



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS
DOUTORADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

ANDERSON MARCIO DE LIMA BATISTA

APLICAÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO NA DETERMINAÇÃO DA LARGURA
INSTRUMENTAL

FORTALEZA

2018

ANDERSON MARCIO DE LIMA BATISTA

APLICAÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO NA DETERMINAÇÃO DA LARGURA
INSTRUMENTAL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- B336a Batista, Anderson Marcio de Lima.
Aplicação do óxido de cério na determinação da largura instrumental / Anderson Marcio de Lima Batista. –
2018.
118 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.
1. Óxido de Cério. 2. Hexaboreto de Lantânio. 3. Material Padrão de Referência. 4. Perfil Instrumental.
5. Largura a Meia Altura. I. Título.

CDD 620.11

ANDERSON MARCIO DE LIMA BATISTA

APLICAÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO NA DETERMINAÇÃO DA LARGURA
INSTRUMENTAL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Aprovada em: 20 de julho de 2018

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Tiago Leitão Muniz
Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN)

Prof. Dr. Cássio Morilla dos Santos
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
(SENAI)

Dedico este trabalho a Deus, à Virgem Maria, à
minha esposa Daiana e a nosso filho João César.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concedido saúde e disposição durante a passagem por esta fase de minha carreira profissional.

À FUNCAP, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki, pela excelente orientação.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva, Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, Prof. Dr. Francisco Tiago Leitão Muniz e Prof. Dr. Cássio Morilla dos Santos, pelo tempo e valiosas colaborações e sugestões.

Ao Laboratório Nacional Argonne, de onde foram realizadas as medidas com radiação síncrotron.

Ao laboratório de Microscopia Eletrônica do departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia - LNNano.

À minha esposa por sua compreensão e apoio; por sua presença significativa no decorrer desta caminhada, e aos meus familiares.

Ao meu filho João César que sempre alegrou meus dias com seu sorriso e seus mais puros gestos de amor.

Aos colegas da turma de doutorado e principalmente aos amigos do Laboratório de Raios X, pelas reflexões, críticas, sugestões e longas conversas descontraídas.

Ao Doutorando em Engenharia Elétrica, Ednardo Moreira Rodrigues, e seu assistente, Alan Batista de Oliveira, aluno de graduação em Engenharia Elétrica, pela adequação do *template* utilizado neste trabalho para que o mesmo ficasse de acordo com as normas da biblioteca da Universidade Federal do Ceará (UFC).

“Totus Tuus Mariae.”

(São João Paulo II)

RESUMO

A equação de Scherrer e o gráfico de Williamson-Hall são ferramentas largamente usadas para calcular os tamanhos de cristalitos em amostras policristalinas usando a largura a meia altura dos picos de difração, β . Para aplicar estes métodos, contudo, é necessário remover a largura dos picos de difração que é intrínseco ao aparato instrumental utilizado nas medidas. Atualmente, uma das principais amostras usadas para obter a largura instrumental é o LaB₆ (SRM660b) comercializado pelo National Institute of Standard Technology; por ser constituído de cristalitos relativamente grandes, homogêneos e de baixa microdeformação, os valores obtidos de $\beta_{instrumental}$ desta amostra são devidos apenas aos efeitos instrumentais. Contudo, o valor comercial dessa amostra padrão é alto para pesquisadores. Neste trabalho é apresentada uma simples rota de síntese, via coprecipitação, para obter tamanhos micrométricos de amostras policristalinas de CeO₂ que tem larguras a meia altura comparáveis às do SRM660b e portanto, pode ser usada para remover a largura do aparato instrumental. Para este estudo, a principal técnica de caracterização é a difração de raios X que revelou a largura de picos da ordem de 0,08° para fonte convencional e 0,006° para fonte de radiação síncrotron.

Palavras-chave: Óxido de Cério. Hexaboreto de Lantânio. Material Padrão de Referência. Perfil Instrumental. Largura a Meia Altura.

ABSTRACT

The Scherrer equation and the Williamson-Hall plots are widely used tools to obtain crystallite size in polycrystalline samples by using the full width at half maximum of the diffraction peaks, β . To apply these methods, however, it is necessary to remove the broadening of the diffraction peaks that are intrinsic to the instrumental apparatus used in measures. Nowadays, one of the main samples used for to obtain instrumental width is the LaB₆ (SRM660b) commercialized by the National Institute of Standard Technology; by being constituted of relatively large crystallites, homogeneous and low microstrain, the values obtained of $\beta_{instrumental}$ of this sample are because of instrumental effects only. However, it can be expensive for researchers. In this work we present a simple synthesis route, by coprecipitation method, to obtain micron sized CeO₂ polycrystalline samples that have full width at half maximum comparable to the SRM600b and therefore it can be used to remove instrumental apparatus broadening. For this study, the main technique of characterization is the X-ray diffraction which revealed peak widths of the order of 0.08° for conventional source and 0.006° for source of synchrotron radiation.

Keywords: Cerium Oxide. Lanthanum Hexaboride. Standard Reference Material. Instrumental Profile. Full Width at Half Maximum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática das interações eletromagnéticas com os planos cristalográficos. R_1 e R_2 formam o feixe incidente; R_3 e R_4 o feixe difratado. O segmento CE representa o feixe transmitido.	23
Figura 2 – Vetor da rede recíproca na esfera de Ewald.	25
Figura 3 – Frente de onda incidente que interage com o n-ésimo átomo da cela unitária de um cristal.	26
Figura 4 – Feixe difratado \vec{S} que é desviado a partir de 2θ por um pequeno ângulo δ na direção de \vec{S}'	28
Figura 5 – Efeito da aproximação dada pela Equação 2.22 no pico de difração. A curva contínua representa o efeito da aproximação com valor máximo em M^2 para a origem do sistema de eixos. A curva pontilhada representa o efeito devido aos termos em seno, mostrando as oscilações na base do pico. Essas oscilações em torno do pico principal são os primeiros mínimos e segundos máximos das interferências entre as ondas.	30
Figura 6 – Representação gráfica de uma curva teórica de Williamson-Hall para cristallitos de CeO_2 com tamanho médio de 10 nm, microdeformação igual a 0,001 e comprimento de onda da radiação 0,17889 nm. A linha contínua representa o fit linear gerado sobre os pontos experimentais.	34
Figura 7 – Efeito da microdeformação na posição e largura do pico de difração. (a) sem sofrer deformação, (b) sob deformação uniforme e (c) sob deformação não uniforme.	35
Figura 8 – Largura a meia altura de um pico de difração.	36
Figura 9 – Largura de linha em função do tamanho de cristalito.	37
Figura 10 – Passos da síntese do óxido de cério via co-precipitação.	41
Figura 11 – Representação esquemática do sistema rotativo para calcinação de amostras policristalinas. 1. Controlador da velocidade de rotação, 2. Tubo de alumina (onde a amostra é inserida), 3. Região das resistências, 4. Amostra, 5. Controlador de temperatura, 6. Fino tubo de alumina para inserção de gás, 7. Válvula controladora de fluxo de gás e 8. Cilindros de gás.	42

Figura 12 – Esquema gráfico da rampa de temperatura do forno. Onde T_i e T_P são as temperaturas inicial e de patamar, t_{ip} e t_{fp} são os tempos inicial e final de patamar, respectivamente. As regiões I, II e III são, respectivamente, rampa de aquecimento, patamar e rampa de resfriamento.	42
Figura 13 – Percurso do feixe desde a fonte ao detector da estação 11-BM.	44
Figura 14 – Padrão de difração das nanopartículas de CeO_2 . As amostras foram sintetizadas de acordo com o esquema gráfico da Figura 10, antes da calcinação a $1200^\circ C$. Este padrão indica que os cristalitos são de ordem nanométrica. . .	48
Figura 15 – Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanopartículas de óxido de cério. Microscopias de Transmissão nas escalas de (a) 200 nm, (b) 100 nm, (c) 50 nm e (d) 10 nm. As imagens sugerem nanopartículas de tamanhos inferiores a 10 nm.	49
Figura 16 – Microscopia Eletrônica de Transmissão em escala de 5 nm, revelando o tamanho aproximado das nanopartículas de óxido de cério, inferior a 5 nm. .	50
Figura 17 – Gráfico das larguras a meia altura dos picos de difração que se encontram no difratograma da Figura 14. CeO_2 $5^\circ C/min$ corresponde a amostra com taxa de aquecimento de $5^\circ/min$ e CeO_2 $15^\circ C/min$ corresponde a amostra com taxa de aquecimento de $15^\circ C/min$	51
Figura 18 – Efeito do processo de moagem na amostra #1 de óxido de cério.	53
Figura 19 – Efeito do processo de moagem na amostra #2 de óxido de cério.	54
Figura 20 – Efeito do processo de moagem na amostra #3 de óxido de cério.	54
Figura 21 – Efeito do processo de moagem na amostra #4 de óxido de cério.	55
Figura 22 – Microscopias das amostras de (A) LaB_6 660b e (B) CeO_2	55
Figura 23 – Refinamento da amostra de óxido de cério #1. Parâmetros do refinamento: $\chi^2 = 0,7421$, $R(F^2) = 0,0349$ e $Rwp = 0,1078$	56
Figura 24 – Refinamento da amostra de óxido de cério #1 moída. Parâmetros do refinamento: $\chi^2 = 0,7875$, $R(F^2) = 0,0469$ e $Rwp = 0,1113$	57
Figura 25 – Gráficos de Williamson-Hall das amostras CeO_2 B1 (#1) e CeO_2 B1M (#1 Moída). Tamanhos e microdeformação calculados pelo gráfico de Williamson-Hall. Para a amostra CeO_2 B1 (#1): $D = 3,1 \mu m$ e $\epsilon = 0,0099\%$. Para a amostra CeO_2 B1M (#1 moída): $D = 1,0 \mu m$ e $\epsilon = 0,0073\%$	59

Figura 26 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras (a) CeO ₂ B1M (#1 moída)	
(b) CeO ₂ B1 (#1).	60
Figura 27 – Refinamento da amostra de óxido de cério #2. Parâmetros do refinamento:	
$\chi^2 = 0,7570$, $R(F^2) = 0,0412$ e $Rwp = 0,1170$	61
Figura 28 – Refinamento da amostra de óxido de cério #2 moída. Parâmetros do refina-	
mento: $\chi^2 = 0,8680$, $R(F^2) = 0,0401$ e $Rwp = 0,1180$	62
Figura 29 – Ampliação do perfil refinado da amostra de óxido de cério #2.	63
Figura 30 – Gráficos de Williamson-Hall das amostras CeO ₂ B2 (#2) e CeO ₂ B2M (#2	
Moída). Tamanhos e microdeformação calculados pelo gráfico de Williamson-	
Hall. Para a amostra CeO ₂ B2 (#2): $D = 0,4 \mu\text{m}$ e $\varepsilon = 0,0070\%$. Para a	
amostra CeO ₂ B2M (#2 moída): $D = 0,4 \mu\text{m}$ e $\varepsilon = 0,0098\%$	64
Figura 31 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras (a) CeO ₂ B2M (#2 moída)	
(b) CeO ₂ B2 (#2).	65
Figura 32 – Refinamento da amostra de óxido de cério #3. Parâmetros do refinamento:	
$\chi^2 = 0,7301$, $R(F^2) = 0,0254$ e $Rwp = 0,1341$	66
Figura 33 – Refinamento da amostra de óxido de cério #3 moída. Parâmetros do refina-	
mento: $\chi^2 = 0,7729$, $R(F^2) = 0,0642$ e $Rwp = 0,1103$	67
Figura 34 – Gráficos de Williamson-Hall das amostras CeO ₂ B3 (#3) e CeO ₂ B3M (#3	
Moída). Tamanhos e microdeformação calculados pelo gráfico de Williamson-	
Hall. Para a amostra CeO ₂ B3 (#3): $D = 0,6 \mu\text{m}$ e $\varepsilon = 0,0172\%$. Para a	
amostra CeO ₂ B3M (#3 moída): $D = 0,5 \mu\text{m}$ e $\varepsilon = 0,0010\%$	68
Figura 35 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras (a) CeO ₂ B3M (#3 moída)	
(b) CeO ₂ B3 (#3).	69
Figura 36 – Refinamento da amostra de óxido de cério #4. Parâmetros do refinamento:	
$\chi^2 = 0,9212$, $R(F^2) = 0,0557$ e $Rwp = 0,1171$	70
Figura 37 – Refinamento da amostra de óxido de cério #4 moída. Parâmetros do refina-	
mento: $\chi^2 = 0,9377$, $R(F^2) = 0,0533$ e $Rwp = 0,1202$	71
Figura 38 – Ampliação do perfil refinado da amostra de óxido de cério B4.	72
Figura 39 – Gráficos de Williamson-Hall das amostras CeO ₂ B4 (#4) e CeO ₂ B4M (#4	
Moída). Tamanhos e microdeformação calculados pelo gráfico de Williamson-	
Hall. Para a amostra CeO ₂ B4 (#4): $D = 0,6 \mu\text{m}$ e $\varepsilon = 0,0013\%$. Para a	
amostra CeO ₂ B4M (#4 moída): $D = 1,0 \mu\text{m}$ e $\varepsilon = 0,0073\%$	73

Figura 40 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras (a) CeO ₂ B4M (#4 moída) (b) CeO ₂ B4 (#4).	74
Figura 41 – Refinamento da amostra de hexaboreto de lantânio (660b). Parâmetros do refinamento: $\chi^2 = 0,9166$, $R(F^2) = 0,0415$ e $R_{wp} = 0,1165$	75
Figura 42 – Ampliação do perfil refinado da amostra de LaB ₆	76
Figura 43 – Gráficos de Williamson-Hall das amostras LaB ₆ (660b). Tamanhos e microdeformação calculados pelo gráfico de Williamson-Hall para a amostra LaB ₆ (660b): $D = 2,1 \mu\text{m}$ e $\varepsilon = 0,0020\%$	77
Figura 44 – Refinamento do perfil da amostra CeO ₂ B2 (#2) medida no APS.	79
Figura 45 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra CeO ₂ B2 (#2). O tamanho e a microdeformação foram calculados como $D = 0,7 \mu\text{m}$ e $\varepsilon = 0,00039\%$	80
Figura 46 – Refinamento do perfil da amostra CeO ₂ B4 (#4) medida no APS.	81
Figura 47 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra CeO ₂ B2 (#4). O tamanho e a microdeformação foram calculados como $D = 0,9 \mu\text{m}$ e $\varepsilon = 0,00087\%$	82
Figura 48 – Refinamento do perfil da amostra CeO ₂ B4M (#4 moída) medida no APS.	83
Figura 49 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra CeO ₂ B2 (#4m). O tamanho e a microdeformação foram calculados como $D = 0,8 \mu\text{m}$ e $\varepsilon = 0,0012\%$	84
Figura 50 – Refinamento do perfil da amostra LaB ₆ (SRM 660b) medida no APS.	85
Figura 51 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra LaB ₆ (660b). O tamanho e a microdeformação foram calculados como $D = 0,9 \mu\text{m}$ e $\varepsilon = 0,00095\%$	86
Figura 52 – Gráfico com todas as curvas de Williamson-Hall para as amostras #2, #4, #4 moída e LaB ₆ (660b).	87
Figura 53 – Perfil de linha do hexaboreto de lantânio SRM660a medido no APS.	88
Figura 54 – Comparativo das larguras a meia altura das amostras de CeO ₂ e LaB ₆ medidos em uma fonte síncrotron.	90
Figura 55 – Ajuste da função de Caglioti-Paoletti-Ricci sobre os pontos das amostras de CeO ₂ e LaB ₆	91
Figura 56 – Difractogramas do hexaboreto de lantânio 660a e das amostras de óxido de cério medidas no Argonne.	92

Figura 57 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra #2 medidas na estação 11-BM com perfil simulado pelo software LRX. O ajuste dos pontos revelaram os valores do coeficiente linear igual a $1,0337 \times 10^{-4}$ e coeficiente angular $1,92215 \times 10^{-4}$	96
Figura 58 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra #4 medidas na estação 11-BM com perfil simulado pelo software LRX. O ajuste dos pontos revelaram os valores do coeficiente linear igual a $8,36945 \times 10^{-5}$ e coeficiente angular $1,77815 \times 10^{-4}$	97
Figura 59 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra #4 moída medidas na estação 11-BM com perfil simulado pelo software LRX. O ajuste dos pontos revelaram os valores do coeficiente linear igual a $9,47733 \times 10^{-5}$ e coeficiente angular $1,85954 \times 10^{-4}$	98
Figura 60 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra LaB ₆ SRM 660a Argonne medidas na estação 11-BM com perfil simulado pelo software LRX. O ajuste dos pontos revelaram os valores do coeficiente linear igual a $8,80966 \times 10^{-5}$ e coeficiente angular $1,824774 \times 10^{-4}$	99
Figura 61 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra LaB ₆ SRM 660b medidas na estação 11-BM com perfil simulado pelo software LRX. O ajuste dos pontos revelaram os valores do coeficiente linear igual a $9,24576 \times 10^{-5}$ e coeficiente angular $1,60216 \times 10^{-4}$	100
Figura 62 – Gráfico comparativo dos ajustes de Williamson-Hall para as amostras #2, #4, # 4 moída, LaB ₆ (SRM 660b) e LaB ₆ (SRM 660a) Argonne, medidas na estação 11-BM com perfil simulado pelo software LRX.	101
Figura 63 – Frente de onda TT' interagindo com os planos cristalográficos. Demonstração opcional da Lei de Bragg.	108
Figura 64 – Configuração geométrica dos vetores de onda incidente e difratado.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações dos compostos químicos constituintes da amostra nanoparticulada de CeO ₂	47
Tabela 2 – Fluorescência de raios X da amostra CeO ₂ B1 (#1).	59
Tabela 3 – Fluorescência de raios X da amostra CeO ₂ B2 (#2).	65
Tabela 4 – Fluorescência de raios X da amostra CeO ₂ B3 (#3).	69
Tabela 5 – Fluorescência de raios X da amostra CeO ₂ B4 (#4).	74
Tabela 6 – Resumo dos resultados obtidos a partir do refinamento das amostras pelo GSAS.	78
Tabela 7 – Resumo dos tamanhos de cristalito e microdeformação das amostras com perfis medidos no síncrotron e refinados com o GSAS.	87
Tabela 8 – Larguras a meia altura dos picos em destaque da Figura 56.	89
Tabela 9 – Comparativo das divergências do feixe da estação 11-BM.	93
Tabela 10 – Valores das larguras lorentzianas das amostras #2, #4, #4 moída e LaB ₆ 660b medidas na estação 11-BM.	94
Tabela 11 – Resumo dos tamanhos de cristalito e microdeformação das amostras com perfis simulados pelo software LRX a partir dos resultados da estação 11-BM.	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APS	<i>Advanced Photon Source</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
LRX	Laboratório de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NIST	<i>National Institute Standard of Thecnology</i>
SRM	<i>Standard Reference Material</i>
UFC	Universidade Federal do Ceará

LISTA DE SÍMBOLOS

d	Distância interplanar
ε	Microdeformação
β	Largura a meia altura
β_d	Largura a meia altura à direita do pico
β_e	Largura a meia altura à esquerda do pico
β_D	Largura a meia altura devida ao tamanho
β_ε	Largura a meia altura devida a microdeformação
β_L	Componente lorentziana da largura a meia altura
β_G	Componente gaussiana da largura a meia altura
β_{ex}	Largura a meia altura experimental
β_{am}	Largura a meia altura da amostra
β_{in}	Largura a meia altura instrumental
θ_B	Ângulo de Bragg
λ	Comprimento de onda da radiação utilizada
D	Tamanho médio de cristalito
K	Constante de Scherrer

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	23
2.1	Lei de Bragg	23
2.2	Equação de Scherrer e gráfico Williamson-Hall	24
2.2.1	<i>Equação de Scherrer</i>	24
2.2.2	<i>Gráfico de Williamson-Hall</i>	32
2.3	O perfil de linha	36
2.4	Refinamento Rietveld	38
3	METODOLOGIA	40
3.1	Rota de síntese	40
3.2	Processos de calcinação	41
3.3	Técnicas de caracterização	43
3.3.1	<i>Fonte de Raios X Convencional</i>	43
3.3.2	<i>Radiação Síncrotron</i>	43
3.3.3	<i>Fluorescência de Raios X</i>	44
3.3.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	44
3.3.5	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	45
3.4	Ajustes dos perfis	45
3.4.1	<i>Ajuste dos picos - HighScore Plus</i>	45
3.4.2	<i>Refinamento - GSAS</i>	45
4	RESULTADOS	47
4.1	As nanopartículas	47
4.2	FWHM e a influência das taxas de aquecimento	50
4.3	FWHM e a influência da moagem	52
4.4	Refinamento usando o GSAS	56
4.4.1	<i>Fonte de raios X convencional</i>	56
4.4.1.1	<i>Amostra CeO₂ B1 (#1) e CeO₂ BIM (#1 Moída)</i>	56
4.4.1.2	<i>Gráfico de Williamson-Hall das amostras CeO₂ B1 (#1) e CeO₂ BIM (#1 Moída)</i>	57
4.4.1.3	<i>Fluorescência da amostra CeO₂ B1 (#1)</i>	59

4.4.1.4	<i>Microscopia Eletrônica de varredura das amostras CeO₂ B1 (#1) e CeO₂ B1M (#1 moída)</i>	60
4.4.1.5	<i>Amostra CeO₂ B2 (#2) e CeO₂ B2M (#2 Moída)</i>	61
4.4.1.6	<i>Gráfico de Williamson-Hall das amostras CeO₂ B2 (#2) e CeO₂ B2M (#2 Moída)</i>	64
4.4.1.7	<i>Fluorescência da amostra CeO₂ B2 (#2)</i>	65
4.4.1.8	<i>Microscopia Eletrônica de varredura das amostras CeO₂ B2 (#2) e CeO₂ B2M (#2 moída)</i>	65
4.4.1.9	<i>Amostra CeO₂ B3 (#3) e CeO₂ B3M (#3 Moída)</i>	66
4.4.1.10	<i>Gráfico de Williamson-Hall das amostras CeO₂ B3 (#3) e CeO₂ B3M (#3 Moída)</i>	68
4.4.1.11	<i>Fluorescência da amostra CeO₂ B3 (#3)</i>	69
4.4.1.12	<i>Microscopia Eletrônica de varredura das amostras CeO₂ B3 (#3) e CeO₂ B3M (#3 moída)</i>	69
4.4.1.13	<i>Amostra CeO₂ B4 (#4) e CeO₂ B4M (#4 Moída)</i>	70
4.4.1.14	<i>Gráfico de Williamson-Hall das amostras CeO₂ B4 (#4) e CeO₂ B4M (#4 Moída)</i>	73
4.4.1.15	<i>Fluorescência da amostra CeO₂ B4 (#4)</i>	74
4.4.1.16	<i>Microscopia Eletrônica de varredura das amostras CeO₂ B4 (#4) e CeO₂ B4M (#4 moída)</i>	74
4.4.1.17	<i>Amostra de Hexaboreto de Lantânio (LaB₆ SRM 660b)</i>	75
4.4.1.18	<i>Gráfico de Williamson-Hall da amostra de LaB₆ (SRM 660b)</i>	77
4.4.1.19	<i>Resumo dos resultados</i>	77
4.4.2	<i>Radiação síncrotron</i>	79
4.4.2.1	<i>Amostra CeO₂ B2 (#2)</i>	79
4.4.2.2	<i>Gráfico de Williamson-Hall da amostra CeO₂ B2 (#2)</i>	80
4.4.2.3	<i>Amostra CeO₂ B4 (#4)</i>	81
4.4.2.4	<i>Gráfico de Williamson-Hall da amostra CeO₂ B4 (#4)</i>	82
4.4.2.5	<i>Amostra CeO₂ B4M (#4 moída)</i>	83
4.4.2.6	<i>Gráfico de Williamson-Hall da amostra CeO₂ B4M (#4 moída)</i>	84
4.4.2.7	<i>Amostra LaB₆ (SRM 660b)</i>	85
4.4.2.8	<i>Gráfico de Williamson-Hall da amostra LaB₆ (660b)</i>	86

4.5	Refinamento software Laboratório de Raios X (LRX)	88
4.5.1	Radiação síncrotron	88
4.5.2	Gráficos de Williamson-Hall	93
4.5.2.1	<i>Amostra CeO₂B2 (#2)</i>	95
4.5.2.2	<i>Amostra CeO₂B4 (#4)</i>	96
4.5.2.3	<i>Amostra CeO₂B4M (#4 moída)</i>	97
4.5.2.4	<i>Amostra LaB₆ SRM 660a</i>	98
4.5.2.5	<i>Amostra LaB₆ SRM 660b</i>	99
4.5.2.6	<i>Comparativo dos ajustes</i>	100
5	CONCLUSÃO	102
	REFERÊNCIAS	104
	APÊNDICES	108
	APÊNDICE A – DEMONSTRAÇÃO OPCIONAL DA LEI DE BRAGG .	108
	APÊNDICE B – DEMONSTRAÇÃO DA EQUAÇÃO 2.23	110
	ANEXOS	111
	ANEXO A – ARTIGO: SYNTHESIS OF CERIUM OXIDE (CeO₂) BY CO-PRECIPIATION FOR APPLICATION AS A REFERENCE MATERIAL FOR X-RAY POWDER DIFFRACTION PEAK WIDTHS	112

1 INTRODUÇÃO

As aplicações das nanopartículas de óxido de cério têm sido demasiadamente estudadas. Vários autores apresentaram as mais diversas aplicações de CeO_2 em tamanhos na escala nanométrica. Estas aplicações variam desde ciências biológicas à pesquisa em materiais, tais como, sensores de gás (GARZON *et al.*, 2000), melhoria em atividades catalíticas (LOGOTHE-TIDIS *et al.*, 2003) e utilização em catálise industrial (TROVARELLI *et al.*, 1999), interação com óxidos poluentes (DARIO; BACHIORRINI, 1999), propriedades eletroquímicas (ZHOU *et al.*, 2007), propriedades ópticas (GOHARSHADI *et al.*, 2011) e em nanomedicina (DAS *et al.*, 2013). O cério é um metal da família dos lantanídeos, conhecidos como terras raras, apesar de ser abundante, cujo número atômico é $Z = 58$. O CeO_2 é classificado como uma cerâmica. Seu grupo espacial é o $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, e sua estrutura cristalina tem simetria cúbica de face centrada (CFC). Com parâmetro de rede igual a 5,41 Å, os sítios do Ce são (0,0,0) e do oxigênio, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. O óxido de cério apresenta uma coloração característica de tonalidade amarelo claro (MARTINS *et al.*, 2007).

Vários trabalhos apresentam as mais diversas técnicas para síntese de nanopartículas de óxido de cério, como por exemplo, sonoquímica (PINJARI; PANDIT, 2011), coprecipitação (CHEN *et al.*, 2010), precipitação (CHEN; CHANG, 2005) e hidrotérmal (KANEKO *et al.*, 2007). A partir da síntese de nanopartículas de CeO_2 , é possível, através de tratamento térmico, crescer essas partículas de modo homogêneo a fim de obter domínios da ordem de micrômetros. Uma das principais técnicas de caracterização de amostras policristalinas é a difração de raios X que permite determinar vários parâmetros estruturais da amostra. Um desses parâmetros é o tamanho de domínio ou cristalito. Para calcular esse tamanho é preciso encontrar a largura a meia altura (*Full Width at Half Maximum* (FWHM) - Full Width at Half Maximum) dos picos de difração.

