

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS POLICRISTALINOS ATRAVÉS DA DETERMINAÇÃO DO
TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

L. G. Martinez*, H. G. Riella e K. Imakuma

Diretoria de Materiais Nucleares, Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear - São Paulo

^e
N.I. Morimoto, Depto. de Eletricidade, Lab. de Sistemas Integráveis
EPUSP.

RESUMO



O tamanho médio dos cristalitos (TMC) é um parâmetro importante na caracterização física de materiais na forma de pós ou compactos. A caracterização física é importante tanto na avaliação da qualidade do produto quanto na avaliação dos métodos de preparação. Por exemplo, o tamanho médio dos cristalitos é um parâmetro que permite prever o comportamento na sinterização dos materiais cerâmicos, o que o torna útil na fase de estabelecimento do processo de produção. O presente trabalho além de descrever os diferentes métodos de determinação do TMC por difração de raios-X, realiza as suas intercomparações e apresenta resultados experimentais obtidos em pós de UO_2 , de MgO e em filmes finos de $TiSi_2$.

* FAPESP

1 - INTRODUÇÃO

Na prática tem-se observado que diferentes lotes de pó de Al_2O_3 , como também de UO_2 , produzidos pelo mesmo processo químico e similares em área de superfície, distribuição do tamanho das partículas, morfologia e pureza podem apresentar diferente sinterabilidade. Esta diferença em sinterabilidade não pode ser explicada em termos de energia de superfície, tamanho das partículas e pureza. Uma possível explicação para esse comportamento é a presença de mais de uma fase no pó. Outra possibilidade, é que a cinética de transporte de material durante a sinterização deve ser diferente em cada lote de pó devido ao diferente grau de defeitos existentes. As imperfeições superficiais, tais como, contornos de grãos e de pequenos ângulos, maclas e microtrincas normalmente afetam de forma predominante o transporte de material durante a sinterização, pois as tensões associadas a estas imperfeições aceleram a densificação do compacto [1,2]. A presença destas imperfeições superficiais no material provocam o aparecimento de regiões denominadas de cristalitos, partículas primárias ou até de sub-grãos. Na análise de raios-X, um cristalito é definido como um domínio coerente de difração. Interferências construtivas ocorrem somente dentro de cada domínio e o perfil de cada região alarga-se em extensão angular quanto menor for o tamanho do domínio. A causa deste efeito é devido a não existência de muitos planos para causar a interferência destrutiva quando o domínio é pequeno [3].

Uma importante avaliação da sinterabilidade de um pó é a sua área de superfície específica [4,5]. Contudo, a área de superfície específica não é um parâmetro absoluto, mas sim um valor relativo [5], enquanto que o tamanho de cristalito, além de ser um valor absoluto, permite uma avaliação prévia do comportamento do pó na sinterização.

O tamanho dos cristalitos pode também ser aplicado como um dos parâmetros na formação de filmes finos de siliceto de titânio, material de grande aplicação no campo dos sistemas integráveis em microeletrônica. A tensão residual do material que está relacionada com o tamanho médio de cristalito é um fator determinante no uso ou não de um filme fino numa determinada aplicação em sistemas integráveis [6].

Os principais métodos utilizados para a determinação do tamanho de cristalito basicamente são:

- difração de raios-X e
- microscopia eletrônica.

Por meio da difração de raios-X é comumente determinado um valor médio do cristalito. Mas, existe a possibilidade de determinação da distribuição dos tamanhos de cristalitos cujo conhecimento é muito importante para a análise do crescimento dos cristais durante a sinterização [7].

2. TEORIA DA ANÁLISE DE FOURIER

A forma e o alargamento do perfil experimental de difração de raios-X são resultantes da superposição das funções que representam dois parâmetros:

- a) parâmetros geométricos (largura da fenda do detetor, divergência horizontal e vertical do feixe de raios-X, penetração na amostra, etc.) e
- b) parâmetros físicos do material (tamanho dos cristalitos, tensões residuais e presença de mais de uma fase).

Denomina-se função ou perfil instrumental a superposição das funções que representam os vários parâmetros geométricos. A determinação dos parâmetros físicos da amostra exige o conhecimento da função instrumental. Para corrigirmos este alargamento instrumental do perfil da amostra, usamos um padrão obtido de uma amostra com tamanho de cristalito suficientemente grande (>300 nm). Este perfil padrão deve-se localizar o mais próximo possível do perfil da amostra a ser analisada e deve ser obtido sob as mesmas condições instrumentais. O perfil experimental da difração de raios-X h pode ser descrito como a convolução das funções g e f correspondentes aos parâmetros geométricos a) e físicos b), respectivamente conforme a equação (1).

