

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DIFUSOS. UMA TÉCNICA PARA INVESTIGAR DEFEITOS ATÔMICOS E SEUS AGLOMERADOS EM SÓLIDOS CRISTALINOS.

Eddy Segura Pino

Comissão Nacional de Energia Nuclear -SP
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049 - CEP 05499 - São Paulo - S.P.

Resumo

Medições de difração de raios-X difusos permitem pesquisar com detalhe os defeitos atômicos e seus aglomerados que são induzidos pela irradiação em sólidos cristalinos. Com os resultados obtidos, pode-se determinar as diferentes configurações que os defeitos atômicos induzem na rede cristalina. Esta informação é importante para poder esclarecer como esses defeitos se deslocam e interagem com outros defeitos, produzindo mudanças nas propriedades dos materiais.

Neste trabalho são apresentados: um resumo das considerações teóricas de método para avaliar as medições com raios-X difusos e alguns resultados obtidos com sólidos cristalinos irradiados.

Abstract

Measurements of the diffuse X-ray scattering allow a detailed investigation of points defects and its agglomerates that are induced in solid crystals by irradiation. With the results obtained, different defects configurations in the crystal lattice can be determined. This information is of great importance in order to clarify how these defects migrate and interact with other defects producing in such a way changes of the properties that show materials under irradiation.

In this work a short introduction of the theoretical background of the X-ray diffuse scattering is presented, together with experimental techniques and some results obtained with crystal solids.

1. Introdução

A difração difusa de Raios-X nas proximidades do pico de Bragg, denominada difração de Huang, fornece informações sobre os defeitos atômicos e seus aglomerados presentes em estruturas sólidas cristalinas.

Nos últimos anos, com avanços tecnológicos dos aparelhos de raios-X, detectores, monocromadores, etc e das técnicas de difração acompanhadas por desenvolvimentos teóricos que permitem avaliar a informação obtida nas difrações, puderam-se obter resultados quantitativos sobre defeitos atômicos isolados e pequenos aglomerados presentes na estrutura cristalina. Aglomerados maiores podem ser pesquisados por esta técnica até que eles atinjam tamanho suficiente para serem observados através de microscopia eletrônica [1].

Esta técnica possibilita determinar a concentração dos defeitos atômicos e principalmente obter informação detalhada das diversas configurações que os defeitos podem adotar na matriz cristalina. Esta última informação é de grande importância tecnológica pois permite esclarecer os diversos mecanismos de como estes defeitos atômicos migram e interagem com outros defeitos e desse modo influenciar posteriormente nas mudanças das propriedades físicas dos materiais. Com essa informação pode-se projetar novos materiais que anulam ou diminuem os efeitos da irradiação nos materiais submetidos a altas doses de irradiação.

2. Considerações Teóricas

Considerando uma distribuição estatística, baixas concentrações de defeitos atômicos e uma superposição linear das deformações do campo elástico ao redor de um defeito, a intensidade da difração difusa perto dos picos de Bragg, denominada Intensidade de Huang, I_H , é proporcional à concentração dos defeitos, c , e ao quadrado de uma amplitude que é dada pela transformada de Fourier do Campo de deformação ao redor do defeito, $S(q)$, [2].

$$I_H = C f^2 |\vec{K}\vec{S}(q)|^2 \quad (1)$$

Onde \vec{K} é o vetor de difração e \vec{q} a distância mais próxima entre o vetor de difração \vec{K} e \vec{h} , vetor recíproco do cristal, de modo que $\vec{q} = \vec{K} - \vec{h}$. f é o fator atômico. Utilizando-se a teoria de elasticidade, para avaliar o campo de deformação, a expressão (1), para cristais cúbicos, é dada pela relação:

$$I_H = C f^2 \frac{h^2}{q^2 v_a^2} \left[\gamma(1) \Pi(1) + \gamma(2) \Pi(2) + \gamma(3) \Pi(3) \right] \quad (2)$$

Onde $\gamma(i)$ são fatores que dependem das constantes elásticas do cristal C_{ij} e das direções de q e h . v_a é o volume atômico. Os $\Pi(i)$ são expressões quadráticas dos componentes do tensor P_{ij} , que define a ação da força dipolar do defeito sobre os átomos da rede cristalina, assim:

$$\Pi(1) = \frac{1}{3} \left(\sum_{ij} P_{ij} \right)^2; \quad \Pi(2) = \frac{1}{6} \sum_{i>j} (P_{ij} - P_{ji})^2; \quad \Pi(3) = \frac{2}{3} \sum_{i>j} P_{ij}^2 \quad (3)$$