A largura a meia altura, que também pode ser representada por β , dos picos de difração sofre influência da estrutura cristalina como por exemplo tamanho de domínio, microdeformação da amostra, homogeneidade e efeitos instrumentais como divergência axial (CHEARY *et al.*, 2004; IDA; TORAYA, 2002; HALL, 1949; WILLIAMSON; HALL, 1953). O tamanho de cristalito de amostras analisadas por difração de raios X é comumente calculado a partir da equação de Scherrer (AZÁROFF; BUERGER, 1958; HOLZWARTH; GIBSON, 2011; BURTON *et al.*, 2009; KLUG; ALEXANDER, 1974; VIVES *et al.*, 2004; PATTERSON, 1939). Outro método para o tamanho médio de domínio é o proposto por Williamson-Hall, que difere do

método de Scherrer por levar em consideração o fato de que as larguras dos picos de difração não são apenas resultado do tamanho desses domínios, mas também da microdeformação da rede cristalina (WILLIAMSON; HALL, 1953; HALL, 1949). Contudo, para o cálculo de tamanho dos cristalitos seja por Scherrer ou Williamson-Hall, é preciso levar em consideração os efeitos instrumentais, que contribuem para um alargamento dos picos de difração. Esse alargamento devido ao equipamento, se não for "descontado" corretamente, o refinamento não fornecerá um valor próximo do real para esse parâmetro.

Para ser possível determinar a influência do equipamento sobre os resultados analisados pela técnica de difração de raios X, é feito uso de um material específico com essa finalidade. Esse tipo de material é chamado Material Padrão de Referência (Standard Reference Material), que não tem só a finalidade de determinar a largura instrumental. Para determinação da largura instrumental, usa-se com frequência o LaB_6 *Standard Reference Material* (SRM) 660b (hexaboreto de lantânio) comercializado pelo NIST (National Institute of Standard Technology) (BLACK *et al.*, 2010). Algumas das principais características desses materiais que são considerados padrão de referência são: alto grau de homogeneidade no tamanho de domínio, tamanhos de cristalito da ordem de micrômetros, átomos em posições especiais, baixa microdeformação e devem ser quimicamente inertes (BATISTA, 2013; GALVÃO, 2011). Balzar e colaboradores (BALZAR *et al.*, 2004; AUDEBRAND *et al.*, 2000) apontaram o uso do CeO_2 como material padrão de referência para determinação da largura instrumental, devido os valores das larguras a meia altura obtidas por estes autores.

O uso do hexaboreto de lantânio SRM 660b como material padrão para determinação da largura instrumental tem um custo alto. Isso pode ser uma dificuldade enfrentada por alguns pesquisadores, para que suas análises sejam realizadas com boa confiabilidade. Neste trabalho é proposto o uso do óxido de cério como um material com potencial para substituir o SRM 660b comercializado pelo *National Institute Standard of Thecnology* (NIST), a saber, o óxido de cério. Assim como o lantânio, o cério é uma terra rara, mas que apesar do nome é encontrado com abundância (MARTINS *et al.*, 2007). No capítulo 3 serão apresentados alguns dos resultados obtidos com relação a síntese e caracterização do CeO_2 para que seja utilizado como material padrão de referência. Apresentando baixo custo, a síntese do CeO_2 torna-o viável para determinação da largura instrumental, substituindo o LaB_6 . A principal motivação deste trabalho é tornar viável o uso de um material padrão que possa atender as necessidades de pesquisadores em laboratórios de pequeno porte.

Neste trabalho serão apresentados os resultados de amostras, que foram sintetizadas no laboratório de síntese e caracterização de nanopartículas e, as medidas de difração de raios X realizadas no Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará. Para todas as amostras serão apresentados os resultados de caracterização como a Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X, a Microscopia Eletrônica de Varredura e das nanopartículas, a Microscopia Eletrônica de Transmissão. Dentre o conjunto de amostras sintetizadas, três alíquotas de óxido de cério foram selecionadas juntamente com uma alíquota de hexaboreto de lantânio (SRM 660b) e enviadas ao Laboratório Nacional Argonne para medidas de difração com o uso da radiação síncrotron. A construção das curvas de Williamson-Hall para todas as amostras, revelou o tamanho de cristalito da ordem de micrômetros e baixa micrdeformação. A largura a meia altura dos picos de difração do CeO_2 se mostrou comparável à largura dos picos de difração do LaB_6 , para as duas fontes de radiação, síncrotron e convencional. Esse é um dos principais parâmetros que qualificam o CeO_2 como material padrão que possa ser utilizado para avaliação da largura instrumental em difratômetros.

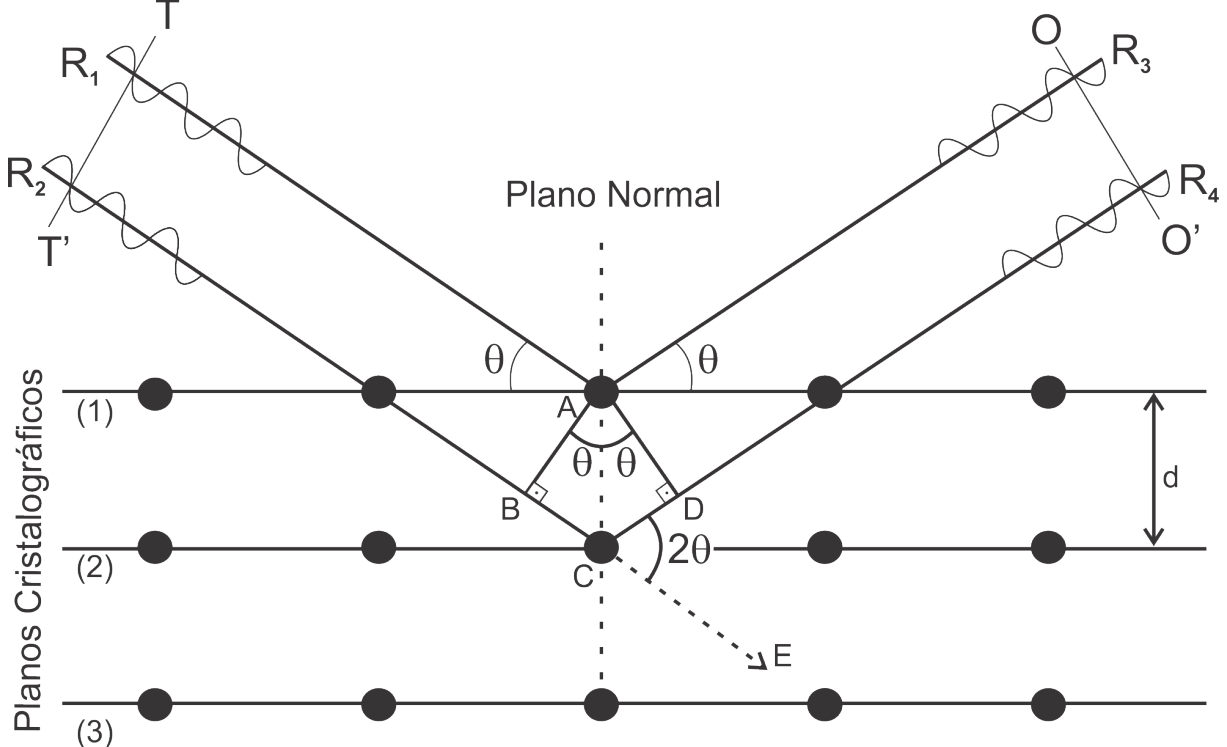
2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Após a descoberta dos raios X por Röntgen em 1895, as aplicações tornaram-se as mais diversas, desde medicina à ciência de materiais. A difração de raios X têm tido uma das maiores aplicações nos processos de caracterização microestruturais. Apenas com o trabalho de Laue, foi confirmado a natureza ondulatória dos raios X (JENKINS; SNYDER, 1996). O entendimento mais completo de como acontece o fenômeno de interferência na matéria veio após o trabalho de W. H. Bragg e W. L. Bragg.

2.1 Lei de Bragg

A Figura 1 mostra o esquema de uma frente de onda TT' incidente em um conjunto de planos atômicos equiespaçados de uma distância d , e a frente de onda OO' refletida. A partir da Figura 1 infere-se que tanto a distância BC quanto a distância CD medem $d \sin \theta$. Portanto, a diferença de caminho BCD entre as frentes de onda incidente e refletida corresponde a $2d \sin \theta$. Também é preciso considerar que o feixe incidente, transmitido e difratado estão no mesmo plano e o ângulo entre o feixe difratado e transmitido é de 2θ (CULLITY; STOCK, 2001).

Figura 1 – Representação esquemática das interações eletromagnéticas com os planos cristalográficos. R_1 e R_2 formam o feixe incidente; R_3 e R_4 o feixe difratado. O segmento CE representa o feixe transmitido.



Fonte: o autor.

Considerando que a diferença de caminho entre os raios R_2R_4 e R_1R_3 corresponde a $2d \sin \theta$, só haverá interferência completamente construtiva¹ se essa diferença for um múltiplo inteiro do comprimento de onda, isto é,

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

com $n = 1, 2, 3, \dots$

A Equação 2.1 é conhecida como Lei de Bragg. Nesta equação, n é a ordem de reflexão. Uma derivação opcional da Lei de Bragg pode ser encontrada no Apêndice A.

2.2 Equação de Scherrer e gráfico Williamson-Hall

A partir da Equação de Scherrer (PATTERSON, 1939) e dos parâmetros extraídos do gráfico de Williamson-Hall (HALL, 1949; WILLIAMSON; HALL, 1953) podem ser calculados o tamanho médio de domínio de amostras policristalinas por difração de raios X. Considera-se, porém, que para o modelo de Scherrer, o tamanho dos cristalitos é a única variável que contribui para o alargamento dos picos de difração. Para o modelo de Williamson-Hall, esse alargamento é gerado não só pelo tamanho dos cristalitos mas também pela microdeformação da rede cristalina, principal diferença entre os dois métodos de cálculo. Nas seções a seguir, serão mostrados mais detalhes sobre esses dois modelos.

2.2.1 Equação de Scherrer

Considere que os vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} definem um arranjo tridimensional e periódico de átomos. As ondas que os átomos espalham estarão em fase desde que as três equações a seguir sejam satisfeitas simultaneamente.

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) &= h\lambda, \\ \vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) &= k\lambda, \\ \vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) &= l\lambda. \end{aligned} \quad (2.2)$$

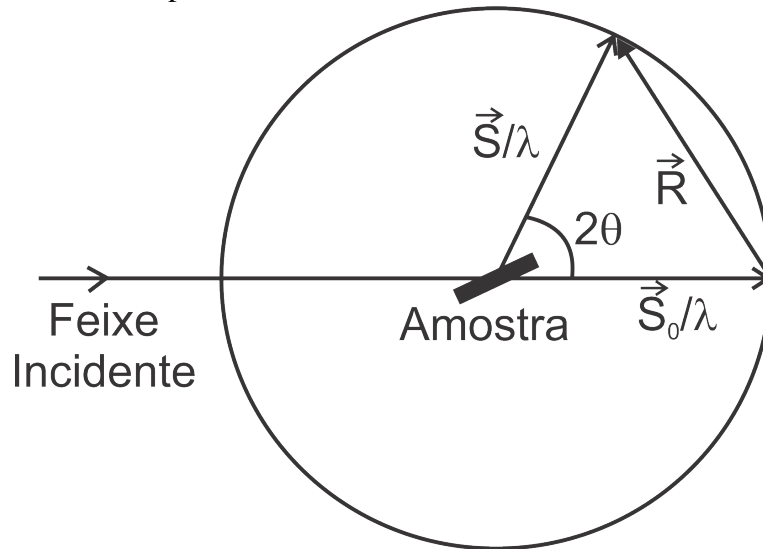
¹ A interferência construtiva ou parcialmente construtiva corresponde a formação do pico de difração nos difratogramas de cada amostra.

As equações acima são conhecidas como equações de Laue. Onde h , k e l são os índices de Miller, \vec{S}_0 e \vec{S} são os vetores unitários nas direções das ondas incidente e espalhada, respectivamente, e λ , o comprimento de onda da radiação incidente.

Seja um vetor \vec{R} da rede recíproca, de modo que uma análise da esfera de Ewald representada na Figura 2, indica que,

$$\vec{R} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}. \quad (2.3)$$

Figura 2 – Vetor da rede recíproca na esfera de Ewald.



Fonte: o autor.

Dessa forma, para a condição de difração, o vetor \vec{R} pode ser redefinido em termos dos índices de Miller, $\vec{R} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \equiv \vec{\sigma}_{hkl}$. Portanto,

$$\vec{\sigma}_{hkl} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}, \quad (2.4)$$

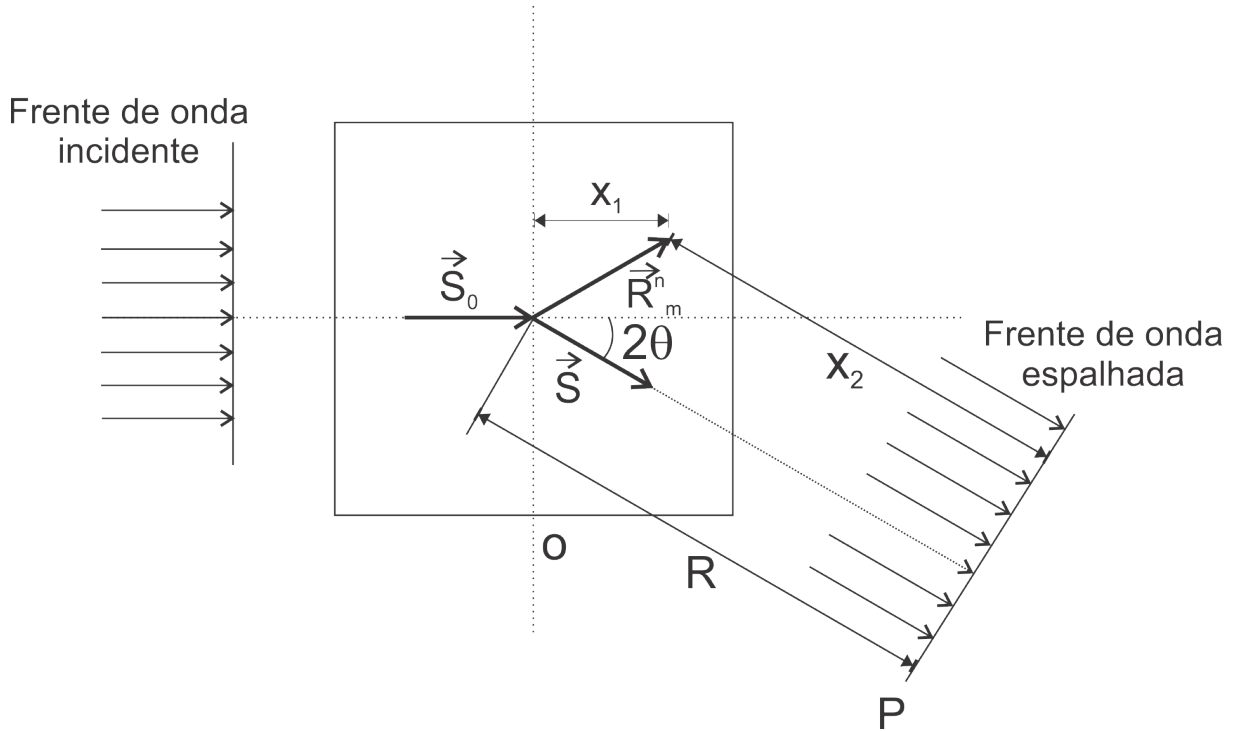
descreve a condição que deve ser satisfeita para que as ondas espalhadas estejam em fase, isto é, a condição de difração.

Por outro lado, considere a Figura 3 que representa uma frente de onda incidente que interage com um átomo do cristal. O ponto P está a uma distância R da origem do cristal. O vetor \vec{R}_m^n define a posição do n-ésimo átomo da m-ésima cela unitária.

$$\vec{R}_m^n = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c} + \vec{r}_n \quad (2.5)$$

onde $m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c}$ é o vetor posição da m -ésima cela unitária com dimensões m_1 , m_2 e m_3 , e \vec{r}_n o vetor posição do n -ésimo átomo da cela unitária, ambos em relação a origem do cristal.

Figura 3 – Frente de onda incidente que interage com o n -ésimo átomo da cela unitária de um cristal.



Fonte: Adaptado de (AZÁROFF, 1968).

O campo elétrico no ponto P é dado por,

$$E_P = f_n e^2 \frac{E_0}{mc^2 R} \exp \left[2\pi i \left(\frac{c}{\lambda} t - \frac{1}{\lambda} \left(|\vec{R}| - \vec{R}_m^n \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \right) \right) \right], \quad (2.6)$$

onde f_n é o fator de espalhamento do átomo, E_0 a amplitude do campo elétrico incidente, m é a massa do elétron, e é a carga do elétron, t é o tempo e c a velocidade da luz no vácuo. Os valores de X_1 e X_2 são, respectivamente, $X_1 = \vec{R}_m^n \cdot \vec{S}_0$ e $X_2 = |\vec{R}| - \vec{R}_m^n \cdot \vec{S}$.

Contudo, a Equação 2.6 define o campo no ponto P devido a um átomo, de modo que para a contribuição dos n átomos do cristal, deve-se considerar que,

$$E_P = e^2 \frac{E_0}{mc^2 R} \sum_n \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} f_n \exp \left[2\pi i \left(\frac{c}{\lambda} t - \frac{1}{\lambda} \left(|\vec{R}| - (m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c}) \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \right) \right) \right]. \quad (2.7)$$

O fator de estrutura F é, então, definido por

$$F = \sum_n f_n \exp \left[2\pi i \frac{(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}_n}{\lambda} \right], \quad (2.8)$$

e após algum rearranjo matemático o campo elétrico no ponto P devido aos n átomos é

$$E_P = e^2 \frac{E_0}{mc^2 R} F \exp \left[\frac{2\pi i (ct - R)}{\lambda} \right] \sum_{m_1} \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} m_1 \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \right] \\ \times \sum_{m_2} \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} m_2 \vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \right] \sum_{m_3} \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} m_3 \vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \right]. \quad (2.9)$$

Cada somatório do lado direito da Equação 2.9 pode ser interpretado como uma série geométrica do tipo:

$$\sum_{m=0}^{M-1} \alpha x^m = \alpha + \alpha x + \alpha x^2 + \dots + \alpha x^{M-1} = \frac{\alpha x^M - \alpha}{x - 1}. \quad (2.10)$$

Fazendo uso da Equação 2.10 na Equação 2.9, o campo elétrico total no ponto P fica:

$$E_P = e^2 \frac{E_0}{mc^2 R} F \exp \left[\frac{2\pi i (ct - R)}{\lambda} \right] \times \frac{\exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} M_1 \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \right] - 1}{\exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \right] - 1} \\ \times \frac{\exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} M_2 \vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \right] - 1}{\exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \right] - 1} \times \frac{\exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} M_3 \vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \right] - 1}{\exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) \right] - 1}, \quad (2.11)$$

com $M = M_1 M_2 M_3$ sendo o número total de celas unitárias do cristal.

Considerando o fato de que

$$\left(\frac{e^{iMx} - 1}{e^{ix} - 1} \right) \times \left(\frac{e^{-iMx} - 1}{e^{-ix} - 1} \right) = \frac{\text{sen}^2 \frac{Mx}{2}}{\text{sen}^2 \frac{x}{2}} \quad (2.12)$$

e que a intensidade do ponto P é proporcional ao quadrado do campo elétrico total neste ponto, então a intensidade das ondas difratadas no ponto P, pode ser dada pela expressão (AZÁROFF, 1968):

$$I_p = I_e F^2 \frac{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot M_1 \vec{a} \right]}{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{a} \right]} \frac{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot M_2 \vec{b} \right]}{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{b} \right]} \frac{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot M_3 \vec{c} \right]}{\text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{c} \right]}, \quad (2.13)$$

onde I_e é a intensidade de espalhamento por um elétron, F é o fator de estrutura, M_1 , M_2 e M_3 correspondem ao número total de celas unitárias nas direções dos vetores da rede \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , respectivamente.

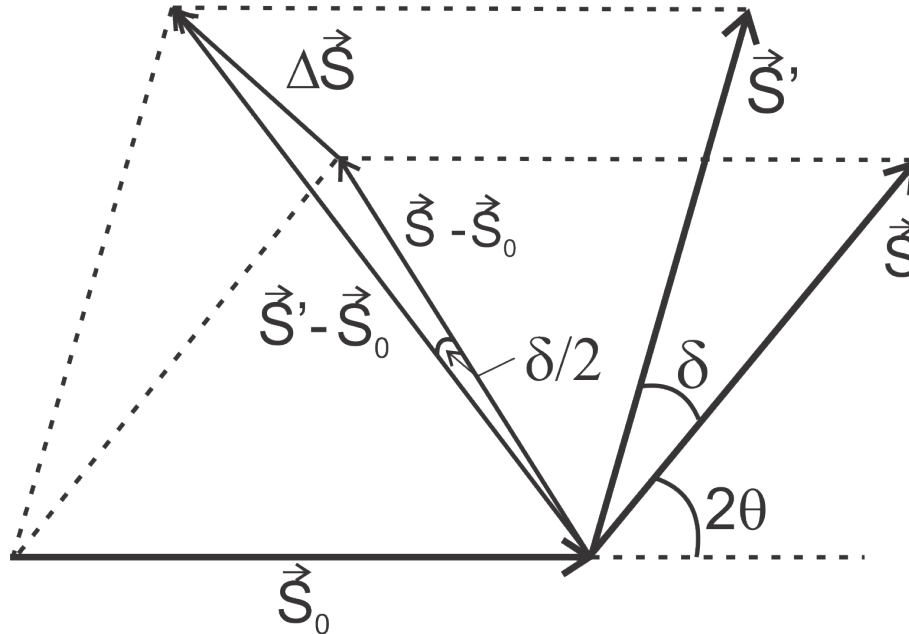
A intensidade espalhada por um elétron, pode ser dada por

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2 R} \right)^2 \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right], \quad (2.14)$$

em que I_0 é a intensidade da onda incidente e o termo entre colchetes é o fator de polarização da onda espalhada pelo elétron.

Para estimar o intervalo angular sobre o qual a intensidade das ondas difratadas possui uma magnitude apreciável, será considerado que a direção do feixe difratado é desviada de um ângulo 2θ , por um pequeno ângulo δ , entre \vec{S} e \vec{S}' conforme a Figura 4.

Figura 4 – Feixe difratado \vec{S} que é desviado a partir de 2θ por um pequeno ângulo δ na direção de \vec{S}' .



Fonte: Adaptado de (AZÁROFF, 1968).

Contudo, a partir da Figura 4 determina-se que,

$$(\vec{S}' - \vec{S}_0) = (\vec{S} - \vec{S}_0) + \Delta\vec{S}. \quad (2.15)$$

A Figura 4 mostra o desvio angular δ , entre os vetores \vec{S} e \vec{S}_0 , que deve gerar uma diminuição da intensidade a medida que o feixe espalhado afasta-se do ângulo de difração do qual satisfaz a Equação 2.4. Como pretende-se avaliar a expressão da intensidade nestas

condições, é preciso que na Equação 2.13, o termo $(\vec{S} - \vec{S}_0)$ seja trocado por $(\vec{S}' - \vec{S}_0)$. Para efeito de simplificação, será demonstrado a consequência desta mudança apenas na primeira razão da Equação 2.13. Seja o numerador da primeira razão,

$$\text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S}' - \vec{S}_0) \cdot M_1 \vec{a} \right] = \text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\lambda \vec{\sigma} + \Delta \vec{S}) \cdot M_1 \vec{a} \right] = \text{sen}^2 \left[\pi M_1 (\vec{\sigma} \cdot \vec{a}) + \frac{\pi M_1}{\lambda} (\Delta \vec{S} \cdot \vec{a}) \right]. \quad (2.16)$$

Considerando a definição de $\vec{\sigma} = h\vec{a}^* + kb^* + lc^*$, o resultado do produto escalar entre $\vec{\sigma}$ e $M_1 \vec{a}$ é $(\vec{\sigma} \cdot M_1 \vec{a}) = M_1 h$. Assim, a Equação 2.16, pode ser reescrita como:

$$\text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S}' - \vec{S}_0) \cdot M_1 \vec{a} \right] = \text{sen}^2 \left[M_1 h \pi + \frac{\pi M_1}{\lambda} (\Delta \vec{S} \cdot \vec{a}) \right]. \quad (2.17)$$

O termo quadrático do segundo membro da Equação 2.17, pode ser expandido de acordo com a identidade trigonométrica,

$$\text{sen}(\alpha + \beta) = \text{sen} \alpha \cos \beta + \text{sen} \beta \cos \alpha. \quad (2.18)$$

Dessa forma, a Equação 2.17, tornar-se-á:

$$\text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S}' - \vec{S}_0) \cdot M_1 \vec{a} \right] = \text{sen}^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_1 \vec{a} \right), \quad (2.19)$$

onde o produto $M_1 h$ é um número inteiro. Procedendo de maneira análoga, o denominador da primeira razão da Equação 2.13, será

$$\text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\vec{S}' - \vec{S}_0) \cdot \vec{a} \right] = \text{sen}^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} (\lambda \vec{\sigma} + \Delta \vec{S}) \cdot \vec{a} \right] = \text{sen}^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot \vec{a} \right). \quad (2.20)$$

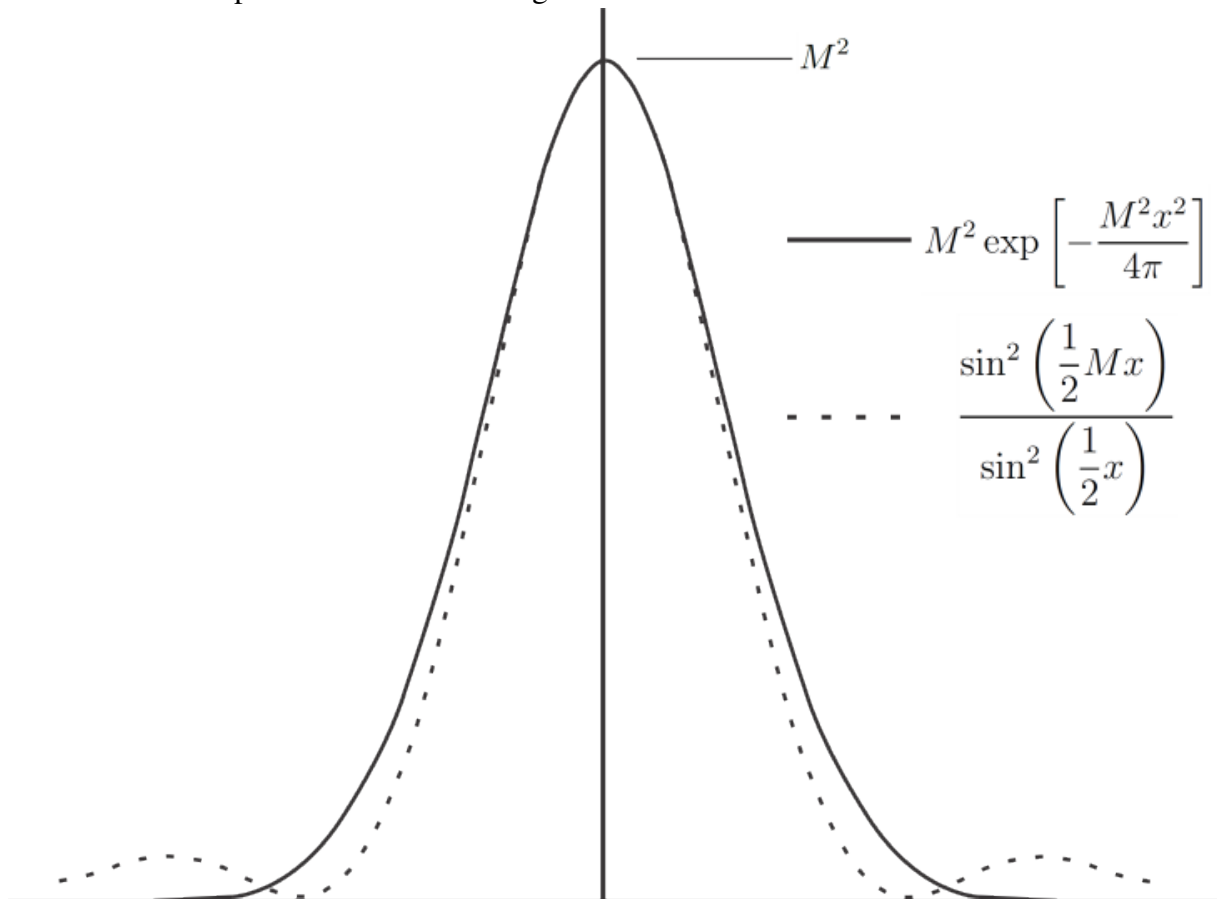
Dessa forma, a expressão para a intensidade pode ser reescrita como:

$$I_p = I_e F^2 \frac{\text{sen}^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_1 \vec{a} \right) \text{sen}^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_2 \vec{b} \right) \text{sen}^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_3 \vec{c} \right)}{\text{sen}^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot \vec{a} \right) \text{sen}^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot \vec{b} \right) \text{sen}^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot \vec{c} \right)}. \quad (2.21)$$

O perfil típico formado pela Equação 2.21 apresenta oscilações na base do pico, como é ilustrado na Figura 5. Essas oscilações são devidas aos termos quadráticos nos senos. Para suavizar essas oscilações, será utilizada a aproximação a seguir, cujo efeito pode ser visto na Figura 5.

$$\frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}Mx\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}x\right)} \cong M^2 \exp\left[-\frac{M^2x^2}{4\pi}\right]. \quad (2.22)$$

Figura 5 – Efeito da aproximação dada pela Equação 2.22 no pico de difração. A curva contínua representa o efeito da aproximação com valor máximo em M^2 para a origem do sistema de eixos. A curva pontilhada representa o efeito devido aos termos em seno, mostrando as oscilações na base do pico. Essas oscilações em torno do pico principal são os primeiros mínimos e segundos máximos das interferências entre as ondas.