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) \cdot g(x-y) dy \quad (1)$$

A convolução destas funções é equivalente a multiplicação dos coeficientes de Fourier correspondentes,

$$H(n) = F(n) \cdot G(n) \quad (2)$$

onde $F(n)$, $G(n)$ e $H(n)$ são os coeficientes de Fourier dos perfis f , g e h respectivamente. O termo n é o número harmônico da série de Fourier. Com auxílio do método de Stokes [9] é possível obter-se o perfil real de difração, ou seja, sem a influência do alargamento instrumental. A intensidade de um perfil real de difração pode ser expressa como uma série de Fourier pela equação:

$$I(h_3) = K(\theta) \sum_{-1/2}^{1/2} A(n) \cos(2\pi n h_3) + B(n) \sin(2\pi n h_3) \quad (3)$$

onde θ é o ângulo de Bragg e h_3 é uma variável contínua determinando a posição no espaço recíproco. Se $A(n)$ e $B(n)$ são coeficientes de Fourier que definem a função de alargamento correspondente aos parâmetros físicos da amostra obtemos:

$$F(n) = A(n) + i B(n) \quad (4)$$

$$A(n) = \exp(-n/N_3) \cdot \cos(2\pi n H \bar{e}_n) \quad (5)$$

$$B(n) = \exp(-n/N_3) \cdot \sin(2\pi n H \bar{e}_n) \quad (6)$$

\bar{e}_n é a deformação média de uma coluna de n células, N_3 o número médio de células de uma coluna normal ao plano de difração e H é a ordem de reflexão. O tamanho médio do cristalito em nanometro (nm) é dado pela equação

$$\bar{D} = 0,1 \cdot N_3 \cdot a_3$$

onde

$$\frac{a^2}{a^3} = \lambda/4 (\text{sen } \theta_2 - \text{sen } \theta_0)$$

sendo λ o comprimento de onda, $2 \theta_0$ a posição do pico e $(2 \theta_2 - 2 \theta_0)$ corresponde a metade do intervalo de medida do perfil experimental. Observando-se as equações (5) e (6) pode-se concluir que o problema se resume na separação das incógnitas N_3 e \bar{e}_n , pois $A(n)$, $B(n)$ e H são conhecidos. Na literatura são propostas várias formulações matemáticas para a solução do problema. No método desenvolvido por Warren-Averbach [10] há necessidade de serem medidas duas linhas de difração de raios-X; como por exemplo, (111) e (222). A medida do tamanho do cristalito depende da direção da normal ao plano de difração (hkl) . Por este motivo os resultados são podem ser comparados para as linhas múltiplas (hkl) e (nh, nk, nl) . Outro método desenvolvido por Gangulee, amplamente discutido na literatura, consiste em se fazer uma expansão em série de Taylor dos coeficientes de Fourier. Expandindo $A(n)$ e $B(n)$ temos que:

$$A(n) = 1 - n/N_3 = 1 - nx \quad (7)$$

$$B(n) = 1 - \frac{4 \pi^2 n^2 H^2 (\bar{e}_n)^2}{2} = 1 - C n^2 y \quad (8)$$

Logo

$$A(n) = 1 - C x y n^3 - C y n^2 - xn \quad (9)$$

onde

$$x = 1/N_3$$

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

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

A equação (9) permite obtermos N_3 e $(\bar{e}_n)^2$ fazendo uma regressão polinomial em n . Mas esta regressão não é perfeita pois a curva não se adapta para todos os valores de n , somente para $n \rightarrow 0$. Outra formulação matemática visando determinar N_3 e \bar{e}_n é apresentada por Riella [12, 13, 14, 15]. Dividindo o coeficiente $B(n)$ pelo $A(n)$ temos que:

$$\bar{e}_n = [\text{arc} + g (B(n) / A(n))] / (2 \pi n H) \quad (10)$$

Os métodos desenvolvidos por Gangulee e Riella apresentam uma vantagem sobre os demais porque é necessário medir-se apenas uma linha ($hk1$). Foi desenvolvido um programa, em um microcomputador tipo Apple II [6], que calcula o tamanho médio de cristalito e a micro deformação utilizando os métodos de Gangulee e Riella a partir dos perfis de difração da amostra padrão e da amostra a ser analisada. Após as correções das influências da radiação de fundo (background) e do fator de polarização e Lorentz, o perfil de difração é decomposto em série de Fourier através do algoritmo da Transformada de Fourier (FFT) e é corrigido da influência da linha $K\alpha_2$ no espaço de Fourier [16].

