DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)

Divisão de Microssistemas Integrados
Laboratório de Sistemas Integráveis
Escola Politécnica
Universidade de São Paulo

Dr. Nilton Morimoto

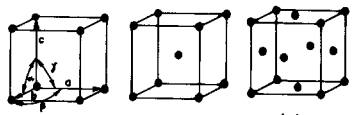
Bibliografia básica

- B.D. Cullity - Elements of X-Ray Diffraction - Addison Wesley Publishing Co. Inc. - 1967
- H.P. Klug; L.E. Alexander - X-Ray Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, second Edition, John Wiley; N. York, 1974
- B.E. Warren - X-Ray Diffraction - Addison Wesley Publishing Co. Inc. - 1967

Noções básicas de cristalografia: Redes de Bravais

Tabela 2.1 - Sistemas Cristalinos e Rêdes de Bravais 2.3

SISTEMA	COMPRIMENTOS AXIAIS E ÂNGULOS	REDE DE BRAVAIS	SÍMBOLO DE REDE
Cúbico	$a=b=c$	simples	P
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$	corpo centrado	I
		face centrada	F
Tetragonal	$a=b\neq c$	simples	P
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$	corpo centrado	I
Ortorrômbico	$a\neq b\neq c$	simples	P
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$	corpo centrado	I
		base centrada	C
		face centrada	F
Romboedro ou trigonal	$a=b=c$	simples	R
	$\alpha = \beta = \gamma \neq, < 120^{o}$		
Hexagonal	$a=b\neq c$	simples	P
	$\alpha = \beta = 90^{o}$, $\gamma = 120^{o}$		
Monoclínico	$a\neq b\neq c$	simples	P
	$\alpha = \gamma \; 90^{o} \neq \beta$	base centrada	C
Triclínico	$a\neq b\neq c$	simples	P
	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$		

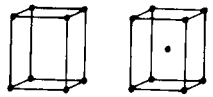


(a) (b) (c)

$a = b = c$

$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

(a) cúbico simples; (b) cúbico de corpo centrado; (c) cúbico de face centrada



(a) (b)

$a = b \neq c$

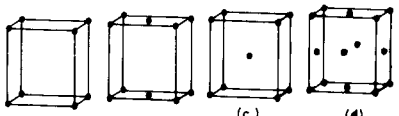
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Sistema tetragonal: (a) tetragonal simples; (b) tetragonal de corpo centrado

$a = b = c$

$\alpha = \beta = \gamma < 120° \neq 90°$

Sistema trigonal



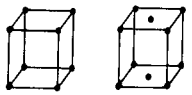
(a) (b) (c) (d)

S

$a \neq b \neq c$

$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Sistema ortorrômbico: (a) ortorrômbico simples; (b) ortorrômbico de bases centradas; (c) ortorrômbico de corpo centrado; (d) ortorrômbico de faces centradas



(a) (b)

$a \neq b \neq c$

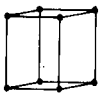
$\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$

Sistema monoclínico: (a) monoclínico simples; (b) monoclínico de bases centradas

$a \neq b \neq c$

$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Sistema triclínico



$a = b \neq c$

$\alpha = \beta = 90°$

$\gamma = 120°$

Sistema hexagonal

Figura 2.2 - Sistemas Cristalográficos Existentes

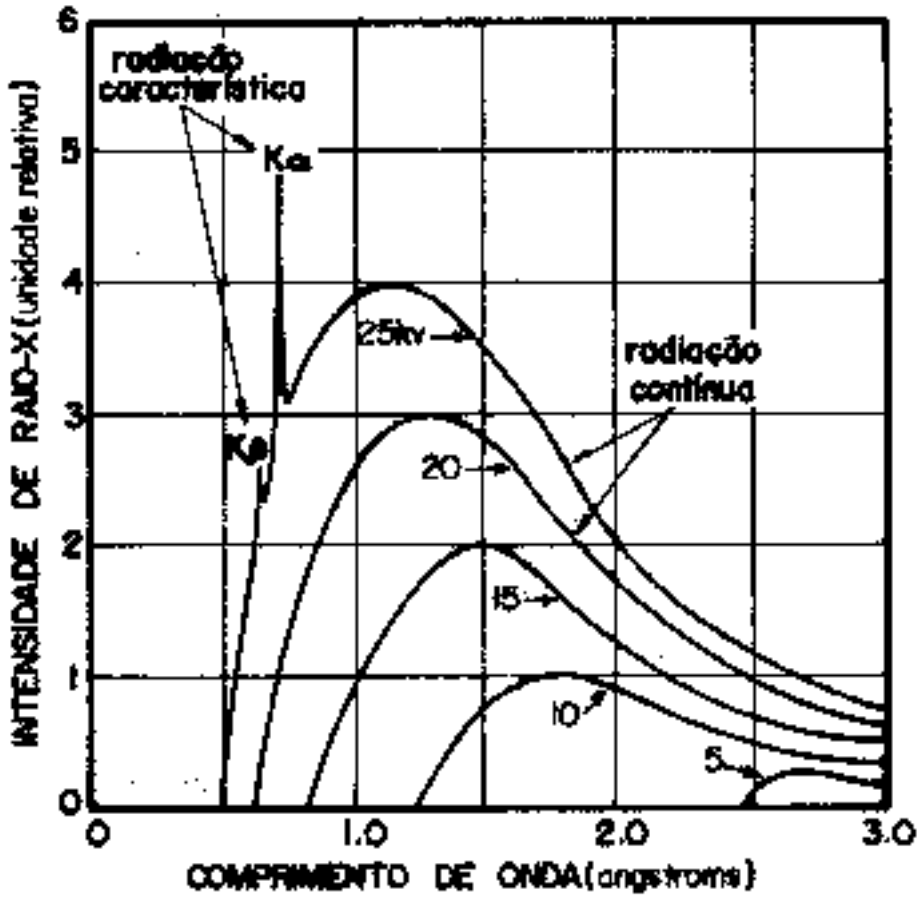
LEI DE BRAGG

$$\lambda = 2.d.\mathrm{sen}(\theta)$$

Produção de raios X

O raio X é produzido quando qualquer partícula carregada, com energia cinética suficiente, é rapidamente desacelerada.

