

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

ANDRÉ VITOR CHAVES DE ANDRADE

TESE DE DOUTORADO

**ANÁLISES ESTRUTURAL, NANOESTRUTURAL, E QUANTITATIVA DE FASES
EM MATERIAIS CERÂMICOS DE INTERESSE TECNOLÓGICO, UTILIZANDO
DIFRAÇÃO DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ**

ANDRÉ VITOR CHAVES DE ANDRADE

**ANÁLISES ESTRUTURAL, NANOESTRUTURAL, E QUANTITATIVA DE FASES
EM MATERIAIS CERÂMICOS DE INTERESSE TECNOLÓGICO, UTILIZANDO
DIFRAÇÃO DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, Campus de Araraquara, para
a obtenção do título de Doutor em Química
(Área de Concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva-Santos

Co-Orientador: Prof. Dr. José Caetano Zurita da Silva

Araraquara

2003

ANDRÉ VITOR CHAVES DE ANDRADE

**ANÁLISES ESTRUTURAL, NANOESTRUTURAL, E QUANTITATIVA DE FASES
EM MATERIAIS CERÂMICOS DE INTERESSE TECNOLÓGICO, UTILIZANDO
DIFRAÇÃO DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ**

COMISSÃO JULGADORA

TESE PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR

Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos (Orientador), Instituto de Química de Araraquara, UNESP.

Prof. Dr. Miguel Ruiz, Instituto de Química de Araraquara, UNESP.

Prof^a. Dr^a. Sandra Helena Pulcinelli, Instituto de Química de Araraquara, UNESP.

Prof^a. Dr^a. Yvonne Primerano Mascarenhas, Instituto de Física de São Carlos, USP.

Prof^a. Dr^a. Íris Concepcion Linares de Torriani, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP.

DADOS CURRICULARES
ANDRÉ VITOR CHAVES DE ANDRADE

1. DADOS PESSOAIS

- 1.1. Nascimento: 24 de agosto de 1962.
- 1.2. Nacionalidade: brasileira.
- 1.3. Naturalidade: Foz do Iguaçu, Paraná.
- 1.4. Estado Civil: casado
- 1.5. Filiação: Pai: Leocádio de Andrade.
Mãe: Leocádia Chaves de Andrade.
- 1.6. Profissão: Professor.
- 1.7. Endereço: Rua Conrado Schiffer, 80, Bloco 02, Apartamento 702, Residencial Rio Tibagi. CEP: 84.050-280, Ponta Grossa, Paraná.
- 1.8. Endereço Profissional: Departamento de Física, Bloco L, Campus Universitário de Uvaranas. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748, CEP: 84.030-900, Ponta Grossa, Paraná.

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. Licenciado em Química

Curso de Licenciatura em Ciências – Habilitação em Química concluído em 31/07/87 na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Estado do Paraná.

2.2. Mestre em Química

Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Físico-Química, concluído em 09 de outubro de 1997 na Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, Estado de São Paulo.

2.3. Doutor em Química

Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Química, concluído em 26 de novembro de 2003 na Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, Estado de São Paulo.

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

SANTIAGO, E. I.; ANDRADE, A. V. C.; PAIVA-SANTOS, C. O.; BULHÕES, L. O. S. Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis. **Solid State Ionics**. V. 158, p. 91-102, 2003.

LEITE, E. R.; MACIEL, A. P.; WEBER, I. T.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; PAIVA-SANTOS, C. O.; ANDRADE, A. V. C.; PAKOSCIMAS, C. A.; MANIETTE, Y.; SCHREINER, W. H. Development of metal oxide nanoparticles with high stability against particle growth using a metastable solid solution. **Advanced Materials**. V. 14, p. 905-908, 2002.

SPAGNOL, P. D.; ZAGHETE, M. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; ANDRADE, A. V. C.; CAVALHEIRO, A. A.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Effect of barium titanate seed particles on the sintering and lattice parameters in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics. **Journal of Materials Research**. V. 17, p. 620-624, 2002.

À minha esposa Nilce e aos meus filhos Filipe
Augusto e Gabriel Henrique.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

à Deus, pelo dom da vida;

ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos, pela amizade, incentivo e estímulo a este trabalho. Minha eterna gratidão;

ao meu Co-Orientador, Prof. Dr. José Caetano Zurita da Silva, pela amizade e pela confiança em mim demonstrada;

aos Professores, Dr. José Arana Varela, Dr^a. Maria Aparecida Zaghete Bertochi e Dr. Mario Cilense, pela amizade e acolhida;

aos Professores, Dr. Sidney Pianaro, Dr. José Alfredo Zara, Dr. Celso Antunes, Dr^a. Sandra Antunes pela acolhida no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos, da Universidade Estadual de Ponta Grossa;

ao Sérgio Tebcherani, Priscila, Éder, Wilson, companheiros de laboratório, pela amizade;

aos amigos do LabCACC, Vegner, Márcio, Selma e Roberta pelos excelentes momentos de discussão e descontração;

aos amigos da casa, Eduardo Pena, Victor Hugo e Gilbert, pelo excelente convívio;

à técnica do laboratório de difração de raios X, Neide, pelos difratogramas, cafés, biscoitos e pela amizade;

às funcionárias da Seção de Pós-Graduação do IQ, Izolina, Sandra e Vilma, pelo atendimento de excelente qualidade;

aos meus pais, Leocádio de Andrade e Leocádia Chaves de Andrade, pelo amor incondicional;

aos meus irmãos, sogros, cunhados e cunhadas, e suas respectivas famílias, pelo incentivo;

aos colegas professores e funcionários do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelo apoio;

a funcionária Márcia, da PROPESP da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelo pronto atendimento.

a todo o corpo docente, funcionários e alunos do Instituto de Química de Araraquara, pela acolhida;

aos órgãos governamentais CAPES, CNPq, FAPESP, Fundação Araucária e Paraná Tecnologia, pelo suporte financeiro.

Deus abençoe a todos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS MAIS RELEVANTES	xix
RESUMO.....	xxii
ABSTRACT	xxiv
INTRODUÇÃO	2
CAPÍTULO I. REVISÃO DA LITERATURA	7
CAPÍTULO II. ESTUDO DAS FUNÇÕES.....	17
II.1. Introdução – As origens do alargamento dos picos de difração	17
II.2. Método de Warren-Averbach	22
II.3. O uso da função de Voigt no ajuste dos perfis de difração e na determinação do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina	25
II.4. Gráfico de Williamson-Hall	29
II.5. Método “Double-Voigt”	30
II.6. Determinação do tamanho isotrópico de cristalito e microdeformação da rede cristalina pelo Método de Rietveld utilizando a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada por Young e Desai.....	39
II.7. Modelo fenomenológico de Peter Stephens para o alargamento de linha anisotrópico aplicado ao método de Rietveld.....	43
CAPÍTULO III. ALGORITMOS MATEMÁTICOS PARA O CÁLCULO DO TAMANHO DE CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO DA REDE CRISTALINA APLICADOS AO PROGRAMA MATHCAD® 7	50
III.1. Apresentação dos algoritmos	50
III.2. Caso teste	74

CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
IV.1. Refinamento da estrutura, análise quantitativa de fases e estudo qualitativo de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina em amostras de LiCoO_2 preparadas pelo método da combustão e pelo método de Pechini.....	78
IV.1.1. Introdução	78
IV.1.2. Análise quantitativa de fases, refinamento das estruturas pelo método de Rietveld e análise qualitativa de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina.....	80
IV.1.2.1. Amostras preparadas por combustão	80
IV.1.2.2. Amostras preparadas pelo método de Pechini	87
IV.2. Amostras de SnO_2 não dopada e dopadas com 5% de cério ou 5% de ítrio ou 5% de lantânio tratadas termicamente a 550°C, 720°C, 820°C, 920°C, 1000°C e 1100°C	94
IV.2.1. Introdução	94
IV.2.2. Análise quantitativa de fases, refinamento de Rietveld e análise isotrópica do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina.	96
IV.2.2.1. Refinamento de Rietveld e análise isotrópica do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina das amostras de SnO_2 não dopadas, tratadas termicamente a 550°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.....	97
IV.2.2.2. Refinamento de Rietveld, análise quantitativa de fases e análise isotrópica do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina das amostras de SnO_2 dopadas com 5% de ítrio, tratadas termicamente a 550°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.....	102
IV.2.2.3. Refinamento de Rietveld, análise quantitativa de fases e análise isotrópica do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina das amostras de SnO_2 dopadas com 5% de lantânio, tratadas termicamente a 550°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.....	108
IV.2.2.4. Refinamento de Rietveld, análise quantitativa de fases e análise isotrópica do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina das amostras de SnO_2	

dopadas com 5% de cério, tratadas termicamente a 550°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.....	113
IV.2.2.5. Estudo comparativo	118
IV.3. Análise do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da hidroxiapatita	122
CAPÍTULO V: CONCLUSÕES	131
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
BIBLIOGRAFIA	147

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Planos cristalográficos paralelos descritos por índices de Miller hkl. 17
- Figura 2. (a) celas não deformadas não produzem alteração no perfil de difração, as fontes do alargamento podem ser devido ao instrumento e ao tamanho de cristalito; (b) celas submetidas a forças de tensão (ou de compressão) deslocam o pico de difração de sua posição original, ocorre a macrodeformação; (c) se a deformação é devido à distribuição de forças de compressão e de tensão, então o pico sofre alargamento devido as microdeformações..... 19
- Figura 3. As seis funções instrumentais e seus efeitos no perfil de difração (a) quando um equipamento de baixa resolução é utilizado; (b) quando um equipamento de alta resolução é utilizado.....21
- Figura 4. Representação de um cristalito com colunas de celas distribuídas ao longo do eixo a_322
- Figura 5. Determinação do tamanho de cristalito (a) utilizando os coeficientes de tamanho em função do comprimento da coluna; (b) utilizando a função distribuição do comprimento da coluna da superfície ponderada.....24
- Figura 6: “Efeito gancho” observado para L tendendo a zero no gráfico dos coeficientes de tamanho de cristalito em função do comprimento da coluna, quando a largura integrada responsável pelo tamanho de cristalito devido à parte de Gauss é maior que a largura integrada devida à parte de Cauchy. O conteúdo de Cauchy é subestimado e a radiação de fundo sobre-estimada, truncando a cauda do perfil prematuramente.33
- Figura 7. Gráfico $p_S(L)$ ilustrando o seu valor máximo para $L=0$34
- Figura 8. Gráfico $p_V(L)$ ilustrando que seu valor máximo ocorre em um $L \neq 0$34
- Figura 9: Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de CeO_2 . Observar a boa correlação dos pontos em torno a reta ajustada pelos mínimos quadrados, indicando que os cristalitos são aproximadamente isotrópicos no tamanho.75
- Figura 10. Análise quantitativa de fases realizada com as amostras preparadas por combustão. A fase $LiCoO_2$ trigonal torna-se praticamente única nas temperaturas de $600^\circ C$ e $700^\circ C$81
- Figura 11. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada por combustão a $400^\circ C$. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.....82

- Figura 12. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada por combustão a 500°C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.....83
- Figura 13. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada por combustão a 600°C. Na temperatura de 600°C observa-se que a fase LiCoO_2 cúbica não está presente.83
- Figura 14. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada por combustão a 700°C. Na temperatura de 700°C observa-se que a fase LiCoO_2 cúbica não está presente.84
- Figura 15. Evolução do tamanho de cristalito e microdeformação da fase trigonal obtida pela síntese por combustão. Observa-se que o cristalito aumenta de tamanho com o aumento de temperatura, acompanhado da diminuição da microdeformação da rede cristalina.86
- Figura 16. Análise quantitativa de fases realizada com as amostras preparadas pelo método de Pechini. Nota-se a quantidade menor da fase LiCoO_2 cúbica obtida em relação ao método da combustão.88
- Figura 17. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada pelo método de Pechini a 400°C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.89
- Figura 18. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada pelo método de Pechini a 500°C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.89
- Figura 19. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada pelo método de Pechini a 600°C. Na temperatura de 600°C observa-se que a fase LiCoO_2 cúbica não está presente.90
- Figura 20. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada pelo método de Pechini a 700°C. Na temperatura de 700°C observa-se que a fase LiCoO_2 cúbica não está presente.90
- Figura 21. Evolução do tamanho de cristalito e microdeformação da fase LiCoO_2 trigonal obtida pelo método de Pechini. Observa-se que o cristalito aumenta de tamanho com o aumento de temperatura, acompanhado da diminuição da microdeformação da rede cristalina. Nota-se, também, que os cristalitos da fase LiCoO_2 trigonal apresentam mesmo tamanho e mesma microdeformação nas temperaturas de 600°C e 700°C.92
- Figura 22. Estudo comparativo de tamanho e deformação entre os métodos utilizados para se obter a fase LiCoO_2 trigonal a 600°C. Observa-se que os cristalitos apresentam o mesmo tamanho a 600°C, mas a microdeformação é maior quando se utiliza o método da combustão.93
- Figura 23. Estudo comparativo de tamanho-deformação entre os métodos utilizados para se obter a fase LiCoO_2 trigonal a 700°C. Observa-se que tanto os cristalitos quanto as microdeformações são maiores quando se utiliza o método de Pechini. .94

- Figura 24. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ não dopada, tratada termicamente a 550°C. A curva diferença indica a dificuldade de se obter um bom refinamento estrutural.99
- Figura 25. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ não dopada, tratada termicamente a 700°C. Nota-se a presença da contaminação do difratograma pela radiação de tungstênio.99
- Figura 26. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ não dopada, tratada termicamente a 800°C..... 100
- Figura 27. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ não dopada, tratada termicamente a 900°C..... 100
- Figura 28. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ não dopada, tratada termicamente a 1000°C. Nota-se a presença da contaminação do difratograma pela radiação de tungstênio. 101
- Figura 29. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ não dopada, tratada termicamente a 1100°C. Nota-se a presença da contaminação do difratograma pela radiação de tungstênio. 101
- Figura 30. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de ítrio, tratada termicamente a 550°C..... 105
- Figura 31. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de ítrio, tratada termicamente a 700°C..... 105
- Figura 32. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de ítrio, tratada termicamente a 800°C..... 106
- Figura 33. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de ítrio, tratada termicamente a 900°C..... 106
- Figura 34. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de ítrio, tratada termicamente a 1000°C..... 107
- Figura 35. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de ítrio, tratada termicamente a 1100°C..... 107
- Figura 36. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de lantânio, tratada termicamente a 550°C. 110
- Figura 37. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de lantânio, tratada termicamente a 700°C. 110
- Figura 38. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de lantânio, tratada termicamente a 800°C. 111
- Figura 39. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de lantânio, tratada termicamente a 900°C. 111

Figura 40. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO ₂ dopada com 5% de lantânio, tratada termicamente a 1000°C.	112
Figura 41. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO ₂ dopada com 5% de lantânio, tratada termicamente a 1100°C.	112
Figura 42. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO ₂ dopada com 5% de cério, tratada termicamente a 550°C.	115
Figura 43. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO ₂ dopada com 5% de cério, tratada termicamente a 700°C.	115
Figura 44. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO ₂ dopada com 5% de cério, tratada termicamente a 800°C.	116
Figura 45. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO ₂ dopada com 5% de cério, tratada termicamente a 900°C.	116
Figura 46. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO ₂ dopada com 5% de cério, tratada termicamente a 1000°C.	117
Figura 47. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO ₂ dopada com 5% de cério, tratada termicamente a 1100°C.	117
Figura 48. Variação do volume da cela unitária das amostras de SnO ₂ não dopada e dopadas com Y, Ce e La em função da temperatura.	119
Figura 49. Evolução da razão c/a das amostras de SnO ₂ não dopada e dopadas com 5% de cério, lantânio e ítrio.	120
Figura 50. Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura para o sistema SnO ₂ não dopado e dopados com 5% de cério, 5% de lantânio e 5% de ítrio.	121
Figura 51. Variação da microdeformação da rede cristalina em função da temperatura para o sistema SnO ₂ não dopado e dopado com 5% de cério, 5% de lantânio e 5% de ítrio.	121
Figura 52. Gráfico de Rietveld do refinamento Rietveld-Le Bail da amostra de hidroxiapatita.	123
Figura 53. Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de hidroxiapatita. A dispersão dos pontos em torno da reta indica a presença de anisotropia no tamanho de cristalito.	124
Figura 54. Gráficos dos coeficientes de Fourier As(L). Observa-se a ausência do “efeito gancho”. O intercepto L da curva correspondente à derivada do primeiro coeficiente indica o tamanho de cristalito da superfície ponderada (<D> _s).	126
Figura 55. Funções distribuição do comprimento médio da coluna da superfície ps(L) e do volume pv(L) na direção [100].	127

- Figura 56. Funções distribuição do comprimento médio da coluna da superfície $ps(L)$ e do volume $pv(L)$ na direção $[101]$ 127
- Figura 57. Fotomicrografia eletrônica de transmissão revelando um monocristal de hidroxiapatita com tamanho aproximado de 500 Å. 128
- Figura 58. Fotomicrografia eletrônica de transmissão revelando partículas de hidroxiapatita com tamanhos menores e maiores que 500 Å..... 129
- Figura 59. Estrutura da hidroxiapatita segundo dados da ficha ICSD-PDF #203027. 137
- Figura 60. Gráfico de Rietveld do primeiro refinamento de Rietveld, antes da utilização do MEM. Os dados observados são representados por pontos e o perfil refinado é representado por uma linha cheia sobreposta aos dados observados. As barras verticais correspondem às reflexões de Bragg e a linha logo abaixo é a curva diferença entre o perfil observado e o calculado. 139
- Figura 61. Captura de tela do LINUX ilustrando a tela do programa MEVIUS de localização de átomos nos mapas MEM. 140
- Figura 62. Seções dos mapas MEM localizando os átomos da hidroxiapatita, observados ao longo da direção $[h00]$ 141
- Figura 63. Projeção da cela unitária da hidroxiapatita ao longo da direção $[h00]$. .. 142
- Figura 64. (a) Seção 0 do mapa MEM 80x80x128 pixels da hidroxiapatita; (b) seção 0 do mapa de densidade eletrônica obtido por síntese de Fourier. Observa-se a ausência de ruídos no mapa MEM..... 143
- Figura 65. Representação tridimensional das densidades eletrônicas dos átomos na cela unitária da hidroxiapatita. Observa-se o átomo de fósforo ligado covalentemente a três átomos de oxigênio. 143
- Figura 66. Gráfico de Rietveld após o refinamento de Rietveld utilizando as posições atômicas encontradas no mapa MEM. Observa-se o excelente ajuste do perfil calculado sobre o observado..... 145

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Parâmetros e informações que podem ser obtidos a partir da análise de um difratograma de raios X por pó.....	3
Tabela II. Funções instrumentais que representam os efeitos instrumentais sobre o perfil de difração.....	21
Tabela III: Restrições nos parâmetros de deformação para os sete sistemas cristalinos.	45
Tabela IV. Tamanhos ponderados de cristalito obtido do volume $\langle D \rangle_v$ e obtido da superfície $\langle D \rangle_s$ e microdeformação da rede cristalina dos pares de planos 002-004, 022-044 e 111-222, determinados pelo algoritmo que utiliza o método “double-Voigt”.	76
Tabela V. Modelo estrutural adotado para a fase LiCoO_2 (R $\bar{3}$ m H), ficha ICSD # 74330.	79
Tabela VI. Modelo estrutural adotado para a fase LiCoO_2 (F d $\bar{3}$ m Z), ficha ICSD # 74333. No refinamento de Rietveld, foi adotado o fator de ocupação 1,0 para o átomo Co1.....	79
Tabela VII. Modelo estrutural adotado para a fase Co_3O_4 (F d $\bar{3}$ m s), ficha ICSD # 63165.	80
Tabela VIII. Análise quantitativa de fases pelo método de Howard-Hill realizadas nas amostras preparadas por combustão.....	80
Tabela IX. Indicadores dos refinamentos de Rietveld para as amostras preparadas por combustão.....	81
Tabela X. Dimensões da cela unitária e volume da cela unitária da fase LiCoO_2 trigonal presente nas amostras preparadas por combustão após o refinamento de Rietveld. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão.	84
Tabela XI. Parâmetro de posição z do átomo de oxigênio da estrutura da fase LiCoO_2 trigonal após o refinamento de Rietveld.....	85
Tabela XII. Parâmetros U, V e W correspondentes à fase LiCoO_2 trigonal presente nas amostras preparadas por combustão. Os parâmetros sem o desvio padrão foram mantidos fixos para evitar correlação.....	86
Tabela XIII. Análise quantitativa de fases pelo método de Howard-Hill realizadas nas amostras preparadas pelo método de Pechini.	87

Tabela XIV. Indicadores dos refinamentos de Rietveld para as amostras preparadas por combustão.....	88
Tabela XV. Dimensões da cela unitária e volume da cela unitária da fase LiCoO_2 trigonal presente nas amostras preparadas pelo método de Pechini após o refinamento de Rietveld. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão....	91
Tabela XVI. Parâmetro de posição z do átomo de oxigênio da estrutura da fase LiCoO_2 trigonal após o refinamento de Rietveld.....	91
Tabela XVII. Parâmetros U, V e W correspondentes à fase LiCoO_2 trigonal presente nas amostras preparadas pelo método de Pechini.	92
Tabela XVIII: Parâmetros da largura-total-a-meia-altura da função de perfil TCHZ para o padrão de quartzo.	95
Tabela XIX. Fases secundárias identificadas nos sistemas SnO_2 dopados com 5% de cério, ou ítrio, ou lantânio, tratados termicamente a 550°C , 700°C , 800°C , 900°C , 1000°C e 1100°C . Os sistemas de fase única são constituídos exclusivamente por SnO_2 tetragonal.	96
Tabela XX. Modelo estrutural adotado para a fase SnO_2 (P $4_2/m\ n\ m$), ficha ICSD # 84576.	97
Tabela XXI. Modelo estrutural adotado para a fase CeO_2 (F $m\ \bar{3}\ m$), ficha ICSD # 72155.	97
Tabela XXII. Modelo estrutural adotado para a fase $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (F $d\ \bar{3}\ m\ Z$), ficha ICSD # 84805.	97
Tabela XXIII. Modelo estrutural adotado para a fase $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (F $d\ \bar{3}\ m\ Z$), ficha ICSD # 84743.....	97
Tabela XXIV. Resultados obtidos após o refinamento Rietveld realizado com as amostras de SnO_2 não dopadas.	98
Tabela XXV: Parâmetros da largura-total-a-meia-altura, tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase SnO_2 tetragonal após os refinamentos de Rietveld das amostras de SnO_2 não dopadas.....	102
Tabela XXVI. Resultados obtidos após o refinamento Rietveld realizado com as amostras de SnO_2 dopadas com 5% de ítrio. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento.	104
Tabela XXVII: Parâmetros da largura-total-a-meia-altura, tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase SnO_2 tetragonal após os refinamentos de Rietveld das amostras de SnO_2 dopadas com 5% de ítrio.....	108
Tabela XXVIII. Resultados obtidos após o refinamento Rietveld realizado com as amostras de SnO_2 dopadas com 5% de lantânio. Os valores sem desvio padrão	

indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento.	109
Tabela XXIX: Parâmetros da largura-total-a-meia-altura, tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase SnO ₂ tetragonal após os refinamentos de Rietveld das amostras de SnO ₂ dopadas com 5% de lantânio.	113
Tabela XXX. Resultados obtidos após o refinamento Rietveld realizado com as amostras de SnO ₂ dopadas com 5% de cério. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento.	114
Tabela XXXI: Parâmetros da largura-total-a-meia-altura, tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase SnO ₂ tetragonal após os refinamentos de Rietveld das amostras de SnO ₂ dopadas com 5% de cério.	118
Tabela XXXII. Parâmetros físicos da função de Voigt obtidos após o ajuste dos perfis de difração utilizando a função pseudo-Voigt.	125
Tabela XXXIII. Tamanhos de cristalito e a raiz quadrada da microdeformação quadrática média nas direções [100] e [101].	125
Tabela XXXIV. Estrutura da hidroxiapatita conforme a ficha ICSD #203027, adotada para o início do refinamento da estrutura.	137
Tabela XXXV. Parâmetros estruturais da hidroxiapatita após o primeiro refinamento de Rietveld.	138
Tabela XXXVI. Posições atômicas dos átomos localizados nos mapas MEM. O átomo de hidrogênio não foi localizado.	140
Tabela XXXVII. Parâmetros estruturais após o refinamento de Rietveld considerando as posições atômicas obtidas nos mapas MEM.	144

LISTA DE SÍMBOLOS MAIS RELEVANTES

$\omega(2\theta)$: Função que define a distribuição do comprimento de onda da radiação X.

Φ : ângulo de fase.

ρ : densidade eletrônica.

η : Fração Lorentziana para a função de perfil pseudo-Voigt.

ε : Microdeformação.

β_{DG} , β_{DC} : Largura integrada relacionada à microdeformação da rede cristalina das partes de Gauss e Cauchy, respectivamente, da função de Voigt.

β_{hkl} : Largura integrada de um perfil de difração correspondente à reflexão hkl.

β_{SG} , β_{SC} : Largura integrada relacionada ao tamanho de cristalito das partes de Gauss e Cauchy da função de Voigt.

$\langle \varepsilon \rangle$: Microdeformação média.

$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$: Raiz quadrada da microdeformação quadrática média.

$\langle D \rangle_V$, $\langle D \rangle_S$: Tamanho ponderado do domínio (cristalito), segundo o volume e área do cristalito, respectivamente.

$2\omega/\beta$: razão entre a largura-total-a-meia-altura e a largura integral, característica da função de Voigt.

2θ : ângulo de Bragg.

A: Parâmetro de assimetria.

A_n , B_n : Coeficiente real e imaginário da série de Fourier.

B: Parâmetro de deslocamento atômico (vibração térmica) isotrópico do átomo.

C_i : $i = 0, \dots, 5$, Constantes de normalização da função de perfil.

erfc: Função erro complementar.

$f(2\theta)$: Função que define o perfil puro de difração.

F^o e F^c : Fatores estrutura observado e calculado, respectivamente.

fwhm: (full-width-at-half-maximum): Largura-total-a-meia-altura de um pico de difração. No texto serão mantidas as iniciais do nome em inglês, por ser parte do jargão internacional.

$g(2\theta)$: Função que define o perfil instrumental.

G: Função de perfil gaussiana.

$h(2\theta)$: Função que define o perfil de difração observado.

h,k,l : Índices de Miller.

H: Entropia de Shannon e Jaynes.

k: Constante de Scherrer.

L: Função de perfil lorentziana.

L_{hkl} : Dimensão do cristalito correspondente à direção perpendicular ao plano hkl.

N_3 : Número de celas por coluna na direção A_3 equivalente a $\langle D \rangle_S$.

N_n : Número médio de celas na direção A_3 .

p: tamanho do cristalito calculado pelo método de Rietveld.

pV: Função de perfil pseudo-Voigt.

R_B : Índice da qualidade do refinamento em função das intensidades dos picos de Bragg.

R_e : Índice estatisticamente esperado para R_{WP} .

R_p : Índice da qualidade do refinamento padrão.

R_{WP} : Índice ponderado da qualidade do refinamento em função dos pontos do perfil de difração de raios X.

s: "goodness of fit" ou precisão do ajuste.

U,V,W: Parâmetros que definem a largura total a meia altura.

V: Volume da cela unitária.

x_{jr}, y_{jr}, z_{jr} : Coordenadas fracionárias do átomo j na $r.^a$ posição equivalente na cela unitária.

Z_{ϕ} : Número de fórmulas unitárias da fase ϕ por cela unitária.

Z_n : Distorção relativa.

RESUMO

Métodos de determinação de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina utilizando difratometria de raios X por pó foram discutidos e aplicados em três sistemas cerâmicos de interesse tecnológico: LiCoO_2 preparado por combustão ou pelo método de Pechini; SnO_2 não dopado e dopado com 5% de cério ou 5% de ítrio ou 5% de lantânio, tratados termicamente a 550°C , 720°C , 820°C , 920°C , 1000°C e 1100°C ; e hidroxiapatita preparada pelo método da emulsão. Foram discutidas (i) as análises qualitativas de tamanho de cristalito-deformação (**td**) utilizando gráficos da largura-total-a-meia-altura (fwhm) em função do ângulo de difração 2θ ; (ii) a análise isotrópica pelo método de Rietveld utilizando a função Thompson-Cox-Hastings, modificada por Young e Desai (TCHZ); (iii) o gráfico de Williamson-Hall (iv) o método “double-Voigt” e (v) o método fenomenológico de Peter Stephens aplicado ao método de Rietveld. Foram desenvolvidos dois programas escritos para o programa MathCad[®] 7.0 que calculam o tamanho de cristalito e a microdeformação utilizando o gráfico de Williamson-Hall e o método “double-Voigt”, respectivamente. O método da máxima entropia foi utilizado neste trabalho como complementar ao método de Rietveld para a obtenção dos mapas de densidades eletrônicas da hidroxiapatita. A análise qualitativa de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina foi aplicada ao sistema LiCoO_2 . Este estudo revelou que a fase LiCoO_2 trigonal predomina, acompanhada de uma pequena quantidade da fase espinélio Co_3O_4 cúbica. Observou-se que tanto os cristalitos quanto as microdeformações são maiores quando se utiliza o método de Pechini. Nas análises utilizando o método de Rietveld e a TCHZ nas amostras de SnO_2 , observou-se que enquanto os cristalitos aumentam com o aumento da temperatura de tratamento, as microdeformações diminuem. As amostras não dopadas foram as que apresentam o maior tamanho de cristalito e a menor microdeformação, em qualquer das temperaturas de tratamento térmico estudadas. As análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da hidroxiapatita mostraram diferenças entre os métodos utilizados. O método de Rietveld utilizando o modelo de Peter Stephens revelou cristalitos com tamanhos entre 918 \AA e 869 \AA , nas direções paralela e perpendicular ao eixo do alargamento, respectivamente; com

microdeformações na ordem de 0,004. A análise pelo gráfico de Williamson-Hall revelou que o tamanho médio de cristalito é igual a 297 Å e que a microdeformação média é igual a 0.00078. A análise de *td* pelo método “double-Voigt” mostrou que na direção [100] o cristalito tem tamanho igual a 145 Å, enquanto que na direção [101], tem tamanho de 200 Å. A análise das microdeformações resultou em 0,0023 para os planos (100) e 0,0019 para os planos (101). As diferenças entre os resultados ocorreram porque as metodologias adotadas são diferentes. O método de Rietveld resolve bem o problema das sobreposições dos picos de difração através do ajuste de todo o perfil e utiliza a largura-total-a-meia-altura no cálculo de *td*, enquanto que os outros dois métodos são baseados em ajustes individuais dos picos de difração e utilizam a largura integrada nos cálculos de *td*.

Palavras-chave: Difração de raios X, método do pó, tamanho de cristalito, microdeformação da rede cristalina.

ABSTRACT

Methods for crystallite size and microstrain determination using x-ray powder diffractometry are discussed and applied to three interesting technological ceramics systems: LiCoO_2 prepared by combustion or Pechini methods, SnO_2 non doped and doped with 5% of cerium or 5% of yttrium or 5% of lanthanum, heat-treated at 550°C, 720°C, 820°C, 920°C, 1000°C and 1100°C, and hydroxylapatite prepared by emulsion method. Are discussed (i) the crystallite size-deformation (**td**) qualitative analyses using fwhm as 2θ function; (ii) the isotropic analysis by Rietveld method using the modified Young and Desai Thompson-Cox-Hastings function (TCHZ); (iii) the Williamson-Hall plot, (iv) the "double-Voigt" method and (v) Peter Stephens' phenomenological method applied to the Rietveld method. Two programs to calculate the crystallite size and the microstrains are developed to be used in the MathCad[®] 7.0 program, using the Williamson-Hall plot and "double-Voigt" method, respectively. The maximum entropy method was used in this work as complementary to the Rietveld method for obtaining the electron densities maps of hydroxyapatite. The size-strain qualitative analysis was applied to the LiCoO_2 system. This study revealed that LiCoO_2 trigonal phase prevails, followed by of a small amount of spinel Co_3O_4 cubic phase. It is observed that crystallites and microstrains are larger when the Pechini method is used. Analysis using the Rietveld method and TCHZ function in SnO_2 samples, allow to observe that, while crystallite size increases when the temperature treatment increase, the microstrains decreases. The non doped samples show greater sizes and smaller strains. The hydroxyapatite size and strain analysis showed differences among the used methods. The Rietveld method using the Peter Stephens' model showed crystallite sizes between 918 Å and 869 Å, in the parallel and perpendicular directions of broadening axis, respectively, with microstrain equal to 0,004. The Williamson-Hall plot analysis showed that the averaged size is about to 297 Å, and the microstrains are about to 0.00078. The **td** analysis using the "double-Voigt" method showed that in [100] direction, the size is 145 Å, while in [101] direction, has size equal to 200 Å. The microstrain analysis resulted in 0,0023 in (100) planes, and 0,0019 in (101) planes. The differences among the results happen because the adopted methodologies are different. The Rietveld method solves the

superposition problem well through the whole pattern fitting and it uses the full-width-at-half-maximum in ***td*** calculation, while the other two methods are set in individual peaks fitting and use the integral breadth in ***td*** calculations.

Key-Words: X-ray diffraction, powder method, crystallite size, microstrains.

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

A difração de raios X é uma das ferramentas mais antigas usadas no estudo da estrutura da matéria. Em 1912, Laüe, Knipping e Friedrich demonstraram que os cristais se comportam como uma rede de difração e que os raios X possuem natureza ondulatória. E em 1913, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg propuseram uma maneira simples de compreender e prever o fenômeno da difração de raios X que ocorre em um cristal: propuseram uma formulação mais simples para a lei de Bragg. Desde então, a difração de raios X tornou-se uma ferramenta básica (e a mais amplamente utilizada) na caracterização de um grande número de materiais.

A grande maioria dos materiais de interesse tecnológico não está disponível na forma de monocristais. Além disso, os pós e materiais prensados são mais fáceis de serem obtidos, são mais práticos e mais baratos. Porém, devido à alta sobreposição de picos a altos ângulos de difração, até meados da década de 60 a difração de raios X pelo método do pó era comumente utilizada apenas na análise qualitativa de fases. A partir dos trabalhos de Rietveld (1967, 1969) e com os avanços sobre este método (melhores modelos matemáticos e computadores cada vez mais rápidos e baratos), tornou-se possível um grande número de análises usando todo o padrão de difração de pó, tais como a identificação e quantificação das fases presentes num sistema policristalino multifásico, análise de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina, análise da ocupação de sítios cristalográficos por dopantes adicionados aos materiais (estequiometria), análise de posições atômicas, distâncias interatômicas, ângulos de ligação, além da determinação da estrutura. Na tabela I está um resumo das informações que podem ser obtidas a partir de um difratograma de pó.

Tabela I. Parâmetros e informações que podem ser obtidos a partir da análise de um difratograma de raios X por pó.

Posição do pico de difração	Intensidade do pico	Forma do perfil de difração	Deslocamento do pico de difração	Tipo de análise	Informação
✓				Indexação	Tipo de cela, parâmetros da cela unitária
✓	✓			Análise de fases	Identificação e quantificação das fases
			✓	Análise do deslocamento dos picos	Deformação interna (deformação residual)
✓		✓		Análise do alargamento do perfil	Microdeformação, tamanho de cristalito e defeitos de rede
✓	✓			Determinação e refinamento da estrutura	Posições atômicas, fatores de Debye-Waller

Particularmente, a análise do alargamento das linhas de difração de raios X pelo método do pó tem despertado grande interesse, pois muitas das propriedades tecnologicamente interessantes dos materiais estão associadas ao tamanho dos cristalitos e às microdeformações da rede cristalina. O aumento do uso de partículas em nanoescala, que exibem propriedades específicas, requer que o tamanho de cristalito e as microdeformações sejam bem determinados e que suas causas (condições de processamento, rotas de obtenção e adição de dopantes ou aditivos) sejam identificadas.

Considerando que estes efeitos devem ser determinados com precisão, neste trabalho o principal objeto de investigação foram os métodos de determinação de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina, a partir de perfis de difração de raios X, obtidos pelo método do pó. Os métodos de determinação do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina estudados e aplicados neste trabalho foram: (i) análise qualitativa comparando-se as larguras-totais-a-meia-altura (fwhm, full-width-at-half-maximum) de um conjunto de amostras; (ii) análise pelo método de Rietveld; (iii) gráfico de Williamson-Hall (1953), cuja rotina de cálculo foi desenvolvida por nós para ser executada no programa comercial MathCad[®] 7, e (iv) análise pelo método “double-Voigt”, desenvolvido por Davor Balzar (1999, 1993),

cuja rotina de cálculo também foi desenvolvida para ser executada no programa MathCad[®] 7.

Estes métodos foram testados com os dados de difração usados no “International size-strain round-robin” (http://www.boulder.nist.gov/div853/balzar/s-s_rr.htm), coordenado por Davor Balzar, do NIST (National Institute of Standards and Technology), e aplicados aos sistemas cerâmicos LiCoO_2 , SnO_2 e $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (hidroxiapatita).

Além desse estudo, foram realizadas análises quantitativas de fases pelo método de Howard-Hill (1987), nos sistemas que apresentaram mais de uma fase, e a análise estrutural da hidroxiapatita utilizando o método da máxima entropia (MEM), complementar ao método de Rietveld.

Assim, os objetivos desse trabalho foram:

- Desenvolver metodologias de determinação de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina para serem executadas no programa MathCad[®].
- Aplicar diferentes métodos de determinação de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina.

Esta tese está dividida em cinco capítulos. O Capítulo I apresenta a revisão da literatura, que aborda aspectos da determinação do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina, seus métodos e sua utilização.

O Capítulo II discute as funções utilizadas em vários métodos de determinação de tamanho e microdeformação.

O Capítulo III apresenta os fundamentos e os algoritmos utilizados nos programas desenvolvidos para serem executados com o programa MathCad[®].

Os resultados das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina, da análise quantitativa de fases e da utilização do método da máxima entropia, estão no Capítulo IV.

O Capítulo V traz as conclusões a respeito dos estudos realizados nesta tese.

A descrição e utilização do método da máxima entropia como complementar ao método de Rietveld para análise de mapas de densidade eletrônica estão na

seção “SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS”. Nossa intenção de incluir este estudo nesta seção foi mostrar o potencial da utilização do método da máxima entropia na cristalografia de pó.

CAPÍTULO I
REVISÃO DA LITERATURA

CAPÍTULO I. REVISÃO DA LITERATURA

O uso dos perfis das linhas de difração de raios X para o estudo das propriedades microcristalinas dos materiais é quase tão antigo quanto à própria difração de raios X. Em 1918, Scherrer notou que a largura da linha de difração variava com o inverso dos tamanhos dos cristalitos da amostra. Esta observação deu origem à conhecida equação de Scherrer (1918).

Bragg (1949) descreveu, de maneira simplificada, a equação de Scherrer a partir de princípios ordinários da ótica de difração.

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{L_{hkl} \cos\theta} \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda, θ é o ângulo de Bragg e k é a constante de Scherrer, que depende da forma dos cristalitos (Langford & Wilson, 1978).

A dedução original de Scherrer baseou-se na aceitação de que os perfis eram gaussianos e que os cristalitos eram cúbicos e de tamanho uniforme ($k = 0,94$), sendo a largura β_{hkl} tomada como a largura total a meia altura, $\beta_{1/2}$ (Klug & Alexander, 1974).

Empregando larguras integrais (β_i), Stokes & Wilson (1944) desenvolveram um tratamento mais generalizado do alargamento devido ao tamanho de cristalito, que é independente da forma do cristalito e da simetria do mesmo (Klug & Alexander, 1974). Esta dedução conduziu a uma dimensão efetiva do cristalito, $\langle D \rangle_V$, que é o tamanho de cristalito obtido com a integração do volume médio do cristalito, normal aos planos que difratam raios X.

$$\beta_i(2\theta) = \frac{\lambda}{\langle D \rangle_V \cos\theta} \quad (2)$$

$\langle D \rangle_v$ pode ser definido como

$$\langle D \rangle_v = \frac{1}{V} \int T dV \quad (3)$$

Onde T é o tamanho do cristalito.

De maneira semelhante, se **A** é a área transversal projetada do cristal, paralela aos planos que difratam raios X, temos a definição do tamanho de cristalito obtido com a integração da área média do cristalito, paralela aos planos que difratam raios X ($\langle D \rangle_s$).

$$V = A \langle T \rangle \quad (4)$$

$\langle D \rangle_s$ pode ser expresso por

$$\langle D \rangle_s = \frac{\langle T^2 \rangle}{\langle T \rangle} \quad (5)$$

O conceito de dimensão de cristalito apresentado por Stokes e Wilson, leva a uma equação idêntica à de Scherrer, exceto que k assume valor unitário.

Em 1925, Van Arkel relatou a descoberta do alargamento das linhas que dá origem as microdeformações. No entanto esta causa deu origem a controvérsias por muitos anos, até que outros pesquisadores deduziram a dependência angular do alargamento devido as microdeformações. As abordagens mais utilizadas são:

- (i) A microdeformação $\langle \varepsilon \rangle$ é concebida considerando-se dois valores extremos do espaçamento de rede, d, denominados $(d - \Delta d)$ e $(d + \Delta d)$, com

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\Delta d}{d}$$

$$\beta = 4\langle \varepsilon \rangle \operatorname{tg}\theta \quad (6)$$

(ii) A componente de microdeformação ε significa a deformação média entre duas celas unitárias, separadas por n celas, em uma coluna de celas perpendiculares aos planos de difração. A região que inclui a variação no espaçamento de rede é considerada como uma região que difrata incoerentemente e, de acordo com Stokes e Wilson (1944).

$$\beta = 2(2\pi)^{\frac{1}{2}} \langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \operatorname{tg}\theta = 5 \langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \operatorname{tg}\theta \quad (7)$$

As equações dos itens anteriores (i) e (ii) indicam que o alargamento devido às microdeformações depende da ordem das reflexões.

Em 1949, Hall propôs um método para separação dos efeitos de tamanho de cristalito e microdeformação plotando as larguras dos pontos da rede recíproca contra sua distância à origem. O intercepto é o inverso do tamanho de cristalito $\frac{1}{T}$ e a inclinação da curva, é proporcional à microdeformação. Esta aproximação levou Williamson e Hall a formularem as bases do gráfico de Williamson-Hall em 1953.