3 - APLICAÇÕES EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

3.1. Filmes finos de siliceto de Titânio

Objetivando a caracterização de filmes finos de siliceto de titânio obtidos com a técnica de recozimento térmico rápido (RTP) foram determinados o tamanho médio de cristalito e a tensão residual em diversas amostras processadas em diversas condições. O procedimento de obtenção destes filmes finos foi descrito sucintamente por Morimoto [17, 18]. Parte da tabela 1 resume as condições em que foram realizadas o recozimento térmico rápido (RTP).

Os perfis de difração foram medidos ponto a ponto com posições angulares igualmente espaçadas de $0,01^\circ$ em 2θ . A amostra adotada como padrão foi o fluoreto de lítio monocristal (LiF) com orientação (111). Na figura 1a temos o perfil da amostra padrão e na figura 1b o perfil após a correção de $K\alpha_2$. Na figura 2 são apresentados os perfis obtidos através do programa desenvolvido, correspondente à amostra 3.

A tabela 1 também discrimina os resultados dos tamanhos médios de cristalitos e microtensões obtidos pelo método Riella e Gangulee para as diferentes amostras. Os valores dos tamanhos médios dos cristalitos obtidos pelos dois métodos são bastante coerentes. Quanto às diferenças significativas observadas nos valores das microtensões para algumas amostras podem ser atribuídas a um erro de ajuste na regressão polinomial utilizada no método de Gangulee.

3.2. Óxido de Magnésio

A técnica de difração de raios-X foi também empregada para a caracterização do óxido de magnésio, MgO , preparado por aquecimento ao ar a partir do carbonato de magnésio. A temperatura de decomposição variou de 500 a 800°C para um período de aquecimento de 2 horas. O perfil de difração de raios-X escolhido foi o da raia (200). A figura 3 apresenta os resultados do tamanho médio dos cristalitos obtidos pelo método de Riella e Warren-Averbach. Observa-se que os valores obtidos por meio do método Warren-Averbach são superiores aos calculados pelo método de Riella. O cálculo dos coeficientes de Fourier de pequena ordem ($n=0$ a 2) apresentam alta imprecisão devido a correção do "background" do perfil experimental [12]. Segundo Williamson e outros [19], o tamanho médio de cristalito calculados pelo método de Warren-Averbach pode apresentar um erro de até 100%.

3.3. Óxido de Urânio

A determinação do tamanho médio de cristalito em pó de UO_{2+x} , onde x varia de 0,10 a 0,20 é dificultada devido à presença de fase U_4O_9 . O aparecimento desta fase provoca no perfil experimental do pó de UO_2 não estequiométrico uma assimetria que torna-se mais acentuada com o aumento do desvio estequiométrico. Objetivando eliminar este efeito a amostra deverá sofrer um tratamento térmico a 500°C durante 3h em atmosfera redutora. Outra possibilidade de eliminar o alargamento do perfil experimental devido a não estequiometria do pó de dióxido de urânio pode ser um procedimento matemático de simetrização do perfil deconvoluído [14]. Neste caso, deverá ser considerado a não existência de tensões residuais no pó de UO_2 . A tabela 2 discrimina o tamanho médio de cristalite de algumas amostras de pó de UO_2 determinadas pelas diferentes con

siderações feitas acima. Da tabela pode-se concluir que o tamanho médio de cristalito determinado diretamente no pó de UO_2 não estequiométrico é afetado por consideráveis fontes de erro.

TABELA 2 - Tamanho médio de cristalito determinado em um conjunto de amostras de pós de UO_2 .

