



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Difração e planos cristalinos

PMT 3301 – Fundamentos de Cristalografia e Difração;



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Conceito da difração

- Difração é um fenômeno que acontece quando uma onda encontra um obstáculo;



- Em física clássica, o fenômeno da difração é descrito como um espalhamento das ondas após atravessar orifícios ou fendas;
- O fenômeno da difração acontece com todos os tipos de ondas;
- Entretanto, este fenômeno somente ocorre quando o comprimento das ondas é comparável com a dimensão do obstáculo.



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Conceito da difração

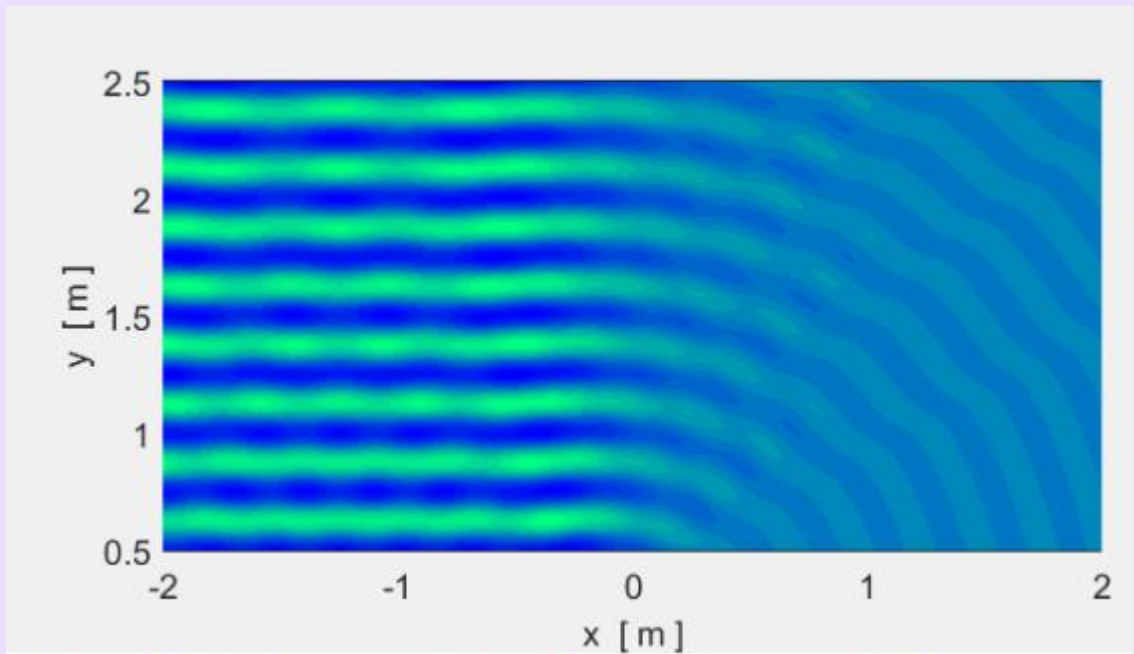
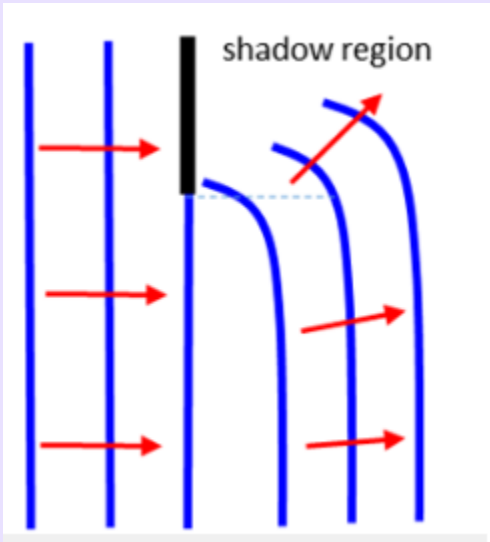
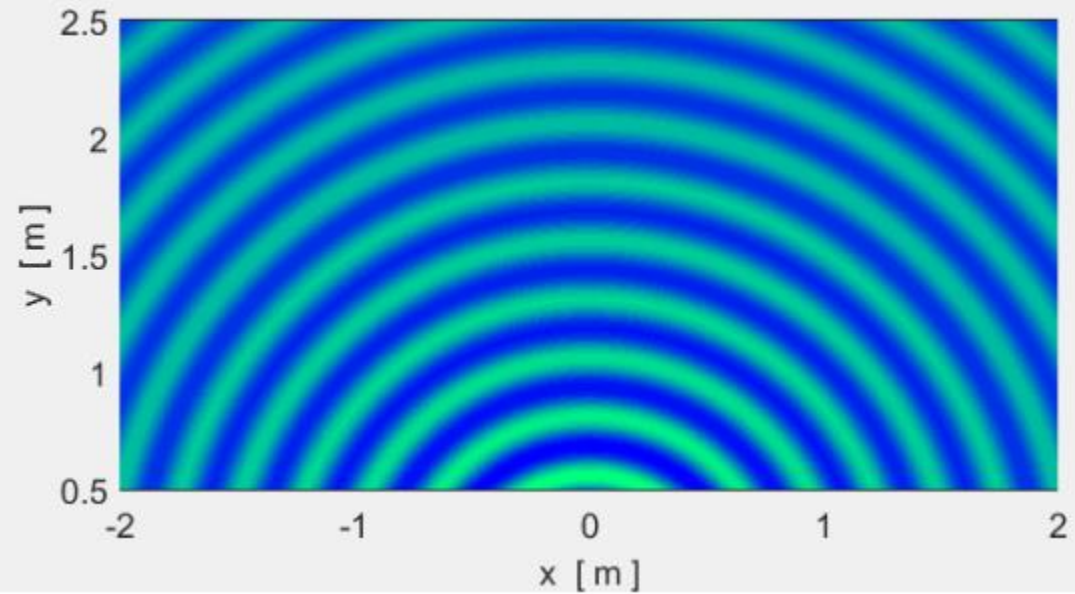
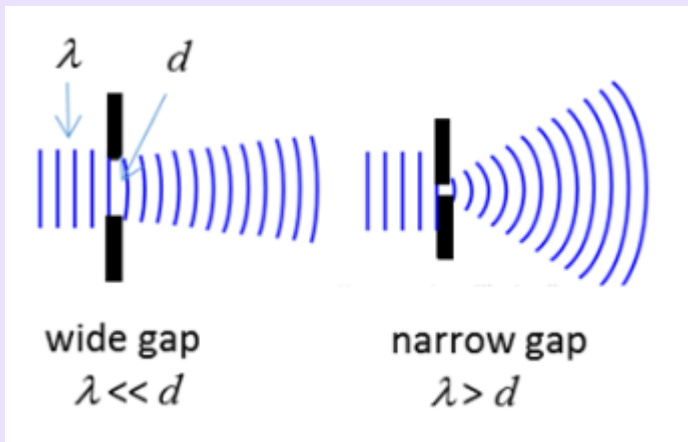


Fig. 2. A wave bends and spreads as it passes an edge.



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Conceito da difração





Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Difração ou interferência

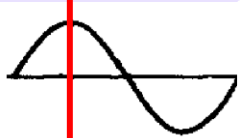
- **Richard Feynman escreveu: “Ninguém nunca foi capaz de definir a diferença entre interferência e difração satisfatoriamente. É somente uma questão de linguagem, e não há diferenças físicas específicas ou importantes entre elas. Tem-se, entretanto, que difração é o fenômeno devido a um obstáculo, já interferência refere-se mais a uma interação entre dois ou mais fenômenos ondulatórios”.**



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Interação entre ondas

A



B

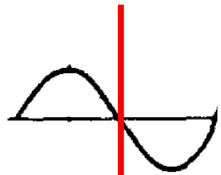




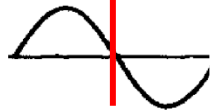
Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Interação entre ondas