Stokes, em 1948, utilizou o método de deconvolução de Fourier para obter o perfil de linha fisicamente alargado a partir do perfil observado. Este método foi utilizado em 1950 por Warren e Averbach (1950, 1952) que elaboraram a teoria fenomenológica do alargamento de linha para metais plasticamente deformados. Eles identificaram dois tipos de alargamento, as componentes de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina, sendo que esta última depende do tamanho dos domínios que difratam coerentemente (ou que difratam incoerentemente uns em relação aos outros) e que não é limitado aos grãos, mas incluem efeitos de falhas de empilhamento, discordâncias e diferentes defeitos pontuais. Neste método, cada reflexão do material é ajustada utilizando-se uma série de Fourier. Este procedimento é repetido com a amostra-padrão utilizada para o alargamento instrumental. Pelo método de deconvolução de Stokes, o alargamento das linhas de difração devido à amostra é deconvoluído do alargamento

instrumental. As informações obtidas são a distribuição de tamanho de cristalito e a distribuição das microdeformações.

A principal vantagem desse método é que são obtidas distribuições de tamanho de cristalito e microdeformações ao invés de valores médios.

A desvantagem desse método reside no fato de que a cauda do perfil deve ser bem modelada, senão efeitos de truncamento ocorrem. Por isso o método não é preciso quando ocorrem muitas sobreposições de pico. Outra desvantagem é que a decomposição de Fourier nem sempre é estável.

No entanto, após o desenvolvimento do método de Rietveld (1967, 1969) e outras técnicas de ajuste total do padrão de pó, como a desenvolvida por Pawley (Pawley, 1981 e Toraya, 1986), os métodos de ajuste que utilizam a largura integral tornaram-se atrativos novamente. Um marco é o trabalho de Langford (1978), que introduziu a função de Voigt no campo da análise da difração de raios X por pó. Esta função foi rapidamente adotada na análise de Rietveld (Ahtee et. al., 1984), bem como suas aproximações (Young e Wiles, 1982). No método de Rietveld os problemas de sobreposição são facilmente tratados, uma vez que os parâmetros de rede e a estrutura cristalina são utilizados na localização e decomposição dos picos.

O método de Rietveld é um método de refinamento da estrutura cristalina através do ajuste de todo o padrão de difração. Outros parâmetros também são refinados, como os que estão relacionados com o alargamento produzido pelo padrão e pela amostra, e que estão relacionados com as características das fases que compõe a amostra.

Desde a segunda metade da década de 80, o método de Rietveld vem se desenvolvendo de forma a permitir a determinação de tamanho de cristalitos e microdeformações, simultaneamente às análises da proporção e da estrutura cristalina de cada fase presente no material estudado (Howard & Hill, 1987; Madsen & Hill, 1988; Young & Desai, 1989; Lutterotti & Scardi, 1990; Le Bail, 1992; Partin et al, 1994; Paiva-Santos et. al., 1999, 2000; Von Dreele, 2000; Stephens, 1999).

As primeiras análises anisotrópicas de tamanho de cristalito e microdeformação usando o método de Rietveld surgiram simultaneamente às análises isotrópicas. Greeves (1985) encontrou um problema de anisotropia ao realizar estudos com difração de neutrons do $\text{Ni}(\text{OD})_2$. O refinamento estava

atingindo índices de discordância muito altos entre o difratograma observado e o calculado. O ajuste individual de algumas reflexões indicou que os cristalitos tinham a forma de placas com tamanho médio de 400 Å na direção [001] e 1800 Å na direção [110]. A forma de variar a largura total a meia altura foi modificada de forma empírica adicionando um termo dependente do ângulo entre [hkl] e [001], melhorando significativamente os índices do refinamento. Nenhuma tentativa foi feita para relacionar esse termo, de forma quantitativa, com o tamanho de cristalito.

Lartigue et al. (1987) publicaram uma outra aplicação do método de Rietveld no estudo do $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.7}$. Eles encontraram que a distorção ao longo da direção [hk0] desta fase trigonal era muito maior do que ao longo da direção [00l], e isso estava consistente com os efeitos de tamanho de cristalito (o tamanho médio aparente dos domínios foram estimados entre 160 Å e 500 Å, respectivamente nestas direções). Tanto a anisotropia de tamanho de cristalito quanto de microdeformação foram modeladas por elipsóides de revolução ao longo do eixo-c.

Madsen & Hill (1988) realizaram análises isotrópicas usando a função de Voigt para o ajuste do perfil dos picos de difração. Eles consideraram que o efeito da microdeformação sobre o alargamento dos picos é descrito por um coeficiente gaussiano e o efeito devido ao tamanho do cristalito por um coeficiente lorentziano. Os resultados obtidos foram compatíveis com os previamente obtidos por outras técnicas de difração de raios X (DRX) e difração de nêutrons (DN) e por microscopia eletrônica de transmissão para o tamanho de cristalito. Young e Desai (1989) aperfeiçoaram o método, incluindo um termo relacionando tamanho de cristalito com o alargamento gaussiano da função de Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt, estabelecendo que tanto os efeitos de microdeformação quanto os efeitos de tamanho de cristalito podem ter características gaussianas e lorentzianas, uma vez que não existe qualquer limitação física para que qualquer desses efeitos seja modelado especificamente por apenas uma dessas funções. Essa função foi chamada de TCHZ pseudo-Voigt. Paiva-Santos desenvolveu uma metodologia para ponderar os alargamentos gaussianos e lorentzianos da pseudo-Voigt TCHZ, para determinar tamanho de cristalito e microdeformação (Paiva-Santos et al., 1999, 2000). Nesses cálculos, o alargamento instrumental também é ajustado a uma pseudo-Voigt TCHZ e para se obter o alargamento puramente físico, a extração do alargamento instrumental é realizado separadamente de cada contribuição de Gauss

e Lorentz. A ponderação é realizada com os alargamentos de Gauss e Lorentz para os termos que variam com $\cos(\theta)$ para determinar tamanho de cristalito, e para os termos que variam com $\text{tg}(\theta)$ para determinar microdeformações da rede. Esse formalismo funciona apenas para análises isotrópicas.

Um modelo bastante eficiente para o tratamento da anisotropia é o proposto por Peter W. Stephens (1999). Neste modelo, o alargamento de deformação é considerado manifestação da distribuição dos parâmetros métricos da rede recíproca. Cada grão individual é imaginado com seu próprio conjunto de parâmetros. Stephens considerou o caso de distribuição de microdeformação, na qual a largura do pico de difração aumenta em proporção à ordem de difração. Poucos parâmetros, deduzidos para cada sistema cristalino, são necessários para se alcançar o melhor ajuste dos perfis de linha. Este modelo é denominado fenomenológico porque relaciona uma explicação em escala microscópica para as deformações de rede aos perfis de difração observados. Este modelo foi incorporado aos programas de método de Rietveld GSAS, Maud e recentemente no FullProf.

Além de possibilitar avanços no refinamento de Rietveld, o trabalho de Langford (1978) derivou explicitamente a função de Voigt e estabeleceu conceitos importantes relacionados à esta função, como o fator de forma, $\frac{2\omega}{\beta}$, razão entre a largura-total-a-meia-altura (fwhm, 2ω) e a largura integral (β), o fator proporcional à razão entre as larguras integrais de Cauchy (β_C) e Gauss (β_G), $k = \frac{\beta_C}{\pi^2 \beta_G}$; e a

largura integral obtida utilizando-se este fator, $\beta = \frac{\beta_G \exp(-k^2)}{1 - \text{erfc}(k)}$. Estes conceitos foram

utilizados por De Keijser, Langford, Mittemeijer e Vogels (1982) para estabelecer fórmulas empíricas que permitem a obtenção das larguras integrais das componentes de Cauchy e Gauss utilizando-se a largura integral e a razão entre a fwhm e a largura integrada. Estas funções evitam o uso de tabelas e métodos de interpolação por serem de fácil aplicação. Estas funções foram aplicadas à análise de “tamanho de cristalito-deformação” utilizando-se somente um perfil de difração. Em 1983, De Keijser, Mittemeijer e Rozendall (1983), consideraram que as funções de perfil pseudo-Voigt e Pearson-VII podem ser expressas em termos dos parâmetros de largura integral das correspondentes funções de Voigt permitindo o uso dessas funções na análise de tamanho-deformação. A razão entre a fwhm e a

largura integrada das funções pseudo-Voigt e Pearson-VII são consideradas equivalentes às correspondentes razões da função de Voigt. Estas considerações levaram a funções analíticas exatas (utilizando-se gráficos) que, de posse de uns poucos coeficientes e parâmetros, permitem obter a largura integrada a partir da fwhm. A grande vantagem do uso de uma função analítica para o ajuste dos perfis de difração para a obtenção dos parâmetros de tamanho e deformação, é que um menor erro residual pode ser obtido, evitando a correção de Stokes. Balzar (1992) utilizou as larguras integradas de Cauchy e Gauss, obtidas pela função de Voigt, para calcular os coeficientes reais de Fourier e aplicou-os ao método de Warren-Averbach (1950). Os coeficientes de tamanho fornecem funções de distribuição do comprimento da coluna sem oscilações e tornam possível o cálculo do tamanho ponderado de domínio do volume do cristalito. Este método foi aplicado aos padrões de difração dos compostos $(La, Sr)_2CuO_4$ tetragonal e ortorrômbico, que exibiram um pequeno alargamento de linha (cristalito grande) e reflexões altamente sobrepostas. Este mesmo método foi aplicado por Balzar e Ledbetter (1992) em padrões de difração de supercondutores Bi-Cu-O. Balzar e Ledbetter (1993) assumiram que os perfis alargados devido ao tamanho de cristalito e a microdeformação da rede cristalina são descritos por uma função de Voigt, e mostraram que a análise dos coeficientes de Fourier conduz ao método de Warren-Averbach (1950) de separação das contribuições de tamanho de cristalito e microdeformação. Ficou demonstrado que o “efeito gancho” no gráfico dos coeficientes de tamanho de cristalito em função do comprimento da coluna, quando o comprimento da coluna tende a zero, ocorre quando o conteúdo de Cauchy do perfil fisicamente alargado é subestimado, isto é, a radiação de fundo é superestimada, truncando o perfil prematuramente.

Aufrédic et. al. (1995) utilizaram a função split-Pearson-VII para calcular as larguras integradas dos perfis de difração de uma amostra de ZnO, obtida a partir de um oxalato de zinco hidratado. Utilizando o gráfico de Williamson-Hall (1953), determinaram a forma e o tamanho dos cristalitos. Os cristalitos apresentaram forma cilíndrica, com tamanhos axial e basal aproximadamente iguais, além de serem livres de deformação e conterem falhas de empilhamento geradas durante sua formação.

Um outro método bastante promissor em cristalografia é o método da máxima entropia (MEM). Armstrong e Kalceff (1999) aplicaram este método para determinar

o perfil de um pico de difração de raios X fisicamente alargado devido ao tamanho de cristalito e a distribuição do comprimento da coluna obtido da área do cristalito. Uma vez que o perfil físico é determinado, métodos convencionais de determinação de tamanho e deformação podem ser aplicados. Este procedimento foi aplicado em padrões simulados (20, 50 e 100 nm) no caso particular em que somente o efeito de alargamento devido ao tamanho de cristalito está presente. O método da máxima entropia mostrou-se robusto e flexível, sendo que as incertezas na solução do perfil e na distribuição do comprimento da coluna podem ser determinadas e utilizadas em cálculos subsequentes, tais como o cálculo da largura integral, determinação dos coeficientes de Fourier, determinação da distribuição do comprimento da coluna e a obtenção dos tamanhos de cristalito aparentes.

Além do ajuste de perfil de difração e determinação do tamanho de cristalito, o MEM vem sendo aplicado à cerca de vinte anos na determinação precisa de densidades eletrônicas. Collins (1982) e Bricogne (1988) estabeleceram as bases da aplicação do MEM neste tipo de determinação. O método da máxima entropia é utilizado na reconstrução de uma melhor “imagem” da densidade eletrônica a partir de dados observados. A entropia é baseada na teoria da informação de Shannon (1949) e Jaynes (1957) na qual um algoritmo de deconvolução é aplicado a funções que minimizam uma função menos lisa (entropia) em uma imagem. Sua resolução é dependente da relação sinal-ruído, que deve ser especificada. Portanto a resolução é dependente da imagem e varia através de um mapa. O MEM também apresenta ruído, mas ele é muito menor que o apresentado por mapas de Fourier. Os mapas obtidos por MEM são chamados de mapas de super-resolução.

Sakata e Sato (1990), utilizando o formalismo de Collins, obtiveram um mapa de densidade eletrônica preciso da estrutura de um cristal de silício, onde as densidades eletrônicas são claramente visíveis.

Sakata et. al. (1990) obtiveram um mapa de distribuição de densidade eletrônica da estrutura de CeO_2 utilizando dados de difração de pó. Eles utilizaram um valor máximo para o módulo do vetor espalhamento ($4\pi(\sin\theta)/\lambda$), igual a $7,8 \text{ \AA}^{-1}$, mas obtiveram um mapa de densidade eletrônica de alta qualidade, muito superior ao mapa convencional obtido por síntese de Fourier. Adicionalmente, observaram a existência de densidades eletrônicas em torno de um sítio supostamente vacante

rodeado por oito átomos de oxigênio, que está relacionado à alta condutividade iônica do CeO_2 .

Em 1992, Sakata et. al. observaram os detalhes da distribuição de densidade eletrônica do rutilo, TiO_2 , utilizando o método da máxima entropia em dados de difração de pó. A estrutura do rutilo pode ser descrita como “moléculas” de TiO_2 conectadas por ligações Ti-O equatoriais que formam uma rede tridimensional. O MEM foi utilizado por Takata et. al. (1996) em dados de difração de nêutrons de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ preparada por reação de estado sólido. Eles utilizaram o método de Rietveld para a obtenção dos fatores estrutura, que foram usados no MEM. O mapa de alta resolução revelou que as densidades eletrônicas estão concentradas somente em torno dos sítios atômicos, e que a natureza das ligações no plano CuO_2 , responsável pela supercondutividade, está relacionada à sobreposição de densidade eletrônica dos orbitais $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ e $\text{O } 2p_{\pi}$.

O sistema REMEDY, compreendendo o uso do refinamento de Rietveld utilizando o programa Rietan (2000) e o uso do MEM, utilizando os programas MEED e MEND, foi descrito por Kumazawa et. al. (1995). Quando dados de difração de nêutrons por pó de compostos que contém hidrogênio são obtidos, freqüentemente amostras deuteradas são utilizadas com o objetivo de diminuir o espalhamento incoerente de prótons. Eles utilizaram dados de difração de nêutrons de uma amostra de KH_2PO_4 deuterada (KDP) e de uma amostra não-deuterada. O uso do algoritmo MEM possibilitou a obtenção de mapas de densidades eletrônicas bastante precisos, mesmo na amostra não deuterada.

Izumi et. al. (2000), aplicaram o sistema REMEDY em dados de difração de nêutrons de amostras supercondutoras para a obtenção de mapas de densidades nucleares. Este trabalho introduziu o conceito de relaxação parcial do perfil, um método de ajuste de perfil em que o ajuste do perfil é realizado através de parâmetros primários. Estes parâmetros primários são a largura-total-a-meia-altura (H), a assimetria (As) e a fração lorentziana (η) da função de perfil. Por exemplo, na função de Cagliotti para a fwhm, U, V e W são considerados parâmetros secundários, H é o parâmetro primário. Os mapas de alta resolução obtidos por Izumi permitiram a visualização de um defeito de oxigênio intersticial.

CAPÍTULO II
ESTUDO DAS FUNÇÕES

CAPÍTULO II. ESTUDO DAS FUNÇÕES

II.1. Introdução – As origens do alargamento dos picos de difração

A difração de raios X por planos cristalinos ocorre a ângulos bem definidos que satisfazem a equação de Bragg.

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta_{hkl} \quad (8)$$

Na figura 1 são ilustrados três planos paralelos de um cristal infinito que podem ser descritos por índices de Miller hkl .

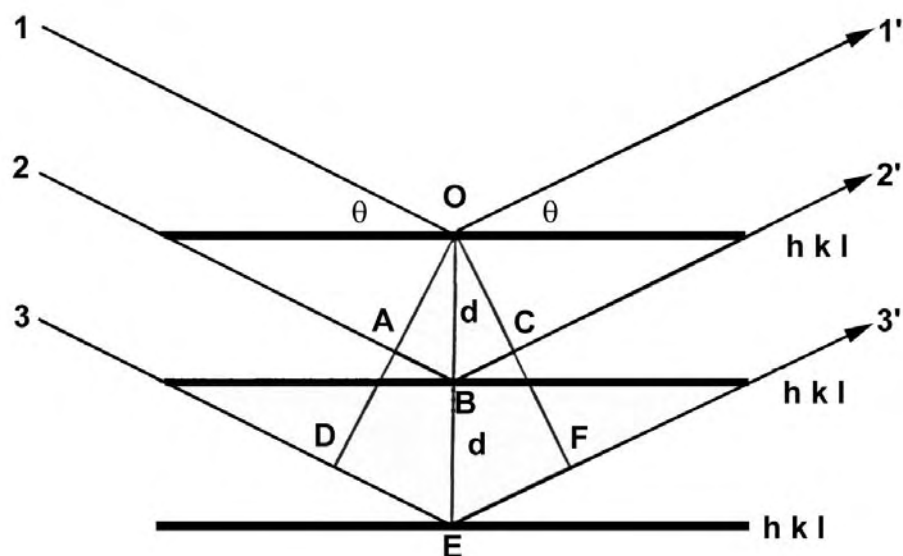


Figura 1. Planos cristalográficos paralelos descritos por índices de Miller hkl .

Se assumirmos que as ondas incidentes estão em fase umas com as outras e que as ondas são refletidas de cada plano, então a onda que reflete do segundo plano deve viajar uma distância ABC a mais que a onda do topo. De maneira semelhante, a onda do terceiro plano viaja uma distância DEF a mais. Assim todas as ondas que refletem de planos abaixo da superfície estarão em fase com a onda

do topo, causando interferência. Se a distância ABC é igual a 1λ e a distância DEF é igual a 2λ , números inteiros de comprimento de onda, então as ondas emergentes produzirão uma interferência construtiva chamada difração. Se o ângulo de incidência θ é tomado tal que a distância ABC torne-se $0,5\lambda$, então a distância DEF será de $1,0\lambda$ e assim por diante. Assim o espalhamento de cada par de planos cancela-se mutuamente. Isto significa que a difração não será observada, ocorrendo a chamada extinção de Bragg. Vamos considerar o caso em que o feixe incidente está 10% distante do ângulo de Bragg, tal que $ABC = 1,1\lambda$. DEF passará então a ter a distância $2,2\lambda$, e a mudança de fase das ondas espalhadas pelo sexto plano abaixo da superfície será de $5,5\lambda$, que estará exatamente fora de fase ($0,5\lambda$) em relação às ondas do topo. Os espalhamentos do segundo e do sétimo plano também estarão fora de fase, e assim por diante. Para este cristal infinito, quando todas as celas forem consideradas, observa-se que nenhum espalhamento em fase irá ocorrer, sempre existirá uma cela que cancelará o espalhamento de outra cela. A difração somente ocorrerá no exato ângulo de Bragg.

Se θ é tomado mais próximo do ângulo de Bragg fazendo com que a distância ABC seja igual a $1,001\lambda$, por exemplo, então o espalhamento do primeiro plano será cancelado pelo plano situado a 501 camadas abaixo, com a mudança de fase de $500,5\lambda$. De modo semelhante, se ABC é tomado a $1,00001$, então o espalhamento será cancelado por um plano situado a 50.001 camadas abaixo. Assim, fica claro que as reflexões de Bragg deverão ocorrer somente no exato ângulo de Bragg, produzindo uma linha nítida. Mas se o cristal tem tamanho igual a 1000 \AA , isto é, ele é finito, então um plano com distância ABC igual a $1,0001\lambda$ não terá um plano situado a 5001 planos abaixo para extinguir sua reflexão. Desse modo o pico de difração exibirá intensidade abaixo e acima do ângulo de Bragg. Esta é a fonte do alargamento devido ao tamanho dos cristalitos.

As microdeformações são também responsáveis pelo alargamento dos picos de difração. A deformação em materiais pode produzir dois tipos de efeitos nos padrões de difração. Se a deformação é uniformemente compressiva ou tênsil, ela é chamada de macrodeformação (figura 2b) e as distâncias dentro da cela unitária se tornam menores ou maiores, respectivamente. Observa-se uma mudança na posição do pico de difração. A macrodeformação é avaliada pelo estudo da variação

dos parâmetros da cela unitária. Se ocorrer uma distribuição das forças compressíveis e de tensão, então as microdeformações ocorrem (figura 2c). O resultado é o alargamento do pico de difração. As discordâncias são as fontes mais importantes de microdeformação, mas elas também podem ser devidas a vacâncias, defeitos, expansões e contrações térmicas, etc.

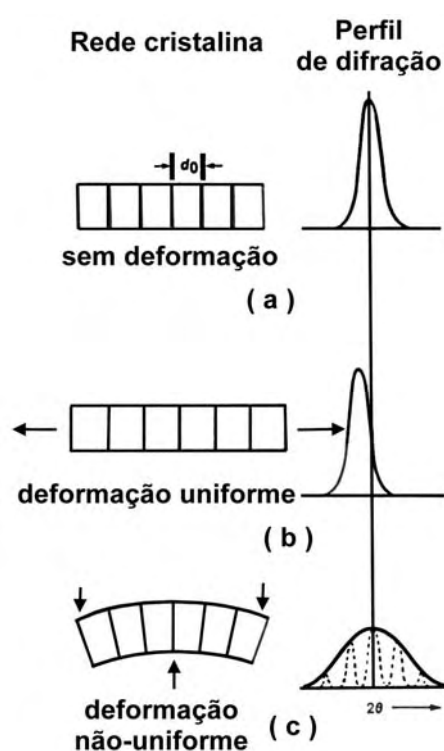


Figura 2. (a) celas não deformadas não produzem alteração no perfil de difração, as fontes do alargamento podem ser devido ao instrumento e ao tamanho de cristalito; (b) celas submetidas a forças de tensão (ou de compressão) deslocam o pico de difração de sua posição original, ocorre a macrodeformação; (c) se a deformação é devido à distribuição de forças de compressão e de tensão, então o pico sofre alargamento devido as microdeformações.

O alargamento total das linhas de difração é devido a convolução de três funções: (i) distribuição espectral do comprimento de onda da radiação (ω), (ii) aberrações geométricas (γ) e (iii) características físicas da amostra (f).

$$h(2\theta) = [(\omega * \gamma) * f](2\theta) + \text{background} \quad (9)$$

A distribuição do comprimento de onda da radiação e as aberrações geométricas são tratadas como um único efeito provocado por um instrumento em particular.

$$g(2\theta) = (\omega * \gamma)(2\theta) \quad (10)$$

Tornando a função anterior

$$h(2\theta) = [g * f](2\theta) + \text{background} \quad (11)$$

Segundo Klug & Alexander (1974), a função g expressa a soma total dos efeitos instrumentais sobre a função pura que está sendo medida. Esta função geométrica ponderada de um difratômetro bem alinhado pode ser considerada como a convolução de seis funções instrumentais $g_I, g_{II}, \dots, g_{VI}$. Os efeitos sobre o perfil de difração são mostrados na tabela II.

$$g(\varepsilon) = g_I * g_{II} * g_{III} * g_{IV} * g_V * g_{VI} \quad (12)$$

Tabela II. Funções instrumentais que representam os efeitos instrumentais sobre o perfil de difração.

função	nome	efeito sobre o perfil de difração
g_I	Fonte de raios X	perfil simétrico
g_{II}	Planaridade da superfície da amostra	perfil assimétrico
g_{III}	Divergência axial	perfil assimétrico
g_{IV}	Transparência da amostra	perfil assimétrico
g_V	Fenda receptora	perfil simétrico
g_{VI}	Função desalinhamento	perfil simétrico

Na figura 3 (Klug & Alexander, 1974) estão ilustradas essas seis funções instrumentais e seus efeitos sobre o perfil de difração quando equipamentos de baixa resolução e alta resolução são utilizados (figuras 3a e 3b, respectivamente). As funções g_{II} , g_{III} e g_{IV} introduzem assimetria no perfil de difração instrumental.

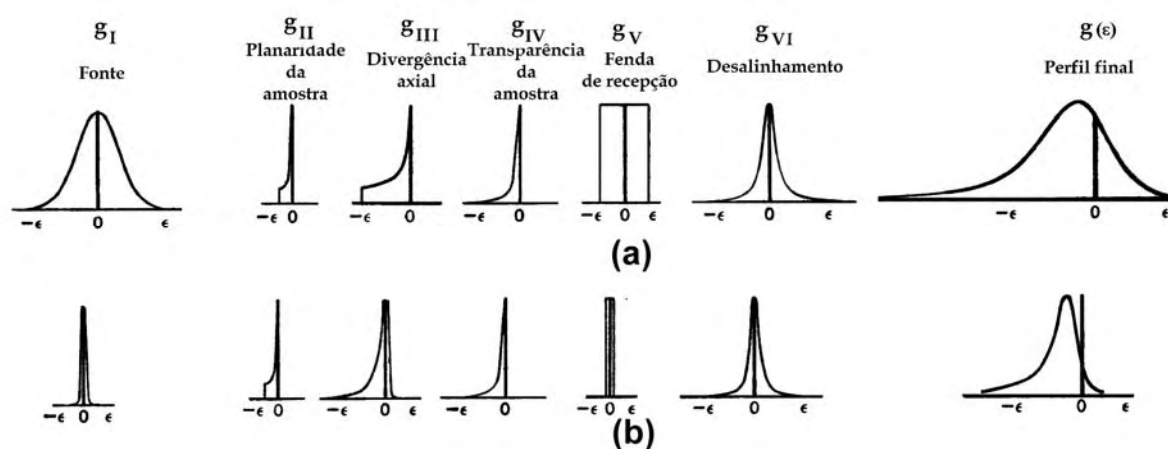


Figura 3. As seis funções instrumentais e seus efeitos no perfil de difração (a) quando um equipamento de baixa resolução é utilizado; (b) quando um equipamento de alta resolução é utilizado.

A questão chave na análise de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina é a deconvolução do perfil da amostra para separar os efeitos instrumentais dos efeitos provocados pela amostra, e assim determinar o tamanho de cristalito e microdeformações. A seguir alguns desses métodos são discutidos.

II.2. MÉTODO DE WARREN-AVERBACH

Este método (Warren & Averbach, 1950, 1952) foi originalmente desenvolvido para metais plasticamente deformados. Cada domínio é representado por colunas de celas ao longo da direção a_3 . O cristal tem eixos ortorrômbicos com a direção a_3 normal aos planos que difratam raios X (00l), figura 4.

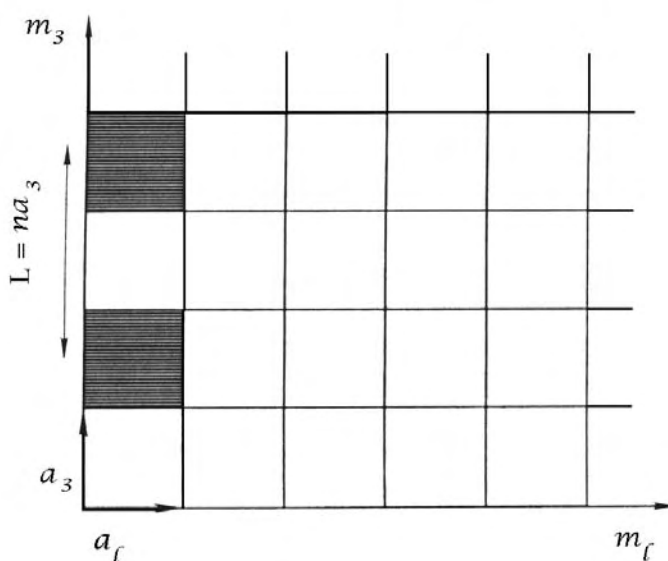


Figura 4. Representação de um cristalito com colunas de celas distribuídas ao longo do eixo a_3 .

A intensidade de difração experimentalmente observável pode ser expressa como uma série de Fourier.

$$I(2\theta) = \frac{c}{\sin^2 \theta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \exp(2\pi i n a_3 s) \quad (13)$$

Os coeficientes experimentalmente medidos A_n são

$$A_n = \frac{N_n}{\langle D_s \rangle} \langle \exp(2\pi i l Z_n) \rangle \quad (14)$$

Os coeficientes A_n são o produto de dois termos: o primeiro depende somente do comprimento da coluna (coeficiente de tamanho); o segundo depende das distorções nos domínios (coeficiente de distorção).

$$A_n = A_n^S \cdot A_n^D \quad (15)$$

$$A_n^S = \frac{N_n}{\langle D_s \rangle}; \quad A_n^D = \langle \exp(2\pi i l Z_n) \rangle \quad (16)$$

É mais conveniente expressar o coeficiente de distorção em termos do componente de deformação.

$$A^D(L) = \langle \exp(2\pi i L \varepsilon(L) / d) \rangle \quad (17)$$

Aproximando o termo exponencial para um L não muito grande.

$$\langle \exp(2\pi i L \varepsilon(L) / d) \rangle \approx \exp(-2\pi^2 L^2 \langle \varepsilon^2(L) \rangle / d^2) \quad (18)$$

Assim a equação $A_n = A_n^S \cdot A_n^D$ pode ser aproximada como

$$\ln A(L) = \ln A^S(L) - (2\pi^2 \langle \varepsilon^2(L) \rangle L^2 / d^2) \quad (19)$$

Se os coeficientes de tamanho são obtidos pela aplicação da equação anterior, é possível avaliar o tamanho ponderado médio de domínio da superfície e a função distribuição do comprimento ponderado da coluna da superfície.

$$\left(\frac{dA^S(L)}{dL} \right)_{L \rightarrow 0} = - \frac{1}{\langle D \rangle_S} \quad (20)$$

$$p_S(L) \propto \frac{d^2 A^S(L)}{dL^2} \quad (21)$$

Isto permite que $\langle D \rangle_S$ seja obtido a partir dos coeficientes $A^S(L)$ e da função distribuição do comprimento da coluna, figuras 5 (a) e (b), respectivamente.

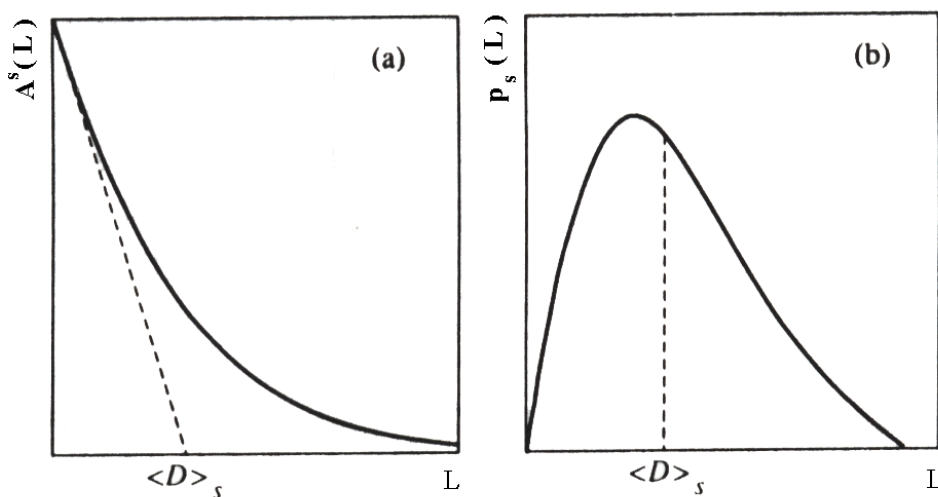


Figura 5. Determinação do tamanho de cristalito (a) utilizando os coeficientes de tamanho em função do comprimento da coluna; (b) utilizando a função distribuição do comprimento da coluna da superfície ponderada.

II.3. O uso da função de Voigt no ajuste dos perfis de difração e na determinação do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina

A convolução das funções de Cauchy e Gauss é a função que melhor descreve o perfil fisicamente alargado. Esta convolução é chamada de função de Voigt (Langford, 1978; De Keijser et. al., 1982; De Keijser et. al., 1983).

$$V(x) = I_0 \left(\frac{\beta}{\beta_C \cdot \beta_G} \right) \int C^V(z) G^V(x-z) dz \quad (22)$$

com

$$C^V(x) = \left\{ 1 + \pi^2 x^2 / \beta_C^2 \right\}^{-1} = \left\{ 1 + 4x^2 / (2\omega_c)^2 \right\}^{-1}, \text{ função de Cauchy}$$

$$G^V(x) = \exp\left\{ -\pi x^2 / \beta_G^2 \right\} = \exp\left\{ - (4 \ln 2) x^2 / (2\omega_G)^2 \right\}, \text{ função de Gauss}$$

Uma das aproximações da função de Voigt é a função pseudo-Voigt, largamente utilizada para ajuste de perfis de difração.

$$pV = \eta C^{pV} + (1-\eta) G^{pV} \quad (23)$$

com

$$C^{pV}(x) = \left\{ 1 + \pi^2 x^2 / \beta_C^2 \right\}^{-1}$$

$$G^{pV}(x) = \exp\left\{ -\pi x^2 / \beta_G^2 \right\}$$

onde η é a fração da componente de Cauchy e $(1-\eta)$ é a fração da componente de Gauss.

Para o caso da função de perfil de Voigt, após a eliminação do alargamento instrumental por

$$\beta_C^f = \beta_C^h - \beta_G^g \quad (24)$$

$$(\beta_G^f)^2 = (\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2 \quad (25)$$

E aceitando que, caso da análise de um único perfil, são válidas as igualdades

$$\beta_c^f = \beta^S \quad (26)$$

$$\beta_G^f = \beta^D \quad (27)$$

Temos que o tamanho de cristalito e a microdeformação podem ser determinados por

$$\langle D \rangle_v = \frac{\lambda}{\beta^S \cos \theta} \quad (28)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{4} \beta^S \cot \theta \quad (29)$$

Para a correspondente função de Voigt é assumido que

$$\left(\frac{2\omega}{\beta} \right)^V \equiv \left(\frac{2\omega}{\beta} \right)^{pV} \quad (30)$$

Para a função de perfil pseudo-Voigt, a largura integrada pode ser determinada utilizando-se a razão $\left(\frac{2\omega}{\beta} \right)^{pV}$ em função de η .

$$\left(\frac{2\omega}{\beta} \right)^{pV} = \left(\frac{\pi^{1/2}}{[2(\ln 2)^{1/2}]} + \left[\frac{\pi}{2} - \frac{\pi^{1/2}}{[2(\ln 2)^{1/2}]} \right] \eta \right)^{-1} \quad (31)$$

E as larguras de Cauchy e Gauss pelas equações empíricas

$$\frac{\beta_C}{\beta} = b_0 + b_1\eta + b_2\eta^2 \quad (32)$$

onde

$$b_0 = 0,017475, b_1 = 1,500484 \text{ e } b_2 = -0,534156$$

e

$$\frac{\beta_G}{\beta} = c_0 + c_{1/2}(1 + c\eta)^{1/2} + c_1\eta + c_2\eta^2 \quad (33)$$

onde

$$c_0 = 0,184446, c_{1/2} = 0,812692, c_1 = -0,659603, c_2 = 0,445542 \text{ e}$$

$$c = -0,998497$$

Para calcular a largura integral a partir das larguras de Cauchy e Gauss, utiliza-se a relação

$$\beta = \beta_G \frac{\exp(-k^2)}{1 - \text{erf}(k)} \quad (34)$$

$$\text{onde } k = \frac{\beta_C}{\pi^{1/2}\beta_G}$$

Outra aproximação da função de Voigt é a função de perfil Pearson-VII, que é escrita como

$$\text{PVII}(x) = I_0 \left\{ \left(1 + \frac{x^2}{ma^2} \right) \right\}^{-m}, \quad 1 \leq m \leq \infty \quad (35)$$

com

$$a = \frac{\beta \Gamma(m)}{\left[\left(m \pi^{\frac{1}{2}} \right) \Gamma\left(m - \frac{1}{2} \right) \right]} \quad (36)$$

onde $m=1$ ou $m=\infty$ resultam em uma função de Cauchy ou de Gauss, respectivamente. Γ é a função gama.

No caso da função Pearson-VII, também é assumido que

$$\left(\frac{2\omega}{\beta} \right)^V \equiv \left(\frac{2\omega}{\beta} \right)^{PVII} \quad (37)$$

A razão entre a fwhm e a largura integrada para o caso da função Pearson VII é determinada por

$$\left(\frac{2\omega}{\beta} \right)^{PVII} = \frac{2 \left(2^{\frac{1}{2}} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma(m)}{\pi^{\frac{1}{2}} \Gamma\left(m - \frac{1}{2} \right)} \quad (38)$$

A fim de se evitar o uso da função gama, a seguinte aproximação pode ser utilizada

$$\left(\frac{2\omega}{\beta} \right)^{PVII} = a_0 + a_{-1} m^{-1} + a_{-2} m^{-2} \quad (39)$$

onde $a_0 = 0,934213$; $a_{-1} = 0,163317$ e $a_{-2} = -0,133719$. Esta aproximação tem precisão de 0,1%.

No caso da função Pearson-VII, as larguras integradas de Cauchy e Gauss podem ser determinadas pelas equações empíricas que utilizam o expoente m

$$\frac{\beta_C}{\beta} = e_{-1}m^{-1} + e_{-2}m^{-2} \quad (40)$$

onde $e_{-1} = 0,750445$ e $e_{-2} = 0,247681$; e

$$\frac{\beta_G}{\beta} = f_0 + f_{-1}m^{-1} + f_{-2}m^{-2} + f_{-3}m^{-3} \quad (41)$$

onde $f_0 = 1,092228$; $f_{-1} = -1,163332$; $f_{-2} = 1,316944$ e $f_{-3} = -1,131115$

Antes de se realizar uma análise utilizando a função de Voigt, deve-se avaliar o parâmetro de Voigt $\phi = 2\omega/\beta$. A função de Voigt pode ser considerada um modelo para ajuste de perfil aceitável se

$$(\text{limite de Cauchy} = 0,6366) \quad 2/\pi \leq \phi \leq 2(\ln(2)/\pi)^{1/2} \quad (\text{limite de Gauss} = 0,9394)$$

Valores do parâmetro de Voigt ligeiramente menores de $2/\pi$ podem ocorrer com funções instrumentais de alta resolução, que são assumidos serem Cauchy. Dados com $\phi \geq 0,9394$ são suspeitos.

II.4. Gráfico de Williamson-Hall

O gráfico de $\beta^* = \beta_r \cos\theta/\lambda$ versus $d^* = 2\sin\theta/\lambda$ dá uma indicação visual da natureza das imperfeições presentes na amostra, uma vez que a inclinação da curva depende das microdeformações e o coeficiente linear varia com o recíproco do tamanho dos cristalitos (Williamson & Hall, 1953).

De acordo com a equação de Scherrer

$$\beta_p = \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad (42)$$

De acordo com Wilson e Stokes

$$\beta_s = 4 \langle \varepsilon \rangle \tan \theta \quad (43)$$

No gráfico de Williamson-Hall original, a função de Cauchy foi utilizada para ambos os efeitos de tamanho e deformação. Desse modo este gráfico não pode ser utilizado para resultados quantitativos, pois hoje se sabe que um perfil de difração é bem ajustado pela convolução das funções de Cauchy e Gauss: a função de Voigt (ou por suas aproximações pseudo-Voigt e Pearson-VII).

II.5. Método “Double-Voigt”

Assumindo-se que os perfis alargados de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina são descritos por uma função de Voigt, demonstra-se que a análise dos coeficientes de Fourier leva ao método de Warren-Averbach de separação das contribuições de tamanho de cristalito e microdeformação (Langford, 1978; De Keijser et. al., 1982; De Keijser et. al., 1983; Balzar, 1992; Balzar & Ledbetter, 1992; Balzar & Ledbetter, 1993).

A transformada de Fourier normalizada da função de Voigt é

$$A_n = \exp \left[-2n \frac{\beta_C(2\theta)}{\sigma(2\theta)} - \pi n^2 \frac{\beta_G^2(2\theta)}{\sigma^2(2\theta)} \right] \quad (44)$$

Fazendo a aproximação $\Delta(2\theta) = \lambda \Delta s / \cos \theta_0$, expressa-se os coeficientes de Fourier em termos da distância L

$$A(L) = \exp[-2L\beta_C - \pi L^2 \beta_G^2] \quad (45)$$

Assumindo que somente a função de Cauchy determina o tamanho de cristalito $A^S(L) = \exp(-\frac{L}{\langle D \rangle_S})$ e que somente a função de Gauss dá a microdeformação quadrática média $A^D(L) = \exp(-2\pi^2 L^2 \langle \varepsilon^2 \rangle / d^2)$; a equação (45) leva a equação de Warren-Averbach para a contribuição de tamanho e deformação.

$$\ln A(L) = \ln A^S(L) - (2\pi^2 \langle \varepsilon^2(L) \rangle L^2 / d^2) \quad (46)$$

A experiência mostra que as funções de Cauchy e Gauss não modelam satisfatoriamente o alargamento das reflexões da amostra. Balzar postulou que a função que modela o alargamento da amostra deve incluir as contribuições dos efeitos devido ao tamanho de cristalito e à microdeformação. Porque a convolução de duas funções de Voigt é também uma função de Voigt (daí o nome “double-Voigt”), as larguras integrais de Cauchy e Gauss podem ser separadas facilmente.

$$\beta_C = \beta_{SC} + \beta_{DC} \quad (47)$$

$$(\beta_G)^2 = (\beta_{SG})^2 + (\beta_{DG})^2$$

Para Warren os coeficientes de Fourier são os produtos dos coeficientes de tamanho e distorção.

$$A(L) = A^S(L) \cdot A^D(L) \quad (48)$$

De 45, 47 e 48, obtemos as separações de tamanho de cristalito e deformação.

$$A^S(L) = \exp(-2L\beta_{SC} - \pi L^2\beta_{SG}^2) \quad (49a)$$

$$A^D(L) = \exp(-2L\beta_{DC} - \pi L^2\beta_{DG}^2) \quad (49b)$$

Derivando (49a) $\left[\frac{dA^S(L)}{dL} \right]_{L \rightarrow 0} = \frac{1}{\bar{D}_{eff}}$, temos que $\bar{D}_{eff} = \frac{1}{2\beta_{SC}}$

A segunda derivada de (49a) dá a função distribuição do tamanho do domínio.

$$p_S \propto \frac{d^2 A^S(L)}{dL^2} \quad p_V \propto L \frac{d^2 A^S(L)}{dL^2} \quad (50)$$

$$\frac{d^2 A^S(L)}{dL^2} = \left[(2\pi L\beta_{SG}^2 + 2\beta_{SC})^2 - 2\pi\beta_{SG}^2 \right] A^S(L) \quad (51)$$

A função distribuição do comprimento da coluna deve ser sempre positiva. A parte de Cauchy deve dominar. Para pequeno L:

$$\beta_{SC} \geq (\pi/2)^{1/2} \beta_{SG} \quad (52)$$

Ao contrário disso, o “efeito gancho” deve predominar no gráfico $A^S(L)$ versus L, com L tendendo a zero. A figura 6 ilustra este caso.

