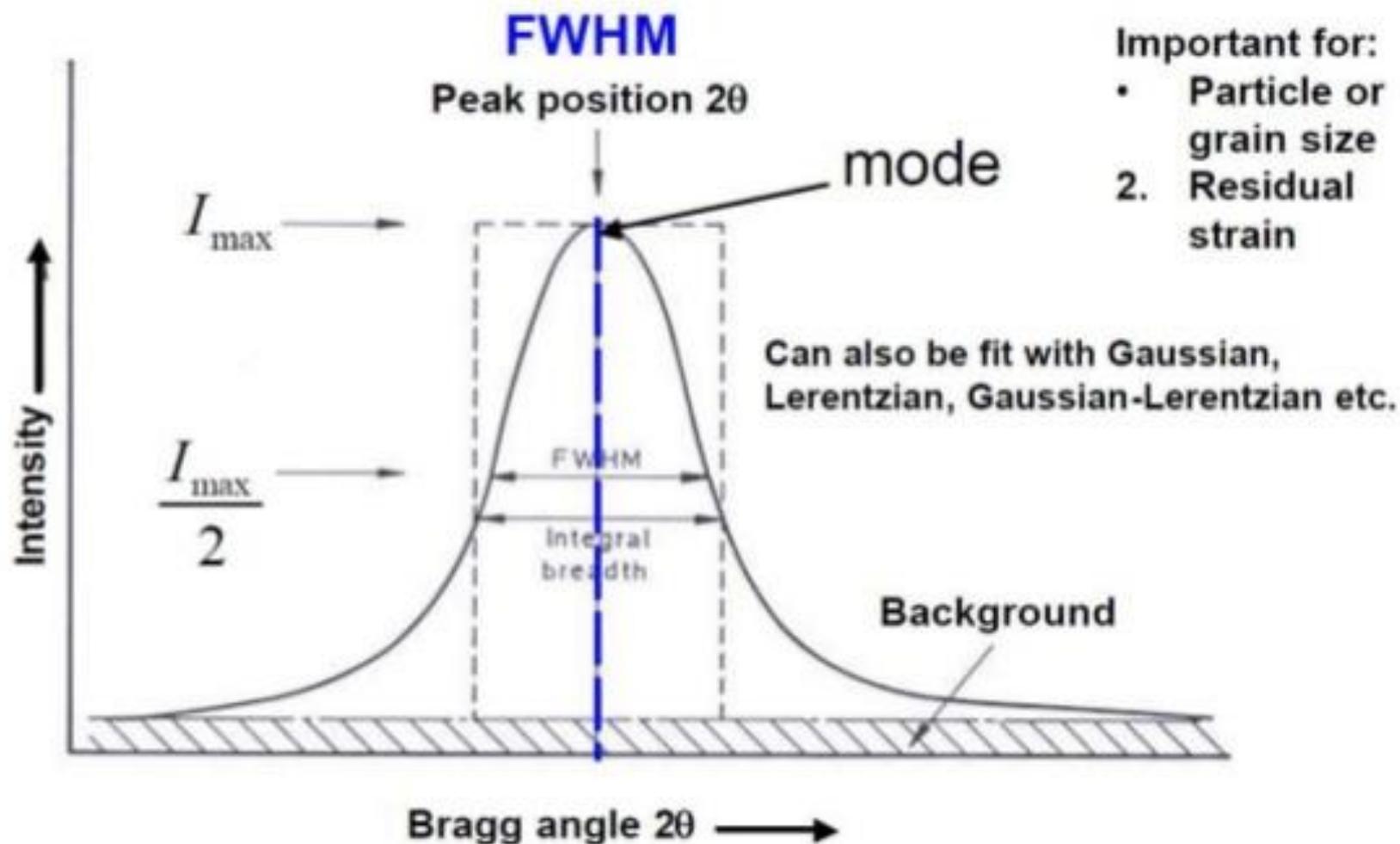
- Sample -



Anatomy of diffraction pattern - Instrument -

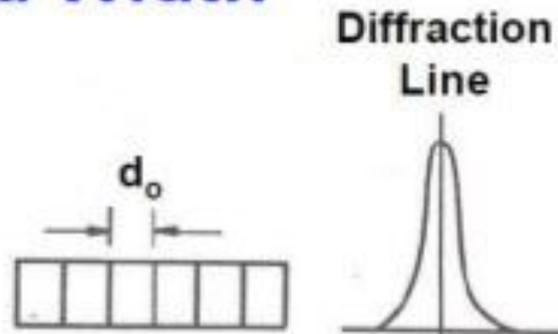


Peak Width-Full Width at Half Maximum



Effect of Lattice Strain on Diffraction Peak Position and Width

No Strain



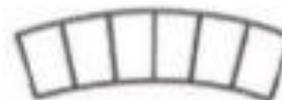
Uniform Strain
 $(d_1 - d_0)/d_0$

Peak moves, no shape changes



Shifts to lower angles

Non-uniform Strain
 $d_1 \neq \text{constant}$
Peak broadens



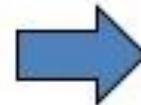
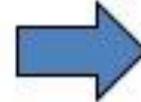
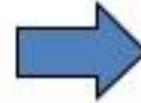
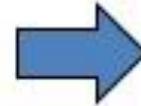
RMS Strain

$2\theta \rightarrow$

Exceeds d_0 on top, smaller than d_0 on the bottom

Extracting information

- Phase Identification
- Indexing, Lattice Parameter
- Crystallite Size, Lattice Distortion
- Quantitative Analysis, Crystallinity, Structure Refinement (Rietveld Analysis)



Peak property used
in analysis

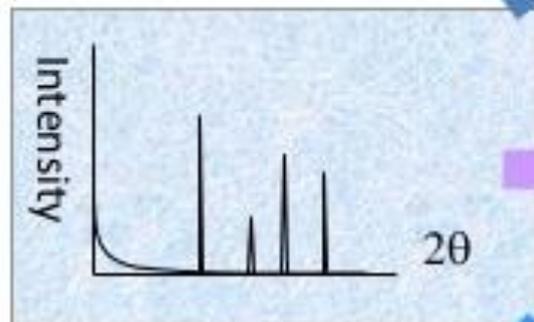
All

Position

Width

Intensity

Different levels of “analysis”

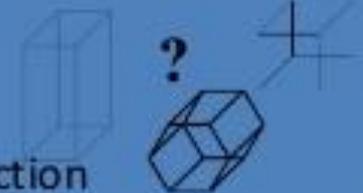


Peak list

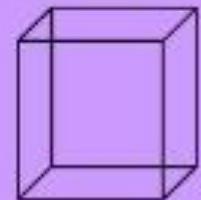
d(A)	I%
3.8472	5
3.4768	20
3.0296	100
2.8395	2
2.5489	31



Search identical diffraction patterns in the database



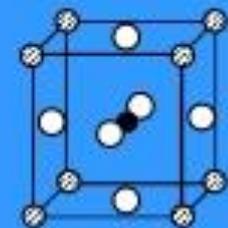
Diffraction angle \rightarrow lattice parameter
Intensity \rightarrow quantitative analysis
Width \rightarrow crystallite size, lattice distortion



Rietveld analysis

Refinement of the structure, quantity, atomic positions, by using whole pattern fitting

Structure Solution

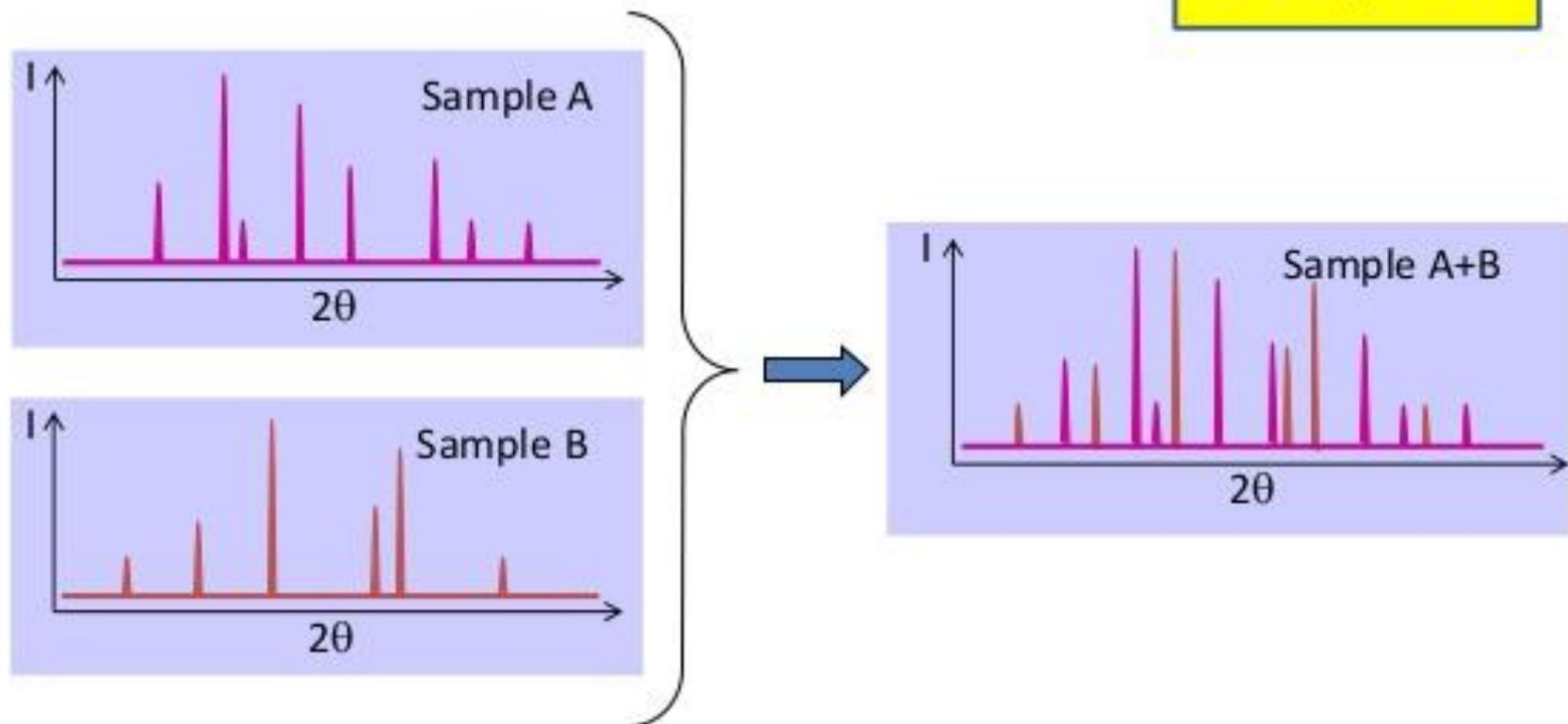


Phase identification

Diffraction patterns are “fingerprints” of materials.

ICDD= 115,000 reference patterns

Search/Match!

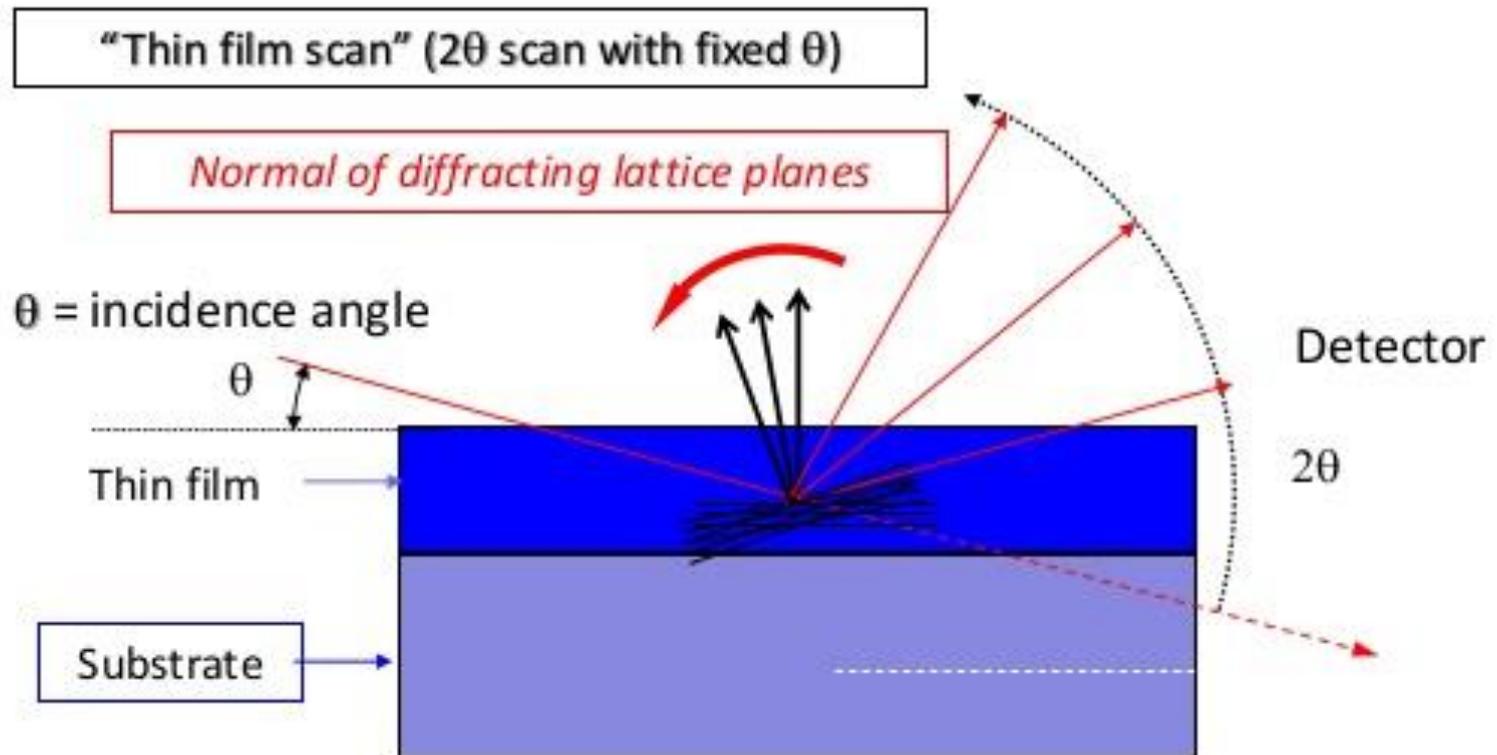


Diffraction with Grazing Incidence

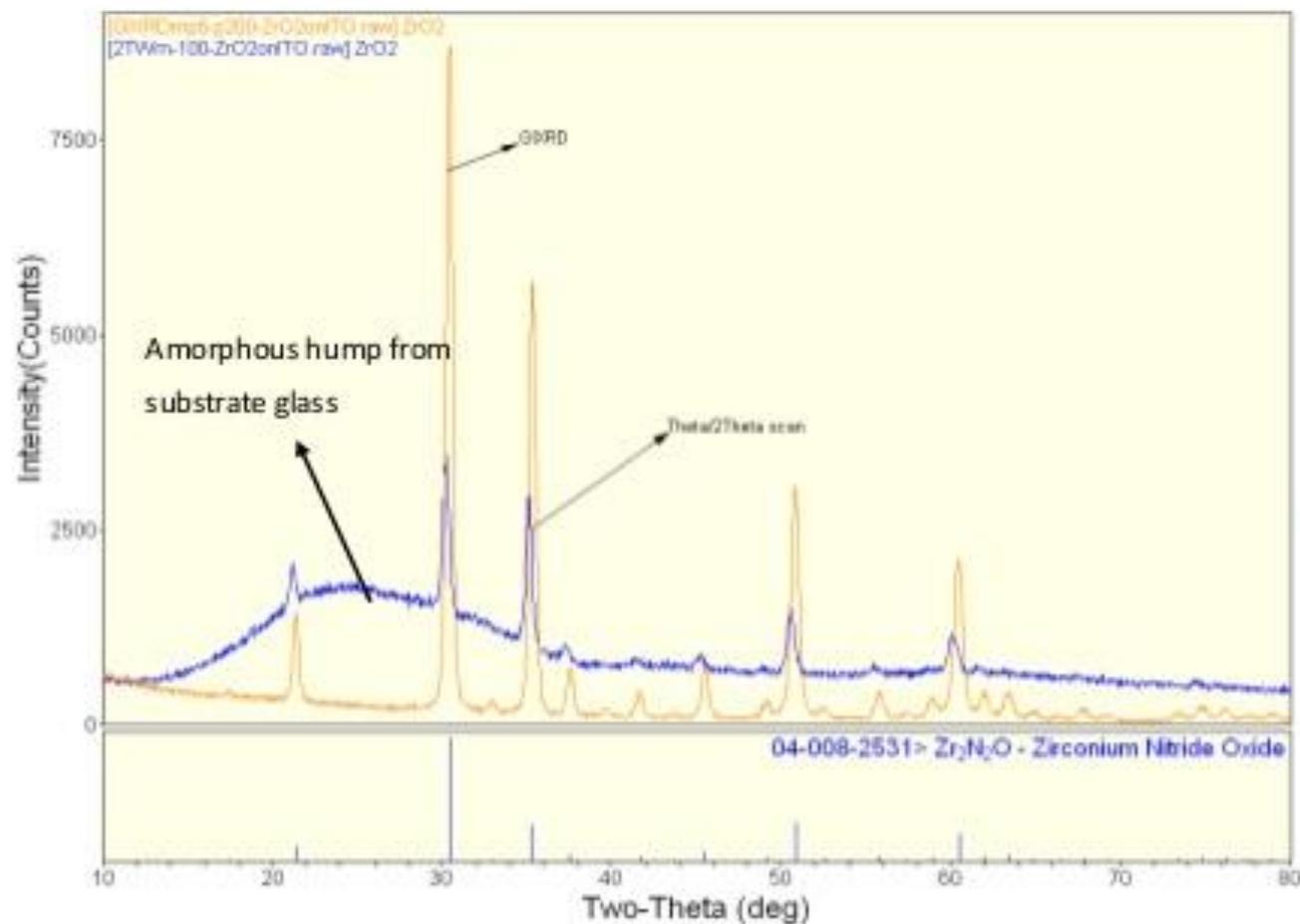
- ❖ Usually in the case of “thin” films (1 nm~1000 nm) using routine wide angle X-ray scattering (WAXS, θ/θ mode of data collection) we observe:
 - Weak signals from the film
 - Intense signals from the substrate