B



A



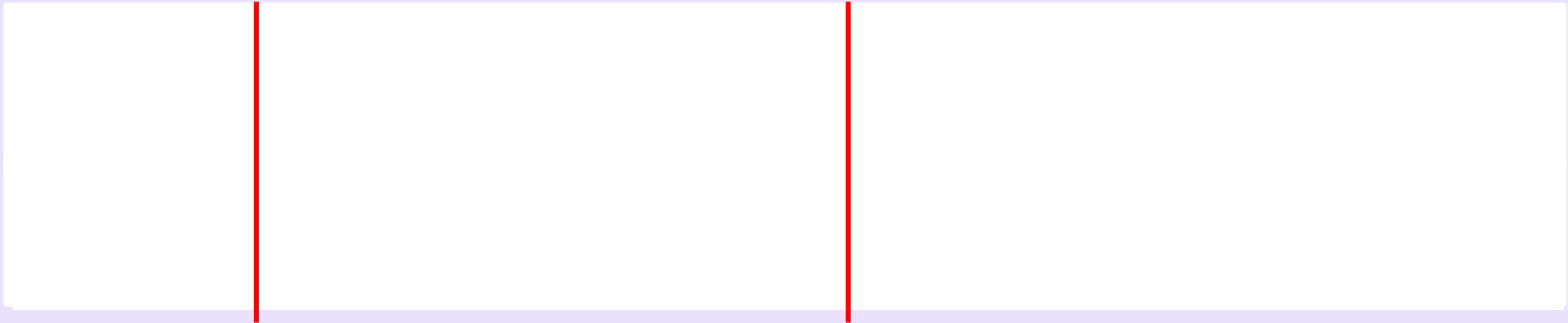


Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Interação entre ondas

A

B

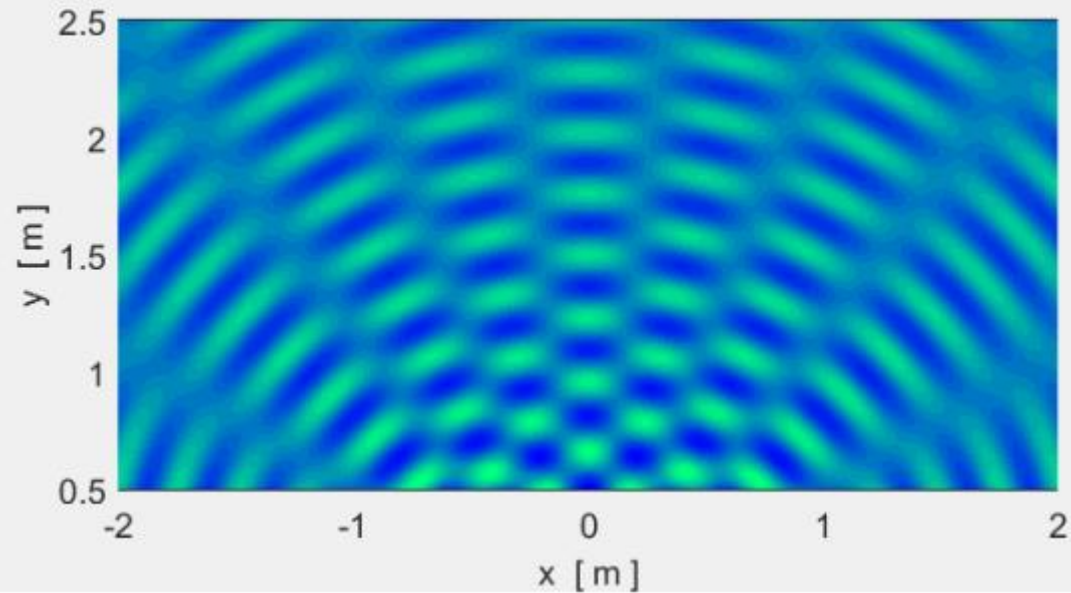




Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Conceito da difração

- Se o objeto obstrutor apresentar múltiplas fendas, poderá resultar em um padrão complexo de intensidade variável;





Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Conceito da difração de raios X

- Até o momento, discutimos isoladamente os conceitos físicos dos raios e a geometria dos cristais;
- Historicamente, foi exatamente dessa forma que a ciência se desenvolveu;
- Por muitos anos, cristalógrafos estudaram os cristais para determinar as propriedades químicas e físicas;
- Mas não se tinha conhecimento sobre como os cristais eram formados;
- Embora existisse uma ideia de que os cristais eram formados por átomos ou moléculas espaçadas de 1-2 Å;
- Na mesma época, existiam indicações de que os raios X fossem ondas eletromagnéticas com um comprimento de onda entre 1-2 Å.



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Max von Laue (1879 – 1960)

- Este era o estado do conhecimento em 1912 quando o físico alemão von Laue encontrou o problema;
- Se um cristal for composto por átomos espaçados regularmente;
- Se as ondas de raios X possuem um comprimento de onda próximo da distância interatômica;
- Seria esperado que os raios X sejam difratados pelo cristal.

1 nanometer = 10^{-9} m = 10 Å.



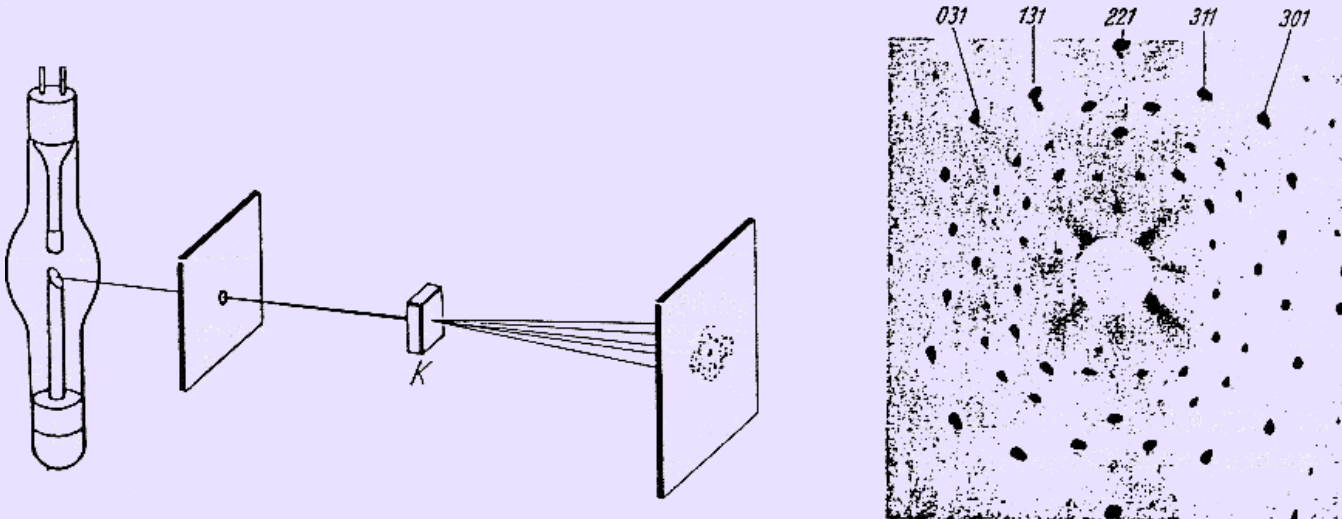
Max von Laue



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Max von Laue (1879 – 1960)

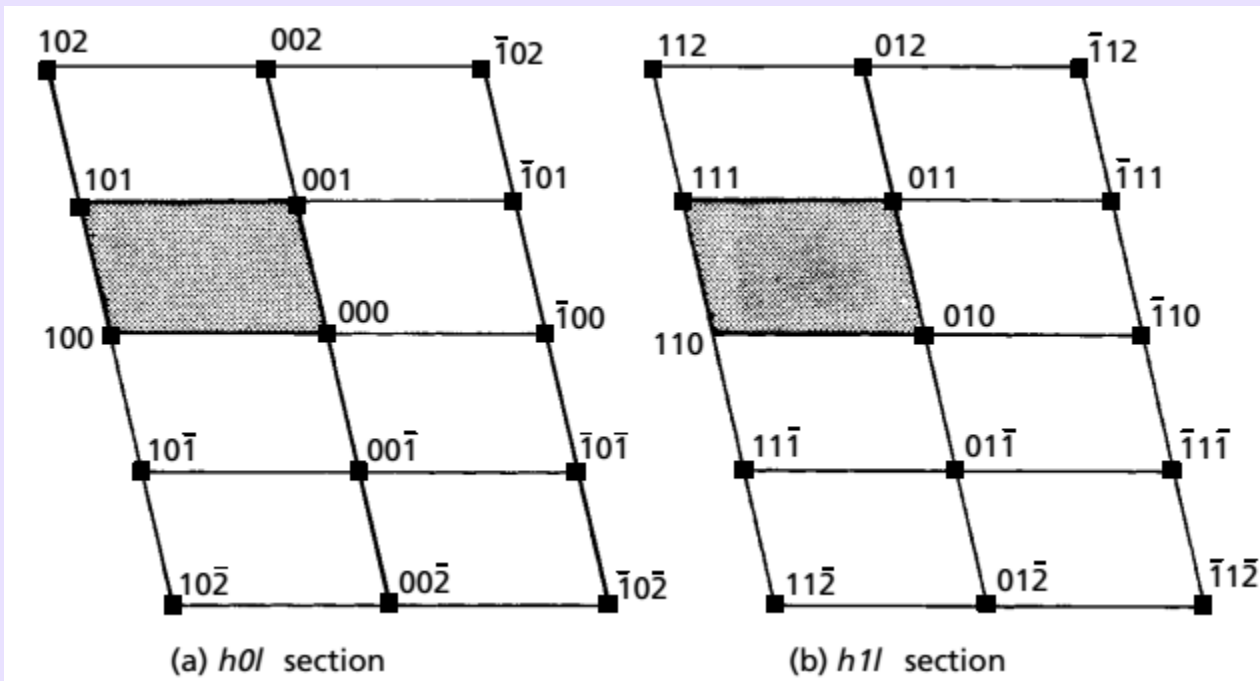
- Na segunda tentativa, Max von Laue mostrou a primeira difração de raios X por um cristal de sulfato de cobre;
- Esta experiência provou a natureza ondulatória das ondas de raios X e que os átomos são organizados de forma periódica no cristal.





