



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Centro de Ciências

Departamento de Física

ELVIS MARQUES TEIXEIRA

**REFINAMENTO DE TAMANHO DE PARTÍCULA E
MICRODEFORMAÇÃO DE AMOSTRAS POLICRISTALINAS
ATRAVÉS DE PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X UTILIZANDO AS
TEORIAS CINEMÁTICA E DINÂMICA**

Fortaleza – Ceará

2013

ELVIS MARQUES TEIXEIRA

**REFINAMENTO DE TAMANHO DE PARTÍCULA E
MICRODEFORMAÇÃO DE AMOSTRAS POLICRISTALINAS
ATRAVÉS DE PERFIS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X UTILIZANDO AS
TEORIAS CINEMÁTICA E DINÂMICA**

Projeto Final de Curso, apresentado à Universidade Federal do Ceará através do departamento de Física, como requisito para obtenção de título de Bacharel em Física

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Fortaleza

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

T265r

Teixeira, Elvis Marques

Refinamento de Tamanho de Partícula e Microdeformação de Amostras Policristalinas Através de Perfis de Difração de Raio-X Utilizando as Teorias Cinemática e Dinâmica / Elvis Marques Teixeira. – Fortaleza, 2013.

46 f.: il. color., enc.; 30 cm.

Monografia (graduação) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Fortaleza, 2013.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

1. Cristalografia. 2. Raio-X - Difração. I. Título.

CDD 548

ELVIS MARQUES TEIXEIRA

**REFINAMENTO DE TAMANHO DE PARTÍCULA E MICRODEFORMAÇÃO DE
AMOSTRAS POLICRISTALINAS ATRAVÉS DE PERFIS DE DIFRAÇÃO DE
RAIOS-X UTILIZANDO AS TEORIAS CINEMÁTICA E DINÂMICA**

Esta Monografia foi julgada como requisito para obtenção do Grau de Bacharel em Física, e aprovada em sua forma final pelo Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Aprovada em ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Marcos Antônio Araújo da Silva
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Nizomar de Sousa Gonçalves
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia

RESUMO

A largura instrumental, que se encontra sistematicamente nos difratogramas de raios-X de um material padrão de referência, uma mostra com tamanho de partícula elevado, baixa microdeformação e alta homogeneidade, pode ser substituído, em princípio, por uma expressão analítica que reproduza o alargamento dos picos do perfil de difração devido ao instrumento. Para isto é necessário o desenvolvimento de rotinas computacionais rápidas e eficientes para o cálculo de transformadas de Fourier, convoluções e de ajuste por mínimos quadrados. Ferramentas para programação em paralelo e computação gráfica, como as bibliotecas Qt, estão agora disponíveis para o desenvolvimento de programas de refinamento estrutural fáceis de usar e visualmente apelativos. Duas teorias existem para descrever a difração de raios-X em cristais. A primeira, chamada de teoria cinemática, fornece bons resultados na previsão da intensidade da difração em pós finos de cristais imperfeitos e é mais simples. A segunda teoria, conhecida como teoria dinâmica, se aplica à difração em cristais com alta perfeição cristalina e espessos, pois fornece explicações para fenômenos internos de interferência que são negligenciados pela teoria cinemática. Estas duas teorias foram usadas no refinamento de estrutura Rietveld de duas amostras: uma delas de LaB_6 (SRM 660) adquirida do NIST (*National Institute for Standards and Technology*) e a outra de óxido de Cério (CeO_2) sintetizado no LRX – UFC através do método sol-gel protéico e calcinado em forno rotativo. Parâmetros estruturais, tamanho e microdeformação foram determinados.

Palavras chave: Tamanho e microdeformação, Difração de raios-X, método Rietveld estrutural. Teoria cinemática, Teoria dinâmica.

ABSTRACT

The instrumental broadening, systematically obtained by the use of a standard reference material profile can, in principle, be replaced by an analytical model of the instrumental broadening. For this purpose fast and stable computational routines must be developed to perform Fourier transforms, convolutions and least squares fitting, brand new technologies for parallel computing and graphics programming for visualization of data is now available, toolkits like Qt provide a way to create easy to use and visually appealing applications for structure refinement. On the other hand two theories exist to describe X-ray diffraction in crystals. The kinematical theory is simpler and provides good results for fine powders of imperfect crystals. The dynamical theory must be used for the treatment of diffraction in large perfect crystals and describes phenomena that are not explained by the kinematical theory. These two theories were used as models for refinement of crystallite size and lattice strain of two samples, one of them, a LaB₆ SRM660 bought from NIST (*National Institute for Standards and Technology*), and the other a Cerianite (CeO₂) synthesized at the LRX laboratory at the Federal University of Ceará using the protein sol-gel method and calcined in rotating oven. The program then developed was written in C++ on a GNU/Linux platform and is portable to other systems.

Keywords: Size and strain, X-Ray diffraction, Rietveld method, kinematical theory, dynamical theory.

*Aos meus colegas, amigos
e família*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo apoio, pela paciência e pelos exemplos.

Aos professores pela disponibilidade de compartilhar de suas opiniões, experiências e conselhos.

Aos integrantes do LRX (Laboratório de Raios-X) cuja ajuda e simpatia foram imprescindíveis para o andamento deste trabalho

Aos CNPq, CAPES e Gelita pelo incentivo financeiro e logístico à pesquisa que resultou neste trabalho.

À Universidade Federal do Ceará, e todos os seus servidores por tornar possível o nosso trabalho e mais agradável nossa convivência.

Aos meus colegas e amigos.

“Triste época! É mais fácil desintegrar um átomo do que um preconceito...”

Albert Einstein

ÍNDICE

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	11
CAPÍTULO 2 – TEORIA CINEMÁTICA	14
2.1 – Lei de Bragg e distância interplanar	14
2.2 – Espalhamento de raios-X por um elétron e por um átomo	15
2.3 – Fator de estrutura	17
2.4 – Intensidade	17
CAPÍTULO 3 – FUNÇÕES PERFIL	19
CAPÍTULO 4 – TEORIA DINÂMICA	21
4.1 – Características da teoria dinâmica	21
4.2 – A função dielétrica dos cristais	22
4.3 – Equações dos campos de ondas	24
4.4 – Superfícies de dispersão	25
4.5 – Condições de contorno e Soluções	26
CAPÍTULO 5 – REFINAMENTO	29
5.1 – O método de mínimos quadrados	29
5.2 – O método de Levenberg-Marquardt	30
5.3 – Parâmetros refinados pelo método Rietveld	32
5.4 – Gráfico de Williamson-Hall	33
CAPÍTULO 6 – EFEITO INSTRUMENTAL NOS PERFIS DE DIFRAÇÃO	34
6.1 – A forma dos picos de difração de raios-X	34
6.2 – Convolução	35
6.3 – Função instrumental	35
CAPÍTULO 7 – APLICAÇÃO AO REFINAMENTO DE PERFIS DE CeO ₂ E LaB ₆	37
7.1 – Práticas e ferramentas de programação	37
7.2 – resultados do refinamento do perfil do LaB ₆ (teoria cinemática e fenda de 1/4)	37
7.3 – resultados do refinamento do perfil do LaB ₆ (teoria cinemática e fenda de 1/8)	39
7.4 – resultados do refinamento do perfil do CeO ₂ (teoria cinemática e fenda de 1/4)	40

7.5 - resultados do refinamento do perfil do LaB ₆ (teoria dinâmica e fenda de 1/4).....	42
CAPÍTULO 8 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES DE PESQUISA	44
8.1 – Comparação dos resultados com o experimento	44
8.2 – Sugestões de trabalhos futuros	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O primeiro passo para a estimativa do tamanho dos cristalitos presentes em uma amostra policristalina através de um experimento de difração de raios-X foi dado por Scherrer (1918) ao mostrar que a largura dos picos do perfil é devida ao tamanho finito dos cristalitos. Hoje, no entanto, sabe-se que outros fatores também influenciam nesta largura, alguns destes parâmetros são relacionados com a amostra, como é o caso do tamanho dos cristalitos e da microdeformação, outros são de natureza instrumental e dependem das condições específicas de cada experimento.

Dehlinger e Kochendörfer (1939) mostraram que é possível separar as contribuições de tamanho e microdeformação na largura dos picos, desde que se conheça a dependência angular das larguras. Na prática a extração destas informações não é conseguida com facilidade, pois a largura dos picos de difração é resultado de diversos fatores, e não apenas do tamanho dos cristalitos que compõem a amostra e de sua microdeformação. Exemplos de outros fatores são a largura da fenda do difratômetro, a banda de comprimentos de onda emitidos pela fonte, e a divergência angular do feixe, e outros, cujo número depende da precisão que se deseja alcançar e da disponibilidade de rotinas computacionais para refinamentos mais complexos, em especial, para o cálculo de convoluções.

O problema com as abordagens convencionais utilizadas no método de refinamento desenvolvido por Rietveld (1967) quando utilizado com raios-X é que, diferentemente do caso de nêutrons, radiação com a qual o método foi originalmente desenvolvido e cujos picos são bem modelados por gaussianas, os perfis dos picos de difração de raios-X não são bem representados por nenhuma função simples. Estes picos são mais próximos de gaussianas para pequenos ângulos de espalhamento e mais próximos de lorentziana para grandes ângulos como notaram Madsen e Hill (1988), Louër e Langford (1988) e Enzo (Enzo ET. AL, 1988).

Por este motivo uma função frequentemente utilizada para o refinamento de perfis de difração de raios-X é a função pseudo-voigt, que consiste em uma combinação linear normalizada de uma gaussiana com uma lorentziana. Esta função foi utilizada neste trabalho, no contexto da teoria cinemática, para representar o perfil intrínseco da amostra, isto é, o

perfil calculado considerando-se condições ideais, onde o instrumento não contribui com nenhuma espécie de alargamento.

O modelo utilizado para a difração dos raios-X pela rede cristalina é fornecido por duas teorias. A teoria cinemática, a mais simples, consiste em determinar a dependência angular da intensidade da radiação espalhada por um elétron livre, como feito por Thomson e em seguida, calcular, a partir deste resultado, a intensidade da radiação espalhada por um átomo e em seguida por um cristal. Esta teoria não leva em consideração o índice de refração do meio cristalino e nem a absorção que ocorre quando a radiação percorre este meio. Correções são então introduzidas fenomenologicamente para estes efeitos. Outro fato importante é que a teoria cinemática determina o valor máximo da intensidade ficando por conta de uma modelagem a forma dos picos.