- ❖ To avoid intense signal from the substrate and get stronger signal from the film we can alternatively perform:
 - Thin film scan (2θ scan with fixed grazing angle of incidence, θ): GIXRD
 1. Generally the lower the grazing angle the shallower is the penetration of the beam is

Thin film scan (2θ scan with fixed θ)



Example: Comparing GIXRD with symmetric scan



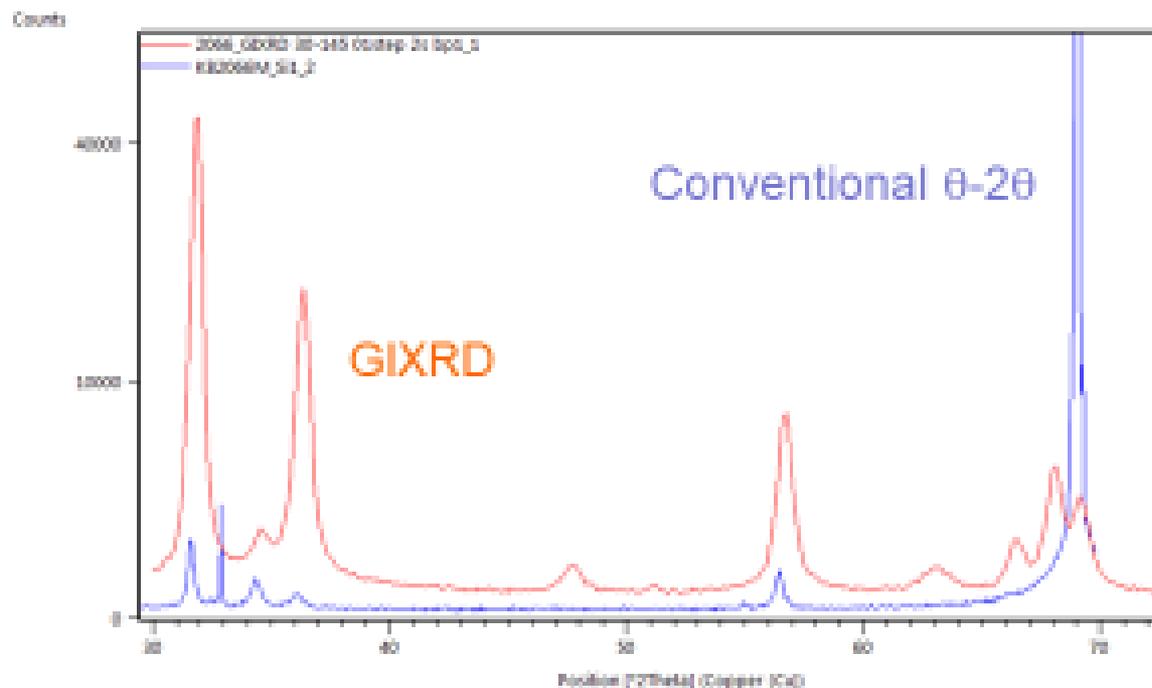
GIXRD, Grazing angle = 0.5°



Symmetric, $\theta/2\theta$ scan

GIXRD (Grazing incident x-ray diffraction)

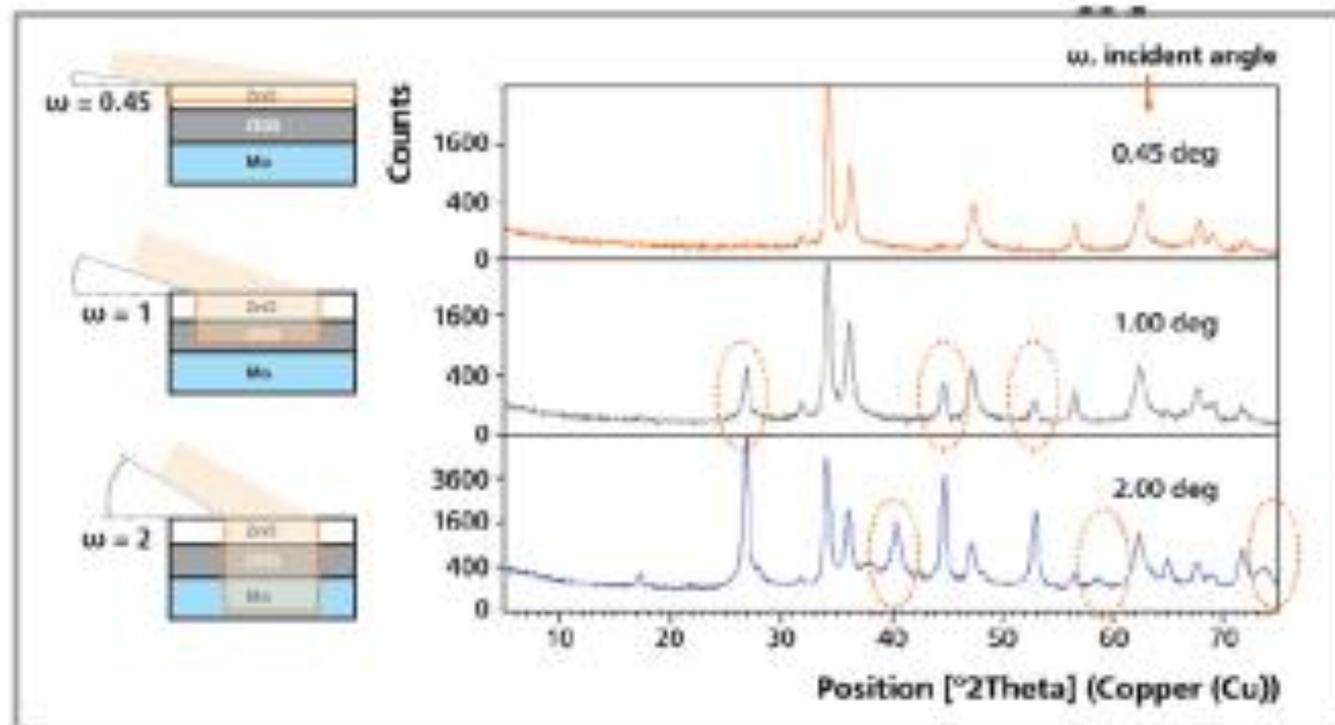
A ZnO film of 200 nm deposited by ALD



GIXRD (Grazing incident x-ray diffraction)



Depth profile analysis

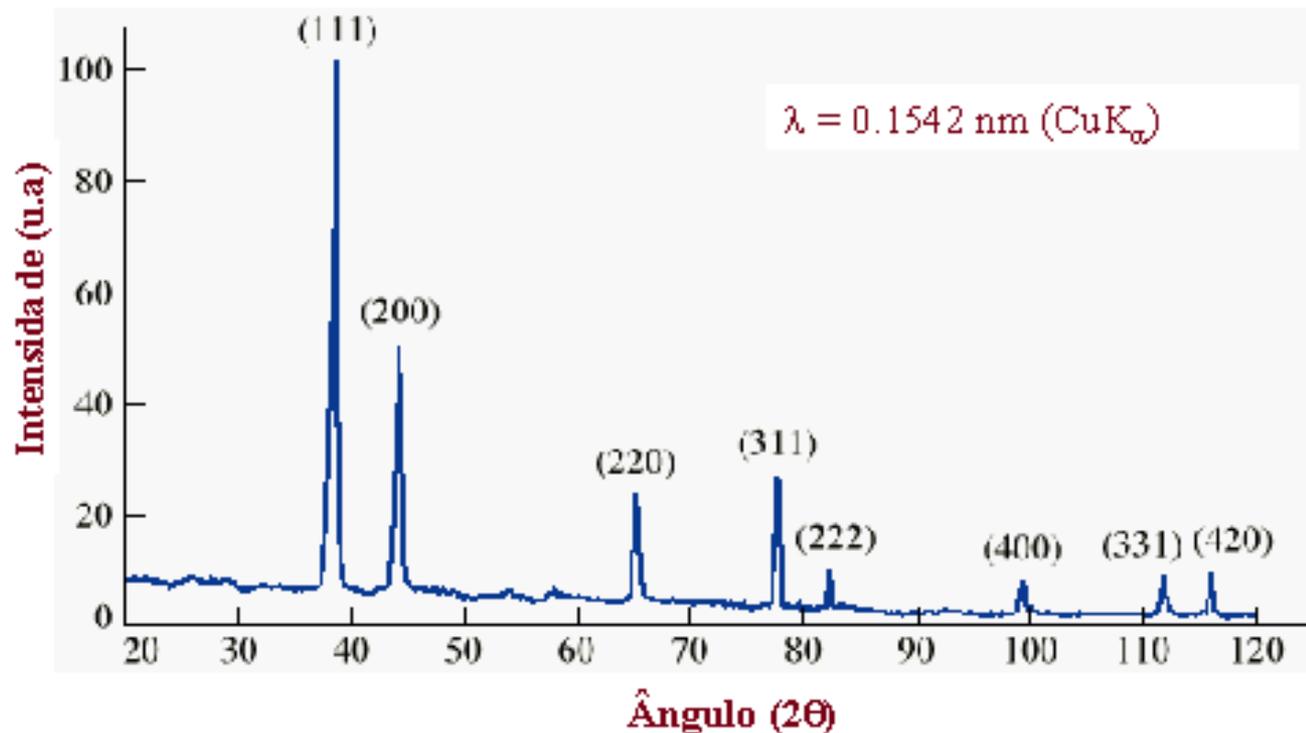


An example of depth probing on a CIGS solar structure, showing the different layers exposed to the parallel X-ray beams in a sequential mode by varying the incident angle. Top pattern is from the conductive oxide layer only, with CIGS coming in (middle, highlighted) and next the Mo metal contact layer appearing (bottom diagram, Mo peaks highlighted).

DIFRATOGRAMA

65

- Ex: Padrão de DRX do alumínio



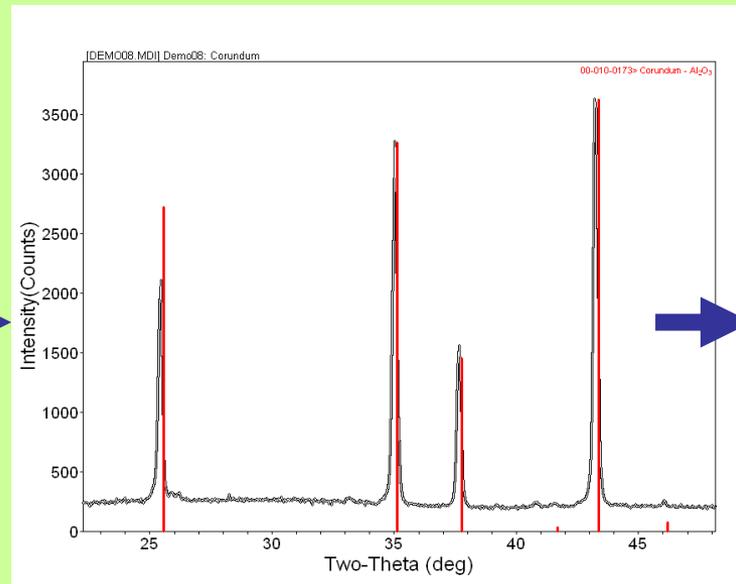
Uma amostra desconhecida é analisada e seus picos comparados com os de materiais conhecidos e tabelados, permitindo assim a identificação do material.

Os dados de difração de pó consistem em registro da intensidade do fóton versus ângulo do detector 2θ .

- Os dados de difração podem ser reduzidos a uma lista de posições e intensidades de pico
- Cada d_{hkl} corresponde a uma família de planos atômicos $\{hkl\}$
- Planos individuais não podem ser resolvidos - esta é uma limitação da difração de pó versus difração monocristalina

Dados Obtidos

Position [$^{\circ}2\theta$]	Intensity [cts]
25.2000	372.0000
25.2400	460.0000
25.2800	576.0000
25.3200	752.0000
25.3600	1088.0000
25.4000	1488.0000
25.4400	1892.0000
25.4800	2104.0000
25.5200	1720.0000
25.5600	1216.0000
25.6000	732.0000
25.6400	456.0000
25.6800	380.0000
25.7200	328.0000



