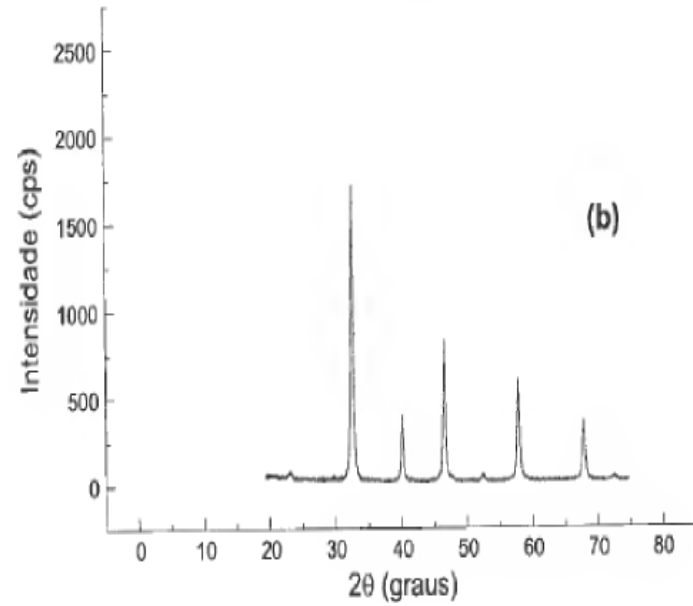
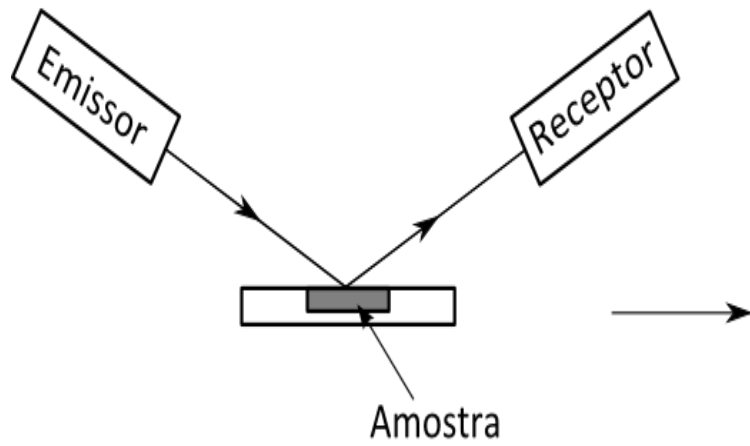