Fonte: o autor.

Outra consideração a ser feita é com relação ao módulo do argumento dos senos da Equação 2.21. A demonstração deste resultado pode ser encontrada no Apêndice B.

$$|\Delta \vec{S} \cdot M_1 \vec{a}| = \delta M_1 a \cos \theta. \quad (2.23)$$

O resultado expresso na Equação 2.23 pode ser generalizado para os outros argumentos da Equação 2.21. Comparando o lado esquerdo da Equação 2.22 com os senos de 2.21, fica definido que $x = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot \vec{a}$. Portanto, substituindo o valor de x e da Equação 2.22 na expressão 2.21 para a intensidade I_p , chega-se a:

$$I_p \simeq I_e F^2 M_1^2 M_2^2 M_3^2 \exp \left[-\frac{1}{4\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_1 \vec{a} \right)^2 \right] \exp \left[-\frac{1}{4\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_2 \vec{b} \right)^2 \right] \exp \left[-\frac{1}{4\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta \vec{S} \cdot M_3 \vec{c} \right)^2 \right]. \quad (2.24)$$

O produto $M_1^2 M_2^2 M_3^2$ é igual ao valor de M^2 , onde M é o número total de celas em todo o volume do cristal. Se então for tomado o resultado expresso pela Equação 2.23 e substituído na Equação 2.24, após alguns arranjos tem-se:

$$I_p \simeq I_e F^2 M^2 \exp \left\{ \left(-\frac{\pi}{\lambda^2} \delta^2 \cos^2 \theta \right) [(M_1 a)^2 + (M_2 b)^2 + (M_3 c)^2] \right\}, \quad (2.25)$$

de modo que o termo entre colchetes define o quadrado da diagonal média do cristal, ou seja,

$$D = [(M_1 a)^2 + (M_2 b)^2 + (M_3 c)^2]^{1/2}. \quad (2.26)$$

A partir dessas considerações, a intensidade pode ser expressa em termos do ângulo de desvio δ , apresentado na Figura 4, e de D que por enquanto será chamado "tamanho médio de cristalito", isto é,

$$I_p \simeq I_e F^2 M^2 \exp \left(-\frac{\pi}{\lambda^2} \delta^2 D^2 \cos^2 \theta \right). \quad (2.27)$$

Uma análise da Equação 2.27 indica que para $\delta = 0$ a intensidade é máxima, ou seja,

$$(I_p)_{max} = (I_p)_{\delta=0} = I_e F^2 M^2, \quad (2.28)$$

contudo, é possível determinar um intervalo angular tal que a intensidade máxima se reduza à metade. Esse intervalo é chamado de largura a meia altura ou FWHM (Full Width at Half Maximum). Para o valor de $\delta_{1/2}$ deve ser válida a relação:

$$\frac{(I_p)_{\delta=\delta_{1/2}}}{(I_p)_{\delta=0}} = \frac{1}{2} \simeq \frac{I_e F^2 M^2 \exp \left(-\frac{\pi}{\lambda^2} \delta_{1/2}^2 D^2 \cos^2 \theta \right)}{I_e F^2 M^2} = \exp \left(-\frac{\pi}{\lambda^2} \delta_{1/2}^2 D^2 \cos^2 \theta \right), \quad (2.29)$$

aplicando o ln em ambos os lados da Equação 2.29 e organizando os termos, chega-se, finalmente a

$$\delta_{1/2} \simeq \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\lambda}{D \cos \theta}. \quad (2.30)$$

Ainda que seja uma aproximação, a Equação 2.30 mostra uma relação inversa entre a largura a meia altura $\delta_{1/2}$ e o tamanho médio de cristalito D , de modo que para cristais espessos, os picos de difração devem ser mais estreitos e a recíproca é verdadeira. Para estar de acordo com as convenções usuais, neste trabalho, a largura a meia altura gerada apenas pelo tamanho de cristalito será representada por β_D . O ângulo que ocorre a difração que gera a intensidade máxima é chamado ângulo de Bragg θ_B . Assim, é comum representar a equação de Scherrer na forma a seguir:

$$\beta_D = \frac{K\lambda}{D \cos \theta_B}, \quad (2.31)$$

onde K é uma constante que depende da forma do cristal e do tipo de reflexão (JAMES, 1962) e λ é o comprimento de onda da radiação utilizada.

Além da equação de Scherrer, outros métodos podem ser usados para obter os tamanhos de cristalito, tais como, decomposição de Fourier devido a Warren/Averbach (WARREN; AVERBACH, 1950), gráficos de Williamson-Hall (WILLIAMSON; HALL, 1953; HALL, 1949), Whole Powder Pattern Modeling - WPPM (SCARDI *et al.*, 2010) e Análise da Função de Debye (CERVELLINO *et al.*, 2015).

2.2.2 Gráfico de Williamson-Hall

Diferentemente da equação de Scherrer, segundo o tratamento feito pelos pesquisadores Williamson e Hall (WILLIAMSON; HALL, 1953), os padrões de difração tem as larguras dos picos afetadas não só pelo tamanho de cristalito, mas também pela microdeformação da rede.

De acordo com este modelo, os picos de difração podem ser representados por duas funções distribuição completamente lorentzianas. Considerando que haja uma largura a meia altura devida ao tamanho e à microdeformação, β_D e β_ϵ , respectivamente. Então, uma distribuição lorentziana para ambos, tamanho (D) e microdeformação (ϵ), a largura a meia altura

total (β) é,

$$\beta = \beta_D + \beta_\varepsilon. \quad (2.32)$$

Diferenciando a equação da lei de Bragg e considerando que não há dispersão no comprimento de onda, infere-se que (GONÇALVES, 2011; GONÇALVES *et al.*, 2012),

$$2\delta d \sin \theta + 2d \cos \theta \delta \theta = 0. \quad (2.33)$$

Desse modo,

$$\delta \theta = -\frac{\delta d \sin \theta}{d \cos \theta}. \quad (2.34)$$

De acordo com Burton e colaboradores (BURTON *et al.*, 2009), a expressão para microdeformação pode ser escrita como $2\varepsilon = \frac{\delta d}{d}$, de modo que a Equação 2.34 pode ser reescrita como

$$\delta \theta = \left| \frac{\delta d}{d} \right| \cdot \frac{\sin \theta}{\cos \theta} \Rightarrow \delta \theta = 2\varepsilon \tan \theta. \quad (2.35)$$

Se a largura do pico é $\delta(2\theta) = \beta_\varepsilon$ então,

$$\delta(2\theta) = \beta_\varepsilon = 4\varepsilon \tan \theta. \quad (2.36)$$

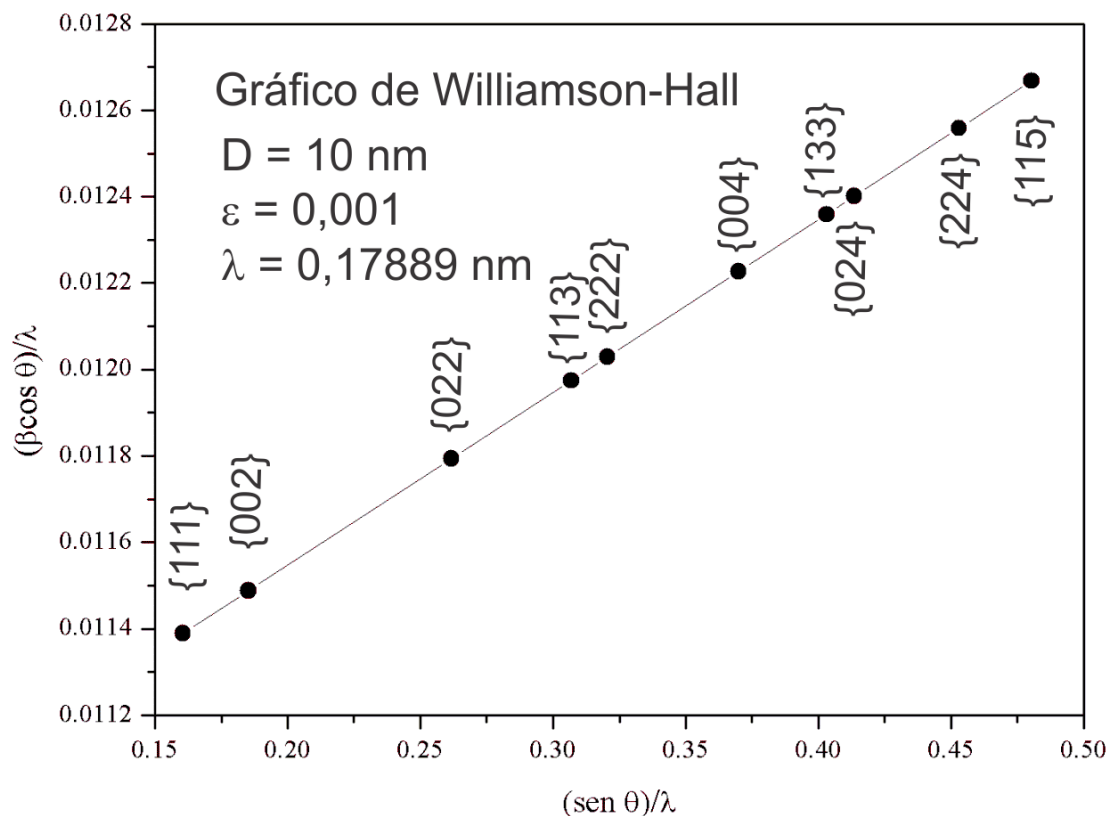
De acordo com Williamson e Hall (WILLIAMSON; HALL, 1953), a largura a meia altura devida à microdeformação é da forma $\beta_\varepsilon = 4\varepsilon \tan \theta$ (Eq. 2.36), onde ε é a microdeformação da rede. A substituição dessa expressão e da 2.31 na Equação 2.32 gera,

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + 4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}. \quad (2.37)$$

Nota-se que a Equação 2.37 é equivalente a equação de uma reta, com coeficiente linear $\frac{K}{D}$ e coeficiente angular 4ε . Em outras palavras, após gerar o gráfico de Williamson-Hall, é possível extrair o tamanho médio de cristalito para um conjunto de picos de difração e ainda

quantificar a microdeformação da amostra. Considera-se ainda que, quanto mais próximos de uma reta estiverem os pontos experimentais, mais homogênea será a amostra. A Figura 6 mostra o gráfico de Williamson-Hall para o óxido de cério. Este gráfico foi gerado teoricamente para ilustrar o comportamento típico da Equação 2.37. Para tal, foi utilizado o valor de $K = 1,0474$ para cristalitos esféricos (JAMES, 1962), um comprimento de onda $\lambda = 0,17889$ nm e um cristalito com tamanho médio $D = 10$ nm com uma microdeformação $\varepsilon = 0,001$. Os valores de β devem ser corrigidos mediante o uso de um padrão de difração para retirada da largura instrumental, e seus valores devem ser em radianos para que possam ser usados na Equação 2.37.

Figura 6 – Representação gráfica de uma curva teórica de Williamson-Hall para cristalitos de CeO_2 com tamanho médio de 10 nm, microdeformação igual a 0,001 e comprimento de onda da radiação 0,17889 nm. A linha contínua representa o fit linear gerado sobre os pontos experimentais.

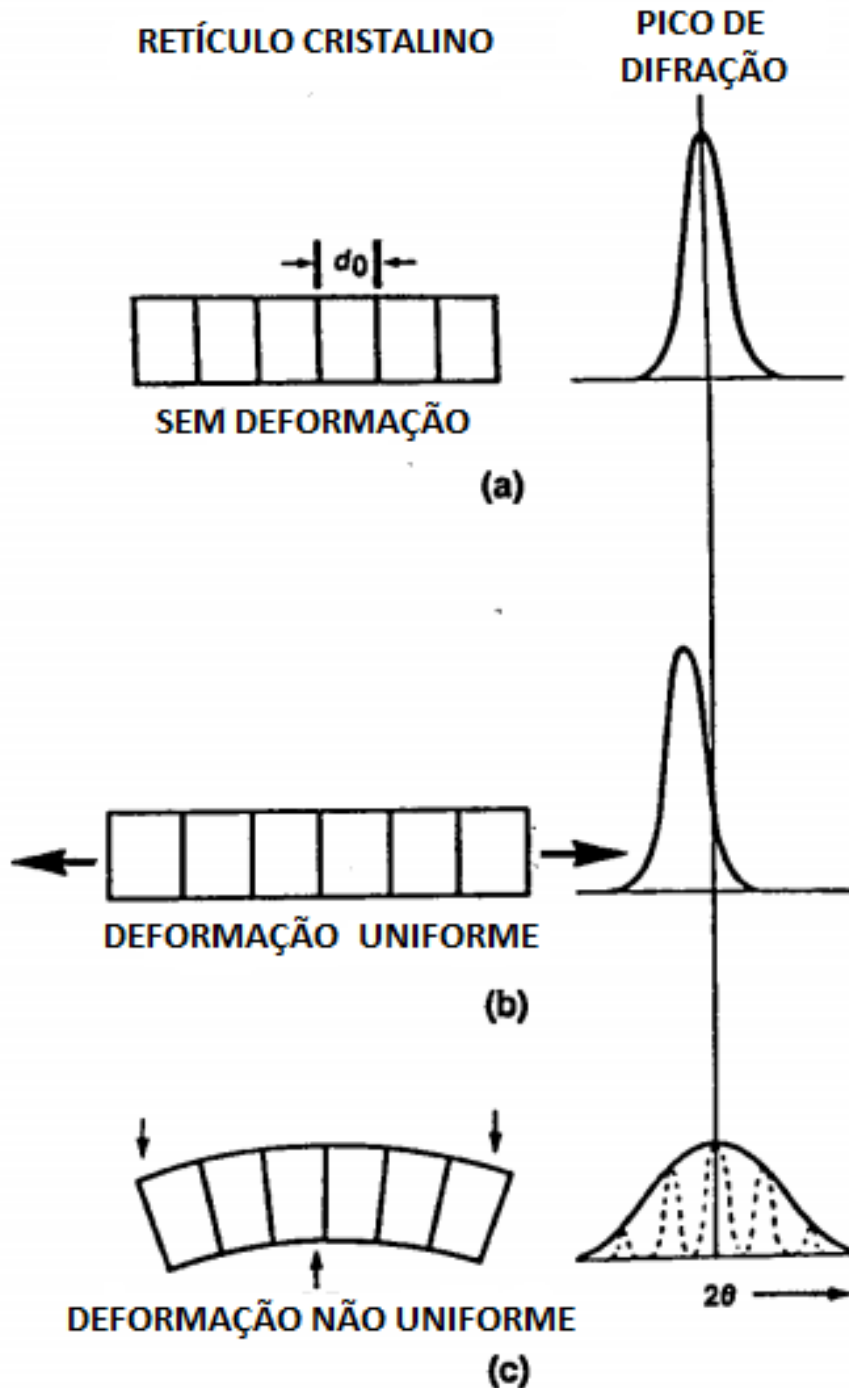


Fonte: o autor.

Com relação a deformação em um material, esta produz dois tipos de efeitos nos perfis de difração, como pode ser visto na Figura 7. Se a tensão é uniforme e de compressão ou tração, são chamados macrostresses e assim geram variações uniformes nos parâmetros de

rede da cela unitária, ocasionando em deslocamentos das posições dos picos de difração. Este efeito pode ser visualizado na Figura 7b. Por outro lado, a microdeformação é gerada por uma distribuição de forças de tração ou compressão que produz alargamentos no perfil de difração em torno da posição original, como está indicado na Figura 7c (JENKINS; SNYDER, 1996).

Figura 7 – Efeito da microdeformação na posição e largura do pico de difração. (a) sem sofrer deformação, (b) sob deformação uniforme e (c) sob deformação não uniforme.

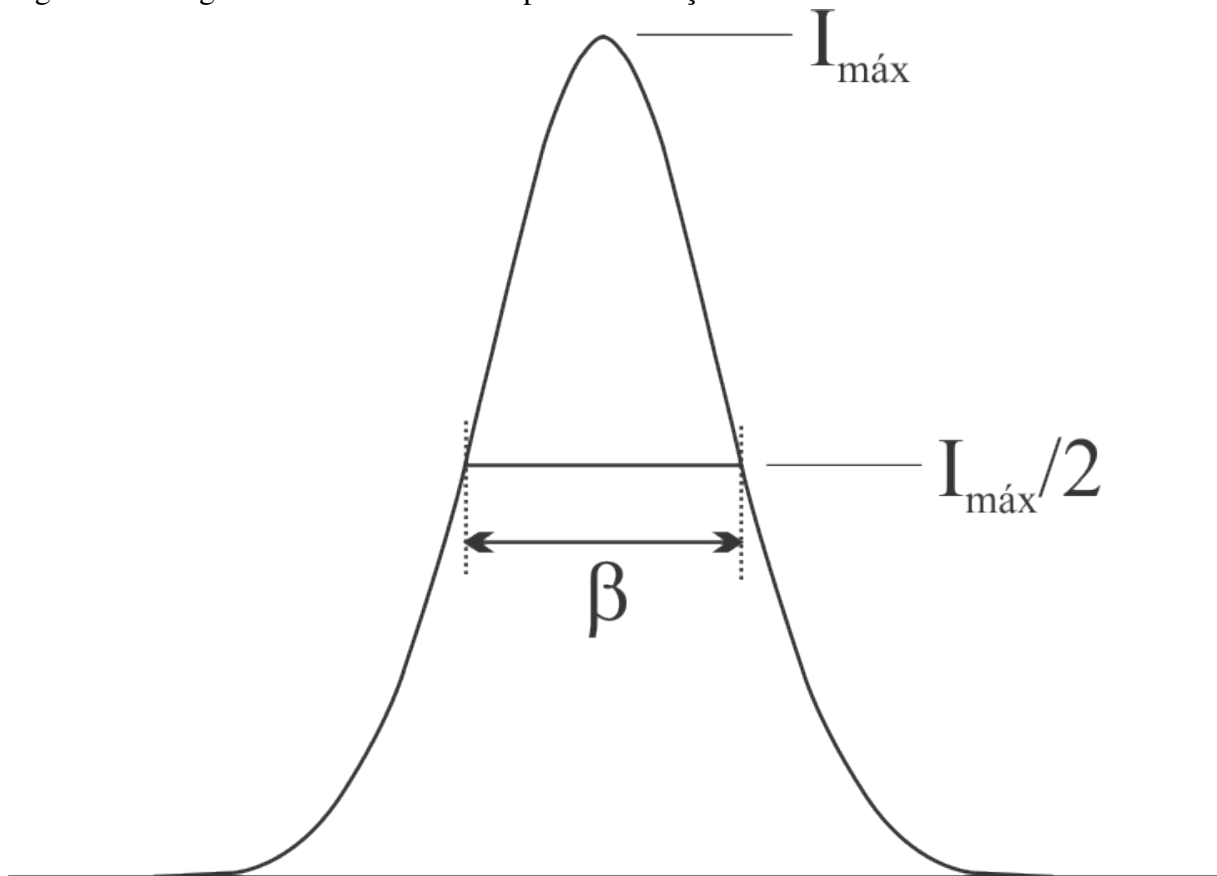


Fonte: Adaptado de (JENKINS; SNYDER, 1996).

2.3 O perfil de linha

Segundo a equação de Scherrer (ver Equação 2.31), o tamanho de cristalito (D) é inversamente proporcional à largura a meia altura (β) do pico de difração. Em outras palavras, quando um difratograma apresenta seus picos individuais largos, isso corresponde a tamanhos de cristalitos pequenos, e vice-versa. Uma amostra padrão de referência para determinação da largura instrumental, deve apresentar tamanhos médios de cristalito da ordem de micrômetros, o que irá gerar picos estreitos nos difratogramas. Para ilustrar a largura a meia altura, considere a Figura 8, que mostra a medida da FWHM (β) à metade da intensidade do pico.

Figura 8 – Largura a meia altura de um pico de difração.

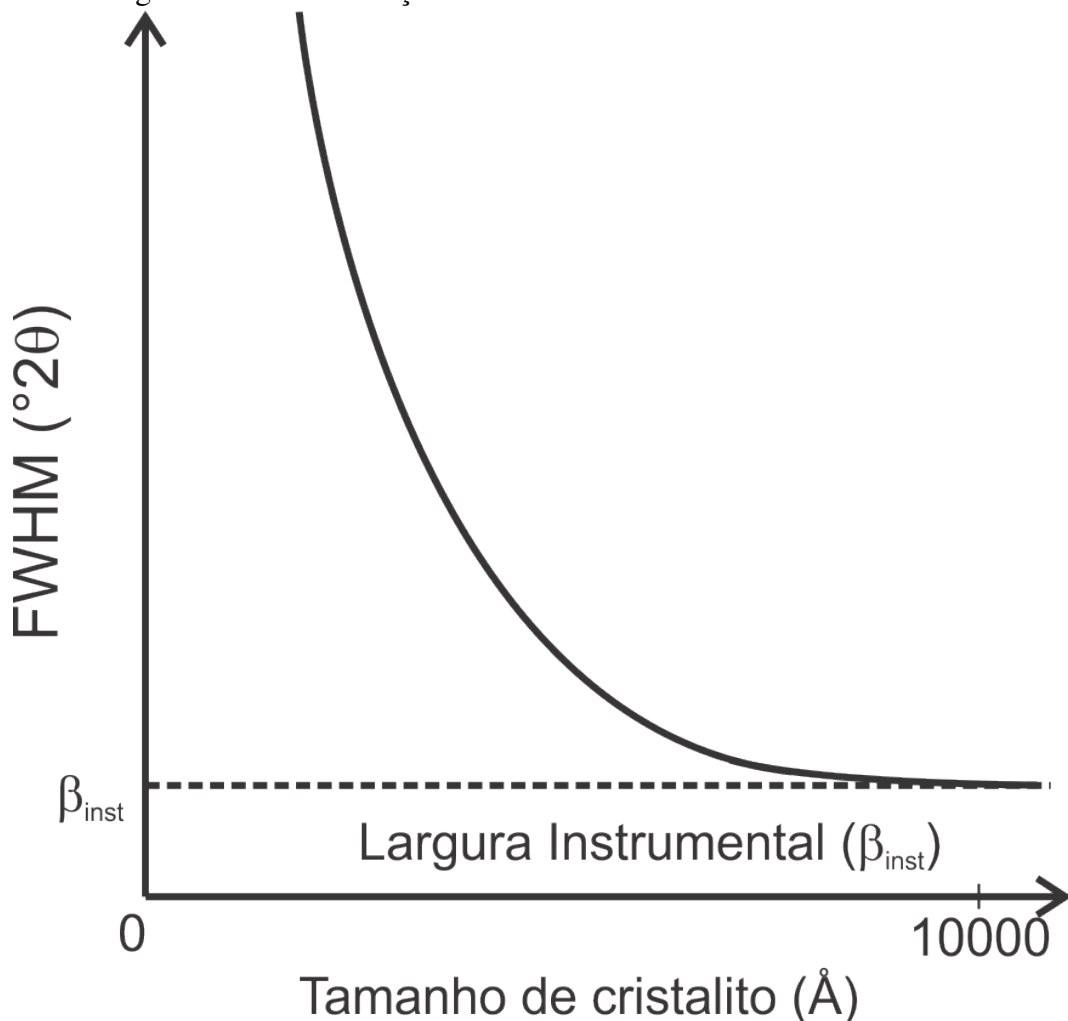


Fonte: o autor.

Muniz (2012) simulou os picos de difração para vários tamanhos de monocristais de Si, Ge e de LaB_6 , e verificou um comportamento assintótico na curva da FWHM em função desse tamanho (MUNIZ, 2012; MUNIZ *et al.*, 2016). O comportamento assintótico da FWHM obtido nesse trabalho indica que haverá um tamanho crítico, do qual a partir de então, não se observa nenhum estreitamento significativo da largura dos picos de difração, nesse momento é atingido a chamada largura intrínseca (p. ex. segundos de arco) do cristal (AUTHIER, 2006). Quando

é feito uma medida convencional de difratometria em material policristalino, a medida que o tamanho dos cristalitas aumentam, as larguras observadas dos picos no difratograma tornam-se apenas a largura instrumental, ou seja, a largura intrínseca pode ser considerada desprezível. Por essa razão, um material padrão de referência usado para determinar a largura instrumental deve ter tamanho de cristalitas de ordem micrométrica e baixa microdeformação. Na Figura 9, a linha tracejada indica tamanhos próximos de $1 \mu\text{m}$, de modo que a largura do pico de difração não diminui significativamente. Desse modo, cristalitas com dimensões dessa ordem já podem ser utilizadas para determinar a largura instrumental do equipamento.

Figura 9 – Largura de linha em função do tamanho de cristalito.



Fonte: Adaptado de (JENKINS; SNYDER, 1996).

Esses efeitos instrumentais estão correlacionados com a geometria usada no difratômetro. De acordo com Cheary e colaboradores, para a geometria de feixes divergentes, cinco efeitos instrumentais devem ser considerados (CHEARY *et al.*, 2004):

1. Uma largura finita causada pela fonte de raios X;

2. Uma largura finita devida a fenda receptora;
3. A divergência do feixe incidente na superfície da amostra;
4. A transparência da amostra (penetração do feixe na amostra);
5. A divergência axial (divergência do feixe no plano equatorial).

Para uma geometria de feixes paralelos, podem ser reportados ainda dois efeitos instrumentais (CHEARY *et al.*, 2004):

1. Divergência axial (desvio do feixe a partir do plano equatorial);
2. Função de abertura angular de folhas analisadoras ou cristal analisador.

Portanto, determinar a largura instrumental do equipamento, corresponde a quantificar, grosso modo, a convolução dos efeitos instrumentais presentes no tipo de geometria utilizado.

2.4 Refinamento Rietveld

O método de refinamento Rietveld (RIETVELD, 1967; RIETVELD, 1969) pode ser aplicado tanto em difração de Raios X quanto em difração de Neutrons. Consiste basicamente em tentar ajustar, o melhor possível, o difratograma calculado² do difratograma experimental.

O refinamento Rietveld é baseado no método numérico dos mínimos quadrados. A quantidade a ser minimizada é dada pela função minimização, que pode ser representada pela equação

$$M_p = \sum_i w_i (I_{oi} - I_{ci})^2, \quad (2.38)$$

onde, M_p é a função minimização, w_i é o peso, I_{oi} e I_{ci} são as intensidades observada e calculada, respectivamente, para o i -ésimo ponto.

Durante o processo de minimização, alguns indicadores auxiliam aos operadores dos softwares a identificarem o grau de "qualidade" do refinamento. Alguns desses indicadores, chamados residuais, são dados pelas Equações 2.39 e 2.40 (LARSON; DREELE, 1994).