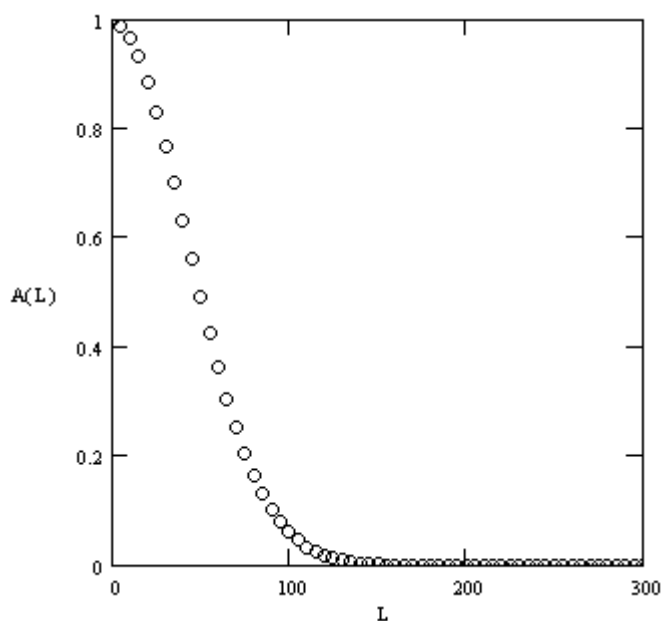


Figura 6: “Efeito gancho” observado para L tendendo a zero no gráfico dos coeficientes de tamanho de cristalito em função do comprimento da coluna, quando a largura integrada responsável pelo tamanho de cristalito devido à parte de Gauss é maior que a largura integrada devida à parte de Cauchy. O conteúdo de Cauchy é subestimado e a radiação de fundo sobre-estimada, truncando a cauda do perfil prematuramente.

O “efeito gancho” é atribuído a erros experimentais ligados a sobre-estimação da radiação de fundo. Efetivamente, uma radiação de fundo alta resultará na subestimação do conteúdo de Cauchy da função de Voigt porque a longa cauda do perfil será truncada prematuramente.

Usualmente $p_S(L)$ terá um máximo em $L = 0$, figura 7; $p_V(L)$ sempre terá um máximo para $L \neq 0$, figura 8.

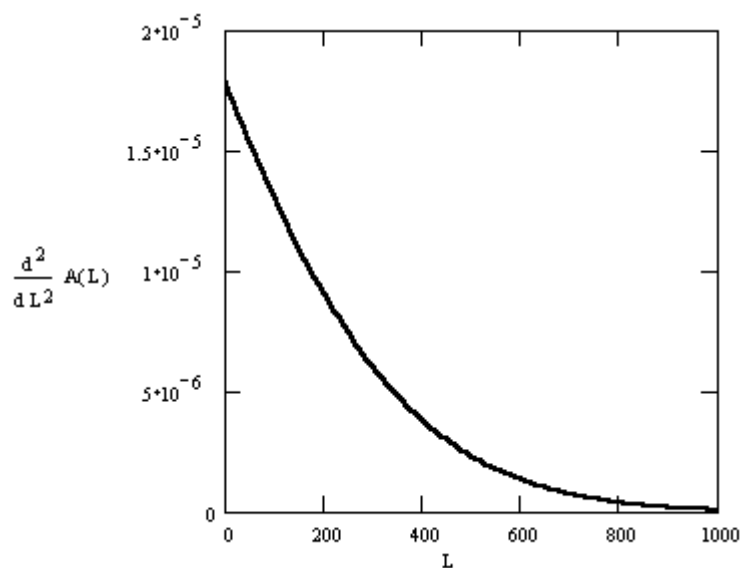


Figura 7. Gráfico $p_S(L)$ ilustrando o seu valor máximo para $L=0$.

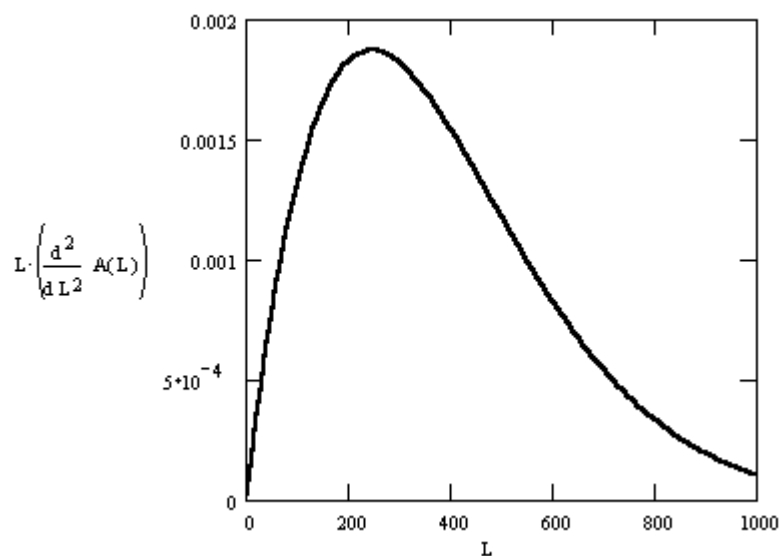


Figura 8. Gráfico $p_V(L)$ ilustrando que seu valor máximo ocorre em um $L \neq 0$.

Se as funções distribuição do comprimento da coluna são conhecidas, é possível avaliar os valores médios das respectivas distribuições.

$$\langle D \rangle_{s,v} = \frac{\int_0^{\infty} L p_{s,v}(L) dL}{\int_0^{\infty} p_{s,v}(L) dL} \quad (53)$$

O tamanho ponderado do domínio obtido da superfície, $\langle D \rangle_s$ deve ser igual a \bar{D}_{eff} , e o valor do tamanho ponderado do domínio obtido do volume deve ser calculado por

$$\langle D \rangle_v = \left[\frac{\exp(k^2)}{\beta_{\text{SG}}} \right] [1 - \text{erf}(k)] = \frac{1}{\beta^S} \quad (54)$$

Considerando que $\bar{D}_{\text{eff}} = \frac{1}{2\beta_{\text{SC}}}$ e utilizando a equação (54), pode-se avaliar a razão entre os tamanhos de domínio

$$\frac{\langle D \rangle_v}{\langle D \rangle_s} = 2\pi^{\frac{1}{2}} k \exp(k^2) [1 - \text{erf}(k)] \quad (55)$$

Teoricamente k pode variar de zero a infinito, contudo seu valor mínimo é determinado por (52).

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \leq k < \infty \quad (56)$$

Portanto, a razão dos tamanhos dos domínios podem variar no alcance limitado de

$$1,31 \cong (2\pi e)^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[\left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \leq \frac{\langle D \rangle_v}{\langle D \rangle_s} < 2 \quad (57)$$

Quando k tende ao infinito, o alargamento devido ao tamanho é dado somente pela componente de Cauchy, e

$$\langle D \rangle_v = 2\langle D \rangle_s \quad (58)$$

De acordo com Warren (1969), o coeficiente de distorção é dado por

$$A^D(L) = \langle \exp[2\pi i s L \varepsilon(L)] \rangle \quad (59)$$

Para obter o componente de deformação, é necessário aproximar o termo exponencial. Para um L não muito grande,

$$\langle \exp[2\pi i s L \varepsilon(L)] \rangle \cong \exp \left[-2\pi^2 s^2 L^2 \langle \varepsilon^2(L) \rangle \right] \quad (60)$$

Comparando com a equação (49b), pode-se calcular a microdeformação quadrática média por

$$\langle \varepsilon^2(L) \rangle = \frac{1}{s^2} \left(\frac{\beta_{DG}^2}{2\pi} + \frac{\beta_{DC}}{\pi^2} \frac{1}{L} \right) \quad (61)$$

onde $s = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda}$

Portanto, a deformação quadrática média diminui com o aumento da distância média L .

No caso do alargamento de linha ser puramente gaussiano ($\beta_{DC}=0$), a deformação quadrática média é independente de L .

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{\beta_{DG}(2\theta)}{2(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \right] \cot g\theta = \left[\frac{2}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \right] e \quad (62)$$

onde e é o limite superior da deformação, dado por

$$e = \left[\frac{\beta^D(2\theta)}{4} \right] \cot g\theta \quad (63)$$

Para calcular os tamanhos de domínio e a deformação é necessário definir as dependências da ordem angular das larguras integrais de tamanho e deformação. Da equação (54), temos que $\langle D \rangle_v$ é sempre independente da ordem da reflexão

$$\beta_{SC} = \text{constante} \quad e \quad \beta_{SG} = \text{constante} \quad (64)$$

No entanto, da equação (61) temos que

$$\frac{\beta_{DC}}{s^2} = \text{constante} \quad e \quad \frac{\beta_{DG}}{s} = \text{constante} \quad (65)$$

Uma consequência importante é que a deformação aparente dada por $\varepsilon = \beta^D(2\theta)\cot g\theta$ (Stokes & Wilson, 1944) será independente do ângulo de reflexão somente no caso de ocorrer alargamento de deformação puramente gaussiano, porque β_{DC} e β_{DG} possuem diferente dependência em relação ao ângulo de difração.

Se no mínimo duas ordens de reflexão (l e $l+1$) de uma mesma família de planos (hkl) estão disponíveis, usando as equações (64) e (65), podemos resolver a equação (47).

$$\beta_{SC} = \left[s^2(l+1)\beta_C(l) - s^2(l)\beta_C(l+1) \right] \left[s^2(l+1) - s^2(l) \right]^{-1} \quad (66a)$$

$$\beta_{SG}^2 = \left[s^2(l+1)\beta_G^2(l) - s^2(l)\beta_G^2(l+1) \right] \left[s^2(l+1) - s^2(l) \right]^{-1} \quad (66b)$$

$$\beta_{DC} = \left\{ \frac{s^2(l)}{[s^2(l+1) - s^2(l)]} \right\} [\beta_C(l+1) - \beta_C(l)] \quad (66c)$$

$$\beta_{DG}^2 = \left\{ \frac{s^2(l)}{[s^2(l+1) - s^2(l)]} \right\} [\beta_G^2(l+1) - \beta_G^2(l)] \quad (66d)$$

Utilizando a equação (49), podemos ver que esta aproximação leva exatamente à aproximação de Warren e Averbach, equação (46), o que era esperado, pois o coeficiente de distorção é aproximado com o exponencial, equação (60). Delhez, de Keijser e Mittemeijer (1982) afirmaram que, ao invés da equação (46), a seguinte relação é mais precisa

$$A(L) = A^S(L) \left(1 - \frac{2\pi^2 \langle \varepsilon^2(L) \rangle L^2}{d_{hkl}^2} \right) \quad (67)$$

As equações (46) e (67) diferem entre si em termos da quarta ordem na expansão em série de potências. Em termos dessa aproximação, a equação (61) será reescrita como

$$\langle \varepsilon^2(L) \rangle = \frac{1 - \exp(-2L\beta_{DC} - \pi L^2 \beta_{DG}^2)}{2\pi^2 s^2 L^2} \quad (68)$$

Isto significa que mesmo se o perfil alargado de deformação for dado inteiramente por uma função de Gauss, a deformação quadrática média é dependente da distância L .

Geralmente mostra-se que, no perfil devido ao alargamento de tamanho, a parte de Cauchy deve dominar. Não existe qualquer requisito similar para o perfil alargado de deformação. No entanto, a experiência mostra que ele é mais gaussiano. A aproximação de Warren e Averbach é exata se o alargamento devido à deformação for puramente gaussiano.

II.6. Determinação do tamanho isotrópico de cristalito e microdeformação da rede cristalina pelo Método de Rietveld utilizando a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada por Young e Desai.

Para este tipo de análise é necessária uma pré-análise do difratômetro de raios X nas mesmas condições em que serão coletados os dados das amostras sob investigação, para se obter o alargamento dos picos devido às condições do experimento.

A pré-análise deverá ser feita com uma amostra padrão com tamanho de cristalito (p) suficientemente grande e livre de tensões. Com os dados de difração que foram obtidos para essa amostra deve-se realizar o refinamento pelo método de Rietveld, de onde se obtêm os parâmetros da largura a meia altura dos picos devidos unicamente às aberrações instrumentais.

Um método adequado para a análise isotrópica de tamanho de cristalito e microdeformação, através do método de Rietveld é o desenvolvido por Young & Desai (1989). Neste método é usada a função de Thompson, Cox & Hastings (1987) modificada por Young & Desai (ibidem), de modo que a dependência angular para o alargamento devido ao tamanho de cristalito e microdeformações serão consideradas nas componentes Gaussiana e Lorentziana.

Nas expressões, o índice d está relacionado a microdeformação da rede cristalina e o índice p , ao tamanho de cristalito.

No programa DBWS-9807a, a função de perfil Thompson, Cox & Hastings pseudo-Voigt, modificada por Young e Desai é escrita como

$$\text{TCHZ} = \eta'L + (1-\eta')G \quad (69)$$

Onde a função de Gauss é escrita como

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_G \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_G^2}\right]$$

sendo $C_0 = 4\ln 2$

E a função de Lorentz, escrita como

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{H_L \pi} \frac{1}{1 + \frac{C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_L^2}}$$

sendo $C_1 = 4$

O parâmetro misturador da TCHZ é definido por

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,1116q^3 \quad (70)$$

sendo $q = H_L/H_k$

Onde a largura-total-a-meia-altura contendo as larguras de Gauss (H_G) e Lorentz (H_L) é definida por

$$H_k = (H_G^5 + AH_G^4H_L + BH_G^3H_L^2 + CH_G^2H_L^3 + DH_GH_L^4 + H_L^5)^{0,2} \quad (71)$$

Sendo que as constantes A, B, C e D assumem os valores: A = 2,69269; B = 2,42843; C = 4,47163 e D = 0,07842.

A largura de Gauss é definida por

$$H_G^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W + Z/\cos^2\theta \quad (72)$$

Onde $U = U_{iG} + U_{dG}$ é o parâmetro relacionado com a deformação, V e W são os parâmetros relacionados com o alargamento instrumental e Z é o parâmetro relacionado ao tamanho do cristalito.

A Largura de Lorentz é definida por

$$H_L = Xtg\theta + Y/\cos\theta \quad (73)$$

onde $X = X_{iL} + X_{dL}$ é o parâmetro relacionado com a deformação e $Y = Y_{iL} + Y_{sL}$ é parâmetro relacionado com o tamanho do cristalito.

Adotando o formalismo de Paiva-Santos et. al. (1999, 2000), o programa DBWS-9807a lê os parâmetros do padrão (U_i, X_i, Y_i) em um arquivo separado e os subtrai dos parâmetros da fwhm da amostra (U_s, X_s, Y_s), obtendo

$$\Delta U = U_s - U_i \quad (74)$$

$$\Delta X = X_s - X_i \quad (75)$$

$$\Delta Y = Y_s - Y_i \quad (76)$$

Com as equações (72) e (73) pode-se obter as contribuições de Gauss (H_{pG} e H_{dG}) e Lorentz (H_{pL} e H_{dL}) para as fwhm de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina, respectivamente, segundo as equações

$$H_{dG}^2 = (\Delta U) \text{tg}^2 \theta \quad (77)$$

$$H_{pG}^2 = Z / \cos^2 \theta \quad (78)$$

$$H_{dL} = (\Delta X) \text{tg} \theta \quad (79)$$

$$H_{pL} = (\Delta Y) / \cos \theta \quad (80)$$

Estes valores podem ser utilizados para calcular os tamanhos de cristalito e a raiz quadrada da microdeformação quadrática média, baseadas nas componentes de Gauss e Lorentz, usando as equações (83) e (84) a seguir, após convertê-las para radianos.

A equação (71) pode ser utilizada para calcular o alargamento de tamanho de cristalito ponderado (H_p), baseado no alargamento de tamanho gaussiano e lorentziano (H_{pG} and H_{pL}). O alargamento ponderado de microdeformação (H_d) pode ser calculado utilizando o alargamento de microdeformação gaussiano e lorentziano (H_{dG} and H_{dL}). Isto é,

$$H_p = [H_{pG}^5 + AH_{pG}^4 H_{pL} + BH_{pG}^3 H_{pL}^2 + CH_{pG}^2 H_{pL}^3 + DH_{pG}^1 H_{pL}^4 + H_{pL}^5]^{0.2} \quad (81)$$

$$H_d = [H_{dG}^5 + AH_{dG}^4 H_{dL} + BH_{dG}^3 H_{dL}^2 + CH_{dG}^2 H_{dL}^3 + DH_{dG}^1 H_{dL}^4 + H_{dL}^5]^{0.2} \quad (82)$$

O tamanho médio de cristalito (p), em Å, é calculado, após converter H_p para radianos, pelo uso da equação de Scherrer (83),

$$H_p(2\theta) = k\lambda / (p \cos \theta) \quad (83)$$

e a raiz quadrada da microdeformação quadrática média $\langle \epsilon \rangle$ é dada por

$$H_d(2\theta) = kd \langle \epsilon \rangle \text{tg} \theta \quad (84)$$

II.7. Modelo fenomenológico de Peter Stephens para o alargamento de linha anisotrópico aplicado ao método de Rietveld

Em padrões de difração de raios X por pó, não é raro se observar o alargamento de linha anisotrópico (largura de pico que não é uma função lisa do espaçamento interplanar d). Este alargamento pode ser fonte de considerável dificuldade para se obter um bom ajuste do padrão total ou para a análise de Rietveld. Stephens (1999) desenvolveu um modelo de distribuição multidimensional da rede métrica que leva a uns poucos parâmetros que podem ser ajustados até que se tenha um bom ajuste de todo o padrão quando efeitos de anisotropia estão presentes.

Neste modelo é considerado o caso de distribuição de microdeformação, na qual a largura do pico de difração aumenta em proporção à ordem de difração.

O espaçamento (d) entre planos de rede para qualquer reflexão, definido pelos índices de Miller é dado por

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = M_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk \quad (85)$$

onde $\{A, \dots, F\}$ são parâmetros métricos da rede recíproca.

O alargamento de deformação é considerado manifestação da distribuição desses parâmetros. Cada grão individual é imaginado com seu próprio conjunto de parâmetros. Os valores locais desses parâmetros não necessitam respeitar a simetria da amostra como um todo, por exemplo, num material cúbico $\langle A \rangle = \langle B \rangle = \langle C \rangle$ e $\langle D \rangle = \langle E \rangle = \langle F \rangle = 0$, mas um grão individual pode desviar dessas condições.

Por conveniência de notação, renomeamos os parâmetros $\{A, \dots, F\}$ para $\{\alpha_i: i=1, \dots, 6\}$. Assumimos que os parâmetros α_i têm uma distribuição gaussiana caracterizada por uma matriz covariância

$$C_{ij} = \langle (\alpha_i - \langle \alpha_i \rangle)(\alpha_j - \langle \alpha_j \rangle) \rangle \quad (86)$$

com $C_{ij} = \sigma^2(\alpha_i)$, a variância de α_i . M_{hkl} é linear em α_i , então temos que a variância de M_{hkl} é dada por

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{i,j} C_{ij} \frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j} \quad (87)$$

Que resulta nas derivadas parciais

$$\frac{\partial M}{\partial \alpha_1} = h^2, \frac{\partial M}{\partial \alpha_2} = k^2, \frac{\partial M}{\partial \alpha_3} = l^2, \frac{\partial M}{\partial \alpha_4} = kl, \frac{\partial M}{\partial \alpha_5} = hl, \frac{\partial M}{\partial \alpha_6} = hk \quad (88)$$

A matriz variância-covariância torna-se

$$\frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j} = \begin{bmatrix} h^4 & h^2k^2 & h^2l^2 & h^2kl & h^3l & h^3k \\ h^2k^2 & k^4 & k^2l^2 & k^3l & hk^2l & hk^3 \\ h^2l^2 & k^2l^2 & l^4 & kl^3 & hl^3 & hkl^2 \\ h^2kl & k^3l & kl^3 & k^2l^2 & hkl^2 & hk^2l \\ h^3l & hk^2l & hl^3 & hkl^2 & h^2l^2 & h^2kl \\ h^3k & hk^3 & hkl^2 & hk^2l & h^2kl & h^2k^2 \end{bmatrix} \quad (89)$$

Portanto, a variância pode ser escrita como

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L \quad (90)$$

que é igual ao alargamento de microdeformação $\Gamma_S^2 = \sigma^2(M_{HKL})$ com os termos S_{HKL} definidos para $H + K + L = 4$.

No caso mais geral, o triclinico, existem 15 parâmetros independentes S_{HKL}

$$\Gamma_S^2 = S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{202}h^2l^2 + S_{022}k^2l^2) + 2(S_{310}h^3k + S_{103}hl^3 + S_{031}k^3l + S_{130}hk^3 + S_{301}h^3l + S_{013}kl^3) + 4(S_{211}h^2kl + S_{121}hk^2l + S_{112}hkl^2) \quad (91)$$

Existem certas restrições nos termos de alargamento anisotrópico permitidos baseados no sistema cristalino. Por exemplo, em um cristal cúbico, as reflexões (hkl), (khl), (lhk), ($\bar{h}kl$), etc, coincidem, e devem, portanto, ter a mesma largura. A tabela III relaciona estas restrições.

Tabela III: Restrições nos parâmetros de deformação para os sete sistemas cristalinos.

Os S_{HKL} não listados na última coluna devem ser zero		
Sistema cristalino	Restrições nos parâmetros métricos	Parâmetros anisotrópicos de deformação
Cúbico	$A = B = C, D = E = F = 0$	$S_{400} = S_{040} = S_{004}, S_{220} = S_{202} = S_{022}$
Tetragonal	$A = B, D = E = F = 0$	$S_{400} = S_{040}, S_{202} = S_{022}, S_{004}, S_{220}$
Ortorrômbico	$D = E = F = 0$	$S_{400}, S_{040}, S_{004}, S_{220}, S_{202}, S_{022}$
Monoclínico	$D = F = 0$	$S_{400}, S_{301}, S_{220}, S_{202}, S_{121}, S_{103}, S_{040}, S_{022}, S_{004}$
Trigonal (R3, etc.)	$A = B = C, D = E = F$	Índices romboédricos: $S_{400} = S_{040} = S_{004}, S_{220} = S_{202} = S_{022},$ $S_{211} = S_{121} = S_{112},$ $S_{310} = S_{130} = S_{301} = S_{103} = S_{031} = S_{013}$ Índices hexagonais: $S_{400} = S_{040} = S_{310}/2 = S_{130}/2 = S_{220}/3,$ $S_{202} = S_{022} = S_{112}, S_{004}, S_{301}/2 = -S_{031}/2$ $= S_{211}/3 = -S_{121}/3$
Hexagonal, trigonal (P3, etc.)	$A = B = F, D = E = 0$	$S_{400} = S_{040} = S_{310}/2 = S_{130}/2 = S_{220}/3,$ $S_{202} = S_{022} = S_{112}, S_{004}$
Triclínico	-	Todas as S_{HKL} permitidas

Seguindo a tabela de restrições e o adotando o caso mais geral (triclínico), os outros casos para a expressão Γ_S^2 tornam-se:

a) Monoclínico (2/m – único eixo b; outros similares)

$$\Gamma_S^2 = S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3S_{202}h^2l^2 + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{022}k^2l^2) + 2(S_{301}h^3l + S_{103}hl^3) + 4S_{121}hk^2l \quad (92)$$

b) Ortorrômbico (mmm)

$$\Gamma_S^2 = S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{202}h^2l^2 + S_{022}k^2l^2) \quad (93)$$

c) Tetragonal (4/m)

$$\Gamma_S^2 = S_{400}(h^4 + k^4) + S_{004}l^4 + 3S_{220}h^2k^2 + 3S_{202}(h^2l^2 + k^2l^2) + 2S_{310}(h^3k - hk^3) \quad (94)$$

d) Tetragonal (4/mmm)

$$\Gamma_S^2 = S_{400}(h^4 + k^4) + S_{004}l^4 + 3S_{220}h^2k^2 + 3S_{202}(h^2l^2 + k^2l^2) \quad (95)$$

e) Trigonal ($\bar{3}$ - eixo romboédrico)

$$\Gamma_S^2 = S_{400}(h^4 + k^4 + l^4) + 3S_{220}(h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2) + 2S_{310}(h^3k + k^3l + hl^3) + 2S_{130}(h^3l + kl^3 + hk^3) + 4S_{211}(h^2kl + hk^2l + hkl^2) \quad (96)$$

f) Trigonal ($\bar{3}m$ - eixo romboédrico)

$$\Gamma_S^2 = S_{400}(h^4 + k^4 + l^4) + 3S_{220}(h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2) + 2S_{310}(h^3k + hl^3 + k^3l + hk^3 + h^3l + kl^3) + 4S_{211}(h^2kl + hk^2l + hkl^2) \quad (97)$$

g) Trigonal ($\bar{3}$)

$$\Gamma_S^2 = S_{400}(h^4 + k^4 + 2h^3k + 2hk^3 + 3h^2k^2) + S_{004}l^4 + 3S_{202}(h^2l^2 + k^2l^2 + hkl^2) + S_{301}(2h^3l - 2k^3l - 6hk^2l) + 4S_{211}(h^2kl + hk^2l) \quad (98)$$

h) Trigonal ($\bar{3}ml$)

$$\Gamma_S^2 = S_{400}(h^4 + k^4 + 3h^2k^2 + 2h^3k + 2hk^3) + S_{004}l^4 + 3S_{202}(h^2l^2 + k^2l^2 + hkl^2) + S_{301}(3h^2k - 3hk^2 + 2h^3 - 2k^3) \quad (99)$$

i) Trigonal ($\bar{3}lm$)

$$\Gamma_S^2 = S_{400}(h^4 + k^4 + 3h^2k^2 + 2h^3k + 2hk^3) + S_{004}l^4 + 3S_{202}(h^2l^2 + k^2l^2 + hkl^2) + 4S_{211}(h^2kl + hk^2l) \quad (100)$$

j) Hexagonal (6/m e 6/mmm)

$$\Gamma_S^2 = S_{400}(h^4 + k^4 + 3h^2k^2 + 2h^3k + 2hk^3) + S_{004}l^4 + 3S_{202}(h^2l^2 + k^2l^2 + hkl^2) \quad (101)$$

l) Cúbico (m3 e m3m)

$$\Gamma_S^2 = S_{400}(h^4 + k^4 + l^4) + 3S_{220}(h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2) \quad (102)$$

No programa GSAS, que adota o modelo de Stephens, a variância gaussiana do pico, σ^2 , varia com 2θ segundo a equação

$$\sigma^2 = (U + \sigma_S^2 d^4) \text{tg}^2\theta + V \text{tg}\theta + W + \frac{P}{\cos^2\theta} \quad (103)$$

Para o perfil γ , um tipo adicional de alargamento é introduzido onde duas classes de reflexões podem ser definidas: (i) uma que cai em uma sub-rede (como definida por três vetores e inclui a origem)

$$\gamma = \frac{X + X_e \cos \phi}{\cos \theta} + (Y + Y_e \cos \phi + \gamma_S d^2) \tan g \theta \quad (104)$$

(ii) e outra para as demais reflexões

$$\gamma = \frac{X + X_S \cos \phi}{\cos \theta} + (Y + Y_e \cos \phi + \gamma_S d^2) \tan g \theta \quad (105)$$

Isto significa que um conjunto de reflexões tem diferente anisotropia de tamanho de partícula em relação ao outro conjunto.

Temos ainda que as duas contribuições para os alargamentos gaussiano e lorentziano de microdeformação, σ_S^2 e γ_S , são determinadas pela ação de um coeficiente misturador, η , sobre Γ_S^2 por

$$\gamma_S = \eta \Gamma_S \text{ e } \sigma_S = (1 - \eta) \Gamma_S \quad (106)$$

No caso do uso da função que utiliza o modelo de Stephens no programa GSAS, a microdeformação é mais bem descrita por uma superfície no espaço recíproco no qual a distância radial da origem é dada por

$$S_S(hkl) = \frac{\pi d^2}{18000} \sqrt{\sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L} \times 100 \quad (107)$$

onde a função é apropriada a uma determinada simetria de Laüé.

CAPÍTULO III

ALGORITMOS MATEMÁTICOS PARA O CÁLCULO DO TAMANHO DE CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO DA REDE CRISTALINA APLICADOS AO PROGRAMA MATHCAD® 7

CAPÍTULO III. ALGORITMOS MATEMÁTICOS PARA O CÁLCULO DO TAMANHO DE CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO DA REDE CRISTALINA APLICADOS AO PROGRAMA MATHCAD® 7

III.1. Apresentação dos algoritmos

Os dois algoritmos apresentados neste capítulo são baseados no trabalho de Langford (1978), que formulou o modelo matemático para a aplicação da função de Voigt no ajuste de perfis de difração, e no trabalho de De Keijser et. al. (1983), que utilizaram a função de Voigt e suas aproximações, pseudo-Voigt e Pearson-VII, na determinação dos parâmetros de tamanho de cristalito e microdeformação.

O primeiro algoritmo calcula o tamanho de cristalito e a microdeformação para cada linha utilizando a equação de Scherrer e Stokes-Wilson, respectivamente. Então, o tamanho médio do cristalito e a microdeformação média são obtidos por média aritmética simples. O gráfico de Williamson-Hall também é utilizado na determinação do tamanho e deformação, contudo, uma modificação foi introduzida na obtenção do gráfico. Originalmente (Williamson & Hall, 1953) somente a largura de Cauchy foi utilizada para se obter o gráfico. No algoritmo, os conteúdos de Cauchy e Gauss da largura fisicamente alargada são levados em conta, de modo a obter o tamanho de cristalito e microdeformação ponderados, uma vez que não há restrição física para que as duas contribuições estejam presentes nos dois efeitos.

O segundo algoritmo calcula o tamanho ponderado de cristalito obtido da superfície $\langle D \rangle_s$, e do volume $\langle D \rangle_v$ e a raiz quadrada da microdeformação quadrática média $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$. Estas determinações são baseadas no modelo matemático desenvolvido por Balzar e Ledbetter (1993), denominado “double-Voigt”.

O uso de programas como o MathCad® neste tipo de cálculo, possibilita que o usuário tenha completa interatividade e rapidez na obtenção de resultados. O usuário pode modificar o algoritmo e obter tabelas e gráficos adicionais, além de exportar dados no formato ASCII.

No primeiro quadro a seguir está a rotina do programa que calcula o tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina utilizando o gráfico de Williamson-Hall e as equações de Scherrer e Stokes-Wilson. As funções estão escritas segundo a sintaxe do programa MathCad®, que é muito semelhante à linguagem de programação Pascal.

The Williamson & Hall plot worksheet

Routine for size&strain determination using the pseudo-Voigt function, the Scherrer and Wilson equations and the a modified Williamson & Hall plot.

Developed by: André Vitor Chaves de Andrade^(1,2) avca@uepg.br

Carlos de Oliveira Paiva Santos^(1,3)

Roberta Maura Calefi^(1,3)

(1) Laboratório Computacional de Análises Cristalográficas e Cristalinas - LabCACC - <http://labcacc.iq.unesp.br>

(2) Universidade Estadual de Ponta Grossa - Departamento de Física - LIMAC - CIPP - Paraná – Brazil - <http://www.uepg.br>

(3) Instituto de Química de Araraquara - UNESP - São Paulo – Brazil
<http://www.iq.unesp.br>

References:

1) DE KEIJSER, TH. H.; MITTEMEIJER, E. J.; ROZENDAAL, H. C. F. **The Determination of Crystallite-Size and Lattice-Strain Parameters in Conjunction with the Profile-Refinement Method for the Determination of Crystal Structures.**

J. Appl. Cryst. (1983) 16, 309 - 316.

2) LANGFORD, J. I. **A Rapid Method for Analysing the Breadths of Diffraction and Spectral Lines using the Voigt Function.** J. Appl. Cryst. (1978) 11, 10 - 14.

3) YOUNG, R. A et. all. **The Rietveld Method.** IUCr Monographs on Crystallography. New York, Oxford University Press, 1993.

4) WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. **X-ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram.** Acta Metallurgica, vol. 1 (1953) 22 - 31.

Introduction

To use this routine you need to fit diffraction peaks of a standard and a sample file data. The XFIT-Koalariet program it should be used. Use the pseudo-Voigt function (consider symmetrical profiles only). Obtain two files: (i) standard.dat (any name) and (ii) sample.dat (any name). These files need have three columns separated for TABS: 2θ in degree, η (the lorentzian fraction of pseudo-Voigt function) and fwhm (full width at half maximum) in degree. The XFIT program supply a txt report in ASCII format of the content these columns (which should be edited to eliminate not necessary data)

Put the number of lines of sample.dat file as described below and...good luck.

$i := 0..28$ supply the number of lines of sample.dat file (for example: to 11 lines $i = 0..10$).

$\lambda := 1.5406\text{\AA}$ wavelength of radiation λ used in the data acquisition

Input standard data - put your standard file name here ⇨

```
standard := READPRN("ceo2.dat" )
```

```
tθp := standard<0>
```

$$\theta_{\text{prad}} := \left(\text{standard}^{<0>} \cdot \frac{\pi}{360} \right)$$

$$\text{fwhmp} := \left(\frac{\pi}{180} \cdot \text{standard} \right)^{<2>}$$

```
ηp := standard<1>
```

Input sample data - put your sample file name here ⇒

```
sample := READPRN("hapemu.dat" )
```

$$\theta_{\text{srad}} := \left(\frac{\pi}{360} \cdot \text{sample} \right)^{<0>}$$

```
tθ := sample<0>
```

$$\text{fwhma} := \left(\frac{\pi}{180} \cdot \text{sample} \right)^{<2>}$$

```
ηa := sample<1>
```

1) Calculus of integral breadths of Gauss and Lorentz of standard with interpolate values to 2θ positions of sample.

a) Fit function to integral breadths of standard as 2θ function.

calculus of integral breadth values of standard (β_p) starting of fwhm (fwhmp) and lorentzian fraction of pseudo-Voigt function (η_p).

$$\beta_p := \left[\text{fwhmp} \cdot \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2 (\ln(2))^{\frac{1}{2}}} + \frac{\pi}{2} - \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2 (\ln(2))^{\frac{1}{2}}} \cdot \eta_p \right]$$

$$\beta_{psqr} := \left(\beta_p^2 \right)$$

$$\text{tg}\theta := \tan(\theta_{\text{rad}})$$

$n := 2$ **order of polynomial function**

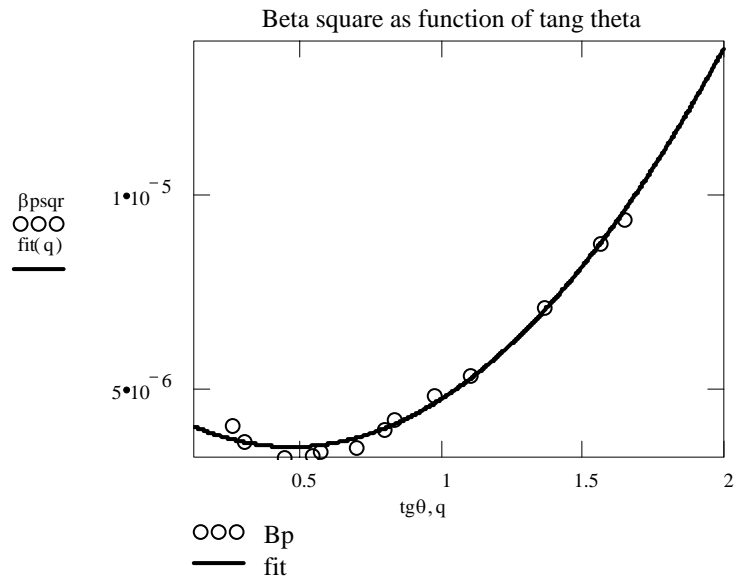
$\beta := \text{regress}(\text{tg}\theta, \beta_{psqr}, n)$

$\text{fit}(q) := \text{interp}(\beta, \text{tg}\theta, \beta_{psqr}, q)$

$\text{coeffs} := \text{submatrix}(\beta, 3, \text{length}(\beta) - 1, 0, 0)$

$$\text{coeffs}^T = \left[4.514743 \cdot 10^{-6} \quad -4.069138 \cdot 10^{-6} \quad 4.359228 \cdot 10^{-6} \right]$$

$\text{corr}(\text{tg}\theta, \beta_{psqr}) = 0.919947$



$$A := (\text{coeffs } T)^{<0>}$$

$$B := (\text{coeffs } T)^{<1>}$$

$$C := (\text{coeffs } T)^{<2>}$$

$$A = 4.514743 \cdot 10^{-6}$$

$$B = -4.069138 \cdot 10^{-6}$$

$$C = 4.359228 \cdot 10^{-6}$$

$$\overrightarrow{\text{tg}\theta s} := \tan(\theta \text{srad})$$

fit function of β interpolated of standard as 2θ function ($t\theta$) of sample.

$$\beta_{pi_i} := \sqrt{|A| + |B| \cdot \text{tg}\theta s_i + |C| \cdot (\text{tg}\theta s_i)^2}$$

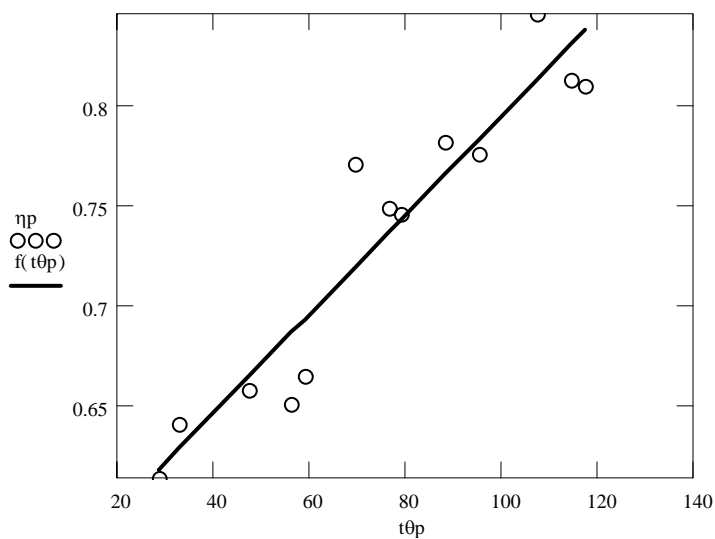
b) Fit function to Lorentz fraction of pseudo-Voigt function of standard as 2θ function.

$$f(t\theta_p) := \text{slope}(t\theta_p, \eta_p) \cdot t\theta_p + \text{intercept}(t\theta_p, \eta_p)$$

$$\text{intercept}(t\theta_p, \eta_p) = 0.546703$$

$$\text{slope}(t\theta_p, \eta_p) = 0.002488$$

$$\text{corr}(t\theta_p, \eta_p) = 0.944607$$



fit function to η interpolated of standard as 2θ function ($t\theta$) of sample.

$$\eta_{pi_i} := \text{intercept}(t\theta_p, \eta_p) + \text{slope}(t\theta_p, \eta_p) \cdot (t\theta_i)$$

Integral breadths and Lorentz fractions of standard, interpolated to 2θ angles of sample.

2) Calculus of integral breadths of Lorentz (L) and Gauss (G) of standard.

$$\beta L_{p_i} := \beta_{pi_i} \cdot \left[0.017475 + 1.500484 \eta_{pi_i} - 0.534156 (\eta_{pi_i})^2 \right]$$

$$\beta G_{p_1} := \beta p_{i_1} \cdot \left[0.184446 + 0.812692 \left(1 - 0.998497 \eta p_{i_1} \right)^{\frac{1}{2}} - 0.659603 \eta p_{i_1} + 0.445542 \left(\eta p_{i_1} \right)^2 \right]$$

3) Calculus of integral breadths of Lorentz (L) and Gauss (G) of sample.

calculus of integral breadth values of sample (βa) starting of fwhm (fwhma) and lorentzian fraction of pseudo-Voigt function (ηa).

$$\beta a := \left[\text{fwhma} \cdot \frac{\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2 (\ln(2))^{\frac{1}{2}}} + \frac{\pi}{2} - \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2 (\ln(2))^{\frac{1}{2}}}}{\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2 (\ln(2))^{\frac{1}{2}}} + \frac{\pi}{2} - \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2 (\ln(2))^{\frac{1}{2}}}} \cdot \eta a \right]$$

$$\beta L_{a_1} := \beta a_1 \cdot \left[0.017475 + 1.500484 \eta a_1 - 0.534156 \left(\eta a_1 \right)^2 \right]$$

$$\beta G_{a_1} := \beta a_1 \cdot \left[0.184446 + 0.812692 \left(1 - 0.998497 \eta a_1 \right)^{\frac{1}{2}} - 0.659603 \eta a_1 + 0.445542 \left(\eta a_1 \right)^2 \right]$$

4) Deconvolutions to obtain the Gauss and Lorentz physical breadths.

$$\beta Lf_1 := \text{if} \left(\beta L_{a_1} < \beta L_{p_1}, \text{"negative"}, \beta L_{a_1} - \beta L_{p_1} \right)$$

$$\beta Gf_1 := \text{if} \left[\beta G_{a_1} < \beta G_{p_1}, \text{"imaginary"}, \left[\left(\beta G_{a_1} \right)^2 - \left(\beta G_{p_1} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right]$$

5) Calculus of integral breadth free of instrumental contribution (βf).

$$w_i := \text{if} \left((\beta Gf_i = \text{"imaginary"}) + (\beta Lf_i = \text{"negative"}) \right), 10, \frac{\beta Lf_i}{\sqrt{\pi \cdot \beta Gf_i}}$$

$$\beta f_i := \text{if} \left[w_i \geq 6, \text{"imaginary"}, \frac{\beta Gf_i}{e^{(w_i)^2} \cdot (1 - \text{erf}(w_i))} \right]$$

WRITEPRN("betafree.txt") := βf_i

6) Calculus of crystallite size (D) and microstrain (ε) line-by-line using the Scherrer and Wilson equations.

$$\theta_i := \frac{t \theta_i \cdot \left(\frac{\pi}{180} \right)}{2}$$

$$D_i := \text{if} \left(\beta f_i = \text{"imaginary"}, \text{"imaginary"}, \frac{\lambda}{\beta f_i \cdot \cos(\theta_i)} \right)$$

$$\varepsilon_i := \text{if} \left(\beta f_i = \text{"imaginary"}, \text{"imaginary"}, \frac{\beta f_i}{4 \cdot \tan(\theta_i)} \right)$$

$$\text{thet}_i := \text{if} \left(\beta f_i = \text{"imaginary"}, \text{"imaginary"}, \theta_i \right)$$

	0		0
D =	0 235.759956		0 0.017383
	1 309.962157		1 0.008497
	2 246.29368		2 0.009572
	3 277.939543		3 0.007338
	4 303.176195		4 0.00641
	5 206.329546		5 0.008482
	6 449.31142	$\varepsilon =$	6 0.003829
	7 363.703419		7 0.004357
	8 270.410835		8 0.005698
	9 269.042702		9 0.005226
	10 355.327222		10 0.003908
	11 278.374791		11 0.004881
	12 317.050216		12 0.004146
	13 255.536293		13 0.004945
	14 285.537576		14 0.004018

WRITEPRN("domain.txt") := D_i

WRITEPRN("strain.txt") := ε _i

WRITEPRN("theta.txt") := thet_i

This is a very important step of program:

1) In order to see D and ε averages, delete zeros at domain.txt and strain.txt. Rename these files to d.txt and s.txt.