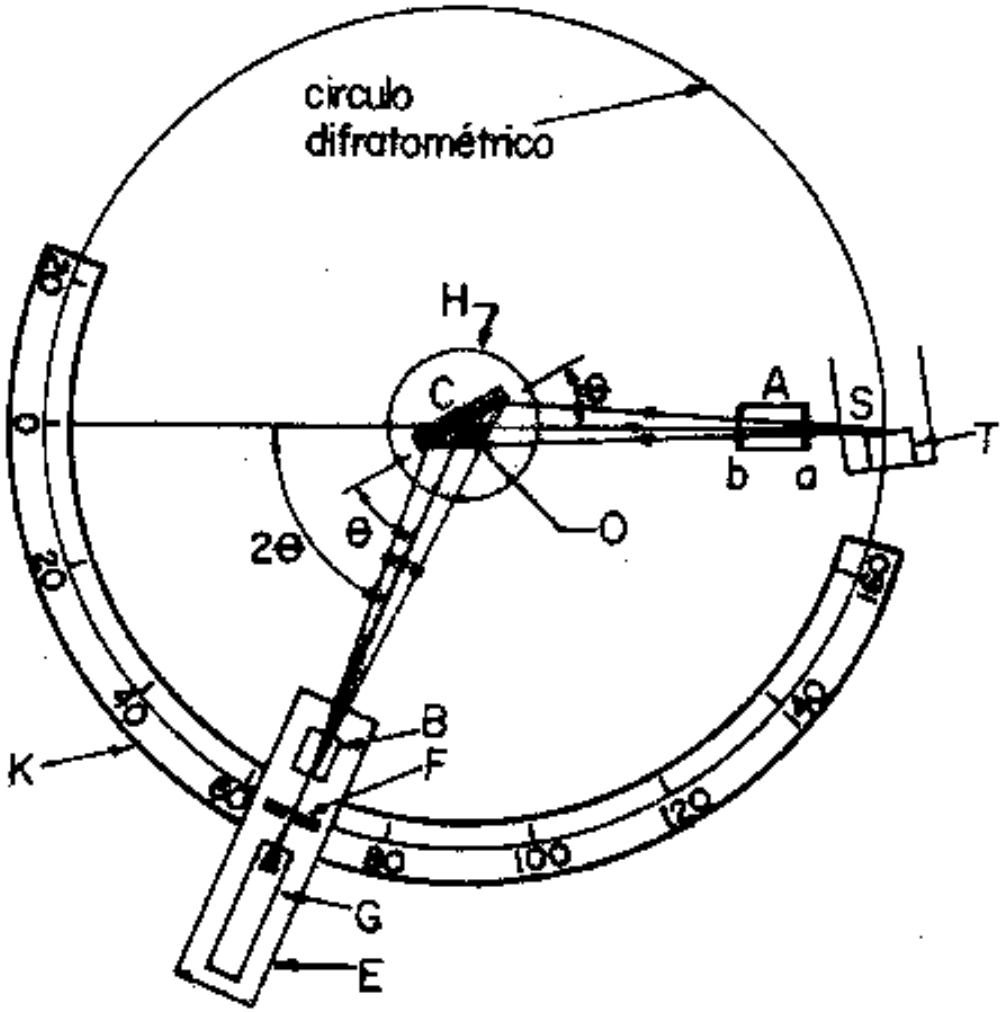
Radiação característica



Gráficos Característicos de um Tubo de Raios-X

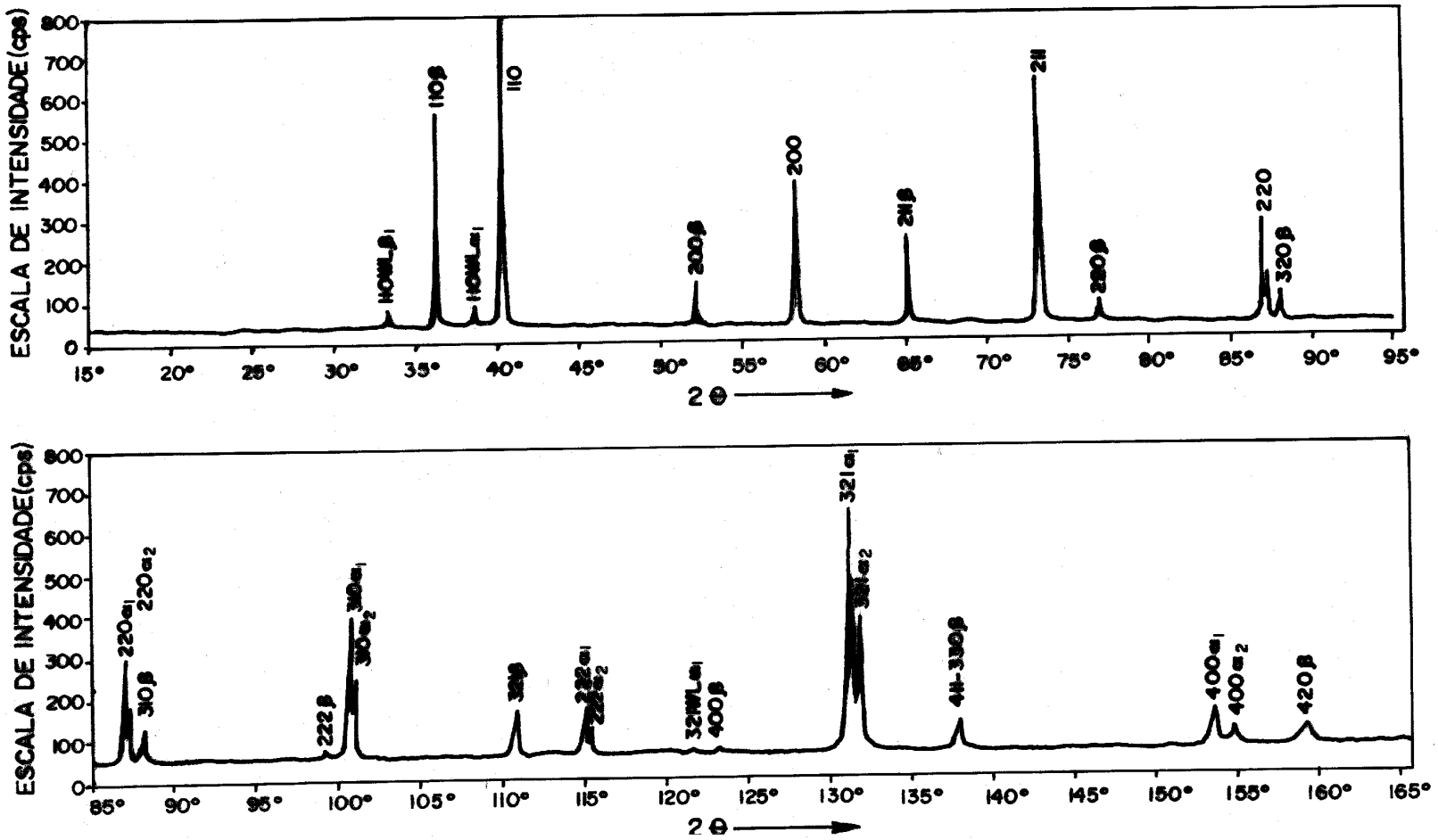
Molibdênio

Difratômetro de raios X



Esquema de um Difratômetro de Raio X

Difratograma de raios X



Difratograma de uma Amostra de Tungstênio, Usando um Tubo de Cobre Com 25 Kv e 20mA[16]