Rede recíproca

Rede recíproca





ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Materials and Design

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matdes



Effect of scanning strategy on texture formation in Ni-25 at.%Mo alloys fabricated by selective laser melting

Shi-Hai Sun ^{a,b}, Koji Hagihara ^{b,c}, Takayoshi Nakano ^{a,b,*}

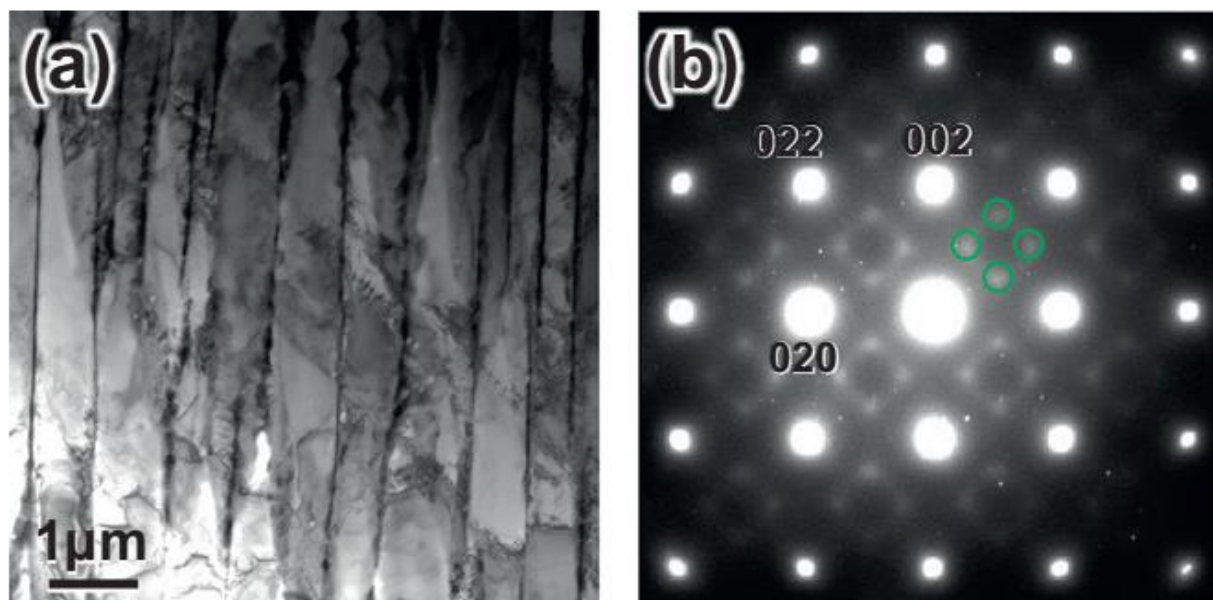


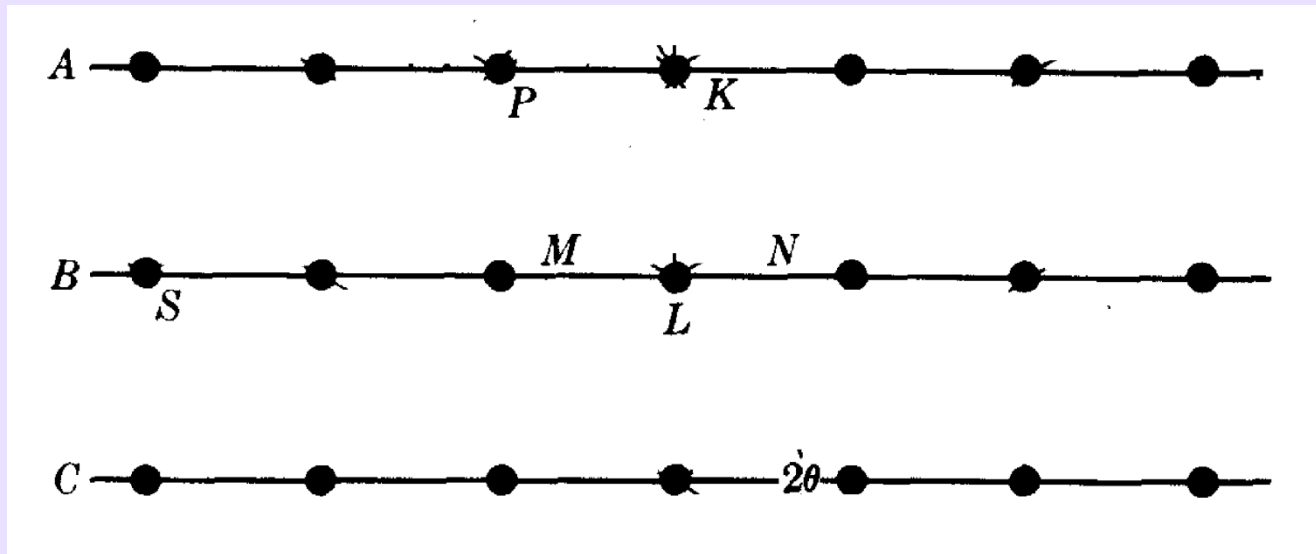
Fig. 3. (a) TEM bright field image of the microstructure and (b) corresponding SAED pattern observed in the Ni-25 at.%Mo sample fabricated in the XY-scan. The observed plane was nearly parallel to the yz-plane, and the specimen was slightly tilted to adjust the observed direction parallel to $\langle 100 \rangle$.