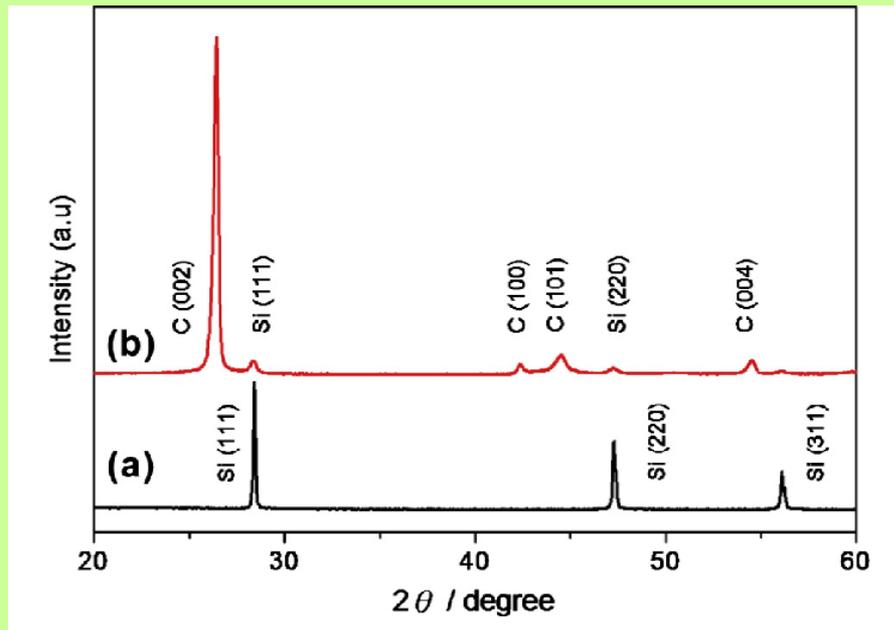
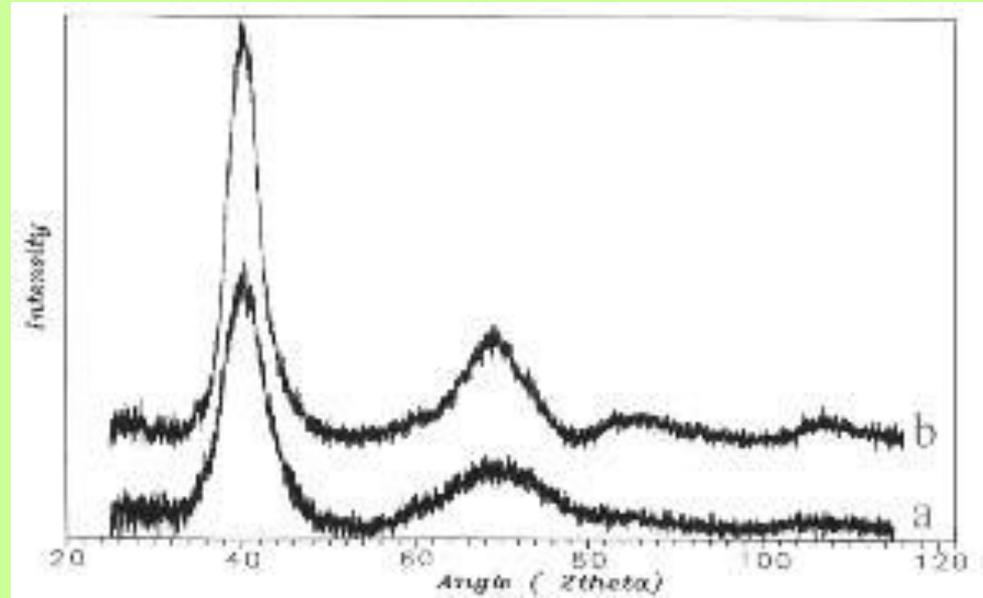
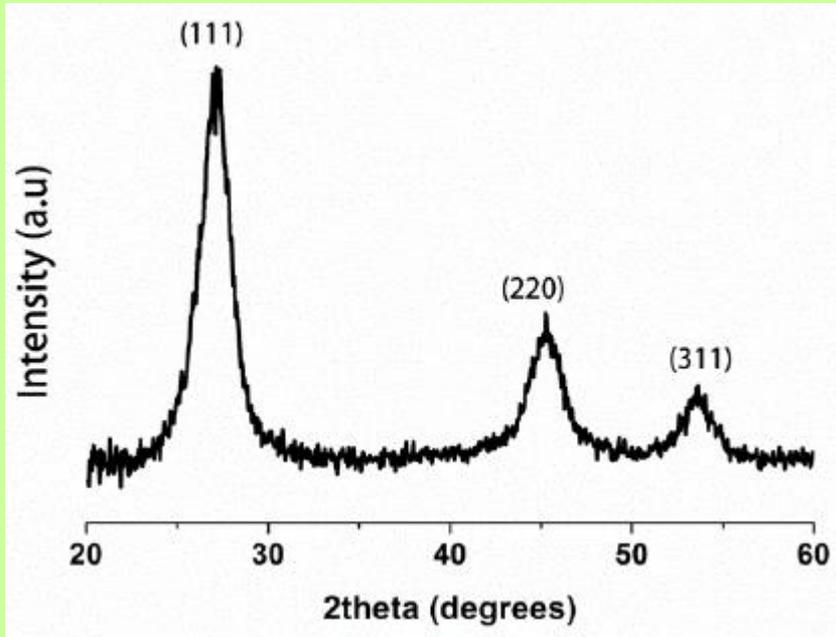
Após análise

hkl	d_{hkl} (Å)	Intensidade relativa(%)
{012}	3.4935	49.8
{104}	2.5583	85.8
{110}	2.3852	36.1
{006}	2.1701	1.9
{113}	2.0903	100.0
{202}	1.9680	1.4

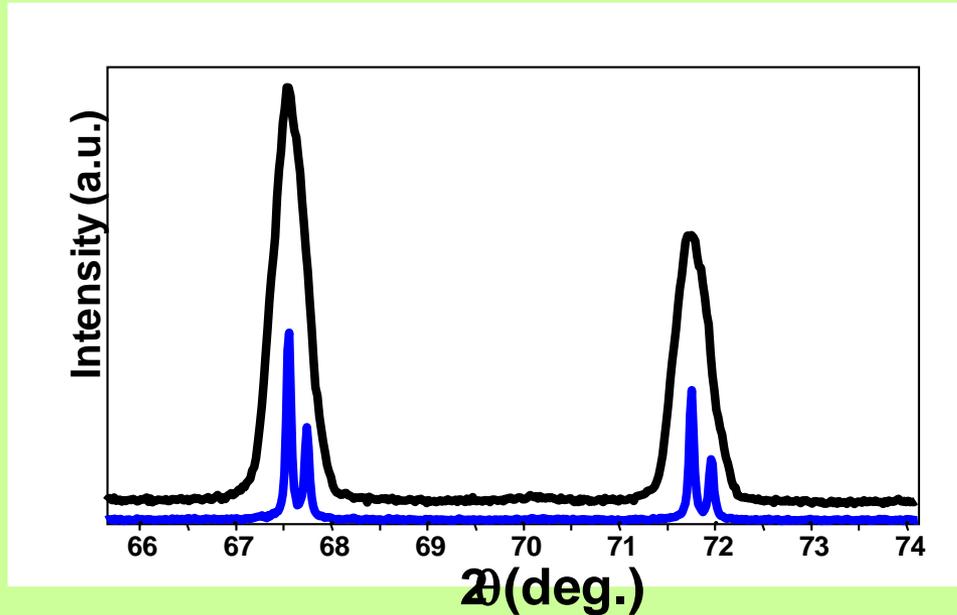
Muitos fatores podem contribuir para o perfil dos picos de difração

- Perfil de pico instrumental
 - Tamanho do cristalito
 - Microdeformação
 - Distorções de Estrutura não-uniformes
 - Dislocações
 - Limites do domínio anti-phase
 - Descanso da superfície do grão
 - Não Homogeneidade de Solução Sólida
 - Fatores de temperatura
- O perfil do pico de difração é uma somatória de todas essas contribuições

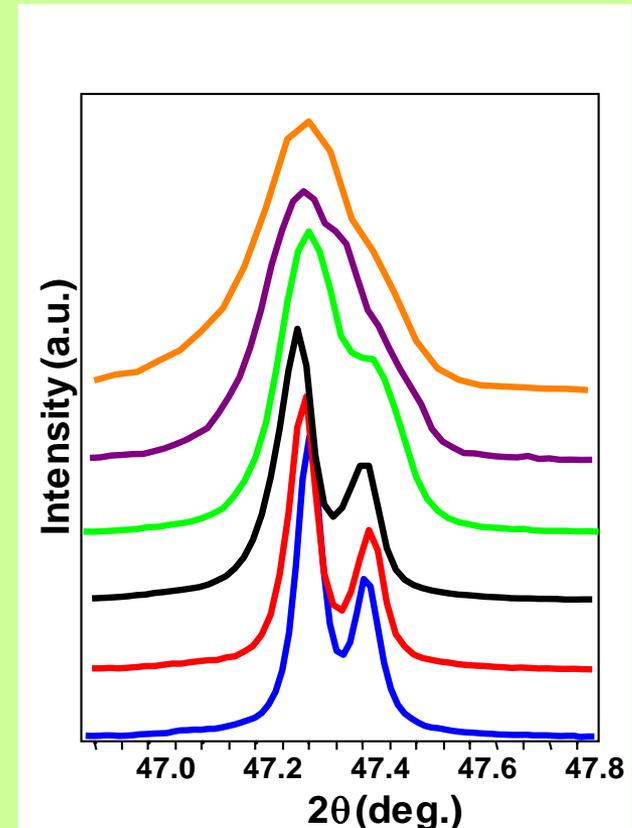
Padrão de Raios-X de Materiais Nanocrystalinos



Which of these diffraction patterns comes from a nanocrystalline material?



- These diffraction patterns were produced from the **exact same sample**
- Two different diffractometers, with different optical configurations, were used
- ***The apparent peak broadening is due solely to the instrumentation***



Patterns collected from the same sample with different instruments and configurations at MIT

Crystallite Size Broadening

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

- Peak Width due to crystallite size varies inversely with crystallite size
 - as the crystallite size gets smaller, the peak gets broader
- The peak width varies with 2θ as $\cos \theta$
 - The crystallite size broadening is most pronounced at large angles 2θ
- However, the instrumental profile width and microstrain broadening are also largest at large angles 2θ
- peak intensity is usually weakest at larger angles 2θ
 - If using a single peak, often get better results from using diffraction peaks between 30 and $50^\circ 2\theta$
- below $30^\circ 2\theta$, peak asymmetry compromises profile analysis

The Scherrer Constant, K

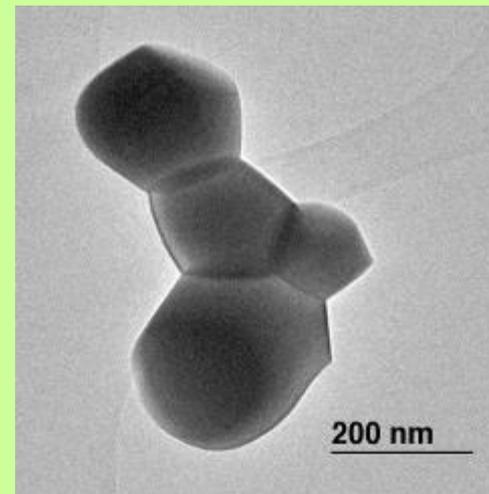
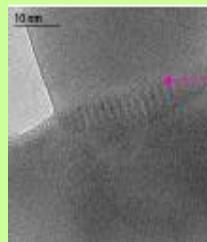
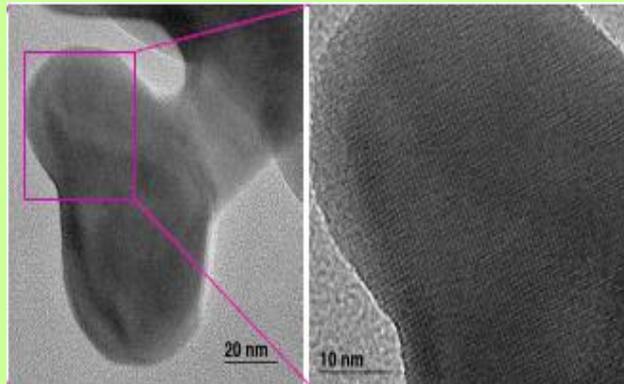
$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

$$B(2\theta) = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta}$$

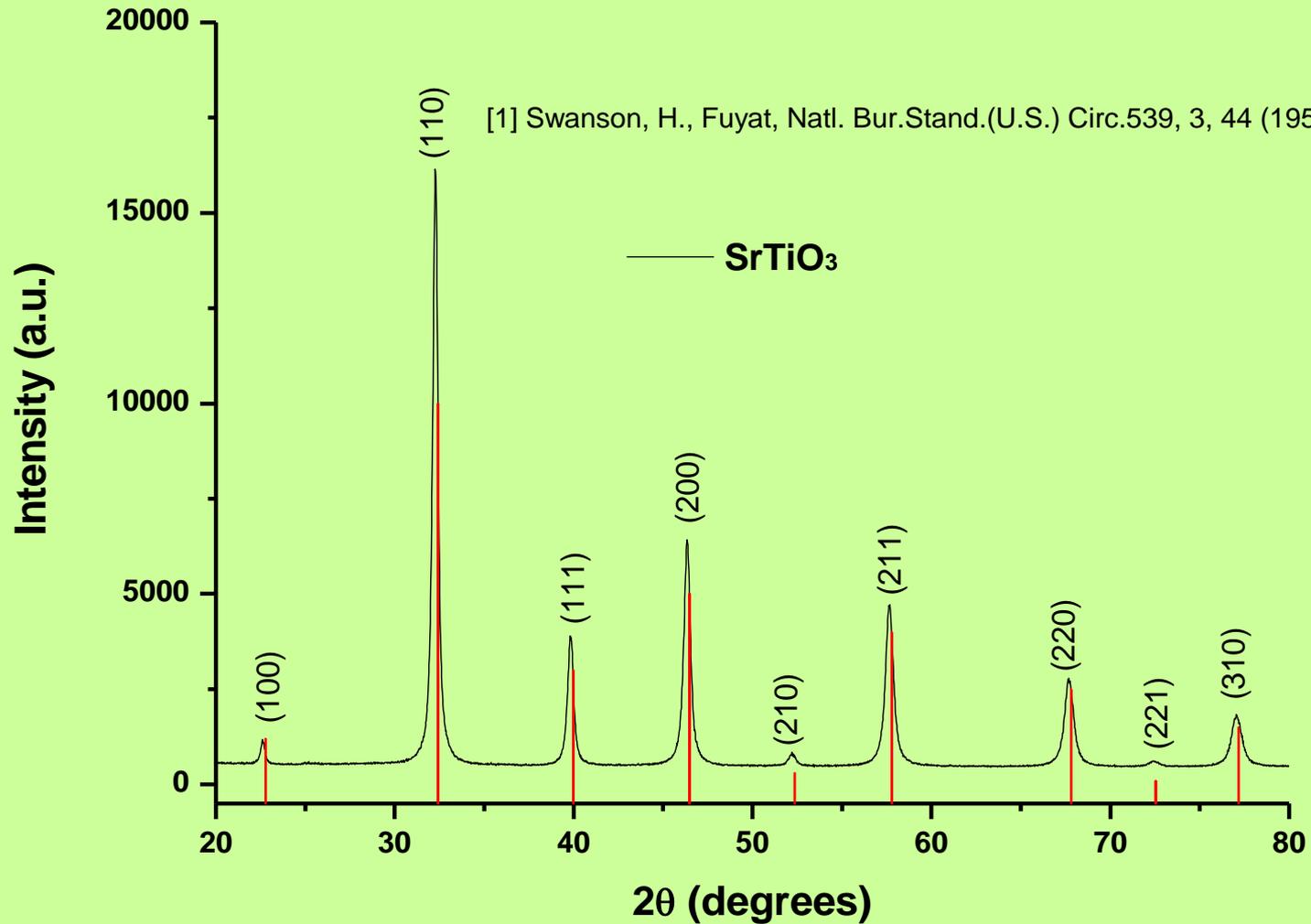
- The constant of proportionality, K (the Scherrer constant) depends on the how the width is determined, the shape of the crystal, and the size distribution
 - the most common values for K are:
 - 0.94 for FWHM of spherical crystals with cubic symmetry
 - 0.89 for integral breadth of spherical crystals w/ cubic symmetry

Lembre-se, o tamanho do cristalito é diferente do tamanho da partícula

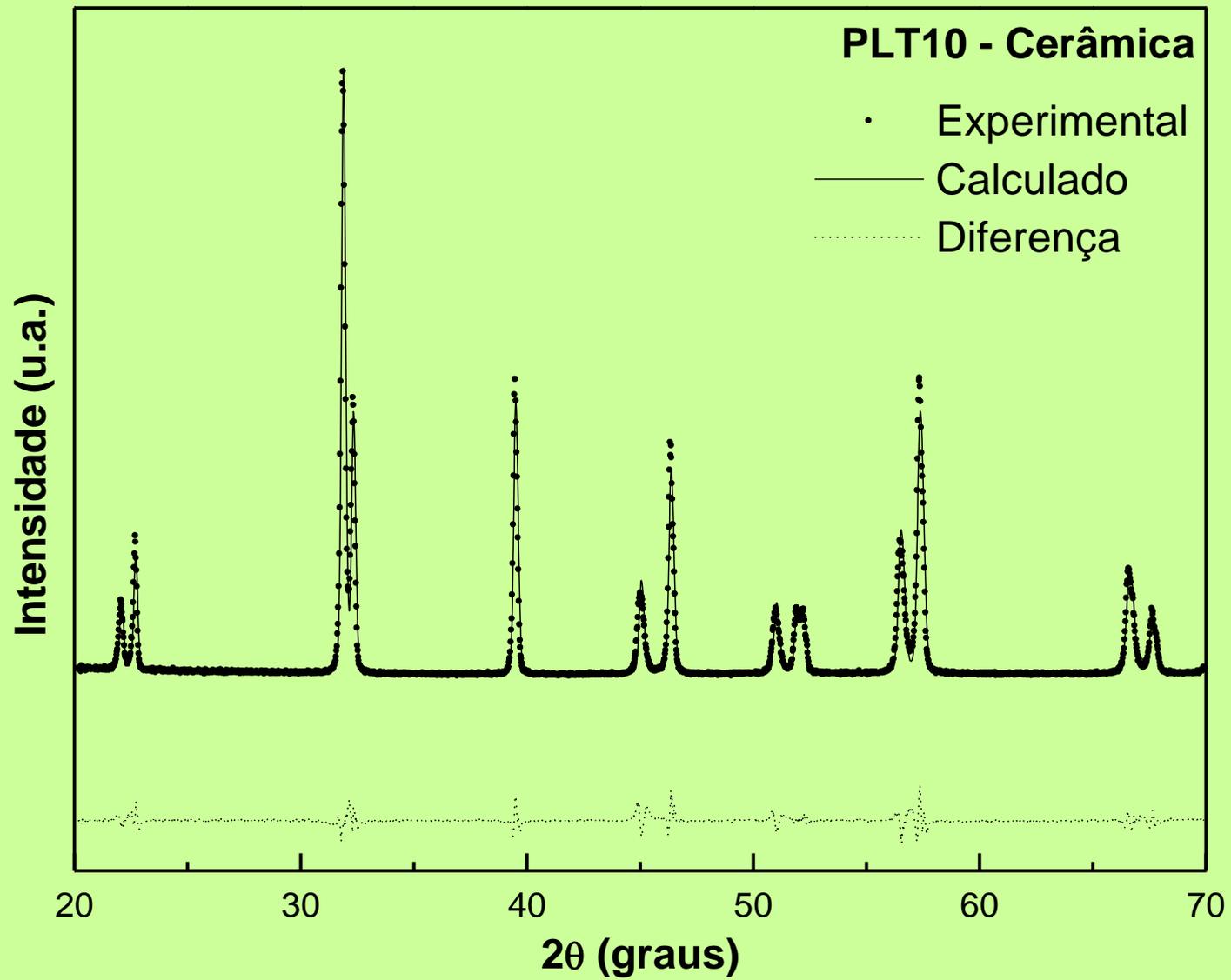
- Uma partícula pode ser composta de vários cristalitos
- O tamanho do cristalito pode corresponder ao tamanho do grão