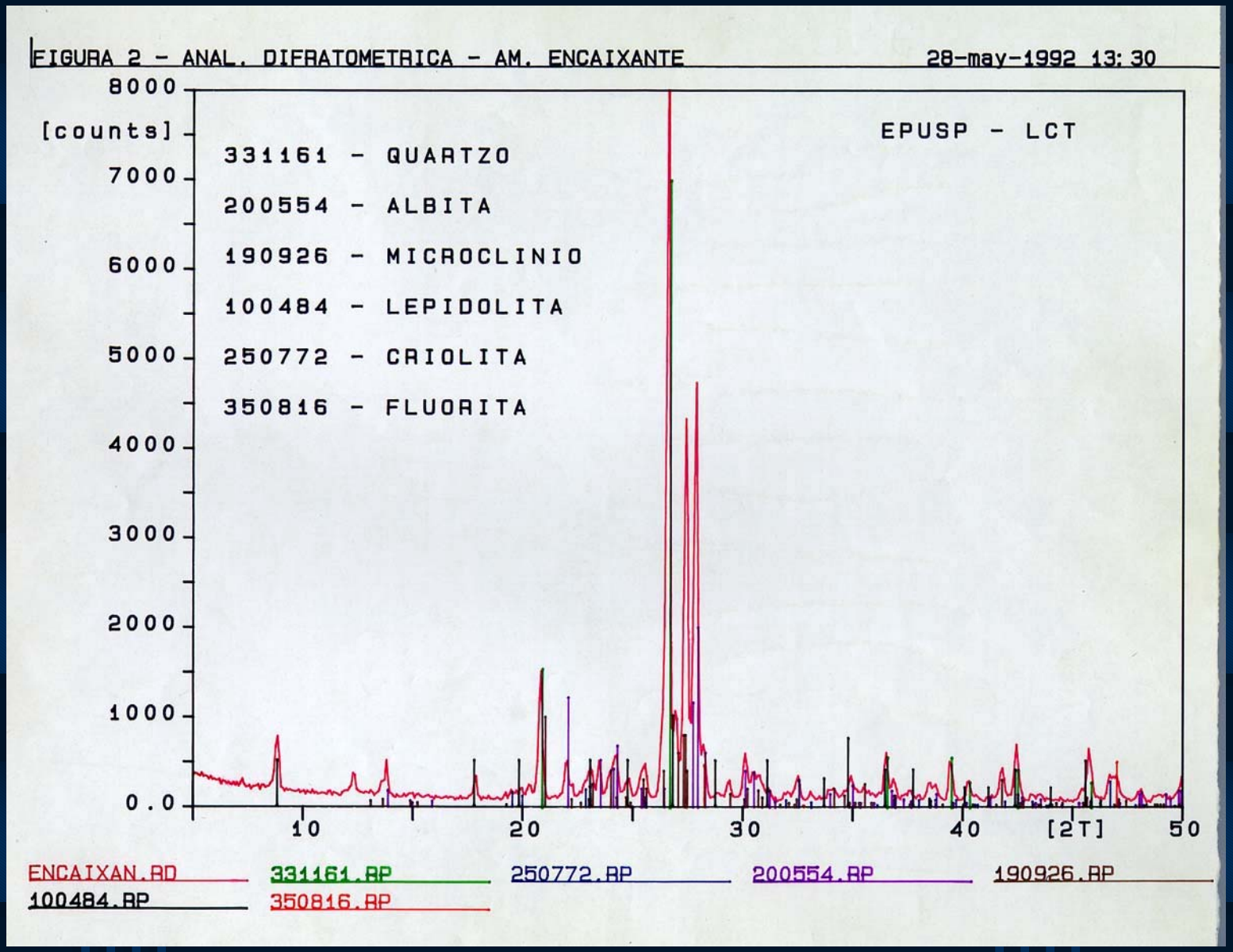
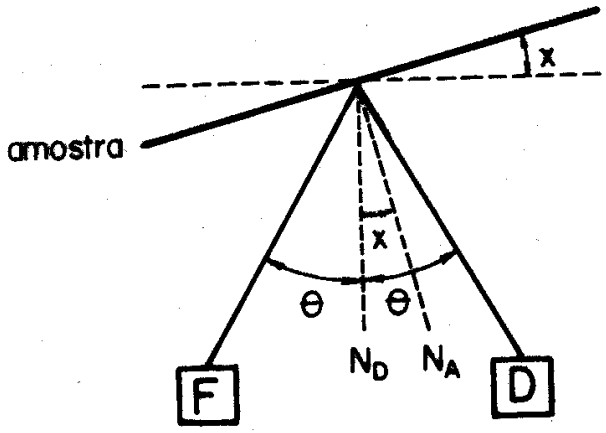


FIGURA 2 - ANAL. DIFRATOMETRICA - AM. ENCAIXANTE
28-may-1992 13:30
EPUSP - LCT
[counts]
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0.0
331161 - QUARTZO
200554 - ALBITA
190926 - MICROCLINIO
100484 - LEPIDOLITA
250772 - CRIOLITA
350816 - FLUORITA
10
20
30
40
[2T]
50
ENCAIXAN.RD
331161.RP
250772.RP
200554.RP
190926.RP
100484.RP
350816.RP

Análise de fases



N_A - Normal a amostra

N_D - Normal do difratômetro

F - Fonte de radiação R-X

D - Detetor

X - Ângulo de defasagem

θ - Ângulo de difração

Figura 4.5 - Difração com a Normal Defasada

24-1977 Wavelength= 1.54056 *

C12H22O11

Sucrose

Rad.: CuKa1 λ: 1.5405 Filter: Mono d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 0.7

Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 11, 66 (1974)

Sys.: Monoclinic S.G.: $P2_1$ (4)

a: 10.868 b: 8.710 c: 7.761 A: 1.2478 C: 0.8910

α: β: 102.97 γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 1.588 Dm: SS/FOM: F_{30}=96(.0076, 41)

εα: 1.540 ηωβ: 1.558 εγ: 1.564 Sign: [-]2V: 40(15) °

Ref: Ibid.

Color: Colorless

Sample at 25 C. The sample used was an NBS Standard Reference Material (Number 17). CAS #: 57-50-1. Moisture - >0.01%, ash - >0.01%, reducing substances - >0.02%. Tungsten used as an internal stand. PSC: mP90. To replace 6-142. Plus 11 reflections to 1.635. Mwt: 342.30. Volume[CD]: 715.92.