Onde $P_{ii} = \text{div} P_{ij} = (3\Pi(1)) = P$, caracteriza a força do defeito e também determina a variação do parâmetro de rede, a , na relação:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{v_a \epsilon_{11}}{v_a} = \frac{C \left[3 \Pi(1) \right]^{1/2}}{v_a \left[C_{11} + 2C_{12} \right]} = \frac{1}{3} \frac{C \cdot P^2}{v_a \left[C_{11} + 2C_{12} \right]} \quad (4)$$

As expressões $\Pi(2)$ e $\Pi(3)$ caracterizam os desvios da simetria cúbica do campo elástico a longa distância, de modo que a simetria do defeito pode ser determinada através de medições de I_H em direções nas quais dois dos três valores de $\gamma(i)$ sejam zero (por exemplo $q \parallel [010]$ em difração $(h00)$ da $\gamma(1) = \gamma(2) = 0$),

permite assim que cada valor de $\Pi(1)$ seja determinado independentemente. Com este procedimento pode-se discriminar entre simetria cúbica, com $\Pi(2) = \Pi(3) = 0$; tetragonal, com $\Pi(2) \neq 0$ e $\Pi(3) = 0$; trigonal, com $\Pi(2) = 0$ e $\Pi(3) \neq 0$; e ortorrômbico com $\Pi(2)$ e $\Pi(3)$ diferentes de zero.

Para aglomerados de defeitos atômicos, considera-se que após aglomeração o campo de deformação dos defeitos a longa distância se superimpõe linearmente, assim a intensidade da difração do aglomerado formado de n defeitos atômicos, estará dada pela relação:

$$I_H^n = \frac{C}{n} \cdot n^2 I_H = C \cdot n \cdot I_H \quad (5)$$

Para aglomerados maiores, a relação (2) se aplica com algumas restrições de modo que para valores de $q \geq 1/R_0$, onde R_0 tem a magnitude de raio de aglomerado, a intensidade da difração difusa é dada pela aproximação de Stokes-Wilson (2).

$$I_H^n = C r^2 \frac{h}{q^4 v_a^2} |d_{\text{gr}} P| \vartheta_{sw} \left[\frac{\vec{q} \cdot \vec{h}}{q h} \right] \quad (6)$$

Onde ϑ_{sw} representa uma função de ângulo.

3. Técnicas Experimentais

Para obter uma adequada difração e distribuição de intensidades no espaço recíproco é necessária a utilização de feixes de raios-X monocromáticos de grande intensidade, assim como o uso de amostras monocristalinas. Por estas considerações, utilizam-se aparelhos de raios-x de 6 kW de potência ou mais, com modo rotatório e com capacidade de produzir feixes de 10^6 fótons/segundos ou mais. Monocromadores de Germânio e quartzo, curvados, são utilizados para selecionar e focar as radiações de $\text{MoK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_1$, respectivamente, e o feixe difratado pela amostra é

analisado utilizando detectores proporcionais ou detectores sensíveis à posição. Um arranjo do sistema de medição é mostrado esquematicamente na fig. 1[3]

As medições da variação de parâmetro de rede, $\Delta a/a$, são realizadas utilizando-se a técnica de Bond [3], a qual com amostras de alta qualidade cristalina atinge resoluções da ordem de 10^{-5} . Considerando-se que a concentração total de defeitos atômicos nos aglomerados corresponde a variação do parâmetro da rede cristalina, com a relação (4) pode-se avaliar o valor médio de número de defeitos atômicos por aglomerado, $\langle n \rangle$, através da relação:

$$\langle n \rangle = \frac{I_H^n / \left(\frac{\Delta a}{a} \right)_n}{I_H^n / \left(\frac{\Delta a}{a} \right)} \quad (7)$$

4. Aplicações

a) Defeitos atômicos

Muitos sólidos foram estudados após irradiação com elétrons de 3 MeV de energia e temperatura de 5 K. Nestas condições são produzidos principalmente pares de Frankel, intersticiais atômicos e lacunas (vacâncias). Com a difração de Huang se obtém principalmente informações dos intersticiais já que a intensidade difratada por eles é aproximadamente 20 vezes maior que a difratada pelas lacunas [2]. Os dados experimentais das lacunas foram obtidos por outras técnicas, tais como difusão e resfriamento rápido (quenching).