Já na teoria dinâmica da difração, a intensidade, o fator de absorção e alguns efeitos como as extinções primária e secundária e o efeito Borrmann são descritos de maneira natural. Esta teoria foi desenvolvida inicialmente por Laue (1931) e se baseia na solução das equações de Maxwell em um meio cuja constante dielétrica é na verdade uma função complexa e periódica. Estas soluções devem então ser sujeitas à lei de Bragg e às condições de contorno nas interfaces entre o meio cristalino e o vácuo.

Diversos pesquisadores mostraram que a influência dos parâmetros instrumentais (fundamental parameters) na forma do perfil pode ser modelada por convoluções do perfil intrínseco com funções distribuições que representam aspectos do aparato experimental. Dentre estes modelos o proposto por Bergmann e Kleeberg (1989) sugere que o perfil observado é aproximadamente o resultado da convolução do perfil intrínseco com a distribuição angular de intensidades do feixe incidente, que pode ser medida deslocando-se o detector do difratômetro na frente do feixe incidente na ausência de uma amostra. Em geral, é necessária a utilização de um anteparo para atenuar a intensidade do feixe, pois a exposição direta pode danificar o detector.

Uma terceira função deve ser então adicionada, por meio de uma convolução, ao perfil. Trata-se da distribuição espectral da radiação utilizada, na melhor das hipóteses ela é bem estreita, e proveniente da forte linha $K\alpha_1$ do Cobre, ou de algum outro metal como o Cobalto. Mas mesmo nos melhores e mais modernos difratômetros que contam com monocromadores de cristal duplo ou mesmo triplo a distribuição espectral geralmente não é

desprezível. A medida desta distribuição, no entanto, não é uma operação trivial, duas estratégias são comumente adotadas: (i) usar um modelo teórico para esta distribuição, baseado na estrutura fina da linha utilizada, ou (ii) refinar uma função distribuição para representá-la. Esta última abordagem foi utilizada no programa apresentado neste trabalho, através de uma função lorentziana modificada.

Outros modelos de síntese de perfil prometem conseguir ajustes melhores, o desenvolvido por Cheary e Coelho (1992), por exemplo, no qual o perfil é o resultado da convolução de sete funções, Destas três podem ser calculadas analiticamente e as outras ficam a cargo do computador, um programa escrito pelos autores indica um resíduo (R_{wp}) em geral menor de 10%. Técnicas como esta, no entanto, são mais adequadas ao tratamento de dados de experimentos que utilizam uma fonte síncrotron e exigem acurácia maior que a maioria dos experimentos com difratômetros, que têm como objetivo obter dados úteis à engenharia de materiais ou metalurgia, além de necessitarem de computadores rápidos.

Uma vez que se tem uma rotina para o cálculo do perfil é necessário escolher o método de refinamento a ser adotado, a estratégia quase universalmente aceita é a técnica dos mínimos quadrados, que busca minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre o modelo teórico e os dados obtidos nas medidas ajustando os valores de parâmetros presentes na teoria e assim encontrar os valores ótimos para estes parâmetros. A justificativa formal desta estratégia é estatística.

CAPÍTULO 2 – TEORIA CINEMÁTICA

2.1 – Lei de Bragg e distância interplanar

Pouco após a descoberta da difração de raios-X em cristais por von Laue (1912) W. H. Bragg e W. L. Bragg (1914) deduziram uma equação simples para descrever a direção dos feixes difratados, ela é conhecida como lei de Bragg e se tornou uma lei básica da difração. Esta lei baseia-se na idéia de que os raios-X são refletidos em conjuntos de planos atômicos paralelos e igualmente espaçados, o que é um bom modelo já que os cristais são periódicos.

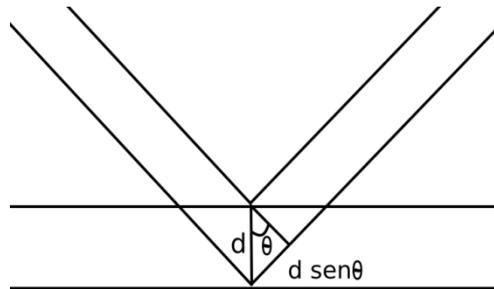


Figura 2.1: Reflexão do feixe incidente em dois planos atômicos paralelos.

A figura 2.1 mostra a geometria do processo de difração como visto pelos Bragg, nela podemos observar que os raios refletidos em dois planos adjacentes têm uma certa diferença de caminho, devemos exigir então que esta diferença seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda para que ocorra interferência construtiva, assim a lei de Bragg se é dada por

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 2.1$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios-X, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de espalhamento, conhecido como ângulo de Bragg. Os máximos de ordem maior que o máximo central têm em geral intensidade muito baixa e na prática o valor do n é tomado sempre como 1.

A lei de Bragg, combinada com a fórmula para a distância interplanar, que no caso geral se escreve

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{1 + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma} \times \left\{ \frac{h^2 \sin^2\alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2\gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha) + \frac{2lh}{ac} (\cos\gamma \cos\alpha - \cos\beta) \right\} \quad 2.2$$

forneem uma rotina para se determinar os índices de Miller das reflexões. Nesta expressão (h, k, l) são os índices de Miller, (α, β, γ) são os ângulos das arestas da célula e (a, b, c) são os comprimentos das arestas. Este procedimento, conhecido como indexação é o primeiro passo na resolução de estrutura (determinação da simetria do cristal) por difração de raios-X. Alguma informação extra é necessária para a determinação dos parâmetros de rede a partir desse método, por exemplo, se a estrutura for cúbica, a expressão da distância interplanar se torna muito simples e é possível deduzir os índices manualmente.

Os parâmetros de rede são basicamente o que se pode obter a partir das posições dos picos de difração. No entanto, muitas outras informações sobre a amostra podem ser obtidas a partir do difratograma, para isto é necessário estudar a forma dos picos e a sua intensidade relativa.

2.2 – Espalhamento de raios-X por um elétron e por um átomo

Para a determinação da intensidade dos picos de difração é necessário lembrar que são os elétrons quem espalham os raios-X, sendo os núcleos dos átomos do cristal praticamente não afetados por esta radiação, o oposto ocorre com a difração de nêutrons onde são os núcleos na rede que espalham os nêutrons incidentes. Sendo assim, é preciso conhecer como elétrons espalham os raios-X, isto foi feito por J. J. Thomson, o descobridor do elétron, calculando os deslocamentos desta partícula sujeita à ação do campo elétrico oscilante da onda e em seguida o campo elétrico produzido pela oscilação de sua carga. A expressão da intensidade da radiação espalhada pelo elétron livre, medida a uma distância R , é

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2 R} \right) \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad 2.3$$

o termo mais a direita é conhecido como fator de polarização e tem essa forma para uma radiação não polarizada, isto é, os valores médios das normas das componentes do campo elétrico têm o mesmo valor. O passo seguinte é estabelecer como os elétrons arranjados em um átomo espalham os raios-X. A intensidade da radiação espalhada de forma coerente pelo

átomo é expressa em termos do fator de espalhamento atômico que é definido como a razão entre a amplitude da onda espalhada por um dado átomo pela amplitude da onda espalhada por um elétron livre, isto é,

$$df = \frac{dE_a}{E_e} = \frac{dq}{e} = \frac{\rho dV}{e} \quad 2.4$$

Se a densidade eletrônica do átomo for suposta esfericamente simétrica, pode-se mostrar que o fator de espalhamento atômico é dado por

$$f = \frac{4\pi}{e} \int_0^\infty r^2 \rho(r) \frac{\text{sen } kr}{kr} dr \quad 2.5$$

Onde $k = 4\pi \sin \theta / \lambda$. Nas rotinas computacionais que calculam a intensidade os fatores de espalhamento atômico são calculados a partir de listas de 9 valores com os quais se interpola o valor atual do fator de espalhamento para qualquer ângulo de espalhamento, estes valores são tabelados para cada íon. O valor máximo do fator de espalhamento atômico, que se dá no espalhamento a ângulos próximos de zero é o número de elétrons no átomo ou íon .

Quando a frequência da radiação incidente é próxima da frequência natural dos elétrons no átomo este já não espalha a radiação na forma usual, a ressonância faz com que a intensidade da radiação espalhada seja atenuada. Assim o valor do fator de espalhamento atômico necessita ser corrigido para levar em conta este fato, esta correção é complexa pelo fato de expressar uma atenuação ou *dumping*, e é conhecida como correção de Hönl (HÖNL, 1033). Com isto a forma do fator de espalhamento atômico se torna

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad 2.6$$

os termos $\Delta f'$ e $\Delta f''$ são as partes real e imaginária da correção respectivamente e f_0 é o fator de espalhamento atômico calculado através da equação 2.5. Os valores das correções de Hönl são também tabelados como funções da energia da radiação incidente e do elemento químico a que pertence o átomo em questão.

Outro fenômeno que atenua o valor do fator de espalhamento atômico são as vibrações térmicas, e o fator de correção para este efeito depende do deslocamento quadrado médio do átomo, com isto a forma final do fator de espalhamento atômico utilizada nos programas de aplicação é

$$f = (f_0 + \Delta f' + i\Delta f'')e^{-M} \quad 2.7$$

onde

$$M = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad 2.8$$

Onde u é o deslocamento do átomo medido a partir de sua posição de equilíbrio.