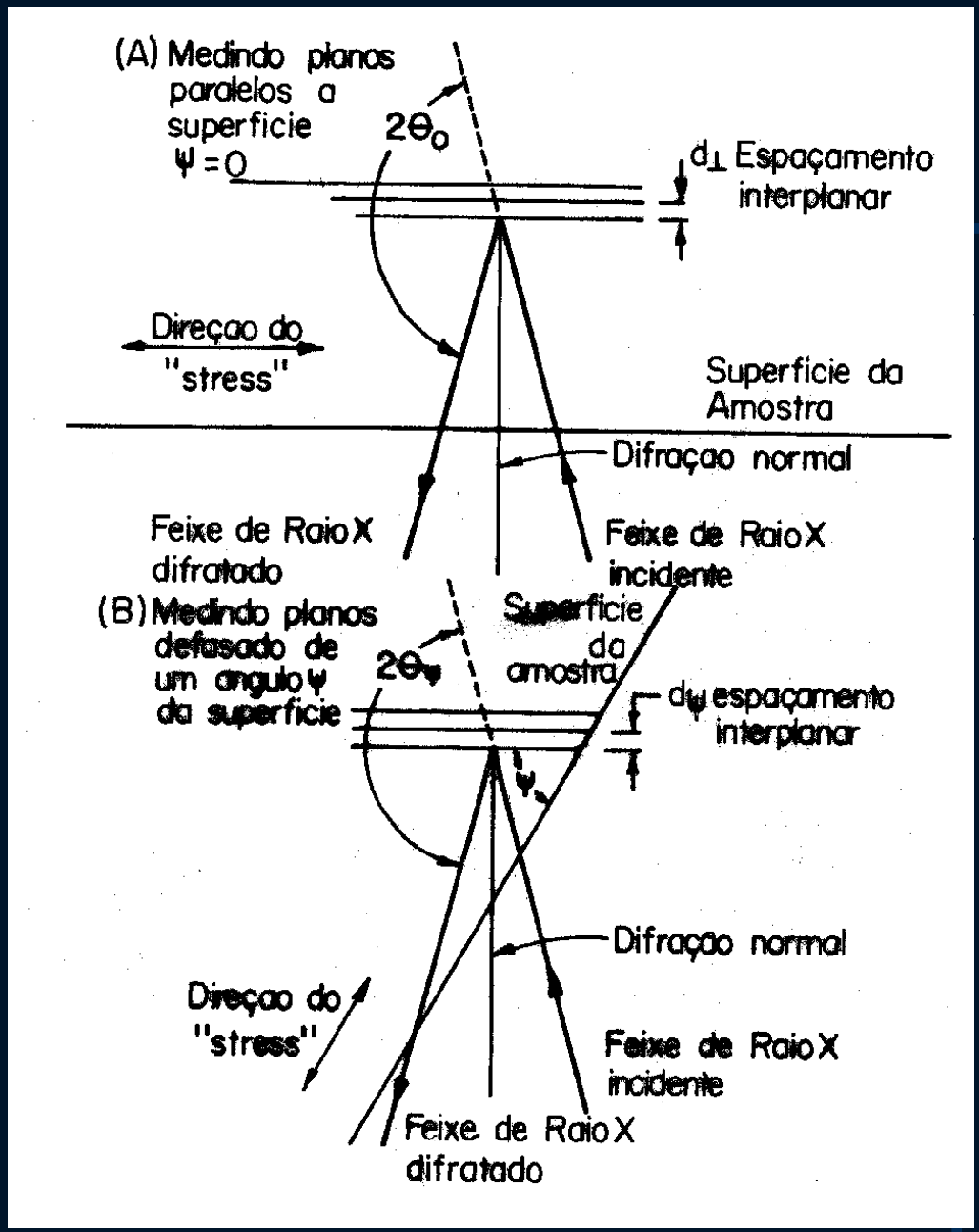
d Å	Int	h	k	l	d Å	Int	h	k	l
10.6000	14	1	0	0	2.77700	4	$\bar{3}$	1	2
7.58000	65	0	0	1	2.74200	10	3	2	0
6.94000	40	$\bar{1}$	0	1	2.71100	4	0	3	1
6.73000	55	$\bar{1}$	1	0	2.67700	10	$\bar{1}$	3	1
5.71200	30	0	1	1	2.66100	4	2	1	2
5.42400	11	1	1	1	2.64800	2	4	0	0
5.29800	14	2	0	0	2.58600	5	$\bar{1}$	0	3
4.88400	12	$\bar{2}$	0	1	2.57400	4	$\bar{4}$	1	1
4.70600	100	1	1	1	2.54500	3	2	3	0
4.52300	80	2	1	0	2.52100	5	0	0	3
4.35400	25	0	2	0	2.50400	6	$\bar{2}$	0	3
4.25900	30	$\bar{2}$	1	1	2.49600	7	$\bar{2}$	3	1
4.02800	30	1	2	0	2.47900	9	$\bar{1}$	1	3
3.94300	11	2	0	1	2.44400	5	3	2	1
3.77600	18	0	2	1	2.43000	6	$\bar{3}$	2	2
3.69000	8	$\bar{1}$	2	1	2.40600	9	$\bar{2}$	1	3
3.59100	100	2	1	1	2.34900	40	$\bar{4}$	1	2
3.53100	45	3	0	0	2.33900	16	2	3	1
3.46700	3	$\bar{2}$	0	2	2.31200	7	$\bar{3}$	0	3
3.43700	5	1	2	1	2.29100	4	$\bar{4}$	2	1
3.36400	11	$\bar{2}$	2	0	2.25800	14	1	1	3
3.27200	5	3	1	0	2.25300	11	3	1	2
3.25400	10	$\bar{2}$	2	1	2.23400	10	$\bar{3}$	1	3
3.22200	7	$\bar{2}$	1	2	2.18900	5	1	3	2
3.11200	9	1	1	2	2.17100	5	$\bar{2}$	2	3
2.95600	2	3	0	1	2.13300	1	1	4	0
2.92300	6	2	2	1	2.10100	2	2	0	3
2.88200	25	$\bar{1}$	2	2	2.09100	2	0	4	1
2.85600	6	0	2	2	2.07500	7	$\bar{4}$	0	3
2.79900	20	3	1	1	2.06000	6	1	2	3

Análise do perfil de difração

- Uma deformação em metais policristalinos produzem um alargamento e uma mudança na posição do pico de difração.
- O alargamento produzido pelas pequenos grãos cristalinos e defeitos são independentes da ordem de reflexão ao passo que o alargamento devido a deformação (strain) depende das ordens de reflexão. O deslocamento dos picos produzidos por defeitos e tensões (stress) residuais variam com a orientação cristalográfica dos planos de reflexão.

MEDIDA DE STRESS RESIDUAL POR XRD

- Mede-se, basicamente, o raio de curvatura do substrato, para obtemos o valor do stress utilizando-se a teoria padrão da elaticidade.
- Vantagens:
  - método não destrutivo de medida de stress que não necessita de medida prévia da amostra (antes do depósito do filme)
  - possibilidade de se fazer medidas do gradiente de stress
- Desvantagens:
  - determinação somente do stress elástico não sendo possível obter o stress na sua fase plástica.
  - Se o tamanho de cristalito for muito grande o erro na medida de stress também será muito grande.
- Uma característica desta técnica é o fato de que ela mede o stress na superfície da amostra pois a penetração do raio X é proporcional a $1/\mu$, onde μ é o coeficiente de absorção linear da amostra.


(A) Medindo planos paralelos a superficie
ψ = 0
2θo
d⊥ Espaçamento interplanar
Direçao do "stress"
Superficie da Amostra
Difraçao normal
Feixe de Raio X difratado
Feixe de Raio X incidente
(B) Medindo planos defasado de um angulo ψ da superficie
2θψ
Superficie da amostra
dψ espaçamento interplanar
ψ
Difração normal
Direçao do "stress"
Feixe de Raio X incidente
Feixe de Raio X difratado

$$\sigma = \frac{E}{1+\upsilon}\frac{\cot\theta_n}{2}\frac{1}{sen^2\Psi}(2\theta_n - 2\theta_i)$$

$$\sigma = a\left(\frac{E}{1+\upsilon}\right)$$

ALGUNS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Tabela 5.1 - Resultados Obtidos para o "Stress" Residual

Série	Amostra	T,t	"Stress" Residual (dina/cm²)	
			DE (10^9)	ME (10^{10})
A	K16A	700,120	3,7	
	K13A	800,8	8,1	
	K5A	800,10	7,9	
	K21A	800,15	6,8	
	K14A	800,30	11,0	
	K14B	800,60	6,4	
	K20A	900,4	6,2	
	K20B	900,8	9,3	
	K6B	900,10	7,9	
	K6A	900,15	8,6	
B	T7B	550,60	7,3	1,6
	T7A	550,90	24,0	2,7
	T5B	550,120	6,4	1,4
	T8B	550,180	8,8	2,1
C	K11A	800,15	9,5	
	K11B	800,30	7,3	
	K15A	800,50	8,5	
D	K18B	1000,80	9,4	
	K18A	1100,20	7,4	

DE = Método da Dupla Exposição

ME = Método da Múltipla Exposição

T = Temperatura de recozimento da etapa variável da série

t = Tempo de recozimento da etapa variável da série

Análise do Alargamento do perfil de difração

A análise do alargamento do perfil de difração constitui uma técnica valiosa para o conhecimento da estrutura e parâmetros físicos de materiais cristalinos, como: tamanho médio de cristalitos, microdeformação e heterogeneidade.