Aula 22 de junho

Aparato experimental da Difração de
Raios X

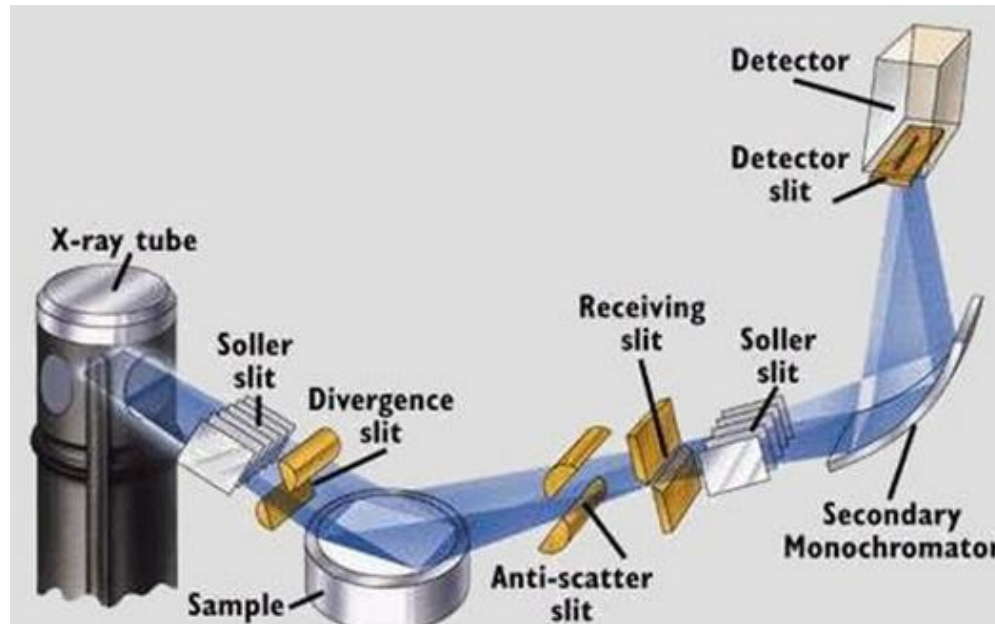
APARATO EXPERIMENTAL



CONFIGURAÇÃO DA MÁQUINA

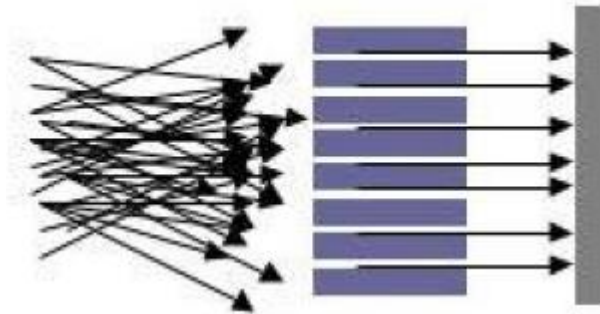
- ~~Sistema emissor de raios x~~
- Sistema receptor (detector) de raios X difratados
- Sistema de varredura angular
- Sistema de controle e de análise

SISTEMA RECEPTOR DE RAIOS X



As fendas de recepção eliminam partes do feixe difratado divergentes, pois interessa medir a intensidade do feixe difratado em determinado ângulo.

Efeito da fenda Soller sobre o feixe



O monocromador serve para filtrar o feixe de raios X, eliminando comprimentos de onda indesejados. Trata-se de um cristal que difrata o feixe em um determinado comprimento de onda.

Possíveis fontes de contaminação do feixe de raios x: $K\beta$, espectro contínuo e fluorescência.

Na fluorescência, o feixe incidente excita elétrons que, ao relaxarem, emitem RX com comprimento de onda diferente daquele incidente.

H																			He	
Li	Be																			Ne
Na	Mg																			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra	A																		

A fluorescência prejudica a DRX em amostras que contêm elementos químicos cujos números atômicos são dois a três unidades inferiores ao número atômico do alvo do tubo de RX usado. No caso do alvo de Cu, afeta Fe e Co. A solução é usar outros alvos para trabalhar com amostras contendo estes elementos. A fluorescência também diminui a intensidade do feixe difratado, pois parte do feixe incidente é absorvido pela amostra.

O detector transforma os fótons difratados em sinais elétricos. A voltagem do sinal representa a energia dos fótons e o número de picos de tensão representa o número de fótons que atingiram o contador. A intensidade do sinal difratado é representado pela contagem de fótons. Contadores sensíveis à energia podem discriminar fótons de outros comprimentos de onda

O GONIÔMETRO E SUA GEOMETRIA

Um feixe de RX com alguma divergência parte da fonte S, incide sobre uma superfície curva nos pontos A e B e são “espalhados” em um ângulo 2θ com respeito ao feixe incidente. Os feixes “espalhados” convergem no ponto F.

O círculo que contém S, F e a superfície da amostra (pontos A e B) é denominado círculo de enforcamento.