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

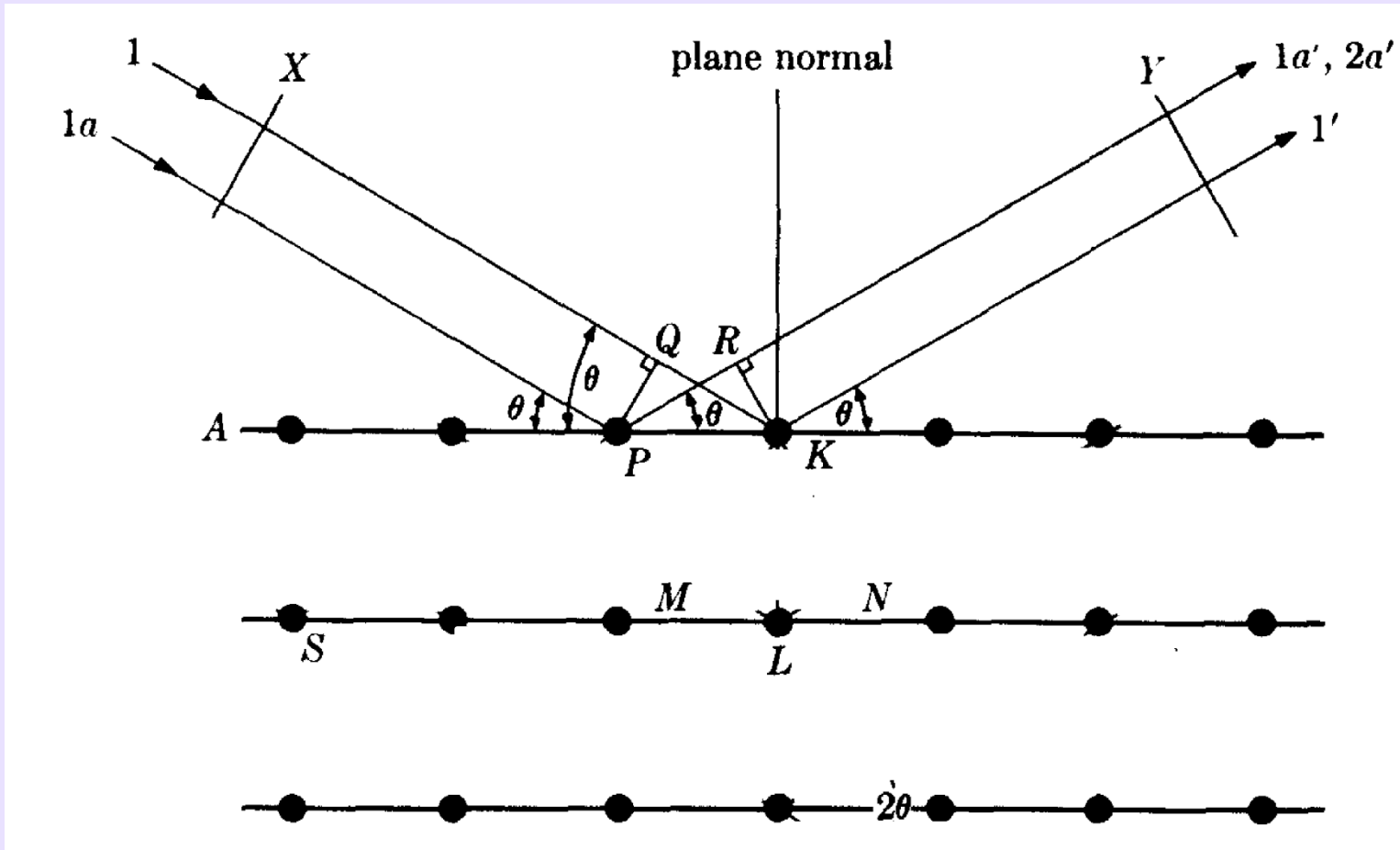
Difração

- Como ocorre a difração dentro de um material?
- Imagine uma rede de um cristal organizados em fileira planas chamadas de A, B e C.





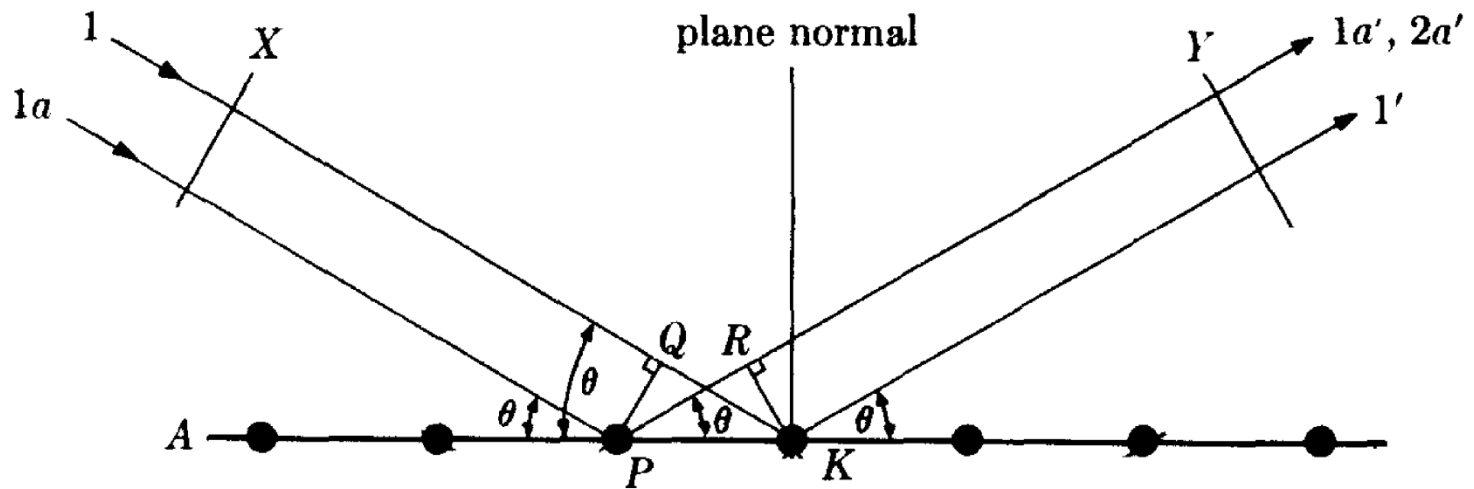
Difração



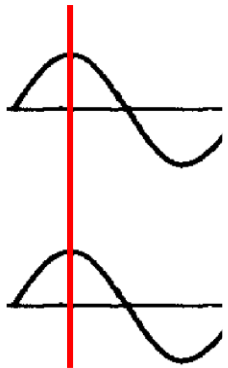


Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

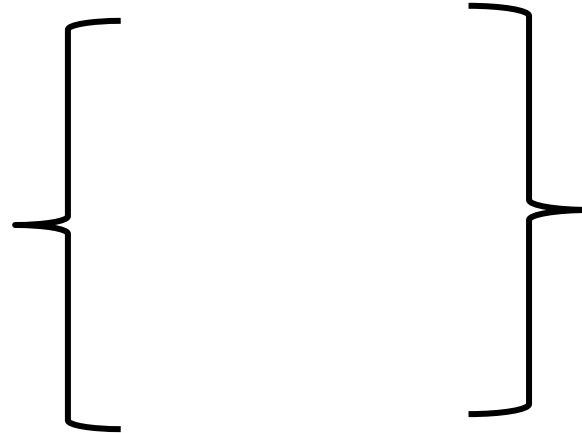
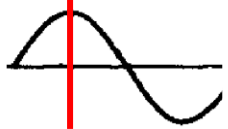
Difração



1

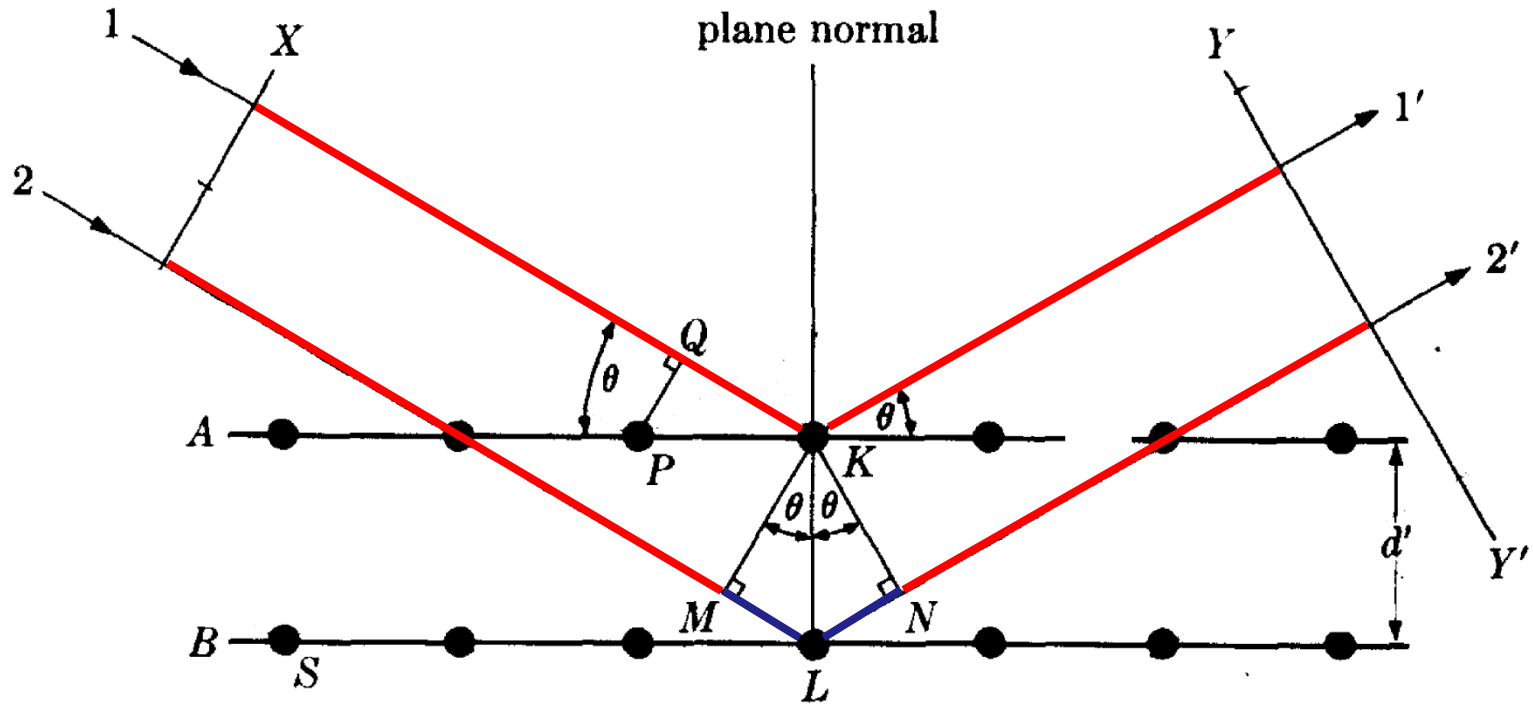


1a





Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X



• Duas principais conclusões:

- A diferença de distância percorrida por duas ondas parciais gera uma diferença de fases entre as mesmas;
- A alteração das fases das ondas parciais gera uma variação na amplitude da onda resultante.