Determinação do tamanho de cristalito e microtensão

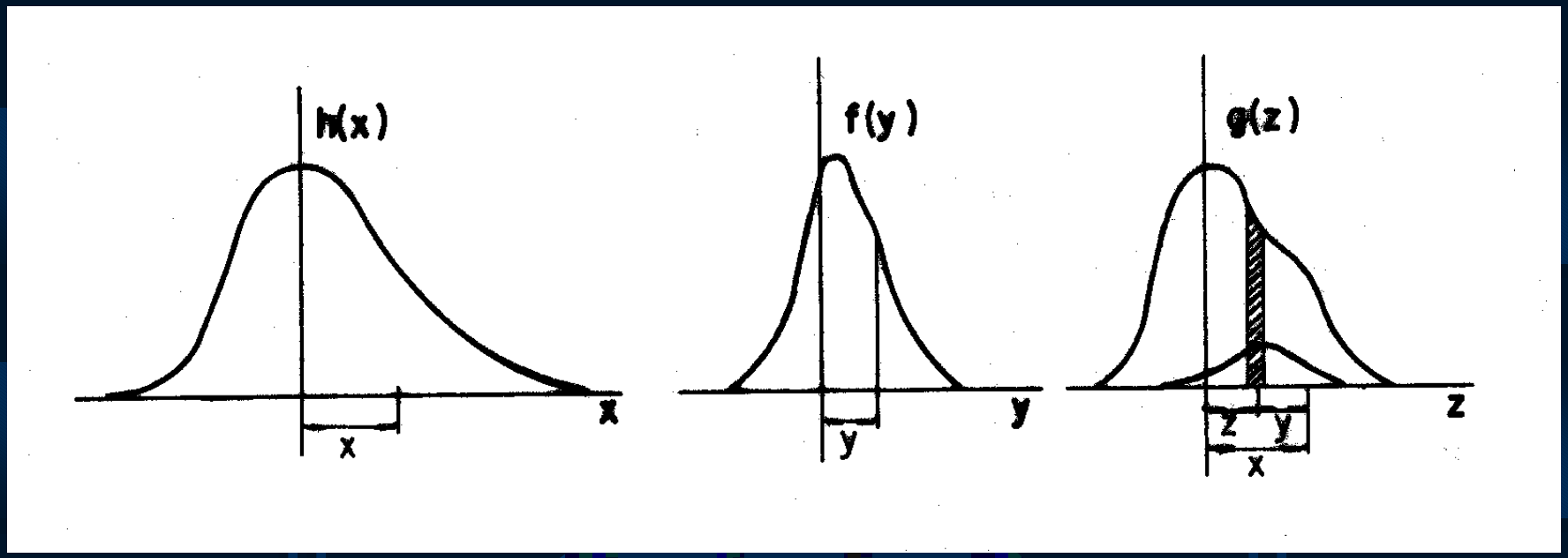
- Cristalitos ou domínios de difração correspondem a regiões coerentes de difração, nas quais não existe diferença de orientação cristalográfica entre as células unitárias. A limitação destes domínios coerentes de difração é provocada por defeitos superficiais tais como: falha de empilhamento, macla, contorno de pequeno ângulo e microtrincas.

CORREÇÃO DA ABERTURA INSTRUMENTAL

No perfil do pico de difração existe um alargamento devido ao próprio instrumental do difratômetro como: abertura das fendas, tamanho das fendas, tamanho da amostra, penetração na amostra, imperfeições na focalização e resolução dos picos $k\alpha_1$ e $k\alpha_2$. Estas fontes de erro na medida do alargamento do perfil do pico de difração são denominadas "alargamento instrumental".

Dois métodos tem sido desenvolvidos para a correção desses efeitos instrumentais. O primeiro envolve uma análise teórica dos fatores individuais que contribuem para o alargamento do pico de difração tais como a largura da fenda, divergência do feixe, caminho óptico do feixe de raio X, etc.

No segundo método uma amostra padrão, livre de defeitos de alargamento tal como um metal recozido ou um monocristal, é usado para corrigir todo o alargamento instrumental e uma função de extrapolação apropriada é então empregada para obter um parâmetro de rede verdadeiro do pico individual.



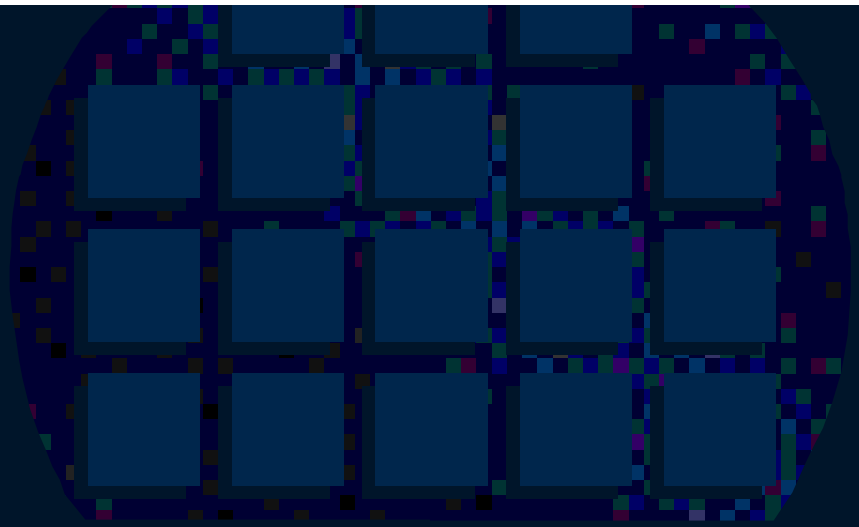
Integral de convolução

$$h_{(x)} = \frac{1}{A}\int g_{(z)} f_{(x-z)} dz$$

Série de Fourier

Definição

$$f_{(x)} = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(nx) + b_n sen(nx))$$



Integrando ambos os membros temos

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f_{(x)} dx$$

Multiplicando ambos os membros da equação 1 por cos(kx) e manipulando convenientemente temos que

$$a_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} f_{(x)} \cos(nx)dx$$

$$b_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} f_{(x)} sen(nx)dx$$

Transformada Discreta de Fourier

$$F^*_{(k)} = \sum_{n=0}^{N} F_{(n)} . e^{-jnk2\pi/N} \qquad \mathrm{k} = 0,1,2,...$$

Anti Transformada Discreta de Fourier

$$F_{(p)} = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} F^*_{(k)} . e^{jkp2\pi/N}$$

Transformada de Fourier Aplicado à Difração de Raios X

$$f_{(y)} = \sum_{n} F_{(n)} e^{-2\pi i n y / a}$$

$$g_{(z)} = \sum_{n_1} G_{(n_1)} e^{-2\pi i n_1 z / a}$$

$$h_{(x)} = \sum_{n_2} H_{(n_2)} e^{-2\pi i n_2 x / a}$$

$$h_{(x)} = \frac{1}{A}\int\left\{\sum_{n_1} G_{(n_1)} e^{-2\pi i n_1 z/a} \sum_{n} F_{(n)} e^{-2\pi i n(x-z)/a}\right\} dz$$

$$h_{(x)} = \frac{1}{A}\sum_{n_1}\ \sum_{n} G_{(n_1)} F_{(n)} e^{-2\pi i n x/a} \int\left\{e^{-2\pi i (n_1-n) z/a}\right\} dz$$