2.3 – Fator de estrutura

Utilizando uma estratégia semelhante à do fator de espalhamento atômico, que compara a amplitude espalhada pelo átomo com a de um único elétron, podemos descrever o espalhamento por uma célula unitária do cristal em termos do fator de estrutura, definido como a razão entre a amplitude da onda espalhada pela célula unitária pela amplitude da onda espalhada por um elétron livre. A célula unitária é povoada por átomos, logo é de se esperar que o fator de estrutura dependa dos fatores de espalhamento atômico destes átomos. De fato o fator de estrutura é dado pela soma dos fatores de espalhamento dos átomos da célula, ponderada por um fator devido à diferença de fase das ondas espalhadas por cada átomo, este fator então depende das posições dos átomos e dos índices de Miller da reflexão em questão. O fator de estrutura é expresso da seguinte maneira (Azároff, 1958)

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad 2.9$$

2.4 – Intensidade

A intensidade integrada, que determina a forma do difratograma é proporcional ao quadrado do fator de estrutura. Mas ainda há outros fatores a se considerar, por exemplo, mais de uma família de planos cristalinos pode ter o mesmo espaçamento e por isto apresentar o mesmo ângulo de difração. Assim é necessário multiplicar a intensidade deste pico pelo número de reflexões que contribuem para ele, sendo este número chamado de fator de multiplicidade. Ainda mais um fator é importante no cálculo da intensidade de uma linha de difração de raios-X, trata-se do fator de Lorentz dado por (Azároff, 1958)

$$F_L = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} \quad 2.10$$

com isto a expressão para a intensidade máxima de um pico de difração é

$$I_{hkl} = K \times F_N \times F_L \times F_P \times |F_{hkl}|^2 \quad 2.11$$

onde K é um fator de escala que tem o mesmo valor para todas as reflexões, F_N é o fator de multiplicidade e F_P é o fator de polarização, que para o caso de um experimento realizado em

difratômetro dotado de um monocromador de dois cristais, cujos ângulos de reflexão são θ_{M1} e θ_{M2} , é dado por

$$F_P = \frac{1 + \cos^2(\theta_{M1})\cos^2(\theta_{M2})\cos^2(2\theta)}{2} \quad 2.12$$

CAPÍTULO 3 – FUNÇÕES PERFIL

As considerações da teoria cinemática, apresentadas anteriormente, determinam a intensidade do pico de difração assumindo o caso onde o ângulo de espalhamento é exatamente o ângulo de Bragg da reflexão, logo, é capaz de expressão apenas o valor máximo da intensidade, mas não a forma do pico, por isto, quando se utiliza esta teoria é necessário modelar o perfil através de uma função analítica. Esta função deve, preferencialmente, apresentar parâmetros que tenham relação com características da amostra, do equipamento utilizado, ou dos dois.

Como apontado por Scherrer (1918), o tamanho dos cristalitos em uma amostra em pó é relacionado com a largura dos picos de difração, a equação que expressa esta relação é conhecida como equação de Scherrer e diz que a largura a meia altura dos picos é

$$\varepsilon = \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\lambda}{D \cos \theta_B} \quad 3.1$$

onde D é o diâmetro médio das partículas e θ_B é o ângulo de Bragg da reflexão.

O tamanho das partículas, não é o único fator que contribui para a largura dos picos de difração. Suponha que o feixe incidente não seja constituído de um único comprimento de onda, mas sim de uma banda estreita, como os feixes reais de fato são, então cada comprimento de onda da banda dá origem a uma reflexão com ângulo de Bragg ligeiramente deslocado em relação aos demais, e o resultado é um pico alargado no difratograma.

Outra possibilidade é a de que o feixe incidente não seja perfeitamente paralelo. Isto implicará que o ângulo de incidência não será mais bem definido, haverá então um intervalo angular de incidência, e com isto, também um intervalo angular de ângulos de difração, resultando novamente em alargamento dos picos do perfil de difração.

O último fator que influencia na largura dos picos são as deformações da rede cristalina da amostra, estas fazem com que a distância interplanar não seja mais isotrópica, mas varie de ponto a ponto no cristal. Com isto novamente o ângulo de difração não terá um valor único, mas sim uma distribuição. A microdeformação assim com o tamanho de partícula

são fatores estruturais, isto é, características da amostra, que influenciam na largura dos picos, enquanto a distribuição espectral e a divergência do feixe incidente são fatores instrumentais.

Uma maneira de avaliar a microdeformação, juntamente com o tamanho de partícula é utilizar a equação de Williamson-Hall (1953) que será discutida numa seção posterior. A expressão utilizada para a largura a meia altura dos picos, proposta por Cagliotti é dependente do ângulo de difração e contém termos devidos à cada um dos fatores citados anteriormente, sua forma é

$$\beta_{1/2} = \sqrt{U \operatorname{tg}^2 \theta_B + V \operatorname{tg} \theta_B + W + GR \cot^2 \theta_B} \quad 3.2$$

Os termos que aparecem na expressão têm os seguintes significados:

- O termo em $\operatorname{tg}^2 \theta_B$ é a contribuição do tamanho dos cristalitos;
- O termo em $\cot^2 \theta_B$ é a contribuição da microdeformação;
- Os termos onde aparecem V e W modelam a largura experimental;

As funções utilizadas para representar os picos são várias, algumas delas estão listadas na tabela 3.1, junto com a expressão matemática correspondente.

Tabela 3.1: Funções perfil para o cálculo de intensidade de difração de raios-X

Função	Expressão	
Gaussiana	$G_G = \frac{C_0^{1/2}}{\sqrt{\pi}\beta_k} \exp \left[\frac{-C_0(2\theta - 2\theta_k)^2}{\beta_k^2} \right]$	3.3
Lorentziana	$G_L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi\beta_k} \left(1 + \frac{C_1(2\theta - 2\theta_k)^2}{\beta_k^2} \right)^{-1}$	3.4
Pseudo-voigt	$G_{PV} = \eta G_G + (1 - \eta) G_L$	3.5

Nas expressões acima $C_0 = 4 \ln 2$, $C_1 = 4$ e β_k é a largura a meia altura do k-ésimo pico.

A função pseudo-voigt, sendo uma combinação linear de uma gaussiana e de uma lorentziana, foi utilizada para representar os perfis utilizados nos refinamentos baseados na teoria cinemática, pois como apontado por Madsen e Hill (1988), os perfis de difração de raios-X não se ajustam a nenhuma função simples, mas se aproximam de gaussianas para baixos ângulos e de lorentzianas para grandes ângulos, assim refinando o valor do parâmetro η na expressão da pseudo-voigt podemos conseguir um ajuste melhor do que aquele conseguido com o uso das duas outras funções.

CAPÍTULO 4 – TEORIA DINÂMICA

4.1 – Características da teoria dinâmica

A segunda teoria que descreve o fenômeno da difração é chamada de teoria dinâmica, o que expressa o fato de que esta teoria considera o efeito da interação dos campos de onda dos raios-X com a resposta elétrica do meio cristalino, isto é, não considera o cristal como sendo de tamanho muito reduzido. Assim o vetor de onda, e por consequência o comprimento de onda, da radiação não será o mesmo dentro e fora do cristal.

A estratégia então necessita ser radicalmente diferente do caso cinemático, onde apenas um tratamento geométrico do fenômeno da difração, considerado então como uma simples reflexão por planos atômicos, era suficiente para determinar o perfil de intensidade. A descrição adotada com maior frequência para a teoria dinâmica, e a que é discutida abaixo, foi elaborada por Laue (1931), trabalhos anteriores foram feitos por Darwin (1914) e Ewald (1916), porém nestes trabalhos as particularidades da teoria dinâmica eram tratados como correções e o formalismo era essencialmente o mesmo da teoria cinemática.

O primeiro passo no desenvolvimento da teoria dinâmica é descrever a resposta do meio cristalino ao campo elétrico dos raios-X incidentes. Para tanto, precisamos ter em mente duas considerações, a primeira é o fato básico sobre cristais, sua estrutura periódica. Isto implica que todas as propriedades físicas dos cristais serão periódicas no espaço em escala microscópica e terão a mesma periodicidade que rede cristalina. Esta periodicidade permite a utilização de séries de Fourier para a representação destas propriedades.

A segunda é o fato de que os comprimentos de onda dos raios-X são pequenos o suficiente, ou de forma equivalente, suas frequências são altas o suficiente, para que seja necessária a descrição microscópica de quantidades como a densidade eletrônica e a constante dielétrica. Neste contexto essas quantidades são todas funções da posição e não constantes, caso que ocorre em escala macroscópica, quando então se pode observar apenas seu valor médio.

4.2 – A função dielétrica dos cristais

O cristal pode ser representado por seu índice de refração ou por sua função dielétrica, as quais podem ser escritas como séries de Fourier. A investigação da forma destas funções começa por escrever uma forma geral para a densidade eletrônica do cristal, isto é, o número de elétrons por unidade de volume em função da posição.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_H \rho_H \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) \quad 4.1$$

Os vetores, $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, são vetores da rede recíproca e $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$ são os vetores base do espaço recíproco, então na verdade esta é uma tripla soma, uma para cada dimensão do espaço. Esta convenção será usada daqui em diante. Os coeficientes ρ_H são dados pela expressão usual de Fourier, para um conjunto completo de funções ortogonais

$$\rho_H = \frac{1}{V} \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad 4.2$$

Estes coeficientes são formalmente idênticos ao fator de estrutura para a reflexão relacionada como o vetor da rede recíproca a menos de um fator de $1/V$, isto é,

$$F_H = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad 4.3$$

A função dielétrica pode ser determinada através da expressão para o deslocamento elétrico

$$\mathbf{D} = \kappa \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad 4.4$$

como a frequência dos raios-X é alta, causará apenas uma pequena polarização na mesma direção que o campo elétrico da onda, logo se pode escrever

$$\kappa = 1 + \frac{|\mathbf{P}|}{\epsilon_0 |\mathbf{E}|} \quad 4.5$$

A polarização é proporcional ao deslocamento dos elétrons do cristal, admitindo que a frequência da onda seja muito maior que a frequência natural de oscilação dos elétrons. O deslocamento dos elétrons é facilmente obtido resolvendo-se a equação do movimento destas partículas sob a ação de um campo elétrico senoidal. A amplitude dos seus movimentos é dada por

$$x = \left(\frac{e}{m}\right) \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad 4.6$$

logo a polarização é

$$\mathbf{P} = \rho e \mathbf{x} = -\left(\frac{e}{m}\right) \frac{e E_0}{\omega} \rho(\mathbf{r}) \quad 4.7$$

onde o fato de a frequência natural ser pequena já é levado em conta. Escrevendo a frequência angular da onda em termos do comprimento de onda e explicitando a função dielétrica temos

$$\kappa(\mathbf{r}) = 1 - \Gamma \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) \quad 4.8$$

onde

$$\Gamma = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2}\right) \frac{\lambda^2}{\pi V} \quad 4.9$$

A equação 4.8 expressa o fato de que a função dielétrica do cristal é uma função complexa e periódica da posição. Deste ponto em diante deve buscar por soluções das equações de Maxwell que sejam ondas se propagando em um meio cuja função dielétrica seja a do cristal, a resposta magnética do cristal pode ser seguramente considerada como igual à do vácuo, isto é, $\mu = \mu_0$. Na prática se a frequência da onda incidente não for muito maior que a frequência natural dos elétrons da rede a polarização terá uma forma mais complicada que a 4.7 e dependerá da frequência, e com isto a função dielétrica também dependerá da frequência. Estes efeitos são tratados da mesma forma que na teoria cinemática, isto é, introduzindo-se as correções de Hönl nos fatores de espalhamento atômico, que são dependentes da frequência. Todos os detalhes da física do espalhamento de raios-X pelos elétrons da rede cristalina estão contidos nestas correções.

