

## Difração de Raios X

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, ou seja, da ordem de Angstrom. Os raios X são produzidos quando elétrons muito rápidos colidem com a matéria. Um elétron a alta velocidade pode remover um elétron de caroço de um átomo. Quando esta camada interna fica ionizada, um elétron de uma camada mais externa pode se deslocar para esta posição vazia, liberando uma energia bem definida na forma de raios X característico (radiação  $K\alpha$ ,  $K\beta$ , etc.). Um elétron também pode ser decelerado, perdendo energia ao passar pelo campo elétrico forte originado pelo núcleo de um átomo. O decréscimo em energia  $\Delta E$  do elétron aparece como um fóton de raios X de frequência  $\nu$ , dada pela equação de Einstein:

$$h\nu = \Delta E \quad (1)$$

na qual  $h$  é a constante de Planck. A incidência dos raios X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios X espalhados, proveniente de vários átomos, caracteriza a difração. No caso de um cristal, a seqüência periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos cristalográficos, indexados através dos índices de Miller,  $hkl$ <sup>3,4,7</sup>. O espalhamento coerente dos raios X (mesma energia da radiação incidente) por um conjunto de planos cristalinos ( $hkl$ ) ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg. A condição de difração é estabelecida pela lei de Bragg<sup>3,4</sup>:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{sen} \theta_{hkl} \quad (2)$$

onde  $n$  é a ordem de difração (normalmente considera-se  $n = 1$ ),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar e  $\theta_{hkl}$  é o semi-ângulo de difração medido em relação aos raios X incidentes. Os valores de  $d_{hkl}$  para compostos padrão estão tabelados, disponíveis no sistema ICDD(JCPDS) da *International Union of Crystallography*.

A partir da análise do feixe difratado obtém-se informação sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetria e distâncias interatômicas que determinam a chamada cela unitária. Esta análise requer o conhecimento das simetrias envolvidas no empacotamento dos átomos que formam o material, ou seja, de sua estrutura cristalina. Existem 6 sistemas de simetria cristalina: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal e cúbico<sup>3</sup>.

O objetivo fundamental da análise cristalográfica é determinar a localização exata de todos os átomos num cristal. Para isso é importante conhecer todas as possíveis formas de arranjos de pontos (átomos) no espaço. A Teoria de Grupos Puntuais trata dos possíveis arranjos de pontos equivalentes em torno de um determinado ponto único no espaço. Ao todo, são 32 grupos puntuais. Como resultado desta teoria temos um conjunto de símbolos de simetria que representam uma notação útil na descrição das simetrias de moléculas químicas, e também de cristais únicos. Por outro lado, a Teoria de

Grupos Espaciais, publicada em 1891, é fundamental para a compreensão das estruturas cristalinas e o fenômeno de difração de raios X, pois desenvolve as coordenadas de posição para um número ilimitado de arranjos de pontos (átomos) no espaço, ou seja, dos arranjos atômicos em um cristal. Ao todo são 230 grupos espaciais, que se encontram classificados na *International Tables for Crystallography*.

Uma rede espacial pode ser definida como uma distribuição regular e ilimitada de pontos no espaço. Juntando-se os pontos de uma rede espacial, uma série de celas unitárias de lados paralelos é formada, tal que cada uma delas contém uma unidade completa do arranjo cristalino dos átomos em questão. Há várias maneiras de se unir pontos no espaço para formar uma cela unitária, mas o volume de cada cela simples deve ser mantido constante. Uma rede espacial é completamente definida a partir da determinação das distâncias entre pontos vizinhos da rede não equivalentes ao longo das três direções e dos ângulos entre estas direções. Estas distâncias são conhecidas como as translações primitivas ou unitárias da rede e possuem correlação com os comprimentos  $a$ ,  $b$  e  $c$  da cela unitária, ou seja, os chamados parâmetros de rede. Bravais em 1848 demonstrou a existência de 14 conjuntos distintos de redes espaciais, as 14 redes de Bravais<sup>3</sup>.