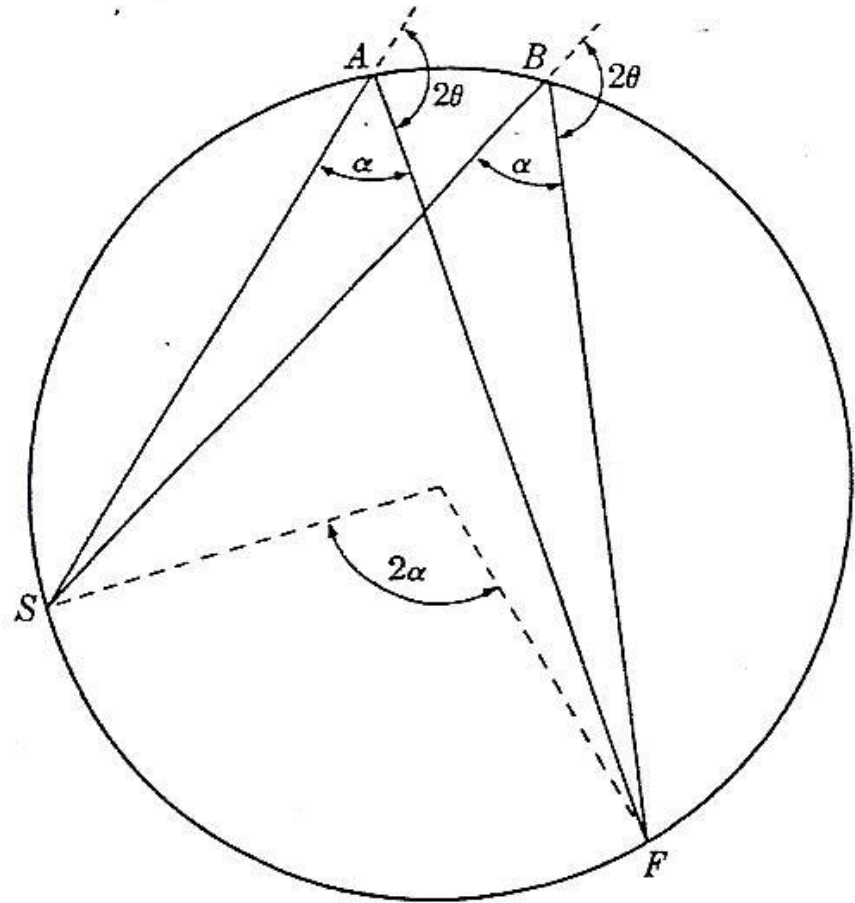


Fig. 6-6 Geometry of focusing cameras.

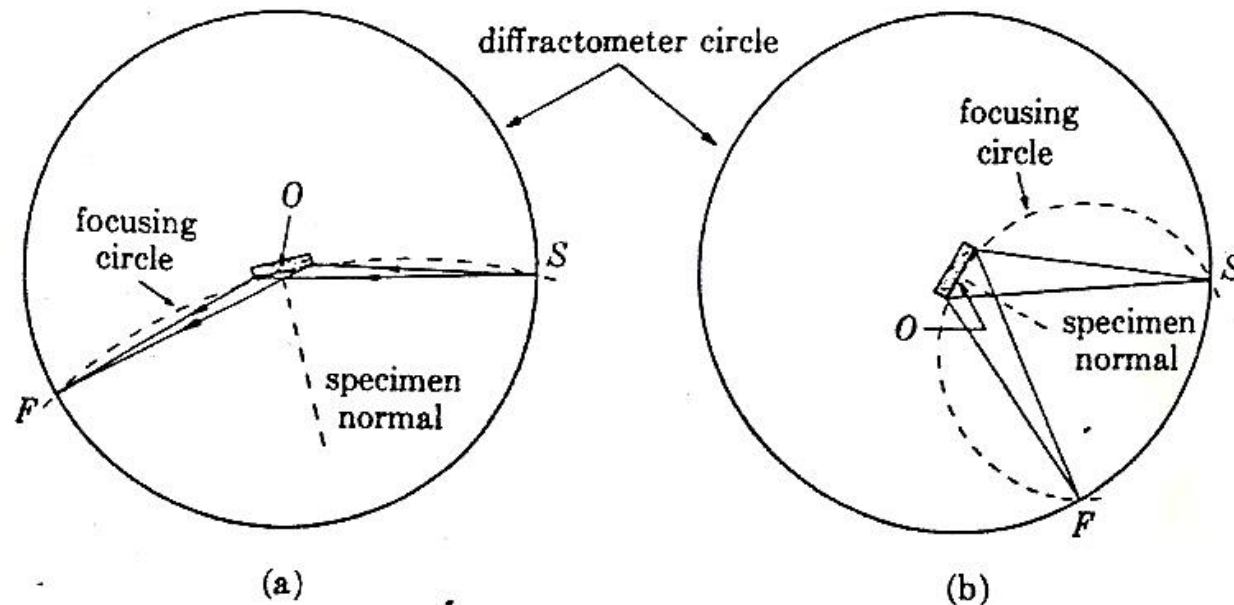


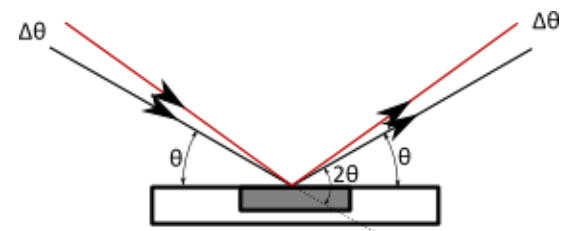
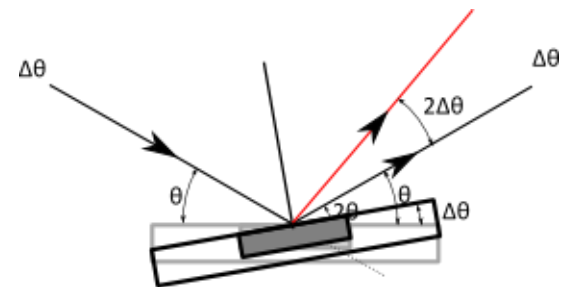
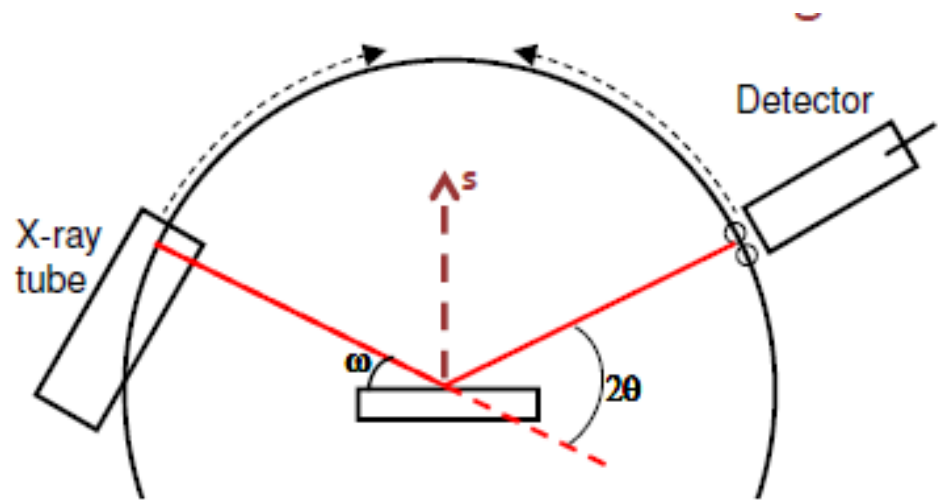
Fig. 7-6 Focusing geometry for flat specimens in (a) forward reflection and (b) back reflection.