2) To see Williamson&Hall plot, delete zeros at betafree.txt and theta.txt, and rename these files to b.txt and t.txt.

3) Remember, check the number of lines of file.txt. Put this number in m range below (if 19 lines, m range is 0..18). All files will have the same number of lines

after the zeros they be turned off.

4) Return to this worksheet, overwrite the file name b.txt with the same name. Check the results.

m := 0..26

$\beta_{\text{free}} := \text{READPRN}(\text{"b.txt"})$

domain := READPRN("d.txt")

strain := READPRN("s.txt")

theta := READPRN("t.txt")

7) crystallite size and microstrain averages, obtained of tables in (6).

First Result

$$\text{mean}(\text{domain}) = 280.392593 \quad \text{mean}(\text{strain}) = 0.010645$$

8) The Williamson & Hall plot

$$\beta r_m := \frac{\beta_{\text{free}_m} \cdot \cos(\text{theta}_m)}{\lambda}$$

$$dr_m := \frac{2 \cdot \sin(\text{theta}_m)}{\lambda}$$

Linear fit of Williamson & Hall plot

Second Result

$$\text{fit}(dr) := \text{slope}(dr, \beta r) \cdot dr + \text{intercept}(dr, \beta r)$$

$$\text{intercept}(dr, \beta r) = 0.003359$$

$$k := \frac{1}{\text{intercept}(dr, \beta r)}$$

$$\text{slope}(dr, \beta r) = 0.00076 \quad \textbf{microstrain}$$

$$k = 297.667732 \quad \textbf{crystallite size}$$

$$\text{corr}(dr, \beta r) = 0.172354 \quad \textbf{correlation}$$

WRITEPRN("whplotx.dat") := dr

WRITEPRN("whploty.dat") := βr

****The files whplotx.dat and whploty.dat can be used in a commercial plot program.***

End of Program

Neste segundo quadro a seguir está o algoritmo que executa a rotina necessária para efetuar a análise de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina segundo o modelo “double-Voigt”.

The Double-Voigt worksheet

Routine for size&strain determination using the Balzar’s double-Voigt method.

Developed by: André Vitor Chaves de Andrade^(1,2) avca@uepg.br

Carlos de Oliveira Paiva Santos^(1,3)

(1) Laboratório Computacional de Análises Cristalográficas e Cristalinas - LabCACC - <http://labcacc.ig.unesp.br>

(2) Universidade Estadual de Ponta Grossa - Departamento de Física - LIMAC - CIPP - Paraná – Brazil <http://www.uepg.br>

(3) Instituto de Química de Araraquara - UNESP - São Paulo – Brazil
<http://www.ig.unesp.br>

References:

1) DE KEIJSER, TH. H.; MITTEMEIJER, E. J.; ROZENDAAL, H. C. F. **The Determination of Crystallite-Size and Lattice-Strain Parameters in Conjunction with the Profile-Refinement Method for the Determination of Crystal Structures.** J. Appl. Cryst. (1983) 16, 309 - 316.

2) LANGFORD, J. I. **A Rapid Method for Analysing the Breadths of Diffraction and Spectral Lines using the Voigt Function.** J. Appl. Cryst. (1978) 11, 10 - 14.

3) BALZAR, D.; LEDBETTER, H. **Voigt-Function in Fourier Analysis of Size- and Strain-Broadened X-ray Diffraction Peaks**. J. Appl. Cryst. (1993). **26**, 97-103.

Introduction

To use this routine you need to fit diffraction peaks of a standard and a sample file data. The XFIT-Koalariet program it should be used. Use the pseudo-Voigt function (consider symmetrical profiles only). Obtain two files: (i) standard.dat (any name) and (ii) sample.dat (any name). These files need have three columns separated for TABS: 2q in degree, h (the lorentzian fraction of pseudo-Voigt function) and fwhm (full width at half maximum) in degree. The XFIT program supply a txt report in ASCII format of the content these columns (which should be edited to eliminate not necessary data).

So...Good Job!

i := 0..1 supply the number of lines of sample.dat file (for two lines i = 0..1).

λ := 1.54060 wavelength of radiation used in the data acquisition

Input standard data - put your standard file name here

standard := READPRN("ceo2.dat")

t θ p := standard<0>

θ prad := $\left(\text{standard}^{<0>} \cdot \frac{\pi}{360} \right)$

fwhmp := $\left(\frac{\pi}{180} \cdot \text{standard} \right)^{<2>}$

$\eta p := \text{standard}^{<1>}$

Input sample data - put your sample file name here

sample := READPRN("hapemu.dat")

$\theta_{\text{srad}} := \left(\frac{\pi}{360} \cdot \text{sample} \right)^{<0>}$

$t\theta := \text{sample}^{<0>}$

$\text{fwhma} := \left(\frac{\pi}{180} \cdot \text{sample} \right)^{<2>}$

$\eta a := \text{sample}^{<1>}$

1) Determination of integral breadths of Gauss and Lorentz of standard with interpolate values to 2q positions of sample.

a) Fit function to integral breadths of standard as 2q function.

determination of integral breadth values of standard (bp) starting of fwhm (fwhmp) and lorentzian fraction of pseudo-Voigt function (hp).

$$\beta_p := \overrightarrow{\text{fwhmp} \cdot \left[\frac{\frac{1}{2}}{\pi} + \frac{\pi}{2} - \frac{\frac{1}{2}}{2(\ln(2))^2} \right] \cdot \eta_p}$$

$$\beta_{\text{psqr}} := \overrightarrow{(\beta_p^2)}$$

$$\text{tg}\theta := \overrightarrow{\tan(\theta_{\text{prad}})}$$

n := 2 order of polynomial

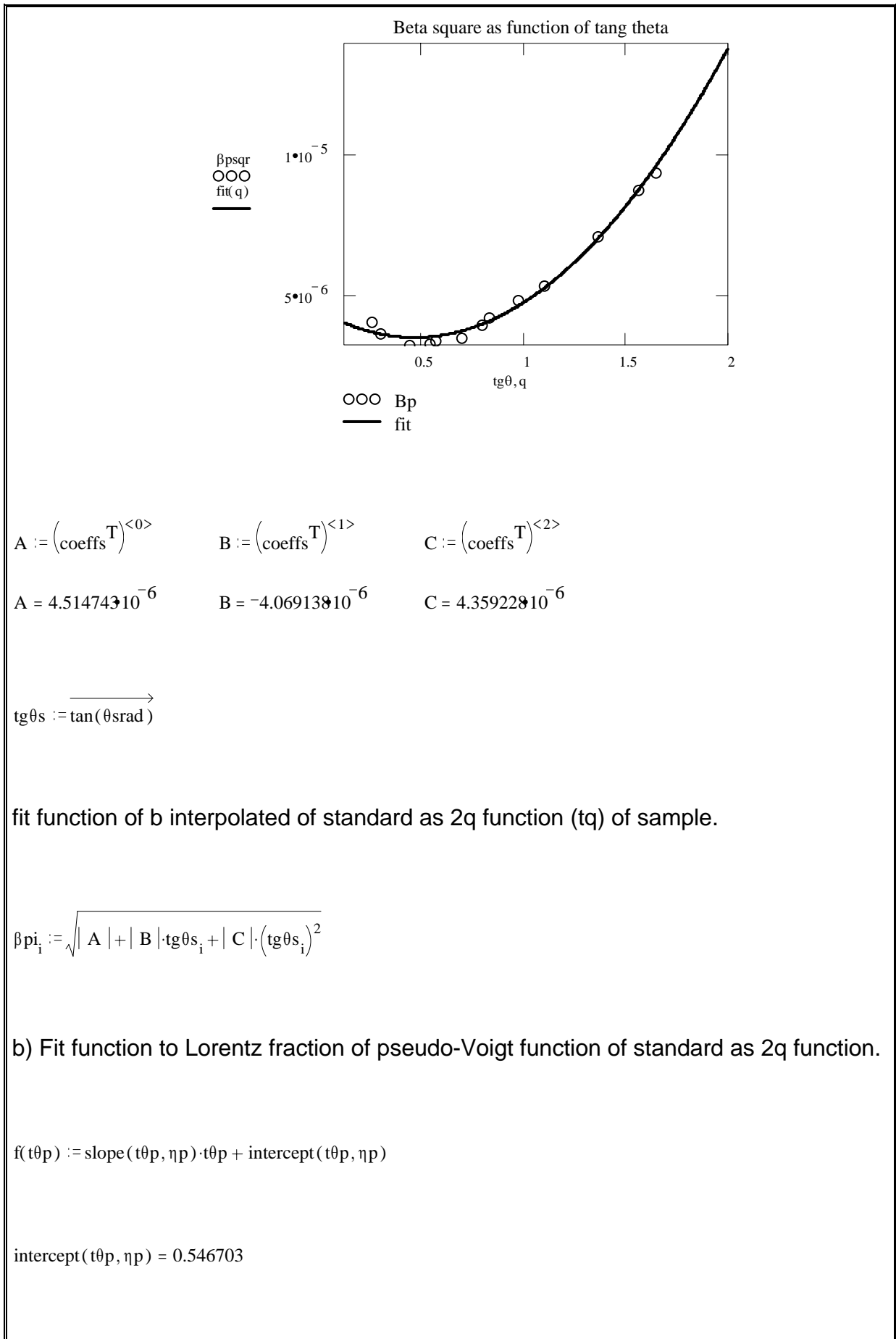
$$\beta := \text{regress}(\text{tg}\theta, \beta_{\text{psqr}}, n)$$

$$\text{fit}(q) := \text{interp}(\beta, \text{tg}\theta, \beta_{\text{psqr}}, q)$$

$$\text{coeffs} := \text{submatrix}(\beta, 3, \text{length}(\beta) - 1, 0, 0)$$

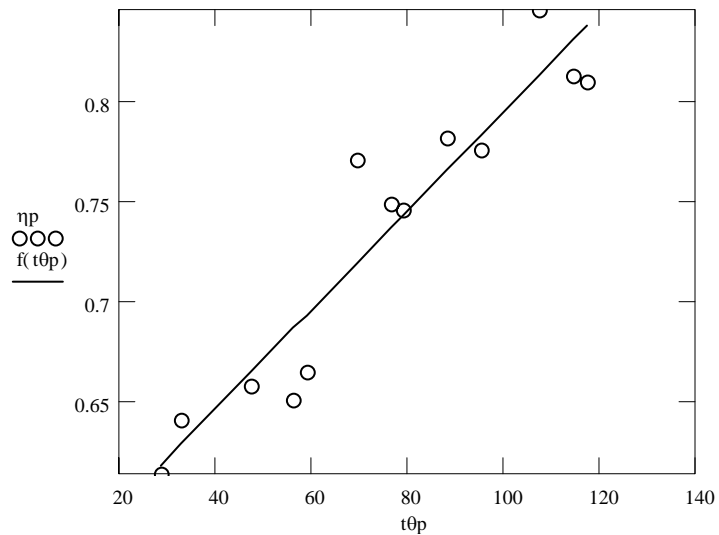
$$\text{coeffs}^T = \left[4.514743 \cdot 10^{-6} \quad -4.069138 \cdot 10^{-6} \quad 4.359228 \cdot 10^{-6} \right]$$

$$\text{corr}(\text{tg}\theta, \beta_{\text{psqr}}) = 0.919947$$



$$\text{slope}(t\theta_p, \eta_p) = 0.002488$$

$$\text{corr}(t\theta_p, \eta_p) = 0.944607$$



fit function to h interpolated of standard as 2q function (tq) of sample.

$$\eta_{pi_1} := \text{intercept}(t\theta_p, \eta_p) + \text{slope}(t\theta_p, \eta_p) \cdot (t\theta_i)$$

Integral breadths and Lorentz fractions of standard, interpotated to 2q angles of sample.

$$\beta_{pi} = \begin{bmatrix} 0.002222 \\ 0.002336 \end{bmatrix}$$

$$\eta_{pi} = \begin{bmatrix} 0.573537 \\ 0.600865 \end{bmatrix}$$

2) Determination of integral breadths of Lorentz (L) and Gauss (G) of standard.

$$\beta_{Lp_i} := \beta_{pi_i} \cdot \left[0.017475 + 1.500484\eta_{pi_i} - 0.534156(\eta_{pi_i})^2 \right]$$

$$\beta_{Gp_i} := \beta_{pi_i} \cdot \left[0.184446 + 0.812692 \left(1 - 0.998497\eta_{pi_i} \right)^{\frac{1}{2}} - 0.659603\eta_{pi_i} + 0.445542(\eta_{pi_i})^2 \right]$$

$$\beta_{Lp} = \begin{bmatrix} 0.001561 \\ 0.001697 \end{bmatrix}$$

$$\beta_{Gp} = \begin{bmatrix} 0.001075 \\ 0.001082 \end{bmatrix}$$

3) Determination of integral breadths of Lorentz (L) and Gauss (G) of sample.

determination of integral breadth values of sample (ba) starting of fwhm (fwhma) and lorentzian fraction of pseudo-Voigt function (ha).

$$\beta_a := \left[\text{fwhma} \cdot \frac{\frac{\pi}{2}}{2 (\ln(2))^{\frac{1}{2}}} + \frac{\frac{\pi}{2}}{2} - \frac{\frac{\pi}{2}}{2 (\ln(2))^{\frac{1}{2}}} \right] \cdot \eta_a$$

$$\beta_{La_i} := \beta_{a_i} \cdot \left[0.017475 + 1.500484\eta_{a_i} - 0.534156(\eta_{a_i})^2 \right]$$

$$\beta_{Ga_i} := \beta_{a_i} \cdot \left[0.184446 + 0.812692 \left(1 - 0.998497\eta_{a_i} \right)^{\frac{1}{2}} - 0.659603\eta_{a_i} + 0.445542(\eta_{a_i})^2 \right]$$

$$\beta L_a = \begin{bmatrix} 0.006026 \\ 0.004547 \end{bmatrix}$$

$$\beta G_a = \begin{bmatrix} 0.003461 \\ 0.003814 \end{bmatrix}$$

Remember: $0.6366 \leq f \leq 0.9394$.

Data with $f \geq 0.9394$ are suspect and with $f \leq 0.6366$ are pure Cauchy.

"If f lies outside the above limits, a rare occurrence in practice, then the broadened profile cannot be represented by a Voigt function" (Reference 2).

$$\phi_i := \frac{fwhm_{a_1}}{\beta a_1}$$

$$\phi_i = \begin{bmatrix} 0.720797 \\ 0.757279 \end{bmatrix}$$

4) Deconvolutions to obtain the Gauss and Lorentz physical breadths.

$$\beta L_f := \text{if}(\beta L_{a_1} < \beta L_{p_1}, \text{"negative"}, \beta L_{a_1} - \beta L_{p_1})$$

$$\beta G_f := \text{if} \left[\beta G_{a_1} < \beta G_{p_1}, \text{"imaginary"}, \left[(\beta G_{a_1})^2 - (\beta G_{p_1})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right]$$

$$\beta G_f = \begin{bmatrix} 0.003289 \\ 0.003658 \end{bmatrix}$$

$$\beta L_f = \begin{bmatrix} 0.004465 \\ 0.00285 \end{bmatrix}$$

$$\beta L_{\text{first}} := \beta L_f$$

$$\beta G_{\text{first}} := \beta G_0$$

$$\beta L_{\text{second}} := \beta L_1$$

$$\beta G_{\text{second}} := \beta G_1$$

Beta in degree: to use in BREADTH3 program.

$$\beta L_{\text{fgraus}_1} := \left(\frac{180}{\pi}\right) \cdot \beta L_1$$

$$\beta G_{\text{fgraus}_1} := \left(\frac{180}{\pi}\right) \cdot \beta G_1$$

$$\beta L_{\text{fgraus}} = \begin{bmatrix} 0.25584 \\ 0.163292 \end{bmatrix}$$

$$\beta G_{\text{fgraus}} = \begin{bmatrix} 0.188471 \\ 0.209573 \end{bmatrix}$$

5) Lorentz and Gauss physical breadths for both reflections.

$$\beta L_{\text{first}} = 0.004465$$

$$\beta G_{\text{first}} = 0.003289$$

$$\beta L_{\text{second}} = 0.00285$$

$$\beta G_{\text{second}} = 0.003658$$

$$s_{\text{first}} := \frac{2 \cdot \sin(\theta_{\text{rad}_0})}{\lambda}$$

$$s_{\text{second}} := \frac{2 \cdot \sin(\theta_{\text{rad}_1})}{\lambda}$$

$$s_{\text{first}} = 0.122005$$

$$s_{\text{second}} = 0.245141$$

6) Lorentz and Gauss size and strain components

a) Size components

$$\beta_{\text{sizeL}} := \left[(s_{\text{second}})^2 \cdot \beta L_{\text{first}} - (s_{\text{first}})^2 \cdot \beta L_{\text{second}} \right] \cdot \left[(s_{\text{second}})^2 - (s_{\text{first}})^2 \right]^{-1}$$

$$\beta_{\text{sizeL}} = 0.004997$$

$$\beta_{\text{sizeG}} := \left[\left[\left[s_{\text{second}}^2 \cdot (\beta_{\text{Gfirst}})^2 - (s_{\text{first}})^2 \cdot (\beta_{\text{Gsecond}})^2 \right] \cdot \left[(s_{\text{second}})^2 - (s_{\text{first}})^2 \right]^{-1} \right]^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\beta_{\text{sizeG}} = 0.003159$$

b) Strain components

$$\beta_{\text{strainL}} := \left[\frac{(s_{\text{first}})^2}{(s_{\text{second}})^2 - (s_{\text{first}})^2} \right] \cdot (\beta_{\text{Lsecond}} - \beta_{\text{Lfirst}})$$

$$\beta_{\text{strainL}} = -0.000532$$

$$\beta_{\text{strainG}} := \left[\left[\frac{(s_{\text{first}})^2}{(s_{\text{second}})^2 - (s_{\text{first}})^2} \right] \cdot \left[(\beta_{\text{Gsecond}})^2 - (\beta_{\text{Gfirst}})^2 \right] \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\beta_{\text{strainG}} = 0.000918$$

7) Domain size

a) Size effective or surface-weighted domain size $\langle D \rangle_s$

$$\text{Deff} := \frac{1}{2 \cdot \beta_{\text{sizeL}}}$$

The size effective or surface-weighted domain size $\langle D \rangle_s$:

$$\text{Deff} = 100.058294$$

Plots for analysis

$$L := 0, 10, 500$$

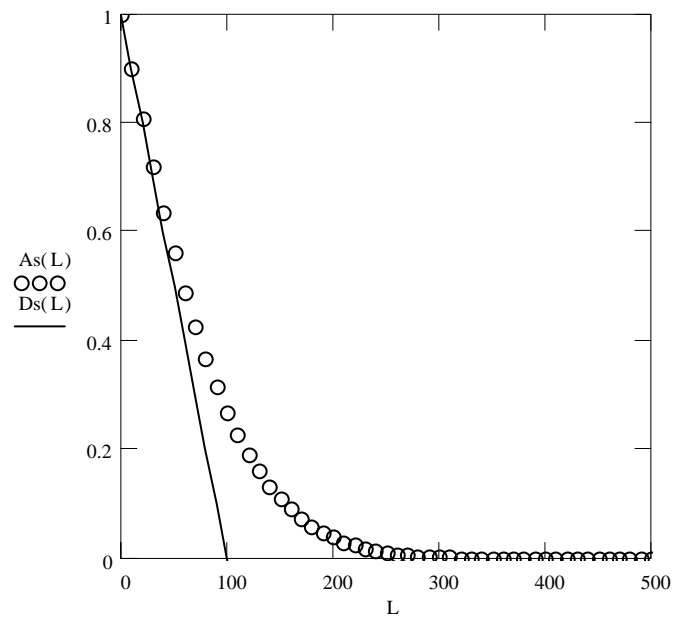
$$\beta_{\text{sizeL}} = 0.004997$$

$$\beta_{\text{sizeG}} = 0.003159$$

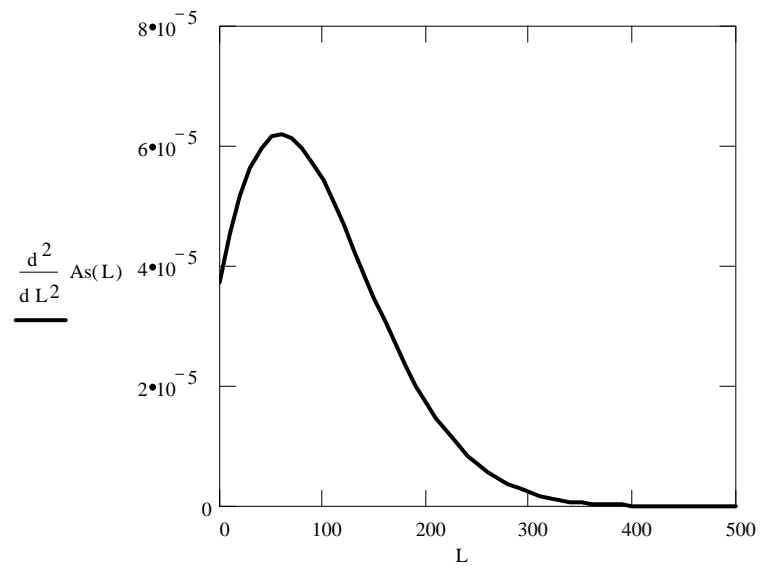
$$A_s(L) := e^{(-2 \cdot L \cdot \beta_{\text{sizeL}}) - \pi \cdot L^2 \cdot (\beta_{\text{sizeG}})^2}$$

$$Ds(L) := As(0) + \left(\frac{0 - As(0)}{Deff} \right) \cdot L$$

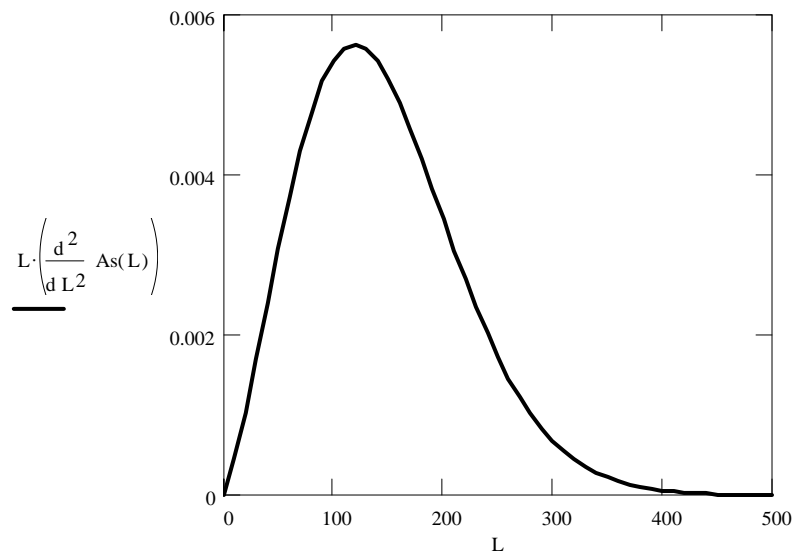
Plot of size coefficients As versus distance L



surface-weighted column-length distribution function $ps(L)$



volume-weighted column-length distribution function $p_v(L)$



b) Volume-weighted domain size $\langle D \rangle_v$

$$k := \frac{\beta \text{size} L}{\left(\frac{1}{\pi^2} \cdot \beta \text{size} G \right)}$$

$$D_v := \left[\frac{e^{-k^2}}{\beta \text{size} G} \right] \cdot (1 - \text{erf}(k))$$

The volume-weighted domain size $\langle D \rangle_v$:

$$D_v = 145.255858$$

The ratio of domain sizes can change in a limited range $1.31 \leq \langle D \rangle_v / \langle D \rangle_s < 2$.

$$\frac{D_v}{D_{\text{eff}}} = 1.451712$$

8) Microstrain $\langle e^2(L) \rangle$ MSS (mean-square strain) and the $(\langle e^2(L) \rangle)^{1/2}$ RMSS (root mean-square strain).

$$\text{MSS}(L) := \left(\frac{1}{s_{\text{first}}^2} \right) \cdot \left[\left[\frac{(\beta \text{strain} G)^2}{2 \cdot \pi} \right] + \left(\frac{\beta \text{strain} L}{\pi^2} \cdot \frac{1}{L} \right) \right]$$

The mean-square strain:

$$\text{MSS}(1000) = 5.387255 \cdot 10^{-6}$$

The root-mean-square strain:

$$\text{RMSS} := \text{if} \left[\text{MSS}(1000) < 0, \text{"imaginary"}, \left(\text{MSS}(1000)^{\frac{1}{2}} \right) \right]$$

$$\text{RMSS} = 0.002321$$

End of program

III.2. Caso teste

Com o objetivo de testar a aplicabilidade desses algoritmos, utilizaram-se os dados de difração de raios X por pó usados no *International size-strain round-robin*, coordenado por Davor Balzar, do NIST. Assim foi possível comparar os resultados obtidos pelos dois algoritmos com aqueles obtidos no *round-robin*.

A amostra de CeO_2 em pó, contendo alargamento de linha devido ao tamanho de cristalito e à microdeformação da rede cristalina, foi sintetizada por Daniel Loüer e Nathalie Audebrand, da Universidade de Rennes. Davor Balzar preparou o padrão para o alargamento instrumental sinterizando CeO_2 em pó.

Os dados de difração, utilizando difratômetro convencional de raios X, foram obtidos por Armel Le Bail da Universidade de Le Mans, cujas condições foram as seguintes:

- $\lambda (\text{CuK}\alpha_1) = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda (\text{CuK}\alpha_2) = 1.5444 \text{ \AA}$, $(\text{CuK}\alpha_2)/(\text{CuK}\alpha_1) = 0.48$, $P = 0.8$.

Os resultados obtidos no “round-robin” revelaram que o tamanho ponderado médio do domínio obtido do volume é $(32 \pm 11) \text{ nm}$ e o tamanho ponderado médio do domínio obtido da área é $(16,8 \pm 2,1) \text{ nm}$. Balzar, no entanto, aceitou que o tamanho do domínio é mais preciso se nenhum efeito de deformação for considerado. O resultado mais preciso para os tamanhos do domínio é $\langle D \rangle_v = (22,6 \pm 0,9) \text{ nm}$ e $\langle D \rangle_s = (16,8 \pm 2,1) \text{ nm}$.

A aplicação da primeira planilha revelou que o tamanho médio de cristalito obtido pela equação de Scherrer é 22,6 nm e que a microdeformação média, obtida pela equação de Wilson-Stokes, é igual a 0,0032. O gráfico de Williamson-Hall deu como resultado 24,6 nm para o tamanho de cristalito e 0,00046 para a microdeformação. A correlação dos pontos em torno da reta é igual a 0,889, indicando que os cristalitos são aproximadamente isotrópicos no tamanho. A figura 9 ilustra isso.

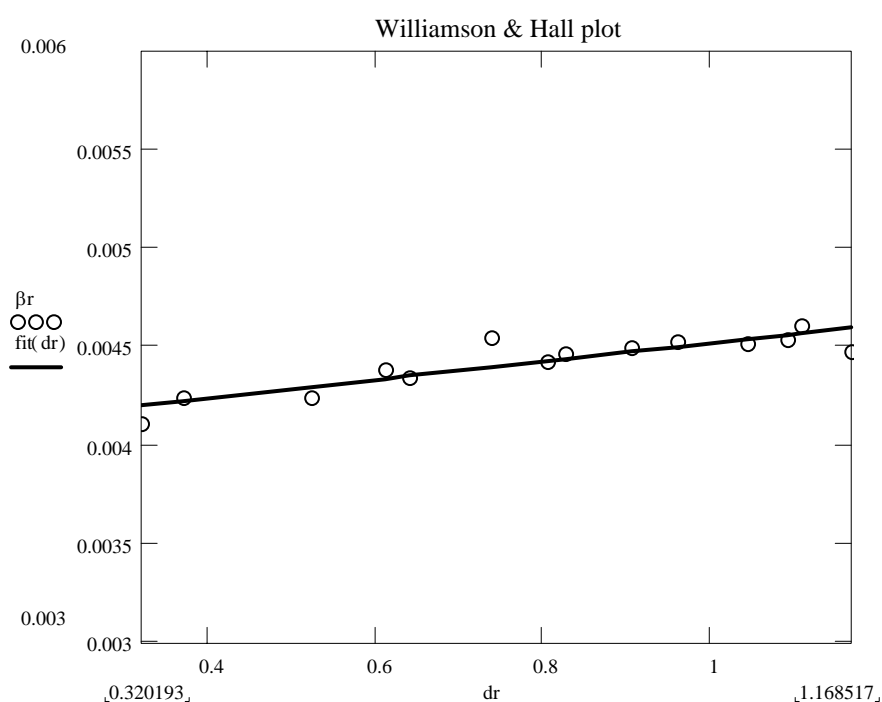


Figura 9: Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de CeO₂. Observar a boa correlação dos pontos em torno a reta ajustada pelos mínimos quadrados, indicando que os cristalitos são aproximadamente isotrópicos no tamanho.

Para o estudo envolvendo a planilha que utiliza o método “double-Voigt”, foram escolhidos os pares de reflexões 002-004, 022-044 e 111-222. Na tabela IV estão os resultados obtidos para os tamanhos de cristalitos e microdeformações utilizando-se estes pares de reflexões.

Tabela IV. Tamanhos ponderados de cristalito obtido do volume $\langle D \rangle_v$ e obtido da superfície $\langle D \rangle_s$ e microdeformação da rede cristalina dos pares de planos 002-004, 022-044 e 111-222, determinados pelo algoritmo que utiliza o método “double-Voigt”.

reflexões	$\langle D \rangle_v$ (nm)	$\langle D \rangle_s$ (nm)	ε
002-004	16,1	11,9	0,0015
022-044	18,1	15,6	0,0016
111-222	16,4	11,5	0,0019

Estes estudos mostram que os resultados obtidos pela primeira planilha aproximam-se dos resultados obtidos no “round-robin”. Os resultados obtidos pela planilha que utiliza o método “double-Voigt” são ligeiramente menores que aqueles obtidos no “round-robin”.

De um modo geral, pode-se afirmar que estes dois algoritmos podem ser utilizados na determinação do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina. É bom lembrar que estes algoritmos podem ser utilizados somente para o caso dos perfis serem aproximadamente simétricos.

CAPÍTULO IV
RESULTADOS E DISCUSSÕES

CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. Refinamento da estrutura, análise quantitativa de fases e estudo qualitativo de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina em amostras de LiCoO_2 preparadas pelo método da combustão e pelo método de Pechini.

IV.1.1. Introdução

Óxidos de lítio com metais de transição, como o LiCoO_2 , têm sido extensivamente estudados como cátodos de baterias de lítio devido a sua alta tensão de saída e sua alta energia específica. É considerado um material com desempenho eletroquímico favorável, e é utilizado em baterias de lítio porque é facilmente obtido quando comparado a outros óxidos.

Estas amostras de LiCoO_2 foram preparadas por Elisabete Santiago, do Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC), da Universidade Federal de São Carlos. Como métodos de preparação foram utilizados a Síntese por Combustão e o Método de Pechini. A falta de utilização de um padrão para o alargamento instrumental do perfil de difração de raios X levou ao estudo qualitativo de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina. Este estudo é baseado na obtenção do gráfico da largura-total-a-meia-altura (fwhm) da função de perfil pseudo-Voigt, em função do ângulo de difração, 2θ . De modo semelhante ao gráfico de Williamson-Hall, o intercepto da curva da fwhm com o eixo das ordenadas, está relacionado com o inverso do tamanho de cristalito e a inclinação dessa curva, com as microdeformações. O programa utilizado foi o DBWS-9807a, executado sob sistema operacional Windows-2000. Os dados de difração de raios X foram obtidos no difratômetro Siemens D5000, operando com tubo de cobre, do LIEC da Universidade Federal de São Carlos. A coleta foi de 15° a 100° , utilizando passos de 0.03° e tempo por passo igual a 10 s.

Em ambos os processos de síntese foram observadas as presenças das fases LiCoO_2 (R $\bar{3}$ m), LiCoO_2 (F d $\bar{3}$ m) e Co_3O_4 (F d $\bar{3}$ m) nas temperaturas de 400°C e 500°C , e somente as fases LiCoO_2 trigonal e Co_3O_4 cúbica nas temperaturas de 600°C e 700°C . Devido a presença de mais de uma fase nos sistemas estudados, utilizou-se o método de Howard-Hill para a análise quantitativa de fases.

Após a identificação das fases, as estruturas de cada fase foram pesquisadas no banco de dados de estrutura ICSD, licenciado para o Instituto de Química de Araraquara. Os códigos ICSD correspondentes às estruturas cristalinas das fases encontradas foram: (i) 74330 para a fase LiCoO_2 ($R\bar{3}mH$); (ii) 74333, modelo estrutural aproximado para a fase LiCoO_2 ($Fd\bar{3}mZ$), uma vez que no banco de dados não existia um modelo estrutural correspondente a esta estequiometria de fase, assim adotou-se o modelo estrutural do composto $\text{Li}_{0,5}\text{Co}_{1,02}\text{O}_2$, que apresenta estrutura cristalina semelhante; e (iii) 63165 para a fase Co_3O_4 ($Fd\bar{3}mS$). As informações estruturais de cada uma dessas fases estão nas tabelas V, VI e VII, respectivamente.

Tabela V. Modelo estrutural adotado para a fase LiCoO_2 ($R\bar{3}mH$), ficha ICSD # 74330.

Óxido de lítio e cobalto (LiCoO_2); grupo espacial $R\bar{3}mH$ (#166), trigonal; $z = 3$						
$a = b = 2,824 (1) \text{ \AA}$ e $c = 13,888 (1) \text{ \AA}$ - $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ - $V = 95,9 \text{ \AA}^3$						
átomos	Wyckoff	x	y	z	sof	B (Å^2)
Li1	3a	0,0	0,0	0,0	0,95	1,6
Co1	3a	0,0	0,0	0,0	0,05	1,6
Li2	3b	0,0	0,0	1/2	0,05	0,9
Co2	3b	0,0	0,0	1/2	0,95	0,9
O1	6c	0,0	0,0	0,2459	1,0	1,13

Tabela VI. Modelo estrutural adotado para a fase LiCoO_2 ($Fd\bar{3}mZ$), ficha ICSD # 74333. No refinamento de Rietveld, foi adotado o fator de ocupação 1,0 para o átomo Co1.

Óxido de lítio e cobalto ($\text{Li}_{0,5}\text{Co}_{1,02}\text{O}_2$); grupo espacial $Fd\bar{3}mZ$ (#227), cúbico; $z = 16$						
$a = 7,992 (1) \text{ \AA}$ - $V = 510,5 \text{ \AA}^3$						
átomos	Wyckoff	x	y	z	sof	B (Å^2)
Li1	8a	1/8	1/8	1/8	1,0	0,96
Co1	16d	1/2	1/2	1/2	0,99	0,96
Co2	16c	0,0	0,0	0,0	0,03	0,96
O1	32e	0,2566 (3)	0,2566 (3)	0,2566 (3)	1,0	1,63

Tabela VII. Modelo estrutural adotado para a fase Co_3O_4 (F d $\bar{3}$ m s), ficha ICSD # 63165.

Tetra-óxido de tricobalto (Co_3O_4); grupo espacial F d $\bar{3}$ m S (#227), cúbico; z = 8						
a = 8,085 (1) Å - V = 528,5 Å ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	sof	B (Å ²)
Co1	16c	1/8	1/8	1/8	1,0	0,38
Co2	8b	1/2	1/2	1/2	1,0	0,28
O1	32e	0,3881 (3)	0,3881 (3)	0,3881 (3)	1,0	0,58

Estes dados estruturais foram utilizados no arquivo de entrada do refinamento de Rietveld realizado com o programa DBWS-9807a.

IV.1.2. Análise quantitativa de fases, refinamento das estruturas pelo método de Rietveld e análise qualitativa de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina.

IV.1.2.1. Amostras preparadas por combustão

A análise quantitativa de fases revela que a quantidade da fase LiCoO_2 cúbica diminui com o aumento de temperatura, desaparecendo nas amostras preparadas a 600°C e 700°C, enquanto que a quantidade da fase LiCoO_2 trigonal aumenta até tornar-se praticamente única nas temperaturas de 600°C e 700°C. Em todas as amostras observa-se uma pequena quantidade da fase Co_3O_4 cúbica. Na tabela VIII estão os resultados da análise quantitativa de fases para as amostras preparadas por combustão.

Tabela VIII. Análise quantitativa de fases pelo método de Howard-Hill realizadas nas amostras preparadas por combustão.

	400°C	500°C	600°C	700°C
Fases	% em massa			
LiCoO_2 trigonal	56	77	99	99
LiCoO_2 cúbica	42	22	ausente	ausente
Co_3O_4 cúbica	2	1	1	1

A análise quantitativa de fases indica que o aumento de temperatura aumenta a estabilidade da fase LiCoO_2 trigonal sem, no entanto, eliminar a presença da fase Co_3O_4 .

A figura 10 ilustra a análise quantitativa de fases realizada com as amostras preparadas por combustão.

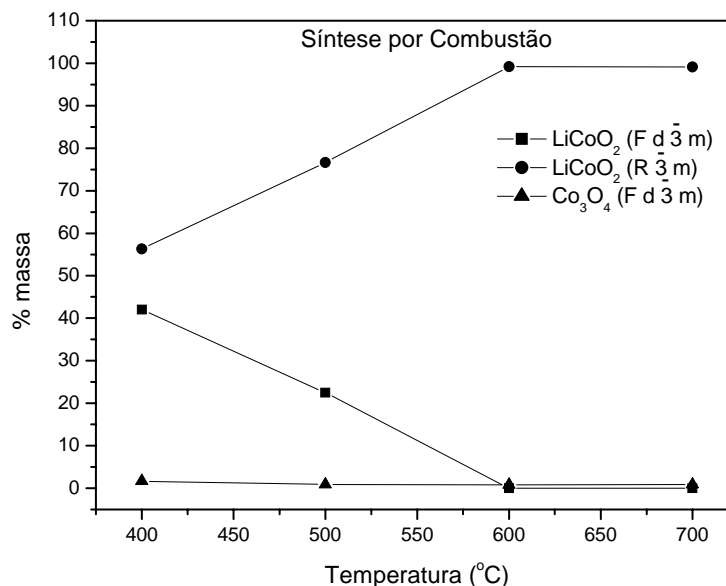


Figura 10. Análise quantitativa de fases realizada com as amostras preparadas por combustão. A fase LiCoO₂ trigonal torna-se praticamente única nas temperaturas de 600°C e 700°C.

Os indicadores da qualidade do refinamento de Rietveld (Young et. al., 2000) estão na tabela IX. De um modo geral observa-se que os refinamentos realizados com as amostras preparadas por combustão foram muito bons.

Tabela IX. Indicadores dos refinamentos de Rietveld para as amostras preparadas por combustão.

Amostra	Rp %	Rwp %	Re %	S
400°C	3,89	4,90	4,59	1,06
500°C	3,79	4,76	4,41	1,08
600°C	3,98	5,04	4,66	1,36
700°C	4,02	5,02	4,52	1,11

Esta boa qualidade pode ser observada diretamente nos gráficos de Rietveld através do exame da curva diferença. Nas figuras 11, 12, 13 e 14, estão os gráficos

de Rietveld dos refinamentos correspondentes às amostras preparadas por combustão a 400°C, 500°C, 600°C e 700°C, respectivamente.

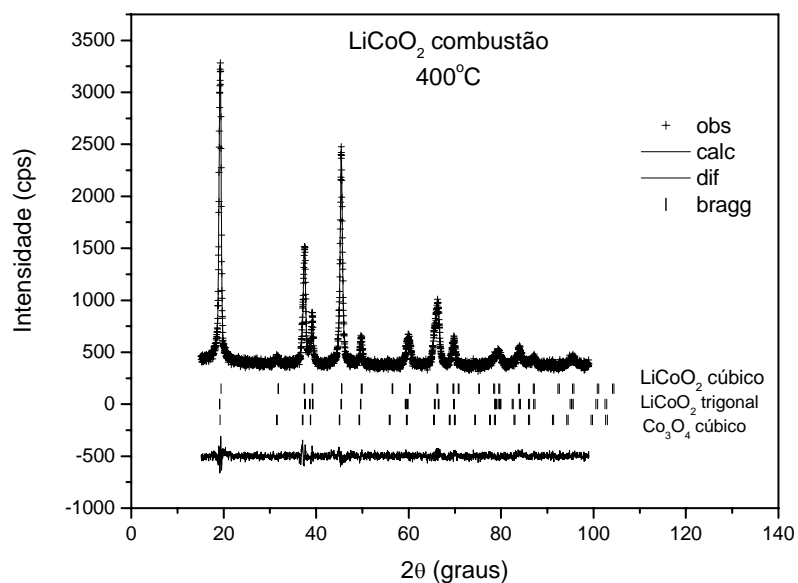


Figura 11. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada por combustão a 400°C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.

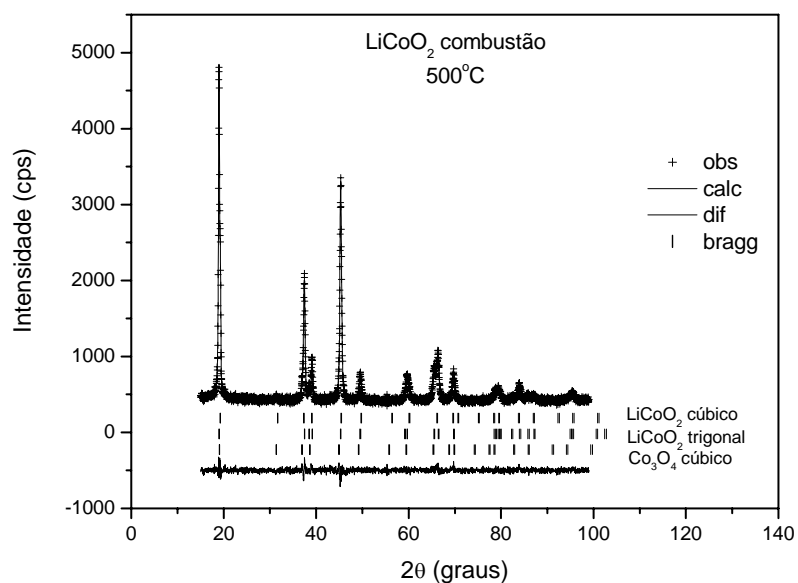


Figura 12. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada por combustão a 500°C. A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.