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Principais conclusões

- Um raio difratado pode ser definido como um raio composto por um grande número de raios espalhados que se reforçam;
- Duas ondas estarão em fase quando a diferença de distância percorrida for 0 ou um número inteiro do comprimento de onda.

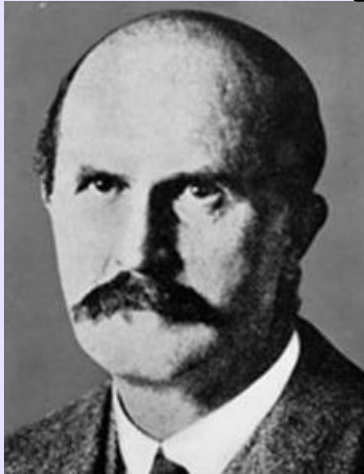


Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

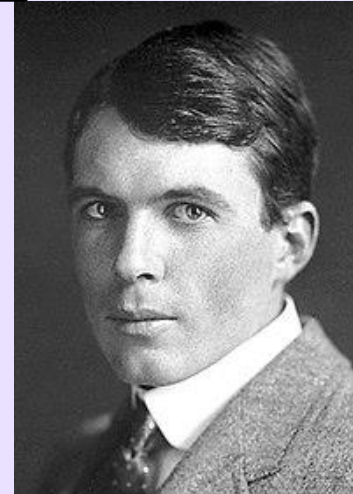
Família Bragg

- Os resultados experimentais de Laue foram lidos por dois físicos ingleses;
- Em 1912, William Lawrence Bragg (1890-1971) expressou matematicamente a condição para que a difração ocorra;
- Lei de Bragg.

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



William Henry Bragg



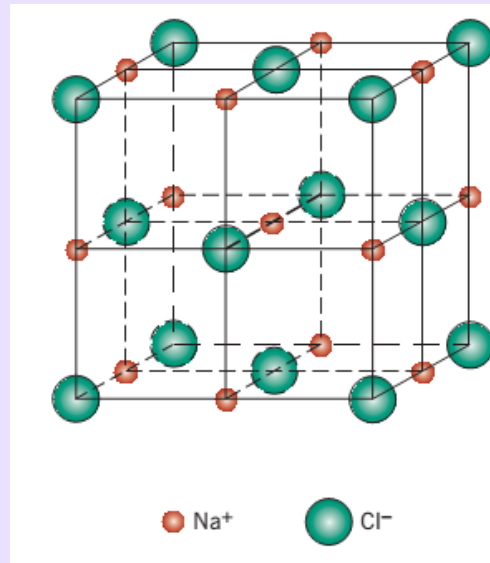
William Lawrence Bragg



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Família Bragg

- Já o **William Henry Bragg (1862-1942)**, desenvolveu um detector de raios X e que, em conjunto com o cristal difratado do filho, formam a base da espectroscopia de raios X;
- Com isso foi possível determinar as estruturas cristalinas de alguns sais como o **NaCl, KCl, KBr e KI**.

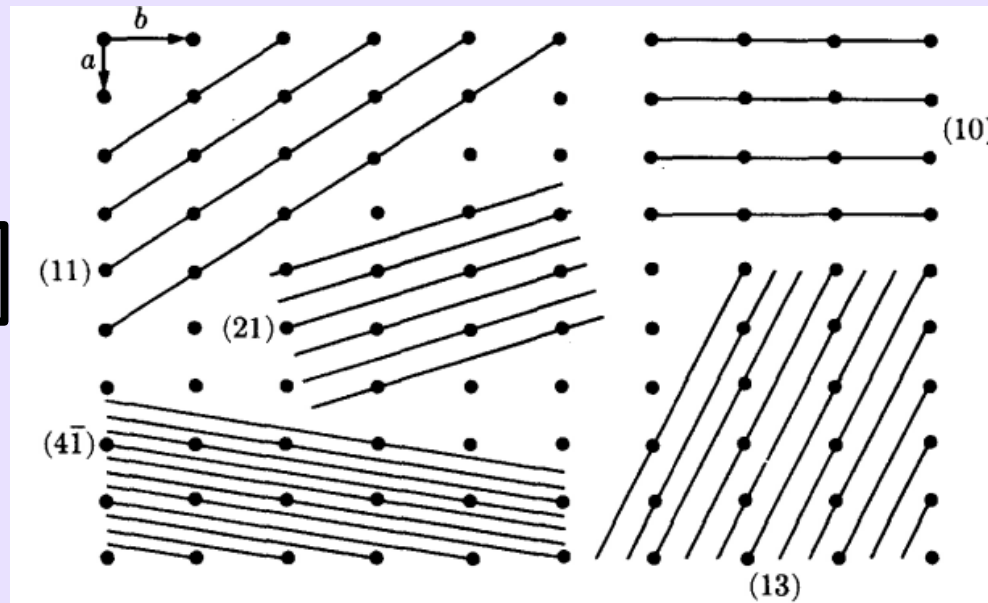




Estrutura dos sólidos cristalinos

Distância interplanar

- Dentro de cada sistema (seja 2-D ou 3-D), cada plano terá uma distância diferente;



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

- Quanto menor o índice, maior será a distância interplanar;
- Essa lógica também pode ser estendida para 3-D.



Estrutura dos sólidos cristalinos

Distância interplanar

- Os valores “d” (distância entre planos (hkl) adjacentes), podem ser calculadas de acordo com as equações abaixo para cada estrutura cristalina;
- Todas as equações podem ser encontradas na página 501 do livro texto do Cullity.

$$\text{Cubic: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\text{Tetragonal: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$



Estrutura dos sólidos cristalinos

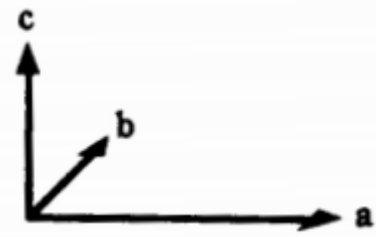
Determinação dos planos cristalino

- **Vamos lembrar como é calculado a distância interplanar;**
- **Para isso, segue-se a regra:**
 - Determinar os interceptos do plano com os eixos do sistema de coordenadas em termos dos parâmetros de rede a , b e c ;
 - Se o plano passar pela origem, transladar o plano para uma nova posição no sistema de coordenadas;
 - Obter os recíprocos desses três interceptos. Se o plano for paralelo a um dos eixos, considera-se o intercepto infinito e o seu recíproco zero;
 - Representar na forma (hkl) .

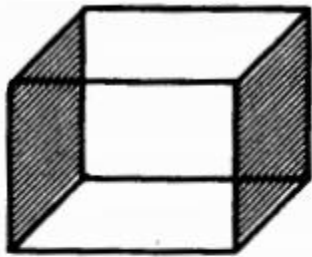


Estrutura dos sólidos cristalinos

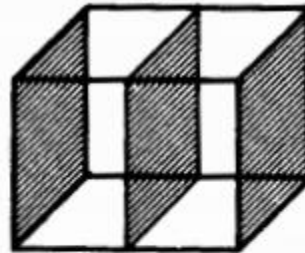
Exercício



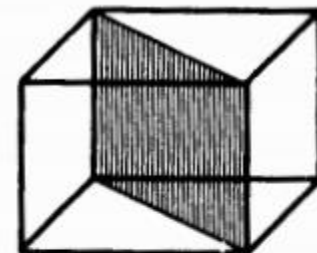
- Determine o plano cristalográfico da área sombreada.