O círculo de enforcamento varia conforme o ângulo de incidência do RX varia conforme o ângulo de incidência.

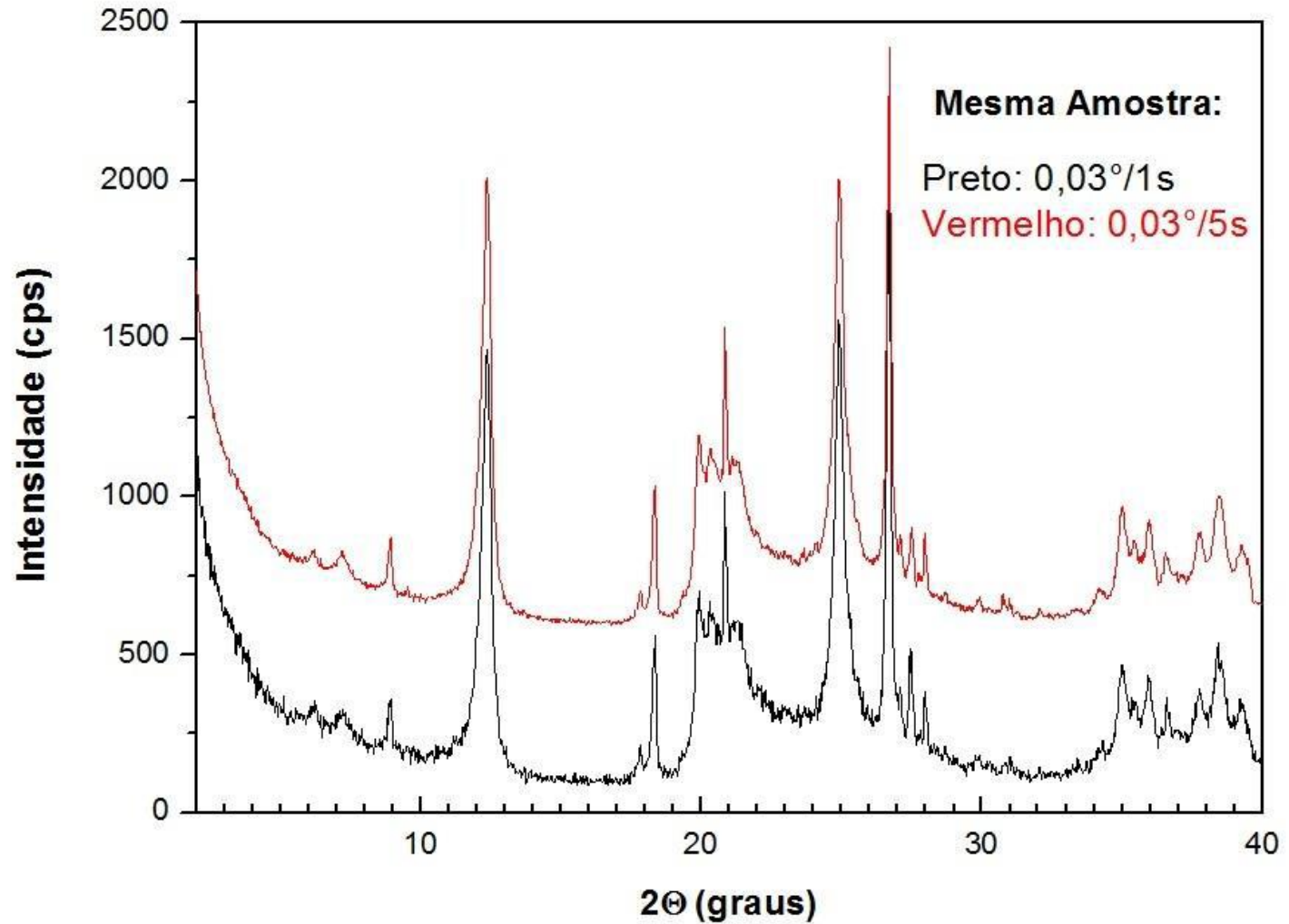
A superfície da amostra é plana. O ideal é que fosse curva e que a curvatura variasse conforme o ângulo de incidência. Como isso não ocorre, problemas de foco. Ou seja, parte do feixe incidente é espalhado em ângulos distintos e não atingem a fenda do detector.