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M_p}{\sum_i w_i I_{oi}^2}} \quad (2.39)$$

² Calculado por softwares de refinamento. Neste trabalho, o software utilizado foi o GSAS.

$$R_{wp}(\text{esperado}) = \frac{R_{wp}}{\sqrt{\chi^2}} \quad (2.40)$$

Nota-se que a função minimização está contida na Equação 2.39, de modo que a medida que R_{wp} se reduz há o indicativo de que o refinamento está sendo bem conduzido. Por outro lado, se o valor de R_{wp} diverge durante o refinamento, os valores calculados estão se distanciando dos valores reais referentes aos parâmetros microestruturais. Um "bom" refinamento mostra que ao final, não deve mais haver variação nos valores de R_{wp} . Para a Equação 2.40, os seus resultados mostram os valores estatisticamente esperados de R_{wp} .

3 METODOLOGIA

A síntese de um material padrão de referência deve ser cuidadosa e sistemática (GALVÃO, 2011). A pureza dos materiais utilizados é um fator crítico para evitar a contaminação. Os passos seguidos na síntese devem ser reproduzidos metodicamente a fim de que haja reprodutibilidade dos resultados.

3.1 Rota de síntese

As amostras de óxido de cério (CeO_2) foram sintetizadas a partir do sulfato de cério tetra hidratado ($\text{Ce}[\text{SO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) adquirido da Sigma-Aldrich com pureza $> 98\%$. As impurezas presentes no reagente são cloretos (Cl^-): ≤ 10 mg/kg, fosfatos (PO_4^{3-}): ≤ 100 mg/kg, Cu: ≤ 10 mg/kg, Fe: ≤ 10 mg/kg e Pb: ≤ 10 mg/kg. Deste reagente, 15 g foram retiradas e dissolvidas em 100 ml de água destilada à temperatura ambiente. Esta solução foi mantida sob agitação constante usando um agitador magnético e após 15 min o sulfato de cério foi completamente dissolvido.

Então, 25 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH), adquirido da Dinâmica com 26% de NH_3 foi lentamente adicionado a esta solução. Durante esse processo, que durou 20 minutos, a solução também foi mantida em constante agitação.

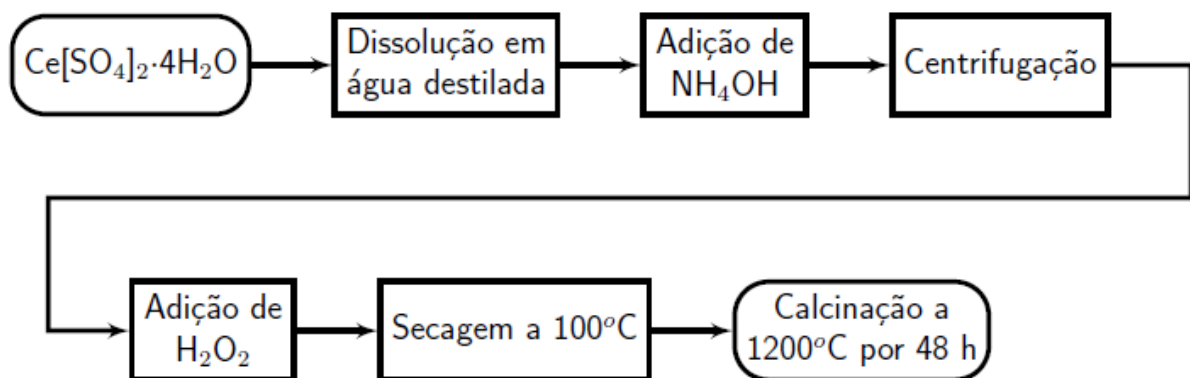
O resultado foi a formação de precipitados. Essa mistura foi posta em tubo Falcon[®] e centrifugada a 1500 r.p.m. (25 Hz) por cinco minutos e o sobrenadante foi removido. Novamente, foi adicionada água destilada no tubo Falcon[®] e a mistura foi centrifugada novamente. Este processo de lavagem foi repetido seis vezes.

Uma amostra deste precipitado foi seco a 100°C e as medidas de difração de raios X de pó mostraram ser CeO_2 nanocristalino. Audebrand et al. (2000) usou uma rota similar para obter nanopartículas de óxido de cério. Acredita-se que a mistura de sulfato de cério (IV) e hidróxido de amônio criaram um óxido hidratado $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ que foi decomposto em CeO_2 (AUDEBRAND *et al.*, 2000).

Ao precipitado foi adicionado 25 ml de uma solução aquosa contendo 20% de peróxido de hidrogênio e mantido sob agitação constante por 60 minutos usando um agitador magnético, para fins de limpeza, eliminando quaisquer impurezas orgânicas (MIKUTTA *et al.*, 2005). Este passo não interfere na obtenção do CeO_2 . A mistura de óxido de cério e água destilada foi seca em estufa a 100°C e o pó obtido foi moído em almofariz de ágata.

As medidas de difração de raios X de pó mostraram picos largos indicando que o pó era formado por nanopartículas. As nanopartículas foram expostas ao ar e não apresentaram nenhuma instabilidade aparente. Contudo, recomenda-se que a amostra seja armazenada de maneira a evitar a umidade. Este pó foi então calcinado em 1200°C por 48 h em um forno tubular com sistema rotativo, para o crescimento das partículas (BRAGA *et al.*, 2015; GUIMARÃES *et al.*, 2015). Duas taxas de aquecimento foram testadas nos passos da calcinação, 5 e 15°C/min. A Figura 10 mostra um resumo dos passos descritos acima.

Figura 10 – Passos da síntese do óxido de cério via co-precipitação.



Fonte: o autor.

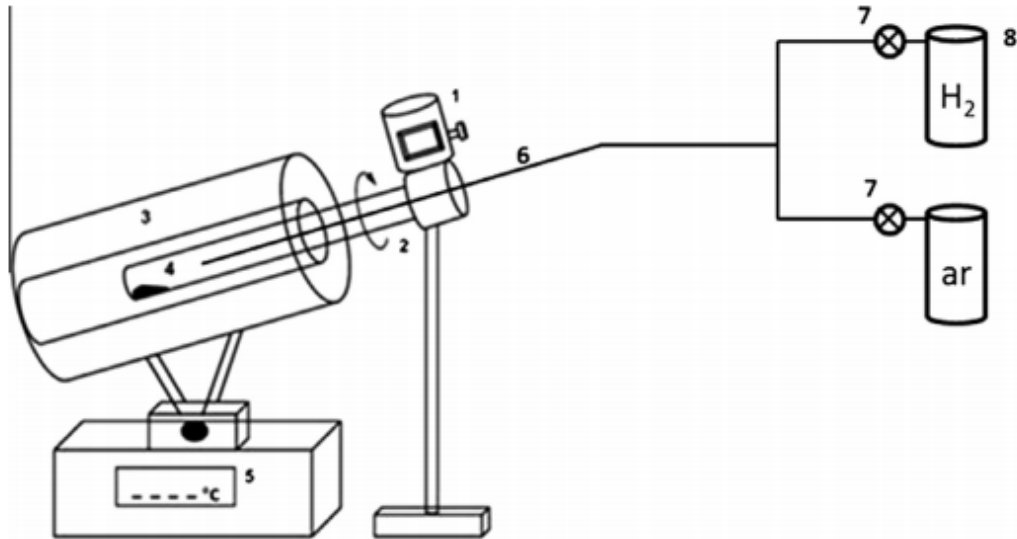
3.2 Processos de calcinação

Para o processo de calcinação, foi utilizado um forno tubular modelo FT-HI 20 bipartido 1300 da EDG Equipamentos, com sistema rotativo adaptado de acordo com o esquema apresentado na Figura 11 (BRAGA *et al.*, 2015; GUIMARÃES *et al.*, 2015). Neste esquema verifica-se que a amostra, localizada na posição 4, encontra-se no interior de um tubo de alumina que por sua vez gira com frequência de rotação controlada. É possível ainda inserir gases, como ar ou H₂ no interior do tubo, tendo contato direto com a amostra criando assim, uma atmosfera oxidante ou redutora, respectivamente. Para a síntese do óxido de cério, foi utilizado apenas ar como atmosfera oxidante.

A Figura 12 auxilia na compreensão do processo de calcinação das amostras de óxido de cério. A figura está dividida em três regiões. A região I indica a rampa ou taxa de aquecimento medida em °C/min, a região II chama-se patamar e a região III rampa de resfriamento. A realização das calcinações se deram de maneira igual para todas as amostras apenas nas regiões II e III. Para a região I, algumas calcinações foram realizadas com uma taxa de aquecimento de

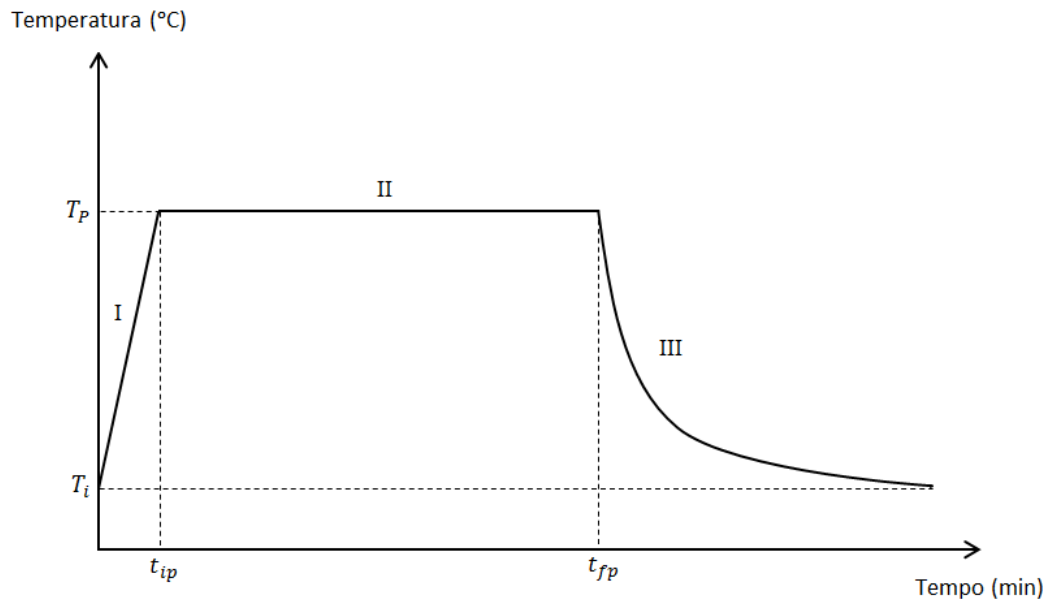
5°C/min e 15°C/min.

Figura 11 – Representação esquemática do sistema rotativo para calcinação de amostras policristalinas. 1. Controlador da velocidade de rotação, 2. Tubo de alumina (onde a amostra é inserida), 3. Região das resistências, 4. Amostra, 5. Controlador de temperatura, 6. Fino tubo de alumina para inserção de gás, 7. Válvula controladora de fluxo de gás e 8. Cilindros de gás.



Fonte: (BRAGA *et al.*, 2015).

Figura 12 – Esquema gráfico da rampa de temperatura do forno. Onde T_i e T_p são as temperaturas inicial e de patamar, t_{ip} e t_{fp} são os tempos inicial e final de patamar, respectivamente. As regiões I, II e III são, respectivamente, rampa de aquecimento, patamar e rampa de resfriamento.



Fonte: o autor.

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Fonte de Raios X Convencional

As medidas de difração de raios X de pó foram feitas no laboratório de raios X, no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Para a configuração em laboratório, foi utilizado um Xpert Pro MPD - PANalytical, usando radiação $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 0,17889$ nm) a 40 kV e 40 mA com geometria de feixes paralelos utilizando um monocromador híbrido composto de um espelho e dois cristais de Ge cortados na direção (220). A altura do feixe emergente a partir do monocromador é de 1,2 mm. Uma fenda divergente de $1/8^\circ$ e uma fenda Soller no feixe difratado de 0,02 rad foram usadas para controlar a divergência axial.

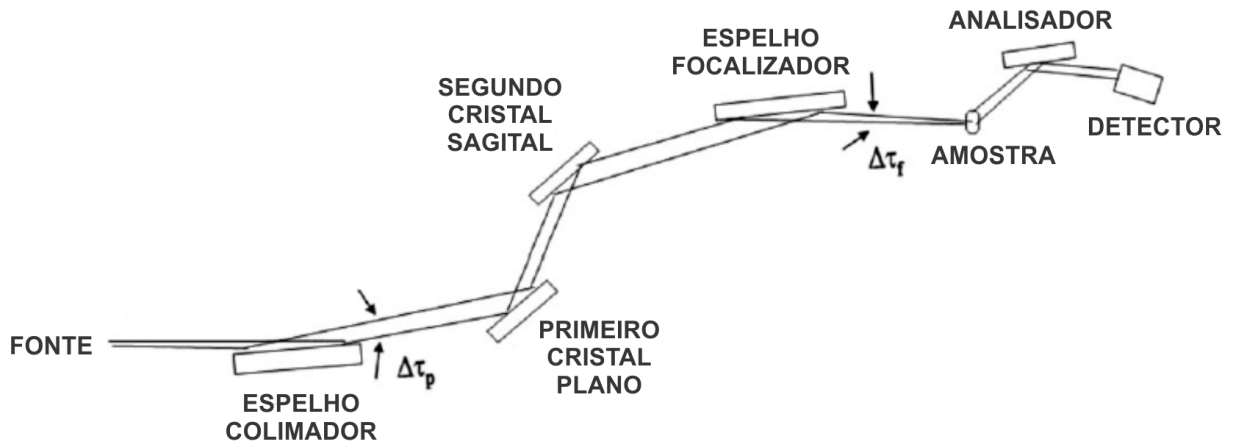
As amostras medidas no Xpert Pro MPD - PANalytical foram preparadas sobre uma placa de Silício de zero-background cujas dimensões são 25 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, contendo uma cavidade com diâmetro de 10 mm e 0,2 mm de profundidade. Os padrões de difração foram obtidos na faixa de $2\theta = 20^\circ$ a 120° , com passo de $0,013^\circ$ e tempo total de medida de 150 minutos.

3.3.2 Radiação Síncrotron

Os dados de difração de pó de alta resolução síncrotron foram coletados na estação 11-BM no Advanced Photon Source (APS), Laboratório Nacional Argonne usando um comprimento de onda médio de 0,041 nm e energia da ordem de 30 keV. Detectores discretos cobrem uma faixa angular de 6 a 16° e são escaneados sobre uma faixa de 34° , com os dados dos pontos coletados a cada $0,001^\circ$ e com uma velocidade de varredura de $0,01^\circ/\text{s}$. A divergência do feixe em 30 keV foi de $0,005^\circ$ (WANG *et al.*, 2008). Para esta radiação, as amostras foram preparadas em um capilar de Kapton com diâmetro interno de 0,8 mm que foi preenchido com amostra em um comprimento de 8 a 10 mm e fechado em ambas as extremidades com massa de modelar.

A Figura 13 mostra a configuração da estação 11-BM do Laboratório Nacional Argonne, onde foram realizadas as medidas das amostras de CeO_2 e LaB_6 .

Figura 13 – Percurso do feixe desde a fonte ao detector da estação 11-BM.



Fonte: Adaptado de (WANG *et al.*, 2008).

3.3.3 Fluorescência de Raios X

A análise química dos elementos contidos nas amostras foi realizada no Laboratório de Raios X localizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X ZSXMini II - Rigaku, operando a 40 kV e 1,2 mA com tubo de Paládio (Pd). As análises são semiquantitativas com capacidade de quantificar elementos com número atômico igual ou superior ao do Flúor até o Urânio. A amostra é posta entre duas camadas de mylar, e esta, por sua vez fixada por um cilindro com diâmetro de 45 mm e altura de 25 mm. Dessa maneira, a amostra fica submetida a radiação.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia do pó foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará, usando um Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Hitachi TM 3000 de baixo vácuo, com magnificação de até 30000 vezes, operando numa faixa de 5 a 15 kV. A amostra, na forma de pó, é espalhada e fixada em fita de carbono no porta amostras. A câmara ao qual a amostra foi inserida é mantida a baixo vácuo e então, realiza-se a medida para geração das imagens (JENKINS, 1999).

3.3.5 *Microscopia Eletrônica de Transmissão*

As imagens do óxido de cério foram adquiridas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia - Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), utilizando um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 2100 LaB₆ operando a uma voltagem de aceleração igual a 200 kV e equipado com uma TV (Gatan ES500 W). As análises TEM de alta resolução (HRTEM) e microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM) foram obtidas, usando um microscópio de emissão de campo JEOL 2010F operando a 200 kV e equipado com um detector X-MaxN 80 T da Oxford Instrument.

As análises Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas usando alguns miligramas das amostras, na forma de pó, dispersas em álcool isopropílico e sonicadas por 15 min. Duas gotas da dispersão foram colocadas em redes de cobre revestidas com carbono ultrafinas. Após a deposição, as amostras foram secas à temperatura ambiente durante a noite antes da obtenção das imagens.

3.4 Ajustes dos perfis

3.4.1 *Ajuste dos picos - HighScore Plus*

O software usado para realizar os ajustes dos picos de difração das amostras foi o Xpert HighScore da PANalytical (DEGEN *et al.*, 2014). Para tal foi usada uma função Split-pseudoVoigt. Esta função tem dois parâmetros para largura do pico, um para cada lado do pico de modo que pode levar em consideração a assimetria. A largura a meia altura total é calculada a partir da média aritmética das larguras de cada lado, conforme a Equação 3.1. A barra de erros é gerada pelo próprio programa.

$$\beta = \frac{\beta_d + \beta_e}{2} \quad (3.1)$$

Na Equação 3.1, β_d e β_e significam as larguras a meia altura, à direita e à esquerda do pico, respectivamente.

3.4.2 *Refinamento - GSAS*

Os refinamentos segundo o método Rietveld (RIETVELD, 1967; RIETVELD, 1969) foram realizados utilizando o software de refinamento GSAS (LARSON; DREELE, 1994) com

interface EXPGUI (TOBY, 2001). Foi utilizada a função 3, de modo que para as amostras no síncrotron foram refinados os seguintes parâmetros, GU, GV, GW, GP, LX, LY, S/L, H/L, Uiso, Cella Unitária, Background, Zero e Pola. Para as amostras refinadas com fonte convencional de raios X os parâmetros foram GU, GV, GW, GP, LX, LY, S/L, H/L, Uiso, Cella Unitária, Background, Shift e Pola.

4 RESULTADOS

Nas seções subsequentes serão apresentados os padrões de difração e os gráficos das larguras a meia altura das amostras de óxido de cério juntamente com o LaB₆. A fluorescência de raios X será apresentada para indicar o nível de concentração dos elementos químicos que compõem as amostras analisadas.

Também serão apresentados os refinamentos e em todos os resultados, o óxido de cério será comparado com o LaB₆. Algumas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para as nanopartículas e Microscopia Eletrônica de Varredura para os grãos serão apresentadas para dar uma visão da morfologia do pó.

4.1 As nanopartículas

A rota de síntese apresentada na Figura 10 resulta em nanopartículas de CeO₂, antes do processo de calcinação a 1200°C. O difratograma apresentado na Figura 14 indica esse resultado mostrando picos bem largos, que são característicos de domínios de ordem nanométrica. De acordo com a Equação de Scherrer, Equação 2.31, o tamanho de cristalito dessas amostras de CeO₂ foi calculado em aproximadamente 4 nm, considerando a largura do pico posicionado em $2\theta = 33,4^\circ$.

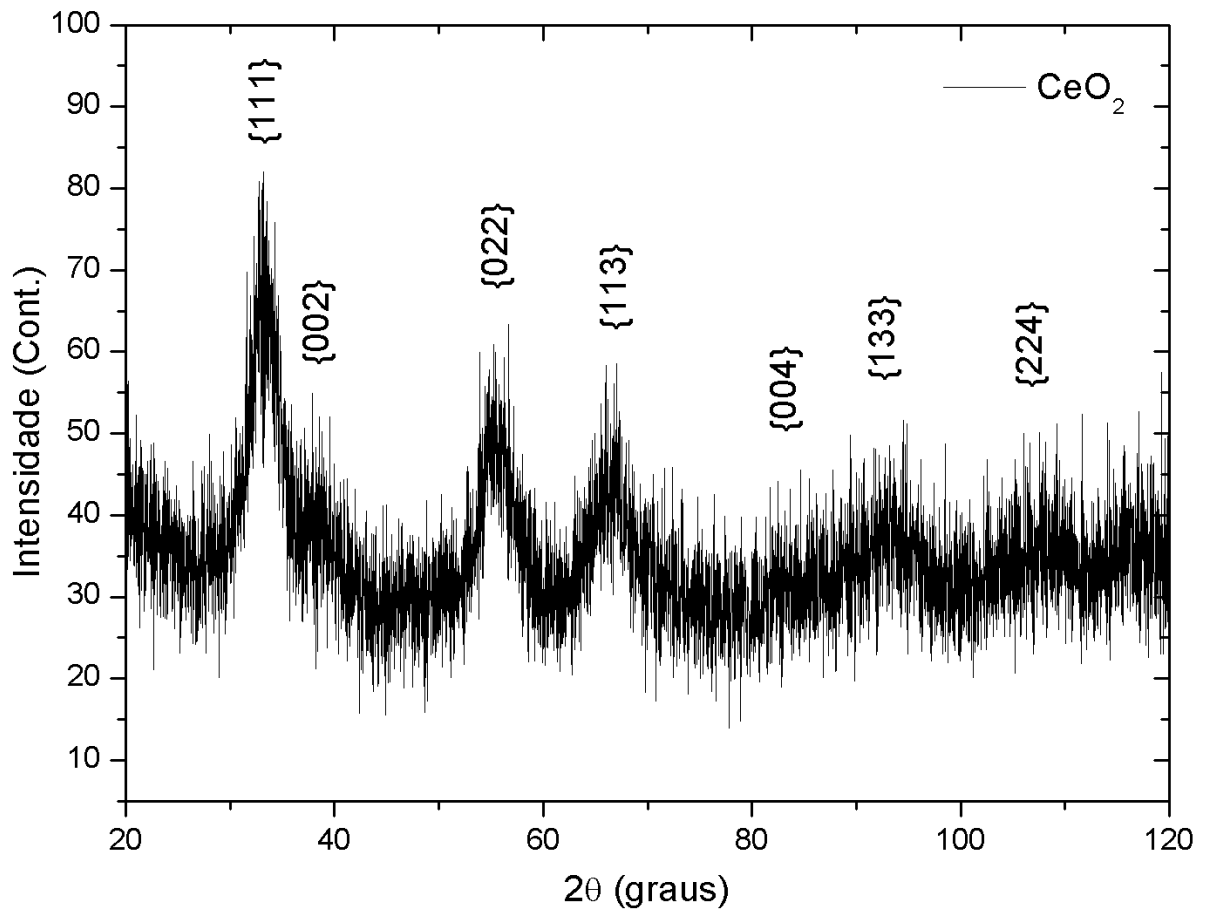
Na Tabela 1 são mostradas as concentrações dos elementos químicos presentes na amostra de nanopartículas de CeO₂ obtidos pela técnica de fluorescência de raios X. A presença de cerca de 3,3% de óxido de enxofre residual na amostra final é resultado do processo de síntese. Indica que o processo de lavagem não foi suficiente para a retirada completa deste composto da estrutura do óxido de cério. A quantidade de cloro apresentado na Tabela 1 juntamente com a concentração de óxido de cálcio são desprezíveis, levando-se em conta que quase 96,5% da amostra é composta por óxido de cério.

Tabela 1 – Concentrações dos compostos químicos constituintes da amostra nanoparticulada de CeO₂.

Composto	Fórmula Molecular	Concentração (%)
Óxido de Enxofre	SO ₃	3,3290
Cloro	Cl	0,1023
Óxido de Cálcio	CaO	0,0919
Óxido de Cério	CeO ₂	96,4770

Fonte: o autor.

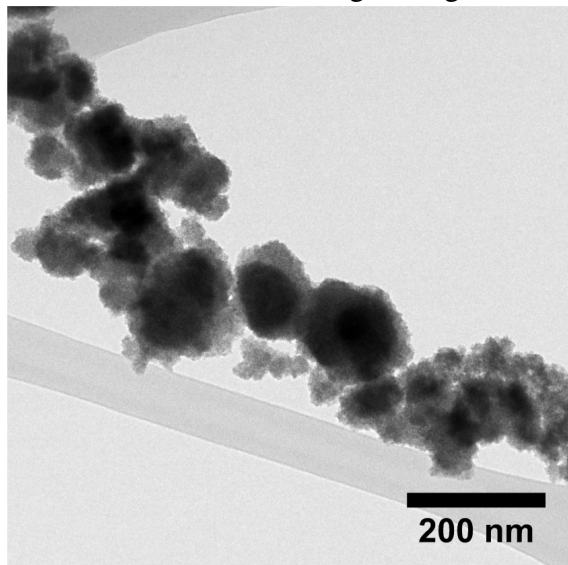
Figura 14 – Padrão de difração das nanopartículas de CeO_2 . As amostras foram sintetizadas de acordo com o esquema gráfico da Figura 10, antes da calcinação a 1200°C . Este padrão indica que os cristalitos são de ordem nanométrica.



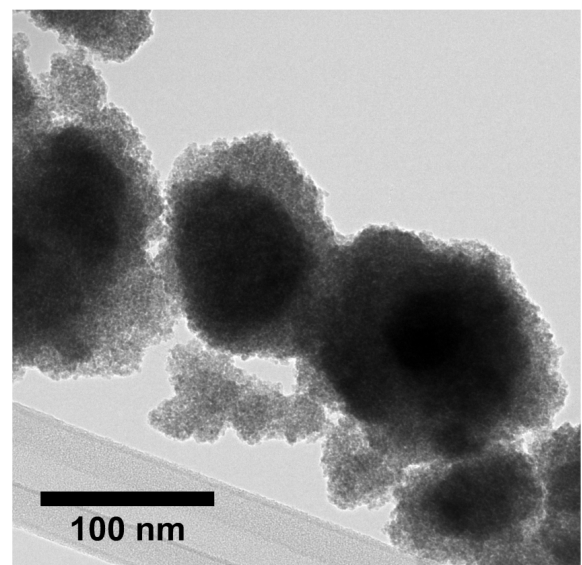
Fonte: o autor.

As micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão indicam cristalitos de tamanhos inferiores a 10 nm, de acordo com a Figura 15. A Figura 16 que está em uma escala de 5 nm mostra que os tamanhos das nanopartículas de óxido de cério podem ser inferiores à 5 nm. A região em destaque da Figura 16 corresponde a direção (111). A distância entre os planos desta região foi estimada em 3,09 angstroms.

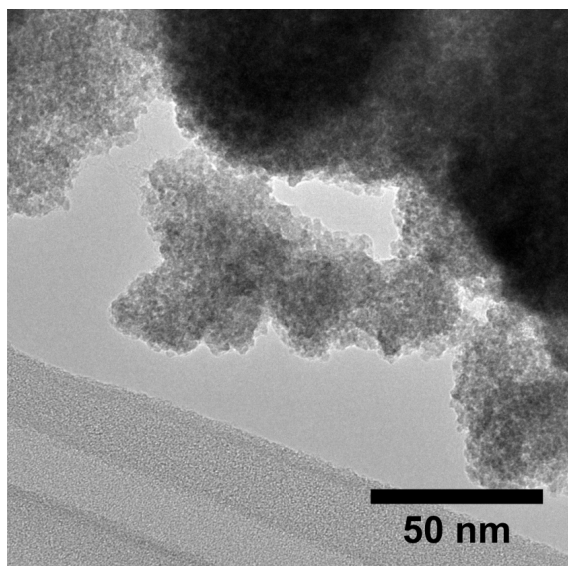
Figura 15 – Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanopartículas de óxido de cério. Microscopias de Transmissão nas escalas de (a) 200 nm, (b) 100 nm, (c) 50 nm e (d) 10 nm. As imagens sugerem nanopartículas de tamanhos inferiores a 10 nm.