Um outro conceito importante, que facilita a interpretação geométrica do fenômeno de difração mas que não tem correspondente significado físico, é o conceito de rede recíproca, desenvolvido por Ewald. Sua importância reside na facilidade de se visualizar os planos cristalinos, suas inclinações e espaçamentos. A partir das translações primitivas  $a$ ,  $b$  e  $c$  da rede real e dos ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  entre estas três direções constrói-se uma outra rede de pontos imaginários. O ponto  $hkl$  da rede recíproca representa o plano  $(hkl)$  da rede real e se localiza sobre a reta normal ao plano, que passa pela origem do sistema de coordenadas, e se situa a uma distância  $\rho$  da origem, tal que:

$$\rho = k^2/d_{hkl} \quad (3)$$

onde  $k$  é uma constante geralmente tomada como igual a 1 ou  $k^2 = \lambda$ . As translações primitivas da rede recíproca são expressas a partir das constantes da cela unitária da rede real:

$$a^* = (k^2 bc \operatorname{sen}\alpha)/V \quad (4.a)$$

$$b^* = (k^2 ac \operatorname{sen}\beta)/V \quad (4.b)$$

$$c^* = (k^2 ab \operatorname{sen}\gamma)/V \quad (4.c)$$

onde  $V$  é o volume da cela unitária.

O fenômeno da difração de raios X por cristais resulta de um processo no qual os raios são espalhados pelos elétrons dos átomos que constituem o cristal, sem mudança no comprimento de onda (espalhamento coerente). O feixe difratado é produzido quando são satisfeitas certas condições geométricas, expressas pela lei de Bragg (Eq.2) ou pelas equações de Laue [1]. O diagrama de difração de um cristal, que compreende as posições e intensidades dos efeitos de difração, é uma característica fundamental da

substância servindo não somente para identificá-la rapidamente, mas também para uma completa elucidação de sua estrutura.

A análise dos máximos de difração leva imediatamente ao conhecimento do tamanho, forma e orientação da cela unitária. Para localizar a posição dos átomos dentro da cela unitária, as intensidades devem ser medidas e analisadas. A mais importante relação entre as posições dos átomos e as intensidades difratadas é dada pela equação do *fator de estrutura*.

As fórmulas com as quais se calculam as intensidades difratadas se compõem de diferentes fatores, os quais dependem do método de difração utilizado. Estes são conhecidos como: o fator de polarização, o fator de Lorentz, o fator de temperatura, o fator de multiplicidade, o fator de absorção e o fator de estrutura, o qual depende do fator de espalhamento atômico. Entretanto, quando se trata da difração que ocorre em cristais grandes e perfeitos, a teoria dinâmica, ao invés da cinemática, deve ser considerada<sup>1,8</sup>.

Como na expressão das intensidades difratadas é o fator de estrutura que carrega a informação sobre as posições dos átomos na rede, é importante descrever como se calcula este fator. Somente um número insignificante de substâncias cristalinas conhecidas se constitui de um único tipo de átomo localizado numa rede espacial simples. A outra parte de cristais reais contém mais que um tipo de átomo e/ou têm grupos de átomos, como molécula ou íons complexos, que se repetem periodicamente numa rede de pontos. Este grupo de átomos, que se constitui numa unidade de repetição, constrói, através das translações da rede e outras operações de simetria, a estrutura cristalina.

Os efeitos da unidade de repetição e do arranjo atômico sobre a intensidade difratada por um plano (*hkl*) são considerados através do fator de estrutura  $F(hkl)$  que entra na expressão da intensidade como  $|F(hkl)|^2$ . A expressão geral para  $F(hkl)$  é:

$$F(hkl) = \sum_N f_N e^{2\pi i (hx_N + ky_N + lz_N)} \quad (5)$$

onde  $f_N$  é o fator de espalhamento atômico<sup>3</sup> do N-ésimo tipo de átomo da cela e  $x_N$ ,  $y_N$  e  $z_N$  são as coordenadas do n-ésimo átomo da cela na forma de frações da dimensão da cela unitária. O fator de temperatura é introduzido na equação (5) na forma  $\exp[-B_N (\sin^2\theta)/\lambda^2]$  para cada termo da somatória<sup>9</sup>, onde  $B_N$  é o fator de Debye-Waller.