Analise qualitativa de fases cristalinas



Análise quantitativa: método de Rietveld

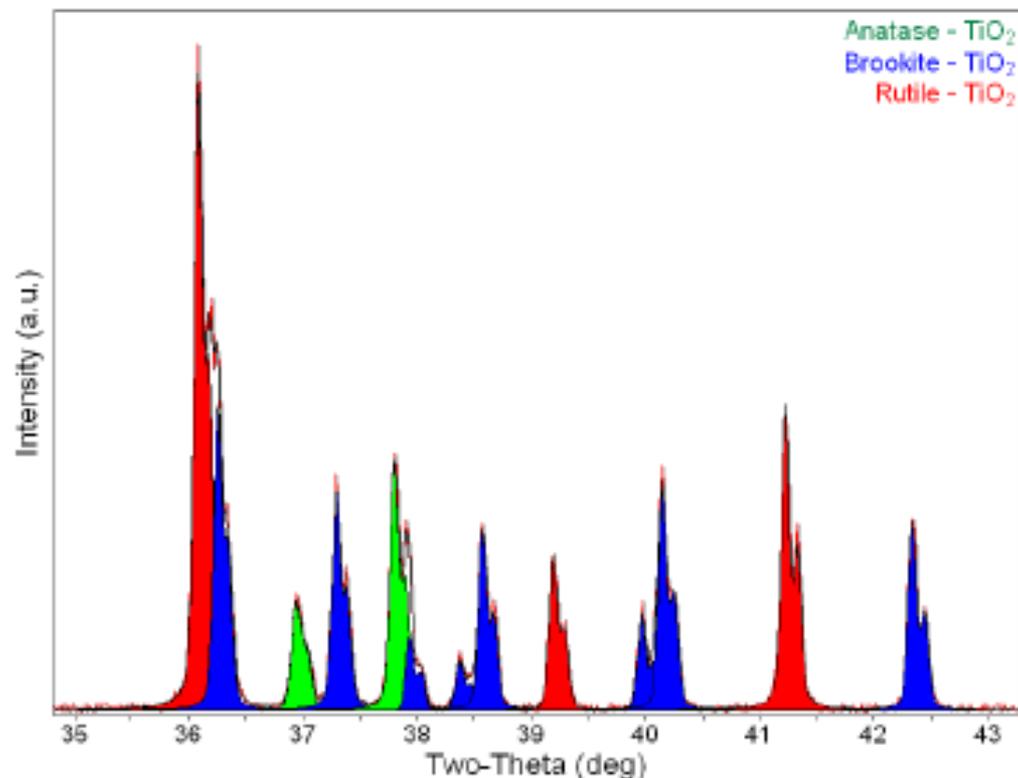


You can use XRD to determine

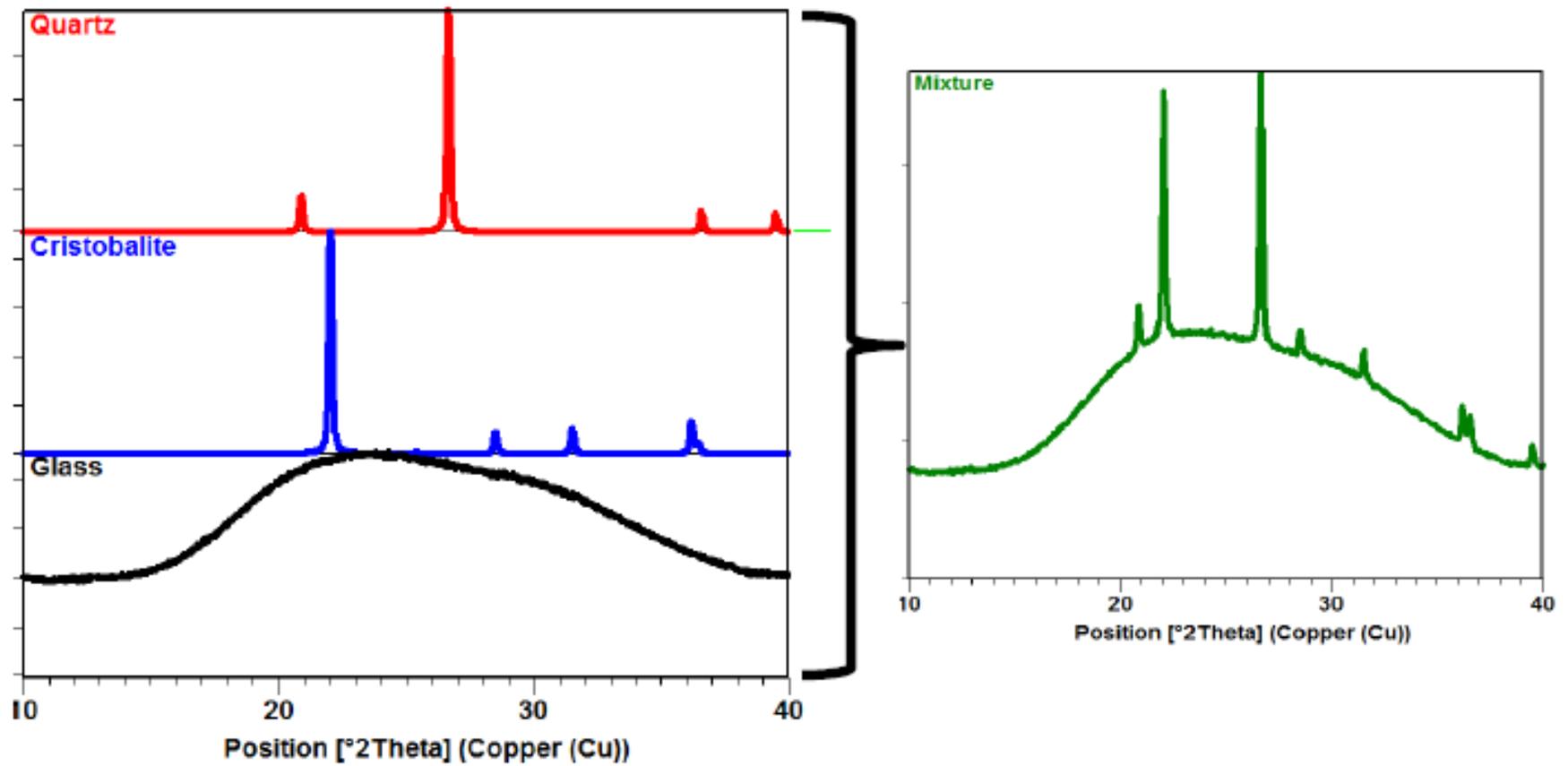
- Phase Composition of a Sample
 - Quantitative Phase Analysis: determine the relative amounts of phases in a mixture by referencing the relative peak intensities
- Unit cell lattice parameters and Bravais lattice symmetry
 - Index peak positions
 - Lattice parameters can vary as a function of, and therefore give you information about, alloying, doping, solid solutions, strains, etc.
- Residual Strain (macrostrain)
- Crystal Structure
 - By Rietveld refinement of the entire diffraction pattern
- Epitaxy/Texture/Orientation
- Crystallite Size and Microstrain
 - Indicated by peak broadening
 - Other defects (stacking faults, etc.) can be measured by analysis of peak shapes and peak width
- *We have in-situ capabilities, too (evaluate all properties above as a function of time, temperature, and gas environment)*

Phase Identification

- The diffraction pattern for every phase is as unique as your fingerprint
 - Phases with the same chemical composition can have drastically different diffraction patterns.
 - Use the position and relative intensity of a series of peaks to match experimental data to the reference patterns in the database



The diffraction pattern of a mixture is a simple sum of the scattering from each component phase



Databases such as the Powder Diffraction File (PDF) contain dI lists for thousands of crystalline phases.

- The PDF contains over 300,000 diffraction patterns.
- Modern computer programs can help you determine what phases are present in your sample by quickly comparing your diffraction data to all of the patterns in the database.
- The PDF card for an entry contains a lot of useful information, including literature references.

PDF#00-021-1276(RDB): QM=Star(S); d=(Unknown); I=...

Reference: Lines(38)

Rutile, syn
TiO₂ (White)

Radiation=CuKα1 Lambda=1.54055 Filter=
Calibration=Internal(W) 2T=27.447-155.856 I/c(RIR)=3.40

Ref
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, v7 p83 (1969)

Tetragonal - Powder Diffraction, P4₂/mnm (136) Z=2 mp=
CELL: 4.5933 x 4.5933 x 2.9592 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S.=1P6.00
Density(c)=4.25 Density(m)=4.23 Mwt=79.9 Vol=62.43

Ref
F(30)=107.8(0.008,32/0)

Strong Lines: 3.25/X 1.69/6 2.49/5 2.19/3 1.62/2 1.36/2 0.82/1 1.35/1 (%-Typ

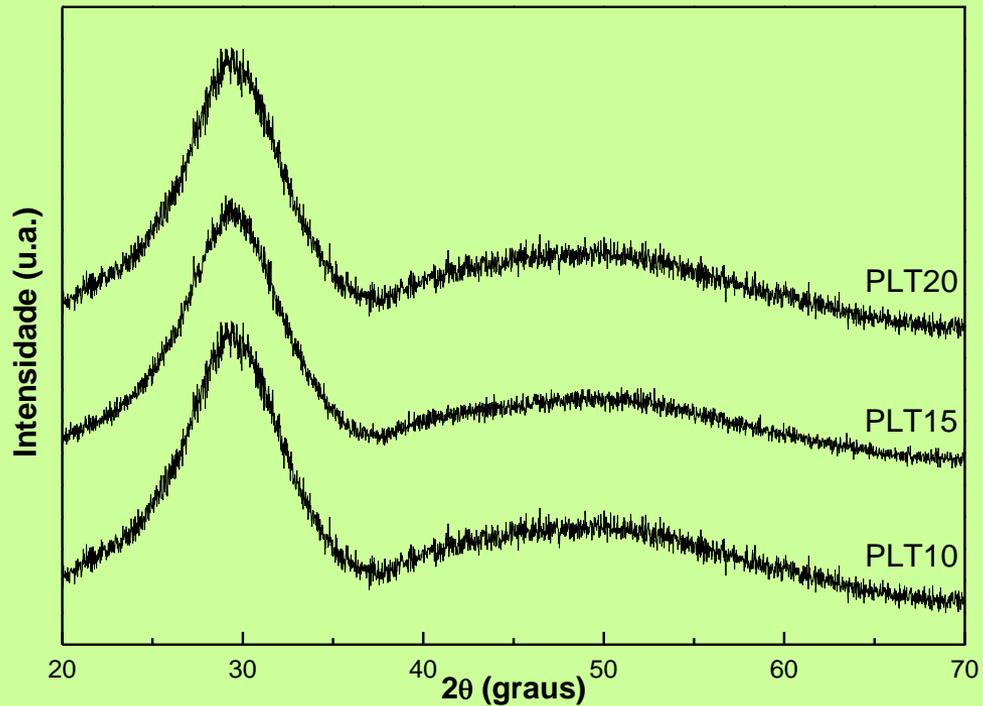
General Comments: Pattern reviewed by Sywinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections (indicated by brackets) were observed. Naturally

PDF#00-021-1276(RDB): QM=Star(S); d=(Unknown); I=...

Reference: Lines(38)

#	2-Theta	d(Å)	I(I)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2pi/d	n ²
1	27.447	3.2470	100.0	(1 1 0)	13.723	0.1540	1.9351	
2	36.086	2.4870	50.0	(1 0 1)	18.043	0.2010	2.5264	
3	39.187	2.2970	8.0	(2 0 0)	19.594	0.2177	2.7354	
4	41.226	2.1880	25.0	(1 1 1)	20.613	0.2285	2.8717	
5	44.051	2.0540	10.0	(2 1 0)	22.026	0.2434	3.0590	
6	54.323	1.6874	60.0	(2 1 1)	27.161	0.2963	3.7236	
7	56.642	1.6237	20.0	(2 2 0)	28.321	0.3079	3.8697	
8	62.742	1.4797	10.0	(0 0 2)	31.371	0.3379	4.2463	
9	64.040	1.4528	10.0	(3 1 0)	32.020	0.3442	4.3249	
10	65.479	1.4243	2.0	(2 2 1)	32.740	0.3510	4.4114	
11	69.010	1.3598	20.0	(3 0 1)	34.505	0.3677	4.6207	
12	69.790	1.3465	12.0	(1 1 2)	34.895	0.3713	4.6563	
13	72.409	1.3041	2.0	(3 1 1)	36.205	0.3834	4.8180	
14	74.411	1.2739	1.0	(3 2 0)	37.205	0.3925	4.9322	
15	76.509	1.2441	4.0	(2 0 2)	38.255	0.4019	5.0504	
16	79.821	1.2006	2.0	(2 1 2)	39.911	0.4165	5.2334	
17	82.334	1.1702	6.0	(3 2 1)	41.167	0.4273	5.3693	
18	84.260	1.1483	4.0	(4 0 0)	42.130	0.4354	5.4717	
19	87.453	1.1143	2.0	(4 1 0)	43.727	0.4497	5.6387	

Material amorfo



- Vidros
- Polimeros
- Cerâmicas (métodos químicos)

A curva de intensidade espalhada versus 2θ em um sólido cristalino é igual a zero em todo intervalo exceto em certos ângulos onde máximos de intensidade são observados: feixes difratados.

Sólidos amorfos e os líquidos apresentam estruturas não apresentam periodicidade a longa distancia e uma tendência a se “ordenar” a curta distância onde os átomos apresentam uma certa preferência estatística de ordenação em uma distancia interatômica particular. Isto resulta em uma curva de espalhamento apresentando um ou dois pontos de máximos alargados.

CÁLCULO DA DENSIDADE UTILIZANDO DADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

- ◆ O conhecimento da estrutura cristalina permite o cálculo da densidade (ρ):

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A}$$

n = número de átomos da célula unitária

A = peso atômico

V_c = Volume da célula unitária

N_A = Número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ átomos/mol)

EXEMPLO:

- ◆ **Cobre têm raio atômico de 0,128nm (1,28 Å), uma estrutura cfc, um peso atômico de 63,5 g/mol.**
- ◆ **densidade do cobre: 8,89 g/cm³**
- ◆ **Valor da densidade medida= 8,94 g/cm³**

Muito Importante:

- O que se deseja observar ou caracterizar?