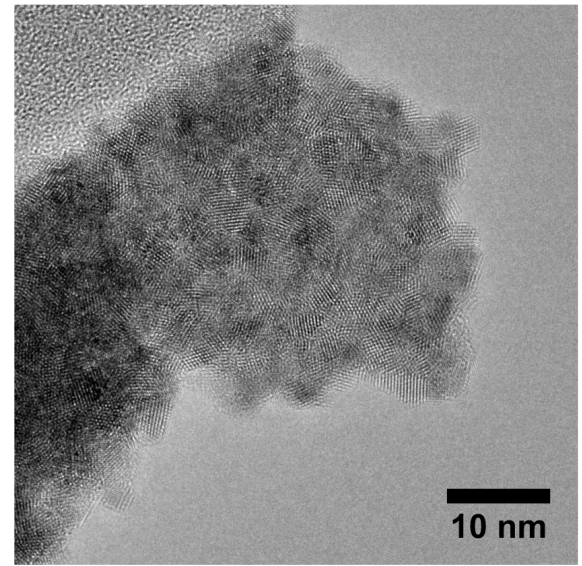
(a)



(b)



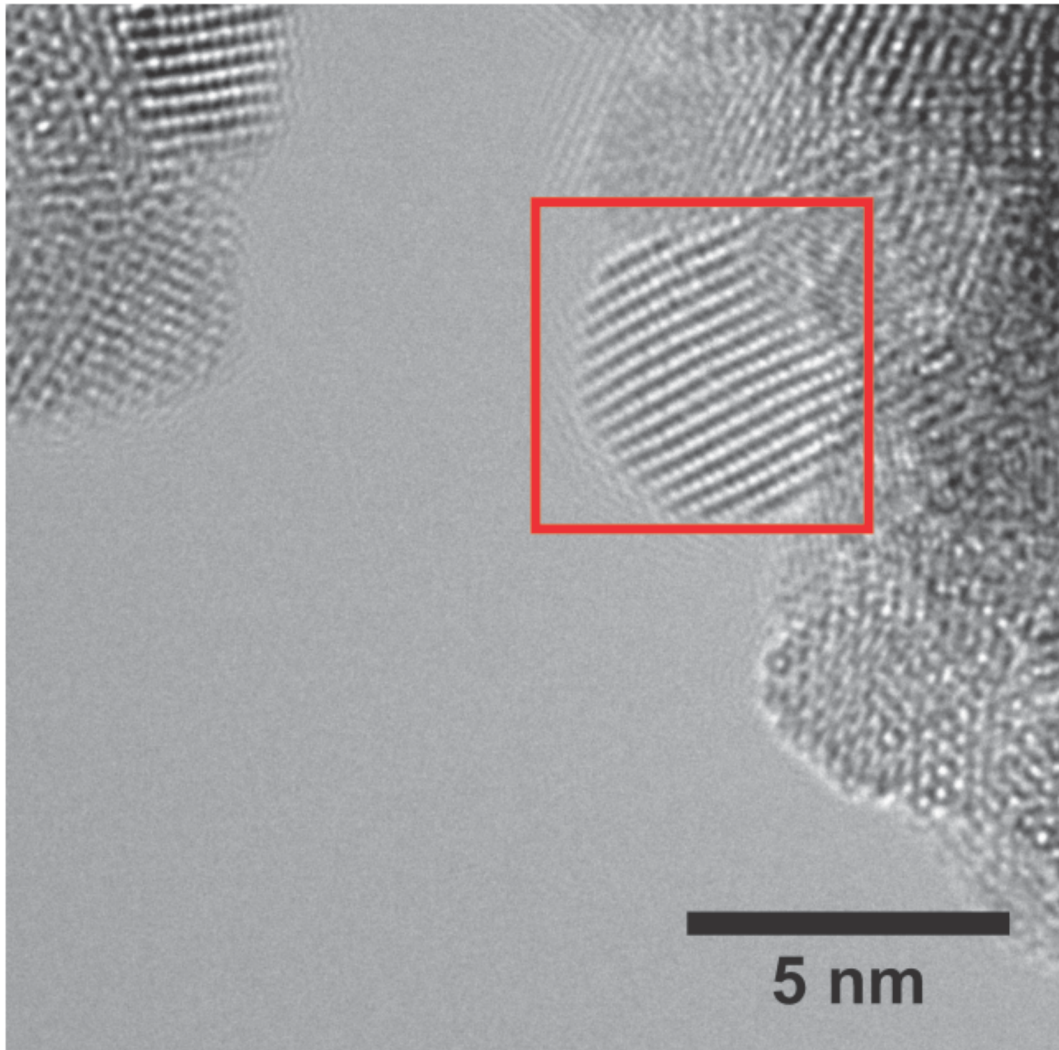
(c)



(d)

Fonte: o autor.

Figura 16 – Microscopia Eletrônica de Transmissão em escala de 5 nm, revelando o tamanho aproximado das nanopartículas de óxido de cério, inferior a 5 nm.

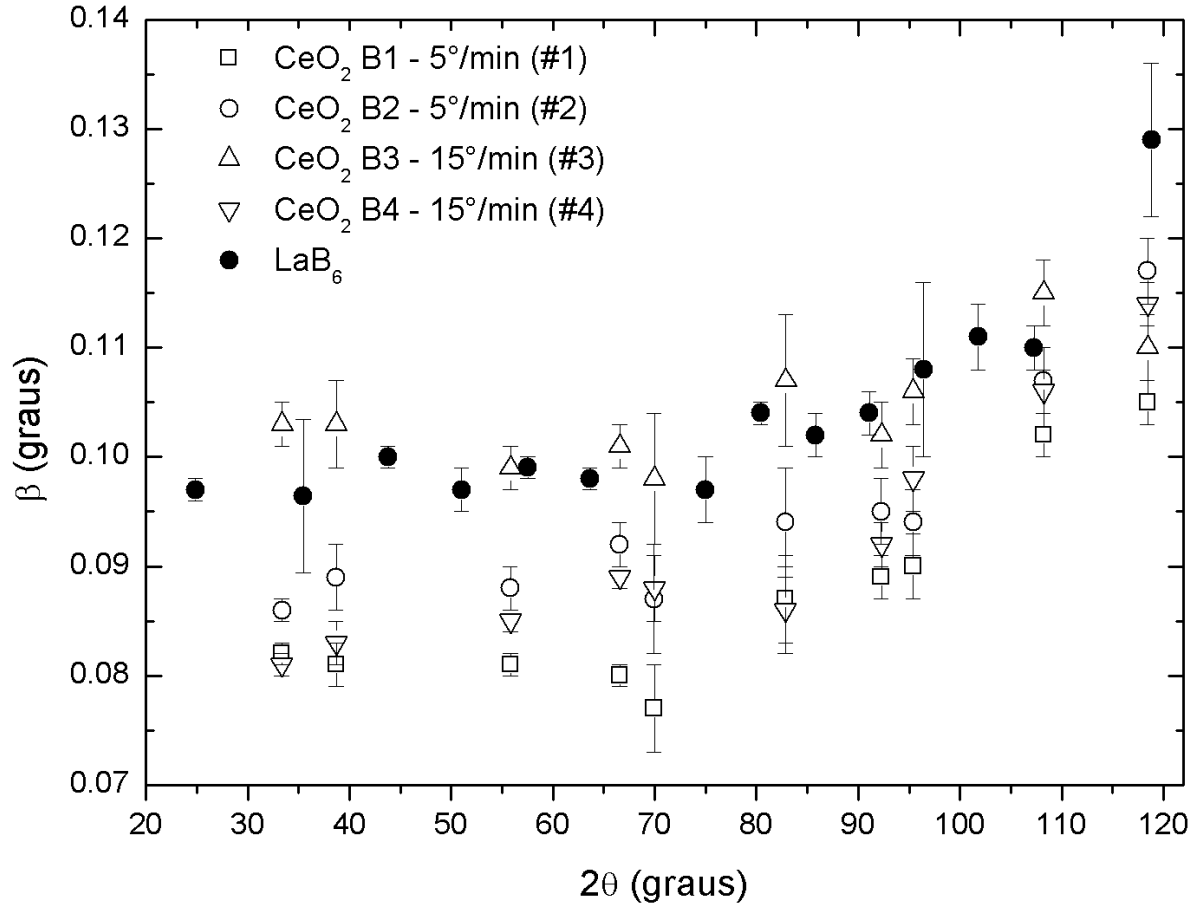


Fonte: o autor.

4.2 FWHM e a influência das taxas de aquecimento

As amostras de óxido de cério foram calcinadas considerando duas rampas de aquecimento. Chama-se rampa mais lenta a que possui taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e rampa mais rápida a que possui taxa de aquecimento $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Essa análise da taxa de aquecimento teve como objetivo averiguar se há alguma influência significativa no crescimento dos cristalitos gerando diferenças apreciáveis nas larguras dos picos. Objetivamente, as taxas de aquecimento consideradas na síntese não mostraram algum padrão que pudesse determinar qual rampa é a mais apropriada para gerar larguras menores. Contudo, a diferença entre as FWHM das amostras apresentadas na Figura 17 não são significativas. Foram realizadas medidas com radiação de $\text{CoK}\alpha$ para determinar a escolha da rampa.

Figura 17 – Gráfico das larguras a meia altura dos picos de difração que se encontram no difratograma da Figura 14. CeO_2 5°C/min corresponde a amostra com taxa de aquecimento de 5°C/min e CeO_2 15°C/min corresponde a amostra com taxa de aquecimento de 15°C/min.



Fonte: o autor.

A largura a meia altura foi obtida ajustando a largura dos picos de difração com uma função Split-pseudoVoigt. Esta função tem dois parâmetros para largura do pico, um para cada lado do pico de modo que pode levar em consideração a assimetria. O software usado para este propósito foi o Xpert HighScore da PANalytical (DEGEN *et al.*, 2014). O resultado apresentado na Figura 17 indica que a taxa de aquecimento durante o processo de calcinação altera o valor da FWHM. Pela Equação 2.31 (Equação de Scherrer) isso corresponde a maiores valores no tamanho médio de cristalito.

De acordo com a Figura 17 as amostras de óxido de cério #1, #2 e #4 possuem picos de difração com larguras inferiores ao hexaboreto de lantânio. As diferenças entre as larguras dos picos são comparáveis ao menor passo utilizado na medida. Apenas a amostra #3 apresentou picos com larguras superiores, porém comparáveis às do LaB_6 . Esperava-se que a amostra #3 se comportasse como as demais. Supõe-se que este resultado seja consequência do processo

experimental em si, de modo que, a cada conjunto de amostras sintetizadas algumas possam se comportar como a amostra #3.

A largura intrínseca de Darwin (Δ_D) pode ser calculada a partir da expressão

$$\Delta_D = \frac{2r_e\lambda^2}{\pi V_c \sin 2\theta_B} F, \quad (4.1)$$

onde r_e é o raio do elétron, λ o comprimento de onda da radiação, V_c o volume da cela unitária, F o fator de estrutura e θ_B o ângulo de Bragg (DARWIN, 1914).

Para a radiação de $\text{CoK}\alpha$, o comprimento de onda é $\lambda = 0,17889$ nm e o fator de estrutura $F = 193,61$ para a reflexão (111). A largura intrínseca de Darwin para o óxido de cério terá valor $\Delta_D = 26,38$ arcseg. Este valor é bem inferior ao passo do equipamento, de modo que esta largura deve ser considerada desprezível quando comparada as larguras dos picos de difração para o CeO_2 .

4.3 FWHM e a influência da moagem

As amostras de CeO_2 também foram moídas para testar o efeito deste tratamento na largura dos picos. Um pó mais fino com uma distribuição de partículas estreita fornecida pelo processo de moagem é mais fácil de preparar para medições de difração de raios X em pó e evita a rugosidade da superfície e possíveis orientações preferenciais. Por outro lado, acredita-se que a moagem pode induzir microdeformação na estrutura cristalina, que por sua vez, alarga os picos de difração, como demonstrado na Figura 7. Outra possibilidade é que os cristalitos estejam quebrados no processo, resultando também em picos mais largos.

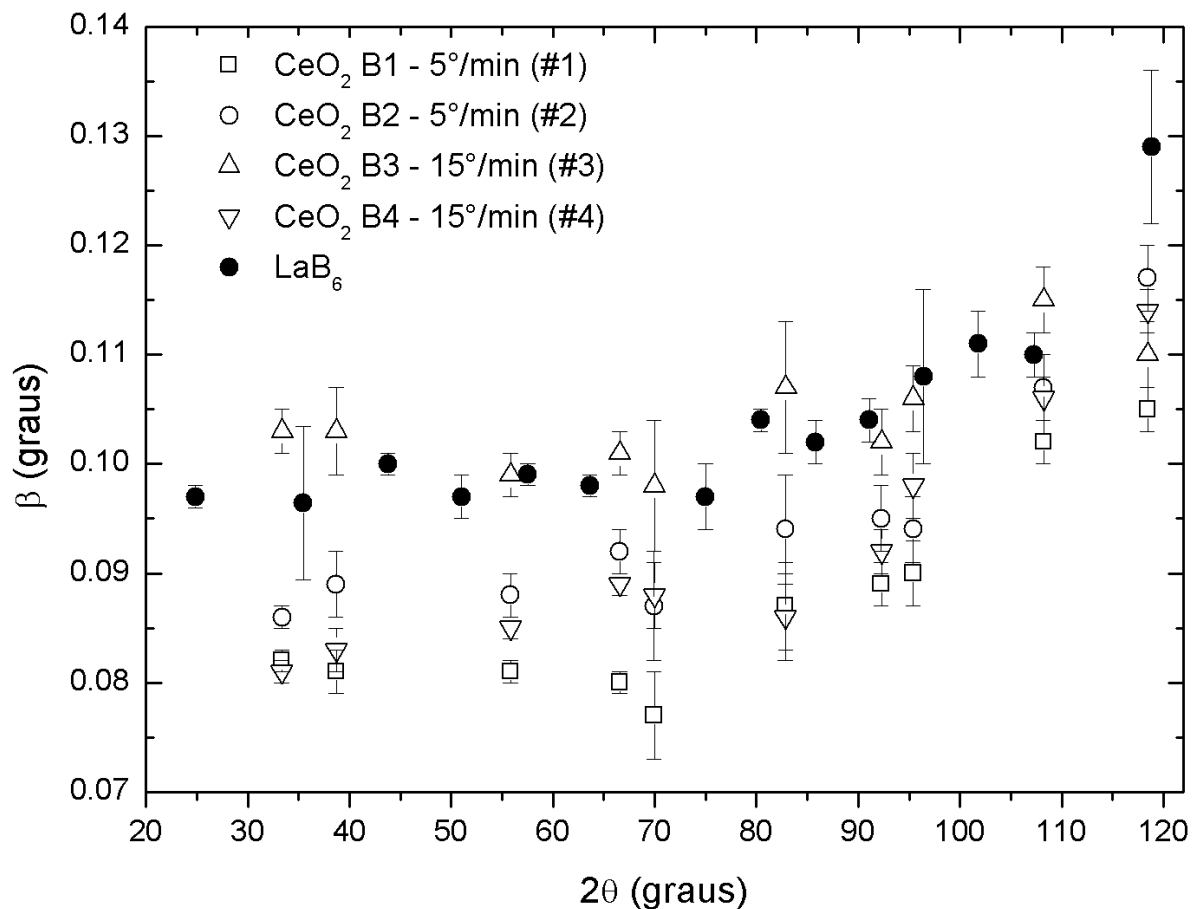
As larguras dos picos das amostras de CeO_2 aumentaram após terem sido moídas, sugerindo que alguma microdeformação na rede foi introduzida e/ou o tamanho médio de cristalito foi reduzido. Este resultado pode ser visto nas Figuras 18, 19, 20 e 21, onde as amostras antes e depois da moagem são comparadas com o LaB_6 . As amostras #1, #2, #3 e #4 foram moídas e receberam a denominação #1 moída, #2 moída, #3 moída e #4 moída. Mesmo assim, as larguras dos picos ainda se mantiveram baixas ou ligeiramente maiores que as larguras dos picos do LaB_6 . Entretanto, estas amostras moídas também podem ser usadas como substituto do LaB_6 para remover a largura instrumental. Todas as amostras de óxido de cério foram moídas manualmente em almofariz de ágata.

As amostras de óxido de cério foram caracterizadas morfológicamente usando

um microscópio eletrônico de varredura. A Figura 22 mostra as micrografias do LaB_6 (A) e CeO_2 (B). Ambas amostras são compostas por partículas grandes, na faixa entre 1 a 5 μm . O CeO_2 também apresenta grandes partículas de cerca de 10 μm , não mostradas aqui, que são provavelmente geradas pela coalescência de partículas menores. Mesmo com a presença de partículas grandes e pequenas (distribuição de tamanhos de cristalito) provavelmente a microdeformação da rede desta amostra também é comparável com a do LaB_6 porque gera picos de difração ligeiramente estreitos. O gráfico de Williamson-Hall é uma maneira prática de quantificar essa microdeformação.

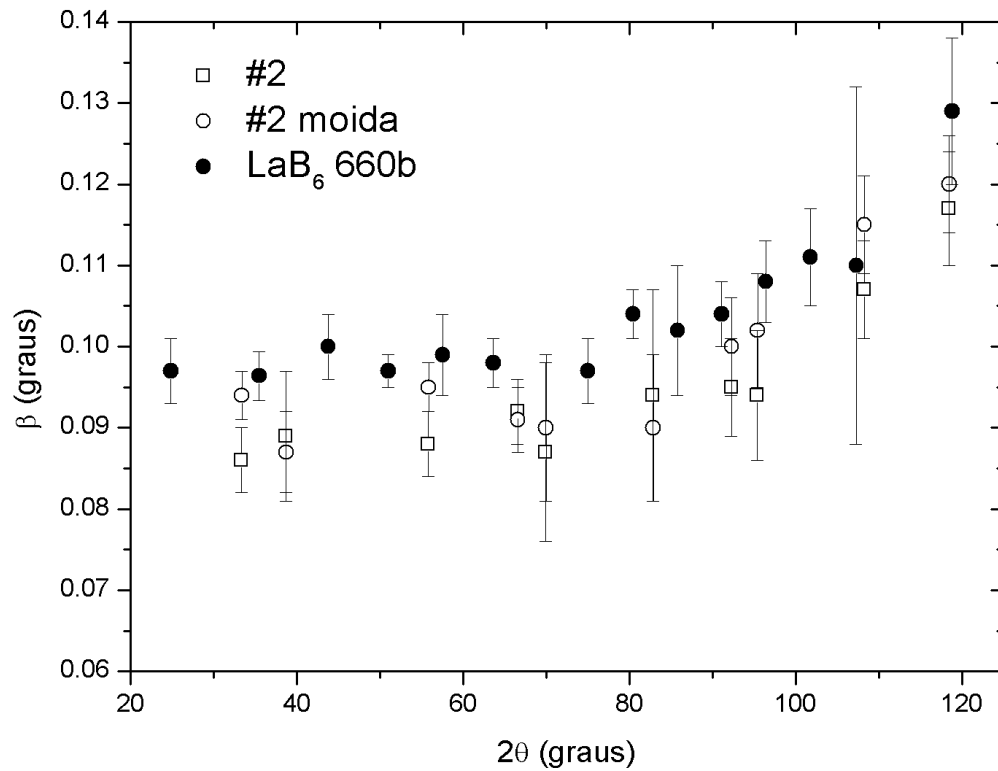
A presença de partículas grandes e pequenas no CeO_2 pode ser um problema se alguém tentar usar esta amostra como um padrão para um propósito além de obter as larguras instrumentais, por exemplo, o aumento na distribuição de partículas apresenta efeitos de orientação preferencial que não devem ocorrer em um padrão de intensidade (LANGFORD; LOUER, 1996). No entanto, este efeito não compromete as larguras dos picos de difração e, portanto, não diminui a capacidade da amostra para a remoção da largura instrumental do pico de difração.

Figura 18 – Efeito do processo de moagem na amostra #1 de óxido de cério.



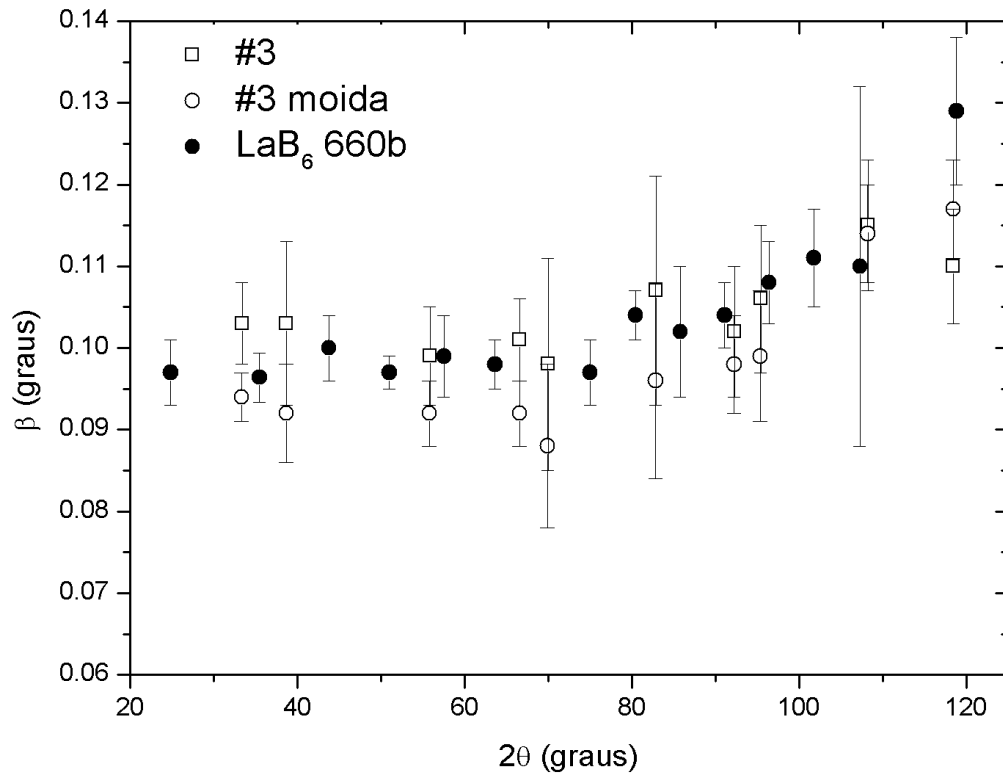
Fonte: o autor.

Figura 19 – Efeito do processo de moagem na amostra #2 de óxido de cério.



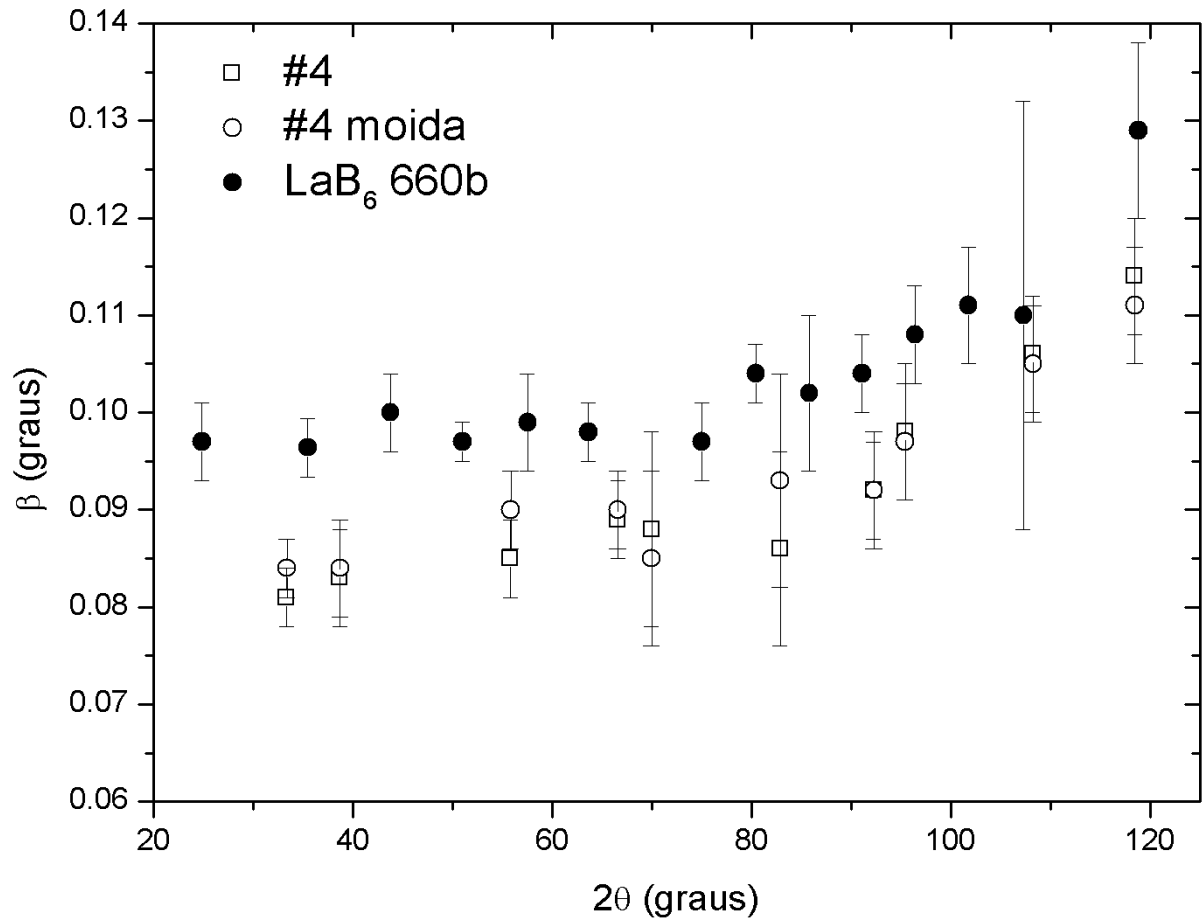
Fonte: o autor.

Figura 20 – Efeito do processo de moagem na amostra #3 de óxido de cério.



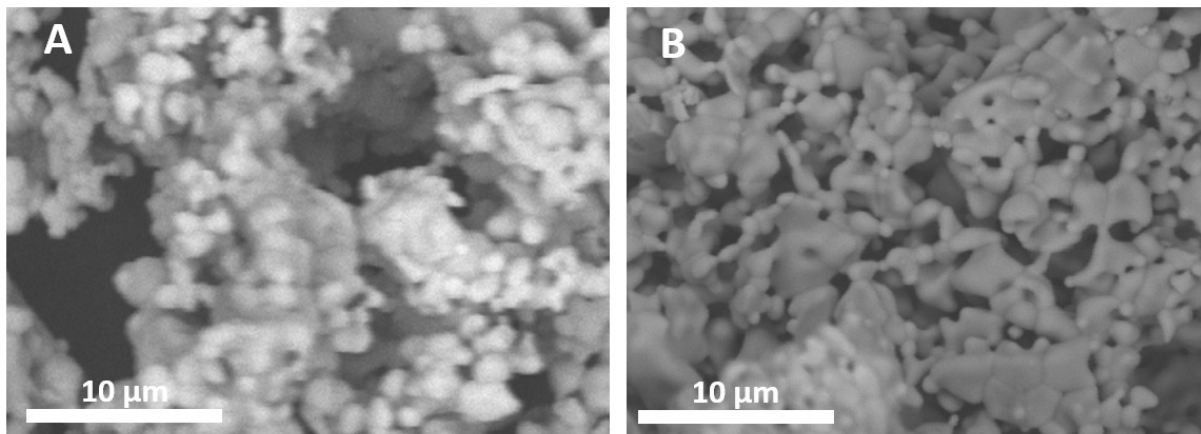
Fonte: o autor.

Figura 21 – Efeito do processo de moagem na amostra #4 de óxido de cério.



Fonte: o autor.

Figura 22 – Microscopias das amostras de (A) LaB₆ 660b e (B) CeO₂.



Fonte: o autor.