A GEOMETRIA DE BRAGG-BRENTANO

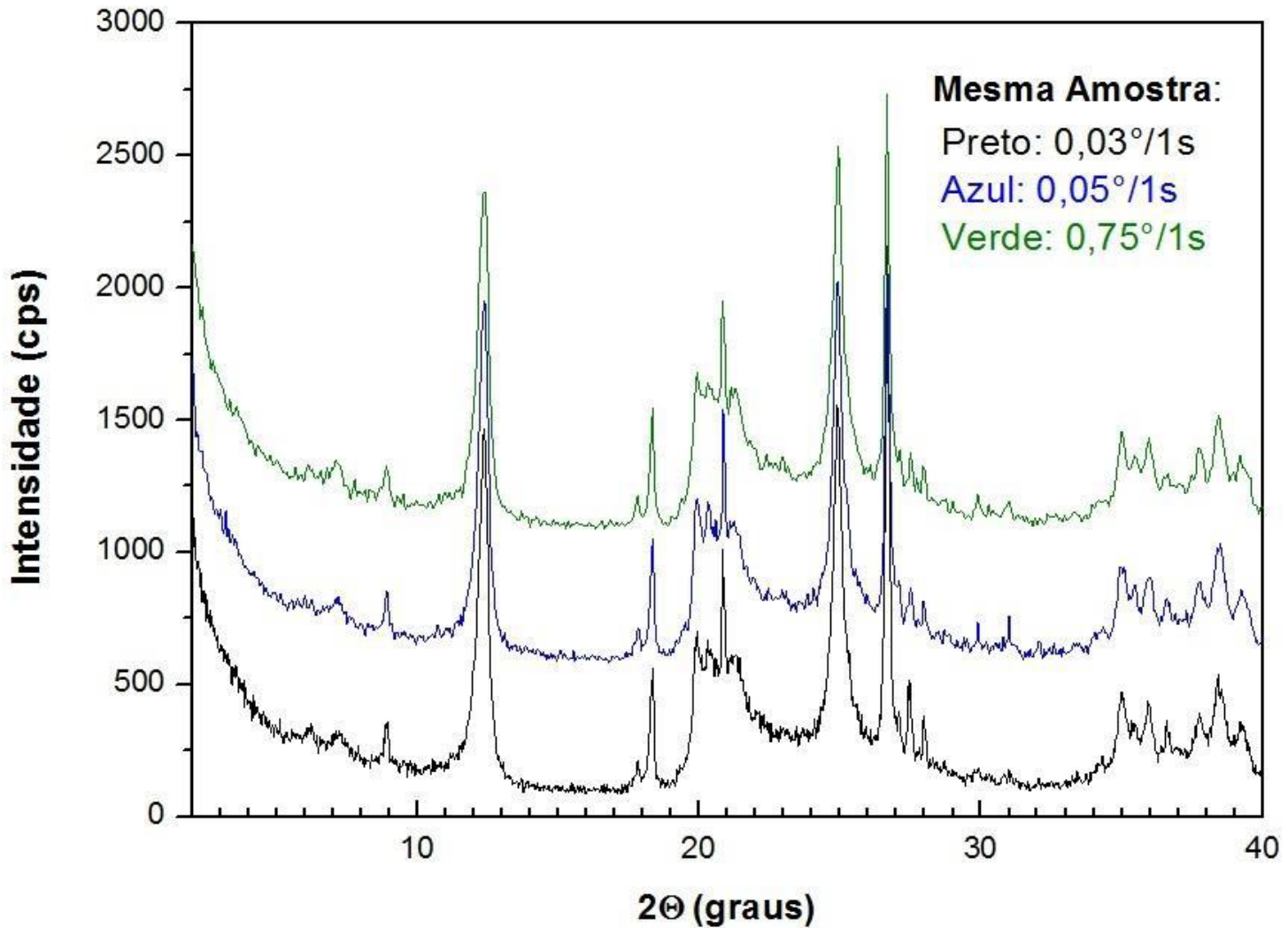
- Os difratômetros de pó usam esta geometria, geralmente.
- Se o ângulo do RX incidente em relação à superfície da amostra é θ , então o ângulo do RX difratado é 2θ .
- Nessa geometria, o vetor de difração S é sempre perpendicular à superfície da amostra, independente do ângulo de incidência.
- O vetor de difração é aquele que divide pela metade o ângulo formado pelos feixes incidente e espalhado.
- Existem os goniômetros $\theta:2\theta$ – O tubo é fixo, a amostra gira de θ e o detector gira de 2θ .
- Existem os goniômetros $\theta:\theta$ – A amostra é fixa, o tubo gira θ e o detector gira θ .