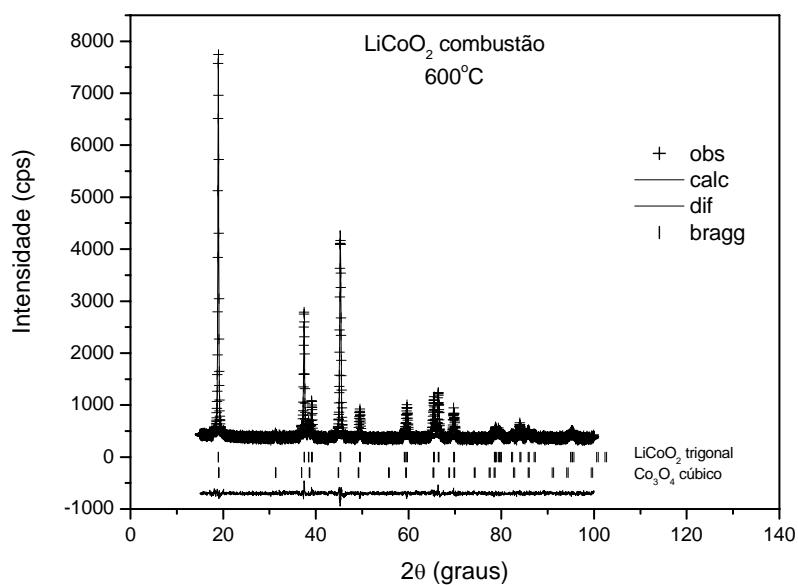


Figura 13. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada por combustão a 600°C. Na temperatura de 600°C observa-se que a fase LiCoO₂ cúbica não está presente.

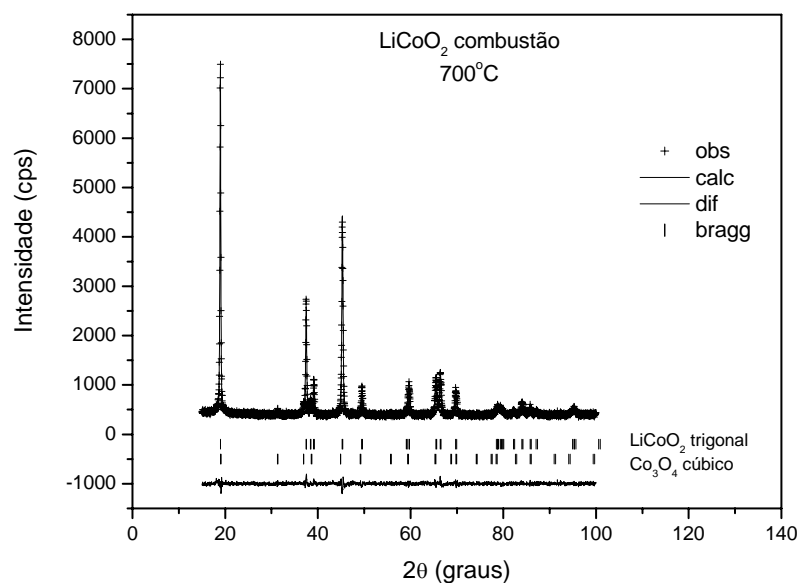


Figura 14. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada por combustão a 700°C. Na temperatura de 700°C observa-se que a fase LiCoO₂ cúbica não está presente.

Uma vez que a fase LiCoO₂ trigonal é a que apresenta maior quantidade, será apresentado apenas o estudo relativo à estrutura dessa fase.

Na tabela X estão os valores das dimensões da cela unitária e o volume da cela unitária da fase LiCoO₂ trigonal nas amostras preparadas por combustão após o refinamento de Rietveld. Observa-se na tabela que o valor do parâmetro *a* diminui com o aumento da temperatura, enquanto que o parâmetro *c* aumenta de valor. Observa-se, também, que o volume da cela unitária diminui com o aumento da temperatura.

Tabela X. Dimensões da cela unitária e volume da cela unitária da fase LiCoO₂ trigonal presente nas amostras preparadas por combustão após o refinamento de Rietveld. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão.

amostras	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
400°C	2,8201 (3)	2,8201 (3)	14,0529 (2)	96,79 (1)
500°C	2,8155 (1)	2,8155 (1)	14,0538 (8)	96,479 (9)
600°C	2,81443 (7)	2,81443 (7)	14,0613 (8)	96,458 (6)
700°C	2,81417 (7)	2,81417 (7)	14,0612 (8)	96,440 (6)

Com relação às posições atômicas na estrutura da fase LiCoO_2 trigonal, a única posição refinável é a posição z do átomo de oxigênio, uma vez que todas as outras posições são especiais. Na tabela XI estão os valores do parâmetro de posição z após o refinamento de Rietveld e os valores do indicador da qualidade do refinamento estrutural, R de Bragg (R_B), para esta fase.

Tabela XI. Parâmetro de posição z do átomo de oxigênio da estrutura da fase LiCoO_2 trigonal após o refinamento de Rietveld.

amostras	z	$R_B(\%)$
400°C	0,2419 (4)	2,46
500°C	0,2400 (4)	2,69
600°C	0,2402 (2)	2,82
700°C	0,2406 (2)	2,56

Observando os valores de R_B na tabela anterior, pode-se afirmar que o refinamento estrutural da fase LiCoO_2 é de boa qualidade.

Como foi citado anteriormente, foi utilizada a função de perfil pseudo-Voigt em todos os refinamentos, esta função utiliza o modelo de Cagliotti et. al. (1958) (equação 98) para ajustar a fwhm.

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (98)$$

onde H é a fwhm, θ é o ângulo de Bragg e U , V , W , são os parâmetros refináveis.

Conhecidos os valores dos parâmetros U , V e W , pode-se avaliar o comportamento da curva da fwhm em função de 2θ para uma dada fase. Baseado no princípio de que o tamanho de cristalito está relacionado com a fwhm e a microdeformação com a inclinação dessa curva, uma análise qualitativa pode ser realizada quando outras curvas são obtidas para uma mesma fase presente em outras amostras.

Os valores dos parâmetros U , V e W após o refinamento de Rietveld para a fase LiCoO_2 trigonal (que é a fase majoritária), presente nas amostras preparadas por combustão, estão na tabela XII.

Tabela XII. Parâmetros U, V e W correspondentes à fase LiCoO_2 trigonal presente nas amostras preparadas por combustão. Os parâmetros sem o desvio padrão foram mantidos fixos para evitar correlação.

	U	V	W
400°C	0,396770	0,08 (2)	0,166600
500°C	0,48(2)	-0,013560	0,054 (2)
600°C	0,19 (3)	-0,01 (2)	0,035 (2)
700°C	0,10 (2)	-0,002 (2)	0,040 (2)

Os valores de U, V e W aplicados ao modelo de Cagliotti et. al. permitiu o estudo comparativo (qualitativo) de tamanho de cristalito e microdeformação entre as fases LiCoO_2 trigonal presentes nas amostras. As curvas obtidas estão na figura 15.

De maneira geral o tamanho de cristalito da fase LiCoO_2 trigonal aumenta com o aumento da temperatura, acompanhado da diminuição da microdeformação da rede cristalina. É possível observar que nas temperaturas de 600°C e 700°C os cristalitos apresentam o mesmo tamanho.

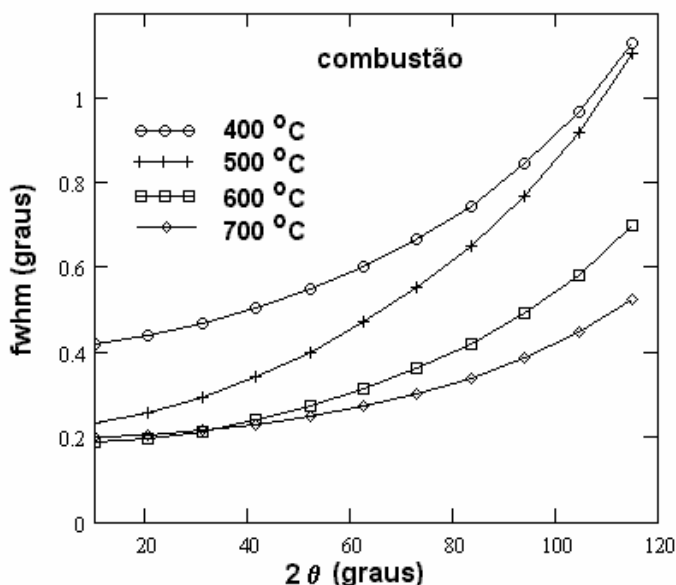


Figura 15. Evolução do tamanho de cristalito e microdeformação da fase trigonal obtida pela síntese por combustão. Observa-se que o cristalito aumenta de tamanho com o aumento de temperatura, acompanhado da diminuição da microdeformação da rede cristalina.

IV.1.2.2. Amostras preparadas pelo método de Pechini

O resultado da análise quantitativa de fases é semelhante à análise realizada com as amostras preparadas por combustão, a quantidade da fase LiCoO_2 cúbica diminui com o aumento de temperatura, desaparecendo nas amostras preparadas a 600°C e 700°C , enquanto que a quantidade da fase LiCoO_2 trigonal aumenta quando o material é tratado nas temperaturas de 600°C e 700°C . Em todas as amostras observa-se uma pequena quantidade da fase Co_3O_4 cúbica. Na tabela XIII estão os resultados da análise quantitativa de fases para as amostras preparadas pelo método de Pechini.

Tabela XIII. Análise quantitativa de fases pelo método de Howard-Hill realizadas nas amostras preparadas pelo método de Pechini.

	400°C	500°C	600°C	700°C
Fases	% em massa			
LiCoO_2 trigonal	84	86	99,5	99,5
LiCoO_2 cúbica	14	13	ausente	ausente
Co_3O_4 cúbica	2	1	0,5	0,5

A análise quantitativa de fases indica que o aumento de temperatura aumenta a estabilidade da fase LiCoO_2 trigonal. Mesmo utilizando outro método de preparação, nota-se que a fase Co_3O_4 permanece presente em todas as amostras. A diferença mais notável em relação ao estudo realizado com as amostras obtidas por combustão, é a quantidade menor da fase LiCoO_2 cúbica obtida nas temperaturas de 400°C e 500°C . Com o método de Pechini uma quantidade maior da fase LiCoO_2 trigonal é obtida, embora nas temperaturas de 600°C e 700°C a quantidade dessa fase permaneça praticamente a mesma.

A figura 16 ilustra a análise quantitativa de fases realizadas com as amostras preparadas pelo método de Pechini.

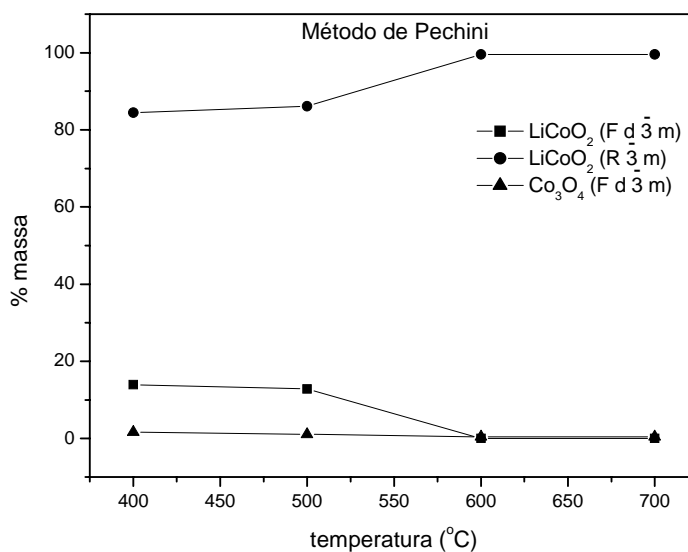


Figura 16. Análise quantitativa de fases realizada com as amostras preparadas pelo método de Pechini. Nota-se a quantidade menor da fase LiCoO₂ cúbica obtida em relação ao método da combustão.

A boa qualidade dos refinamentos pode ser verificada pelo exame dos valores dos indicadores da qualidade do refinamento de Rietveld que estão na tabela XIV. Os valores dos indicadores não sofreram alteração significativa em relação ao estudo feito com as amostras preparadas por combustão.

Tabela XIV. Indicadores dos refinamentos de Rietveld para as amostras preparadas por combustão.

Amostra	Rp %	Rwp %	Re %	S
400°C	3,88	4,92	4,57	1,07
500°C	3,99	5,07	4,65	1,09
600°C	4,15	5,25	4,71	1,11
700°C	4,03	5,10	4,49	1,13

Nas figuras 17, 18, 19 e 20, estão os gráficos de Rietveld dos refinamentos correspondentes às amostras preparadas pelo método de Pechini a 400°C, 500°C, 600°C e 700°C, respectivamente.

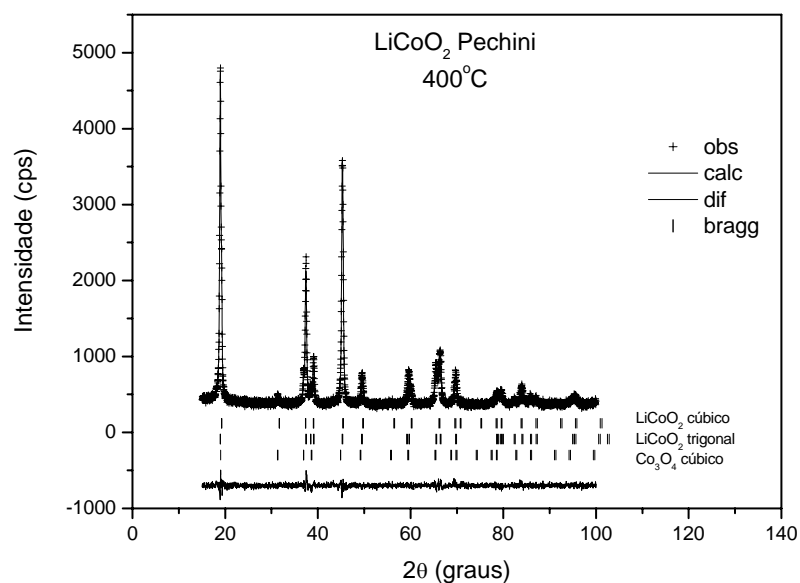


Figura 17. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada pelo método de Pechini a 400°C . A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.

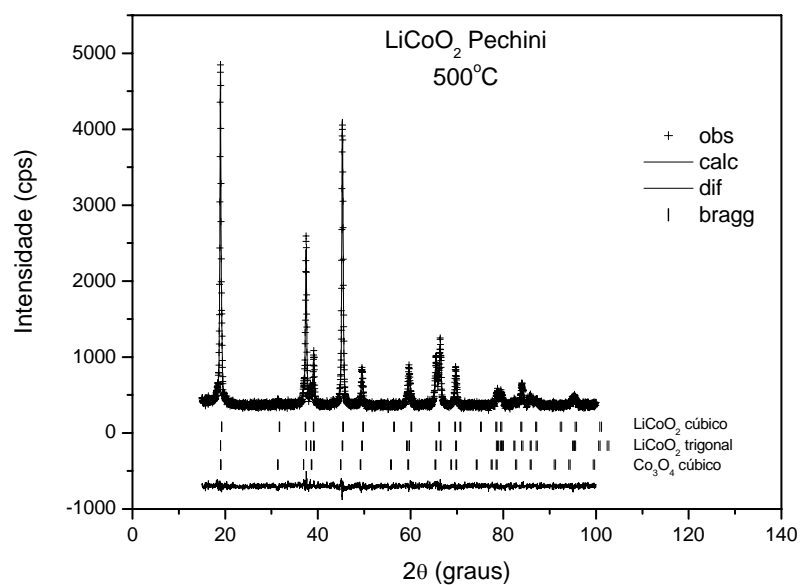


Figura 18. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada pelo método de Pechini a 500°C . A curva da diferença entre o perfil observado e o perfil calculado indica a boa qualidade do refinamento.

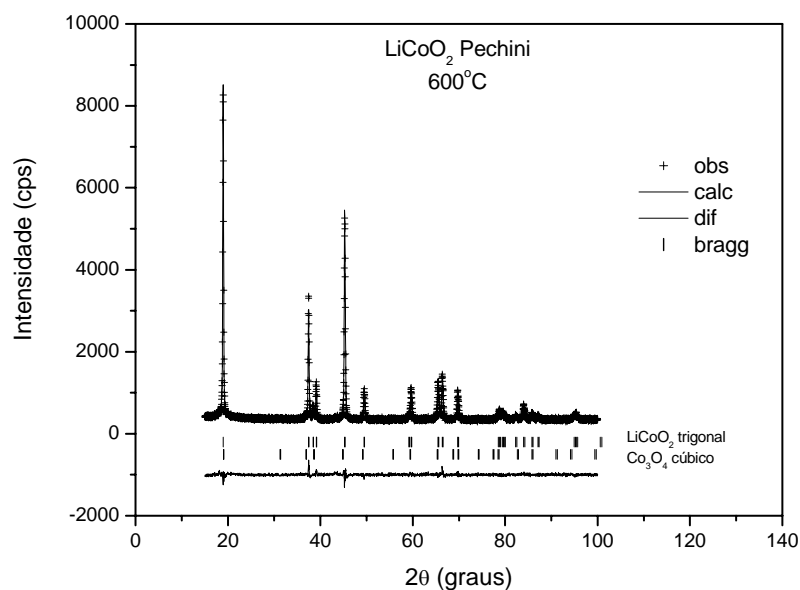


Figura 19. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada pelo método de Pechini a 600°C. Na temperatura de 600°C observa-se que a fase LiCoO_2 cúbica não está presente.

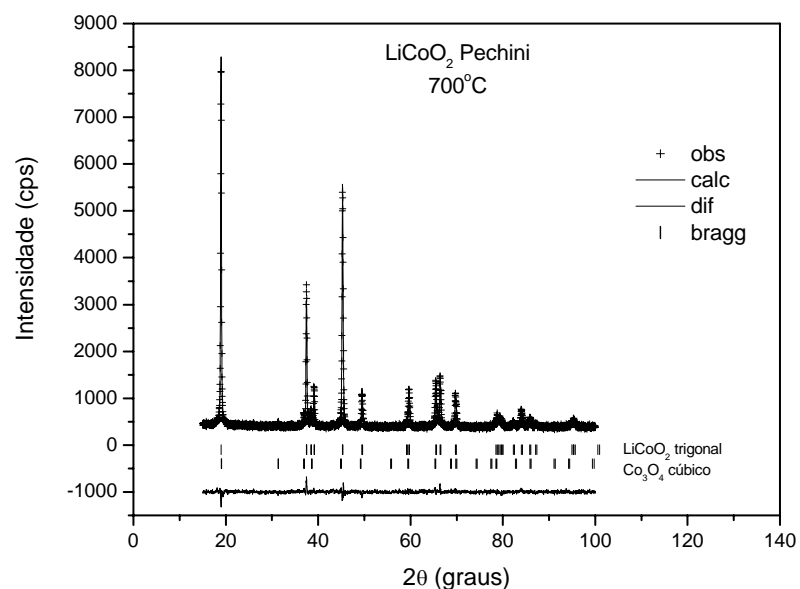


Figura 20. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra preparada pelo método de Pechini a 700°C. Na temperatura de 700°C observa-se que a fase LiCoO_2 cúbica não está presente.

Uma vez que a fase LiCoO_2 trigonal é a que apresenta maior quantidade, será apresentado apenas o estudo relativo à estrutura dessa fase.

Na tabela XV estão os valores das dimensões da cela unitária e o volume da cela unitária da fase LiCoO_2 trigonal nas amostras preparadas pelo método de Pechini após o refinamento de Rietveld. As dimensões da cela unitária dessas amostras comportam-se de maneira diferente daquela observada nas amostras preparadas por combustão. Observa-se, em particular, que as dimensões da cela unitária e o volume da fase LiCoO_2 trigonal obtida pelo método de Pechini a 600°C e 700°C são estatisticamente os mesmos.

Tabela XV. Dimensões da cela unitária e volume da cela unitária da fase LiCoO_2 trigonal presente nas amostras preparadas pelo método de Pechini após o refinamento de Rietveld. Os números entre parênteses indicam o desvio padrão.

amostras	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
400°C	2,81469 (9)	2,81469 (9)	14,0469 (1)	96,377 (5)
500°C	2,8158 (1)	2,8158 (1)	14,057 (1)	96,52 (1)
600°C	2,81501 (6)	2,81501 (6)	14,0562 (6)	96,463 (5)
700°C	2,81502 (6)	2,81502 (6)	14,0568 (6)	96,467 (5)

Na tabela XVI estão os valores do parâmetro de posição **z** após o refinamento de Rietveld e os valores do indicador da qualidade do refinamento estrutural, R de Bragg (R_B), para a fase LiCoO_2 trigonal. Observa-se que o refinamento estrutural da fase LiCoO_2 trigonal presente nas amostras preparadas pelo método de Pechini é de boa qualidade.

Tabela XVI. Parâmetro de posição **z** do átomo de oxigênio da estrutura da fase LiCoO_2 trigonal após o refinamento de Rietveld.

amostras	z	R_B (%)
400°C	0,2404 (3)	2,34
500°C	0,2399 (3)	3,05
600°C	0,2415 (2)	2,67
700°C	0,2417 (2)	3,73

Os valores dos parâmetros U, V e W da fase LiCoO_2 , necessários para a análise qualitativa de tamanho e deformação, estão na tabela XVII.

Tabela XVII. Parâmetros U, V e W correspondentes à fase LiCoO_2 trigonal presente nas amostras preparadas pelo método de Pechini.

	U	V	W
400°C	0,62 (7)	-0,23 (5)	0,107 (7)
500°C	0,32 (3)	-0,16 (2)	0,075 (4)
600°C	0,11 (1)	-0,03 (1)	0,034 (2)
700°C	0,11 (1)	-0,04 (1)	0,037 (1)

As curvas da fwhm em função de 2θ estão na figura 21.

De maneira geral o tamanho de cristalito da fase LiCoO_2 trigonal aumenta com o aumento da temperatura, acompanhado da diminuição da microdeformação da rede cristalina. É possível observar que nas temperaturas de 600°C e 700°C os cristalitos apresentam o mesmo tamanho e a mesma microdeformação.

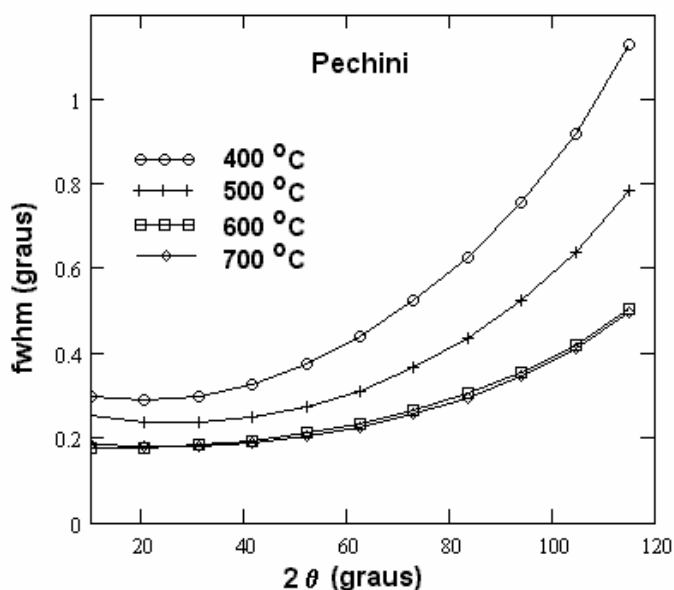


Figura 21. Evolução do tamanho de cristalito e microdeformação da fase LiCoO_2 trigonal obtida pelo método de Pechini. Observa-se que o cristalito aumenta de tamanho com o aumento de temperatura, acompanhado da diminuição da microdeformação da rede cristalina. Nota-se, também, que os cristalitos da fase LiCoO_2 trigonal apresentam mesmo tamanho e mesma microdeformação nas temperaturas de 600°C e 700°C.

Um estudo comparativo de tamanho e deformação entre os métodos de obtenção da pode ser feito. Na figura 22 observa-se que a 600°C o tamanho de cristalito é o mesmo para os dois métodos, mas a microdeformação é maior quando se utiliza o método da combustão.

Na figura 23 observa-se que o cristalito da fase LiCoO_2 trigonal é ligeiramente maior quando se utiliza o método de Pechini. A inclinação da curva também sugere que a microdeformação é um pouco maior quando se utiliza este método. No entanto, estas conclusões só poderiam ser confirmadas com um estudo quantitativo de tamanho-deformação.

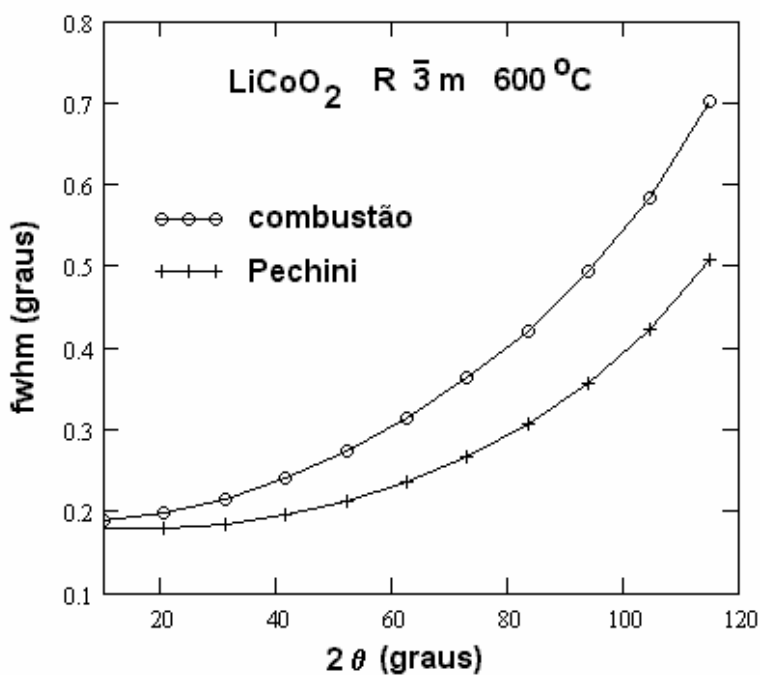


Figura 22. Estudo comparativo de tamanho e deformação entre os métodos utilizados para se obter a fase LiCoO_2 trigonal a 600°C. Observa-se que os cristalitos apresentam o mesmo tamanho a 600°C, mas a microdeformação é maior quando se utiliza o método da combustão.

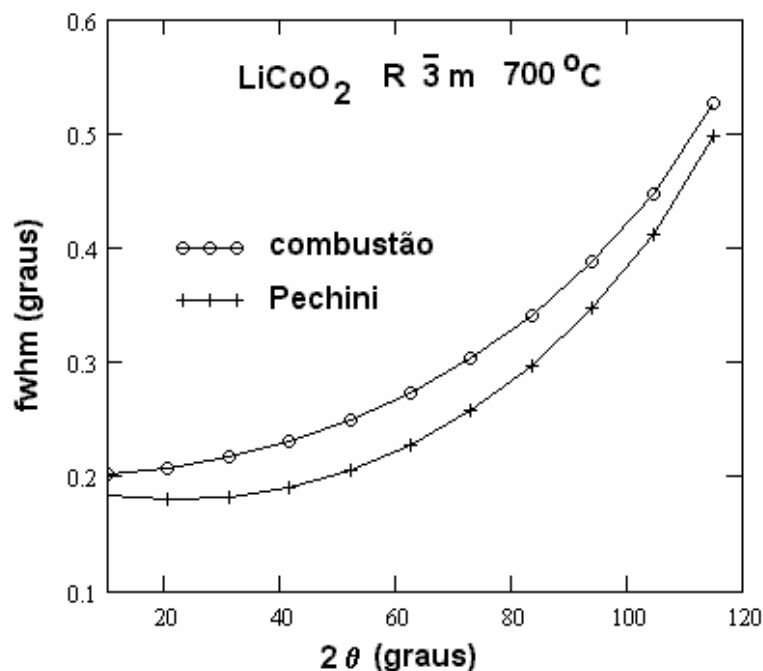


Figura 23. Estudo comparativo de tamanho-deformação entre os métodos utilizados para se obter a fase LiCoO₂ trigonal a 700°C. Observa-se que tanto os cristallitos quanto as microdeformações são maiores quando se utiliza o método de Pechini.

IV.2. Amostras de SnO₂ não dopada e dopadas com 5% de cério ou 5% de ítrio ou 5% de lantânio tratadas termicamente a 550°C, 720°C, 820°C, 920°C, 1000°C e 1100°C

IV.2.1. Introdução

Os sistemas estudados têm como base a cerâmica SnO₂ tetragonal (grupo espacial P 4₂ m n m), com estrutura semelhante à do rutilo. O SnO₂ é um semicondutor do tipo-n que possui várias aplicações tecnologicamente interessantes, como catalisadores, sensores de gás, dispositivos optoeletrônicos ou dispositivos fotovoltaicos. Estas aplicações requerem que os dispositivos produzidos com SnO₂ se apresentem na forma de filmes, materiais densos, ou na forma de materiais porosos, dependendo do tipo de aplicação.

Sistemas cerâmicos baseados em SnO₂ foram preparados por Adelfton Pereira Maciel do LIEC – São Carlos via rota química de solução orgânica de citratos. Devido à presença de mais de uma fase em algumas amostras, optou-se pela análise microestrutural obtida pelo Método de Rietveld. O programa utilizado foi

o DBWS-9807a executado sob sistema operacional Windows[®] ME. A função de perfil adotada foi a Tompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modificada por Young e Desai (TCHZ) (1989). Os padrões de difração foram obtidos no equipamento Siemens D-5000 do LIEC – São Carlos – operando com tubo de cobre a 40 kV e 30 mA. A varredura foi realizada na região entre 20° a 110°, com passos de 0.02°, tempo por passo igual a 8 s e fendas de divergência e recepção iguais a 0,2 mm. O padrão utilizado para o alargamento instrumental foi o quartzo.

Neste estudo fez-se uma pré-análise do alargamento instrumental utilizando o quartzo como padrão. Após o refinamento de Rietveld do padrão de quartzo, foram determinados os parâmetros U, V, W, X e Y da fwhm da função de perfil TCHZ (tabela XVIII).

Tabela XVIII: Parâmetros da largura-total-a-meia-altura da função de perfil TCHZ para o padrão de quartzo.

amostra	U	V	W	Z	X	Y
quartzo	0.0	0.00463	0.00504	0.0	0.00553	0.04817

Esta largura-total-a-meia-altura foi utilizada como padrão de alargamento instrumental para o refinamento de Rietveld de todas as amostras. Foram refinados os parâmetros U, Z, X e Y até se obter o melhor ajuste de perfil. Os parâmetros V e W permanecem constante durante todo o refinamento porque estão ligados às características instrumentais.

Segundo as equações (72) e (73), o parâmetro U está ligado à microdeformação gaussiana, Z ao tamanho de cristalito gaussiano, X à microdeformação lorentziana, e Y ao tamanho de cristalito lorentziano. De modo especial, o programa DBWS-9807a fornece o resultado para o tamanho de cristalito e microdeformação no seu arquivo de saída e na caixa de diálogo do DOS, na medida em que o refinamento avança.

Como alguns dos sistemas SnO₂ estudados apresentaram mais de uma fase, foi realizada a análise quantitativa de fases pelo método de Howard-Hill.

Foi observado que os difratogramas das amostras de SnO₂ não dopadas apresentaram picos correspondentes à radiação de tungstênio. Estes picos são

devidos à contaminação que o filamento provoca no tubo de raios X com o tempo de uso. Assim simulou-se uma segunda fase SnO_2 tetragonal com parâmetros da cela unitária ajustados para o comprimento de onda da radiação de tungstênio.

IV.2.2. Análise quantitativa de fases, refinamento de Rietveld e análise isotrópica do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina.

Além do sistema não dopado, foram estudados sistemas dopados com 5% de cério, ou ítrio, ou lantânio, tratados termicamente a 550°C , 700°C , 800°C , 900°C , 1000°C e 1100°C . Todas as amostras apresentaram como fase principal a fase SnO_2 tetragonal, sendo que nas amostras não dopadas esta foi a única fase identificada. Na tabela XIX estão apenas as fases secundárias identificadas nestes sistemas.

Tabela XIX. Fases secundárias identificadas nos sistemas SnO_2 dopados com 5% de cério, ou ítrio, ou lantânio, tratados termicamente a 550°C , 700°C , 800°C , 900°C , 1000°C e 1100°C . Os sistemas de fase única são constituídos exclusivamente por SnO_2 tetragonal.

Amostras	Fases identificadas					
	550°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
5% Ce	Fase única	Fase única	Fase única	Fase única	CeO_2 cúbico	CeO_2 cúbico
5% Y	Fase única	Fase única	$\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ cúbico	$\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ cúbico	$\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ cúbico	$\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ cúbico
5% La	Fase única	Fase única	Fase única	Fase única	Fase única	La_2SnO_7 cúbico

A fase CeO_2 cúbico tem grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e as fases $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ cúbico e La_2SnO_7 cúbico têm grupo espacial $Fd\bar{3}m$.

As estruturas das fases encontradas foram pesquisadas no banco de dados ICSD e estão nas tabelas XX, XXI, XXII e XXIII.

Tabela XX. Modelo estrutural adotado para a fase SnO_2 ($P 4_2/m n m$), ficha ICSD # 84576.

Óxido de estanho (SnO_2); grupo espacial $P 4_2/m n m$ (#136), tetragonal; $z = 2$					
$a = 4,737 (0)$, $c = 3,186 (0) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ - $V = 71,5 \text{ \AA}^3$					
átomos	Wyckoff	x	y	z	sof
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0
O	4f	0,30562 (9)	0,30562 (9)	0,0	1,0

Tabela XXI. Modelo estrutural adotado para a fase CeO_2 ($F m \bar{3} m$), ficha ICSD # 72155.

Óxido de cério (CeO_2); grupo espacial $F m \bar{3} m$ (#225), cúbico; $z = 4$					
$a = 5,412 (0) \text{ \AA}$ - $V = 158,6 \text{ \AA}^3$					
Átomos	Wyckoff	x	y	z	sof
Ce	4a	0,0	0,0	0,0	1,0
O	8c	0,25	0,25	0,25	1,0

Tabela XXII. Modelo estrutural adotado para a fase $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($F d \bar{3} m Z$), ficha ICSD # 84805.

Di-estanoato de di-ítrio ($\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$); grupo espacial $F d \bar{3} m Z$ (#227), cúbico; $z = 8$					
$a = 10,336 (0) \text{ \AA}$ - $V = 1104,2 \text{ \AA}^3$					
Átomos	Wyckoff	x	Y	z	sof
Y	16d	0,5	0,5	0,5	1,0
Sn	16c	0,0	0,0	0,0	1,0
O1	48f	0,3342 (2)	0,125	0,125	1,0
O2	8b	0,375	0,375	0,375	1,0

Tabela XXIII. Modelo estrutural adotado para a fase $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($F d \bar{3} m Z$), ficha ICSD # 84743.

Di-estanoato de di-lantânio ($\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$); grupo espacial $F d \bar{3} m Z$ (#227), cúbico; $z = 8$					
$a = 10,703 (0) \text{ \AA}$ - $V = 1225,9 \text{ \AA}^3$					
Átomos	Wyckoff	x	y	z	sof
La	16d	0,5	0,5	0,5	1,0
Sn	16c	0,0	0,0	0,0	1,0
O1	48f	0,3342 (2)	0,125	0,125	1,0
O2	8b	0,375	0,375	0,375	1,0

IV.2.2.1. Refinamento de Rietveld e análise isotrópica do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina das amostras de SnO_2 não dopadas, tratadas termicamente a 550°C , 700°C , 800°C , 900°C , 1000°C e 1100°C .

Os resultados dos refinamentos realizados com este grupo de amostras estão na tabela XXIV. Observa-se que a qualidade dos refinamentos é boa.

Tabela XXIV. Resultados obtidos após o refinamento Rietveld realizado com as amostras de SnO₂ não dopadas.

SnO₂ não dopado tratado termicamente a 550°C						
a = 4,7364 (3) Å; c = 3,1864 (2) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,482 (7) Å ³ ; d = 6,999 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0427
O	4f	0,3024 (6)	0,3024 (6)	0,0	1,0	0,3850
Rp = 5,88%; Rwp = 7,82%; Re = 5,71; S = 1,37; R _B = 1,56; razão c/a = 0,6727						
SnO₂ não dopado tratado termicamente a 700°C						
a = 4,7372 (1) Å; c = 3,18621 (9) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,502 (3) Å ³ ; d = 6,997 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,642
O	4f	0,3045 (5)	0,3045 (5)	0,0	1,0	0,3974
Rp = 5,78%; Rwp = 8,21%; Re = 5,70; S = 1,44; R _B = 1,81; razão c/a = 0,6725						
SnO₂ não dopado tratado termicamente a 800°C						
a = 4,7372 (1) Å; c = 3,18624 (8) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,502 (3) Å ³ ; d = 6,997 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	Y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0603
O	4f	0,3044 (5)	0,3044 (5)	0,0	1,0	0,5144
Rp = 5,70%; Rwp = 8,37%; Re = 5,71; S = 1,46; R _B = 1,54; razão c/a = 0,6726						
SnO₂ não dopado tratado termicamente a 900°C						
a = 4,73723 (9) Å; c = 3,18618 (6) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,502 (2) Å ³ ; d = 6,997 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	Y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,2306
O	4f	0,3028 (6)	0,3028 (6)	0,0	1,0	0,9033
Rp = 5,89%; Rwp = 8,50%; Re = 5,67; S = 1,50; R _B = 1,92; razão c/a = 0,6725						
SnO₂ não dopado tratado termicamente a 1000°C						
a = 4,73703 (6) Å; c = 3,18621 (4) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,497 (2) Å ³ ; d = 6,998 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	Y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0406
O	4f	0,3036 (4)	0,3036 (4)	0,0	1,0	0,2161
Rp = 5,12%; Rwp = 7,33%; Re = 5,82; S = 1,25; R _B = 1,67; razão c/a = 0,6726						
SnO₂ não dopado tratado termicamente a 1100°C						
a = 4,73717 (5) Å; c = 3,18627 (4) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,502 (1) Å ³ ; d = 6,997 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	Y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,2146
O	4f	0,3033 (5)	0,3033 (5)	0,0	1,0	0,9689
Rp = 5,70%; Rwp = 7,91%; Re = 5,61; S = 1,40; R _B = 2,97; razão c/a = 0,6726						

Observa que amostras tratadas a temperaturas mais baixas apresentam um erro de estrutura (R_B) maior, principalmente devido à baixa cristalinidade dessas amostras em relação às amostras obtidas a temperaturas maiores.

Os gráficos de Rietveld correspondentes a estes refinamentos estão nas figuras de 24 a 29.

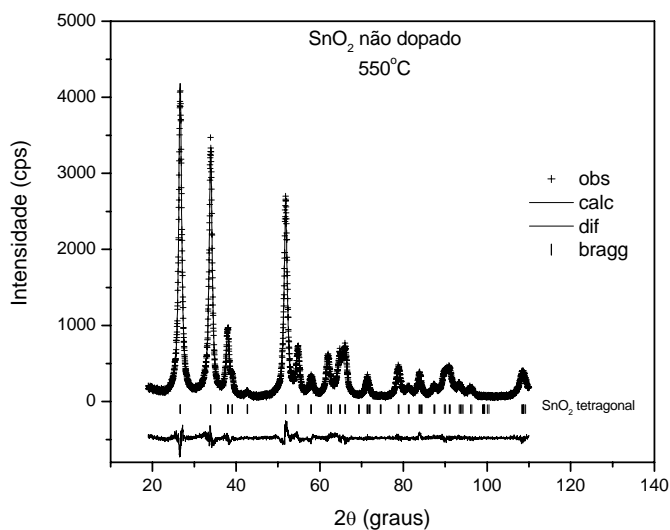


Figura 24. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO_2 não dopada, tratada termicamente a 550°C . A curva diferença indica a dificuldade de se obter um bom refinamento estrutural.

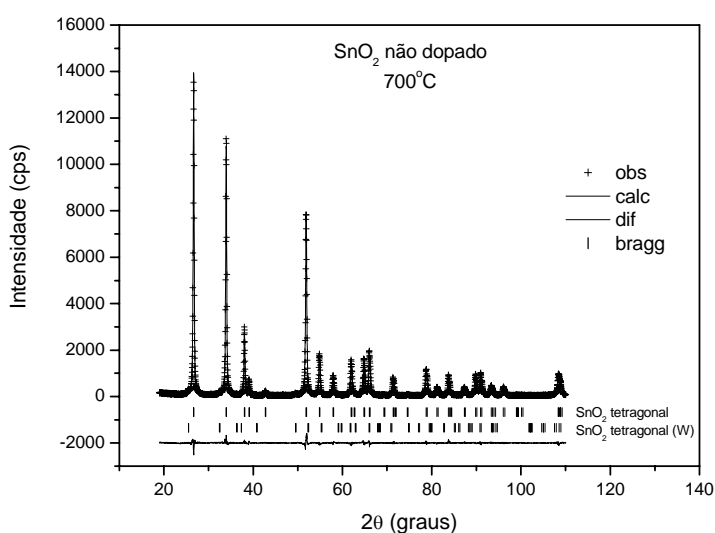


Figura 25. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO_2 não dopada, tratada termicamente a 700°C . Nota-se a presença da contaminação do difratograma pela radiação de tungstênio.

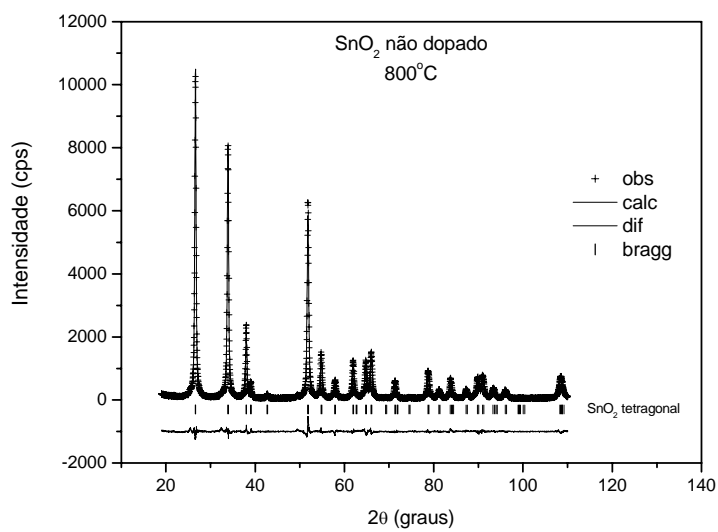


Figura 26. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO_2 não dopada, tratada termicamente a 800°C .