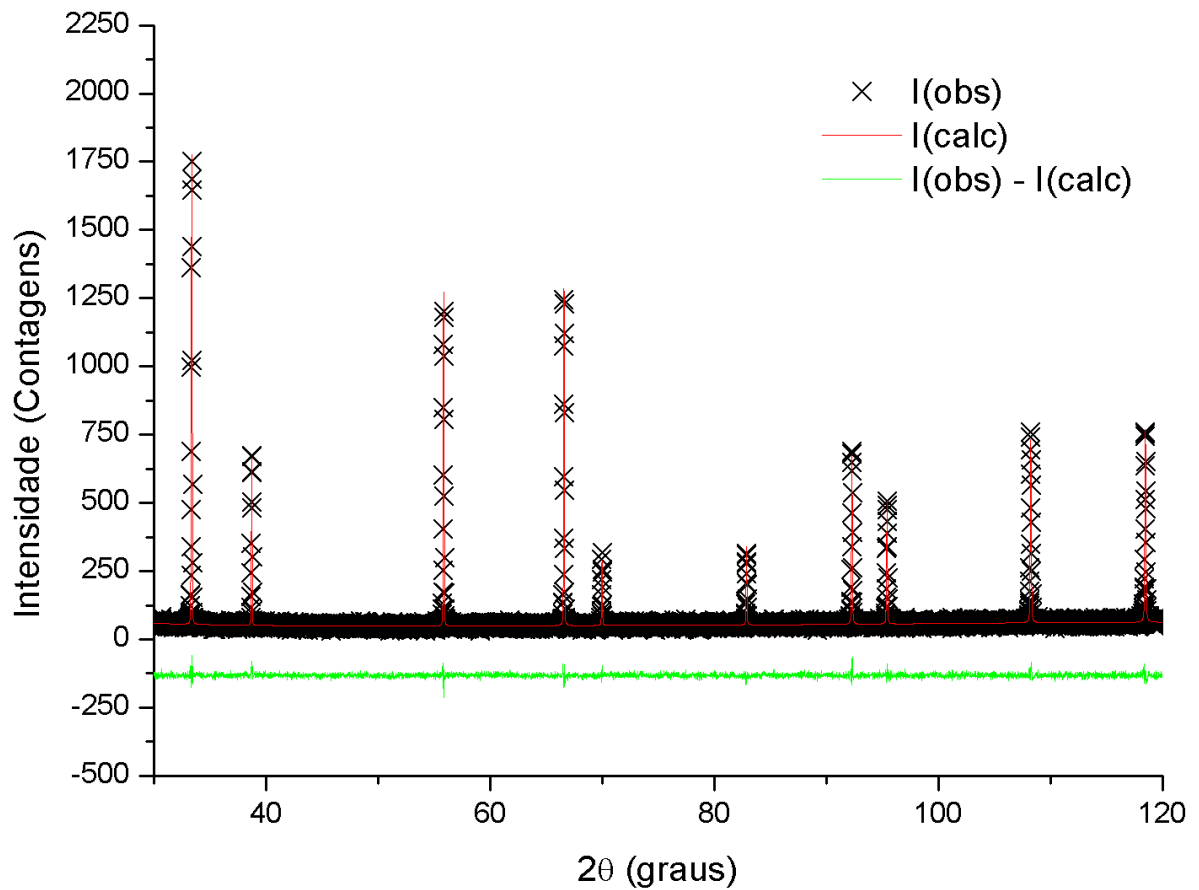
4.4 Refinamento usando o GSAS

4.4.1 Fonte de raios X convencional

4.4.1.1 Amostra CeO_2 B1 (#1) e CeO_2 BIM (#1 Moída)

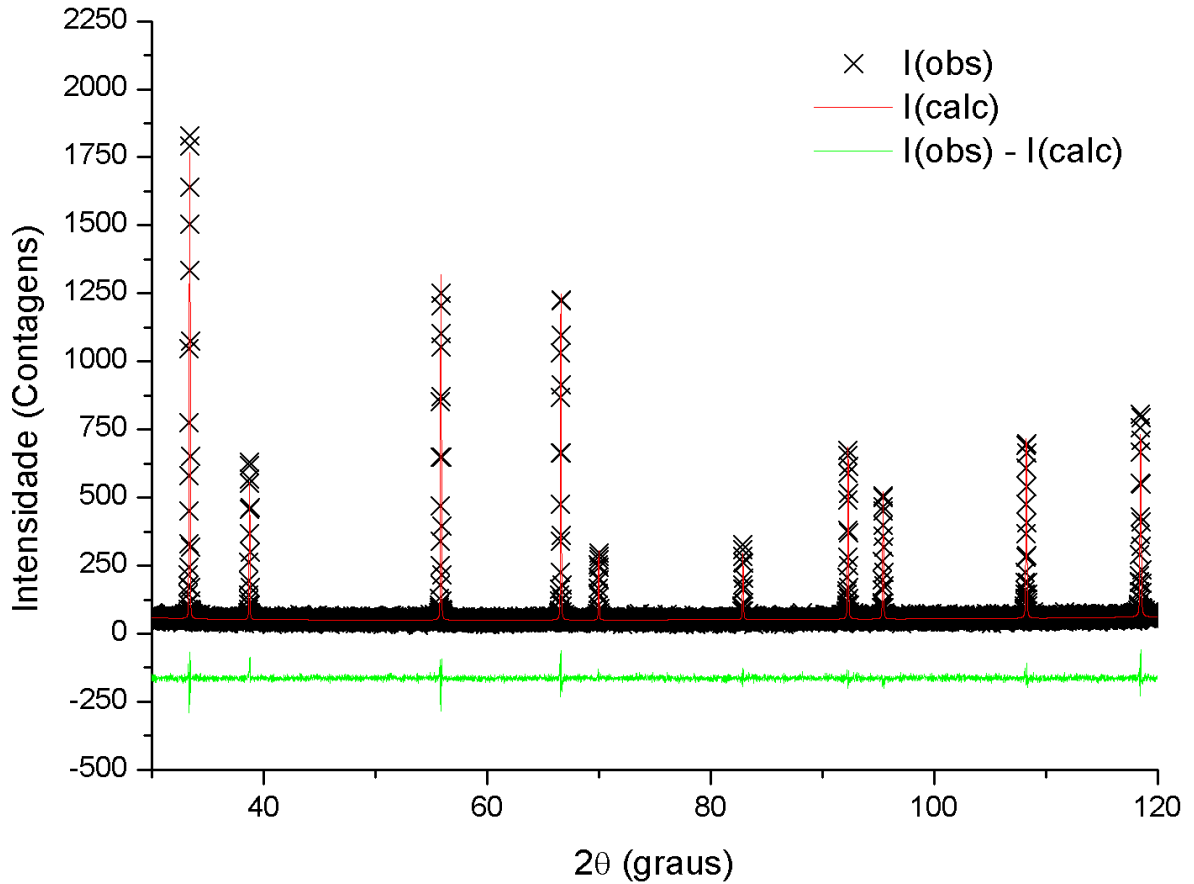
Os ajustes das amostras #1 e #1 moída estão apresentados nas Figuras 23 e 24. Para todas as legendas, I(obs) e I(calc) representam as intensidades observada e calculada, respectivamente.

Figura 23 – Refinamento da amostra de óxido de cério #1. Parâmetros do refinamento: $\chi^2 = 0,7421$, $R(F^2) = 0,0349$ e $R_{wp} = 0,1078$.



Fonte: o autor.

Figura 24 – Refinamento da amostra de óxido de cério #1 moída. Parâmetros do refinamento: $\chi^2 = 0,7875$, $R(F^2) = 0,0469$ e $Rwp = 0,1113$.



Fonte: o autor.

4.4.1.2 Gráfico de Williamson-Hall das amostras CeO_2 B1 (#1) e CeO_2 BIM (#1 Moída)

De acordo com a Figura 25, que segue o modelo de Williamson-Hall representado na Equação 2.37, o tamanho e a microdeformação das amostras podem ser retirados a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente. Para o caso da amostra CeO_2 B1 (#1), tem-se:

$$\frac{K}{D} = 3,14925 \times 10^{-5}, \quad (4.2)$$

que fornece o valor para o tamanho, com $K = 1$,

$$D = 3,1 \mu m. \quad (4.3)$$

Para o cálculo da microdeformação, tem-se:

$$4\varepsilon = 3,96854 \times 10^{-4}, \quad (4.4)$$

o que fornece o valor de

$$\varepsilon = 0,0099\%. \quad (4.5)$$

Para a amostra CeO₂ B1M (#1 Moída), seguindo os passos apresentados anteriormente, encontram-se os valores:

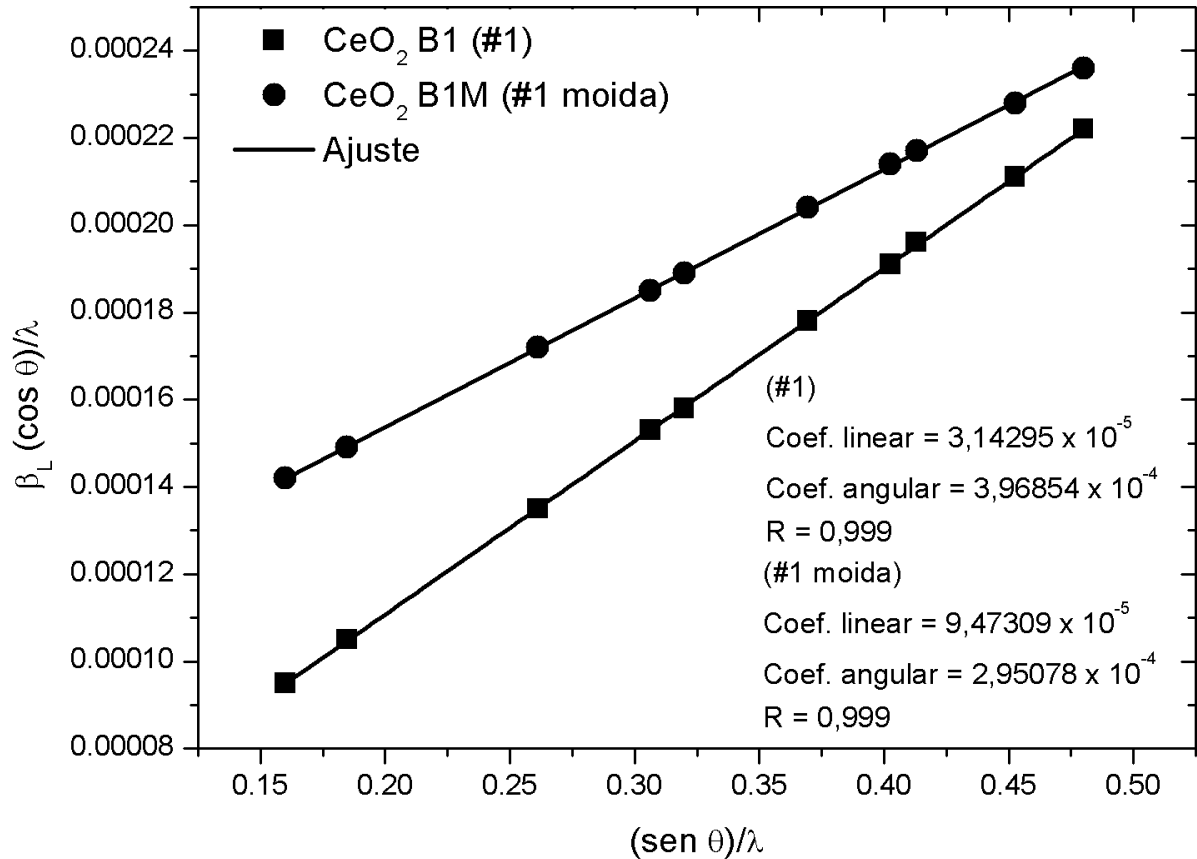
$$D = 1,0\mu m \quad (4.6)$$

e

$$\varepsilon = 0,0073\%. \quad (4.7)$$

Nota-se que, contrariamente ao esperado, a Figura 25 mostra que o valor da microdeformação da amostra moída foi um pouco menor que a não moída. Provavelmente, isso se deve ao fato de que o perfil dos picos de difração tem uma influência do equipamento maior que numa fonte síncrotron, por exemplo. Neste sentido, algum erro pode ser induzido aos resultados obtidos pelo método utilizado para calcular microdeformação e tamanho de cristalito, como aconteceu com algumas amostras apresentadas neste trabalho. Daí, uma das importâncias das medidas realizadas em uma fonte de luz síncrotron, para que essas fontes de erros sejam minimizadas.

Figura 25 – Gráficos de Williamson-Hall das amostras CeO₂ B1 (#1) e CeO₂ B1M (#1 Moída). Tamanhos e microdeformação calculados pelo gráfico de Williamson-Hall. Para a amostra CeO₂ B1 (#1): D = 3,1 μm e ε = 0,0099%. Para a amostra CeO₂ B1M (#1 moída): D = 1,0 μm e ε = 0,0073%.



Fonte: o autor.

4.4.1.3 Fluorescência da amostra CeO₂ B1 (#1)

A Tabela 2 mostra as concentrações dos óxidos contidos na amostra CeO₂ B1 (#1). Os baixos níveis dos óxidos de enxofre e cálcio, bem como o do cloro indicam a pureza da amostra de óxido de cério. Essas concentrações residuais são provenientes do sulfato de cério tetra hidratado.

Tabela 2 – Fluorescência de raios X da amostra CeO₂ B1 (#1).

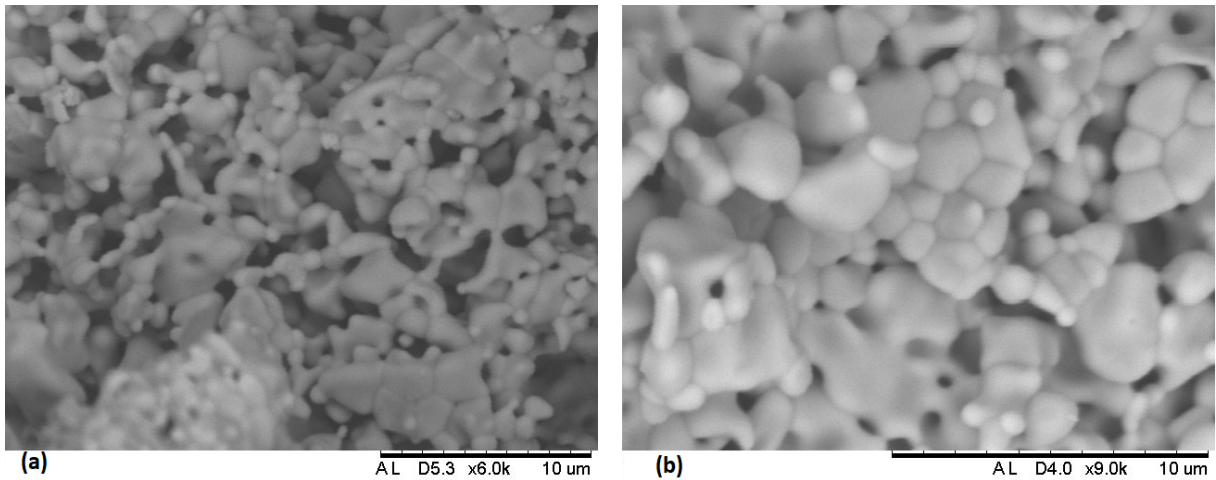
Compostos	Símbolo	Concentração (%)
Óxido de Enxofre	SO ₃	0,1595
Cloro	Cl	0,1434
Óxido de Cálcio	CaO	0,1411
Óxido de Cério	CeO ₂	99,5560

Fonte: o autor.

4.4.1.4 *Microscopia Eletrônica de varredura das amostras CeO₂ B1 (#1) e CeO₂ B1M (#1 moída)*

A Figura 26 mostra a microscopia das amostras CeO₂ B1 (#1) e CeO₂ B1M (#1 moída). As partículas são bastante aglomeradas e esta característica está presente em todas as amostras.

Figura 26 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras (a) CeO₂ B1M (#1 moída) (b) CeO₂ B1 (#1).

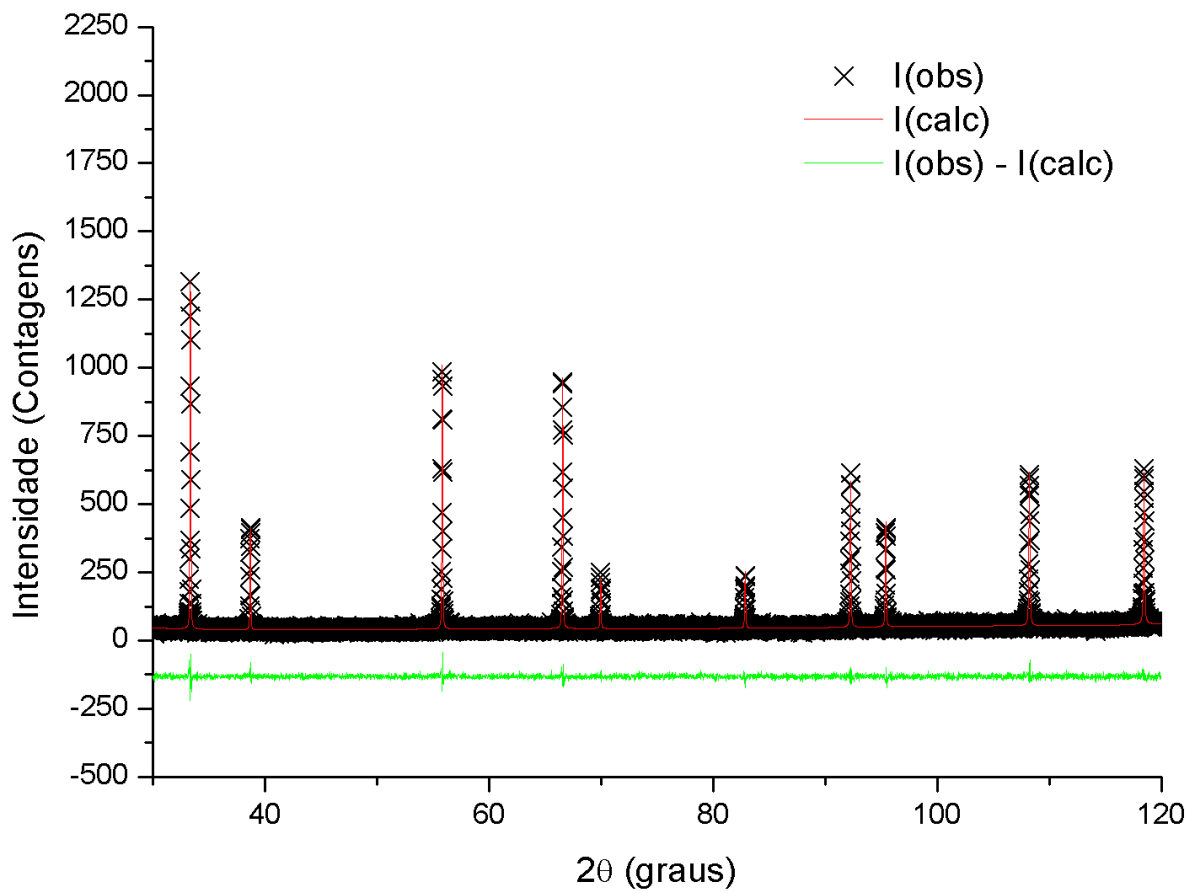


Fonte: o autor.

4.4.1.5 Amostra CeO_2 B2 (#2) e CeO_2 B2M (#2 Moída)

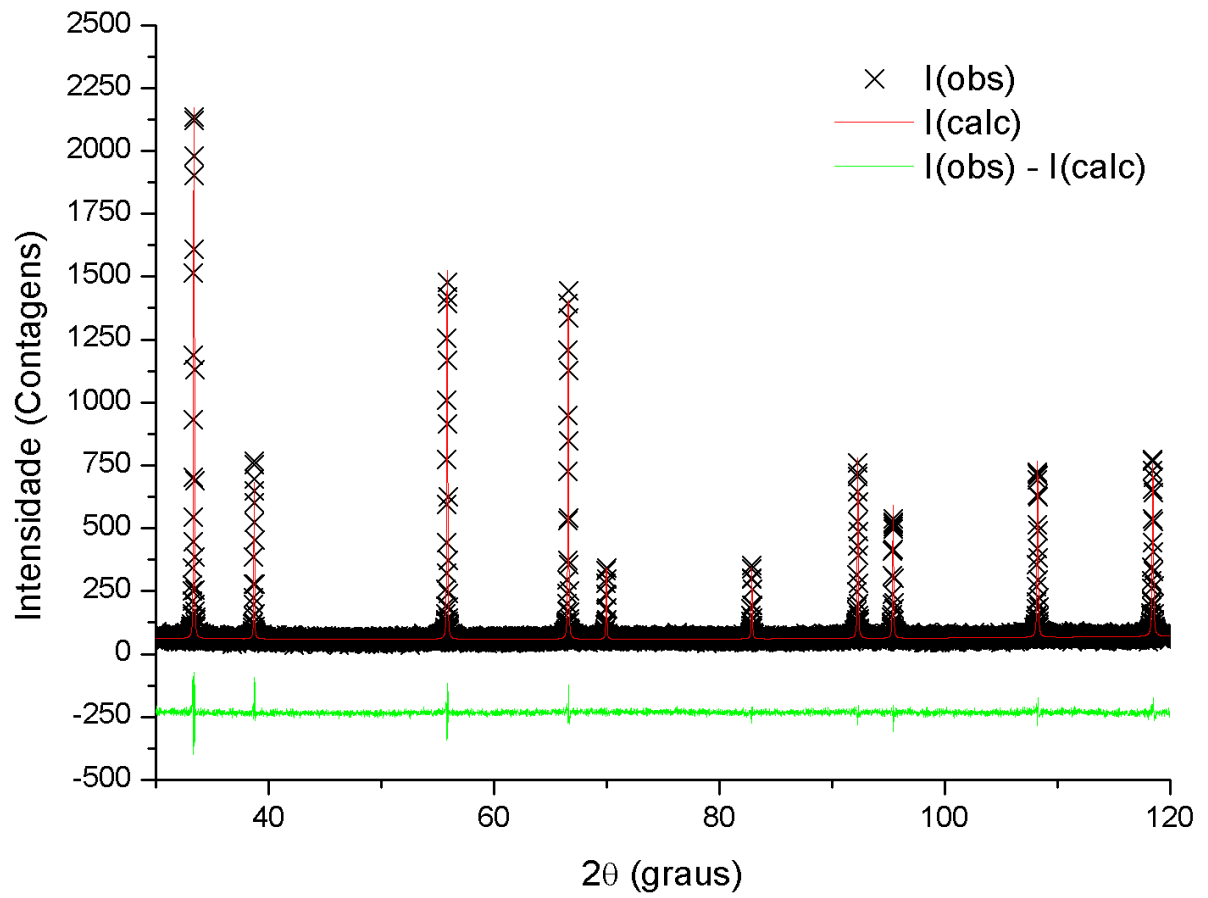
Os ajustes das amostras #2 e #2 moída estão apresentados nas Figuras 27 e 28.

Figura 27 – Refinamento da amostra de óxido de cério #2. Parâmetros do refinamento: $\chi^2 = 0,7570$, $R(F^2) = 0,0412$ e $R_{wp} = 0,1170$.



Fonte: o autor.

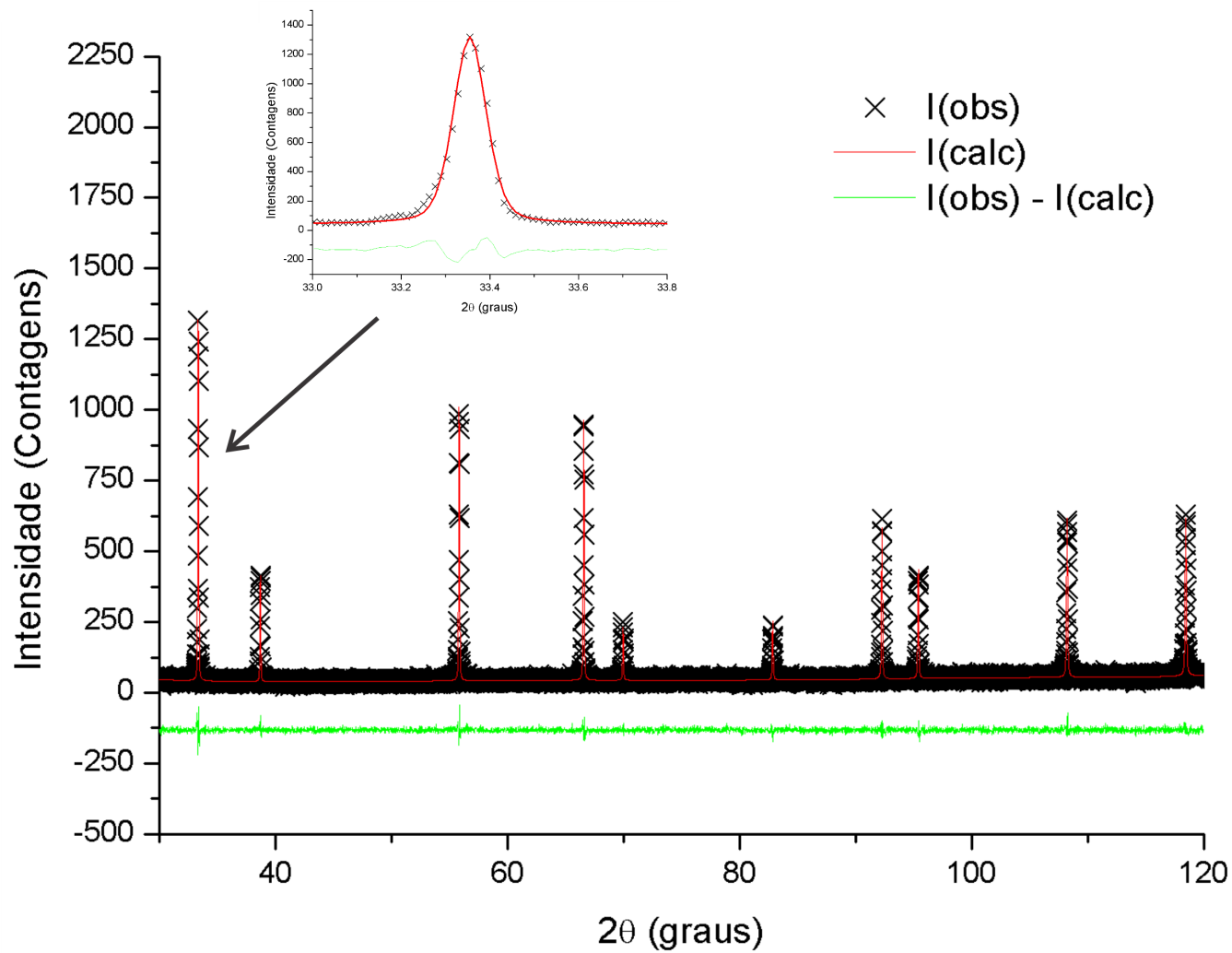
Figura 28 – Refinamento da amostra de óxido de cério #2 moída. Parâmetros do refinamento: $\chi^2 = 0,8680$, $R(F^2) = 0,0401$ e $Rwp = 0,1180$.



Fonte: o autor.

Ampliação do pico em $2\theta = 33,35^\circ$ da amostra CeO_2 B2 (#2) para visualização do ajuste do perfil.

Figura 29 – Ampliação do perfil refinado da amostra de óxido de cério #2.



Fonte: o autor.