Alguns dos efeitos da variação da função dielétrica com a frequência são, por exemplo, a transparência dos metais a radiações com comprimentos de onda maiores que o ultravioleta e a relação entre o coeficiente de absorção com a parte imaginária do fator de estrutura, e da correção de Hönl, expressa por (AUTHIER, 1958)

$$\mu_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \Gamma F_0'' \quad 4.10$$

4.3 – Equações dos campos de ondas

Nenhuma carga ou corrente livres serão consideradas existentes no cristal, com isto as equações de interesse nesse meio são aquelas que não apresentam termos de fontes (SLATER e FRACK, 1947)

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad 4.11.a$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \epsilon_0 \frac{\partial(\kappa \mathbf{E})}{\partial t} \quad 4.11.b$$

Para encontrar as soluções destas equações é necessário assumir uma forma para os campos de onda, um ansatz. A forma usualmente empregada são as funções de Bloch (BLOCH, 1928), que se tratam de superposições de ondas planas na forma

$$\mathbf{E} = \exp(2\pi i \nu t) \sum_{\mathbf{H}} \exp(-2\pi i \mathbf{K}_{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{r}) \quad 4.12$$

com uma forma semelhante para o campo magnético. Fazendo a substituição destes campos nas equações 4.11 e levando em conta que a lei de Bragg deve continuar válida na teoria dinâmica, isto é, as direções dos raios difratados não mudam, obtemos um sistema de equações lineares, cujas soluções são as amplitudes das componentes das funções de Bloch dos campos e os coeficientes dependem dos vetores de ondas. Destas equações selecionamos duas, na hipótese de apenas um feixe difratado existir, com isto o sistema se torna 2×2 . Casos onde mais de um feixe difratado ocorre, o que indica que mais de um ponto da rede recíproca está sobre a esfera de Ewald, constituem difração múltipla e são de algum interesse no contexto da caracterização estrutural. Estes casos não serão tratados a bem da simplicidade.

O sistema de equações lineares obtido então, que pode ser resolvido para os campos de onda permitidos no cristal, é conhecido como sistema de equações fundamentais da teoria dinâmica

$$[k^2(1 - \Gamma F_0) - (\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{K}_0)]E_0 - \kappa^2 P \Gamma F_{\bar{H}} E_H = 0 \quad 4.13.a$$

$$-\kappa^2 P \Gamma F_H E_0 + [k^2(1 - \Gamma F_0) - (\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{K}_H)]E_H = 0 \quad 4.13.b$$

Estas equações podem ser resolvidas, se considerarmos as condições de contorno na interface entre o cristal e o vácuo, a lei de Bragg é inserida na forma vetorial, quando então expressa a relação entre os vetores de onda da onda incidente e o vetor de onda da onda difratada, cuja diferença é o vetor da rede recíproca correspondente à família de planos cristalográficos que dá origem à reflexão, sua forma é

$$\mathbf{K}_H = \mathbf{K}_0 + \mathbf{H} \quad 4.14$$

4.4 – Superfícies de dispersão

O sistema de equações fundamentais é homogêneo, logo, é uma condição necessária para a existência de soluções não triviais é que o determinante deste sistema seja nulo, esta condição leva à seguinte relação entre os vetores de onda

$$\xi_0 \xi_H = \frac{1}{4} k^2 P^2 \Gamma^2 F_H F_{\bar{H}} \quad 4.15$$

onde

$$\xi_0 = (\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{K}_0)^{1/2} - k \left(1 - \frac{1}{2} \Gamma F_0\right) \quad 4.16.a$$

$$\xi_H = (\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{K}_H)^{1/2} - k \left(1 - \frac{1}{2} \Gamma F_0\right) \quad 4.16.b$$

Nestas últimas equações o parâmetro P vale 1 para o caso em que os campos elétricos das ondas é perpendicular ao plano definido pelos vetores de onda (BATTERMANN e COLE, 1969), este caso é chamado de polarização σ . Por outro, lado P vale $\cos \theta$ no caso em que os campos elétricos estão neste plano, este caso é chamado de polarização π . O fator de estrutura F_H é igual ao da teoria cinemática.

Os parâmetros ξ definidos pelas equações 4.16 têm um significado geométrico importante, representam as diferenças entre as normas dos vetores de onda dentro do cristal e o valor da norma destes vetores no vácuo corrigidos pelo valor médio do índice de refração. Assim, a equação 4.15 fornece o lugar geométrico dos pontos de onde é possível traçar os vetores de onda das ondas incidente e difratada dentro do cristal, para que ocorra interferência construtiva. Estes pontos devem estar situados nas proximidades do ponto de Laue, o centro da esfera de Ewald. Além disto, a forma desta equação é a de uma hipérbole, esta curva é chamada de superfície de dispersão. Um esquema do processo de difração dinâmica é mostrado na figura 4.1 e mostra os dois ramos da superfície de dispersão e dois valores particulares de ξ_0 e ξ_H .

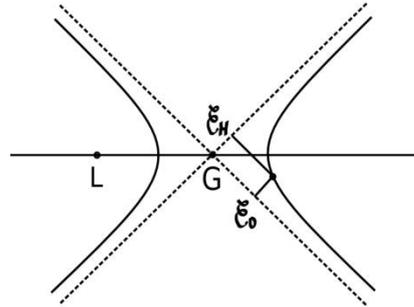


Figura 4.1: Superfície de dispersão em torno do Ponto G.

4.5 – Condições de contorno e Soluções

A solução do sistema de equações fundamentais 4.13 levará à razão entre as amplitudes dos campos

$$\frac{E_H}{E_0} = -\frac{2\xi_0}{kP\Gamma F_H} = -\frac{kP\Gamma F_H}{2\xi_H} \quad 4.17$$

esta solução é geral, no sentido de que se aplica a todas as ondas permitidas no interior do cristal, isto é, todas as ondas que satisfizes as condições de contorno da superfície de entrada no cristal e a lei de Bragg para interferência construtiva. A fim de aplicar esta equação na previsão da intensidade dos picos de um perfil de difração de raios-X é preciso considerar casos particulares para que seja possível relacionar os parâmetros que aparecem nesta solução com as quantidades observáveis num experimento de difração como, por exemplo, o ângulo de espalhamento 2θ , ou a diferença entre este ângulo e o ângulo de Bragg da reflexão $\Delta\theta$.

As condições de contorno para os campos elétricos são as usuais, é necessário que ambas as componentes sejam contínuas na interface, já que assumiremos que não há densidade de cargas livres na superfície do cristal. Isto implica que o vetor de onda da onda incidente só pode sofrer uma variação na direção normal à superfície, como no caso da lei de Snell, porém esta variação pode ser complexa, para descrever a absorção de raios-X pelo material. Assim os vetores de onda dentro e fora do cristal são relacionados pela seguinte expressão

$$K'_0 = k - q'k\mathbf{n} \cdot \mathbf{s}_0 \quad 4.18.1$$

$$K'_H = PH - q'k\mathbf{n} \cdot \mathbf{s}_0 \quad 4.18.2$$

Onde \mathbf{n} é o vetor unitário na direção normal à superfície do cristal. Os ξ 's têm suas partes reais dadas por

$$\xi'_0 = \frac{1}{2} k \Gamma F'_0 - q' k \gamma_0 \quad 4.19.a$$

$$\xi''_0 = \frac{1}{2} k \Gamma F'_0 - q' k \gamma_H - k \Delta \theta \sin 2\theta \quad 4.19.b$$

e as partes imaginárias por

$$\xi''_0 = \frac{1}{2} k \Gamma F''_0 - q'' k \gamma_0 \quad 4.20.a$$

$$\xi''_H = \frac{1}{2} k \Gamma F''_0 - q'' k \gamma_H \quad 4.20.b$$

As quantidades introduzidas nestas expressões são de natureza geométrica e seus significados podem ser deduzidos da figura 4.2.

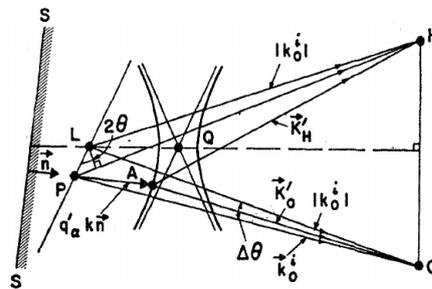


Figura 4.2: Condições de contorno para os vetores de onda (Fonte: Batterman e Cole, 1964)

Por conveniência, definimos o parâmetro η , que depende da diferença entre o ângulo de Bragg e o ângulo onde a intensidade está sendo calculada a fim de escrever a expressão da intensidade difratada por um cristal de dada espessura no caso Bragg, isto é, quando o feixe de raios-X penetra no cristal pela mesma face por que sai.

$$\eta = [b \Delta \theta \sin 2\theta + 1/2 \Gamma F_0 (1 - b)] / \Gamma |P| |b|^2 [F_H F_H]^{1/2} \quad 4.21$$

O parâmetro b é conhecido como parâmetro de simetria e é a razão entre os cossenos diretores dos vetores de onda das ondas incidente e difratada respectivamente, em relação a uma origem na superfície do cristal no ponto onde o feixe incidente toca esta superfície.

Para o caso Bragg simétrico o valor de b é -1 . E a intensidade relativa é então expressa por (para um cristal espesso)

$$\frac{|E_{He}|^2}{|E_{0i}|^2} = |b| |\eta \pm (\eta^2 - 1)^{1/2}|^2 \quad 4.22$$

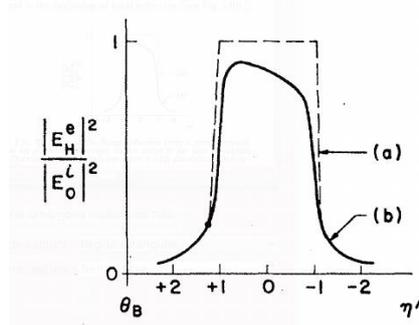


Figura 4.3: Forma de um pico de difração segundo a teoria dinâmica para o caso Bragg na escala η . A curva (a) representa o pico de difração na ausência de absorção. A curva (b) representa o caso onde a onda sofre absorção. (Fonte Batterman e Cole, 1964)

A figura 4.3 mostra a forma do pico de difração para o caso Bragg simétrico, dado pela equação 4.22.