- 1- Cristalização (rotina)
- 2- Fases cristalinas presentes (rotina)
- 3- Quantificar as fases? (Rietveld)
- 4- Determinar com precisão parâmetros de Rede? (Rietveld)

Rotina: passo $0,02^\circ$, tempo 1-2 graus- 1-2 minutos (40-80 minutos)

Step-scan: passo $0,02^\circ$, Tempo 5 seg por ponto (5 horas)

5- Tipo de equipamento a ser utilizado?

Bom senso!!!! : Quantidade de Amostras a serem analisadas e o tipo de medida a ser feita.

Medidas ontem e hoje: grandes diferenças !!!!!

Na análise do padrão de difração de raios-X os seguintes pontos podem ser considerados:

1- Material é amorfo ou cristalino?

2- Composição química é conhecida?

3- Em relação a um difratograma padrão (quando existir)

4- Em relação a intensidade das reflexões

5- Em relação a largura das linhas

6- Em relação a razão sinal/ruído

7- Análise quantitativa – Métodos de refinamento

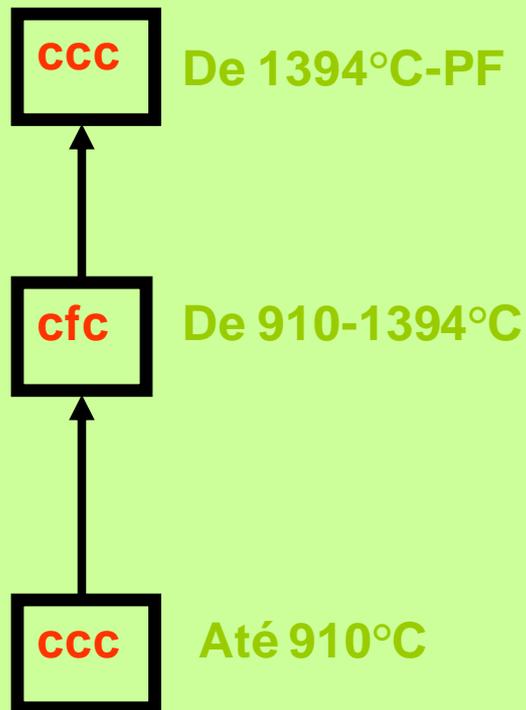
POLIMORFISMO OU ALOTROPIA

- ◆ **Alguns metais e não-metais podem ter mais de uma estrutura cristalina dependendo da temperatura e pressão. Esse fenômeno é conhecido como polimorfismo.**
- ◆ **Geralmente as transformações polimorficas são acompanhadas de mudanças na densidade e mudanças de outras propriedades físicas.**

EXEMPLO DE MATERIAIS QUE EXIBEM POLIMORFISMO

- ◆ **Ferro**
- ◆ **Titânio**
- ◆ **Carbono (grafite e diamante)**
- ◆ **SiC (chega ter 20 modificações cristalinas)**
- ◆ **Etc.**

ALOTROPIA DO FERRO



- ◆ Na temperatura ambiente, o Ferro têm estrutura ccc, número de coordenação 8, fator de empacotamento de 0,68 e um raio atômico de 1,241Å.
- ◆ A 910°C, o Ferro passa para estrutura cfc, número de coordenação 12, fator de empacotamento de 0,74 e um raio atômico de 1,292Å.
- ◆ A 1394°C o ferro passa novamente para ccc.

ALOTROPIA DO TITÂNIO

FASE α

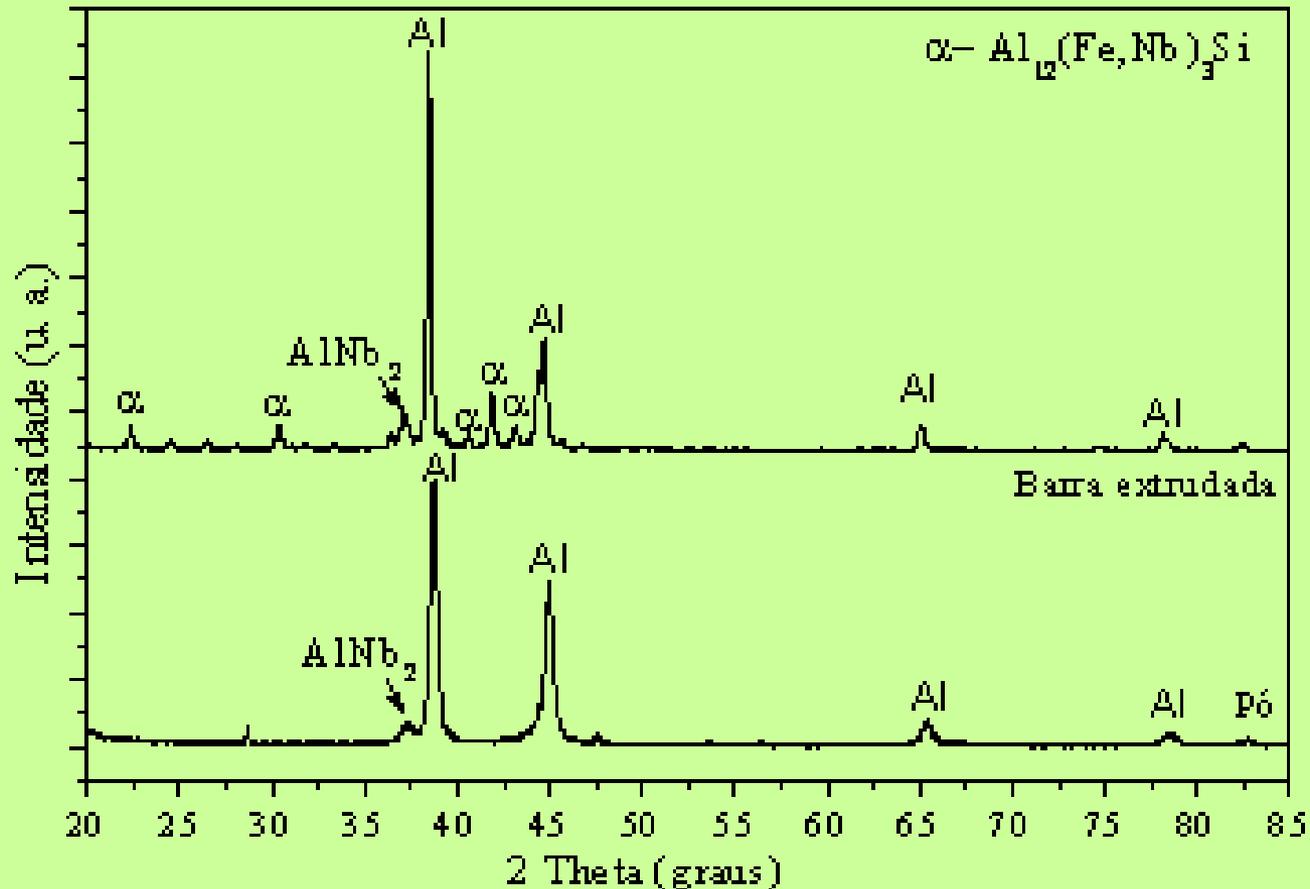
- ◆ Existe até 883°C
- ◆ Apresenta estrutura hexagonal compacta
- ◆ É mole

FASE β

- ◆ Existe a partir de 883°C
- ◆ Apresenta estrutura ccc
- ◆ É dura

MATERIAIS METÁLICOS

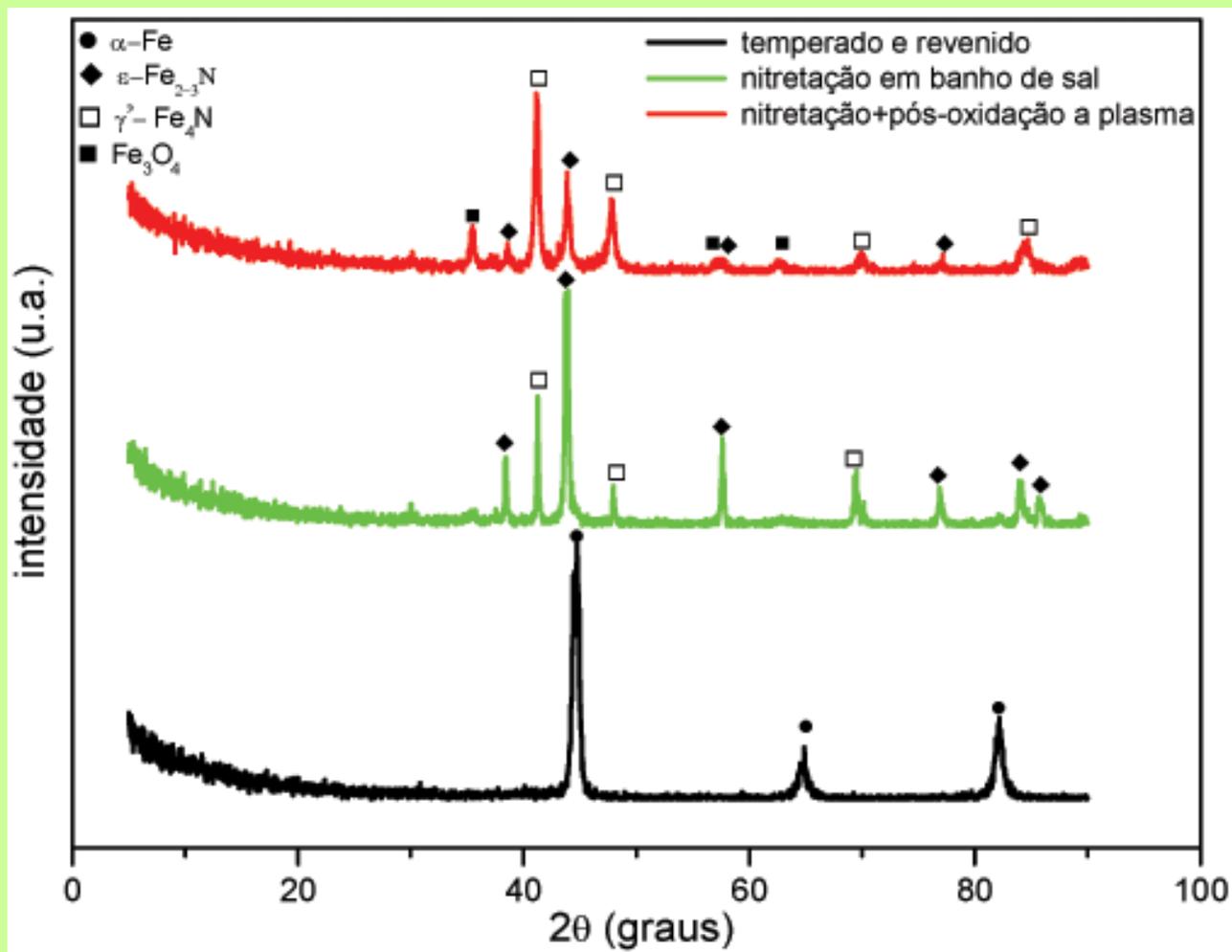
Caracterização de Ligas de Alumínio Produzidas por Metalurgia do Pó



Revista Matéria, v. 9, n. 4, pp. 325 – 333, 2004

<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10613>

Efeitos da nitretação por plasma com pós-oxidação e por banho de sal na resistência à corrosão de um aço ferramenta



Revista Matéria

On-line ISSN 1517-7076

Revista Matéria vol.14 no.2 2009

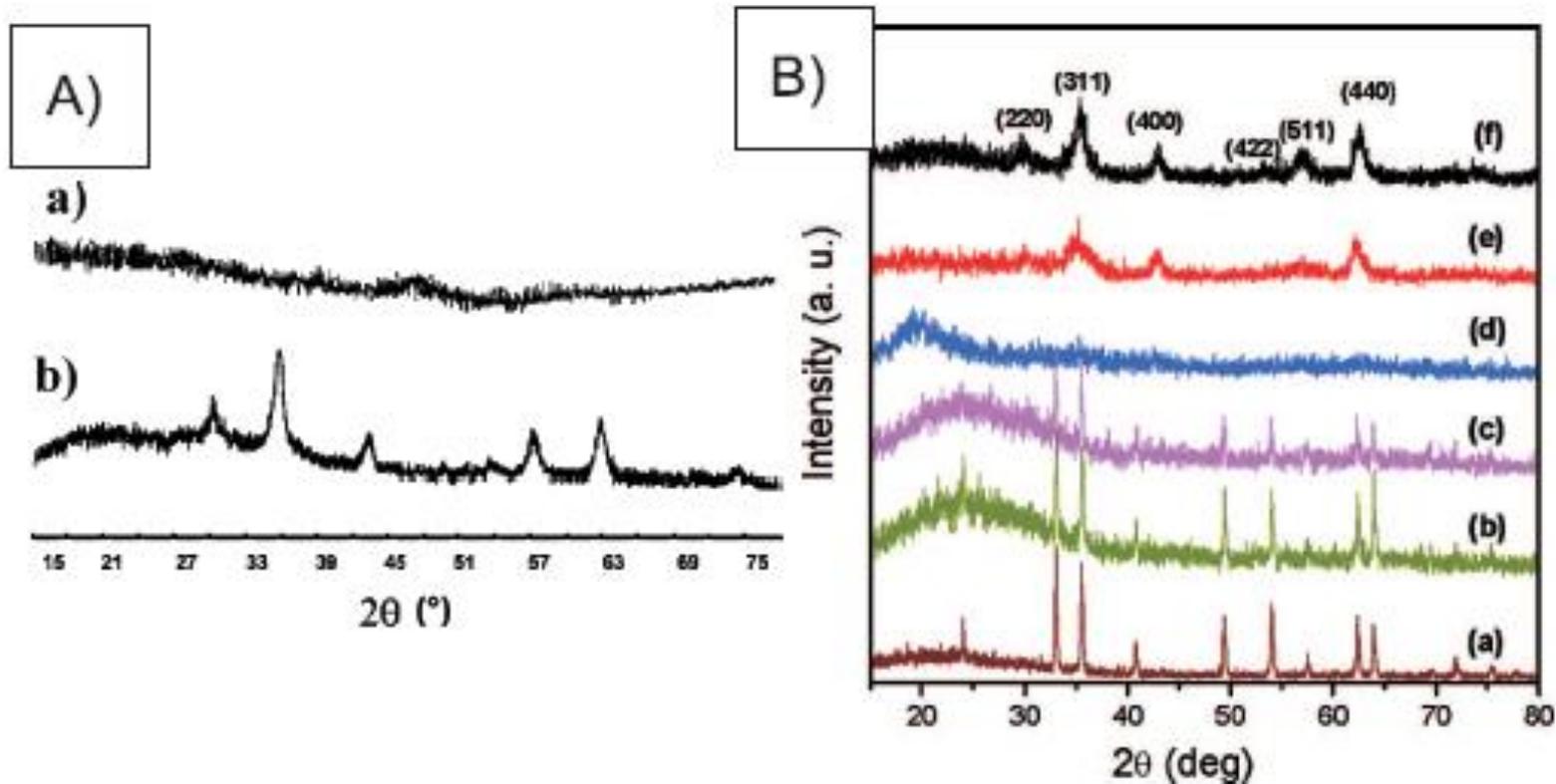


Figura 1.2: A) Lado esquerdo—Difratogramas de raios-X do a) Fe_2O_3 amorfo e b) de nanopartículas cristalinas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [61]. B) Lado direito—Difratogramas de raios-X do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ *bulk* após diferentes tempos de reação ((a) 30, (b) 60, (c) 90, (d) 120 e (e) 150 min) dissolvido em ácido oléico quente, mostrando a gradual mudança para a fase Fe_3O_4 (f) 180 min [62].

POLÍMEROS

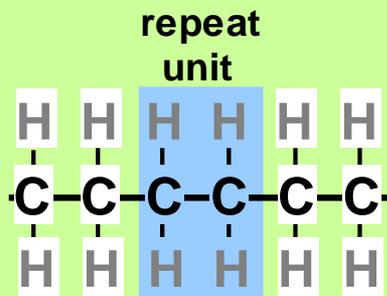
Os polímeros são de várias formas. Podem ser cristalinos, microcristalinos ou amorfos.

Em um único polímero, muitas vezes você encontra as três formas dependendo de como o polímero foi processado, freqüentemente, as formas são misturadas em uma única amostra.