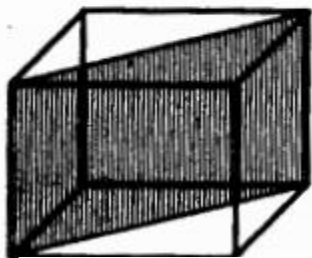
(100)



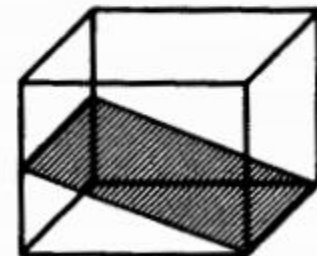
(200)



($\bar{1}$ 10)



(110)

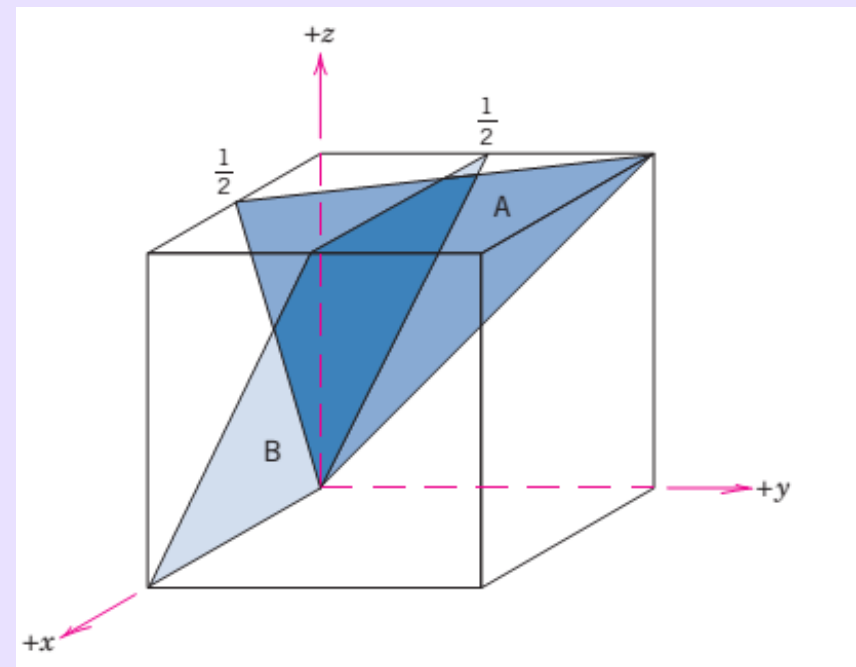
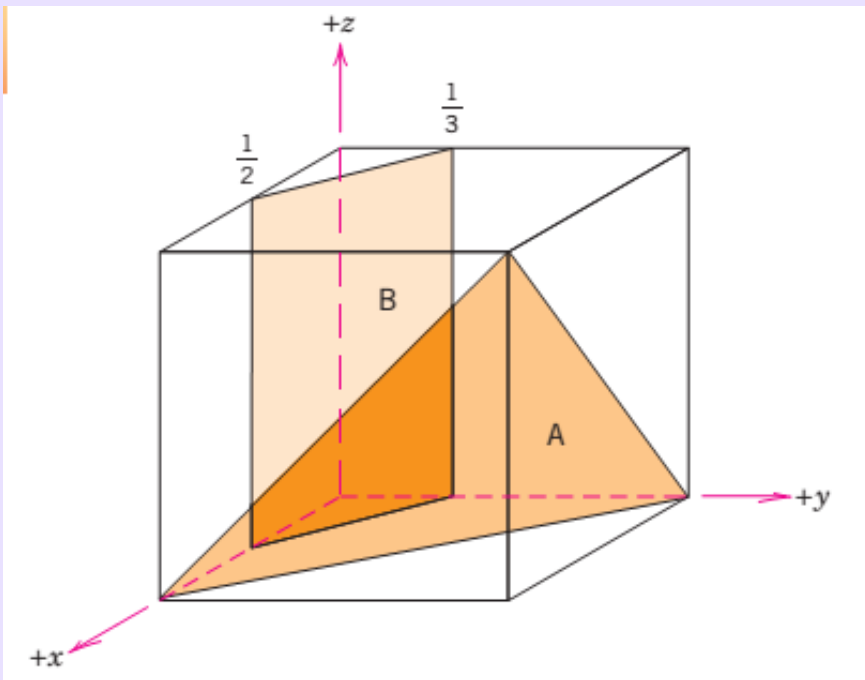


(102)



Estrutura dos sólidos cristalinos

- Determine o plano cristalográfico da área sombreada.

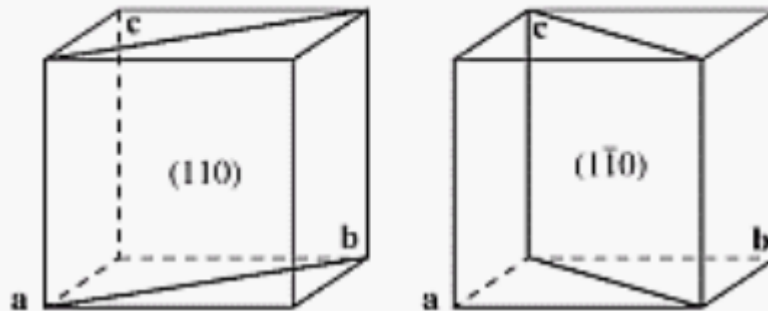




Estrutura dos sólidos cristalinos

Família de plano e direções

- Dentro de cada sistema cristalino, existem planos cristalográficos que são equivalentes entre si;
- Por exemplo: plano (110) e $(\bar{1}\bar{1}0)$ do sistema cúbico;



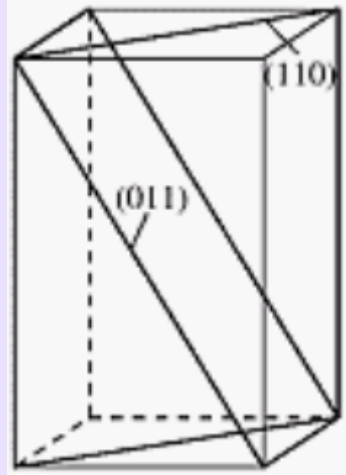
- Além desses dois, os planos (101) , (011) , $(\bar{1}10)$, $(10\bar{1})$, $(\bar{1}01)$ e etc. também são equivalentes ;
- Todos esses planos fazer parte da família $\{110\}$;



Estrutura dos sólidos cristalinos

Família de plano e direções

- **Cuidado!**
- **Dependendo do sistema cristalino, não são todos os planos que são equivalentes;**
- **Por exemplo: plano (110) e $(1\bar{1}0)$ do sistema tetragonal.**