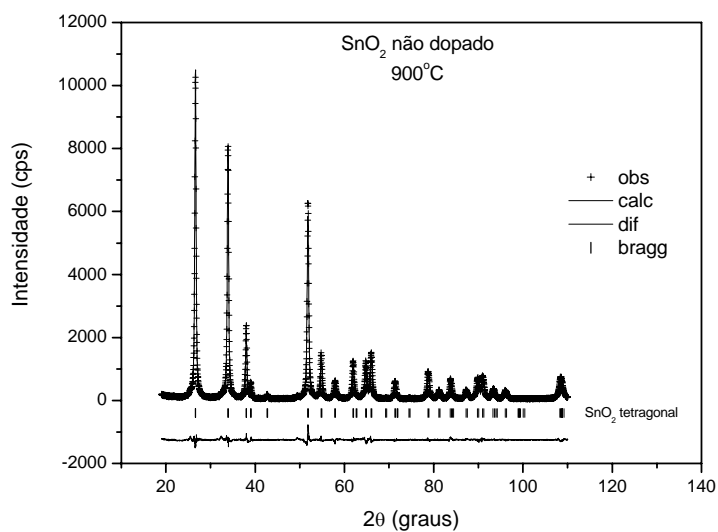


Figura 27. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO_2 não dopada, tratada termicamente a 900°C .

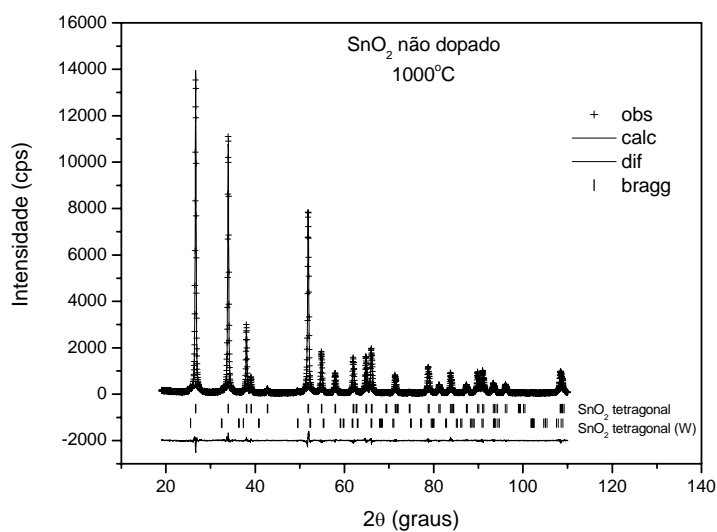


Figura 28. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO_2 não dopada, tratada termicamente a 1000°C . Nota-se a presença da contaminação do difratograma pela radiação de tungstênio.

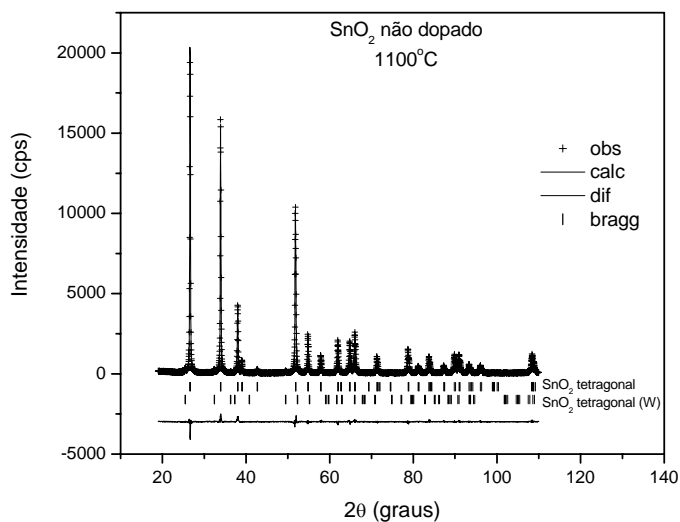


Figura 29. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO_2 não dopada, tratada termicamente a 1100°C . Nota-se a presença da contaminação do difratograma pela radiação de tungstênio.

Na tabela XXV estão os resultados dos parâmetros da largura-total-a-meia-altura, os tamanhos de cristalito e as microdeformações da rede cristalina da fase SnO₂ tetragonal obtidos após os refinamentos de Rietveld das amostras de SnO₂ não dopadas. Observa-se na tabela que o tamanho de cristalito aumenta com a conseqüente diminuição da microdeformação da rede cristalina. Isto pode ser explicado pela diminuição das tensões internas no cristal na medida em que ele cresce.

Tabela XXV: Parâmetros da largura-total-a-meia-altura, tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase SnO₂ tetragonal após os refinamentos de Rietveld das amostras de SnO₂ não dopadas.

amostra	U	Z	X	Y	Tamanho de cristalito (Å)	Microdeformação
550°C	0,120 (8)	0,05 (2)	0,2 (1)	0,66 (4)	127,3	0,00411
700°C	0,03 (2)	0,083 (3)	0,12 (5)	0,29 (2)	326,5	0,00207
800°C	0,02 (1)	0,006 (2)	0,07 (4)	0,24 (2)	397,0	0,00142
900°C	0,007 (6)	0,003780	0,0053	0,226 (5)	447,0	0,000742
1000°C	0,0	0,0045 (6)	0,05 (2)	0,147 (6)	659,5	0,000410
1100°C	0,0	0,0017 (3)	0,12 (1)	0,072 (4)	1587	0,00102

IV.2.2.2. Refinamento de Rietveld, análise quantitativa de fases e análise isotrópica do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina das amostras de SnO₂ dopadas com 5% de ítrio, tratadas termicamente a 550°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

O refinamento das estruturas dessas amostras foi realizado sem considerar a substituição do átomo de estanho pelo átomo de cério. Os indicadores da qualidade dos refinamentos indicam que os refinamentos são considerados bons.

Os resultados dos refinamentos realizados com este grupo de amostras e as análises quantitativas de fases estão na tabela XXVI.

Novamente observa-se que a amostra tratada a 550°C apresenta os piores indicadores, devido principalmente à sua baixa cristalinidade.

A partir da temperatura de 800°C observa-se o aparecimento de uma segunda fase, Y₂Sn₂O₇ cúbica, que tem sua quantidade aumentada com o aumento da temperatura. Isto pode levar à conclusão de que o átomo de ítrio substitui o átomo de estanho a temperaturas mais baixas. Nas temperaturas mais altas, ocorre

segregação do dopante para formar nova fase. No entanto, isto só poderia ser confirmado por análises complementares, como o EXAFS ou a “Pair Distribution Function” (PDF), a fim de verificar qual a coordenação do átomo de ítrio, pois pode estar ocorrendo a formação de solução sólida, ao invés de substituição do átomo de estanho. A PDF atômica vem sendo utilizada (Proffen et. al., 2002) para solucionar a estrutura de materiais com reduzida ordem de longo alcance, como ocorre em materiais nanocristalinos. É uma função que dá o número de átomos em uma camada esférica de espessura unitária a uma distância r de um átomo de referência, dá a probabilidade de achar um átomo a uma distância r de outro átomo, em outras palavras, fornece a distribuição do comprimento de ligação do material. A PDF é obtida via transformada de Fourier dos dados de espalhamento das contribuições de Bragg e do espalhamento difuso. No entanto, a obtenção da PDF requer o uso de uma fonte intensa de radiação X (luz síncrotron) ou nêutrons.

Problema semelhante ocorre nos outros sistemas dopados, como será observado adiante.

Tabela XXVI. Resultados obtidos após o refinamento Rietveld realizado com as amostras de SnO₂ dopadas com 5% de ítrio. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento.

SnO₂ dopado com 5% de ítrio tratado termicamente a 550°C; sistema de fase única						
a = 4,746 (1) Å; c = 3,1982 (7) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 72,02 (3) Å ³ ; d = 6,947 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,4777
O	4f	0,292 (1)	0,292 (1)	0,0	1,0	0,4929
Rp = 7,14%; Rwp = 9,28%; Re = 7,64; S = 1,21; R _B = 2,52; razão c/a = 0,6739 (6)						
SnO₂ dopado com 5% de ítrio tratado termicamente a 700°C; sistema de fase única						
a = 4,7440 (7) Å; c = 3,1954 (5) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,91 (2) Å ³ ; d = 6,957 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,3880
O	4f	0,294 (1)	0,294 (1)	0,0	1,0	0,7324
Rp = 7,18%; Rwp = 9,48%; Re = 7,66; S = 1,21; R _B = 3,10; razão c/a = 0,6736 (6)						
SnO₂ dopado com 5% de ítrio tratado termicamente a 800°C; sistema de duas fases						
a = 4,7420 (6) Å; c = 3,1934 (4) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,81 (2) Å ³ ; d = 6,968 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,27 (6)
O	4f	0,2964 (9)	0,2964 (9)	0,0	1,0	0,5 (2)
Rp = 7,32%; Rwp = 9,52%; Re = 7,71; S = 1,23; R _B = 2,37; razão c/a = 0,6734						
Análise quantitativa de fases: 98,5% SnO ₂ e 1,5% Y ₂ Sn ₂ O ₇ (em massa).						
SnO₂ dopado com 5% de ítrio tratado termicamente a 900°C; sistema de duas fases						
a = 4,7414 (5) Å; c = 3,1907 (3) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,73 (1) Å ³ ; d = 6,975 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,22 (4)
O	4f	0,2983 (9)	0,2983 (9)	0,0	1,0	0,6 (1)
Rp = 7,45%; Rwp = 9,78%; Re = 7,73; S = 1,26; R _B = 2,83; razão c/a = 0,6729 (3)						
Análise quantitativa de fases: 98,0% SnO ₂ e 2,0% Y ₂ Sn ₂ O ₇ (em massa)						
SnO₂ dopado com 5% de ítrio tratado termicamente a 1000°C; sistema de duas fases						
a = 4,7390 (3) Å; c = 3,1886 (2) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,610 (9) Å ³ ; d = 6,987 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,23 (4)
O	4f	0,2990 (8)	0,2990 (8)	0,0	1,0	1,0 (2)
Rp = 7,03%; Rwp = 9,37%; Re = 7,65; S = 1,22; R _B = 2,26; razão c/a = 0,6728 (2)						
Análise quantitativa de fases: 96,5% SnO ₂ e 3,5% Y ₂ Sn ₂ O ₇ (em massa)						
SnO₂ dopado com 5% de ítrio tratado termicamente a 1100°C						
a = 4,7376 (1) Å; c = 3,18648 (9) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,520 (3) Å ³ ; d = 6,996 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,23 (2)
O	4f	0,3035 (7)	0,3035 (7)	0,0	1,0	0,7 (1)
Rp = 6,40%; Rwp = 9,12%; Re = 7,70; S = 1,18; R _B = 1,47; razão c/a = 0,6725						
Análise quantitativa de fases: 88,0% SnO ₂ e 12,0% Y ₂ Sn ₂ O ₇ (em massa)						

Os gráficos de Rietveld correspondentes a estes refinamentos estão nas figuras de 30 a 35. A curva residual nos gráficos até 1000°C ilustra a dificuldade em se refinar as estruturas desse grupo de amostras.

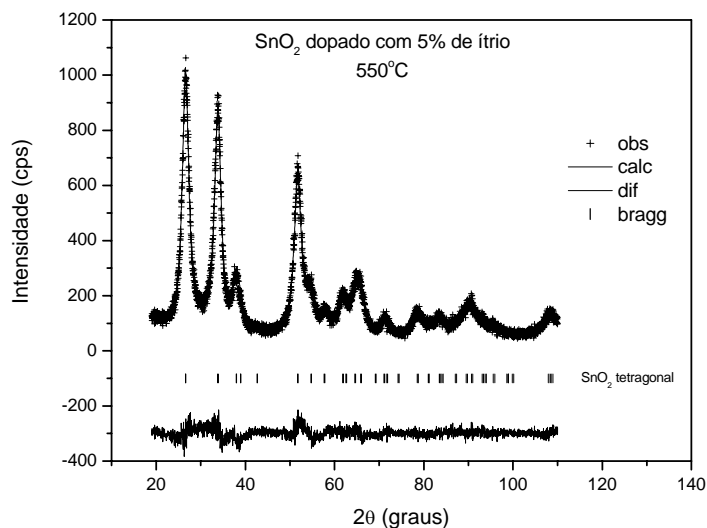


Figura 30. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de ítrio, tratada termicamente a 550°C.

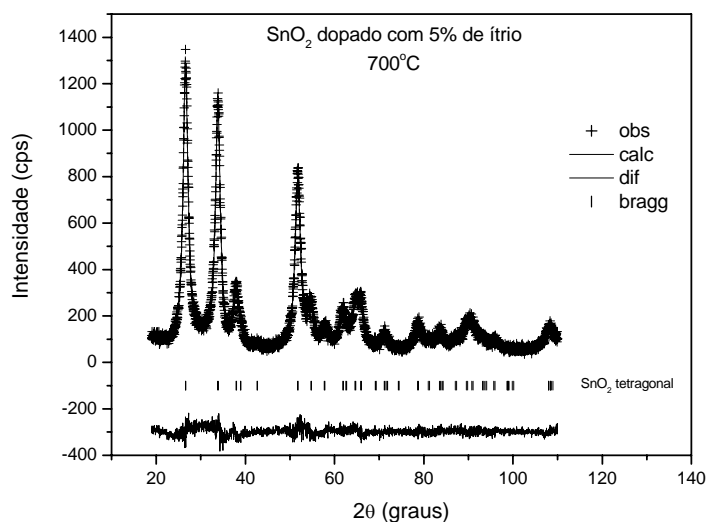


Figura 31. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de ítrio, tratada termicamente a 700°C.

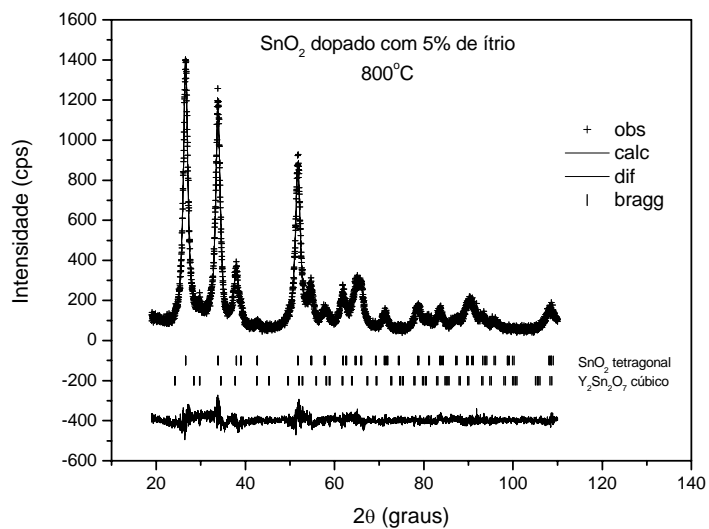


Figura 32. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de ítrio, tratada termicamente a 800°C.

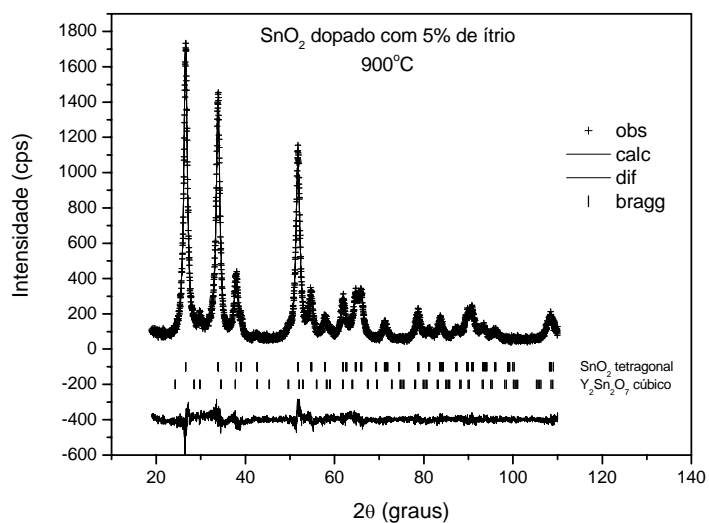


Figura 33. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de ítrio, tratada termicamente a 900°C.

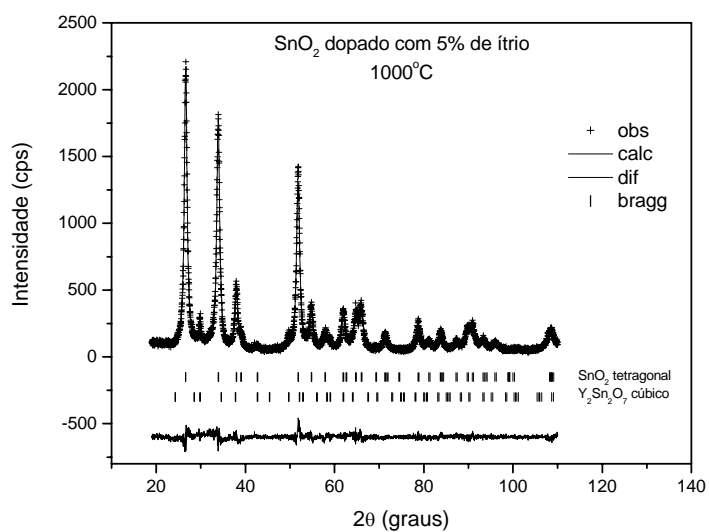


Figura 34. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de ítrio, tratada termicamente a 1000°C.

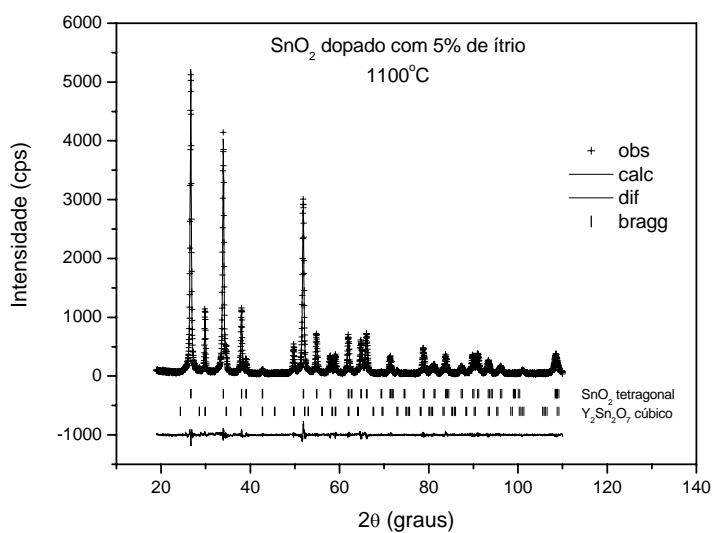


Figura 35. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de ítrio, tratada termicamente a 1100°C.

Na tabela XXVII estão os resultados dos parâmetros da largura-total-a-meia-altura, os tamanhos de cristalito e as microdeformações da rede cristalina da fase SnO₂ tetragonal, majoritária, obtidos após os refinamentos de Rietveld das amostras de SnO₂ dopadas com 5% de ítrio.

Observa-se que o tamanho do cristalito desta fase aumenta com o aumento da temperatura, acompanhado da diminuição da microdeformação. O comportamento é idêntico ao da análise com as amostras não dopadas.

Na tabela, o parâmetro X da fwhm das amostras tratadas termicamente a 700°C em diante, foi mantido constante, pois se refinado, apresentou valor menor que o do padrão de quartzo, o mesmo ocorrendo com o parâmetro Z a partir da temperatura de 900°C. Os parâmetros que estão sem o desvio padrão foram refinados e, posteriormente, mantidos fixos para se evitar correlação.

Tabela XXVII: Parâmetros da largura-total-a-meia-altura, tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase SnO₂ tetragonal após os refinamentos de Rietveld das amostras de SnO₂ dopadas com 5% de ítrio.

amostra	U	Z	X	Y	Tamanho de cristalito (Å)	microdeformação
550°C	0,9 (4)	0,032290	0,00783	1,66249	54	0,0839
700°C	0,7 (3)	0,01 (8)	0,00553	1,22 (3)	74,6	0,00712
800°C	0,7 (1)	0,04 (5)	0,00553	1,06 (3)	84,7	0,00736
900°C	0,4 (1)	0,0	0,00553	0,85 (4)	110,0	0,00580
1000°C	0,29 (6)	0,0	0,00553	0,67 (3)	142,0	0,00474
1100°C	0,057 (8)	0,0	0,00553	0,235 (6)	472,5	0,00209

IV.2.2.3. Refinamento de Rietveld, análise quantitativa de fases e análise isotrópica do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina das amostras de SnO₂ dopadas com 5% de lantânio, tratadas termicamente a 550°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

Os resultados dos refinamentos realizados com este grupo de amostras e as análises quantitativas de fases estão na tabela XXVIII. Também, nestes refinamentos, não se levou em conta a substituição do átomo de estanho pelo átomo de lantânio.

Observa-se na tabela que a 1100°C existe o aparecimento de uma segunda fase, a fase $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ cúbica.

Tabela XXVIII. Resultados obtidos após o refinamento Rietveld realizado com as amostras de SnO_2 dopadas com 5% de lantânio. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento.

SnO₂ dopado com 5% de lantânio tratado termicamente a 550°C; sistema de fase única						
a = 4,7401 (9) Å; c = 3,1952 (6) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,79 (2) Å ³ ; d = 6,969 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,2 (2)
O	4f	0,2942 (2)	0,2942 (2)	0,0	1,0	0,0721
Rp = 6,70%; Rwp = 8,74%; Re = 5,63; S = 1,55; R _B = 2,25; razão c/a = 0,6741 (1)						
SnO₂ dopado com 5% de lantânio tratado termicamente a 700°C; sistema de fase única						
a = 4,7393 (8) Å; c = 3,1920 (6) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,70 (2) Å ³ ; d = 6,978 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0167
O	4f	0,2970 (8)	0,2970 (8)	0,0	1,0	0,3654
Rp = 6,94%; Rwp = 8,94%; Re = 6,00; S = 1,49; R _B = 2,15; razão c/a = 0,6735 (5)						
SnO₂ dopado com 5% de lantânio tratado termicamente a 800°C; sistema fases única						
a = 4,7392 (6) Å; c = 3,1909 (4) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,67 (2) Å ³ ; d = 6,981 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,2432
O	4f	0,2980 (8)	0,2980 (8)	0,0	1,0	0,4606
Rp = 6,48%; Rwp = 8,60%; Re = 5,89; S = 1,46; R _B = 2,20; razão c/a = 0,6733 (4)						
SnO₂ dopado com 5% de lantânio tratado termicamente a 900°C; sistema de fase única						
a = 4,7392 (4) Å; c = 3,1893 (3) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,63 (1) Å ³ ; d = 6,985 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,3155
O	4f	0,2991 (8)	0,2991 (8)	0,0	1,0	0,5299
Rp = 6,73%; Rwp = 8,81%; Re = 5,92; S = 1,49; R _B = 2,68; razão c/a = 0,6730 (3)						
SnO₂ dopado com 5% de lantânio tratado termicamente a 1000°C; sistema de fase única						
a = 4,7390 (3) Å; c = 3,1886 (2) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,610 (9) Å ³ ; d = 6,987 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,23 (4)
O	4f	0,2990 (8)	0,2990 (8)	0,0	1,0	1,0 (2)
Rp = 7,03%; Rwp = 9,37%; Re = 7,65; S = 1,22; R _B = 2,26; razão c/a = 0,6728 (2)						
SnO₂ dopado com 5% de lantânio tratado termicamente a 1100°C						
a = 4,7376 (1) Å; c = 3,1875 (2) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,511 (3) Å ³ ; d = 6,996 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,1956
O	4f	0,3022 (6)	0,3022 (6)	0,0	1,0	0,4 (1)
Rp = 6,09%; Rwp = 8,42%; Re = 5,80; S = 1,45; R _B = 2,92; razão c/a = 0,6725						
Análise quantitativa de fases: 93% SnO ₂ e 7% La ₂ Sn ₂ O ₇ (em massa)						

Os gráficos de Rietveld correspondentes aos refinamentos realizados com estas amostras estão nas figuras de 36 a 41.

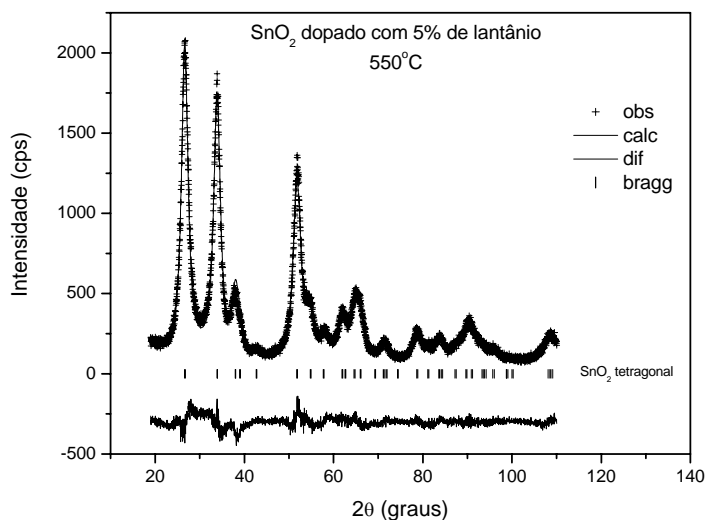


Figura 36. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de lantânio, tratada termicamente a 550°C.

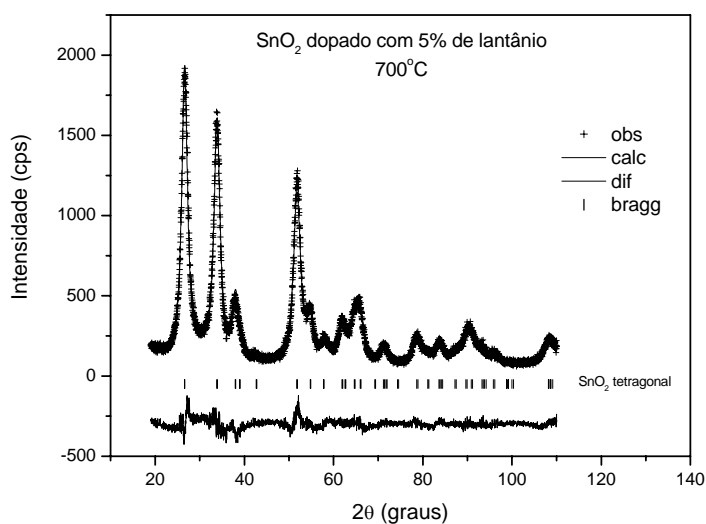


Figura 37. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de lantânio, tratada termicamente a 700°C.

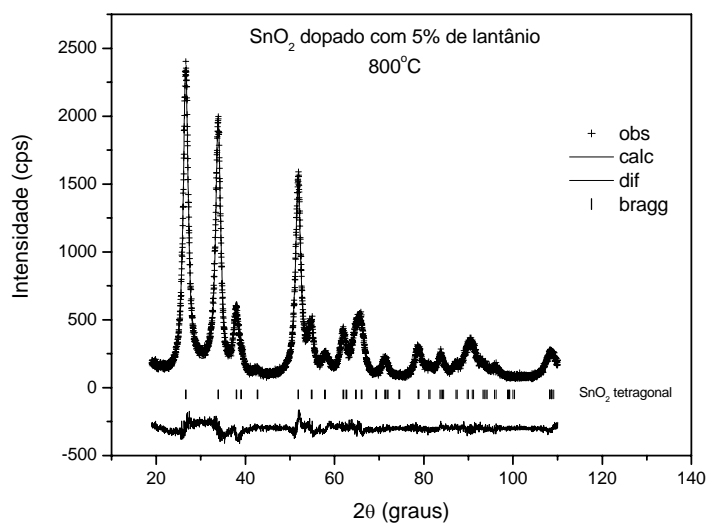


Figura 38. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de lantânio, tratada termicamente a 800°C.

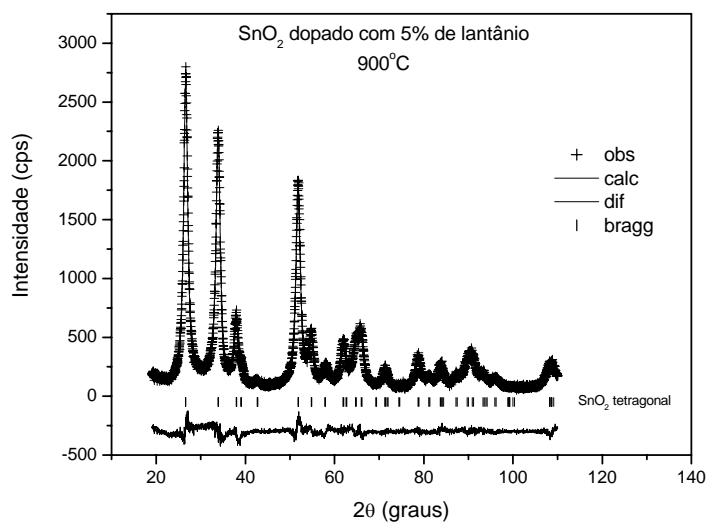


Figura 39. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de lantânio, tratada termicamente a 900°C.

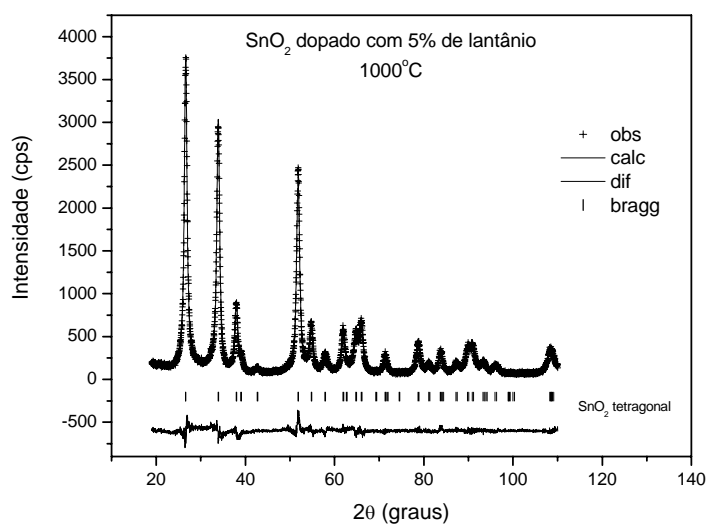


Figura 40. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de lantânio, tratada termicamente a 1000°C.

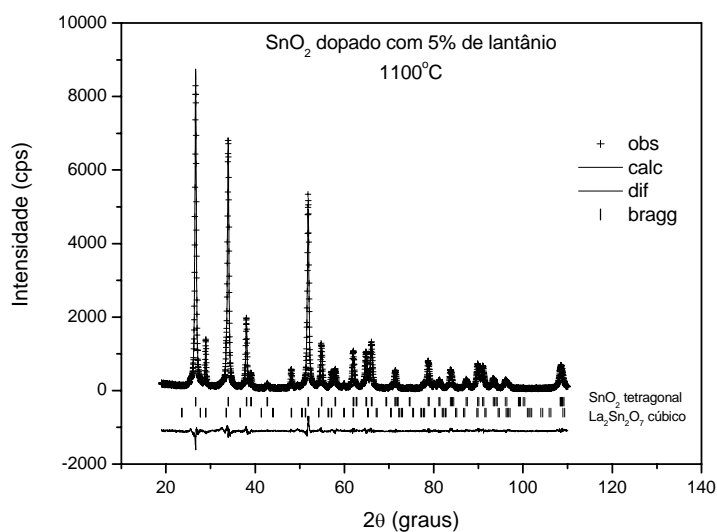


Figura 41. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de lantânio, tratada termicamente a 1100°C.

Na tabela XXIX estão os resultados dos parâmetros da largura-total-a-meia-altura, os tamanhos de cristalito e as microdeformações da rede cristalina da fase SnO₂ tetragonal (majoritária), obtidos após os refinamentos de Rietveld das amostras de SnO₂ dopadas com 5% de lantânio.

Observa-se que o tamanho do cristalito desta fase aumenta com o aumento da temperatura, acompanhado da diminuição da microdeformação. O comportamento é idêntico ao da análise com as amostras não dopadas e dopadas com 5% de ítrio.

Na tabela, o parâmetro U da fwhm das amostras tratadas termicamente de 550°C a 900°C, foi mantido constante, pois se refinado, apresentou valor menor que o do padrão de quartzo, o mesmo ocorrendo com o parâmetro X da fwhm da amostra tratada a 1100°C. Os parâmetros que estão sem o desvio padrão foram refinados e, posteriormente, mantidos fixos para se evitar correlação.

Tabela XXIX: Parâmetros da largura-total-a-meia-altura, tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase SnO₂ tetragonal após os refinamentos de Rietveld das amostras de SnO₂ dopadas com 5% de lantânio.

amostra	U	Z	X	Y	Tamanho de cristalito (Å)	microdeformação
550°C	0,0	0,37 (6)	1,14 (4)	1,18288	62,5	0,0994
700°C	0,0	0,02 (2)	1,124 (6)	1,19438	75,6	0,00976
800°C	0,0	0,11 (4)	0,137 (6)	1,16033	73,0	0,00115
900°C	0,0	0,10 (2)	0,09614	0,95 (2)	87,4	0,000791
1000°C	0,20 (9)	0,005 (2)	0,07 (1)	0,65 (7)	144,5	0,00423
1100°C	0,04 (1)	0,001 (3)	0,00553	0,283 (8)	366,2	0,00176

IV.2.2.4. Refinamento de Rietveld, análise quantitativa de fases e análise isotrópica do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina das amostras de SnO₂ dopadas com 5% de cério, tratadas termicamente a 550°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C.

Os resultados dos refinamentos realizados com este grupo de amostras e as análises quantitativas de fases estão na tabela XXX. Nestes refinamentos, como nos anteriores, não se levou em conta a substituição do átomo de estanho pelo átomo de cério.

Observa-se na tabela que nas temperaturas de 1000°C e 1100°C aparece a fase CeO₂ cúbica como segunda fase.

Tabela XXX. Resultados obtidos após o refinamento Rietveld realizado com as amostras de SnO₂ dopadas com 5% de cério. Os valores sem desvio padrão indicam que o parâmetro foi mantido constante a fim de evitar correlação durante o refinamento.

SnO₂ dopado com 5% de cério tratado termicamente a 550°C; sistema de fase única						
a = 4,7449 (7) Å; c = 3,1962 (5) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,96 (2) Å ³ ; d = 6,953 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,2008
O	4f	0,296 (1)	0,296 (1)	0,0	1,0	0,2108
Rp = 7,63%; Rwp = 9,90%; Re = 8,36; S = 1,18; R _B = 2,99; razão c/a = 0,6736 (4)						
SnO₂ dopado com 5% de cério tratado termicamente a 700°C; sistema de fase única						
a = 4,7434 (4) Å; c = 3,1938 (3) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,86 (1) Å ³ ; d = 6,962 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,2 (6)
O	4f	0,3011 (9)	0,3011 (9)	0,0	1,0	0,4 (6)
Rp = 7,26%; Rwp = 9,68%; Re = 8,55; S = 1,13; R _B = 2,79; razão c/a = 0,6733 (3)						
SnO₂ dopado com 5% de cério tratado termicamente a 800°C; sistema fases única						
a = 4,7452 (4) Å; c = 3,1943 (3) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,93 (1) Å ³ ; d = 6,956 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,1 (6)
O	4f	0,3016 (8)	0,3016 (8)	0,0	1,0	0,7 (7)
Rp = 7,89%; Rwp = 10,24%; Re = 8,51; S = 1,20; R _B = 2,38; razão c/a = 0,6732 (2)						
SnO₂ dopado com 5% de cério tratado termicamente a 900°C; sistema de fase única						
a = 4,7437 (3) Å; c = 3,1930 (2) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,853 (8) Å ³ ; d = 6,963 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,2 (3)
O	4f	0,3037 (8)	0,3037 (8)	0,0	1,0	0,9 (4)
Rp = 7,74%; Rwp = 10,03%; Re = 8,36; S = 1,20; R _B = 2,73; razão c/a = 0,6731 (2)						
SnO₂ dopado com 5% de cério tratado termicamente a 1000°C; sistema de duas fases						
a = 4,7424 (3) Å; c = 3,1919 (2) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,789 (6) Å ³ ; d = 6,969 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,2 (3)
O	4f	0,3042 (6)	0,3042 (6)	0,0	1,0	0,7 (3)
Rp = 6,43%; Rwp = 8,64%; Re = 5,80; S = 1,49; R _B = 1,92; razão c/a = 0,6730 (1)						
Análise quantitativa de fases: 97,7% SnO ₂ e 2,3% CeO ₂ (em massa)						
SnO₂ dopado com 5% de cério tratado termicamente a 1100°C						
a = 4,7386 (1) Å; c = 3,18773 (8) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 71,578 (3) Å ³ ; d = 6,990 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	Sof	B (Å ²)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,2296
O	4f	0,3057 (7)	0,3057 (7)	0,0	1,0	0,6 (1)
Rp = 7,22%; Rwp = 10,24%; Re = 8,73; S = 1,17; R _B = 2,34; razão c/a = 0,6727						
Análise quantitativa de fases: 92,3% SnO ₂ e 4,7% CeO ₂ (em massa)						

Os gráficos de Rietveld correspondentes aos refinamentos realizados com estas amostras estão nas figuras de 42 a 47.

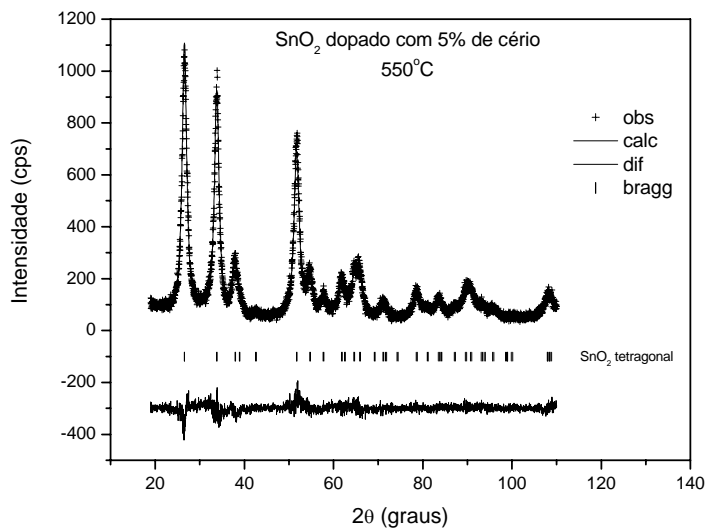


Figura 42. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO_2 dopada com 5% de cério, tratada termicamente a 550°C .

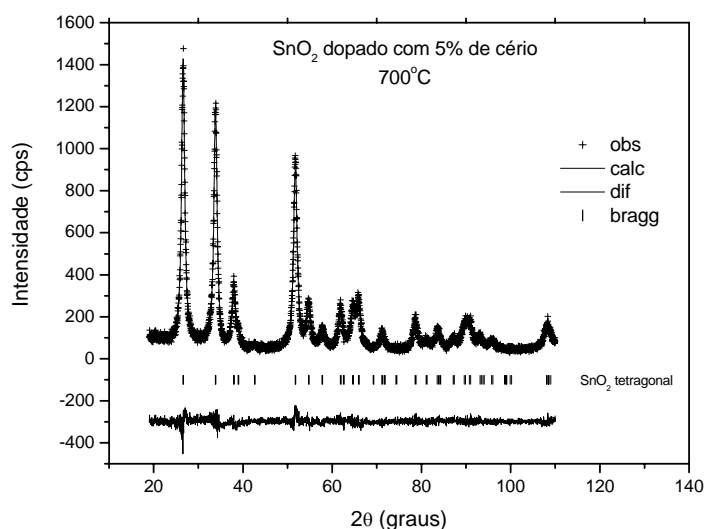


Figura 43. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO_2 dopada com 5% de cério, tratada termicamente a 700°C .

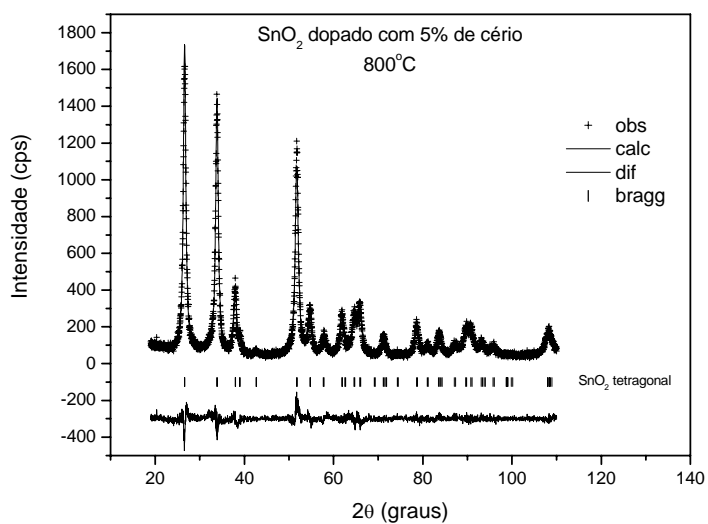


Figura 44. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de cério, tratada termicamente a 800°C.

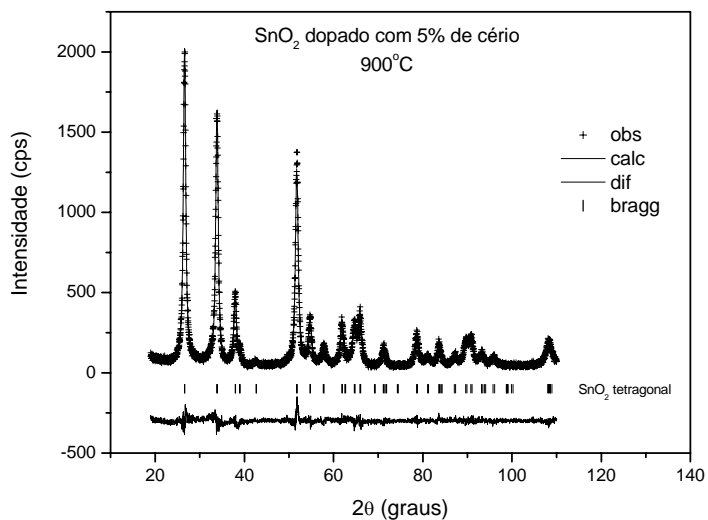


Figura 45. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de cério, tratada termicamente a 900°C.