Amostra	UO_{2+x} conforme produzido (nm)	Após a sinterização (nm)	Após o tratamento térmico ($UO_{2,0}$) (nm)
I	44	46	65
II	50	55	70
III	60	69	75

Um exame grosseiro demonstra que o tamanho médio do cristalito diminui enquanto que a área de superfície aumenta. Entretanto, uma relação empírica entre área de superfície e o tamanho médio do cristalito não foi possível de ser estabelecido uma vez que a área de superfície depende das condições de preparação. O estabelecimento de uma relação entre tamanho de cristalito e sinterabilidade em pós é aparentemente mais significativo e será o objeto de futuras investigações-

4 - CONCLUSÕES

Implantou-se uma nova metodologia para determinação das microtensões e tamanho de cristalito por meio da análise de Fourier dos perfis de difração de raios-X com resultados bastante satisfatórios quanto as suas aplicações na caracterização de materiais policristalinos. No entanto, alguns problemas ainda necessitam de ser estudados com maior profundidade o que serão temas de futuras investigações:

- o ponto de truncamento da série de Fourier para geração do perfil experimental corrigido foi determinado caso a caso ;
- um formalismo matemático para determinação analítica do ponto de truncamento já está sendo investigado;

- . um formalismo de cálculo numérico para o ajuste do background também será objeto de estudo;
- . uma intercomparação dos resultados experimentais obtidos por difração de raios-X com aqueles observados por microscopia eletrônica de transmissão será um tema para futuros trabalhos, e
- . o inter-relacionamento dos tamanhos médios dos cristalitos com a sinterabilidade dos óxidos policristalinos também será um tema de relevância para aplicação tecnológica.

TABELA 1 - Dados dos recozimentos (RTP) realizados nas amostras de siliceto de titânio e valores dos tamanhos médios de cristalitos e microtensões em filmes finos de siliceto de titânio.

Amostra	1º recozimento		2º recozimento		P _p (10 ⁻⁵ ton)	P _L 10 ⁻⁶ ton)	Método Riella		Método Ganglee	
	T _{rec} (°C)	t _{rec} (s)	T _{rec} (°C)	t _{rec} (s)			D (nm)	Tensão (10 ⁸ dyn/cm ²)	D (nm)	Tensão (10 ⁸ dyn/cm ²)
1	550	60	800	30	1,2	3,6	35	-7,8	28	-1,10
2	550	90	800	30	0,6	3,6	36	-5,0	38	-1,60
3	550	120	800	30	1,2	4,2	37	-5,0	27	-0,48
4	550	180	800	30	0,7	4,0	40	-1,7	35	-1,90

T_{rec} = Temperatura de recozimento; t_{rec} = tempo de recozimento; P_p = pressão de processo; P_L = pressão de limpeza

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Warren, B.E. - Progress in Metal Physics 8, (1959) 147.
- [2] Wilkens, M. - Phys. Stat. Sol. 3 (1963) 1718.
- [3] B.D. Willity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Edition, Chap.3, Addison Wesley, Menlo Park, California (1978).
- [4] Ramm, E.J., Webb, C.E. - AAEC-E-250.
- [5] Moorty, V.K.; Raio, S.V.K. - Trans. Indian Ceram. Soc. 27(1968)16.
- [6] N.I. Morimoto; J.W. Swart e H.G. Riella - II Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletronica, Julho/1987, São Paulo.
- [7] Hossfeld, F.; Oel, H.J.; Z. Angew. - Phys. 6 (1966)493.
- [8] R. Delhez; Th. H. de Keijser e E.J. Mittemeijer - National Bureau of Standard Special Publication 567 (1980)213.
- [9] A.R. Stokes - Proc. Phys. Soc. 61 (1948)382.
- [10] Warren, B.E. - Progress in Metal Physics 8(1959)147.
- [11] Gangulee, J. - Appl. Cryst. (1970)3, 372.
- [12] Riella, H.G. - Tese de doutoramento na Universidade de Karlsruhe (Rep. Federal da Alemanha) 1983.
- [13] Riella, H.G. - Anais do VI CBECIMAT, T-24 PUC/RJ, Dezembro 1984.
- [14] Riella, H.G. et alli - Journal Nuclear Materials 153 (1988)71-75.
- [15] Riella, H.G. - Cerâmica 32(199) (1986)185.
- [16] Williamson, G.K.; Smallman, R.E. - Acta Cryst. 7, 574(1954).
- [17] N.I. Morimoto, J.W. Swart e H.G. Riella - II Congresso Sociedade Brasileira de Microeletronica, Julho de 1987.
- [18] N.I. Morimoto, Tese de mestrado.
- [19] Williamson, G.K.; Smallman, R.E. - Acta Cryst. 7(1954)574.