COMO

$$\int_{-a/2}^{a/2} \left\{ e^{-2\pi i(n_1 - n)z/a} \right\} dz = \begin{cases} a & \text{para n1} = \text{n} \\ 0 & \text{para n1} \neq \text{n} \end{cases}$$

Temos que:

$$h_{(x)} = \frac{a}{A} \sum_n G_{(n)} F_{(n)} e^{-2\pi i n x/a}$$

ou ainda

$$\frac{a}{A} G_{(n)} F_{(n)} = H_{(n)}$$

$$F_{(n)} = \frac{H_{(n)}}{G_{(n)}}$$

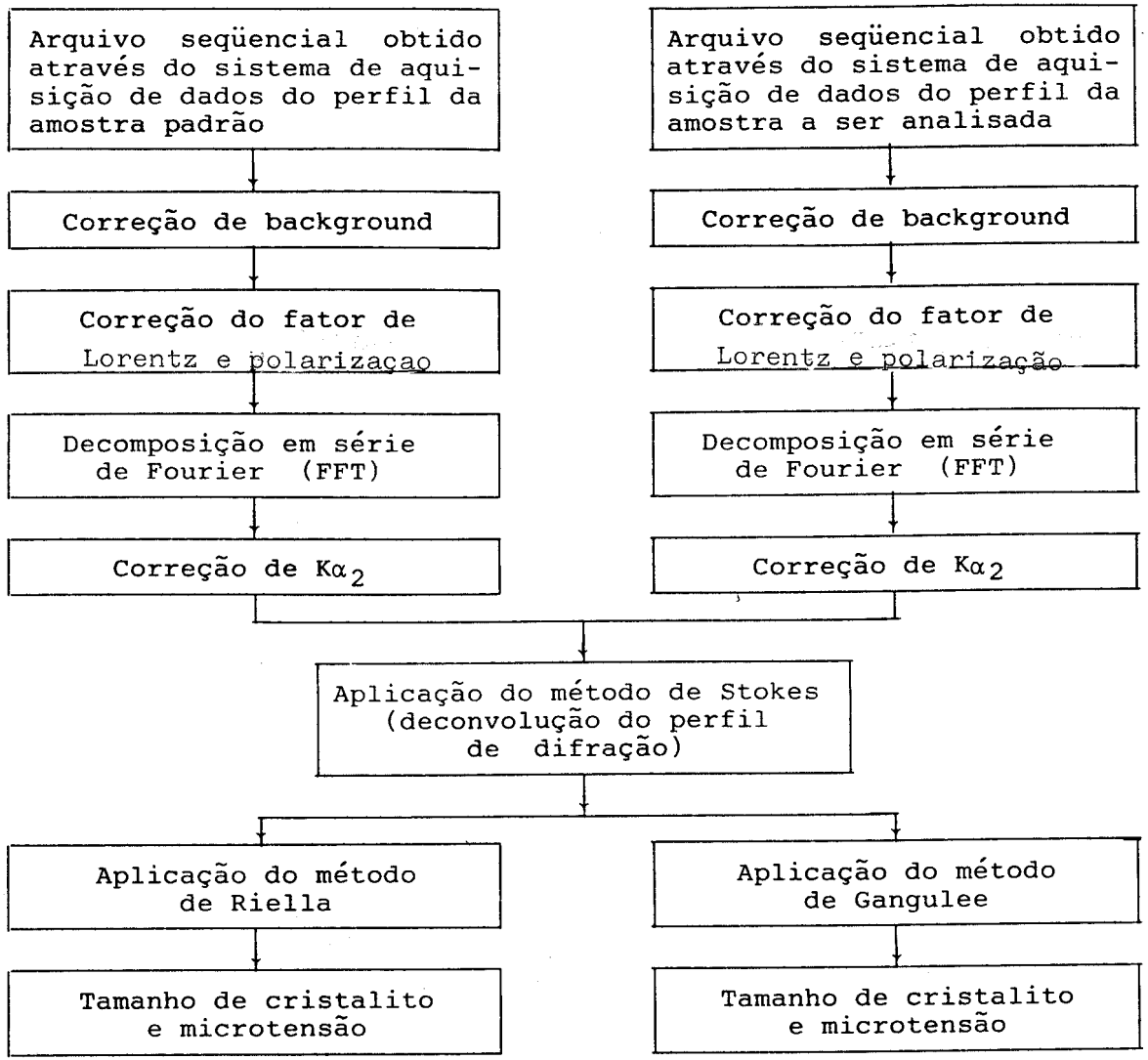
$$F_{r(n)} + iF_{i(n)} = \frac{H_{r(n)} + iH_{i(n)}}{G_{r(n)} + iG_{i(n)}}$$

$$F_{r(n)} = \frac{H_{r(n)}G_{r(n)} + H_{i(n)}G_{i(n)}}{G_{r(n)}^2 + G_{i(n)}^2}$$

$$F_{i(n)} = \frac{H_{i(n)}G_{r(n)} - H_{r(n)}G_{i(n)}}{G_{r(n)}^2 + G_{i(n)}^2}$$

Utilizando a anti transformada de Fourier, a função $f_{(y)}$ será dada por:

$$f_{(y)} = \sum_{n} (F_{r(n)} \cos(2\pi n y / a) + F_{i(n)} sen(2\pi n y / a))$$


Arquivo seqüencial obtido através do sistema de aquisição de dados do perfil da amostra padrão
Correção de background
Correção do fator de Lorentz e polarização
Decomposição em série de Fourier (FFT)
Correção de Kα2
Arquivo seqüencial obtido através do sistema de aquisição de dados do perfil da amostra a ser analisada
Correção de background
Correção do fator de Lorentz e polarização
Decomposição em série de Fourier (FFT)
Correção de Kα2
Aplicação do método de Stokes (deconvolução do perfil de difração)
Aplicação do método de Riella
Tamanho de cristalito e microtensão
Aplicação do método de Gangulee
Tamanho de cristalito e microtensão

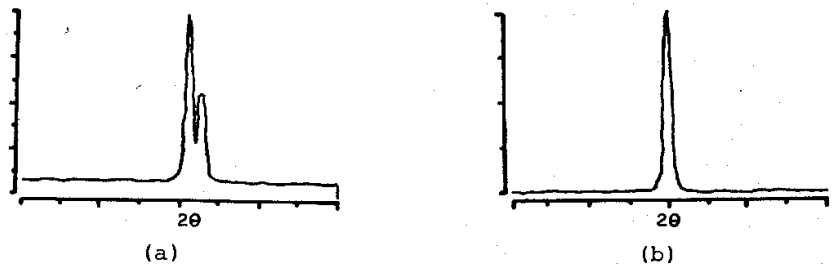


Figura 5.3 - a) Perfil de difração Lif (200)
b) Perfil de difração LiF (200) corrigido