Já no caso Laue, onde o feixe incidente penetra no cristal por uma face e o feixe difratado deixa-o pela face oposta, o valor do fator de simetria é $b = 1$ e a solução 4.17 do sistema de equações fundamentais se torna

$$\frac{I_H}{I_0} = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{1 + \eta'^2} \right) \exp \left[-\frac{\mu_0 t}{\gamma_0} \left(1 \mp \frac{|P|\epsilon}{[1 + \eta'^2]^{1/2}} \right) \right] \quad 4.23$$

a forma desta expressão, que dá o perfil ou *rocking curve*, para o caso Laue, mostra que o pico neste caso é simétrico, sendo constituído basicamente de uma lorentziana atenuada por um termo de absorção onde aparece o produto $\mu_0 t$, onde t é a espessura do cristal e μ_0 é o coeficiente de absorção dado pela equação 4.10 em termos da parte imaginária do fator de estrutura. A figura 4.4 mostra a forma do pico no caso Laue para dois valores de $\mu_0 t$.

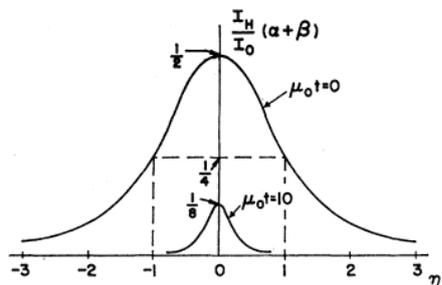


Figura 4.4: Pico de difração para o caso Laue na escala η' . As duas curvas mostram os casos onde $\mu_0 t = 0$ e $\mu_0 t = 10$. (Fonte Batterman e Cole, 1964)

CAPÍTULO 5 – REFINAMENTO

5.1 – O método de mínimos quadrados

O refinamento de estrutura é baseado no método Rietveld (1967) e consiste em utilizar um programa de mínimos quadrados para encontrar os valores dos parâmetros estruturais que fazem a intensidade calculada concordar da melhor forma possível com a intensidade medida. O paradigma dos mínimos quadrados considera que o melhor ajuste entre um conjunto de N valores obtidos experimentalmente $y_j^E(x_j)$ e uma função modelo $f(\mathbf{a}, x)$, que depende de M parâmetros refináveis a_i , é obtido quando o resíduo χ^2 é minimizado, este resíduo é definido pela expressão

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{|y_i^E - f(\mathbf{a}, x_i)|^2}{\sigma_i^2} \quad 5.1$$

nesta equação, o vetor \mathbf{a} representa os parâmetros a serem refinados, que são seus componentes. Esta função tem um significado estatístico importante. É possível mostrar que encontrar o valor mínimo de χ^2 equivale a encontrar os valores dos parâmetros refinados para os quais a probabilidade de os resultados y_i^E tenham ocorrido (PRESS ET. AL. 2002).

O problema então se resume a encontrar o valor médio da função χ^2 . Para isto não é necessário utilizar rotinas complexas de busca de extremos, pois esta função tem uma forma conhecida, já que é escrita em termos da função modelo, e podemos avaliar suas derivadas analiticamente. As derivadas de primeira ordem são

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_j} = -2 \sum_{i=1}^N \frac{[y_i^E - f(\mathbf{a}, x_i)]}{\sigma_i^2} \frac{\partial f(\mathbf{a}, x_i)}{\partial a_j} \quad 5.2$$

Isto nos habilita a calcular o gradiente de χ^2 , para utilizar uma a mais devemos calcular a matriz hessiana e para isto calcular as derivadas de segunda ordem

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_j \partial a_k} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i} \left[\frac{\partial f(\mathbf{a}, x_i)}{\partial a_j} \frac{\partial f(\mathbf{a}, x_i)}{\partial a_k} - [y_i^E(x_i) - f(\mathbf{a}, x_i)] \frac{\partial^2 f(\mathbf{a}, x_i)}{\partial a_j \partial a_k} \right] \quad 5.3$$

com o gradiente conhecido podemos encontrar o valor exato dos parâmetros no mínimo de χ^2 , que é dado por

$$\mathbf{a}_{\text{mínimo}} = \mathbf{a}_{\text{atual}} + \mathbf{D}^{-1}[-\nabla\chi^2(\mathbf{a}_{\text{atual}})] \quad 5.4$$

desde que χ^2 seja representada pela sua série de Taylor mantendo-se os termos até a segunda ordem

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \chi^2(\mathbf{a}_0) - \mathbf{d} \cdot \mathbf{a} + \frac{1}{2} \mathbf{a} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{a} \quad 5.5$$

onde \mathbf{d} e \mathbf{D} são, respectivamente, um vetor formado pelas derivadas de primeira ordem de χ^2 e uma matriz formada pelas suas derivadas de segunda ordem, ambos avaliados no ponto \mathbf{a}_0 .

Este valor mínimo em geral não é satisfatório. A aproximação 5.5 pode não ser boa o bastante ou os erros nas medidas podem ser grandes e não distribuídos aleatoriamente, então, é necessário utilizar um tratamento iterativo para o problema de encontrar o mínimo. As seguintes abreviaturas serão úteis daqui em diante

$$\beta_j \equiv -\frac{1}{2} \frac{\partial f(\mathbf{a}, x)}{\partial a_j} \quad 5.6.1$$

$$\alpha_{jk} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f(\mathbf{a}, x)}{\partial a_j \partial a_k} \quad 5.6.2$$

5.2 – O método de Levenberg-Marquardt

Marquardt pôs em prática um método idealizado anteriormente por Levenberg para a solução iterativa do problema dos mínimos quadrados não lineares. O primeiro passo é utilizar a seguinte equação em vez da 5.4

$$\mathbf{a}_{\text{próximo}} = \mathbf{a}_{\text{atual}} - \lambda \nabla \chi^2(\mathbf{a}_{\text{atual}}) \quad 5.7$$

a constante λ deve ser pequena, a fim de não exaurir a direção de decaimento, esta é a receita básica para cada passo no algoritmo: incrementar o vetor dos parâmetros de um pequeno vetor na direção oposta do gradiente, isto é, na direção do mínimo local mais próximo. Esta equação vetorial pode ser escrita em termos de suas componentes, usando as 5.4, na forma de um sistema de equações lineares para os incrementos que devem ser adicionados aos parâmetros em cada passo

$$\sum_{l=1}^M \alpha_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad 5.8.1$$

e a 5.7 se torna

$$\delta a_l = \lambda \beta_l \quad 5.8.2$$

O problema resolvido por Levenberg foi então, estabelecer um critério para o valor da constante λ em cada iteração. A solução foi observar que de todos os elementos da matriz de curvatura, que é igual a um meio da matriz hessiana, os únicos que têm as mesmas unidades que os incrementos procurados são os inversos dos elementos da diagonal principal. Assim escrevendo

$$\delta a_l = \frac{1}{\lambda' a_{ll}} \beta_l \quad \text{ou} \quad \lambda' a_{ll} \delta a_l = \beta_l \quad 5.9$$

e resolvendo o sistema de equações lineares

$$\sum_{l=1}^M \alpha'_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad 5.10$$

onde

$$\begin{cases} \alpha'_{ll} = \alpha_{ll} (1 + \lambda') \\ \alpha'_{kl} = \alpha_{kl} \quad (k \neq l) \end{cases} \quad 5.11$$

podemos satisfazer simultaneamente as 5.8.1 e 5.9.

A constante nova λ' tem o objetivo de garantir que o passo não seja excessivamente grande, mesmo conhecendo a magnitude estimada por λ , então deve ser inicializada nos programas de aplicação com um valor pequeno, como 10^{-3} por exemplo. O algoritmo funciona então da seguinte maneira: calcula-se o valor inicial de χ^2 e inicializa-se λ' , então avalia-se o valor dos incrementos dos parâmetros refináveis resolvendo o sistema 5.10 e adiciona-se aos valores atuais, calcula-se o novo valor de χ^2 . Case o novo valor seja maior que o anterior, multiplica-se o valor de λ' por um fator constante, 10, por exemplo. Caso contrário divide-se λ' pelo mesmo fator.

Então o programa deve voltar ao passo de avaliar os incrementos e começar um novo ciclo. Este processo deve ser encerrado quando a convergência for atingida, ou quando um número grade de iterações houver sido executado sem que a convergência tenha sido atingida. Em geral considera-se que a convergência foi atingida quando o valor de χ^2 é da ordem de 0,01 ou mesmo 0,1 dependendo do número de pontos nos dados e da precisão utilizada.

5.3 – Parâmetros refinados pelo método Rietveld

No caso da aplicação do método de Levenberg-Marquardt para o refinamento Rietveld a quantidade que costuma ser utilizada para medir o grau de concordância do perfil calculado como a medida é dada por

$$R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i^E - f(\mathbf{a}, x_i)]^2}{\sum_i w_i y_i^{E2}} \right\}^{1/2} \quad 5.12$$

onde

$$w_i = \frac{1}{y_i^E} \quad 5.13$$

o R_{wp} é mais adequado para o refinamento por conta do formato dos perfis de difração, que são compostos de picos finos e são quase nulos em outras regiões. Esta expressão tem como peso o valor da intensidade medida, por isto os pontos onde a intensidade é nula ou tem apenas a contribuição da radiação de fundo têm influência minimizada.

Os parâmetros refinados são divididos em duas categorias, os parâmetros estruturais são aqueles que medem características da amostra, são exemplos os parâmetros de rede, e os parâmetros instrumentais são aqueles que não dependem das características da amostra e sim das condições experimentais, um exemplo é a divergência angular do feixe incidente. No programa desenvolvido os parâmetros refinados foram

- Os parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ);
- Os parâmetros da largura a meia altura (U, V e W);
- A espessura do cristal (refinado apenas na teoria dinâmica);
- Os fatores térmicos isotrópicos (M);
- As posições atômicas;
- Os parâmetros σ_D e σ_W da função instrumental (6.4 e 6.5);

Algumas observações são necessárias a fim de que o refinamento não resulte em uma estrutura que não corresponde à da amostra. A função χ^2 , ou de forma semelhante o parâmetro R_{wp} , podem ter mais de um mínimo local. Por isto um conjunto de valores iniciais para os parâmetros refinados que não esteja muito distante dos valores da amostra é

importante. Estes valores podem ser encontrados, por exemplo, no banco de dados do ICSD¹ no caso de cristais inorgânicos.

Outro fato a ser considerado é a simetria dos cristais, que não pode ser quebrada, num cristal de simetria cúbica, por exemplo, é necessário refinar apenas um dos parâmetros de rede, pois todos os ângulos são iguais a 90° e as arestas da célula têm a mesma medida. O mesmo se aplica às posições atômicas, as posições especiais, como (0,0,0) e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ não devem ser refinadas pois suas posições são fixas pelo grupo de simetria pontual a que pertence a rede cristalina.