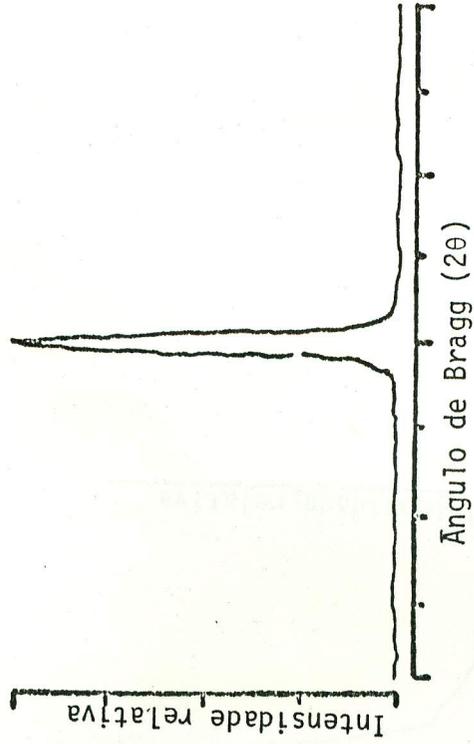
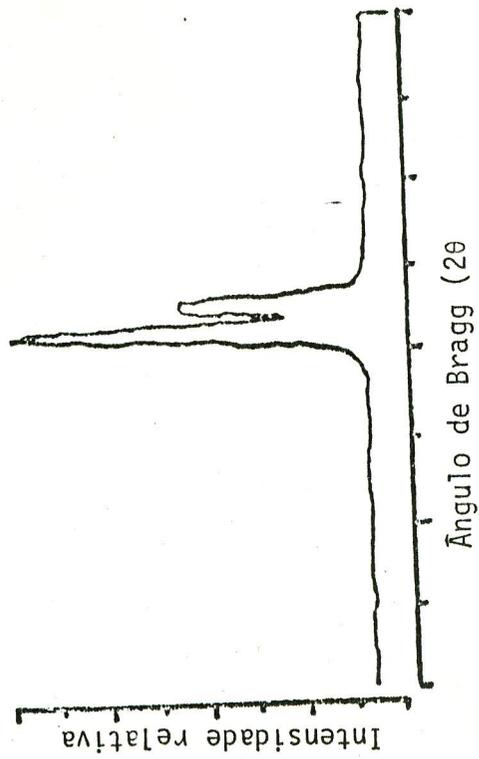


FIGURA 1 - a) Perfil obtido da amostra padrão.

b) Perfil corrigido da amostra padrão.

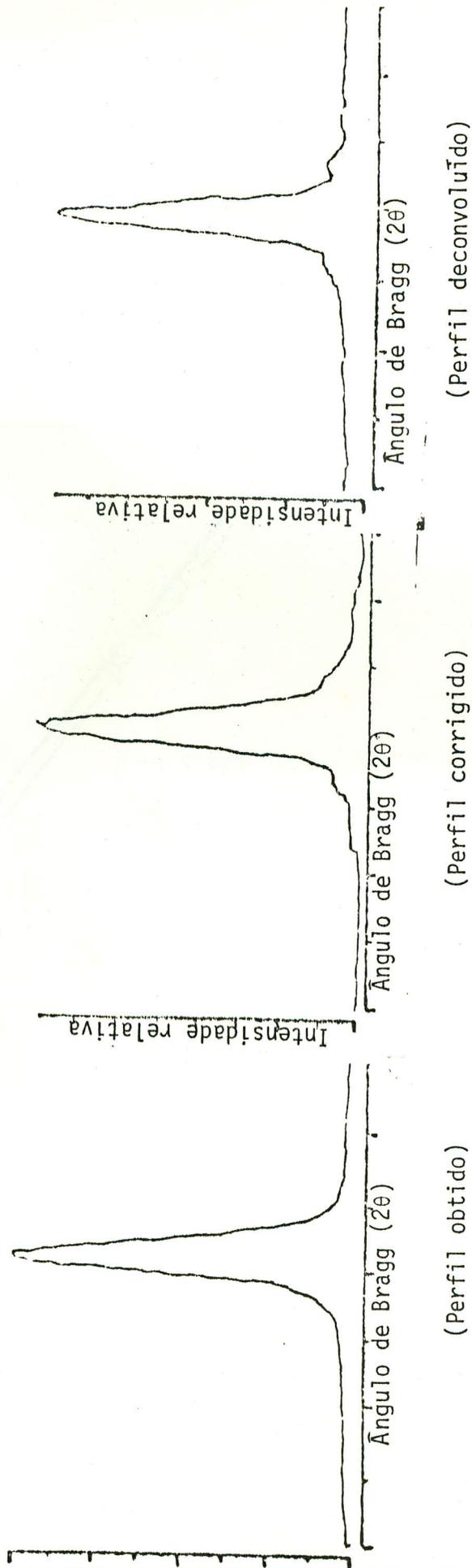


FIGURA 2 - Perfil obtido pelo programa desenvolvido da amostra 3.