4.4.1.6 Gráfico de Williamson-Hall das amostras CeO₂ B2 (#2) e CeO₂ B2M (#2 Moída)

Seguindo o modelo de cálculo para tamanho e microdeformação apresentado na seção 4.4.1.2, para a amostra CeO₂ B2 (#2), tem-se:

$$D = 0,4\mu m. \quad (4.8)$$

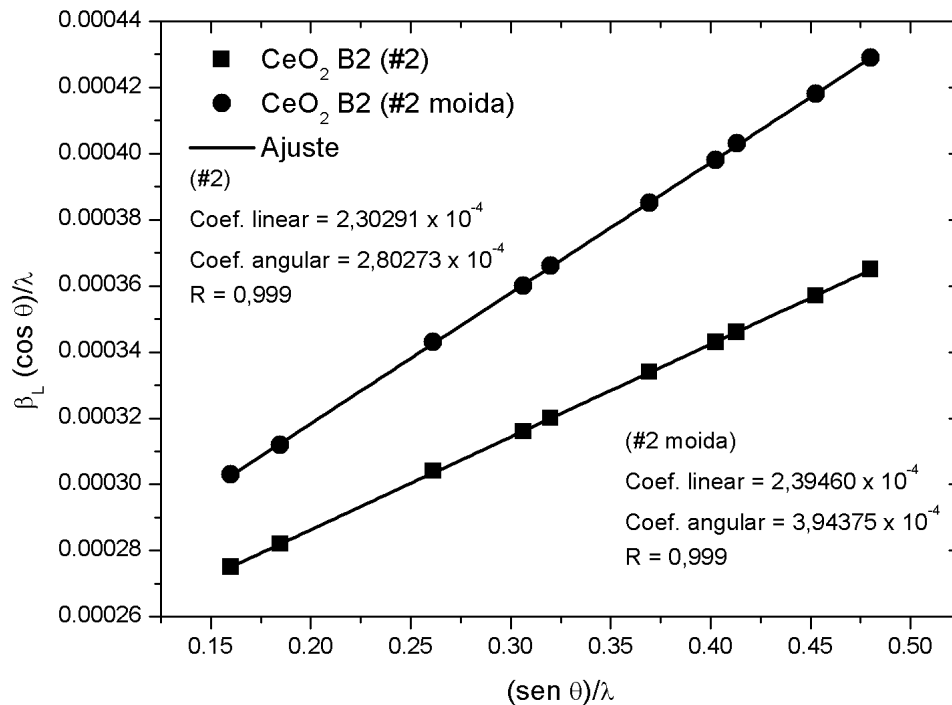
$$\varepsilon = 0,0070\%. \quad (4.9)$$

Para a amostra CeO₂ B2M (#2 Moída):

$$D = 0,4\mu m. \quad (4.10)$$

$$\varepsilon = 0,0098\%. \quad (4.11)$$

Figura 30 – Gráficos de Williamson-Hall das amostras CeO₂ B2 (#2) e CeO₂ B2M (#2 Moída). Tamanhos e microdeformação calculados pelo gráfico de Williamson-Hall. Para a amostra CeO₂ B2 (#2): $D = 0,4 \mu m$ e $\varepsilon = 0,0070\%$. Para a amostra CeO₂ B2M (#2 moída): $D = 0,4 \mu m$ e $\varepsilon = 0,0098\%$.



Fonte: o autor.

4.4.1.7 Fluorescência da amostra CeO_2 B2 (#2)

A Tabela 3 mostra as concentrações dos óxidos contidos na amostra CeO_2 B2 (#2). Diferentemente da Tabela 2, o óxido de cálcio não aparece nesta amostra, porém, o óxido de enxofre apresenta maior nível de concentração. Como o óxido de cério aparece em concentração com mais de 99%, o nível de pureza desta amostra ainda é razoavelmente alto.

Tabela 3 – Fluorescência de raios X da amostra CeO_2 B2 (#2).

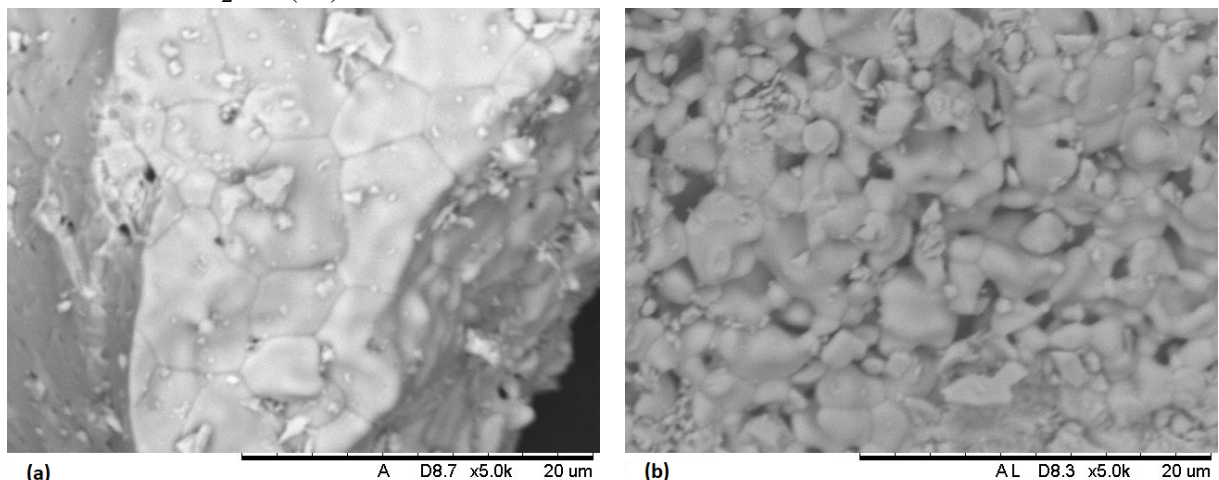
Composto	Fórmula Molecular	Concentração (%)
Óxido de Enxofre	SO_3	0,2353
Cloro	Cl	0,1395
Óxido de Cério	CeO_2	99,6252

Fonte: o autor.

4.4.1.8 Microscopia Eletrônica de varredura das amostras CeO_2 B2 (#2) e CeO_2 B2M (#2 moída)

A Figura 31 mostra a microscopia das amostras CeO_2 B2 (#2) e CeO_2 B2M (#2 moída). O nível de aglomeração das partículas apresentadas na Figura 31(a) é bem diferente da amostra CeO_2 B1M (#1 moída), porém, essa diferença não se apresenta como relevante para os resultados.

Figura 31 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras (a) CeO_2 B2M (#2 moída) (b) CeO_2 B2 (#2).

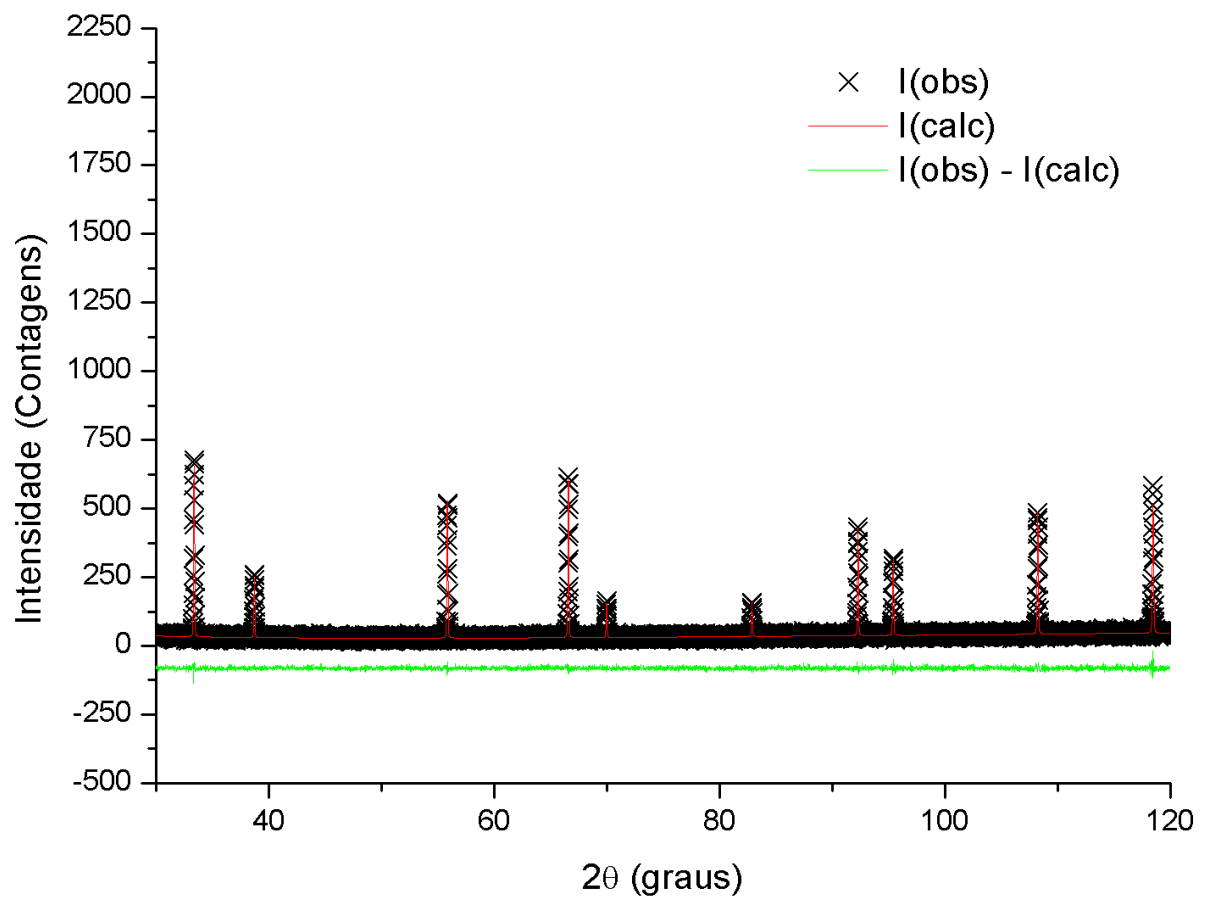


Fonte: o autor.

4.4.1.9 Amostra CeO_2 B3 (#3) e CeO_2 B3M (#3 Moída)

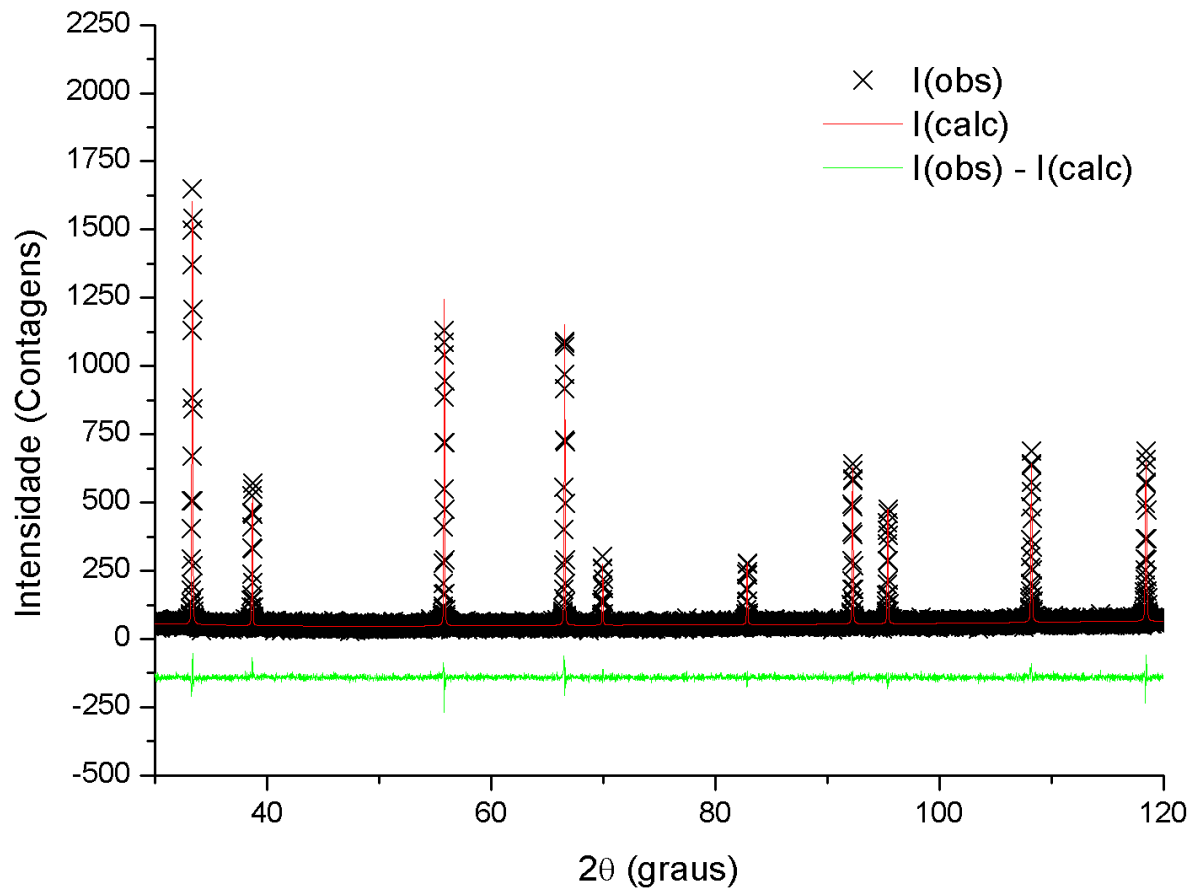
Os ajustes das amostras #3 e #3 moída estão apresentados nas Figuras 32 e 33. Como foi dito anteriormente, a amostra #3 apresentou um comportamento diferente das demais. As intensidades dos picos a baixos ângulos se mostraram reduzidas, indicando um efeito de rugosidade superficial, que com a moagem foi possível corrigir, como está apresentado na Figura 33.

Figura 32 – Refinamento da amostra de óxido de cério #3. Parâmetros do refinamento: $\chi^2 = 0,7301$, $R(F^2) = 0,0254$ e $R_{wp} = 0,1341$.



Fonte: o autor.

Figura 33 – Refinamento da amostra de óxido de cério #3 moída. Parâmetros do refinamento: $\chi^2 = 0,7729$, $R(F^2) = 0,0642$ e $R_{wp} = 0,1103$.



Fonte: o autor.

4.4.1.10 Gráfico de Williamson-Hall das amostras CeO₂ B3 (#3) e CeO₂ B3M (#3 Moída)

Seguindo o modelo de cálculo para tamanho e microdeformação apresentado na seção 4.4.1.2, para a amostra CeO₂ B3 (#3), tem-se:

$$D = 0,6\mu m. \quad (4.12)$$

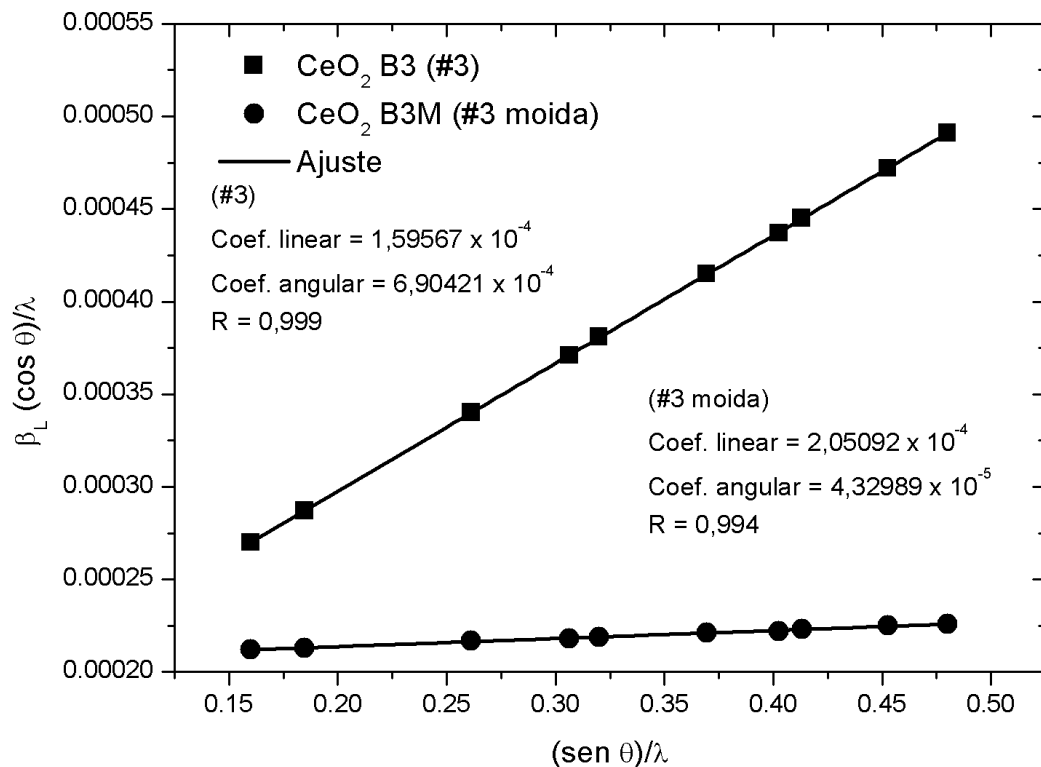
$$\varepsilon = 0,0172\%. \quad (4.13)$$

Para a amostra CeO₂ B3M (#3 Moída):

$$D = 0,5\mu m. \quad (4.14)$$

$$\varepsilon = 0,0010\%. \quad (4.15)$$

Figura 34 – Gráficos de Williamson-Hall das amostras CeO₂ B3 (#3) e CeO₂ B3M (#3 Moída). Tamanhos e microdeformação calculados pelo gráfico de Williamson-Hall. Para a amostra CeO₂ B3 (#3): $D = 0,6 \mu m$ e $\varepsilon = 0,0172\%$. Para a amostra CeO₂ B3M (#3 moída): $D = 0,5 \mu m$ e $\varepsilon = 0,0010\%$.



Fonte: o autor.

4.4.1.11 Fluorescência da amostra CeO_2 B3 (#3)

A Tabela 4 mostra as concentrações dos óxidos contidos na amostra CeO_2 B3 (#3). De maneira semelhante ao que foi apresentado na Tabela 3, aqui, não há a presença de óxido de cálcio e o nível de óxido de enxofre sofre uma elevação ainda maior. Porém, ao compararmos esses níveis entre todas as amostras, ainda se mostram baixos. Todos esses resíduos são provenientes do precursor utilizado na síntese.

Tabela 4 – Fluorescência de raios X da amostra CeO_2 B3 (#3).

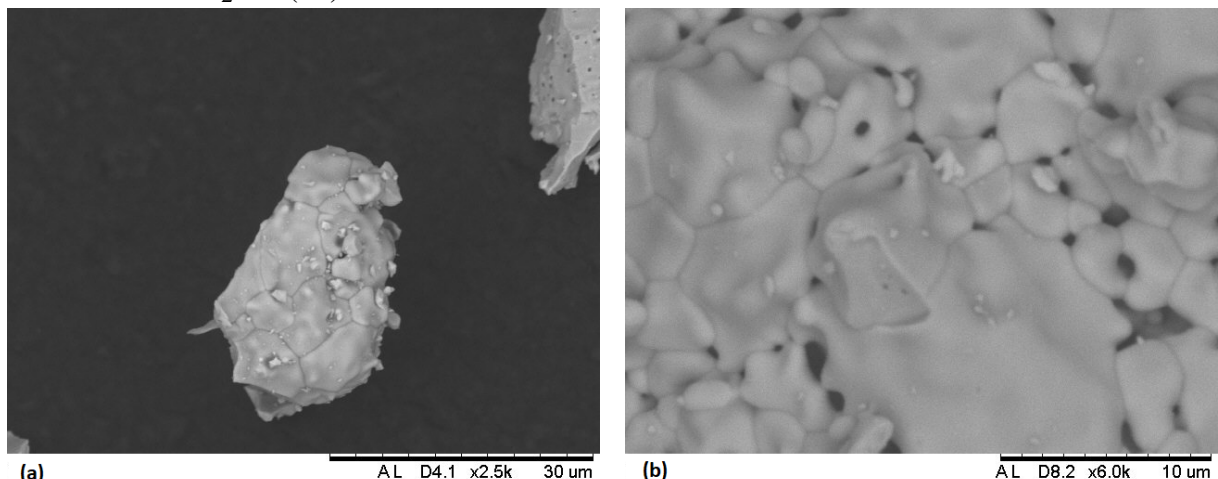
Composto	Fórmula Molecular	Concentração (%)
Óxido de Enxofre	SO ₃	0,3899
Cloro	Cl	0,1354
Óxido de Cério	CeO ₂	99,4750

Fonte: o autor.

4.4.1.12 Microscopia Eletrônica de varredura das amostras CeO_2 B3 (#3) e CeO_2 B3M (#3 moída)

A Figura 35 mostra a microscopia das amostras CeO_2 B3 (#3) e CeO_2 B3M (#3 moída). A Figura 35(a) não está em escala devido ao fato de que não foi possível obter a micrografia da amostra CeO_2 B3M (#3 moída) na mesma escala que CeO_2 B3 (#3). Apesar disso, ainda é possível notar como as partículas se aglomeram assim como no caso anterior.

Figura 35 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras (a) CeO_2 B3M (#3 moída) (b) CeO_2 B3 (#3).



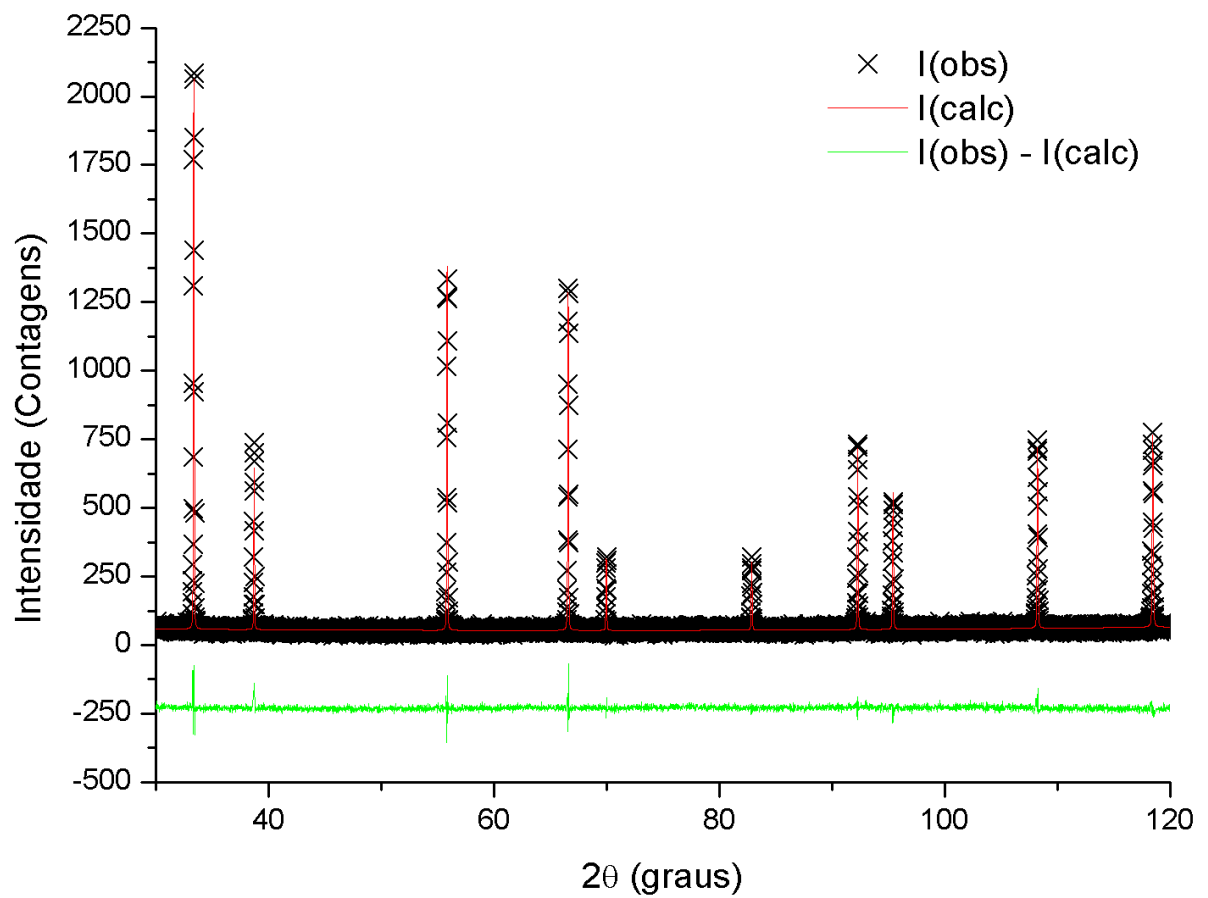
(a) AL D4.1 x2.5k 30 um
Fonte: o autor.

(b) AL D8.2 x6.0k 10 um

4.4.1.13 Amostra CeO_2 B4 (#4) e CeO_2 B4M (#4 Moída)

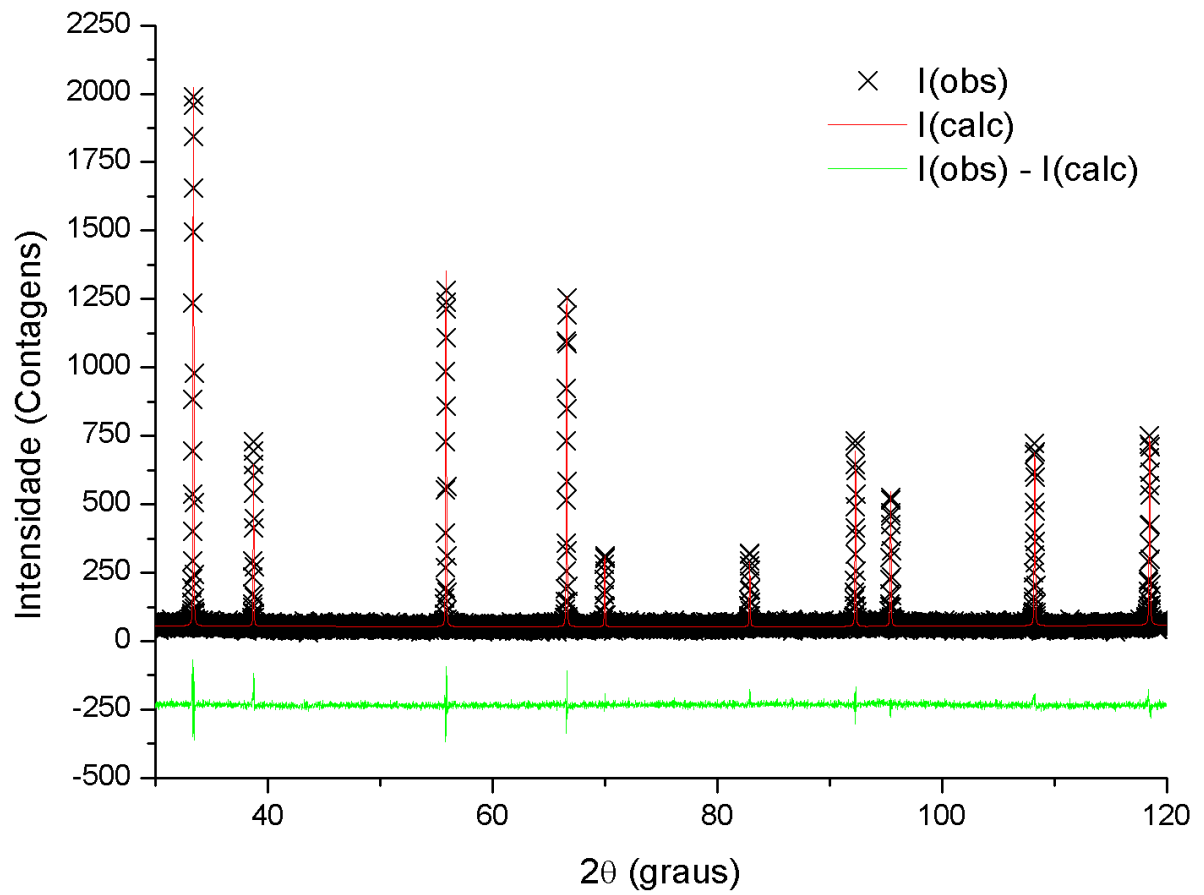
Os ajustes das amostras #4 e #4 moída estão apresentados nas Figuras 36 e 37.

Figura 36 – Refinamento da amostra de óxido de cério #4. Parâmetros do refinamento: $\chi^2 = 0,9212$, $R(F^2) = 0,0557$ e $R_{wp} = 0,1171$.



Fonte: o autor.