5.4 – Gráfico de Williamson-Hall

Uma maneira de estimar o tamanho dos cristalitos e simultaneamente a microdeformação é utilizar o gráfico de Williamson-Hall (1953). Este gráfico é baseado na expressão 5.14

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4\epsilon \sin \theta}{\lambda} \quad 5.14$$

onde β é a largura a meia altura do pico de difração, D é o tamanho de partícula, ϵ é a microdeformação, λ é o comprimento de onda dos raios-X e θ é o ângulo de Bragg da reflexão.

No gráfico, utiliza-se $\beta \cos \theta / \lambda$ como abscissa e $\sin \theta / \lambda$ como ordenada assim o resultado esperado para a forma do gráfico é uma reta, no entanto, algumas vezes obtêm-se uma curva semelhante a uma parábola, isto se deve ao fato de a amostra não ser homogênea, isto é, as partículas constituintes não terem formato aproximadamente esférico e terem uma distribuição de tamanhos larga.

¹ <http://www.icsd.ill.eu>

CAPÍTULO 6 – EFEITO INSTRUMENTAL NOS PERFIS DE DIFRAÇÃO

6.1 – A forma dos picos de difração de raios-X

Rietveld desenvolveu o primeiro programa de aplicação de seu método para ser utilizado com perfis de difração de nêutrons, cujos picos são muito próximos de gaussianas. No caso de raios-X, onde o perfil não é bem representado por nenhuma função analítica simples é necessário uma modelagem de cada fator na intensidade e na largura dos picos. Um dos aspectos importantes na forma dos picos de difração de raios-X é o fato de que a forma destes picos varia com o ângulo de espalhamento. Para pequenos ângulos as gaussianas ainda se ajustam bem, porém para ângulos maiores a componente lorentziana vai se tornando mais importante (BENEDETTI e POLLIZI, 1988).

As características geométricas e espectrais do instrumento utilizado também são importantes, tubos de raios-X emitem uma banda considerável de energias e a radiação produzida não é paralela. Para corrigir estas imperfeições várias técnicas experimentais existem, por exemplo, o uso do próprio fenômeno de difração para selecionar um comprimento de onda. Monocromadores constituídos de dois ou mesmo três cristais de silício ou germânio unidos a espelhos parabólicos, que tornam o feixe paralelo, fornecem bons resultados na produção de feixes incidentes altamente paralelos e monocromáticos.

O perfil resultante do experimento é frequentemente modelado por meio de convoluções de funções analíticas, algumas justificativas foram dadas para este procedimento por Wilson (1963), Prince (1983) e Klug e Alexander (1974). A estratégia usualmente seguida pelos programas de refinamento, e que também foi utilizada no programa de aplicação desenvolvido junto com este trabalho, é considerar o perfil de difração como sendo dado pela expressão (GIACOVAZZO ET AL, 2002)

$$I(2\theta) = b(2\theta) + [w(2\theta) * g(2\theta)] * f(2\theta) \quad 6.1$$

onde a função $b(2\theta)$ é uma função representando a radiação de fundo ou *background*, $f(2\theta)$ é a intensidade calculada através das expressões da teoria cinemática ou da teoria dinâmica e a convolução $[w(2\theta) * g(2\theta)]$ é a função instrumental que é composta pelas funções $g(2\theta)$, que representa a óptica do difratômetro e $w(2\theta)$, que representa a distribuição de comprimentos de onda presentes no feixe incidente.

A modelagem da função $b(2\theta)$ a partir de primeiros princípios é complexa, esforços neste sentido foram feitos por Riello, Fagherazzi, Clemente e Canton (1995), levando em consideração o espalhamento pelo ar, o espalhamento incoerente, o espalhamento difuso térmico e ainda desordens da rede. A função instrumental é frequentemente também tomada como o resultado da convolução de até 6 outras funções, cada uma representando um aspecto da geometria e do equipamento utilizados (WILSON, 1963).

6.2 – Convolução

A convolução é uma operação matemática entre duas funções, $f_1(x)$ e $f_2(x)$, que resulta em uma terceira função, $h(x)$, e é expressa simbolicamente por

$$h(x) = (f_1 * f_2)(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(\xi)f_2(x - \xi)d\xi \quad 6.2$$

esta operação é comutativa. Nos programas de aplicação as convoluções raramente são calculadas através desta definição. É computacionalmente mais eficiente, e numericamente mais acurado, utilizar o teorema da convolução (PRESS ET AL, 2002)

$$F\{f_1 * f_2\} = F\{f_1\}F\{f_2\} \quad 6.3$$

onde $F\{h\}$ representa a transformada de Fourier da função h . Então o problema de calcular convoluções se resume ao cálculo de transformadas de Fourier e suas inversas, e para isto existem algoritmos muito eficientes e rápidos conhecidos pelo termo inglês *Fast Fourier Transforms* ou FFT.

6.3 – Função instrumental

A função instrumental utilizada no programa de aplicação foi composta a partir de duas funções semi-empíricas. A função que representa a geometria do experimento, $g(x)$, foi considerada como o resultado da convolução do perfil do feixe incidente com uma função lorentziana modificada representando a divergência angular deste feixe. O perfil do feixe foi medido com o uso duas fendas, uma delas com largura de 1/4 polegada e a outra 1/8. A figura 6.1 mostra a forma do perfil do feixe.

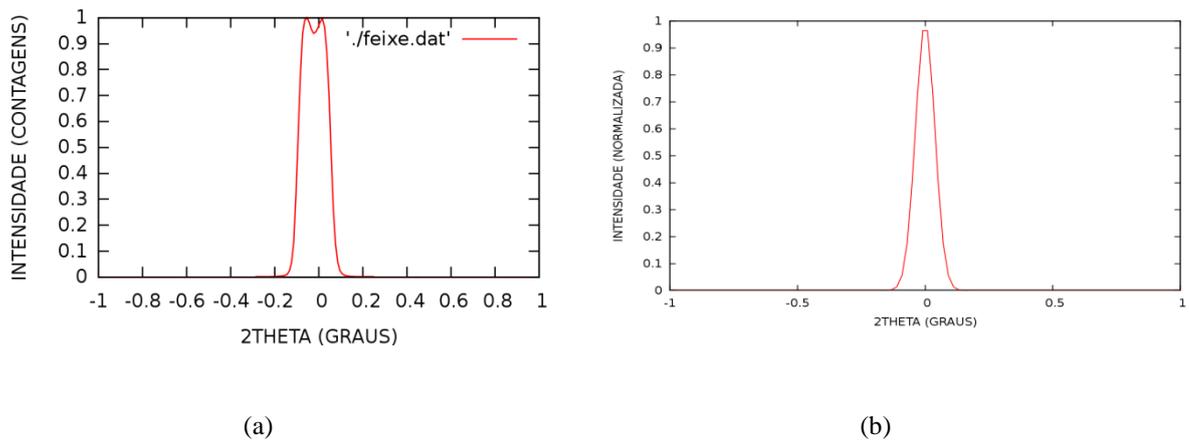


Figura 6.1: Perfis do feixe incidente. (a) medido com a fenda de 1/4. (b) medido com a fenda de 1/8.

A divergência angular foi modelada por uma lorentziana modificada, na forma

$$G_D = [1 - \sigma_D(2\theta - 2\theta_B)^2]^{-2} \quad 6.4$$

onde o parâmetro σ_D , foi deve ser refinado e depende da largura do pico que representa esta função. A forma do perfil do feixe com a fenda de 1/8 é simétrica e bastante estreita, porém o perfil do feixe com a fenda de 1/4 apresenta uma assimetria perto do máximo.

Já a função $w(x)$, a segunda componente da função instrumental, que representa a distribuição de comprimentos de onda foi modelada por uma lorentziana simples, este procedimento segue a sugestão de Coelho (1994) que mostrou, através da solução da estrutura fina da linha $K\alpha_1$, que a distribuição de comprimentos de onda tem aproximadamente esta forma. A expressão para a lorentziana simples é a raiz quadrada positiva da 6.4.

$$G_W = [1 - \sigma_W(2\theta - 2\theta_B)^2]^{-1} \quad 6.5$$

CAPÍTULO 7 – APLICAÇÃO AO REFINAMENTO DE PERFIS DE CeO₂ E LaB₆

7.1 – Práticas e ferramentas de programação

Um programa de refinamento baseado na metodologia apresentada nos capítulos anteriores foi escrito e empregado no refinamento de dois perfis, um deles de hexaborreto de lantânio e outro de óxido de cério. O software foi escrito na linguagem C++ utilizando os princípios da programação orientada a objetos. As bibliotecas utilizadas são disponibilizadas gratuitamente e têm seus códigos disponíveis para estudo e modificação, são elas basicamente: libic6, libstdc++, libqtcore4, libqtgui4. Todas compiladas, assim como o programa, pelo compilador gcc-c++ numa plataforma Debian GNU/Linux².

O uso das bibliotecas Qt³ permite o desenvolvimento de aplicativos com elaboradas interfaces gráficas. Uma vantagem importante sobre outras bibliotecas é o fato de preservar a portabilidade entre diversos tipos de computadores e sistemas operacionais, incluindo janelas de visualização de gráficos e estruturas bidimensionais e tridimensionais.

7.2 – resultados do refinamento do perfil do LaB₆ (teoria cinemática e fenda de 1/4)

A amostra de hexaborreto de lantânio (LaB₆) foi adquirida do NIST⁴ (*National Institute for Standards and Technology*) que a certifica para o uso como material padrão de referência para a estimativa da largura instrumental e indica um tamanho de partícula da ordem de 10 μ m. A medida foi efetuada em um difratômetro MPD XPert (Panalytical) equipado com um tubo de Cobalto operado a uma tensão de 40KV e com uma corrente de 40mA. O equipamento conta também com um espelho parabólico de raios-X que tem como função tornar o feixe incidente paralelo, além de um monocromador formado por dois Cristais de Germânio.

² <http://www.debian.org>

³ <http://www.qt-project.org>

⁴ <http://www.nist.gov>

A figura 7.1 mostra os difratogramas medido e calculado para a amostra de LaB_6 .