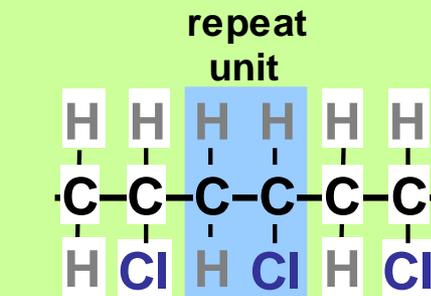
- Os polímeros, como outros sólidos cristalinos, também podem ter polimorfos e todos os tipos de arranjos moleculares de estado sólido.**

What is a polymer?

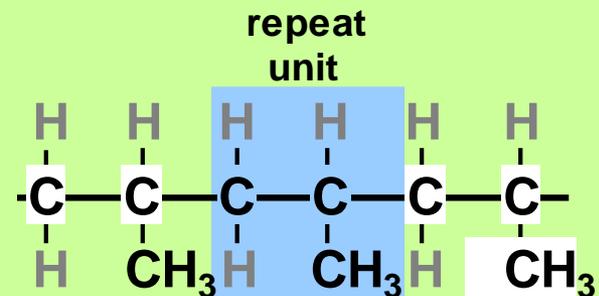
Poly **mer**
many repeat unit



Polyethylene (PE)



Polyvinyl chloride (PVC)



Polypropylene (PP)

Adapted from Fig. 14.2, *Callister 7e*.

Polymer Composition

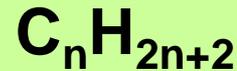
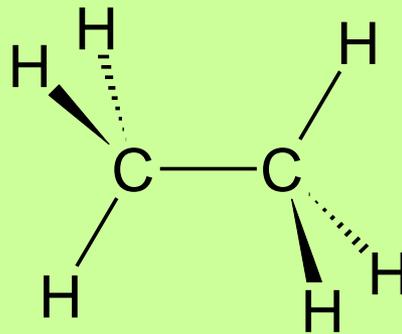
Most polymers are hydrocarbons

– i.e. made up of H and C

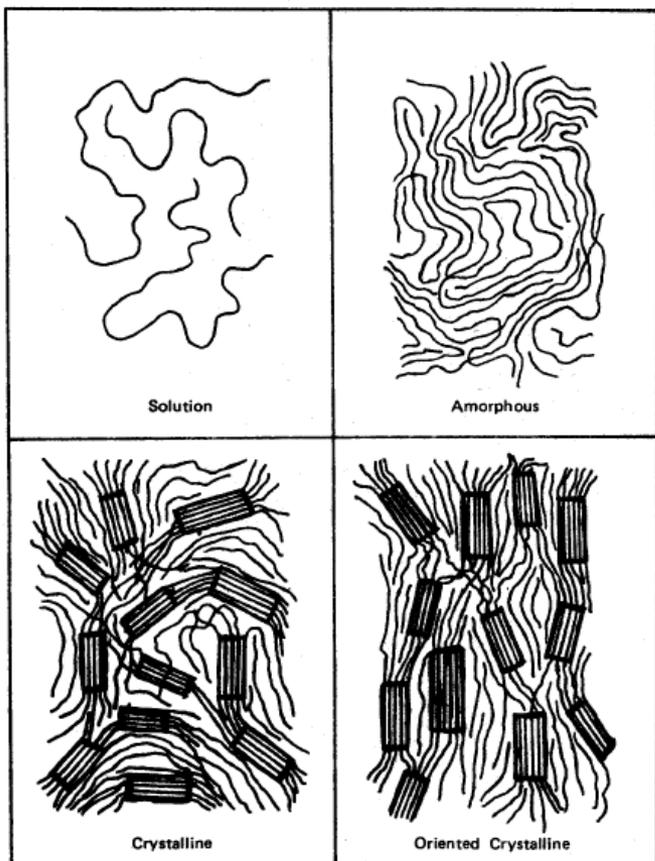
(we also recognize Si-H ‘silicones’)

- **Saturated hydrocarbons**

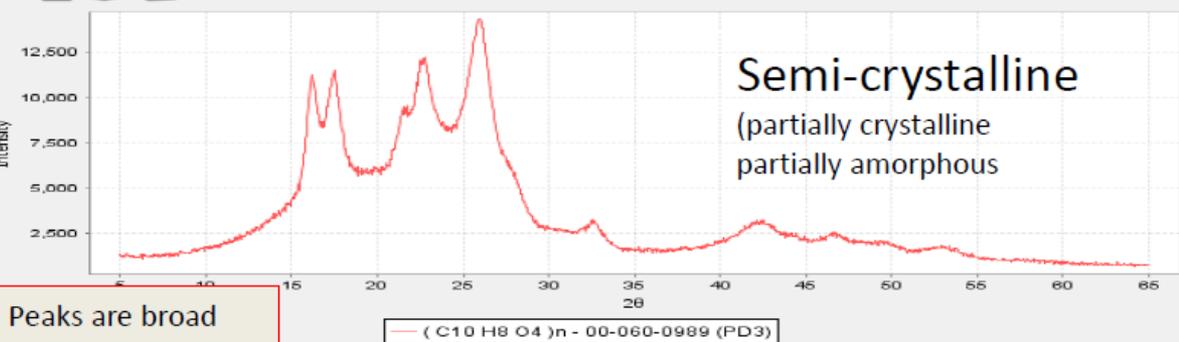
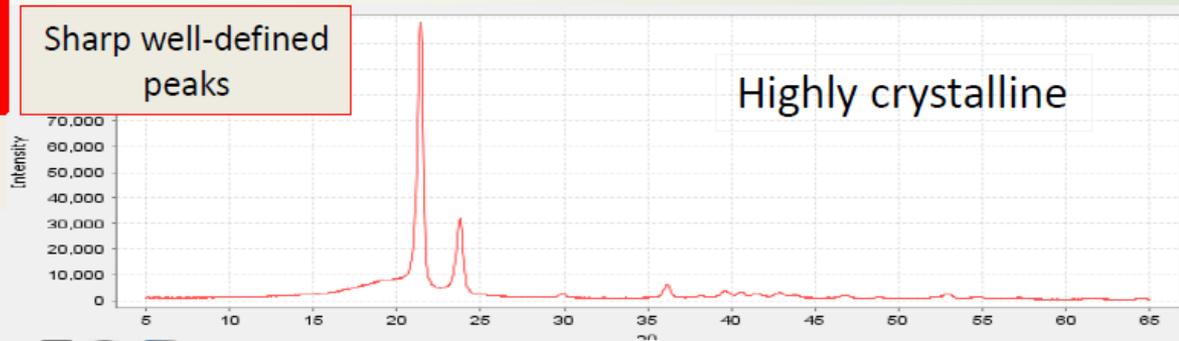
– Each carbon bonded to four other atoms



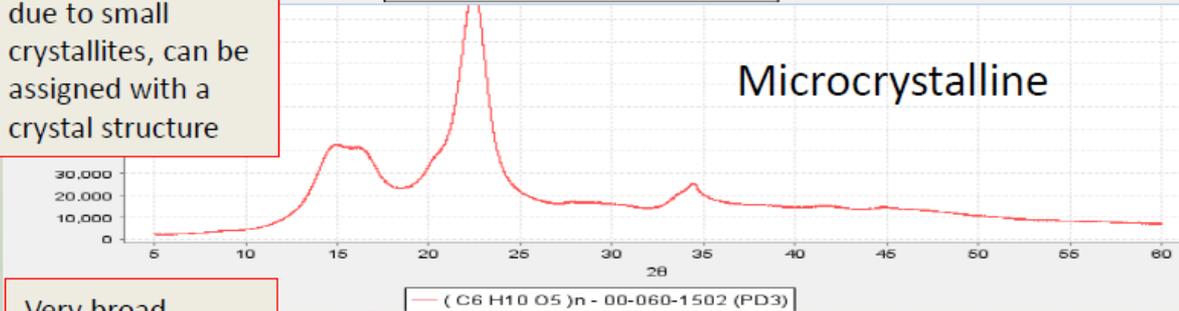
Polymer states shown schematically and representative XRD patterns



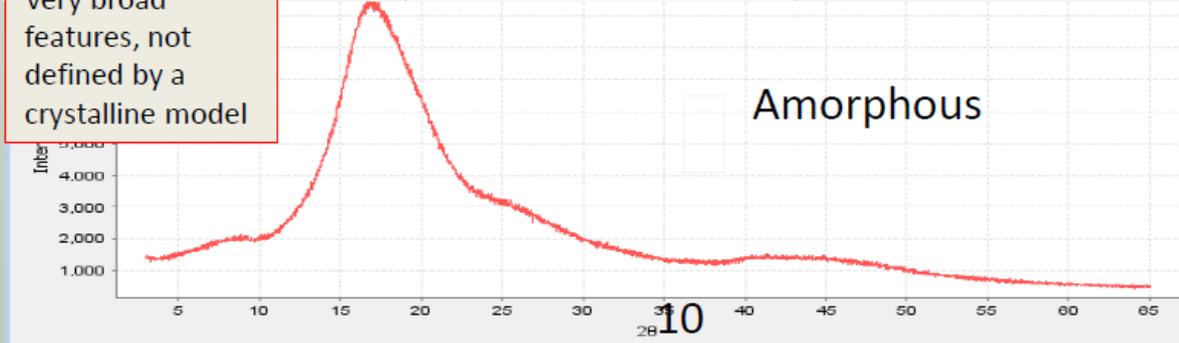
Sharp well-defined peaks



Peaks are broad due to small crystallites, can be assigned with a crystal structure

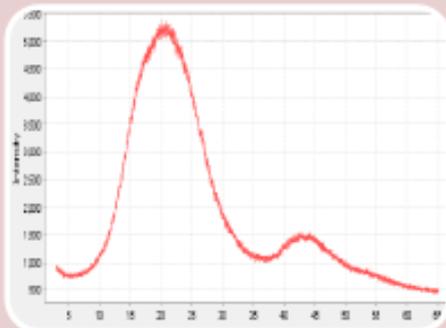
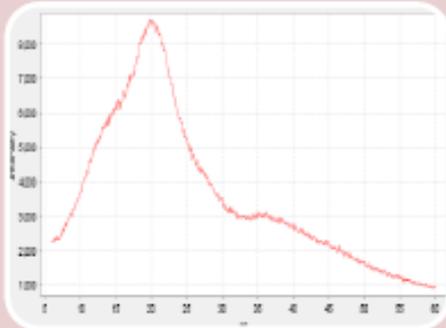


Very broad features, not defined by a crystalline model

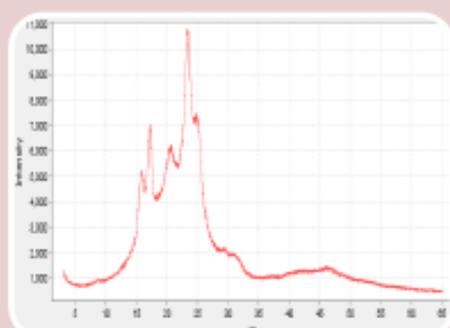
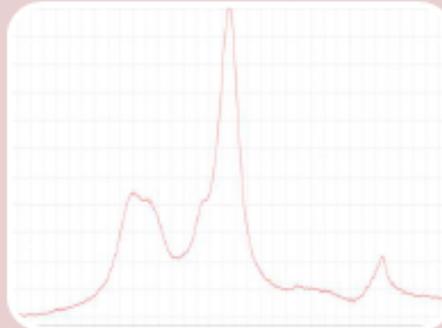


From "Selected Papers Of Turner Alfrey", Marcel Dekker Inc, 1986

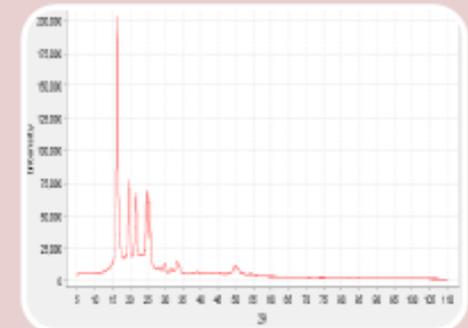
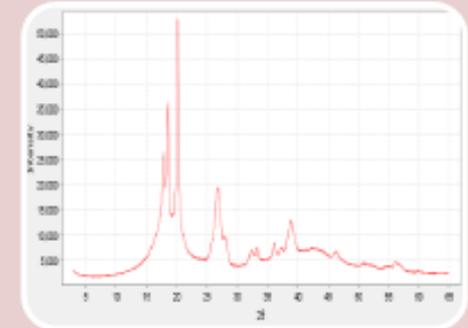
Amorphous



Semicrystalline



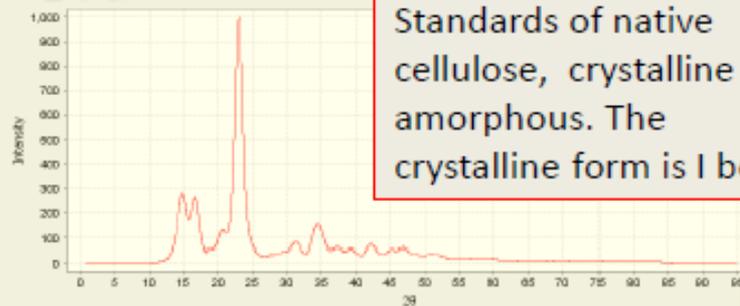
Highly Crystalline



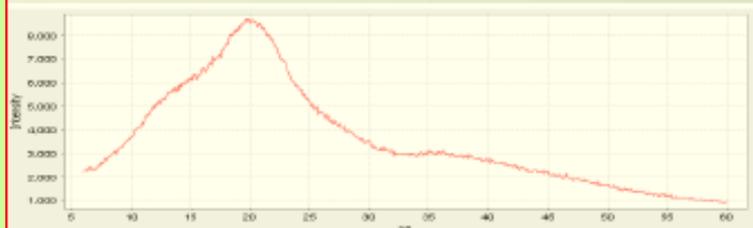
In many cases, we do not have a crystal structure available, the state of matter can be inferred from the pattern appearance. On the far right, the polymer patterns consist of multiple sharp peaks consistent with “*diffraction*” from a crystalline lattice. On the far Left, the patterns have very broad features consistent with “*incoherent scatter*” from an amorphous solid. The patterns in the middle are more complex, exhibiting a mix.

Patterns are Additive- Measuring Crystallinity in Cellulose

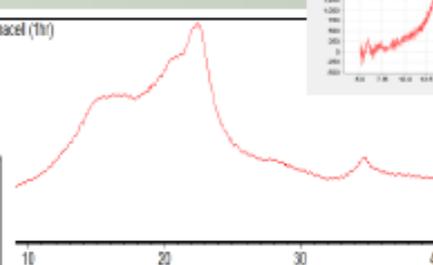
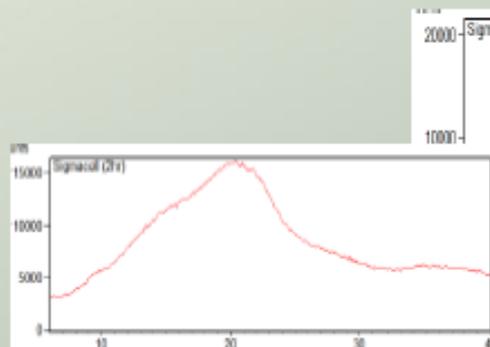
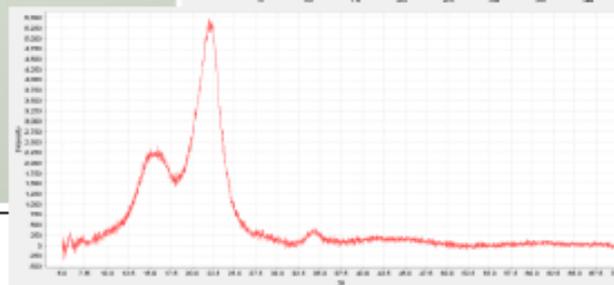
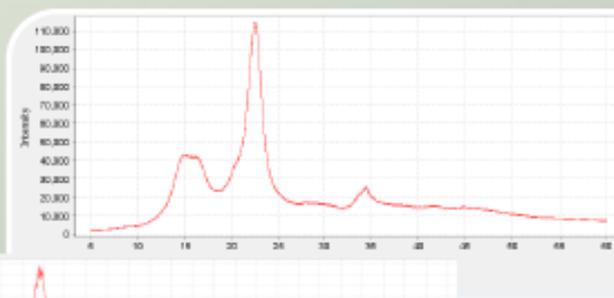
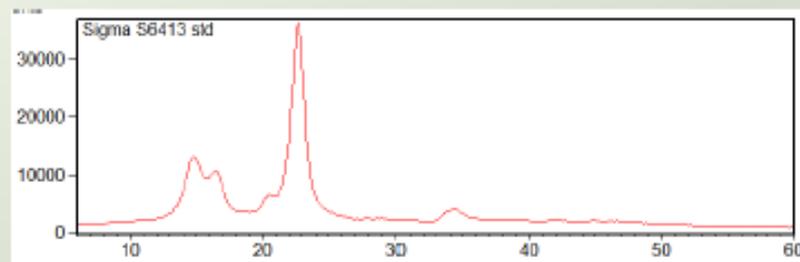
Standards of native cellulose, crystalline and amorphous. The crystalline form is I beta.