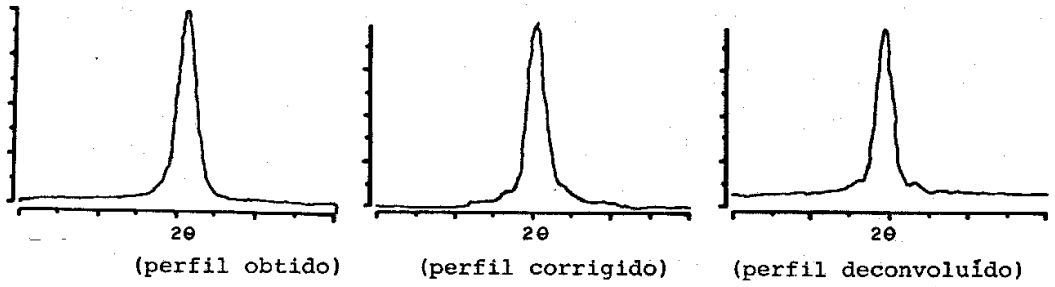


Figura 5.4 - Perfís do pico (004) do disiliceto de titânio obtidos pelo programa desenvolvido para a amostra T5B (550° C, 120 s + 800° C,30 s)

Métodos de separação e determinação do tamanho de cristalito e microtensão

$$F_{r(n)} = A_n^s \cdot A_n^R$$

$$F_{i(n)} = A_n^s \cdot B_n^R$$

Onde

$$A_n^S = \exp\left(\frac{-n}{N_S}\right)$$

$$A_n^R = \cos\left(2\pi n H\,\bar{e}_n\right)$$

$$B_n^R = sen\left(2\pi n H\,\bar{e}_n\right)$$

MÉTODO DE BERTAUT

$$F_{r(n)} = A_n^S \cdot A_n^R$$

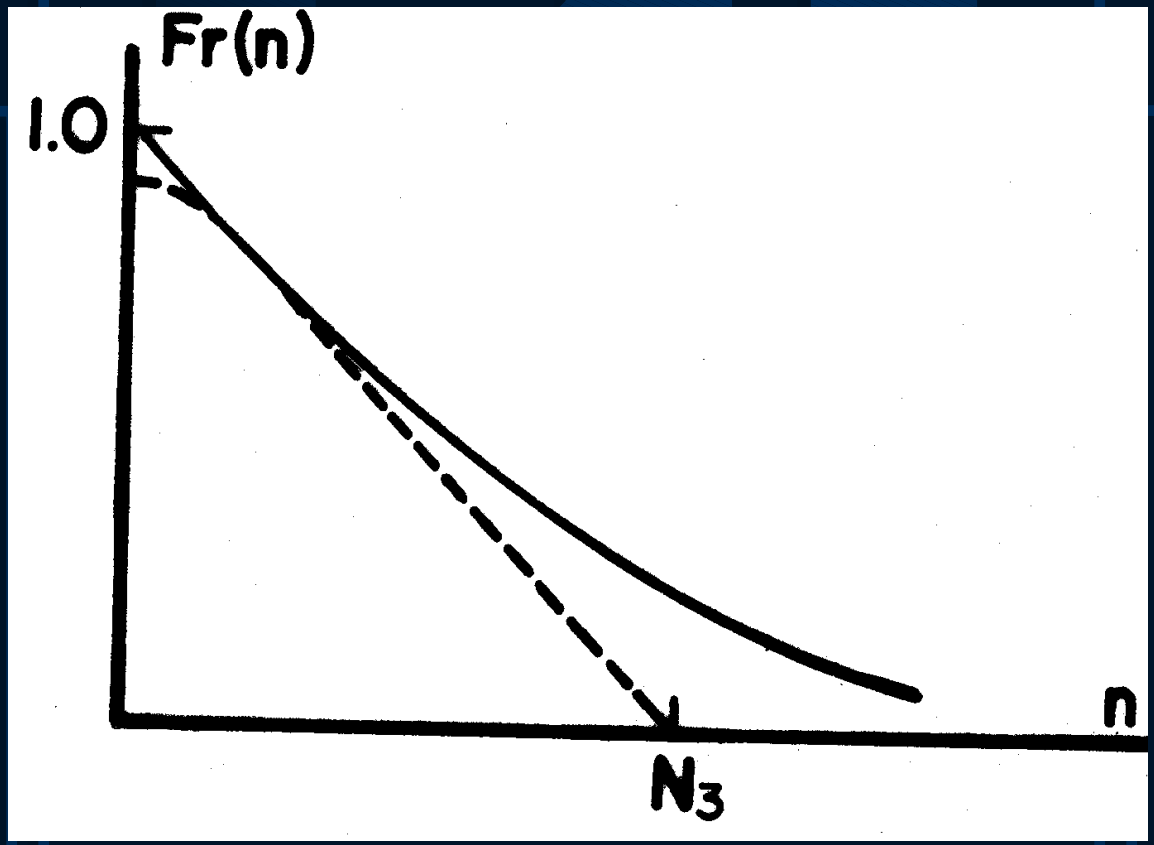
$$F_{r(n)} = \exp\left(\frac{-n}{N_S}\right)\cos\left(2\pi n H\,\bar{e}_n\right)$$

$$\frac{dF_{r(n)}}{d_n} = \frac{-1}{N_S}\exp\left(\frac{-n}{N_S}\right)\cos\left(2\pi n H\,\bar{e}_n\right) - \left(2\pi n H\,\bar{e}_n\right)\exp\left(\frac{-n}{N_S}\right) sen\left(2\pi n H\,\bar{e}_n\right)$$

Fazendo o limite de n→0, obtemos:

$$\left(\frac{dF_{r(n)}}{d_n}\right)_{n\to 0} = \frac{-1}{N_S}$$

Plotando-se Fr versus n e tomando a reta tangente da curva obtida próxima a n=0 a intersecção desta reta com o eixo das abcissas é igual a N_S como mostra a figura abaixo.



MÉTODO DE RIELLA

$$\frac{F_{i(n)}}{F_{r(n)}} = \frac{A_n^s \cdot B_n^R}{A_n^s \cdot A_n^R}$$

$$\frac{F_{i(n)}}{F_{r(n)}} = \frac{sen\left(2\pi nH\,\bar{e}_n\right)}{\cos\left(2\pi nH\,\bar{e}_n\right)}$$