Para o caso específico de medidas efetuadas em difratômetro de pó<sup>3</sup>, a expressão para a intensidade é da forma:

$$I(hkl) = M |F(hkl)|^2 [(1 + \cos^2 2\theta_0 \cos^2 2\theta)/(1 + \cos^2 2\theta_0)] (\sin^2\theta \cos\theta)^{-1} A(\theta) \quad (6)$$

onde  $M$  é o fator de multiplicidade, o termo entre colchetes é o fator de polarização, o termo entre parênteses é o fator de Lorentz e  $A(\theta)$  é o fator de absorção. Na equação (6)  $|F(hkl)|^2$  é:

$$|F(hkl)|^2 = \left| \sum_N f_N e^{-(B_N \sin^2\theta/\lambda^2)} e^{2\pi i (hx_N + ky_N + lz_N)} \right|^2 \quad (7)$$

Uma informação importante quando se trata de medidas em amostras finas, é a determinação do limite de profundidade de penetração dos raios X na amostra ( $t$ ), o qual pode ser obtido a partir da expressão:

$$t = 3,2 (1/\rho') \sin \theta / (\mu/\rho) \quad (8)$$

onde  $\rho'$  é a densidade da amostra,  $\rho$  é a densidade do material sólido,  $\mu$  é o coeficiente de absorção linear e  $\theta$  é o ângulo de medida.

Outro parâmetro importante que pode ser determinado em amostras texturizadas é a orientação preferencial ( $p$ ) de um dado conjunto de planos ( $hkl$ ):

$$p = \frac{\sum I(hkl)}{\sum I(h'k'l')} \quad (9)$$

onde  $I(hkl)$  é, por exemplo, a intensidade integrada das reflexões (111), (222),... e  $I(h'k'l')$  é a intensidade integrada de todas as reflexões apresentadas pela amostra. O valor de  $p$  deve ser comparado com o de uma amostra padrão não-orientada.

O tamanho médio de cristalitos,  $D(hkl)$ , pode ser obtido da largura a meia altura do pico de difração, descontando-se a radiação de fundo. Para a obtenção do alargamento da reflexão devido ao tamanho finito do cristalito, é necessário desconvoluir o alargamento obtido da medida experimental, do alargamento instrumental causado pela divergência do feixe, fendas, etc. Outro fator que deve ser descontado nesta análise, é a não-monocromaticidade da radiação. Por exemplo, utiliza-se a correção de Rachinger para eliminar a contribuição da linha  $K\alpha_2$ <sup>3</sup>. O alargamento instrumental pode ser determinado a partir da análise de uma ou mais reflexões de uma amostra padrão com tamanho de cristalito maior que 1 $\mu$ m. Neste caso, o alargamento da reflexão devido ao tamanho de grão é desprezível frente ao alargamento instrumental. Supondo que a convolução entre o alargamento causado pelo tamanho de grão e pelo instrumento de medida é uma função gaussiana:

$$B^2 = \beta^2 + b^2 \quad (10)$$

onde  $B$  é a largura da reflexão medida da amostra,  $b$  é a largura a meia altura da reflexão medida do padrão e  $\beta$  é o alargamento causado pelo efeito de tamanho de grão. O tamanho de cristalito numa dada direção ( $hkl$ ) pode ser determinado pela equação de Scherrer<sup>3,4</sup>:

$$D_{(hkl)} = 0,89 \lambda / (\beta_{(hkl)} \cos\theta_{(hkl)}) \quad (11)$$

Detalhes de montagens experimentais comumente utilizadas na difração de raios X podem ser encontrados nas referências<sup>3,4,7-9</sup>.

## Referências

1. W. H. Zachariasen, *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*, Dover Publ., Inc., New York, reprinted in 1994.
2. R. Eisberg and R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
3. H.P. Klug and L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd. ed., Wiley-Interscience, New York, 1974.
4. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, MA, 1956.
5. A. Guinier e G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley and Sons, 1955.
6. B.K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Inorganic Chemical Concepts 9, Springer-Verlag, 1986.
7. P.A. Suzuki, *Contribuições da Difração de Raios X ao Estudo de Compostos Bi-Sr-Co-O e de Fitas Supercondutoras a Base de Bismuto*, Tese de Mestrado, Instituto de Física da USP, 1992.
8. M.C.A. Fantini, *Estudo das Propriedades Ópticas, Elétricas e Estruturais de Filmes Vaporizados de SnO<sub>2</sub>*, Tese de Doutorado, IFGW/UNICAMP, 1985.
9. E.W. Nuffield, *X-Ray Diffraction Methods*, John Wiley and Sons, 1966.