Varreduras mais lentas diminuem o ruído na intensidade do RX detectado

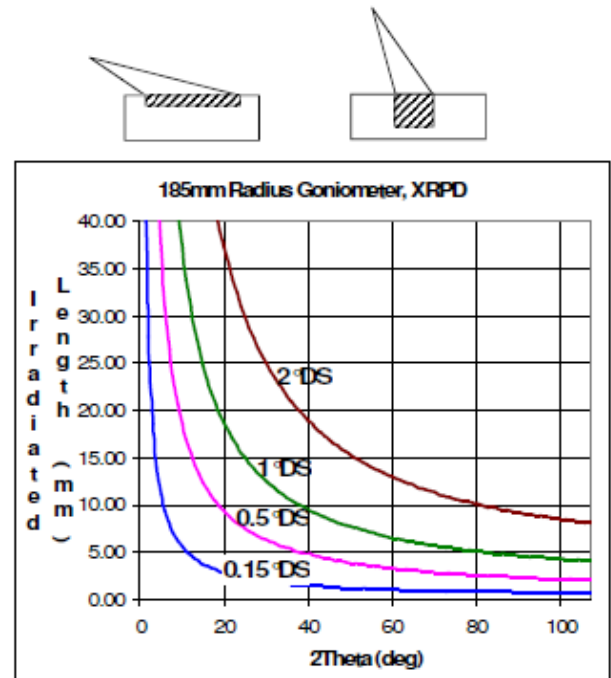


Na varredura por passos, quanto menor o passo, maior a resolução dos picos.



A divergência do feixe de RX influencia a área que o feixe ilumina a superfície da amostra.

- A área iluminada depende da fenda de divergência, do raio do goniômetro e do ângulo de incidência.
- Quanto maior o raio do goniômetro, maior a área iluminada.
- Quanto menor o ângulo de incidência, maior a área iluminada (ver figura)
- Se a fenda de divergência é muito larga, a área iluminada da amostra pode ser maior do que a área da amostra em baixos ângulos, captando sinais do adesivo e do porta amostra.
- Se a fenda é muito estreita, a intensidade do feixe incidente pode ser insuficiente para produzir de boa intensidade.



PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

- A amostra deve ter a superfície plana e não rugosa, pois rugosidades e irregularidades na superfície podem ajudar a absorver parte do RX em baixo ângulo de incidência.
- A amostra deve estar o máximo compactada
- As partículas ou grãos devem estar aleatoriamente orientados.
- As fases devem estar homogeneamente distribuídas pela região iluminada pelo feixe.
- Os grão ou partículas devem ser pequenas. De preferência menores do que $10\ \mu\text{m}$. E deve haver o maior número de partículas ou grãos iluminados pelo feixe (dezenas de milhares).
- A amostra deve ser espessa para que o feixe não transpasse a amostra e atinja o porta-amostra.

Partículas ou grãos grandes, além de distribuição de orientação não aleatória, alteram a intensidade dos picos, de modo que eles serão diferentes daqueles presentes nas fichas de identificação de fases cristalinas. Isto dificulta a identificação das fases presentes.