[C6 H10 O5]n - 00-056-1718 (Calculated)



[C6 H10 O5]n - 00-060-1601 (PDF#)



Crystallinity reduces from top to bottom. The two references can be used to calculate a % crystallinity in each sample.

Materiais Cerâmicos

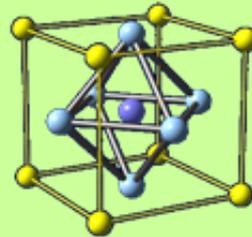
Materiais Cerâmicos

- Os materiais cerâmicos podem ser considerados como sendo todos **materiais inorgânicos não metálicos**.
- No entanto, é mais útil classificá-los como materiais **policristalinos não metálicos**.
- As propriedades físicas inerentes da cerâmica tornaram-se desejáveis para uso em ampla gama de aplicações industriais, com suas primeiras aplicações de cerâmicas avançadas no setor eletrônico.

Transição de fase BaTiO₃ em função da Temperatura



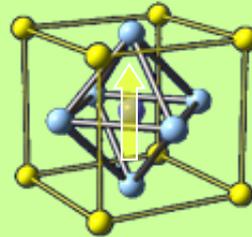
High T



Cubic

Paraelectric

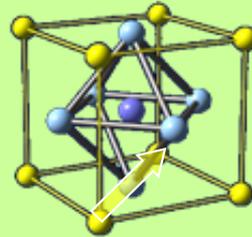
130 °C



Tetragonal

P along [001]

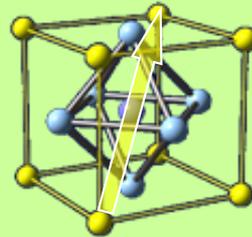
5 °C



Orthorhombic

P along [110]

-90 °C



Rhombohedral

P along [111]

Difração de Raios-X aplicada no estudo de Materiais Cerâmicos

Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction)

A. P. F. Albers¹, F. G. Melchades², R. Machado², J. B. Baldo², A. O. Boschi²

¹Universidade do Vale do Paraíba, UNIVAP

Praça Candido Dias Castejón, 116, 12245-720, Centro, S. José dos Campos, SP

²Universidade Federal de S. Carlos, DEMa

Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, 13565-905, S. Carlos, SP

daob@power.ufscar.br

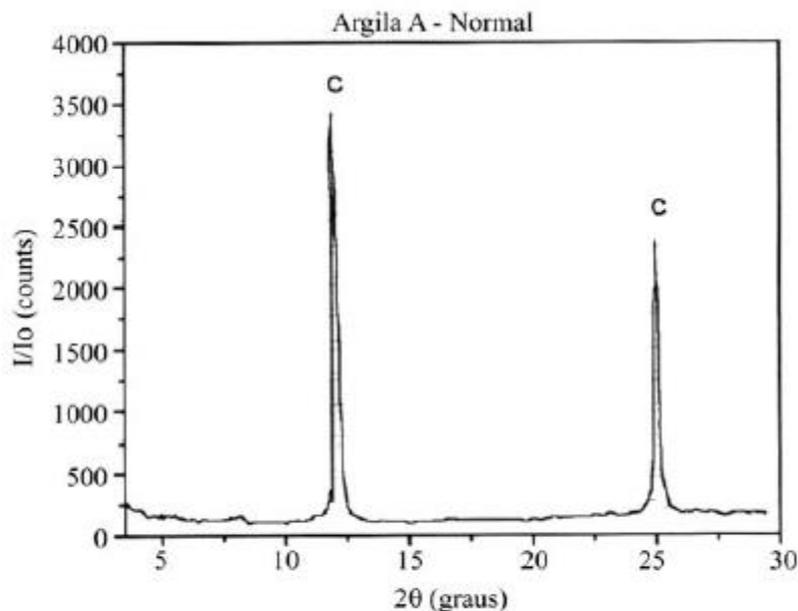


Figura 1: Difratoograma da argila A, seguindo o procedimento geral (A). C: caulinita.

[Figure 1: X-ray diffraction pattern of clay A, following procedure (A). C: kaolinite.]

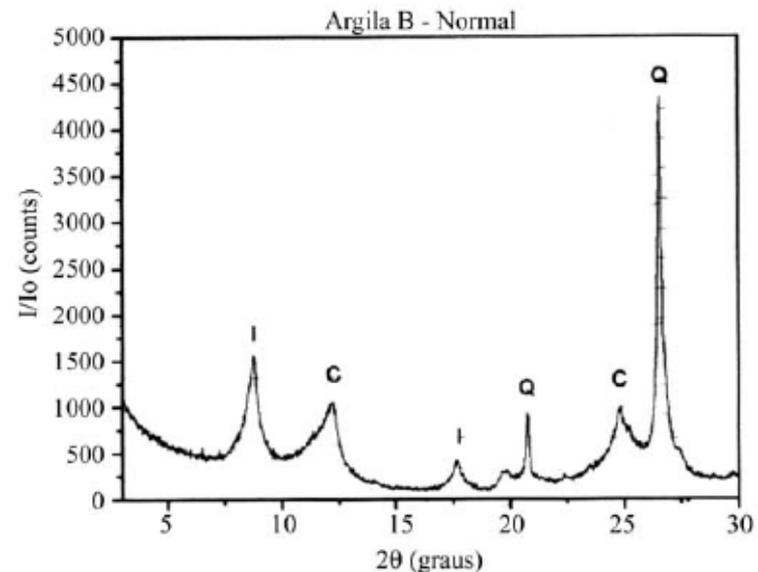
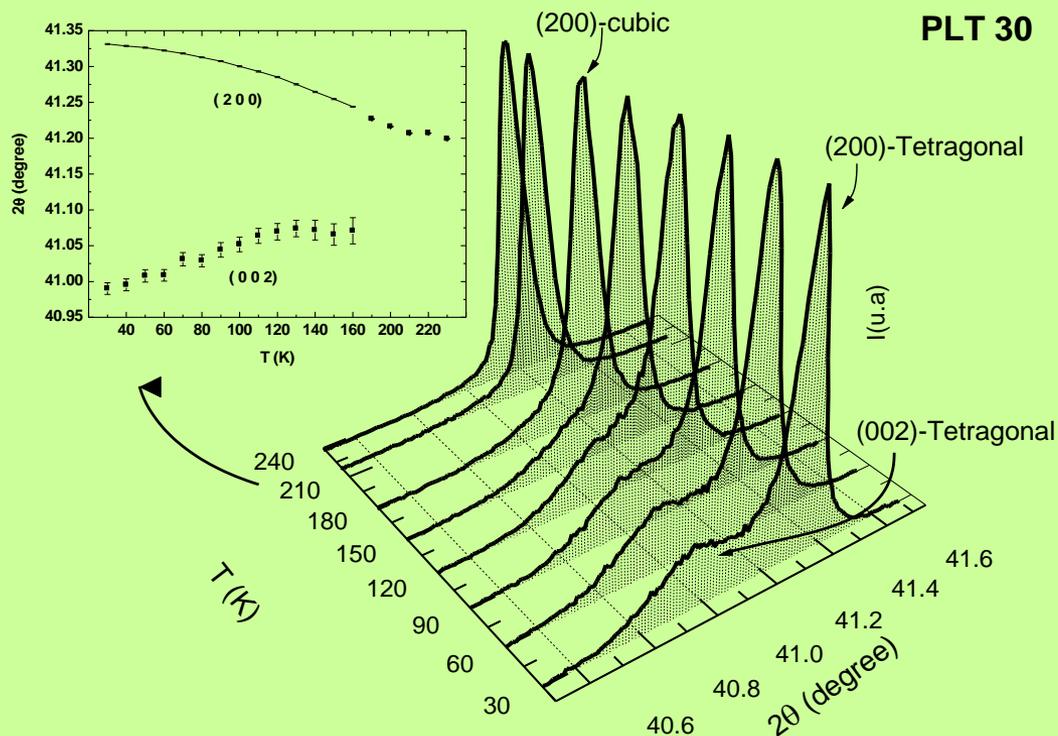
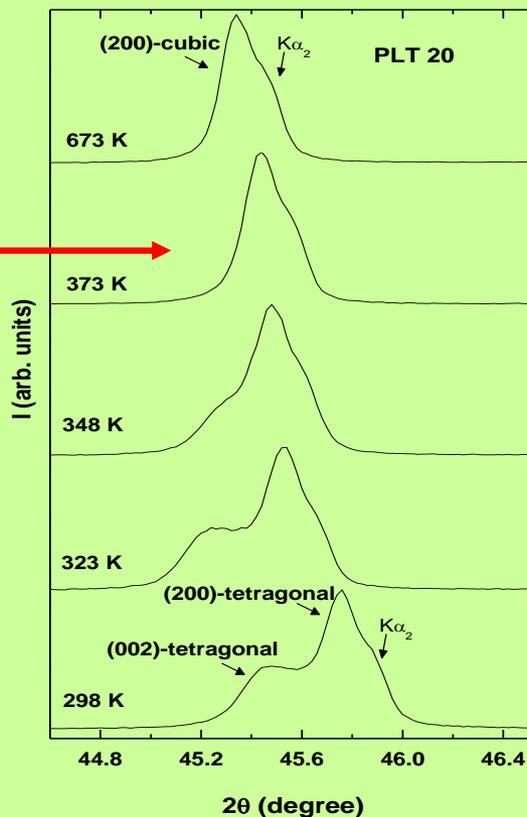


Figura 2: Difratoograma da argila B, seguindo o procedimento geral (A). I: illita, C: caulinita e Q: quartzo.

[Figure 2: X-ray diffraction pattern of clay B, following procedure (A). I: illite, C: kaolinite, Q: quartz.]

Exemplo

Cerâmicas Ferroelétricas: $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ - processos de transição de fase



Transição de fase corresponde a temperatura onde ocorre uma transição ferroelétrica-paraelétrica.

Observada pela primeira vez uma transição de fase estrutural nesta amostra a baixa temperatura.

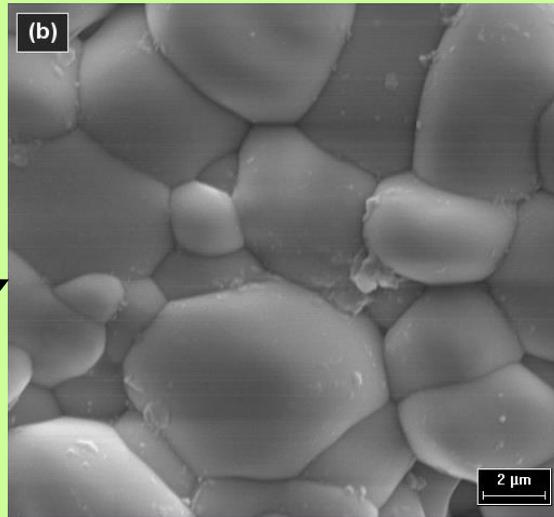
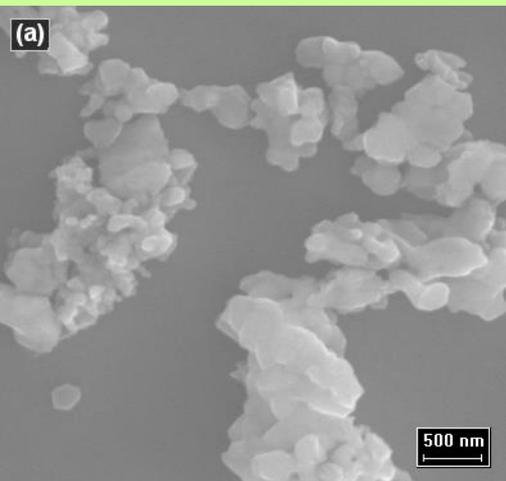
Medida feita com tubo de raios X

Medida feita no Lab. Sincrotron

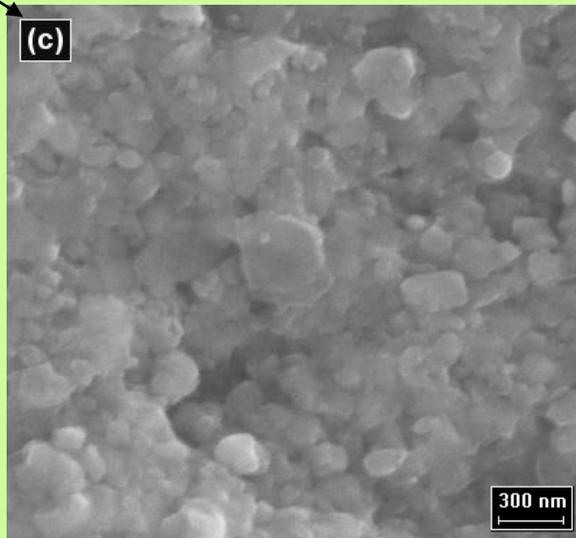
Exemplo: Materiais cerâmicos nanoestruturados

Cerâmicas Ferroelétricas: $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ - efeito da pressão e tamanho de partículas