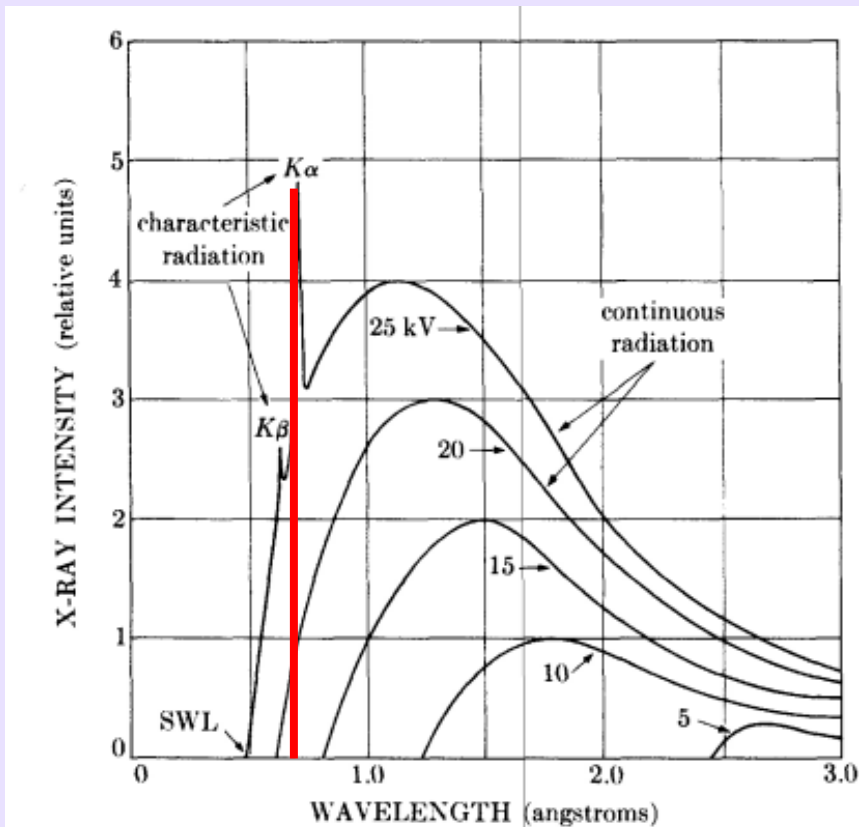


Lei de Bragg

Exercícios

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

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



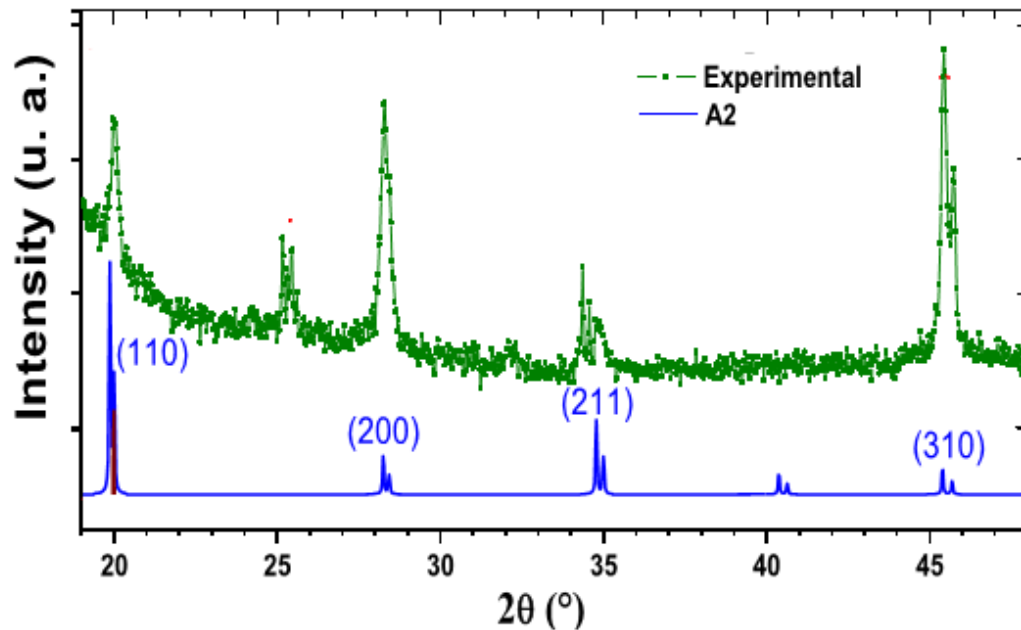
- Consideraremos que toda radiação $K\beta$ foi filtrada e que somente a radiação $K\alpha$ incide sobre o material;
- Esse é o espectro característicos da radiação X quando para uma lâmpada de Molibdênio (ou seja, o alvo é de molibdênio);
- Podemos considerar então que $\lambda = 0,7 \text{ \AA}$.



Lei de Bragg

Exercícios

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



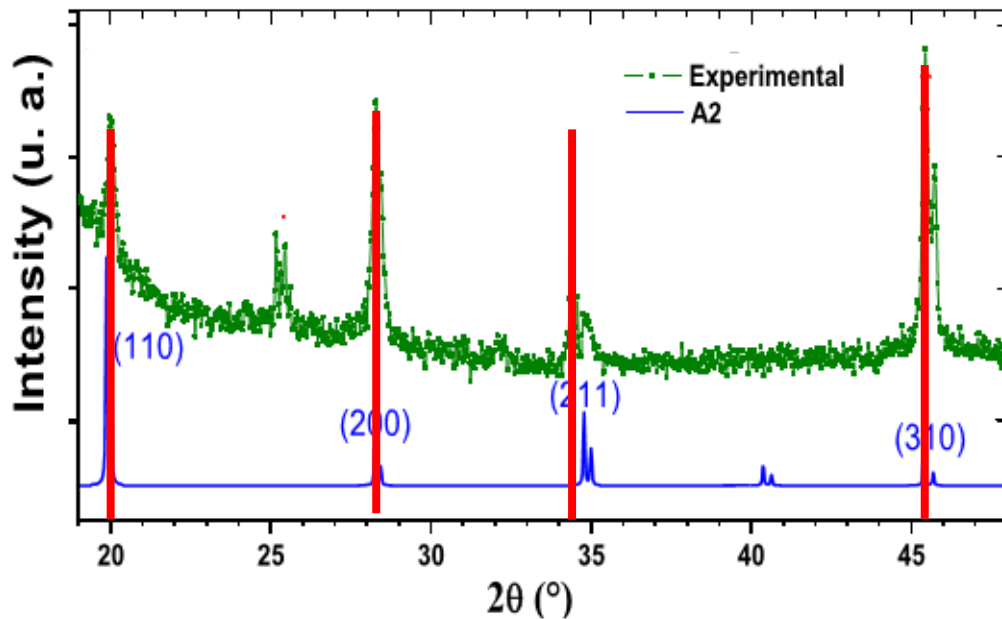
- Imagine que você submeta a sua amostra a radiação de Molibdênio e seja gerado o difratograma ao lado;
- Neste caso os picos de interessa já foram indexados (ou seja, já foram associados com os plano).



Lei de Bragg

Exercícios

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



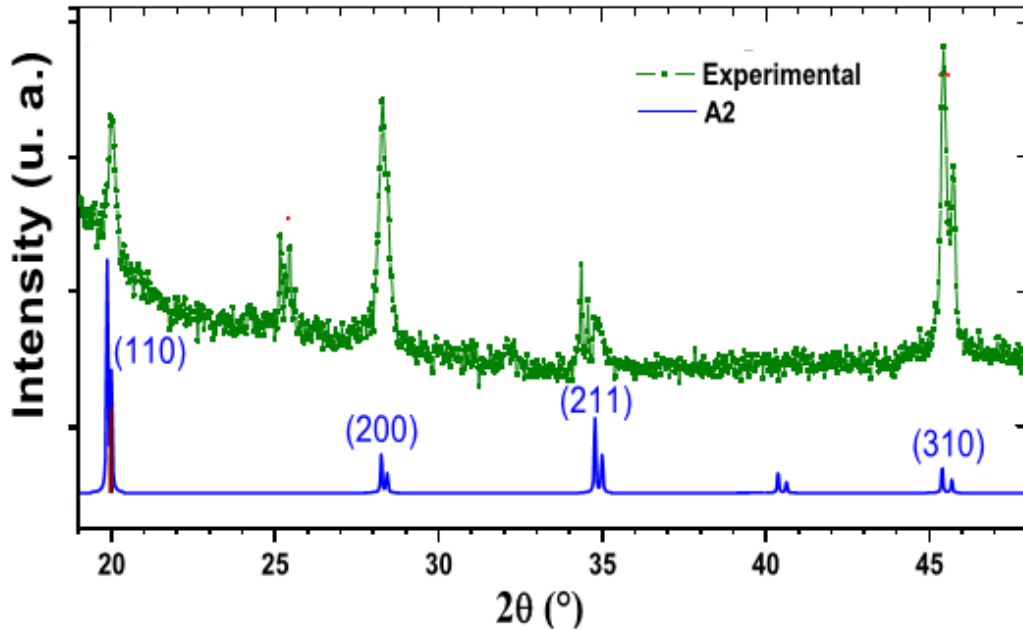
- Vamos determinar o valor do eixo X na qual o fenômeno da difração aconteceu para os planos (110), (200), (211) e (310);
- Neste caso os valores foram 19,9°, 28,1°, 34,8° e 45,5°, respectivamente.



Lei de Bragg

Exercícios

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



- Com base nas informações passadas, calcule o valor da distância de cada plano indexado, com base no difratograma de raios X e na equação mostrada para uma estrutura cúbica.

$$\text{Cubic: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

- **TOMEM UM CUIDADO!** Estes ângulos são 2θ , dessa forma, é necessário dividir esse ângulo por 2 para se obter θ .



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Filtros

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

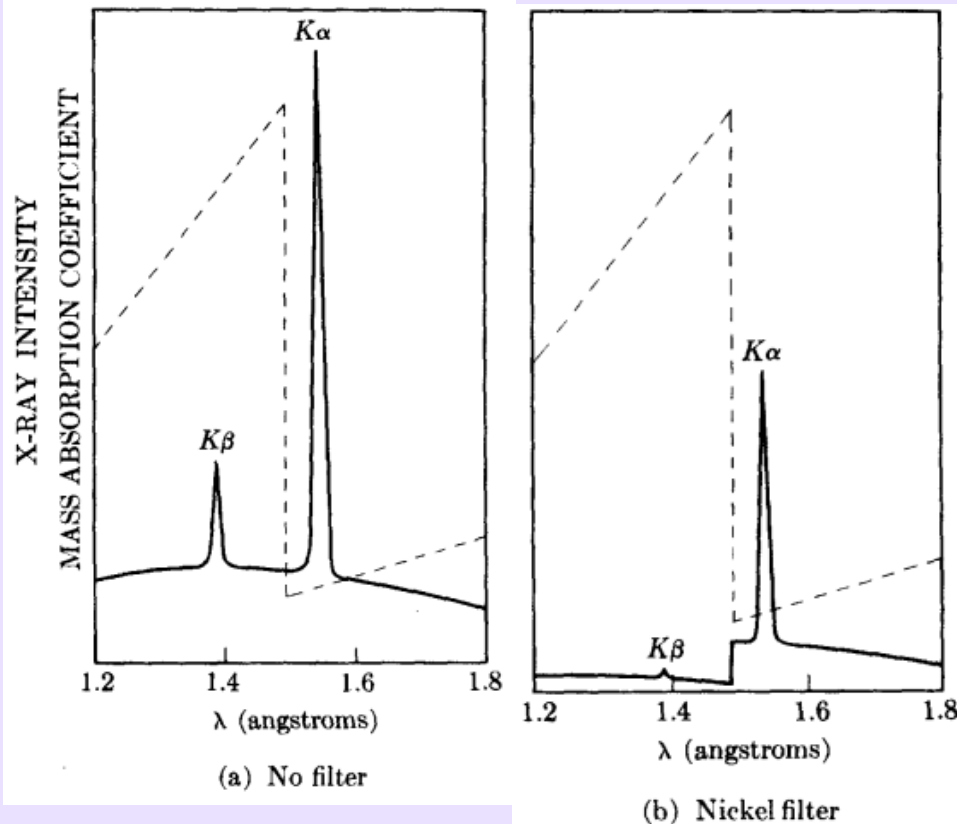


Table 1-1
Filters for Suppression of $K\beta$ Radiation

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

- 1,54 Å.