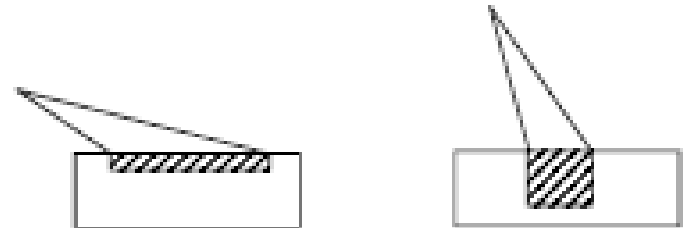
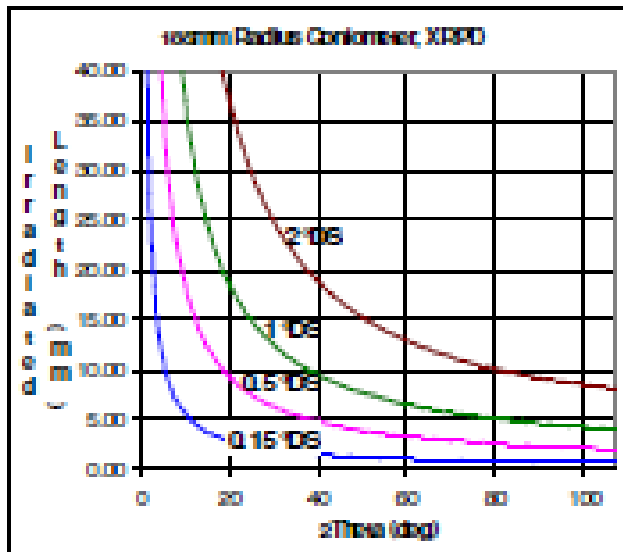
Partículas na forma de agulhas ou sólidos nas formas de chapa fina ou fios geralmente possuem uma orientação preferencial das partículas ou grãos. Leve isso em consideração ao analisar o difratograma. DRX pode ser usada para analisar texturização da estrutura da amostra.

- Para preparar a amostra de pó, use uma cavidade rasa e a preencha com o pó. Pressione levemente sua superfície para compactar o pó.
- Ao prensar, partículas alongadas tendem a se alinhar preferencialmente na direção perpendicular à prensagem. Isto altera a intensidade dos picos. Para minimizar este problema, use uma superfície rugosa para compactar o pó, ou misture-o a pó de vidro ou farinha (materiais amorfos)
- Para impedir que a camada de pó derrame quando o porta-amostra girar, o pó pode ser misturado a algum ligante, para aglomerar as partículas, ou a cavidade do porta-amostra pode ser untada com óleo ou vaselina.

Para fins de identificação de fases, é possível apenas preparar uma fina camada de pó sobre uma placa fina de vidro ou um substrato especial (monocristal) que não difrata RX. O vidro produzirá uma rampa típica de material amorfo.

Para colocar o pó sobre a placa, basta dispersar o pó com álcool e depositar sobre a amostra. Quando o álcool evaporar, teremos uma fina e homogênea camada de pó aderida ao substrato. Outras possibilidades é depositar levemente pó sobre uma fita dupla face ou uma fina camada de vaselina espalhada sobre o substrato.

Estas técnicas permitem a obtenção de camadas finas com orientação aleatória de partículas, com uso de pouco pó, mas não são recomendadas para análise quantitativa e refinamento Rietveld.

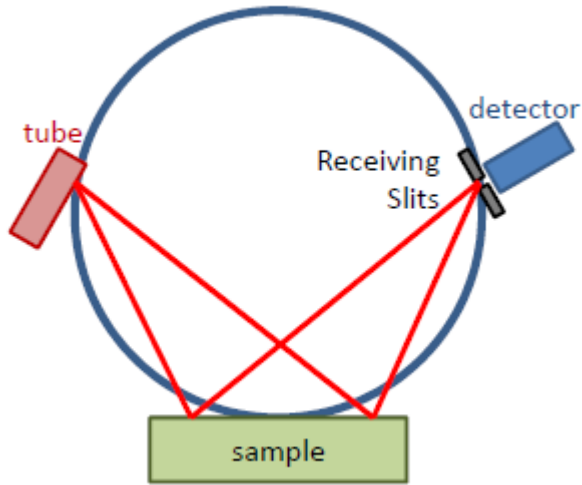


- A área iluminada da superfície da amostra varia segundo a abertura da fenda de divergência e do ângulo de incidência.
- Se a área iluminada for maior do que a área da amostra, sinal do porta-amostra será captado.
- Se a amostra não for uniforme, quando a área iluminada for pequena, trará problema intensidade de picos das diferentes fases.
- Como a intensidade do pico incidente não varia, se a área iluminada é grande, a profundidade de penetração do pico é pequena. Se a área iluminada é pequena, a penetração do RX é maior. Esta é a suposição do volume de irradiação constante. Para camadas finas esta suposição não é válida.