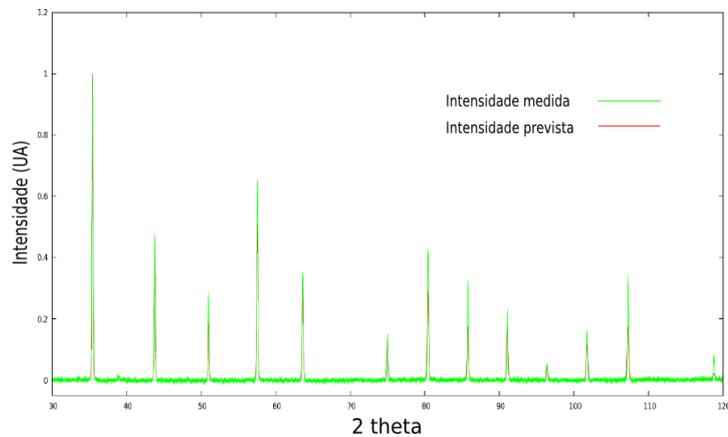


Figura 7.1: Perfis calculado e medido do LaB_6 . Fenda de $\frac{1}{4}$

O perfil apresenta picos finos, característicos de uma amostra policristalina com elevado tamanho de partícula e baixa microdeformação. O perfil também apresenta reduzido ruído ou background e por isto os parâmetros da polinomial que o representa não foram refinados, pois teriam valores muito próximos de zero e levariam a rotina que os calcula a divergir. O gráfico de Williamson-Hall desta amostra baseado no refinamento é mostrado na figura 7.2

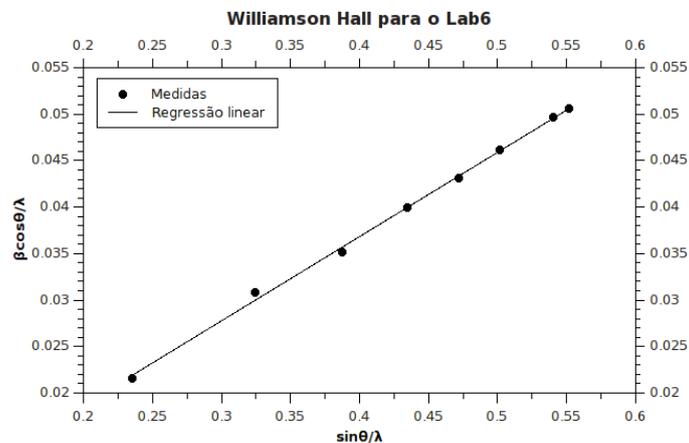


Figura 7.2: Gráfico de Williamson-Hall para o LaB_6 .

A forma retilínea do gráfico mostra que a amostra apresenta boa homogeneidade. O tamanho de partícula e a microdeformação determinados a partir deste gráfico são, respectivamente $9,166\mu\text{m}$ e $0,024$. Os valores dos parâmetros refinados para a amostra de LaB_6 utilizando a teoria cinemática estão reunidos na tabela 7.1

Tabela 7.1: Valores dos parâmetros estruturais refinados do LaB₆ (fenda de 1/4).

Parâmetro	Valores refinados	Literatura
a (Å)	4.1559	4.1562
b (Å)	4.1559	4.1562
c (Å)	4.1559	4.1562
α (°)	90,0°	90°
β (°)	90,0°	90°
γ (°)	90,0°	90°
U	0.01639	
V	-0.01771	
W	0.01415	
M ₁	0.0235	
M ₂	0.5235	
x _B (Å)	0.1997	0.1995
y _B (Å)	0.500	0.5000
z _B (Å)	0.500	0.5000
σ_D	0.225	
σ_W	0.034	

O valor do resíduo R_{WP} para este refinamento foi 0,142.

7.3 – resultados do refinamento do perfil do LaB₆ (teoria cinemática e fenda de 1/8)

A mesma amostra foi submetida a uma segunda medida no mesmo instrumento, porém utilizando uma fenda de 1/8 para cortar o feixe incidente. Os valores refinados estão listados na tabela 7.2. Para esta medida os valores de tamanho e microdeformação foram, respectivamente, 9,166 μm e 0,024, obtidos do gráfico de Williamson-Hall. O Resíduo R_{WP} é igual a 0,132.

Tabela 7.2: Valores dos parâmetros estruturais refinados do LaB₆ (fenda de 1/8).

Parâmetro	Valores refinados	Literatura
a (Å)	4.1558	4.1562
b (Å)	4.1558	4.1562
c (Å)	4.1558	4.1562
α (°)	90,0°	90°
β (°)	90,0°	90°
γ (°)	90,0°	90°
U	0.01663	
V	-0.01751	
W	0.01617	
M ₁	0.0235	
M ₂	0.5235	
y _B (Å)	0.50	0.50
z _B (Å)	0.50	0.50
σ_D	0.225	

σ_W

0.033

7.4 – resultados do refinamento do perfil do CeO₂ (teoria cinemática e fenda de 1/4)

A amostra de óxido de Cério foi sintetizada por Anderson (2013) no Laboratório de Raios-X (UFC) através do método sol-gel protéico (SASAKI e MACEDO, 2002) e calcinado em um forno rotativo, isto deve fazer com que a amostra se torne mais homogênea. A medida foi realizada no mesmo difratômetro e com a fenda de 1/4. A figura 7.3 mostra o perfil medido e o perfil calculado para esta amostra.

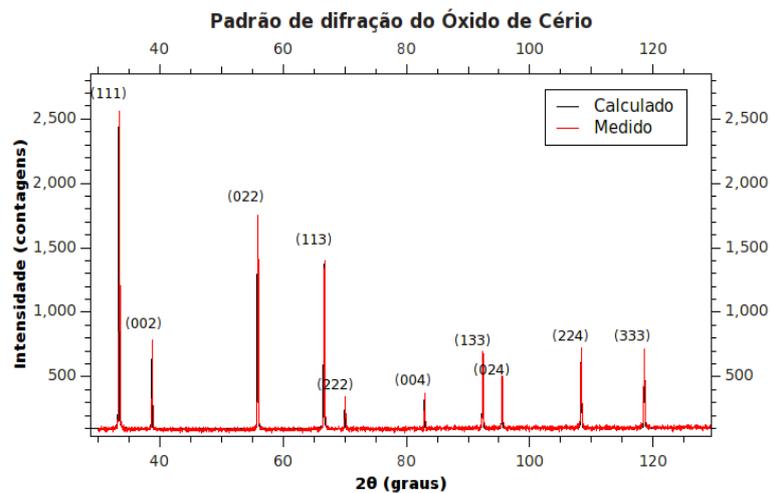


Figura 7.3: Perfis medido e calculado para o óxido de Cério.

Os valores dos parâmetros estruturais obtidos no refinamento estão reunidos na tabela 7.3. O resíduo R_{WP} foi 0.132.

Tabela 7.3: Valores dos parâmetros estruturais refinados do CeO₂ (fenda de 1/4).

Parâmetro	Valores refinados
a (Å)	5,408
b (Å)	5,408
c (Å)	5,408
α (°)	90,0°
β (°)	90,0°
γ (°)	90,0°
U	0,02116
V	-0,00952
W	0,01672
M_1	0.0101
M_2	0.2943
σ_D	0.225
σ_W	0.033

O gráfico de Williamson-Hall para esta amostra tem inclinação negativa, e por consequência a microdeformação também é negativa. Isto significa que em média as células unitárias da amostra sofreram compressão. A figura 7.4 mostra o gráfico de Williamson-Hall do CeO_2 .

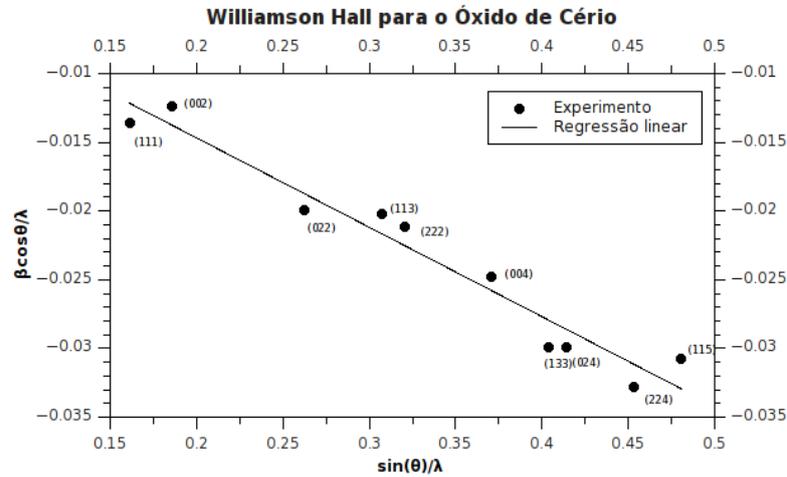


Figura 7.3: Gráfico de Williamson-Hall para o óxido de Cério.

Os valores do tamanho de partícula e da microdeformação obtidos são, respectivamente $8,632\mu\text{m}$ e $-0,0282$. Esta amostra foi sintetizada com o objetivo de servir como material padrão de referência para a determinação da largura instrumental. O tamanho entre 5 e 10 micrômetros, baixa microdeformação, e boa homogeneidade, indicada pela linearidade do gráfico 7.3 indicam que esta amostra é adequada ao uso como material padrão de referência.

7.5 - resultados do refinamento do perfil do LaB₆ (teoria dinâmica e fenda de 1/4)

A amostra de LaB₆ foi refinada também utilizando as equações da teoria dinâmica, considerando o caso Bragg, equação 4.22. A medida utilizada foi obtida com a fenda de 1/4. A figura 7.4 mostra o perfil calculado de acordo com a teoria dinâmica e o perfil medido do hexaboreto de Lantânio.

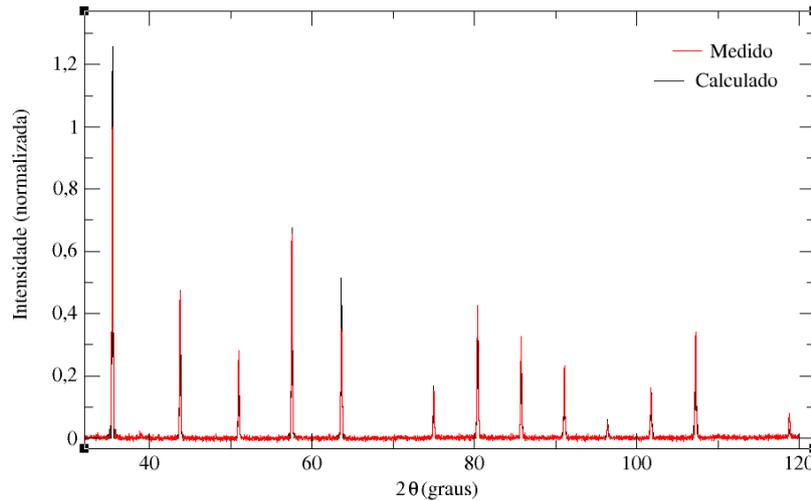


Figura 7.4: Perfis medido e calculado pela teoria dinâmica para o LaB₆.