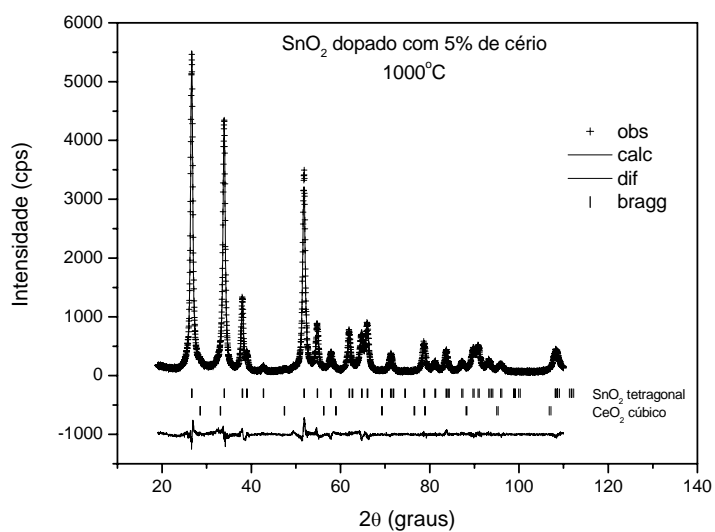


Figura 46. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de cério, tratada termicamente a 1000°C.

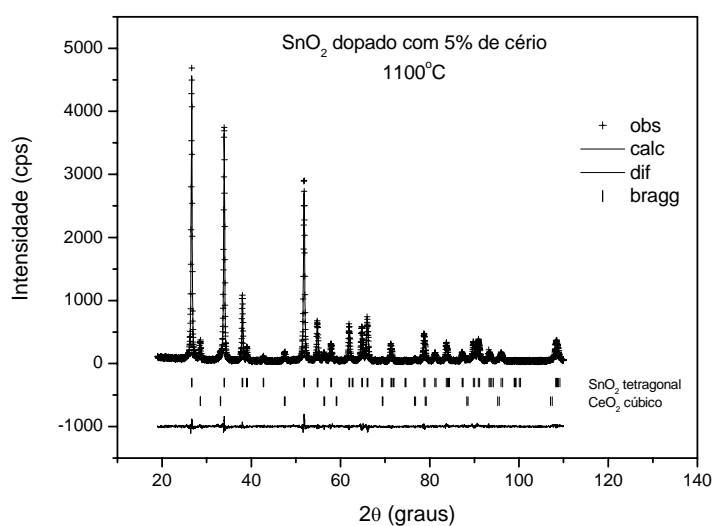


Figura 47. Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra SnO₂ dopada com 5% de cério, tratada termicamente a 1100°C.

Na tabela XXXI estão os resultados dos parâmetros da largura-total-a-meia-altura, os tamanhos de cristalito e as microdeformações da rede cristalina da fase SnO₂ tetragonal (majoritária), obtidos após os refinamentos de Rietveld das amostras de SnO₂ dopadas com 5% de cério.

O aumento do tamanho de cristalito e a diminuição das microdeformações com o aumento de temperatura também é observado neste grupo de amostras.

Na tabela, o parâmetro U da fwhm das amostras tratadas termicamente de 550°C a 900°C, foi mantido constante, pois se refinado, apresentou valor menor que o do padrão de quartzo, o mesmo ocorrendo com o parâmetro X da fwhm da amostra tratada a 1100°C. Os parâmetros que estão sem o desvio padrão foram refinados e, posteriormente, mantidos fixos para se evitar correlação.

Tabela XXXI: Parâmetros da largura-total-a-meia-altura, tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase SnO₂ tetragonal após os refinamentos de Rietveld das amostras de SnO₂ dopadas com 5% de cério.

amostra	U	Z	X	Y	Tamanho de cristalito (Å)	microdeformação
550°C	0,7 (2)	0,060990	0,00553	1,08076	81,0	0,00748
700°C	0,09 (2)	0,05 (3)	0,3 (2)	0,68 (9)	125,2	0,00399
800°C	0,12 (9)	0,0	0,4 (2)	0,5 (1)	194,0	0,00546
900°C	0,10 (7)	0,03 (1)	0,2 (1)	0,50 (6)	170,6	0,00379
1000°C	0,08 (4)	0,01 (1)	0,2 (1)	0,44 (5)	206,6	0,00336
1100°C	0,034 (5)	0,0	0,00553	0,174 (8)	701,5	0,00161

IV.2.2.5. Estudo comparativo

Na figura 48 está representada a variação do volume da cela unitária das amostras não dopadas e dopadas com 5% de lantânio, 5% de cério e 5% de ítrio em função das temperaturas. Nota-se que o volume da cela unitária diminui para todas as amostras dopadas e que a maior variação é observada na amostra dopada com 5% de ítrio. É interessante notar que na temperatura de 1100°C, o volume da cela unitária das amostras dopadas com ítrio e lantânio tendem ao volume da cela da amostra não dopada.

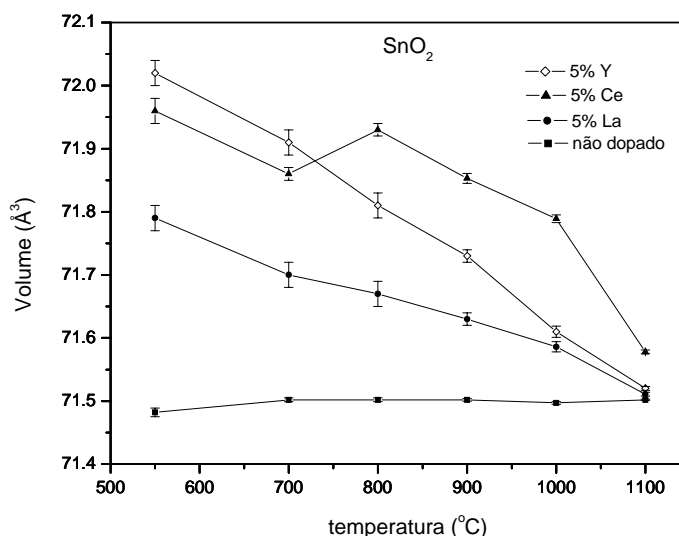


Figura 48. Variação do volume da cela unitária das amostras de SnO₂ não dopada e dopadas com Y, Ce e La em função da temperatura.

A tetragonalidade, razão c/a , em função da temperatura, figura 49, sofre o mesmo tipo de comportamento, sendo que a amostra dopada com ítrio apresenta a mesma razão c/a da amostra não dopada na temperatura de 1100°C.

Tanto o comportamento do volume da cela unitária e da razão c/a pode ser explicado pela formação de fases adicionais de óxidos dos dopantes em temperaturas acima de 900°C. No sistema dopado com cério observa-se a formação do CeO₂, no sistema dopado com lantânio observa-se a formação de La₂Sn₂O₇ a 1100°C somente, e no sistema dopado com ítrio observa-se a formação de Y₂Sn₂O₇ nas temperaturas de 1000°C e 1100°C. Esta observação nos sugere que os dopantes saem do sistema SnO₂ a temperaturas acima de 900°C para formar outras fases, no entanto existe a necessidade da utilização de outras técnicas para se confirmar isto. O EXAFS e o “Pair Distribution Function” podem revelar a coordenação dos átomos de ítrio, lantânio e cério, e isto confirmaria, ou não, a substituição do átomo de estanho.

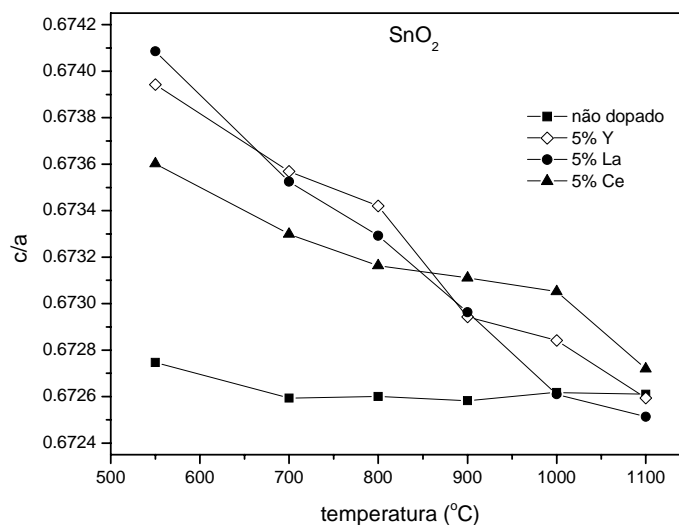


Figura 49. Evolução da razão c/a das amostras de SnO_2 não dopada e dopadas com 5% de cério, lantânio e ítrio.

As análises de tamanho de cristalito e microdeformação de rede, figuras 50 e 51, mostram que os cristalitos aumentam de tamanho com o aumento da temperatura, com a conseqüente diminuição das microdeformações. Tem-se observado que isto é regra geral, as tensões internas diminuem quando os cristalitos aumentam de tamanho. Nota-se nos sistemas estudados que a maior variação de tamanho de cristalito é da amostra de SnO_2 não dopado. Isto se deve ao fato de que existe uma única fase em todas as temperaturas de estudo. Nos sistemas dopados, duas fases são encontradas a temperaturas acima de 900°C .

A análise das microdeformações permite inferir que na amostra não dopada as tensões são menores, uma vez que não há presença de dopantes, que apresentam raios iônicos diferentes, provocando tensões dentro da rede cristalina.

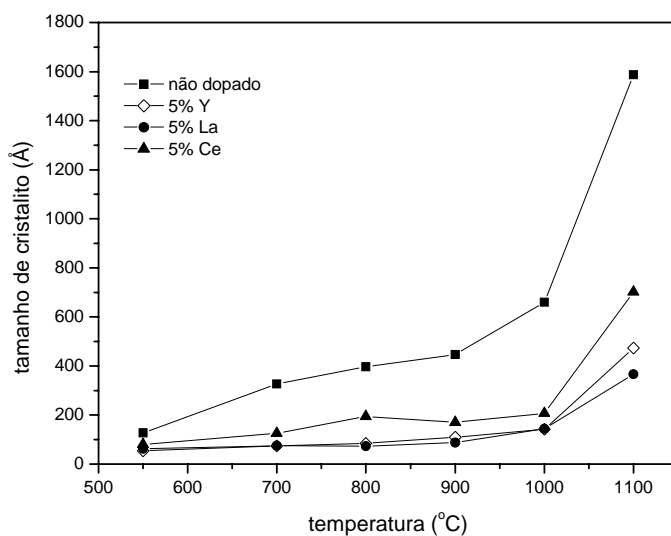


Figura 50. Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura para o sistema SnO_2 não dopado e dopados com 5% de cério, 5% de lantânio e 5% de ítrio.

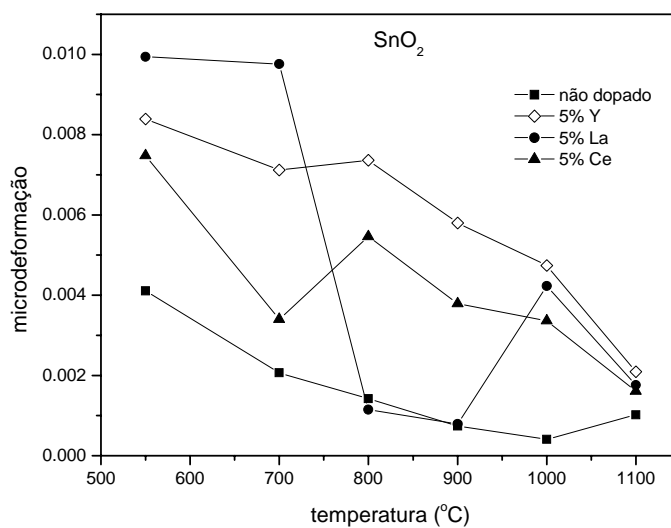


Figura 51. Variação da microdeformação da rede cristalina em função da temperatura para o sistema SnO_2 não dopado e dopado com 5% de cério, 5% de lantânio e 5% de ítrio.

IV.3. Análise do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da hidroxiapatita

A hidroxiapatita é um dos materiais que apresenta excelente biocompatibilidade com ossos e dentes humanos, mas suas propriedades mecânicas, principalmente a baixa dureza, limitam sua aplicação para tecidos duros. Uma das suas maiores aplicações é a de recobrimento de metais, como o titânio, para ser utilizado em implantes. Nestes casos a biocompatibilidade é assegurada pela hidroxiapatita, enquanto que a resistência mecânica é assegurada pelo metal.

A amostra de hidroxiapatita foi preparada por José Caetano Zurita da Silva e Cleverson Weber do Departamento de Química e do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos – LIMAC - da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

A coleta de dados de difração de raios X foi realizada no difratômetro convencional Shimadzu XRD 6000, utilizando anodo de cobre operando a 40 kV e 30 mA. Foram utilizadas fendas de divergência de $0,5^\circ$; de espalhamento igual a $0,5^\circ$ e de recepção igual a 0,15 mm. Os dados foram coletados utilizando o modo de varredura passo-a-passo, de 5° a 100° com passos de $0,02^\circ$ e tempo de 8 s por passo.

O padrão para alargamento instrumental utilizado foi o CeO_2 sinterizado a 1500°C por 4 horas. A coleta de dados de difração de raios X para o padrão CeO_2 foi realizada nas mesmas condições instrumentais da coleta de dados de difração da hidroxiapatita.

O primeiro método utilizado para a análise de tamanho de cristalito-deformação foi o de Rietveld e o programa utilizado foi o GSAS. Por ter um ajuste de perfil mais preciso, optou-se pelo refinamento de Rietveld-Le Bail.

A função de perfil adotada no GSAS foi a número 4, que incorpora o modelo fenomenológico de Peter Stephens (1999) para o alargamento de linha anisotrópico aplicado ao método de Rietveld.

Os parâmetros do perfil instrumental foram obtidos após o refinamento do padrão CeO_2 . São eles: $\text{GU} = 7,19203$; $\text{GV} = -1,32383$; $\text{GW} = 0,888263$; $\text{LX} = 4,11443$; $\text{ptec} = 0,0$; $\text{S/L} = 0,0327309$; $\text{H/L} = 0,0301457$; $\text{eta} = 0,75$. Os indicadores da qualidade do refinamento do padrão CeO_2 são: $\text{Rwp} = 15,54\%$; $\text{Rp} = 9,83$; χ^2

reduzido = 1,914, que resulta em um “goodness-of-fit”, $s = 1,38$. Portanto este é considerado um bom refinamento.

Os parâmetros de perfil encontrados no refinamento do padrão foram utilizados como ponto de partida do refinamento do perfil da hidroxiapatita, sendo que os parâmetros GV, GW, S/L, H/L permaneceram fixos durante todo o refinamento. Os parâmetros S/L e H/L estão ligados à assimetria do perfil.

A figura 52 representa o gráfico de Rietveld após o término do refinamento. Os indicadores da qualidade do refinamento obtidos com o programa GSAS foram: $R_{wp} = 7,61\%$, $R_p = 5,97\%$, χ^2 reduzido = 1,328, que resulta num “goodness-of-fit”, $s = 1,15$. Os valores dos índices R's indicam a boa qualidade do refinamento.

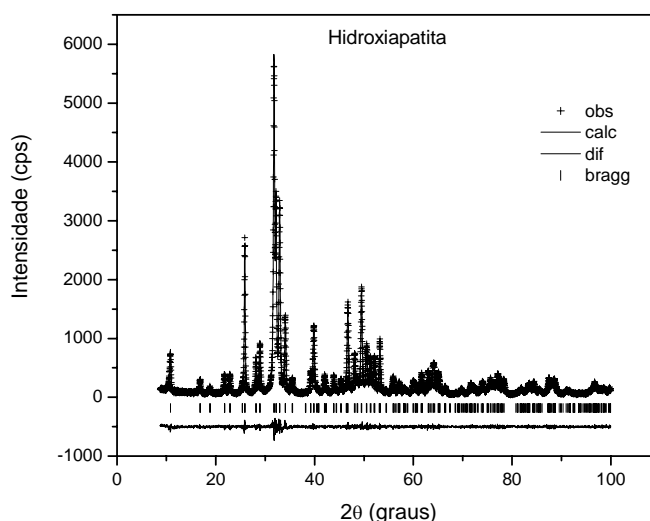


Figura 52. Gráfico de Rietveld do refinamento Rietveld-Le Bail da amostra de hidroxiapatita.

A análise anisotrópica de tamanho de cristalito revela que as componentes paralela e perpendicular ao eixo anisotrópico do cristalito são iguais a 918 Å e 869 Å, respectivamente, e as microdeformações com valores $s(111) = 0,00485$, $s(110) = 0,00547$, $s(011) = 0,004$, $s(100) = 0,00547$, $s(010) = 0,00547$ e $s(001) = 0$.

A análise microestrutural utilizando o programa MathCad® fornece resultados diferentes daqueles obtidos pelo método de Rietveld. O tamanho médio de cristalito

utilizando-se a equação de Scherrer é igual a 280 Å e a microdeformação média calculada pela equação de Wilson-Stokes é igual a 0.01. O gráfico de Williamson-Hall, figura 53, fornece o valor de 297 Å para o tamanho de cristalito e 0.00076 para a microdeformação. Observa-se que os valores obtidos para o tamanho de cristalito são próximos, no entanto os valores obtidos para a microdeformação não são. No gráfico é possível observar que as larguras integrais estão bastante dispersas em torno da reta dos mínimos quadrados, tanto é que a correlação obtida foi igual a 0,172. Esta falta de correlação dos pontos em torno da reta não permitiu um cálculo preciso da microdeformação utilizando-se o gráfico.

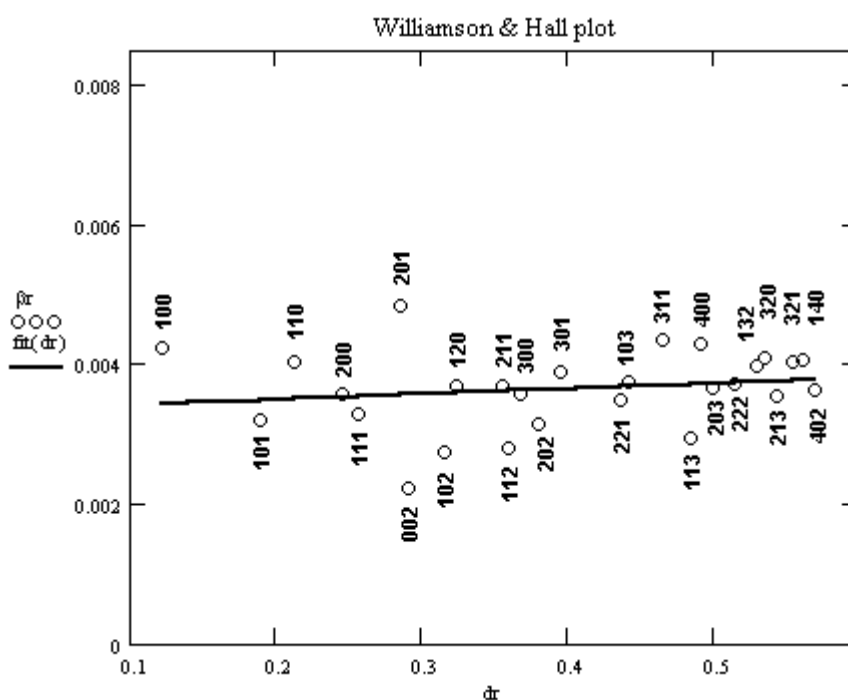


Figura 53. Gráfico de Williamson-Hall para a amostra de hidroxiapatita. A dispersão dos pontos em torno da reta indica a presença de anisotropia no tamanho de cristalito.

Estes resultados mostram há diferenças nas metodologias utilizadas. Uma das razões pode estar no fato de que o método de Rietveld utiliza a largura-total-a-meia-altura (fwhm), enquanto que o gráfico de Williamson-Hall utiliza as larguras integradas. Outra razão é que, no gráfico de Williamson-Hall, as larguras integradas são obtidas individualmente a partir das fwhm, enquanto que no método de Rietveld,

uma única função lisa é utilizada para todo o difratograma. Além disso, existe grande sobreposição de picos no difratograma, e o método de Rietveld é, sem dúvida, o melhor método para resolver isso.

Para tratar a questão da anisotropia presente nos alargamentos dos picos, observada no gráfico de Williamson-Hall, utilizou-se o método de double-Voigt para algumas famílias de reflexões, em especial aquelas não muito afetadas por sobreposições. Foram selecionados os pares de reflexões 100-200 e 101-202.

Para a análise de “double-Voigt” foi utilizada a rotina desenvolvida para ser executada no programa MathCad®.

Na tabela XXXII estão listados os parâmetros físicos da função de Voigt obtidos a partir do ajuste de perfil utilizando o programa XFIT. A função de ajuste adotada foi a pseudo-Voigt, uma aproximação da função de Voigt.

Tabela XXXII. Parâmetros físicos da função de Voigt obtidos após o ajuste dos perfis de difração utilizando a função pseudo-Voigt.

hkl	2θ (°)	β_C (°)	β_G (°)	ϕ
100	10,7853	0,25584	0,188471	0,7208
200	21,7693	0,163292	0,209573	0,7573
101	16,8173	0,186678	0,152424	0,7228
202	34,0757	0,157048	0,180758	0,7429

Os parâmetros de Voigt $\phi = 2\omega/\beta$ calculados revelam que a função pseudo-Voigt é considerada um modelo aceitável para ajuste dos perfis, uma vez que estes valores estão entre os limites de Cauchy (0,6366) e Gauss (0,9394).

Na tabela XXXIII estão os valores dos tamanhos ponderados de cristalito obtido da superfície $\langle D \rangle_s$, e do volume $\langle D \rangle_v$, raiz quadrática média da microdeformação, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ e a razão entre os domínios $\langle D \rangle_v / \langle D \rangle_s$.

Tabela XXXIII. Tamanhos de cristalito e a raiz quadrada da microdeformação quadrática média nas direções [100] e [101].

direção	$\langle D \rangle_s$ (Å)	$\langle D \rangle_v$ (Å)	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$	$\langle D \rangle_v / \langle D \rangle_s$
[100]	100,06	145,26	0,00232	1,4517
[101]	145,47	200,2	0,00193	1,37

Os valores de $\langle D \rangle_v / \langle D \rangle_s$ indicam que as razões estão dentro da faixa aceitável, que é $1,31 \leq \frac{\langle D \rangle_v}{\langle D \rangle_s} < 2$. Os valores calculados mostram que os alargamentos físicos tendem a ser gaussianos.

As microdeformações indicam que na direção em que o cristalito é maior, a deformação é menor.

Os gráficos dos coeficientes de Fourier $As(L)$, figura 54, não apresentam o “efeito gancho”, isto significa que, apesar da intensa sobreposição de picos, a radiação de fundo foi bem modelada e o conteúdo de Cauchy da função de Voigt não foi subestimado.

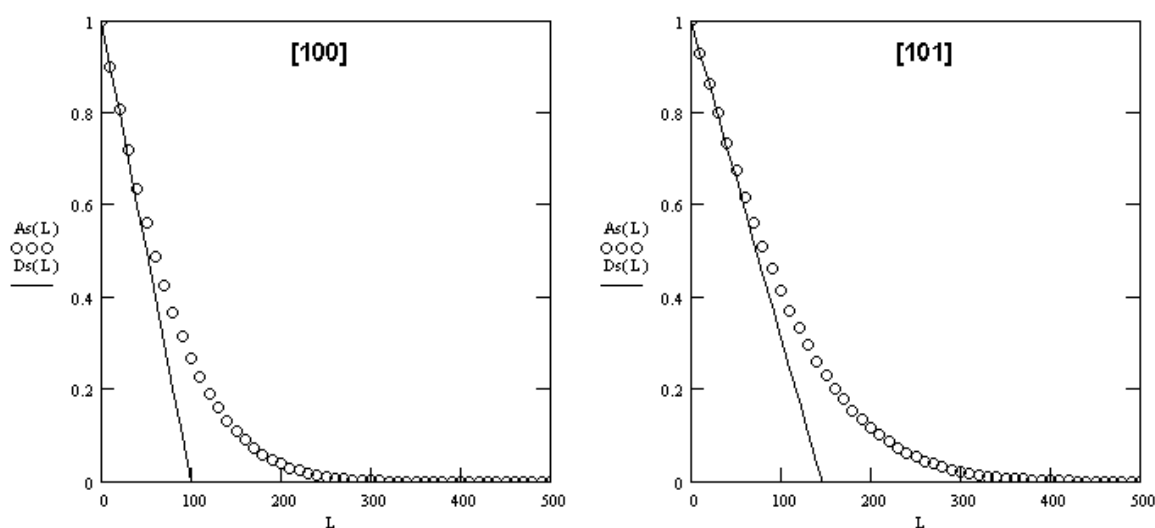


Figura 54. Gráficos dos coeficientes de Fourier $As(L)$. Observa-se a ausência do “efeito gancho”. O intercepto L da curva correspondente à derivada do primeiro coeficiente indica o tamanho de cristalito da superfície ponderada ($\langle D \rangle_s$).

Na figura 55 estão as funções distribuição do comprimento médio da coluna da superfície $ps(L)$ e do volume $pv(L)$ na direção [100]. Como as larguras dessas distribuições não são muito grandes, uma em relação a outra, espera-se que ambos os tamanhos dos cristalitos não sejam muito diferentes. Também se observa que estas curvas têm somente valores positivos, indicando que a radiação de fundo foi bem modelada, não provocando o “efeito gancho” na curva $As(L)$. Comportamento

semelhante ocorre nas funções distribuição do comprimento médio da coluna da superfície $ps(L)$ e do volume $pv(L)$ na direção $[101]$, figura 56.

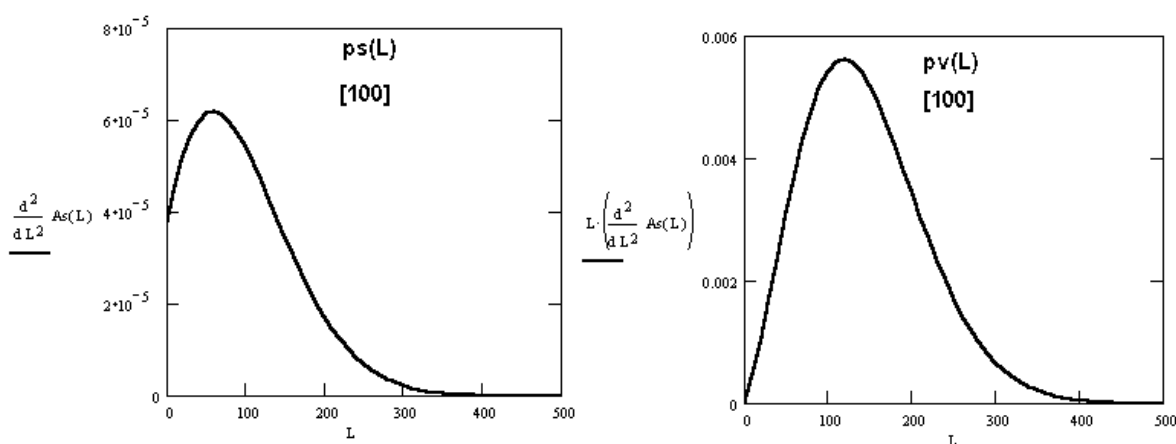


Figura 55. Funções distribuição do comprimento médio da coluna da superfície $ps(L)$ e do volume $pv(L)$ na direção $[100]$.

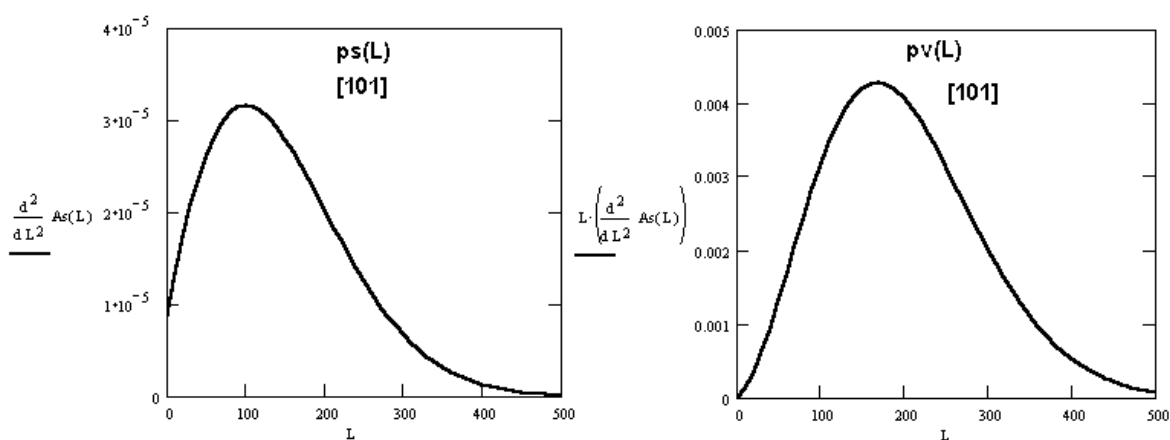


Figura 56. Funções distribuição do comprimento médio da coluna da superfície $ps(L)$ e do volume $pv(L)$ na direção $[101]$.

Assim, a anisotropia observada é pequena quando se compara o tamanho dos domínios nas direções $[100]$ e $[101]$. Um estudo completo seria realizado se fosse possível estudar os tamanhos de domínio e microdeformações em outras direções. Contudo, o perfil de difração da hidroxiapatita apresenta elevado número de sobreposições, tornando difícil este tipo de análise.

Fotomicrografias eletrônicas de transmissão, figuras 57 e 58, revelaram partículas de hidroxiapatita com tamanhos em torno de 500 Å. Assim podemos esperar cristalitos com tamanhos inferiores ou superiores a 500 Å em média.

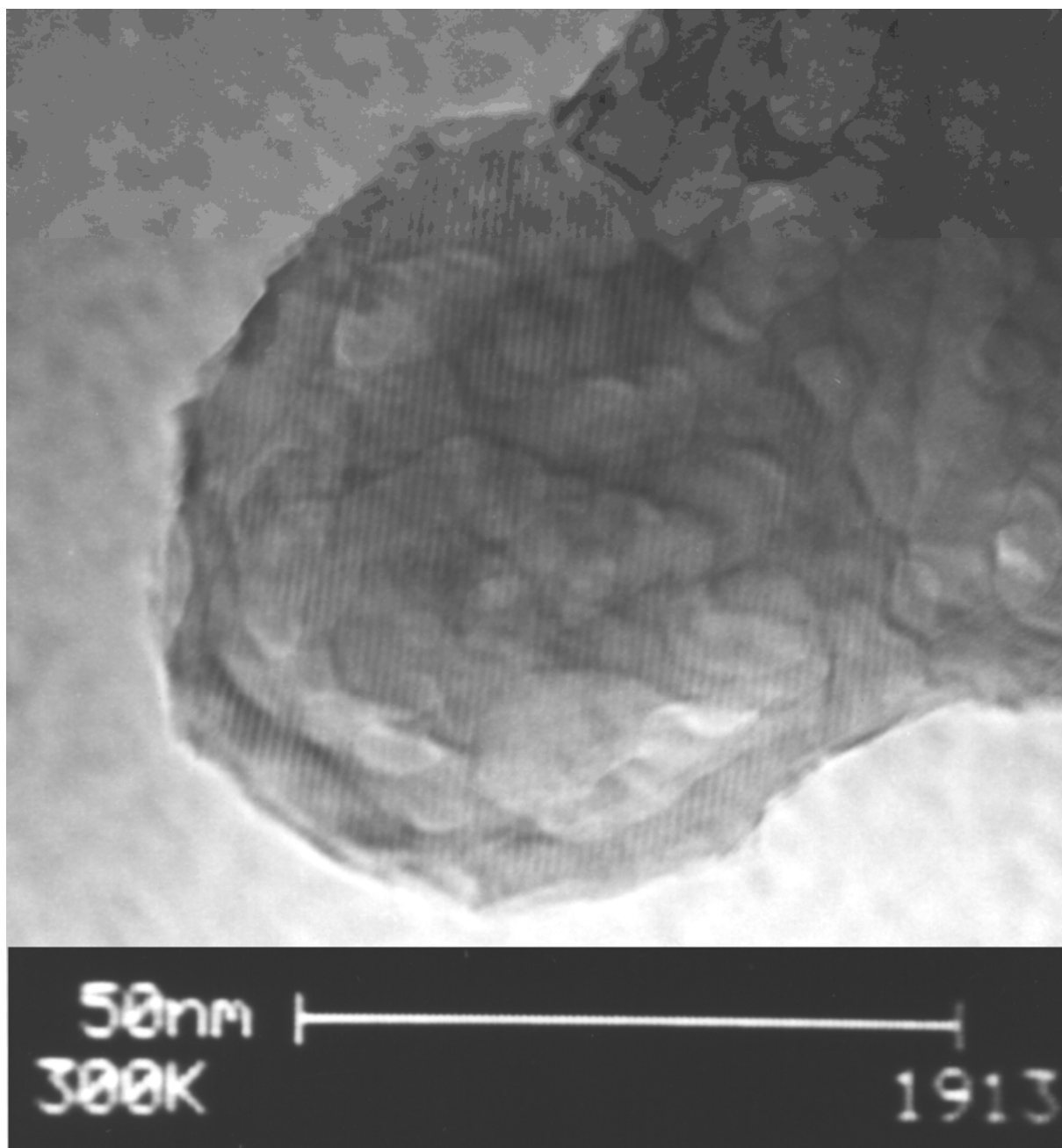


Figura 57. Fotomicrografia eletrônica de transmissão revelando um monocristal de hidroxiapatita com tamanho aproximado de 500 Å.

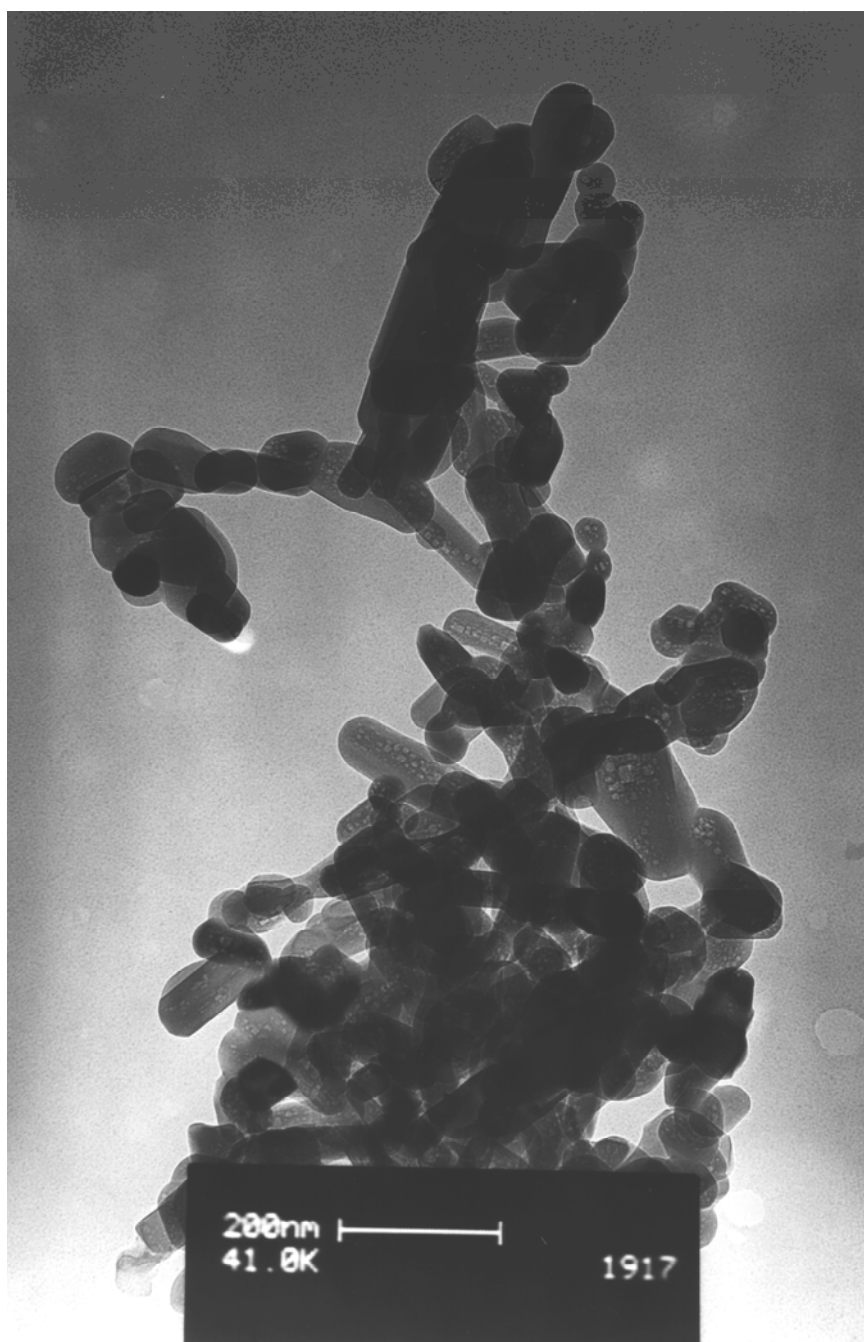


Figura 58. Fotomicrografia eletrônica de transmissão revelando partículas de hidroxiapatita com tamanhos menores e maiores que 500 Å.

CAPÍTULO V
CONCLUSÕES

CAPÍTULO V: CONCLUSÕES

Foram desenvolvidas as metodologias para a determinação do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina utilizando o programa MathCad®.

As análises realizadas nos materiais LiCoO_2 , SnO_2 e $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ utilizando difração de raios X por pó permitem as seguintes conclusões:

No estudo das amostras de LiCoO_2 conclui-se que nas temperaturas de 600°C e 700°C a fase majoritária é trigonal ($R\bar{3}m$) quando se utiliza a síntese por combustão e o método de Pechini. Uma pequena quantidade de Co_3O_4 , inferior a 1% em massa, é observada nessas temperaturas. A análise microestrutural mostra que, nessas temperaturas, o cristalito da fase LiCoO_2 trigonal tem o mesmo tamanho e a mesma microdeformação quando se utiliza o método de Pechini. Quando se utiliza a síntese por combustão, o tamanho é praticamente o mesmo, mas a microdeformação presente no cristalito obtido a 600°C é ligeiramente maior que a do cristalito obtido a 700°C . Neste caso o aumento de temperatura apenas relaxou as tensões na rede cristalina. Nas temperaturas de 400°C e 500°C , observa-se a presença da fase LiCoO_2 cúbica ($Fd\bar{3}m$).

O estudo das amostras de SnO_2 não dopada e dopadas com 5% de lantânio, 5% de cério ou 5% de ítrio sugere que em temperaturas acima de 900°C formam-se óxidos dos dopantes que saem da rede do SnO_2 dopado, fazendo com que o volume da cela unitária da fase SnO_2 tenda ao volume da amostra SnO_2 não dopada. O mesmo tipo de comportamento é observado na razão c/a.

Tanto o comportamento do volume da cela unitária quanto a razão c/a podem ser explicados pela formação de fases adicionais de óxidos dos dopantes em temperaturas acima de 900°C . No sistema dopado com cério observa-se a formação do CeO_2 , no sistema dopado com lantânio observa-se a formação de $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ a 1100°C somente, e no sistema dopado com ítrio observa-se a formação de $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Esta observação sugere que os dopantes saem do sistema SnO_2 a temperaturas acima de 900°C para formar outras fases. Entretanto, outras técnicas como o EXAFS ou a “Pair Distribution Function” atômica devem ser utilizadas para que isto seja confirmado, uma vez que existe a necessidade de verificar qual a coordenação dos átomos dos dopantes nos sistemas estudados.

A análise de tamanho de cristalito e microdeformação da rede mostra que os cristalitos aumentam de tamanho com o aumento da temperatura, com a conseqüente diminuição das microdeformações, pois as tensões internas diminuem quando os cristalitos aumentam de tamanho. A análise das microdeformações permite inferir que na amostra não dopada as tensões são menores, já que não ocorre formação de fases adicionais em qualquer das temperaturas em estudo.

O estudo da microestrutura da hidroxiapatita pelo gráfico de Williamson-Hall, permite concluir que seus cristalitos têm tamanhos entre 280 Å e 300 Å, em média, e a baixa correlação da curva de ajuste do gráfico indica que são anisotrópicos. O estudo de tamanho-deformação pelo método “double-Voigt” revelou que o tamanho de cristalito da superfície ponderada é 100,06 Å na direção [100] e 145,47 Å na direção [101]; e o tamanho de cristalito da volume ponderado é 145,26 Å na direção [100] e 200,2 Å na direção [101]. Comparando estes dois métodos, conclui-se que o tamanho de cristalito do volume ponderado, $\langle D \rangle_v$, é o que mais se aproxima do tamanho obtido pelo gráfico de Williamson-Hall. As microdeformações de 0,00232 e 0,00193 encontradas nas direções [100] e [101], respectivamente, levam à conclusão de que na direção em que o cristalito é maior, a microdeformação é menor.

Pelo método de Rietveld, os tamanhos de cristalito das componentes paralela e perpendicular ao eixo do alargamento são iguais a 918 Å e 869 Å, respectivamente e as microdeformações são maiores que as encontradas no gráfico de Williamson-Hall e pelo método “double-Voigt”, embora tenham a mesma ordem de grandeza.

Estas diferenças são devidas às metodologias utilizadas para se obter os ajustes dos perfis. o método de Rietveld utiliza a largura-total-a-meia-altura (fwhm), enquanto que o gráfico de Williamson-Hall utiliza as larguras integradas calculadas empiricamente a partir das fwhm. Outra razão é que, no gráfico de Williamson-Hall, as larguras integradas são obtidas individualmente a partir das fwhm, enquanto que no método de Rietveld, uma única função lisa é utilizada para todo o difratograma. Além disso, existe grande sobreposição de picos no difratograma, e o método de Rietveld é, sem dúvida, o melhor método para resolver isto.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. APLICAÇÃO DO MÉTODO DA MÁXIMA ENTROPIA COMO TÉCNICA COMPLEMENTAR AO MÉTODO DE RIETVELD

1.1. Introdução

O método da máxima entropia (MEM) é um cálculo não linear que tem origem na teoria da informação e na teoria da probabilidade, é um algoritmo de deconvolução que funciona maximizando-se uma função menos “lisa” (“entropia”) em uma imagem. No MEM a resolução depende da relação sinal-ruído, que deve ser especificado, depende da qualidade da imagem e varia através do mapa. Foi originalmente desenvolvido para reconstruir a distribuição de probabilidade mais provável e com menos ruído.