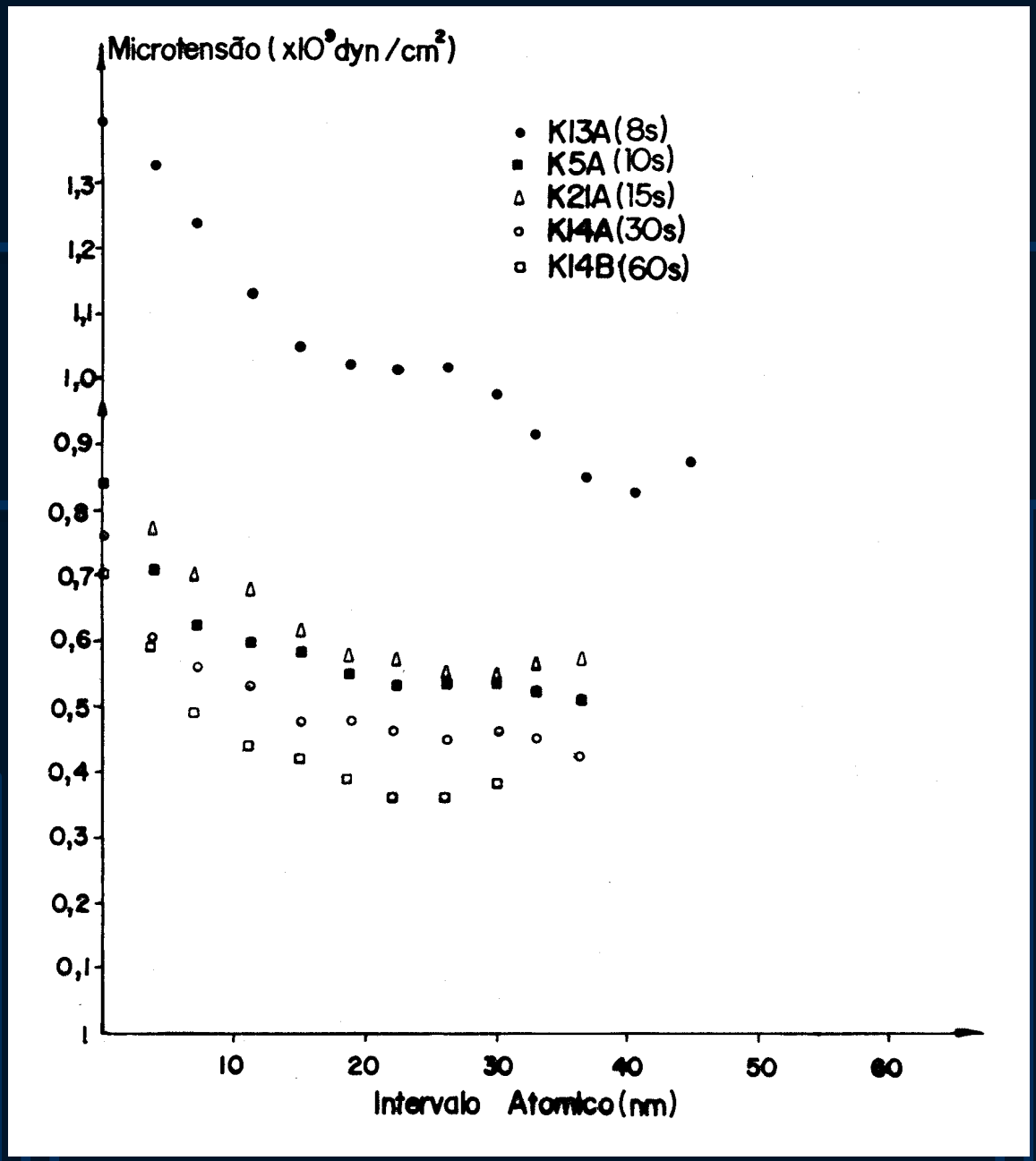
$$\frac{F_{i(n)}}{F_{r(n)}} = \tan\left(2\pi n H\,\bar{e}_n\right)$$

Tabela 5.2 - Resultados Obtidos para o Tamanho de Cristalito e Microtensão pelo Método de Riella

Série	Amostra	T,t	Tamanho de Cristalito (nm)	Módulo da Microtensão (x 10^9 dina/cm^2)
A	K19A	550,120	17	0,90
	K22B	550,180	20	0,90
	K1A	600,120	20	0,54
	K2B	700,15	34	1,32
	K16A	700,120	48	0,67
	K13B	800,6	23	0,77
	K13A	800,8	47	1,02
	K5A	800,10	56	0,54
	K21A	800,15	51	0,56
	K14A	800,30	49	0,45
	K14B	800,60	53	0,36
	K20A	900,4	62	0,17
	K20B	900,8	51	0,64
	K6B	900,10	54	0,48
	K6A	900,15	44	0,63
B	T7B	550,60	35	0,78
	T7A	550,90	36	0,50
	T5B	550,120	37	0,50
	T8B	550,180	40	0,17
C	K11A	800,15	44	0,78
	K11B	800,30	43	0,61
	K15A	800,50	35	0,83
D	K18B	1000,80	38	0,36
	K18A	1100,20	49	0,71

T = Temperatura de recozimento da etapa variável da série

t = Tempo de recozimento da etapa variável da série


Microtensão (x10⁹ dyn / cm²)
K13A (8s)
K5A (10s)
K21A (15s)
K14A (30s)
K14B (60s)
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
1
10
20
30
40
50
60
Intervalo Atomico (nm)

MÉTODO DE GANGULEE

$$A_n^S = \exp\left(\frac{-n}{N_S}\right) \cong 1 - \frac{n}{N_S}$$

$$A_n^R = \cos\left(2\pi n H \bar{e}_n\right) \cong 1 - \frac{4\pi^2 n^2 H^2 \left(\bar{e}_n\right)^2}{2}$$

$$F_{r(n)} = \left(1 - \frac{n}{N_S}\right).\left(1 - \frac{4\pi^2 n^2 H^2 \left(\bar{e}_n\right)^2}{2}\right)$$

$$F_{r(n)} = (1 - nx).(1 - n^2 y^2) = 1 - Cxyn^3 - Cyn^2 - nx$$

onde

$$C = 2\pi^2 n^2 H^2$$

$$x = \frac{1}{N_S}$$

$$y = \left(\bar{e}_n\right)^2$$

Amostra	n	Tamanho de Cristalito (nm)	$\lvert\bar{e}_n\rvert$
K21A	1-3	12	$5,5 \times 10^{-3}$
	1-4	265	$6,7 \times 10^{-4}$
	1-5	86	$2,6 \times 10^{-4}$
	2-4	33	$1,6 \times 10^{-3}$
	2-5	22	$4,7 \times 10^{-4}$
	2-6	28	$2,3 \times 10^{-4}$
	3-5	92	$1,27 \times 10^{-4}$
	3-6	96	$1,4 \times 10^{-4}$
K14A	1-3	17	$5,4 \times 10^{-3}$
	1-4	147	$5,9 \times 10^{-4}$
	1-5	77	$1,8 \times 10^{-4}$
	2-4	670	$7,7 \times 10^{-4}$
	2-5	21	$5,6 \times 10^{-4}$
	2-6	31	$2,3 \times 10^{-4}$
	3-5	35	$7,5 \times 10^{-4}$
	3-6	3298	$2,6 \times 10^{-4}$
	3-7	164	$1,6 \times 10^{-4}$
K14B	1-3	15	$5,4 \times 10^{-3}$
	1-4	1766	$5,7 \times 10^{-4}$
	1-5	523	$4,4 \times 10^{-4}$
	2-4	67	$9,7 \times 10^{-4}$
	2-5	79	$2,1 \times 10^{-4}$
	2-6	40	$1,5 \times 10^{-5}$
	3-5	570	$4,0 \times 10^{-4}$
	3-6	25	$2,7 \times 10^{-4}$
	3-7	30	$1,6 \times 10^{-4}$

Brasil

70
40
VENEZUELA
GUYANA
SURINAME
FRENCH GUIANA
COLOMBIA
Boa Vista
Negro
Macapá
Manaus
Amazon
Belém
São Luíz
0-
Fortaleza
Terezina
Natal
João Pessoa
Recife
Juruá
Purus
Madeira
Rio Branco
Porto Velho
Xingu
Tocantins
São Francisco
Maceió
Salvador
10-
PERU
Cuiabá
Brasília
ATLANTIC
OCEAN
BOLIVIA
Goiânia
Paraguay
Campo Grande
Belo Horizonte
Vitória
20-
PACIFIC OCEAN
CHILE
PARAGUAY
Paraná
São Paulo
Rio de Janeiro
Curitiba
Foz do Iguaçu
Florianópolis
Porto Alegre
ARGENTINA
URUGUAY
30-
1000 Kilometers
SERGIO KOREISHA

LEI DE BRAGG

$$\lambda = 2.d.\mathrm{sen}(\theta)$$

THE END