Lei de Bragg

Exercícios

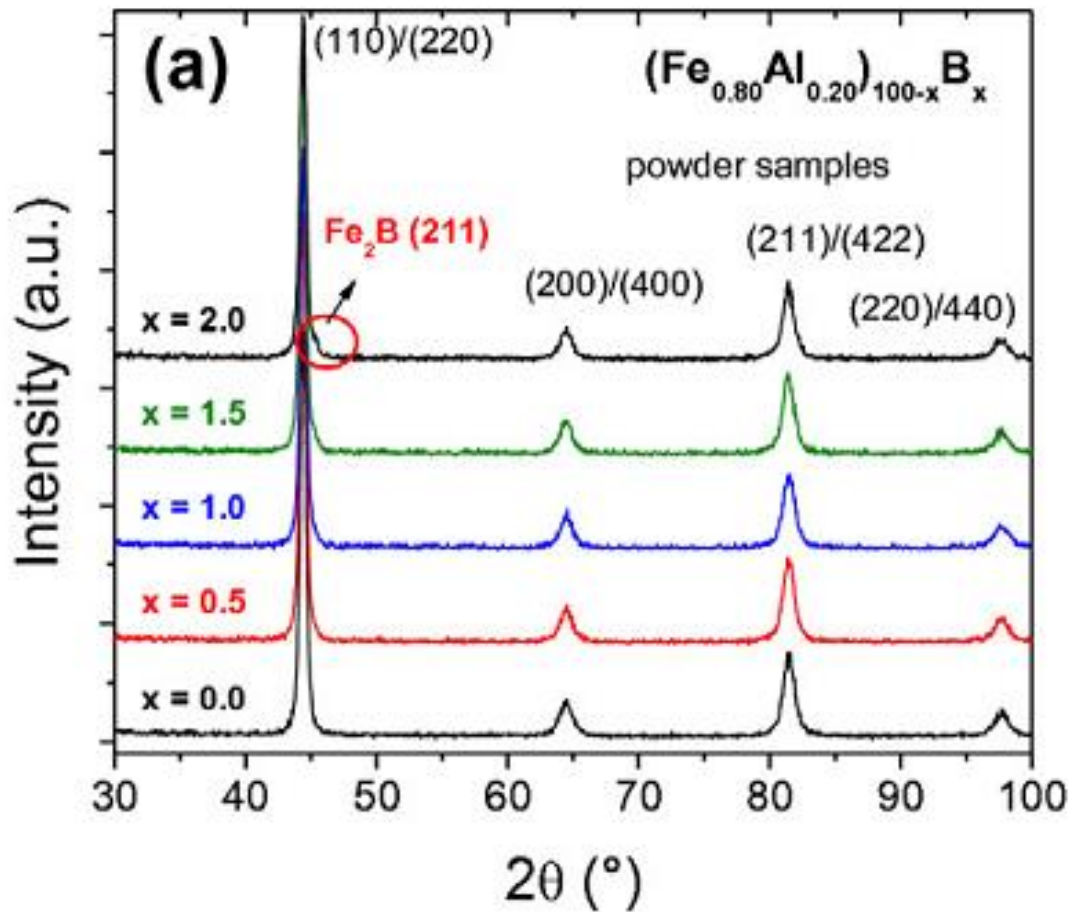
- Imagine que a mesma amostra seja submetida a uma radiação X com tubo de cobre, qual será a nova posição dos picos difratados?

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



Lei de Bragg

Exercícios





Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

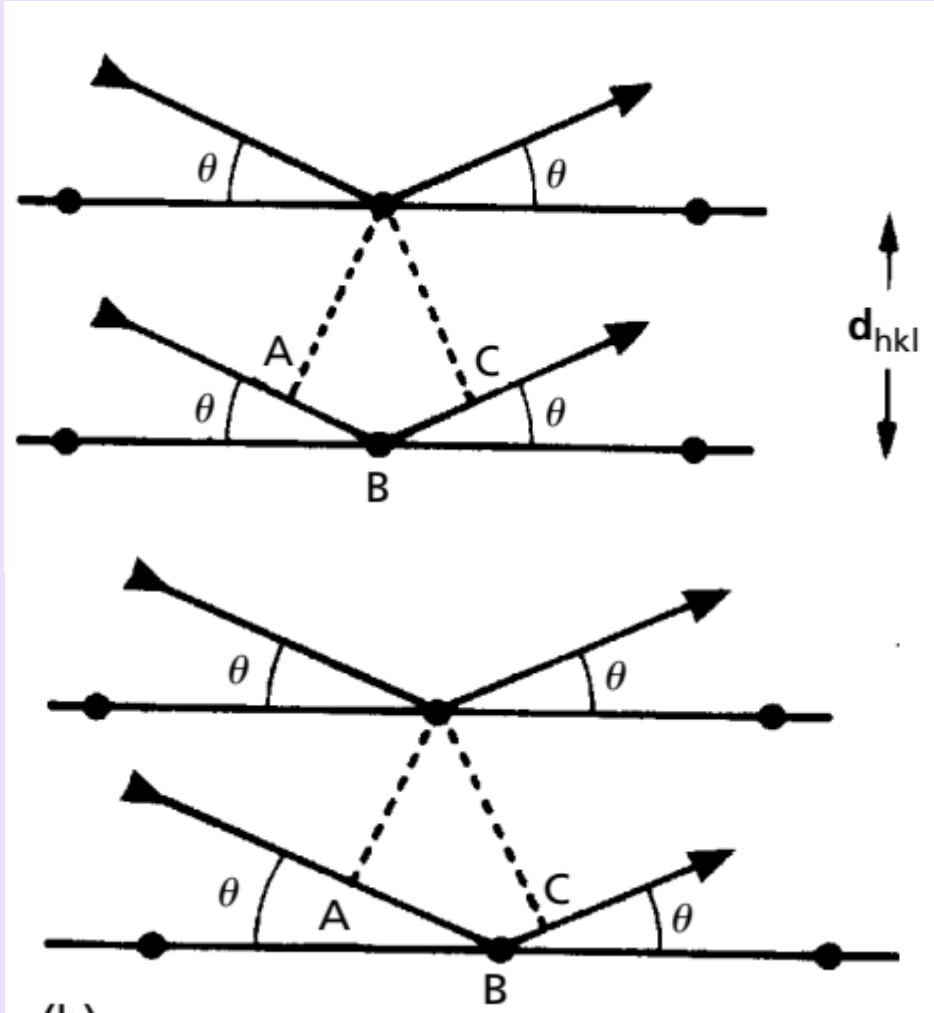
Reflexão e refração – qual a diferença

- Em uma primeira análise, você pode associar que os raios de raios X são refletidos pelos átomos;
 - **Cuidado! Isso é uma analogia errada;**
 - Existem 3 diferenças principais entre difração e reflexão;
1. A difração dos raios X monocromáticos acontece somente para os ângulos que satisfazem a lei de Bragg. A reflexão da luz visível ocorre para todos os ângulos de incidência;
 2. A reflexão da luz visível é 100% eficiente. A intensidade do raio X difratado é muito menor que o feixe incidente;
 3. O raio difratado por um cristal é composto pelos raios espalhados por todos os átomos do cristal que foram atingidos pelo raio
A reflexão da luz visível acontece somente em uma pequena camada da superfície.



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Lei de Bragg



- Costuma-se representar a difração pela Lei de Bragg com os átomos dispostos de forma simétrica;
- E se os átomos não forem organizados de forma simétrica, a difração ocorrerá?

Prove matematicamente que a difração ocorrerá.



Parâmetros experimentais e teóricos da radiação X

Lei de Bragg

- Logo, a Lei de Bragg está relacionada com a distância interplanar somente;
- Já a posição dos átomos no plano não é relevante;
- Lembrando que a radiação incidente e refletida precisam ser iguais sempre.