Em cristalografia é utilizado no cálculo de densidades eletrônicas que são estritamente positivas. A densidade eletrônica calculada pelo MEM é menos afetada por reflexões perdidas e por erros de terminação, ao contrário das densidades obtidas por síntese de Fourier convencional. Uma característica valiosa do MEM é que todas as informações obtidas de uma medida podem ser utilizadas no cálculo da densidade eletrônica: reflexões em fase, fora de fase e reflexões sobrepostas. Na síntese de Fourier somente reflexões em fase podem ser utilizadas – isto leva a graves distorções da densidade eletrônica calculada.

No programa MEED, o algoritmo utilizado é o de Collins (1982), em que a cela unitária é dividida em vários “pixels” de tamanhos iguais e a densidade de carga positiva é utilizada de forma normalizada.

O ajuste da distribuição mais provável de um dado conhecido é aquele com o máximo valor da entropia.

$$H = - \sum_{\text{pixels}} \rho \ln \frac{\rho}{\tau} \quad (108)$$

onde ρ é o valor da densidade de “pixels” normalizado e τ é a densidade inicial que incorpora o conhecimento inicial.

Este número (H) tem que ser maximizado sujeito a um vínculo, que é o dado medido a ser reproduzido.

No algoritmo MEED, os dados medidos são incluídos via uma soma como χ^2 .

$$C = \frac{1}{N} \sum \frac{|F_j^c - F_j^o|}{\sigma_j^2} \quad (109)$$

onde F^c e F^o são os fatores estrutura calculado e observado; N é o número de observações; σ é o erro estimado de uma observação, $\sigma(|F^o|)$.

Novos valores da densidade eletrônica ρ_l de todo pixel l na cela (unidade assimétrica) são calculados iterativamente.

$$\rho_l(n+1) = \rho_l(n) \exp \left[-\lambda \frac{\delta C(\rho(n), F^o, \sigma(F^o))}{\delta \rho_l} \right] \quad (110)$$

Sem um prévio conhecimento da distribuição da densidade eletrônica, o algoritmo parte da distribuição uniforme $\rho_l = \text{constante}$.

No algoritmo do programa MEED, várias funções de vínculo C estão implementadas:

(i) Vínculo F : para N_F reflexões com fator estrutura completamente conhecido, isto é, fase conhecida $F = |F| \exp(i\Phi)$.

$$C_F = \frac{1}{N_F} \sum_j \frac{|F_j^c - F_j^o|^2}{\sigma_j^2} \quad (111)$$

(ii) Vínculo I: para N_i reflexões onde somente a intensidade $|F|^2$ é conhecida, isto é, com fase desconhecida.

$$C_i = \frac{1}{N_i} \sum_j \frac{|F_j^C - F_j^O|^2}{\sigma_j^2} \quad (112)$$

(iii) Vínculo G: Para reflexões sobrepostas, que não podem ser resolvidas em um diagrama de pó, somente sua intensidade $\sum m_i |F_i|^2$ pode ser medida (m_i = multiplicidade). Nesse caso, “o fator estrutura médio do grupo j”, G_j é calculado,

$$G_j = \sqrt{\frac{\sum_i^{\text{reflexões}} m_i |F_i|^2}{\sum m_i}} \quad (113)$$

e utilizado na função vínculo

$$C_G = \frac{1}{N_G} \sum_j \frac{(G_j^C - G_j^O)^2}{\sigma_j^2} \quad (114)$$

1.2. Refinamento de Rietveld da hidroxiapatita utilizando o método da máxima entropia como técnica complementar

O refinamento de Rietveld foi realizado no programa RIETAN2000 utilizando a função de perfil split-pseudo-Voigt e a relaxação parcial do perfil, que refina os parâmetros primários do perfil para alguns picos individualmente. Estes parâmetros são H, da largura-total-a-meia-altura, A, da assimetria, η_L e η_H , os parâmetros da fração lorentziana da função de perfil a baixo ângulo e a alto ângulo, respectivamente. O programa RIETAN2000 pode ser executado sob sistema operacional Windows98/ME/NT/2000® e LINUX. No entanto conseguimos executar o programa somente no sistema operacional Windows®.

Para o refinamento pelo método da máxima entropia (MEM) foram utilizados os programas MEED, que realiza o refinamento, e MEVIUS, que permite a visualização dos mapas de densidade eletrônica. Estes programas são executados sob sistema operacional LINUX. A distribuição LINUX utilizada foi a Red Hat 7.3. A dificuldade inicial foi compilar estes programas em LINUX, pois inicialmente tentou-se utilizar uma distribuição LINUX que prontamente nos deu como resposta à tentativa de compilação uma mensagem “signal11”, indicando que talvez houvesse problemas com o “hardware”. Este problema foi resolvido mudando-se a distribuição para a Red Hat 7.3 (atualmente estamos utilizando a distribuição 9.0). Nas primeiras tentativas de se compilar os programas, erros ligados ao código-fonte apareceram. Esses problemas foram solucionados corrigindo-se os códigos-fonte - escritos em Fortran77. Mais difícil foi compilar e executar o programa MEVIUS, pois o acesso a qualquer informação a respeito deste programa estava em japonês. Mas lendo o código-fonte descobriu-se como funcionava o programa e que biblioteca gráfica ele necessitava. Este programa é vital para o sucesso do MEM porque é através dele que se vai determinar as posições atômicas nos mapas de alta resolução.

Durante o primeiro refinamento de Rietveld é gerado um arquivo próprio para o refinamento MEM. Neste arquivo estão os parâmetros de cela, o grupo espacial, o número de pixels determinado pelo usuário para definir uma cela unitária, o número total de elétrons na cela unitária, o valor do multiplicador de Lagrange, o número total de fatores estrutura observados, os índices de Miller com as partes real e imaginária do fator estrutura e o desvio padrão do fator estrutura observado (Fobs). Estes dados são utilizados no refinamento MEM para a obtenção das densidades eletrônicas que serão observadas nos mapas gerados pelo programa MEVIUS. Observando cada seção do mapa é possível localizar os átomos dentro da cela unitária. As posições desses átomos localizados são inseridas novamente no refinamento de Rietveld.

Os dados de difração da hidroxiapatita são os mesmos do estudo realizado na seção IV.3.

O refinamento da estrutura da hidroxiapatita foi realizado utilizando-se um ciclo Rietveld-MEM, até a obtenção do mais baixo valor do índice R_{Bragg} .

A única fase identificada foi a hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, cujo grupo espacial é $P 6_3/m$, hexagonal. A estrutura adotada como ponto de partida para o refinamento

de Rietveld corresponde à estrutura citada na ficha ICSD #203027, que está na tabela XXXIV. Na figura 59 está a representação dessa estrutura.

Tabela XXXIV. Estrutura da hidroxiapatita conforme a ficha ICSD #203027, adotada para o início do refinamento da estrutura.

Hidroxiapatita; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$; $P 6_3/m$; hexagonal					
$a = b = 9,417 \text{ \AA}$ e $c = 6,874 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$; $V = 527,9 \text{ \AA}^3$; $d = 3,180 \text{ g/cm}^3$; $Z = 2$					
átomos	Wyckoff	x	y	z	sof
Ca1	4f	2/3	1/3	0,00144 (8)	1,0
Ca2	6h	-0,00657 (5)	0,24706 (5)	1/4	1,0
P	6h	0,36860 (6)	0,39866 (6)	1/4	1,0
O1	6h	0,4850 (2)	0,3289 (2)	1/4	1,0
O2	6h	0,4649 (2)	0,5871 (2)	1/4	1,0
O3	12i	0,2580 (1)	0,3435 (1)	0,0703 (2)	1,0
O4	4e	0,0	0,0	0,1979 (6)	0,5
H	4e	0,0	0,0	0,04 (2)	0,5

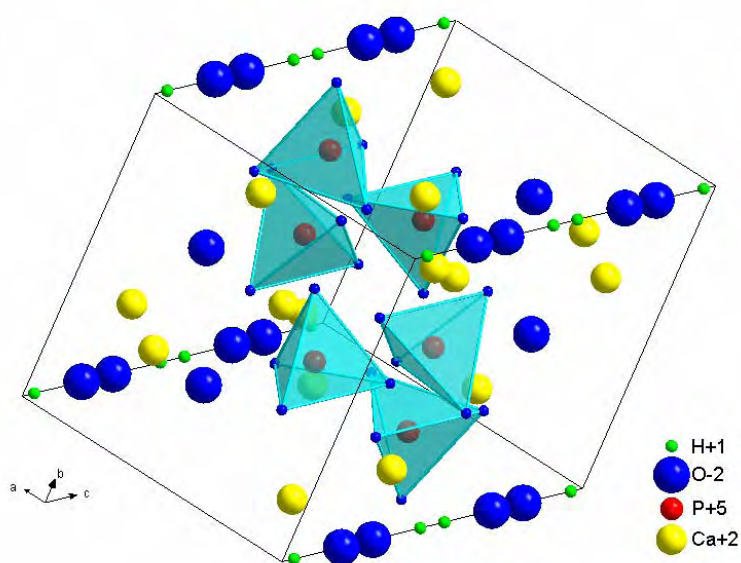


Figura 59. Estrutura da hidroxiapatita segundo dados da ficha ICSD-PDF #203027.

Devido à dificuldade em refinar o parâmetro z do átomo de hidrogênio, estabeleceu-se um vínculo linear (“linear constraint”) entre este parâmetro e o parâmetro z do átomo de oxigênio O4, com o objetivo de manter constante suas

distâncias. Mesmo estabelecendo este vínculo, o refinamento tornou-se instável. Optou-se então por fixar a posição z do átomo de hidrogênio em 0,04.

Por razões práticas, adotou-se a posição equivalente $x = 0,25363$, $y = 0,00657$, $z = 0,25$ para o átomo Ca2.

Na tabela XXXV estão os parâmetros da cela unitária, os parâmetros estruturais e indicadores do refinamento após o primeiro refinamento de Rietveld. Nota-se que os baixos valores dos índices R's indicam um excelente refinamento. Na tabela, os números entre parênteses são os desvios padrões. O gráfico de Rietveld obtido está na figura 60.

Tabela XXXV. Parâmetros estruturais da hidroxiapatita após o primeiro refinamento de Rietveld.

Hidroxiapatita – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ – P $6_3/m$ – hexagonal						
$a = b = 9,39$ (1) Å e $c = 6,869$ (8) Å; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$; $V = 524,56$ Å ³ ; $d = 3,180$ g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	sof	B (Å ²)
Ca1	4f	2/3	1/3	0,0021 (4)	1,0	0,72 (6)
Ca2	6h	0,2543 (2)	0,0086 (3)	1/4	1,0	0,59 (4)
P	6h	0,3689 (3)	0,3994 (3)	1/4	1,0	0,93 (6)
O1	6h	0,4848 (5)	0,3266 (5)	1/4	1,0	0,5 (1)
O2	6h	0,4636 (5)	0,5881 (5)	1/4	1,0	0,9 (1)
O3	12i	0,2570 (4)	0,3425 (4)	0,0697 (4)	1,0	1,1 (9)
O4	4e	0,0	0,0	0,204 (2)	0,5	1,5 (3)
H	4e	0,0	0,0	0,04 *	0,5	1,0

$R_{wp} = 7,50$ %; $R_e = 6,56$ %; $S = 1,14$; $R_B = 1,03$ %

*Parâmetro mantido fixo porque provocou instabilidade no refinamento, mesmo sendo vinculado linearmente ao parâmetro z do átomo O4.

É nítido o excelente ajuste do perfil quando se observa a figura 60. Isto se deve à característica única do programa Rietan2000 em permitir o ajuste dos parâmetros primários do perfil. Isto é, um pico pode ter sua fwhm, sua assimetria e sua fração lorentziana refinados individualmente, melhorando muito o ajuste do perfil.

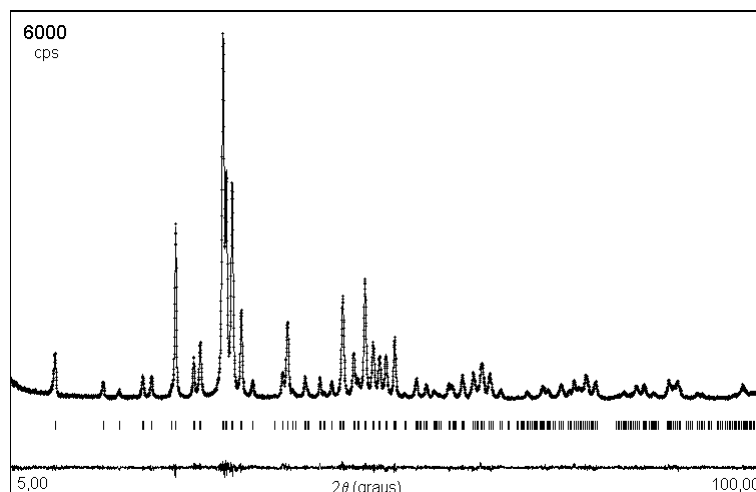


Figura 60. Gráfico de Rietveld do primeiro refinamento de Rietveld, antes da utilização do MEM. Os dados observados são representados por pontos e o perfil refinado é representado por uma linha cheia sobreposta aos dados observados. As barras verticais correspondem às reflexões de Bragg e a linha logo abaixo é a curva diferença entre o perfil observado e o calculado.

O arquivo com extensão *.mem foi utilizado como arquivo de entrada no programa MEED, executado no LINUX. A resolução adotada para os mapas MEM foi 80x80x128 pixels. Durante a execução do programa, alterou-se o valor do multiplicador de Lagrange de 0,01 para 1,0 com o objetivo de diminuir os ciclos MEM e tornar o cálculo mais rápido, uma vez que este valor não interfere nos resultados.

O programa MEED gera um arquivo com extensão *.den que permite a visualização das densidades eletrônicas e localização dos átomos quando utilizado no programa MEVIUS. Atualmente outro programa, VENUS, permite a visualização em 3D das densidades eletrônicas, entretanto, este programa não permite a localização dos átomos.

Na figura 61 está uma captura de tela do programa MEVIUS funcionando na interface gráfica KDE do sistema operacional LINUX. No console estão as posições atômicas de dois átomos encontrados no mapa MEM.

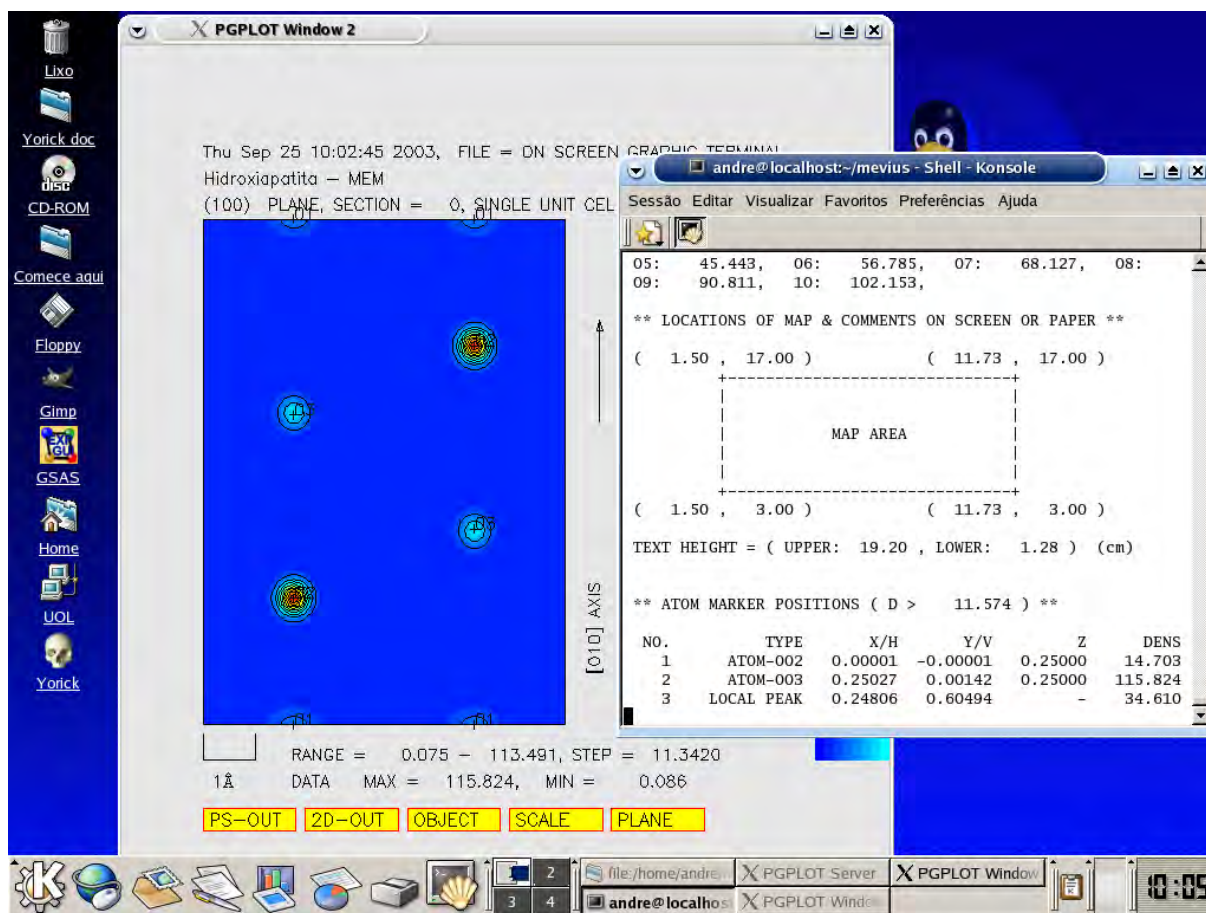


Figura 61. Captura de tela do LINUX ilustrando a tela do programa MEVIUS de localização de átomos nos mapas MEM.

Os átomos localizados nos mapas MEM estão na tabela XXXVI. Não foi localizado o átomo de hidrogênio.

Tabela XXXVI. Posições atômicas dos átomos localizados nos mapas MEM. O átomo de hidrogênio não foi localizado.

átomos	x	y	z
Ca1	2/3	1/3	0,494253
Ca2	0,25027	0,00142	1/4
P	0,37367	0,40033	1/4
O1	0,67553	0,16169	1/4
O2	0,12476	0,53754	1/4
O3	0,26217	0,34934	0,07027
O4	0,0	0,0	0,25
H	não localizado		

Na figura 62 estão as seções dos mapas MEM com os átomos localizados. As seções são vistas ao longo da direção $[h00]$. A legenda dos átomos foi inserida utilizando-se um editor de imagens, pois o programa MEVIUS não fornece tal indicação, como pode ser visto na figura 61.

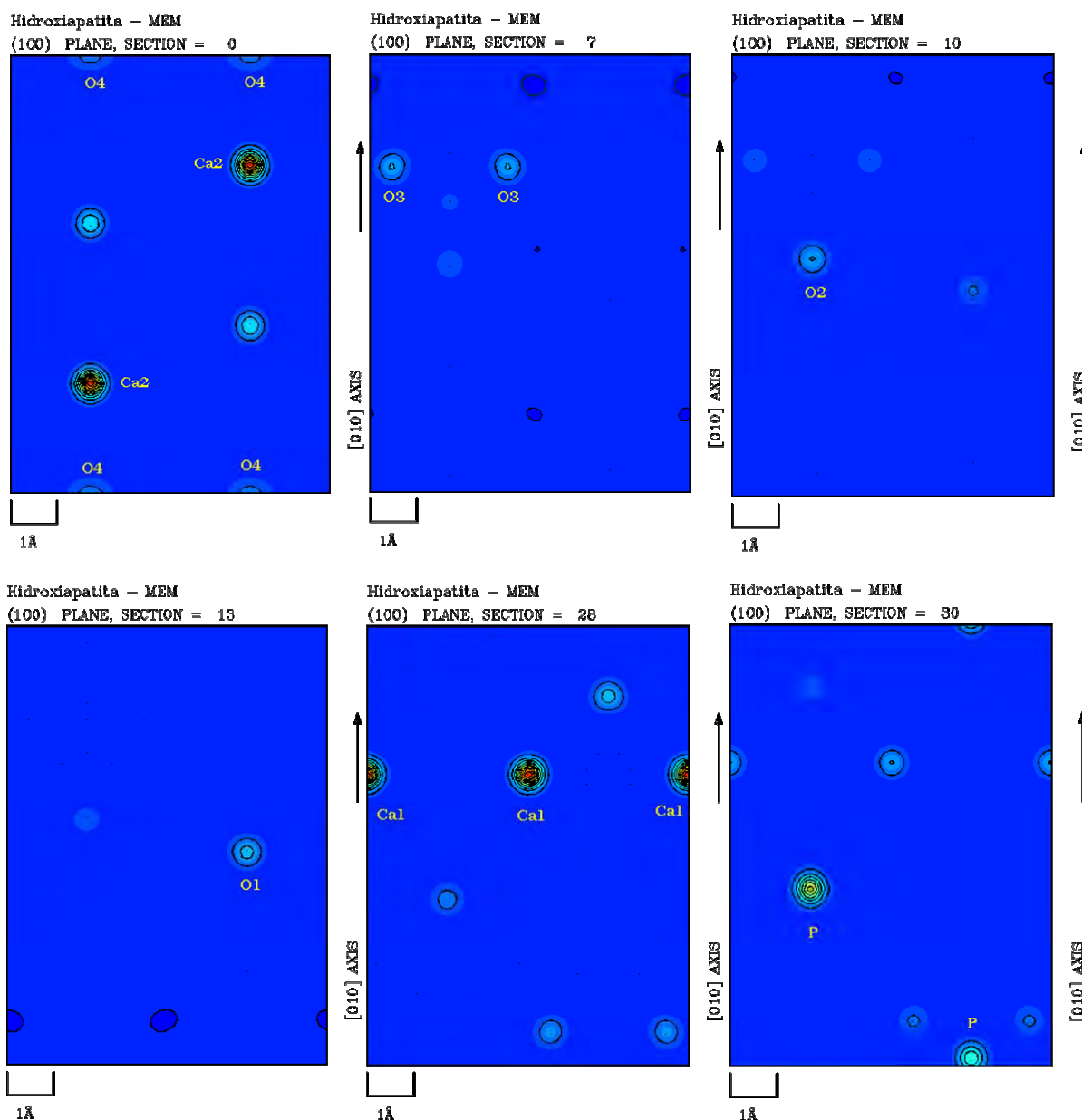


Figura 62. Seções dos mapas MEM localizando os átomos da hidroxiapatita, observados ao longo da direção $[h00]$.

Por simetria, outras posições desses átomos são observadas ao longo de toda a cela unitária. A projeção ao longo da direção $[h00]$ está na figura 63.

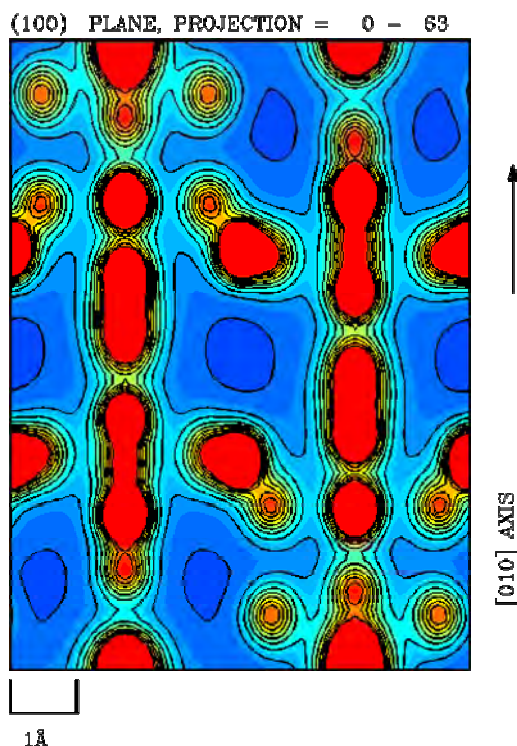


Figura 63. Projeção da cela unitária da hidroxiapatita ao longo da direção $[h00]$.

É nítida nas figuras 62, 63 e 64a a alta resolução do mapa de densidade eletrônica obtido pelo MEM. É esta alta resolução que permite a precisa localização dos átomos na cela unitária. Esta mesma resolução não é obtida quando se utiliza a síntese de Fourier, figura 64b.

Na figura 65 estão representadas as densidades eletrônicas dos átomos da cela unitária da hidroxiapatita em 3D, obtida utilizando o programa VENUS. Observa-se nitidamente o átomo de fósforo ligado covalentemente a três átomos de oxigênio.

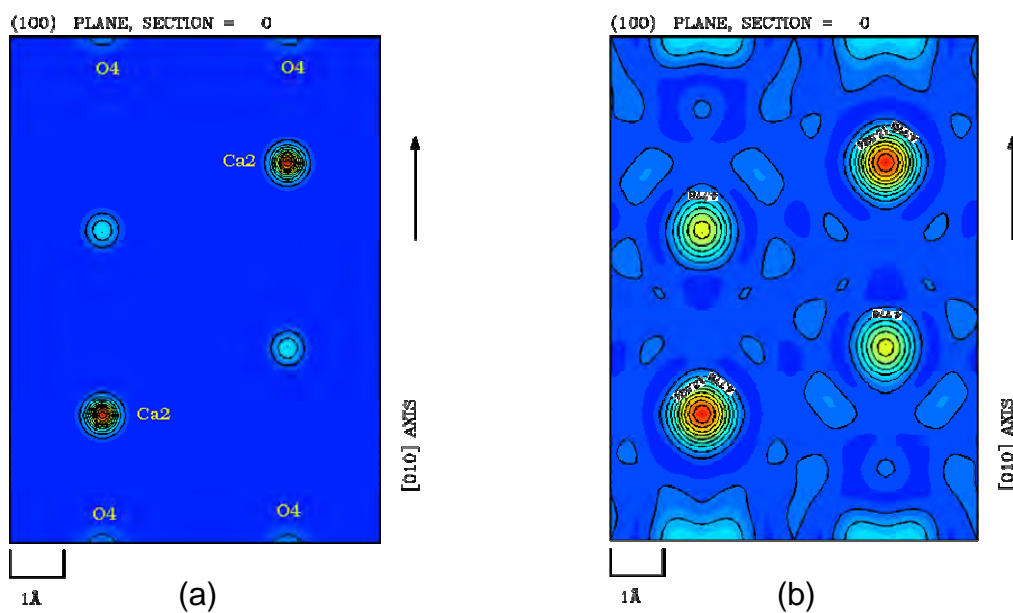


Figura 64. (a) Seção 0 do mapa MEM 80x80x128 pixels da hidroxiapatita; (b) seção 0 do mapa de densidade eletrônica obtido por síntese de Fourier. Observa-se a ausência de ruídos no mapa MEM.

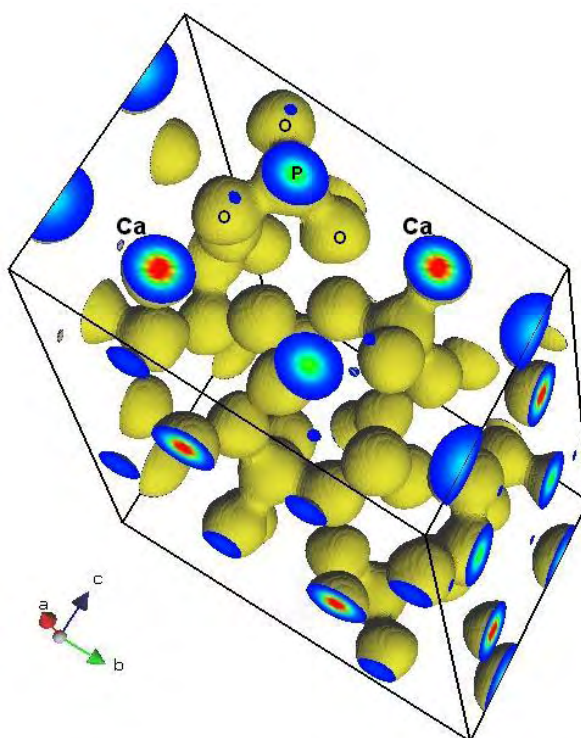


Figura 65. Representação tridimensional das densidades eletrônicas dos átomos na cela unitária da hidroxiapatita. Observa-se o átomo de fósforo ligado covalentemente a três átomos de oxigênio.

As posições atômicas determinadas na tabela XXXV substituíram as posições atômicas obtidas no primeiro refinamento de Rietveld, sendo que os demais parâmetros foram mantidos inalterados. A estratégia adotada para o segundo refinamento foi refinar primeiro os parâmetros não relacionados às posições atômicas (fator escala, radiação de fundo, fwhm, assimetria e fração lortentziana), para após, refinar as posições atômicas e os parâmetros de deslocamento atômico.

Na tabela XXXVII estão os novos parâmetros de estrutura, cela unitária e índices do refinamento obtidos após o segundo refinamento de Rietveld considerando as posições atômicas obtidas nos mapas MEM.

Tabela XXXVII. Parâmetros estruturais após o refinamento de Rietveld considerando as posições atômicas obtidas nos mapas MEM.

Hidroxiapatita – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ – $P 6_3/m$ – hexagonal						
a = b = 9,3983 (1) Å e c = 6,8677 (1) Å; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$; V = 525,33 Å ³ ; d = 3,175 g/cm ³						
átomos	Wyckoff	x	y	z	sof	B (Å ²)
Ca1	4f	2/3	1/3	0,0026 (3)	1,0	0,88 (4)
Ca2	6h	0,2543 (2)	0,0084 (2)	1/4	1,0	0,66 (3)
P	6h	0,3690 (2)	0,3995 (2)	1/4	1,0	1,0 (4)
O1	6h	0,4850 (4)	0,3265 (4)	1/4	1,0	0,6 (1)
O2	6h	0,4636 (4)	0,5886 (4)	1/4	1,0	1,0 (1)
O3	12i	0,2574 (3)	0,3430 (3)	0,0690 (3)	1,0	1,24 (7)
O4	4e	0,0	0,0	0,205 (2)	0,5	1,7 (3)
H	4e	0,0	0,0	0,051 *	0,5	1,7
R _{wp} = 7,35 %; R _e = 6,56 %; S = 1,12; R _B = 0,75 %						

* Os parâmetros de posição z dos átomos de hidrogênio e O4 tiveram seus refinamentos vinculados linearmente devido à dificuldade em se refinar z para o átomo de hidrogênio.

Comparando-se os valores das tabelas XXXV e XXXVII, observa-se que não houve mudança nos parâmetros de estrutura, são praticamente os mesmos. No entanto os mapas MEM podem ser de grande utilidade na visualização da distribuição das densidades eletrônicas dentro de uma cela unitária e na interpretação de interações atômicas.

A figura 66 ilustra a qualidade do refinamento através do gráfico de Rietveld.

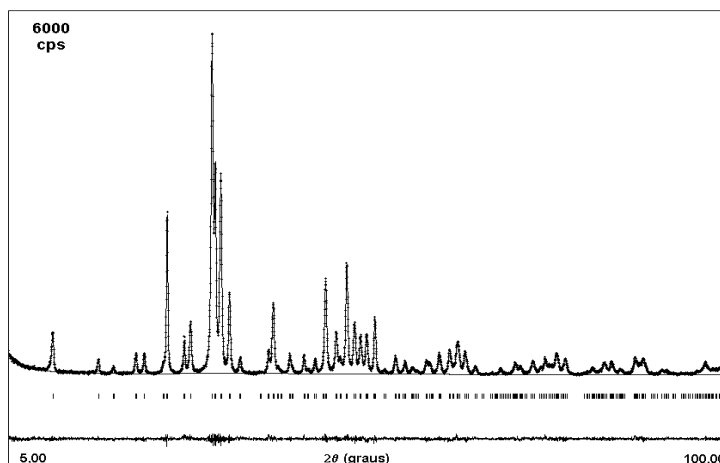


Figura 66. Gráfico de Rietveld após o refinamento de Rietveld utilizando as posições atômicas encontradas no mapa MEM. Observa-se o excelente ajuste do perfil calculado sobre o observado.

Estes resultados indicam que o método da máxima entropia apresenta um grande potencial dentro da cristalografia de pó, portanto sugerimos que: (i) sejam desenvolvidos programas semelhantes ao MEED e MEVIUS para serem executados em sistema operacional Windows[®], uma vez que o refinamento de Rietveld realizado com o programa Rietan-2000 é executado neste sistema operacional; (ii) outros materiais sejam estudados, como sistemas não-dopados e dopados, variando-se os dopantes, alterando-se a concentração de dopantes, variando-se a temperatura de tratamento térmico, modificando o tempo de tratamento térmico, etc.; a fim de observar os mapas de densidades eletrônicas obtidos pelo MEM e estudar suas variações, na tentativa de explicar as propriedades macroscópicas desses materiais.

1.3. Conclusões

O estudo da estrutura da hidroxiapatita leva a conclusão de que o método da máxima entropia tem um grande potencial como técnica complementar ao método de Rietveld. A alta resolução obtida nos mapas de densidade eletrônica e a precisa localização dos átomos permitem uma melhor visualização das localizações dos

átomos, sendo superior aos mapas obtidos por síntese de Fourier. No entanto achamos ser necessária a utilização desse método em outros sistemas policristalinos, buscando relações entre estrutura, microestrutura e propriedades macroscópicas dos materiais, pois a visualização precisa das densidades eletrônicas e das interações atômicas podem auxiliar na interpretação dessas propriedades.

2. ANÁLISE DE TAMANHO DE CRISTALITO E MICRODEFORMAÇÃO DA REDE CRISTALINA

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho e o domínio sobre técnicas de determinação de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina utilizando difração de raios X por pó, sugerimos:

- (a) Utilizar as técnicas citadas neste trabalho em um único sistema cerâmico policristalino de interesse tecnológico que exiba um padrão de raios X com pouca sobreposição de picos. Estudar diferentes dopagens, tratamentos térmicos e relacionar os resultados desse estudo com as propriedades macroscópicas do material.
- (b) Desenvolver programas de computador que fazem as mesmas análises apresentadas neste trabalho, utilizando outras linguagens de programação como Pascal, Fortran, Visual Basic ou Delphi.
- (c) Desenvolver rotinas de cálculo semelhantes às desenvolvidas neste trabalho, utilizando outros programas, como o programa comercial Maple[®] ou o programa “freeware” Yorick, que é executado sob sistema operacional LINUX.

Finalmente, sugerimos prosseguir com as colaborações entre a Universidade Estadual de Ponta Grossa e o Instituto de Química de Araraquara.

BIBLIOGRAFIA

A RIETVELD-REFINEMENT program RIETAN-94 for angle-dispersive x-ray and neutron powder diffraction: notes on RIETAN-2000. Manual.

AHTEE, M.; UNONIUS, L.; NURMELA, M.; SUORTI, P. **J. Appl. Cryst.**, v. 17, p. 352-357, 1984.

ARMSTRONG, N.; KALCEFF, W. **J. Appl. Cryst.**, v. 32, p. 600-613, 1999.

AUFFRÉDIC, J. P.; BOULTIF, A.; LANGFORD, J. I.; LOÜER, D. **J. Appl. Cryst.**, v. 78, p. 323-328, 1995.

BALZAR, D. **J. Appl. Cryst.**, v. 25, p. 559-570, 1992.

BALZAR, D. **J. Appl. Cryst.**, v. 26, p. 97-103, 1993.

BALZAR, D. **Size/Strain Round Robin**. Disponível em: <http://www.boulder.nist.gov/div853/balzar/s-s_rr.htm>. Acesso em: jul. 2003.

BALZAR, D.; LEDBETTER, H.; STEPHENS, P. W.; PARK, E. T.; ROUTBORT, J. L. **Phys. Rev. B.**, v. 59, n. 5, p. 3414-3420, 1999.

BALZAR, D.; LEDBETTER. **J. Appl. Cryst.**, v. 26, p. 97-103, 1993.

BALZAR, D.; LEDBETTER. **J. Mat. Scienc. Let.**, v. 11, p. 1419-1420, 1992.

BRAGG, W. L. **The Crystalline State**. London: A General Survey, G. Bell, 1949. v. 1.

BRICOGNE, G. **Acta Cryst.**, v. A44, p. 517-545, 1988.

BURGER, K. Enhanced versions of the Maximum Entropy: program MEED for x-ray and neutron diffraction. Manual.

CAGLIOTTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. **Nucl. Instrum.**, v. 3, p. 223, 1958.

COELHO, A. A.; CHEARY, R. W. X-ray Line Profile Fitting Program, XFIT. School of Physical Sciences, 1997. Manual.

COLLINS, D. M. **Nature**, v. 298, p. 49-51, 1982.

DE KEIJSER, T. H.; MITTEMEIJER, E. J.; ROZENDALL, H. C. F. **J. Appl. Cryst.**, v. 16, p. 309-316, 1983.

DE KEIJSER, T. H.; LANGFORD, J. I.; MITTEMEIJER, E. J.; VOGELS, B. P. **J. Appl. Cryst.**, v. 15, p. 308-314, 1982.

DELHEZ, R.; DE KEIJSER, H.; MITTEMEIJER, E. J. **Fresenius Z. Anal. Chem.**, v. 312, p. 1-16, 1982.

FULLPROF 2000: version july 2001. Juan Rodríguez-Carvajal. Manual.

GREEVES, C. **J. Appl. Cryst.**, v. 18, p. 48-50, 1985.

HALL, W. H. **Proc. Phys. Soc.**, v. A62, p. 741, 1949.

HOWARD, C. J.; HILL, R. J.; SUFI, M. A. M. **J. Appl. Cryst.**, v. 20, p. 467-474, 1987.

ICSD: Inorganic Crystal Structure Database. USA: NIST, 2002. CD-ROM.

IZUMI, F. **Rigaku J.**, v. 1, p. 34-45, 2000.

IZUMI, F.; YAMAMOTO, A.; KHASANOVA, R.; KUMAZAWA, S.; HU, W.; KAMIYAMA, T. **Physica C**, v. 335, p. 239-244, 2000.

JAYNES, E. T. **Phys. Rev.**, v. 106, p. 620-630, 1957.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray Diffraction Procedures**. 2nd ed. New York: John Wiley, 1974. 966 p.

KUMAZAWA, S.; KUBOTA, Y; TAKATA, M.; SAKATA, M. **J. Appl. Cryst.**, v. 26, p. 453-457, 1993.

KUMAZAWA, S.; TAKATA, M.; SAKATA, M. **Acta Cryst.**, v. A51, p. 651-658, 1995.
LANGFORD, J. I. **J. Appl. Cryst.**, v. 11, p. 10-14, 1978.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. C. **J. Appl. Cryst.**, v. 11, p. 102-113, 1978.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. GSAS - GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM. Los Alamos National Laboratory, 2000. 224 p. Manual.

LARTIGUE, C.; LE BAIL, A.; PERCHERON-GUEGAN, A. **J. Less Common Met.**, v. 129, p. 65-76, 1987.

LE BAIL, A. NIST Special Publications 846. **Proceeding of the international conference in Powder Diffraction II.** 1992, p.142-152.

LUTTEROTTI, L.; SCARDI, P. **J. Appl. Cryst.**, v. 23, p. 246-252, 1990.

MADSEN, I. C.; HILL, R. J. **J. Appl. Cryst.**, v. 21, p. 398-405, 1988.

MAUD v. 1.98: Material Analysis Using Diffraction, Luca Lutterotti, 2003. Manual.

MEVIUS: program for an UNIX workstation or Power Macintosh enviroment that shows density maps. Manual.

PAIVA-SANTOS, C. O.; CAVALHEIRO, A. A.; ZAGHETE, M. A.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; GIOTTO, M. T. S.; MASCARENHAS, Y. P. **Advances in X-Ray Analysis**, v. 44, p. 38-43, 2001.

PAIVA-SANTOS, C. O.; GOUVEIA, H.; LAS, W. C.; VARELA, J. A. **Materials Structure**, v. 6, n. 2, p. 111-114, 1999.

PARTIN, D. E.; O'KEEFE, M.; VON DREELE, R. B. **J. Appl. Cryst.**, v. 27, p. 581-584, 1994.

PAWLEY, G. S. **J. Appl. Cryst.**, v. 14, p. 357-361, 1981.

PROFFEN, T. H.; PETKOV, V.; BILLINGE, S. J. L.; VOGT, T. **Z. Kristallogr.**, v. 217, p. 47-50, 2002.

RIETVELD, H. M. **Acta Cryst.**, v. 22, p. 151-152, 1967.

RIETVELD, H. M. **J. Appl. Cryst.**, v. 2, p. 65-71, 1969.

SAKATA, M.; MORI, R.; KUMAZAWA, S.; TAKATA, M.; TORAYA, H. **J. Appl. Cryst.**, v. 23, p. 526-534, 1990.

SAKATA, M.; UNO, T.; TAKATA, M.; RENTARO, M. **J. Appl. Cryst.**, v. B48, p. 591-598, 1992.

SAKATA, M.; SATO, M. **Acta Cryst.**, v. A46, p. 263-270, 1990.

SCHERRER, P. **Gött. Nachr.**, v. 2, p. 98, 1918.

SHANNON, C. E. **Proc. Inst. Radio Eng.**, v. 37, p. 10-21, 1949.

STEPHENS, P. W. **J. Appl. Cryst.**, v. 32, p. 281-289, 1999.

STOKES, A. R. **Proc. Phys. Soc.**, v. A61, p. 382, 1948.

STOKES, A. R.; WILSON, A. J. C. **Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 40, p. 197, 1944.

TAKATA, M.; NISHIBORI, E.; TAKAYAMA, T.; SAKATA, M.; KODAMA, K.; SATO, M.; HOWARD, C. J. **Physica C**, v. 263, p. 176-179, 1996.

THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. **J. Appl. Cryst.**, v. 20, p. 79-83, 1987.

TORAYA, H. **J. Appl. Cryst.**, v.19, p. 440-447, 1986.

VAN ARKEL, E. A. **Physica**, v. 5, p. 208, 1925.

VENUS: program for visualization of electron and nuclear density, version 2.0. Manual.

WARREN, B. E. **X-ray Diffraction**. Reading: Addison-Wesley, 1969. p. 251-314.

WARREN, B. E.; AVERBACH, B. L. **J. Appl. Phys.**, v. 21, p. 595-599, 1950.

WARREN, B. E.; AVERBACH, B. L. **J. Appl. Phys.**, v. 23, p. 497, 1952.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. **Acta Metall.**, v. 1, p. 22-31, 1953.

YOUNG, R. A.; DESAI, P. **Archiwum Nauki o Materialach**, p. 71-90, 1989.

YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. User's guide to program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns with a "PC" and various other computers. Atlanta: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 2000. 74 p. Manual.

YOUNG, R. A.; WILES, D. B. **J. Appl. Cryst.**, v. 15, p. 430-438, 1982.