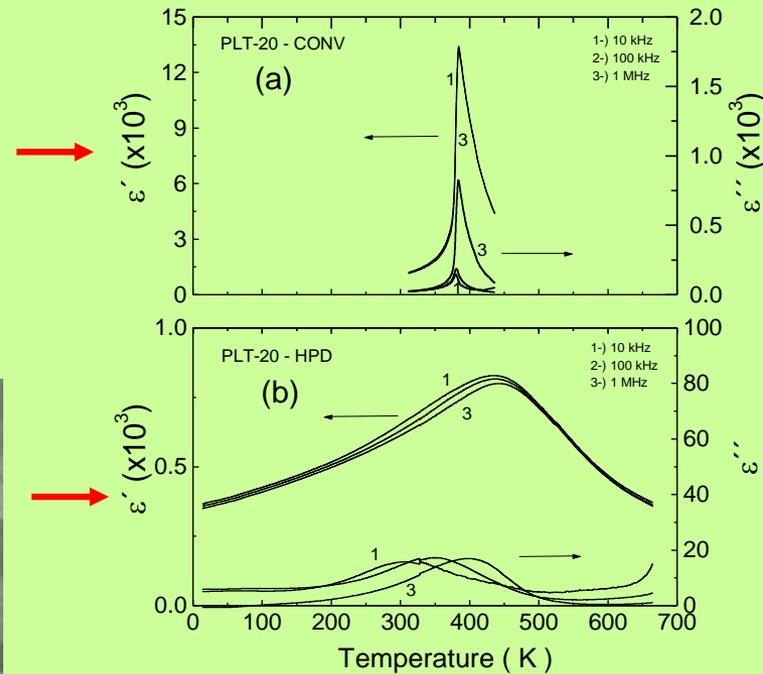
convencional →



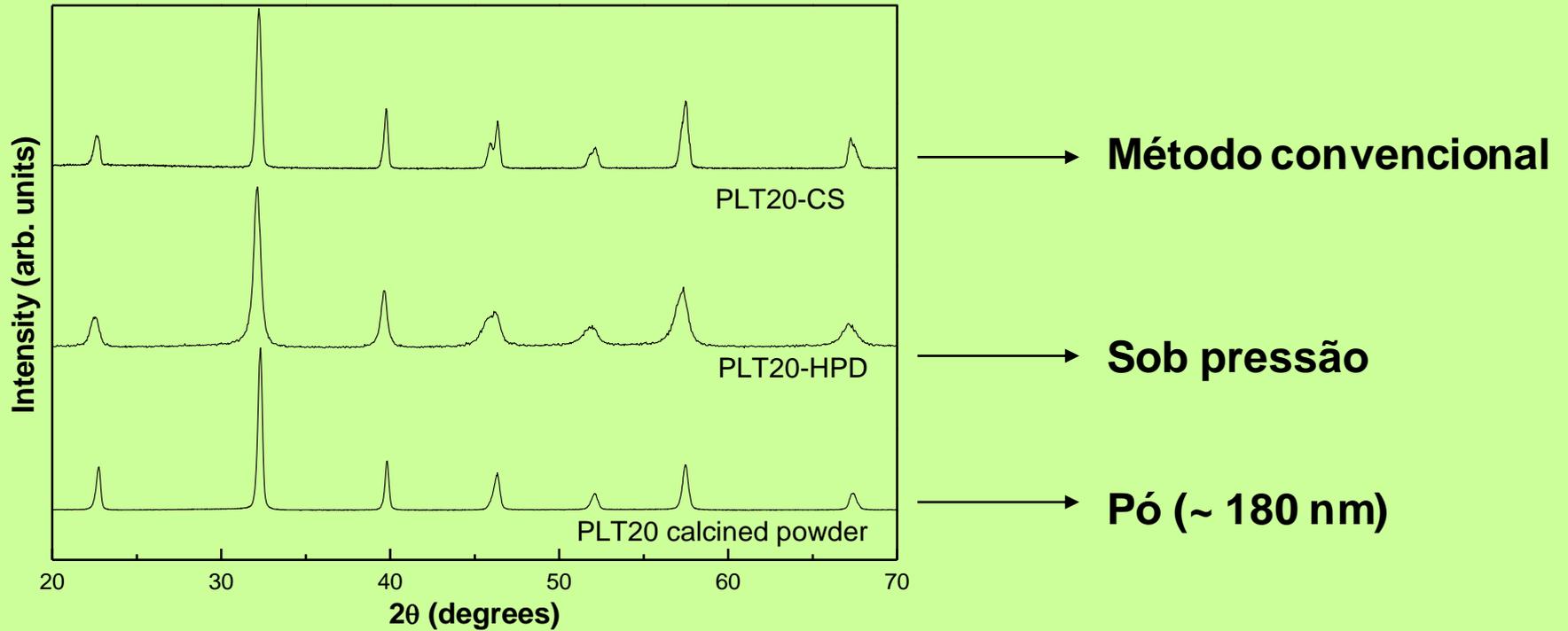
Sob pressão →



Permissividade elétrica

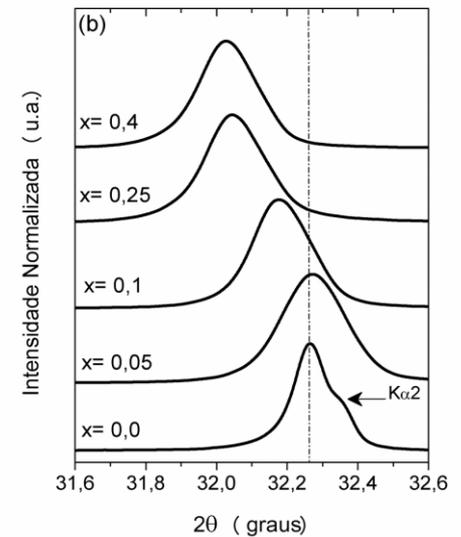
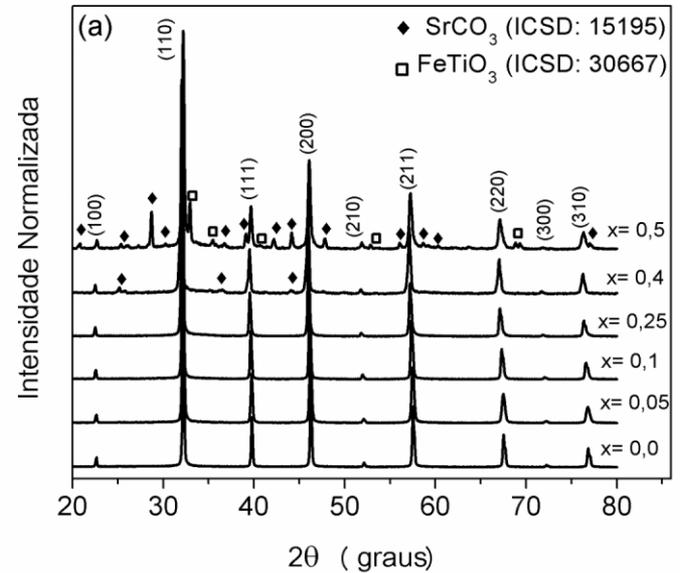
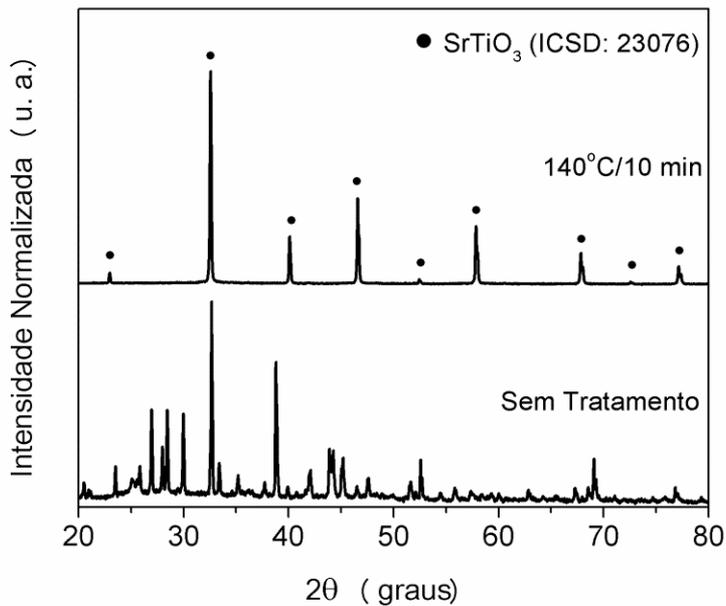


Efeito do método de Síntese



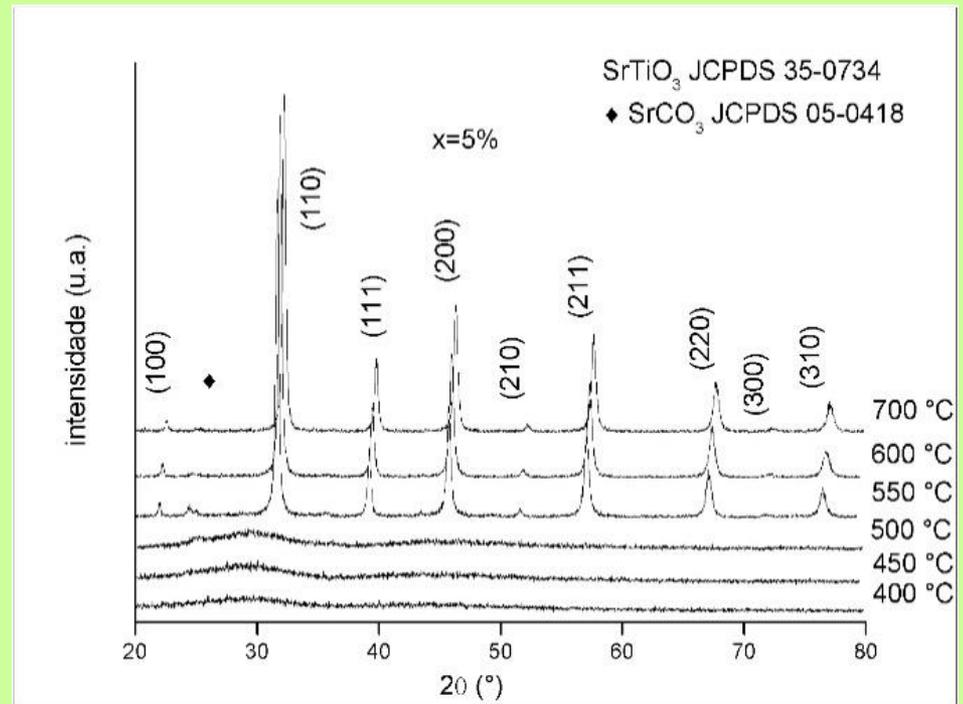
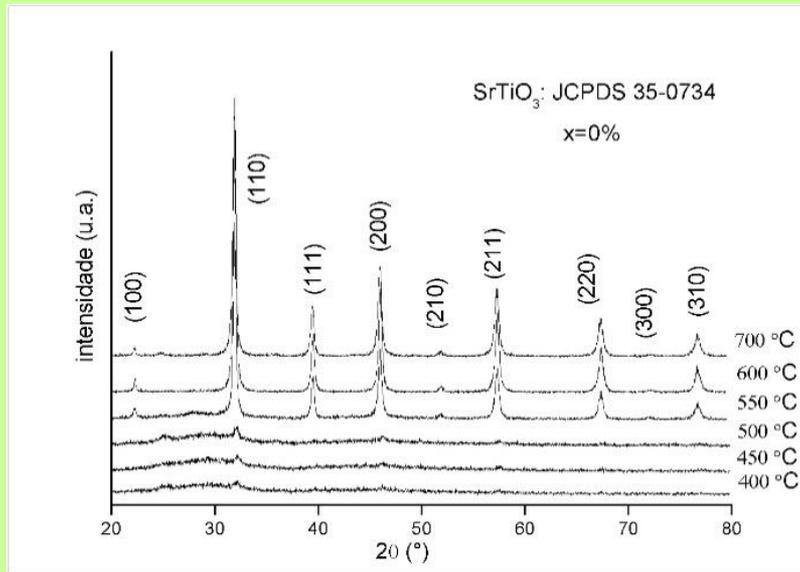
Sample	Density	Grain size/ Particle size	a (nm)	c (nm)	c/a
Calcined Powder	-	180 nm	0.3928	0.3952	1.0061
PLT20-HDP	94 %	107 nm	0.3927	0.3975	1.0122
PLT20-CS	99 %	3.7 μ m	0.3920	0.3955	1.009

Síntese e caracterização do composto SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ através do método hidrotérmal assistido por microondas



Difratogramas de raios X das amostras STO antes e após o tratamento HAM a 140°C por 10 minutos.

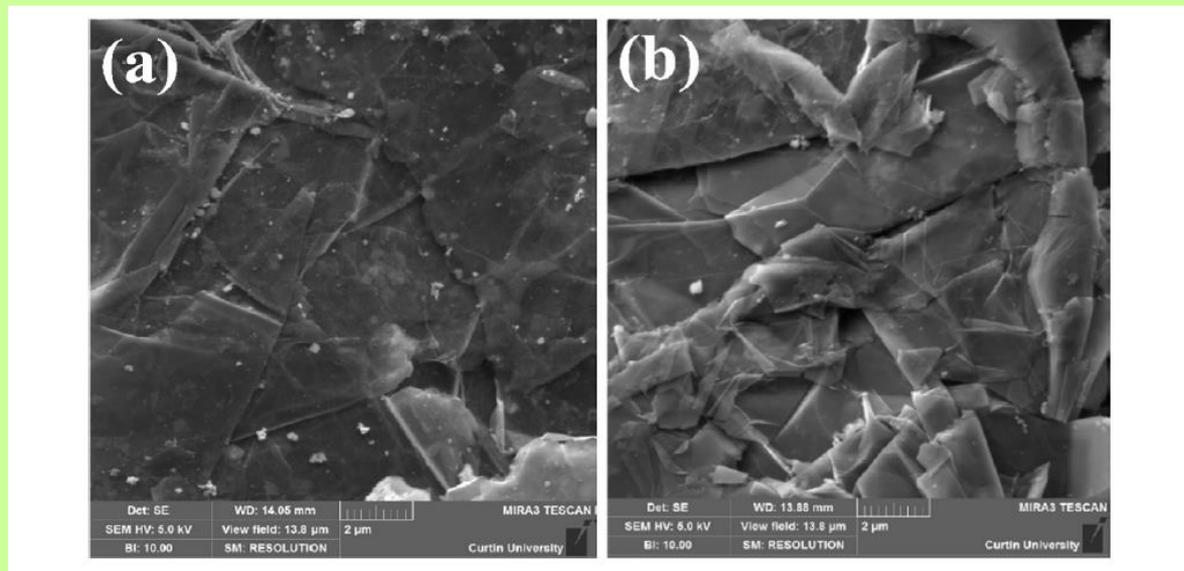
Síntese e caracterização do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ nanoestruturado



Structural Characterization of Commercial Graphite and Graphene Materials

Honeycomb hexagonal carbon atoms in graphite exist as crystalline hexagonal (2H) or rhombohedral (3R) phases. Carbon layers exist in an ABAB sequence in the commonly occurring 2H graphite structure with B layers shifted to a registered position relative to the A layers. The ABCABC stacking sequence in the 3R structure has C and B layers shifted by the same distance relative to the B and A layers, respectively [4]. Although highly ordered/oriented graphite has a 2H hexagonal structure, a minor fraction of the 3R rhombohedral phase may remain in high-quality samples [5].

detector. The diffraction data were collected at a 2-theta scan range of $7.5-90^\circ$, a step size of 0.015° , a time/step of 0.7 sec, and a total scan time of ~ 60 mins.



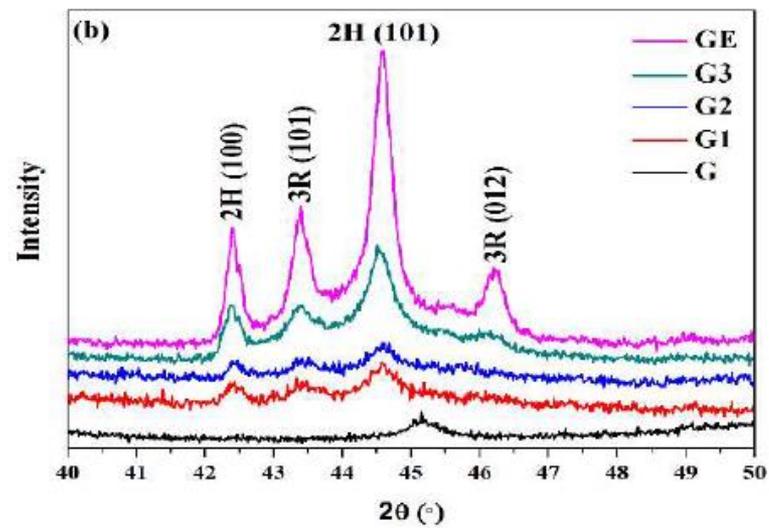
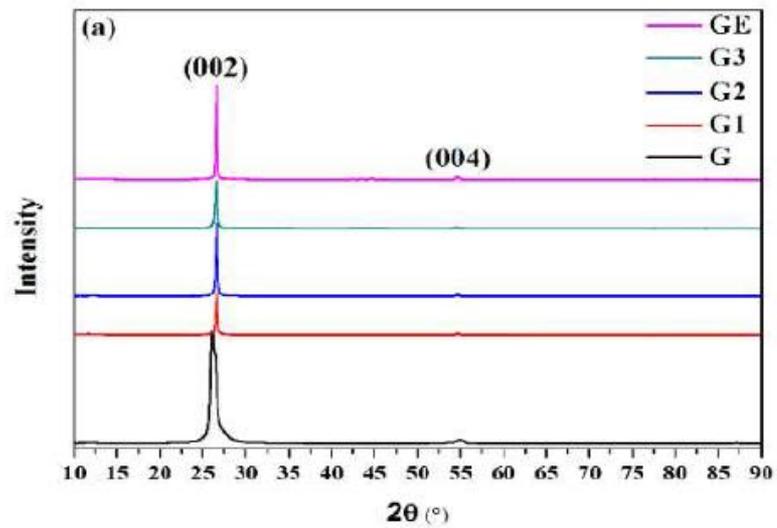


Table 1 shows the calculated values of L_c and N_c for graphene samples (G1-G3). The multilayer nature of nanoplates in these samples is confirmed by the existence of 75 layers in G3, 101 layers in G2, and 102 layers in G1. These values are in good agreement with those obtained by Seehra and co-workers [20]. They calculated the values of L_c (22 - 37 nm) and the number of layers (65 – 109) for some commercial graphene materials from the analysis of XRD data.

Graphene No.	2θ (°)	FWHM (°)	L_c (nm)	d_{002} (nm)	N_c
G1	26.70	0.242	34.14	0.3339	102
G2	26.71	0.243	34.00	0.3338	101
G3	26.65	0.331	24.96	0.3345	75

Table 1: The Crystallite size L_c , d-spacing for (002) peak, and the numbers of layers along the c-axis for G1-G3 graphene samples.