Os valores dos parâmetros refinados através da teoria dinâmica são listados na tabela 7.4.

O processo de refinamento é semelhante ao caso da teoria cinemática, exceto pelo fato de que o tamanho de partícula pode ser obtido diretamente da expressão para a intensidade, então se torna um parâmetro refinável. Este resultado pode ser comparado com o valor obtido através do gráfico de Williamson-Hall na teoria cinemática.

Tabela 6: Valores refinados para o LaB₆ pelo refinamento do perfil dinâmico.

Parâmetro	Valores refinados	Literatura
a (Å)	4.1560	4.1562
b (Å)	4.1560	4.1562
c (Å)	4.1560	4.1562
α (°)	90,0°	90°
β (°)	90,0°	90°
γ (°)	90,0°	90°
M ₁	0.0230	
M ₂	0.2435	
x _B (Å)	0.1997	0.1995
y _B (Å)	0.500	0.500
z _B (Å)	0.500	0.500
σ _D	0.225	

σ_W	0.033
Tamanho (μm)	7,340

O resíduo R_{WP} deste refinamento é 0,133.

A forma dos picos de difração na teoria dinâmica é diferente do caso cinemático e não é modelado de forma semi-empírica, ela é determinada pela física do processo de difração e por vezes é assimétrica. A figura 7.5 mostra a forma de um destes picos do LaB_6 e o perfil medido.

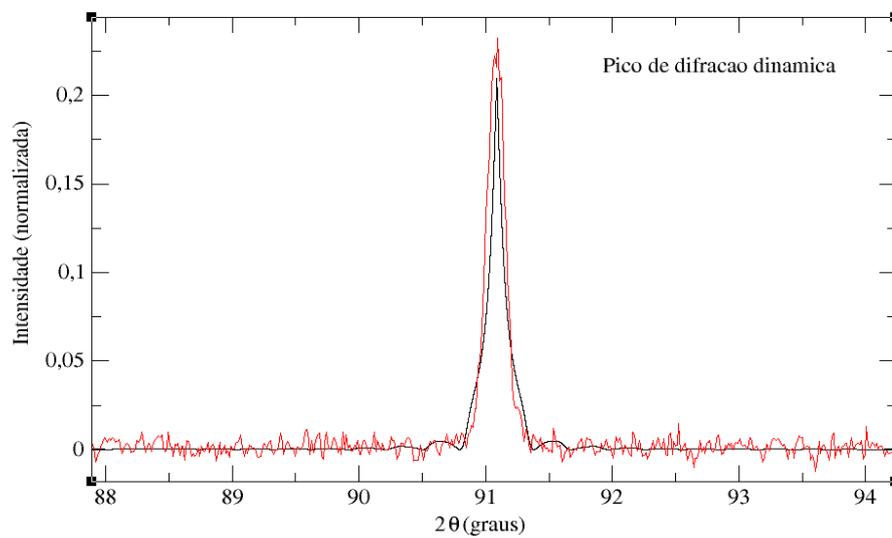


Figura 7.5: Pico de difração dinâmica do LaB_6 .

CAPÍTULO 8 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES DE PESQUISA

8.1 – Comparação dos resultados com o experimento

Os valores obtidos nos refinamentos do capítulo anterior são próximos dos valores certificados pelo fornecedor, no caso do LaB₆, isto indica que o formalismo utilizado para sintetizar o perfil através de primeiros princípios, exposto no capítulo 6, é satisfatório. O programa desenvolvido é capaz de refinar os parâmetros e encontrar seu valor mais provável.

No entanto, ainda não se trata de um programa completo de refinamento Rietveld, pois lhe faltam rotinas de identificação de picos e indexação, tendo sido escrito de forma restrita ao grupo de simetria e tipo de rede das amostras analisadas. Outros recursos são necessários, como por exemplo, o desenvolvimento de um formato de arquivo para armazenar os dados, e rotinas para a correção de fenômenos como orientação preferencial. Uma interface gráfica que torne a utilização do programa fácil de usar e mostre a imagem do difratograma e da célula unitária também é necessária.

Os refinamentos feitos em medidas realizadas com fendas diferentes para a amostra de LaB₆ forneceram resultados que concordam entre si, isto é um indicativo de que a função instrumental formada pela convolução do perfil do feixe incidente e da distribuição espectral refinada é um modelo satisfatório da largura instrumental.

Parâmetros como constantes de rede, parâmetros térmicos e coordenadas atômicas apresentaram resultados semelhantes nos refinamentos realizados com a expressão da intensidade da teoria cinemática e com a expressão dinâmica, no entanto os resultados de tamanho não podem ser comparados diretamente, pois a teoria cinemática não se aplica a cristais espessos e com boa perfeição e suas limitações já podem ser observadas em cristais com tamanhos da ordem de micrômetros como os analisados.

8.2 – Sugestões de trabalhos futuros

O desenvolvimento dos recursos citados na seção anterior aliado ao modelo de síntese de perfil utilizado e as modernas ferramentas de programação utilizadas resultam em um software de refinamento rápido e de fácil utilização, tornando o processo de caracterização e até mesmo a solução de estruturas mais fácil e acessível. Os programas

binários para as plataformas UNIX/Linux, Windows e Machintosh, bem como o código fonte e suas dependências são disponibilizados de forma gratuita e livre, como definido pela fundação do software livre⁵, isto encoraja e torna viável o uso e o desenvolvimento destes recursos por outros pesquisadores, programadores e usuários.

Uma continuação natural do tratamento adotado nos capítulos 2, 3, 4, 5 e 6 é o estudo da influência da distribuição dos tamanhos de cristalito no perfil, esta distribuição pode ser obtida por meio de medidas de difração a baixo ângulo. As rotinas de cálculo da intensidade podem então ser modificadas para considerar a intensidade como o resultado da superposição de múltiplos perfis, cada um deles correspondendo a um intervalo de tamanhos, a distribuição de tamanhos sendo utilizada como função peso para a superposição.

⁵ [HTTP://WWW.fsf.org](http://www.fsf.org)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AUTHIER, A. **Dynamical Theory of X-Ray Diffraction**. International Tables for Crystallography. (2006). Vol. B, Chapter 5.1, pp. 534–551.
- BALZAR D., AUDEBRAND, N. **Size–strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample**. Journal of Applied Crystallography. (2004). **37**, 911–924
- BATTERMAN, BORIS W. & COLE, HENDERSON. **Dynamical Diffraction of X-Rays by Perfect Crystals**. Rev. Mod. Phys. 1964 vol 36 no 3.
- BERGMANN, J., KLEEGERG, R., HAASE, A. E BREIDENSTEIN, B. **Advanced Fundamental Parameters Model for Improved Profile Analysis**. Mat. Sci. Forum, 347-349, 303-308, 2000.
- BORRMANN, G. **Trends in atomic Physics**. Edited by O. R. Frisch, ET. AL. (Interscience publishers, Inc. New York. 1959.
- COELHO, A. E CHEARY, W. **A Fundamental Parameters Approach to X-ray Line-Profile Fitting**. Journal of Applied Crystallography. (1992). **25**, 109-121
- D. T. CROMER: **Acta crystallographica**. **18** (1965) 17.
- DARWIN, C. G. **Phil. Mag.** **27**, 315 (1914); **27** 675 (1914)
- DELHEZ, R. ET. AL. **Determination of Crystallite Size and Lattice Distortions**
ENZO, S., FAGHERAZZI, G., BENEDETTI, A. E POLIZZI, S. **J. Appl. Cryst.** **21** 536-542 (1988)
- EWALD, P. P. Ann. Physik. **49**, 1 (1916); **49**, 177 (1916); **54** 519 (1917); Acta. Cryst. **11**, 888 (1958)
- GIACOVAZZO, C., MONACO, H. L., ARTIOLI, G., VITERBO, D., ET. AL. **Fundamentals of Crystallography**. Second Edition. Oxford Science Publications. New York, 2002.
- H. HÖNL: Z.Phys. **84** (1933) 1; Ann. Phys. **18** (1933) 625.
- International Tables for X-Ray Crystallography** (1962) vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KLUG, P. H. E ALEXANDER, L. E. (1974). **X-Ray Diffraction Procedures**. Wiley, New York.
- LAUE, M. v. **Röntgenstrahl-Interferenzen**. Akademische Verlag, Frankfurt. 1960.

- LIMA, ANDERSON MÁRCIO DE, **Síntese de Óxido de Cério para determinação da largura instrumental**. Dissertação. Departamento de Engenharia de Materiais UFC. 2013
- LOUËR, D., LANGFORD, J. I. **J. Appl. Cryst.** 21 430-437 (1988)
- MACEDO, M. ;SASAKI, J. M. **Processo de fabricação de pós nanoparticulados**. 2002, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI 0203876-5, data de depósito: 24/09/2002, título: “Processo de fabricação de pós nanoparticulados” . Instituição(ões) financiadora(s): CNPq/RENAMI.
- MADSEN, I. C., HILL, R. J. **J. Appl. Cryst.** 21 398-45 (1988)
- PRESS, W. H., TEUKOLSKY, S. A. **Numerical Recipes in C++, The Art of Scientific Programming**. Cambridge University Press. Cambridge, 2002.
- PRINCE, E. (1983). **Journal of Applied Crystallography**, **16**, 508.
- R. W. JAMES: **The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays**, (1958) p. 158 and 608. Bell. London.
- RIELLO, P., FAGHERAZZI, G., CLEMENTE, D., E CANTON, P (1995). **Journal of Applied Crystallography**, **28**, 115.
- RIETVELD, H. M. (1969). **Journal of Applied Crystallography**, **2**, 65.
- SASAKI, J. M. **Diagrama Renninger com radiação de freamento de elétrons e síncrotron no estudo de estruturas heteroepitaxiais**, Tese doutorado, IFGW, 1993
- SLATER, J. C. e FRANK Ver. Mod. Phys. 30, 197 (1958)
- through X-Ray Diffraction Line Profile Analysis**. Fresenius Z Anal Chem (1982) 312:1-16
- WILLIAMSON GK, HALL WH, **X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram**. *Acta Metall.*, 1, 22-31 (1953).
- WILSON, A. J. C. (1963). **Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry**. Centrex, Eindhoven.
- YOUNG RA, **The Rietveld Method**, Oxford Science publications. New York, 1993.
- YOUNG, R. A. E WILES, D. B. **Profile Shape Function in Rietveld Refinements**, Journal of Applied Crystallography, 15, 430 438, 1982.
- ZACHARIANSEN, W. H., **Theory of X-Ray Diffraction in Crystals**, Reprint ed., Dover Publ., New York. 1994.