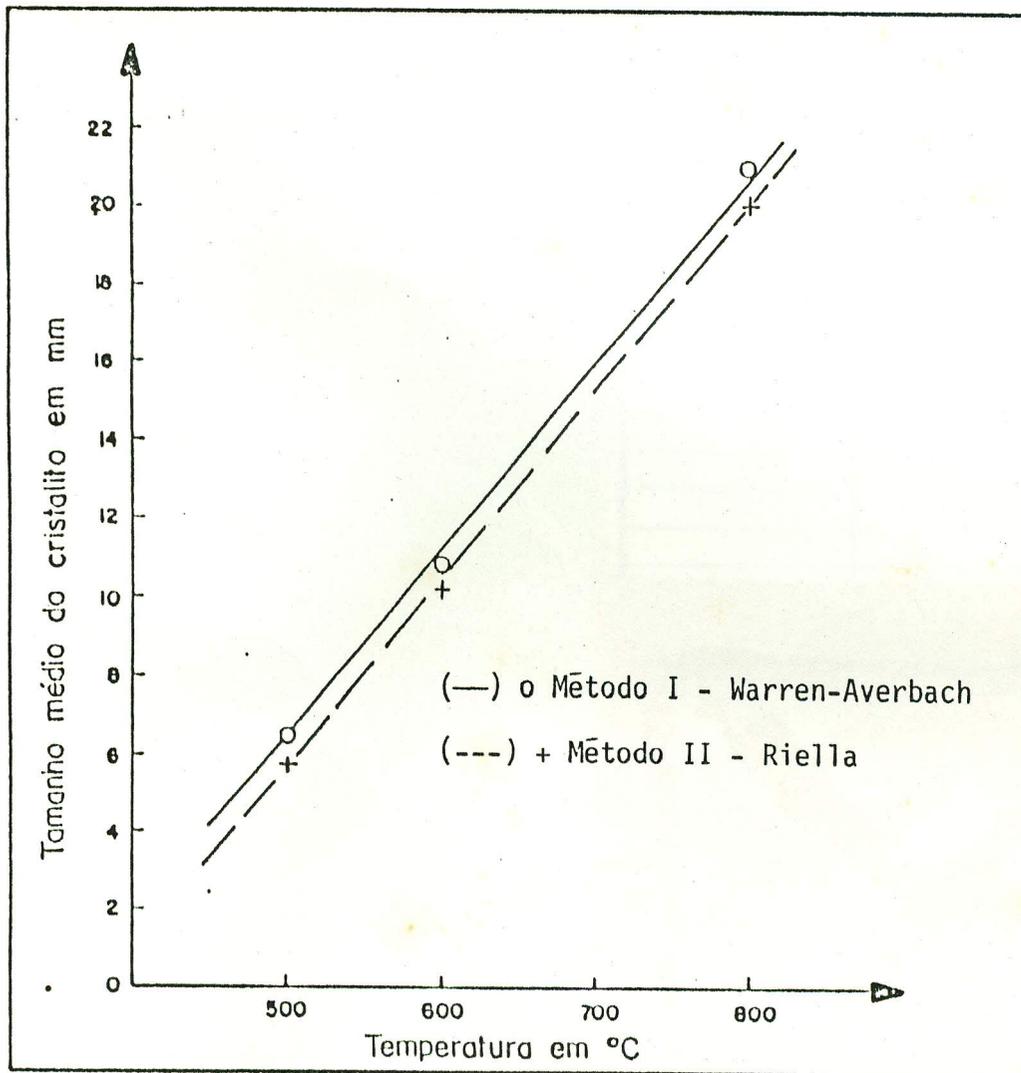


FIGURA 3 - Tamanho médio dos cristalitos do óxido de magnésio obtido em diferentes temperaturas de decomposição do carbonato de magnésio.