Duas maneiras de controlar a área irradiada da amostra

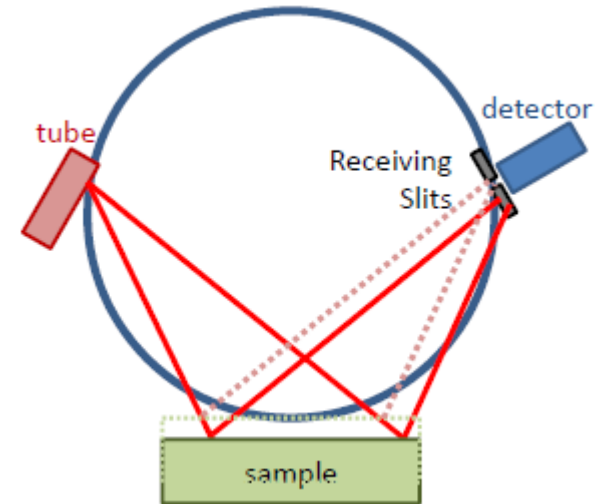
- A abertura da fenda de divergência é mantida constante. Resulta em área iluminada e profundidade de penetração do RX variáveis. Ideal para amostras espessas e homogêneas.
- A abertura da fenda varia durante a varredura. Isto é feito de modo a manter constante a área iluminada da amostra, mas a profundidade de penetração aumenta para ângulos de incidência maiores. O volume irradiado aumenta para ângulos maiores.
- Para amostras finas e não homogêneas, há uma opção não oferecida por todos os equipamentos. O ângulo de incidência é mantido fixo e em baixo ângulo e apenas o detector faz a varredura. A área iluminada é mantida constante e a profundidade de penetração é pequena e constante. Requer ótica especial do equipamento.

ERROS ASSOCIADOS COM O ENFOCAMENTO NO CÍRCULO DE BRAGG-BRENTANO

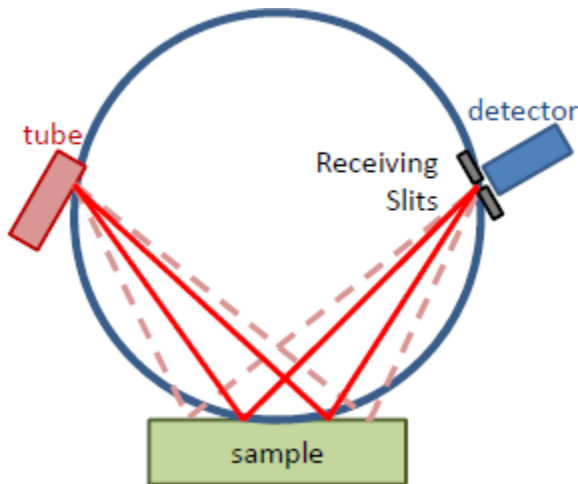
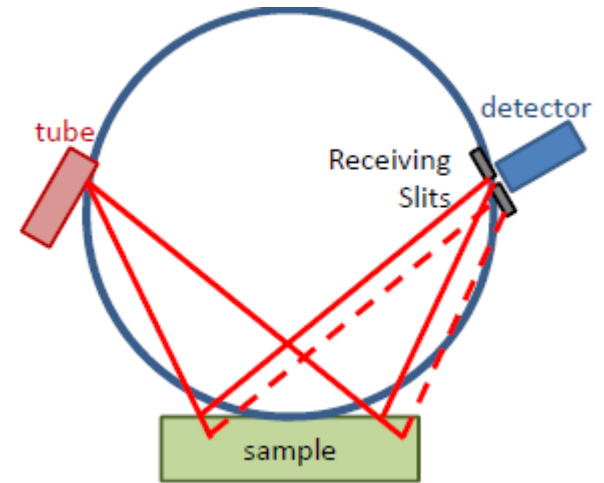


O círculo de Bragg-Brentano permite que o feixe que sai do tubo de RX chegue em foco ao detector. Isso ocorre apenas se o tubo, o detector e a amostra estiverem sobre o círculo. Do contrário o feixe ou parte dele não converge para o detector.

Se a amostra estiver fora da posição, o foco será prejudicado. Observa-se um deslocamento dos picos do difratograma. É possível corrigir por meio de software, por um padrão interno, ou considerando que os picos estão deslocados de uma mesma quantidade.



Em amostras que absorvem pouco RX (material orgânico e de baixo peso molecular), o RX penetra muito da amostra. A parte do feixe que difrata em maiores profundidades não focam bem. Isto produz deslocamento de picos e picos assimétricos.



Seria ideal que a superfície da amostra estivesse sempre inscrita no círculo. Mas ela é plana e isso não ocorre. Quando isto é problema, recomenda-se diminuir a abertura da fenda de divergência. Isto diminui a área iluminada da amostra pelo feixe. A divergência do feixe pode ser eliminada com uma ótica especial que faz o feixe ficar paralelo.