Na Tabela I são mostrados alguns dos resultados obtidos em cristais de estrutura cúbica de face centrada (c.f.c.). A resistividade elétrica específica, ρ_p , foi obtida através de medições da resistência elétrica quando era conhecida a concentração de defeitos.

A variação de volume, em cristais c.f.c., devido a presença de defeitos atômicos, está bem determinada e concorda para os

diferentes metais em $V_1 = 1,6 \pm 0,3$ volumes atômicos. Este resultado, conjuntamente com a estrutura (100) - dumbbell, estrutura formada por dois intersticiais ocupando dois lugares dentro da rede cristalina na direção <100>, concorda com modelos teóricos [2,4].

b) Aglomerados de defeitos

O número de defeitos atômicos induzidos pela irradiação, a baixa temperatura varia com as doses recebidas pelo material. A difração difusa foi utilizada para pesquisar entre outros parâmetros a produção dos defeitos atômicos que ocorrem nos materiais, e por outro lado, determinar a que concentração, ou dose de irradiação, se inicia a aglomeração dos defeitos. Os resultados obtidos para Cu e Au [4,5] são mostrados na Fig. 2, onde o valor médio do número de intersticiais por aglomerado, $\langle n \rangle$, está dado em função da dose recebida pelo material.

Os valores de $\langle n \rangle$ foram obtidos utilizando a relação (7). Para Cu, $\langle n \rangle$ foi igual a 1 até uma dose de aproximadamente 10^{19} e⁻/cm² que corresponde a uma concentração de defeitos de 500 ppma, mostrando assim a presença de intersticiais isolados. Para uma dose maior, $\langle n \rangle$ aumenta até que para o valor de 2×10^{19} e⁻/cm² atinge um valor de $\approx 1,4$, o qual significa que aproximadamente a metade dos intersticiais estão formando aglomerados. Esta formação de aglomerados a 5K, temperatura muito baixa para permitir deslocamentos por efeito térmico, pode ser esclarecida por uma combinação de efeitos, tais como, difusão induzida pela irradiação ou a influência de colisões em cadeia substituídas (replacement collision chains).

Em contraposição ao comportamento dos intersticiais no Cu, o ouro apresenta aglomerados de intersticiais com baixas doses de irradiação. A maior dose, os aglomerados crescem mantendo o número de aglomerados constante [3]. Estes fatos demonstram, claramente que os intersticiais já migram no início da irradiação a 5 K e a distribuição dos defeitos pode esclarecer diretamente o

comportamento anômalo que o ouro apresenta na sua recuperação durante tratamentos térmicos diferenciando-se desse modo, dos outros materiais da mesma estrutura cristalina [4,6].

5. Conclusão

A técnica de difração de raios-X difusos permite pesquisar detalhadamente o comportamento dos defeitos atômicos e seus aglomerados em sólidos cristalinos. Na pesquisa de aglomerados maiores pode-se considerar que esta técnica é complementar à Microscopia Eletrônica.

A grande potencialidade que a difração difusa apresenta na pesquisa dos defeitos de irradiação em materiais, é limitada pela necessidade de utilizar monocristais de grande perfeição e encontrar dificuldades de avaliação dos resultados na presença simultânea de diversos tipos de defeitos no material.

Referências

- [1] Erhart, P., Haubold, H.G. and Schilling, W. "Investigations of Point Defects and their Agglomeration in Irradiated Metals by Diffuse X-ray Scattering". *Adv. Sol. Stat. Phys.* XIV, 87 (1974)
- [2] Dederichs, P.H., "The theory of diffuse X-ray Scattering and its Application to the Study of Point Defects and their Clusters". *J. Phys. E. Metal Phys.*, 2, 471 (1973)
- [3] Segura, E., "Untersuchung vom Frenkeldefekten in Tieftemperatur bestrahlten Gold mit Hilfe der diffusen Röntgenstreuung". *tese de Doutorado, T.H. Aachen, Alemanha, 1978. Berichte der KFA-Jülich - Nr. 1518, Juni 1978*
- [4] Segura, E., and Erhart, P., "Interstitials and their Agglomerates by Diffuse X-ray Scattering" *Rad. Eff.*, 43, 233 (1973)