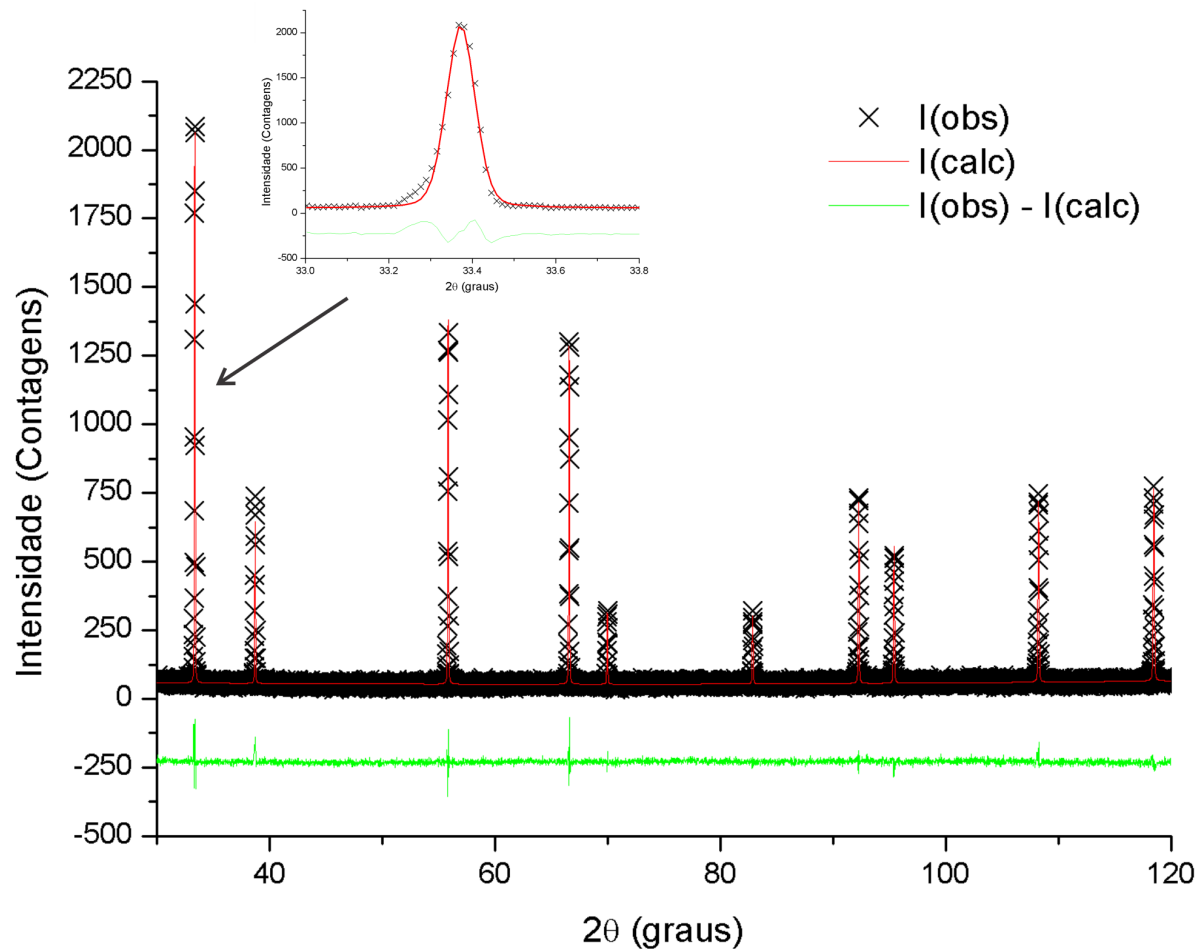
Figura 37 – Refinamento da amostra de óxido de cério #4 moída. Parâmetros do refinamento: $\chi^2 = 0,9377$, $R(F^2) = 0,0533$ e $Rwp = 0,1202$.



Fonte: o autor.

Ampliação do pico em $2\theta = 33,35^\circ$ da amostra CeO_2 B4 (#4) para visualização do ajuste do perfil..

Figura 38 – Ampliação do perfil refinado da amostra de óxido de cério B4.



Fonte: o autor.

4.4.1.14 Gráfico de Williamson-Hall das amostras CeO₂ B4 (#4) e CeO₂ B4M (#4 Moída)

Seguindo o modelo de cálculo para tamanho e microdeformação apresentado na seção 4.4.1.2, para a amostra CeO₂ B4 (#4), tem-se:

$$D = 0,6\mu m. \quad (4.16)$$

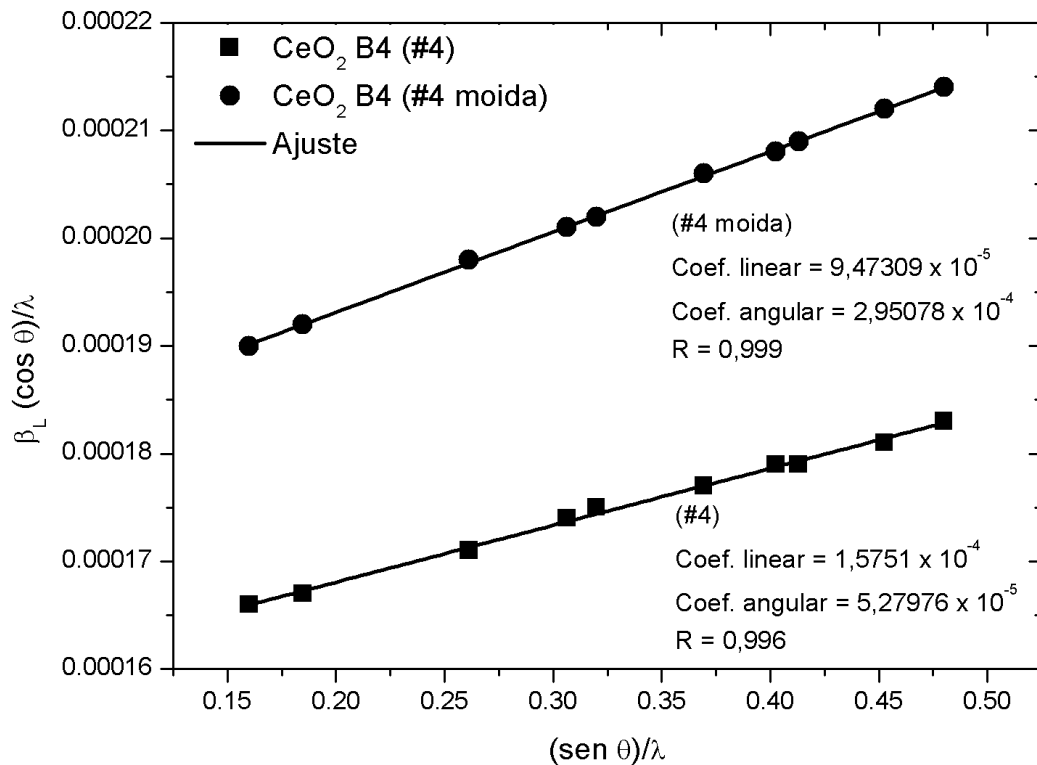
$$\varepsilon = 0,0013\%. \quad (4.17)$$

Para a amostra CeO₂ B4M (#4 Moída):

$$D = 1,0\mu m. \quad (4.18)$$

$$\varepsilon = 0,0073\%. \quad (4.19)$$

Figura 39 – Gráficos de Williamson-Hall das amostras CeO₂ B4 (#4) e CeO₂ B4M (#4 Moída). Tamanhos e microdeformação calculados pelo gráfico de Williamson-Hall. Para a amostra CeO₂ B4 (#4): $D = 0,6 \mu m$ e $\varepsilon = 0,0013\%$. Para a amostra CeO₂ B4M (#4 moída): $D = 1,0 \mu m$ e $\varepsilon = 0,0073\%$.



Fonte: o autor.

4.4.1.15 Fluorescência da amostra CeO_2 B4 (#4)

A Tabela 5 mostra as concentrações dos óxidos contidos na amostra CeO_2 B4 (#4). Os resíduos advindos do sulfato de cério tetra hidratado foram identificados com baixos níveis nesta amostra. A concentração de óxido de cério é bem elevada, superando os 99,5%.

Tabela 5 – Fluorescência de raios X da amostra CeO_2 B4 (#4).

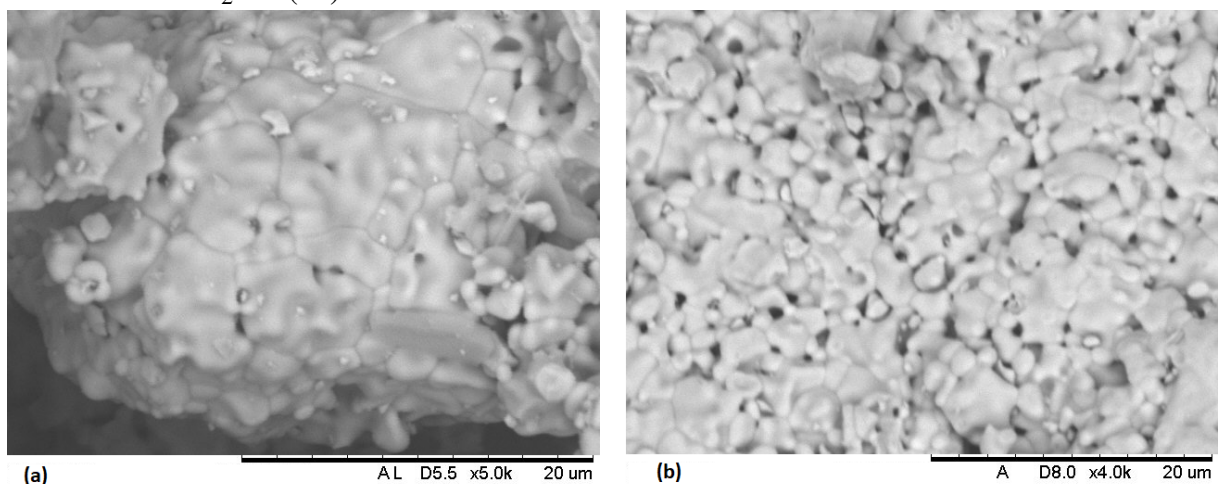
Composto	Fórmula Molecular	Concentração (%)
Óxido de Enxofre	SO_3	3,3290
Óxido de Enxofre	SO_3	0,1576
Cloro	Cl	0,1398
Óxido de Cério	CeO_2	99,7040

Fonte: o autor.

4.4.1.16 Microscopia Eletrônica de varredura das amostras CeO_2 B4 (#4) e CeO_2 B4M (#4 moída)

A Figura 40 mostra a microscopia das amostras CeO_2 B4 (#4) e CeO_2 B4M (#4 moída). As microscopias para esta amostra indicam que os grandes aglomerados são formados por partículas menores.

Figura 40 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras (a) CeO_2 B4M (#4 moída) (b) CeO_2 B4 (#4).

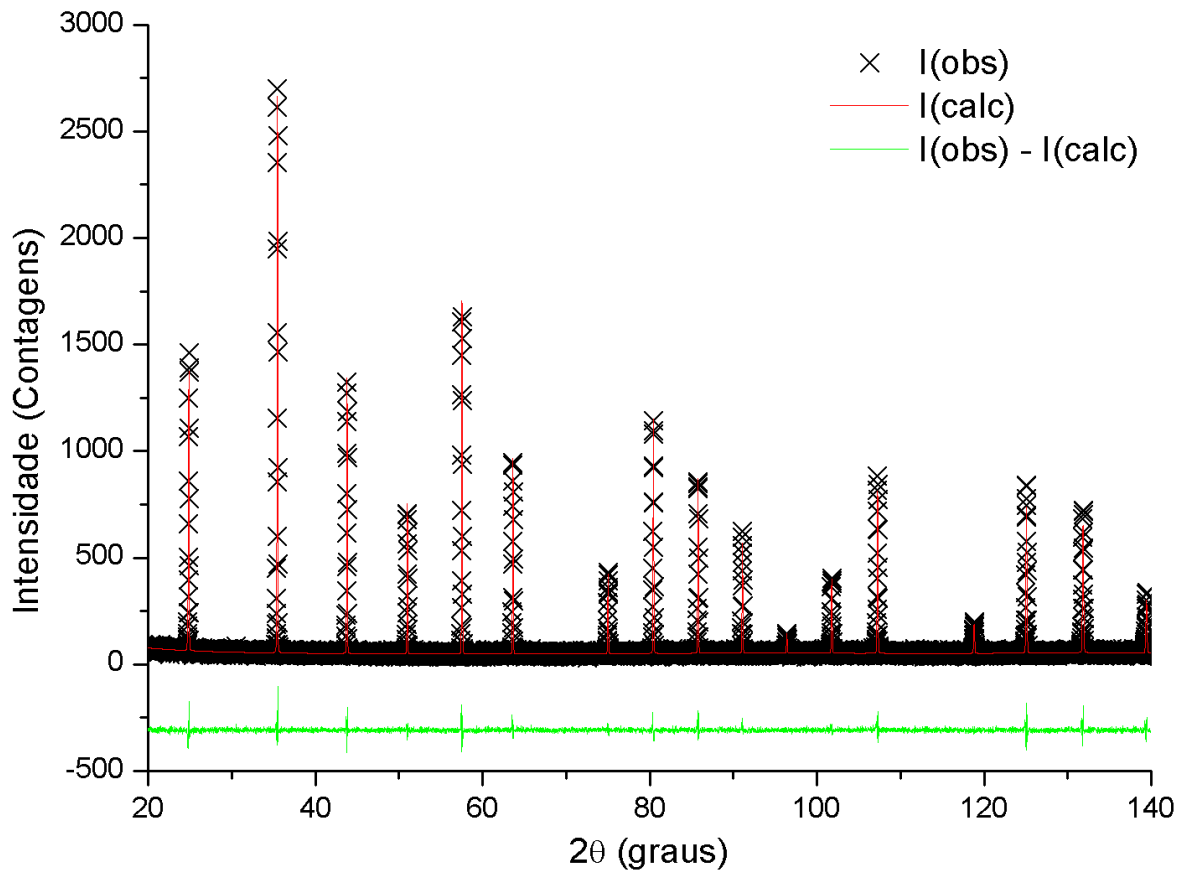


Fonte: o autor.

4.4.1.17 Amostra de Hexaborreto de Lantânio (LaB_6 SRM 660b)

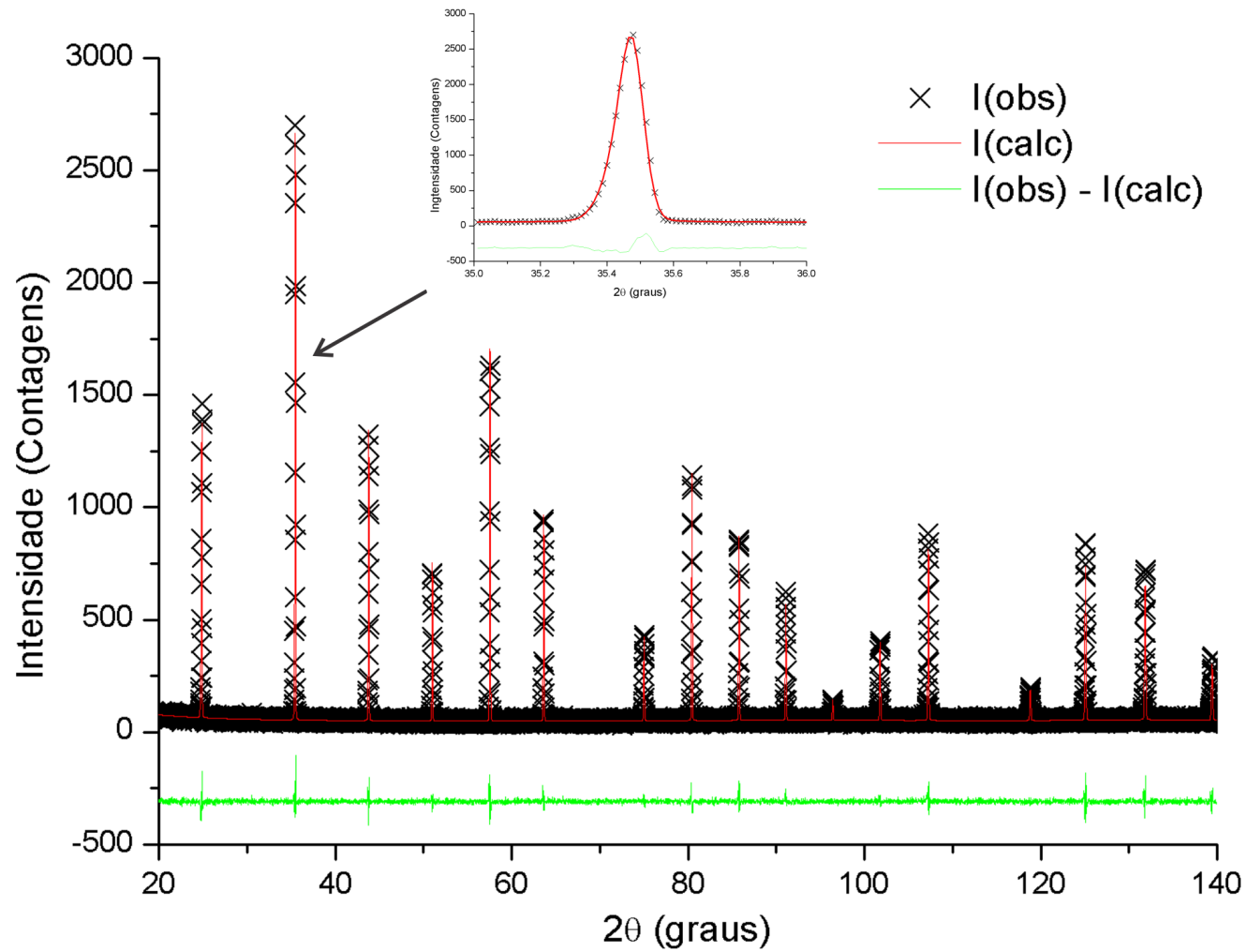
O ajuste da amostra de LaB_6 (660b) está apresentado na Figura 41. Na Figura 42 é apresentado o perfil com a ampliação do pico mais intenso, localizado em $2\theta = 35,42^\circ$.

Figura 41 – Refinamento da amostra de hexaborreto de lantânio (660b). Parâmetros do refinamento: $\chi^2 = 0,9166$, $R(F^2) = 0,0415$ e $R_{wp} = 0,1165$.



Fonte: o autor.

Figura 42 – Ampliação do perfil refinado da amostra de LaB₆.



Fonte: o autor.

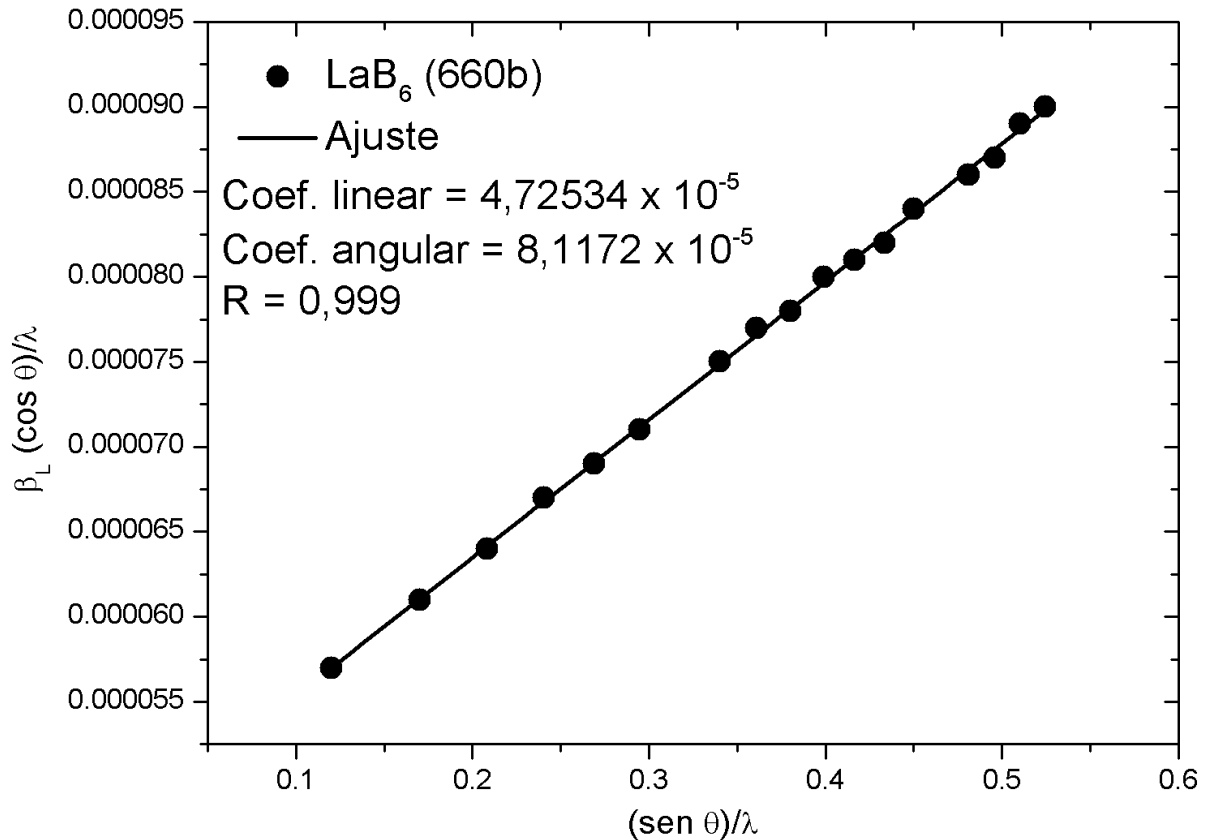
4.4.1.18 Gráfico de Williamson-Hall da amostra de LaB_6 (SRM 660b)

Seguindo o modelo de cálculo para tamanho e microdeformação apresentado na seção 4.4.1.2, para a amostra LaB_6 (SRM 660b), tem-se:

$$D = 2,1\mu\text{m}. \quad (4.20)$$

$$\varepsilon = 0,0020\%. \quad (4.21)$$

Figura 43 – Gráficos de Williamson-Hall das amostras LaB_6 (660b). Tamanhos e microdeformação calculados pelo gráfico de Williamson-Hall para a amostra LaB_6 (660b): $D = 2,1\mu\text{m}$ e $\varepsilon = 0,0020\%$.



Fonte: o autor.

4.4.1.19 Resumo dos resultados

A Tabela 6 mostra um resumo dos resultados para os tamanhos e microdeformação das amostras de óxido de cério e hexaboreto de lantânio, que foram refinadas pelo GSAS. Os

tamanhos encontrados nos refinamentos estão dentro do limite mostrado na Figura 9, de modo que as larguras geradas por esses cristalitos são as contribuições instrumentais.

De acordo com as Tabelas 2, 3, 4 e 5, os níveis de concentração de cério são superiores a 99%. A concentração de enxofre da amostra #1 é cerca de dez vezes superior ao da amostra #4, revelando que o procedimento de lavagem descrito no processo de síntese foi mais eficaz na amostra #4. Para as amostras #2 e #3, a fluorescência de raios X não detectou a presença de enxofre.

Tabela 6 – Resumo dos resultados obtidos a partir do refinamento das amostras pelo GSAS.

	LaB ₆ (660b)	#1	#1 (moída)	#2	#2 (moída)	#3	#3 (moída)	#4	#4 (moída)
D (μm)	2,1	3,1	1,0	0,4	0,4	0,6	0,5	0,6	1,0
ε (%)	0,0020	0,0099	0,0073	0,0070	0,0098	0,0172	0,0010	0,0013	0,0073

Fonte: o autor.

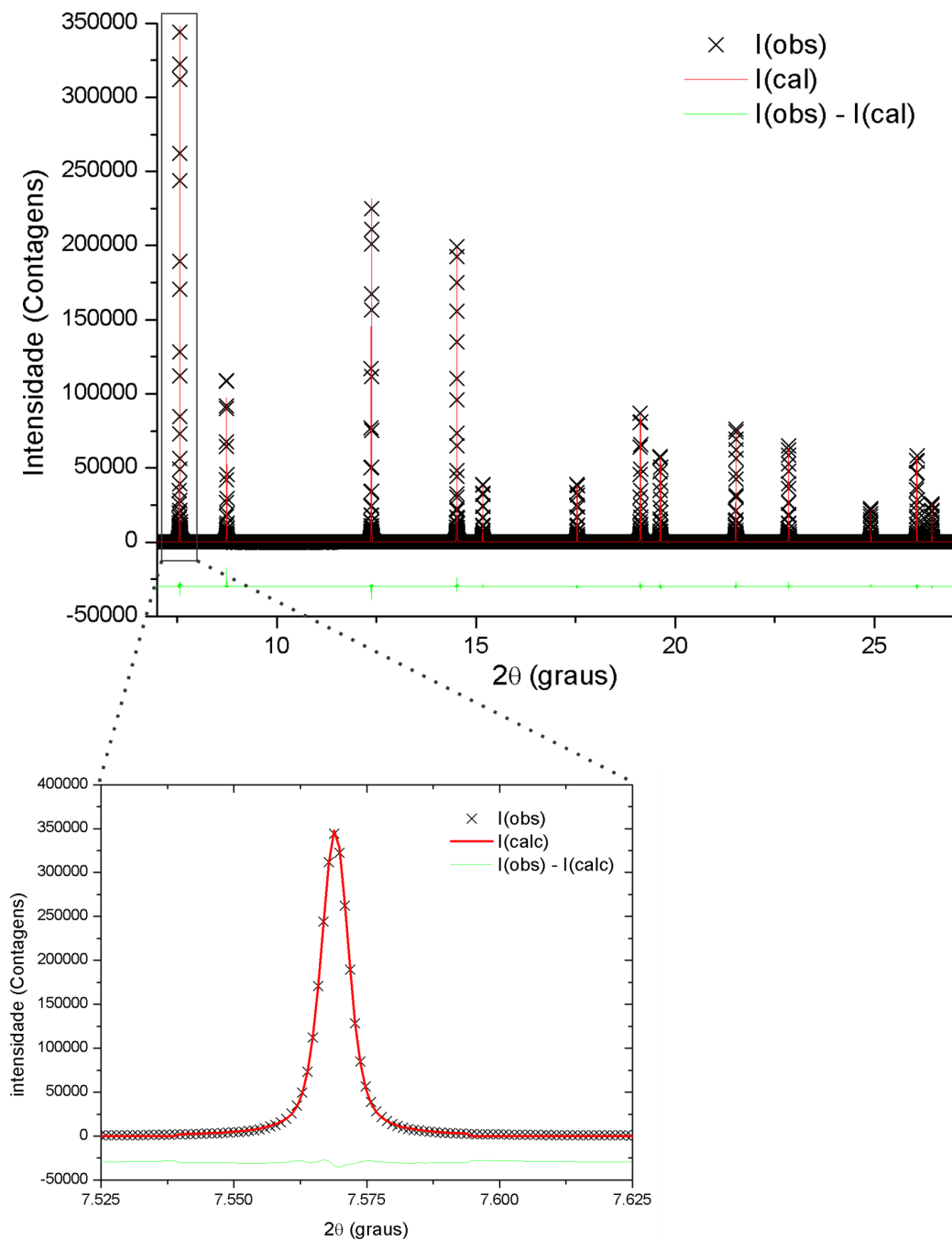
Uma avaliação dos gráficos de Williamson-Hall apresentados nas Figuras 25, 30, 34, 39 e 43, mostram que os pontos estão bem posicionados sobre a reta. De modo que o coeficiente de correlação R tem valor próximo da unidade. Isso é consequência da homogeneidade no tamanho de cristalito das amostras.

4.4.2 Radiação síncrotron

4.4.2.1 Amostra CeO₂ B2 (#2)

A Figura 44 mostra o refinamento do difratograma da amostra CeO₂ B2, com ampliação do pico mais intenso. Para todos os casos, optou-se por fazer um "recorte" do difratograma considerando apenas o intervalo angular de $2\theta = 7^\circ - 27^\circ$.

Figura 44 – Refinamento do perfil da amostra CeO₂ B2 (#2) medida no APS.



Fonte: o autor.

4.4.2.2 Gráfico de Williamson-Hall da amostra CeO₂ B2 (#2)

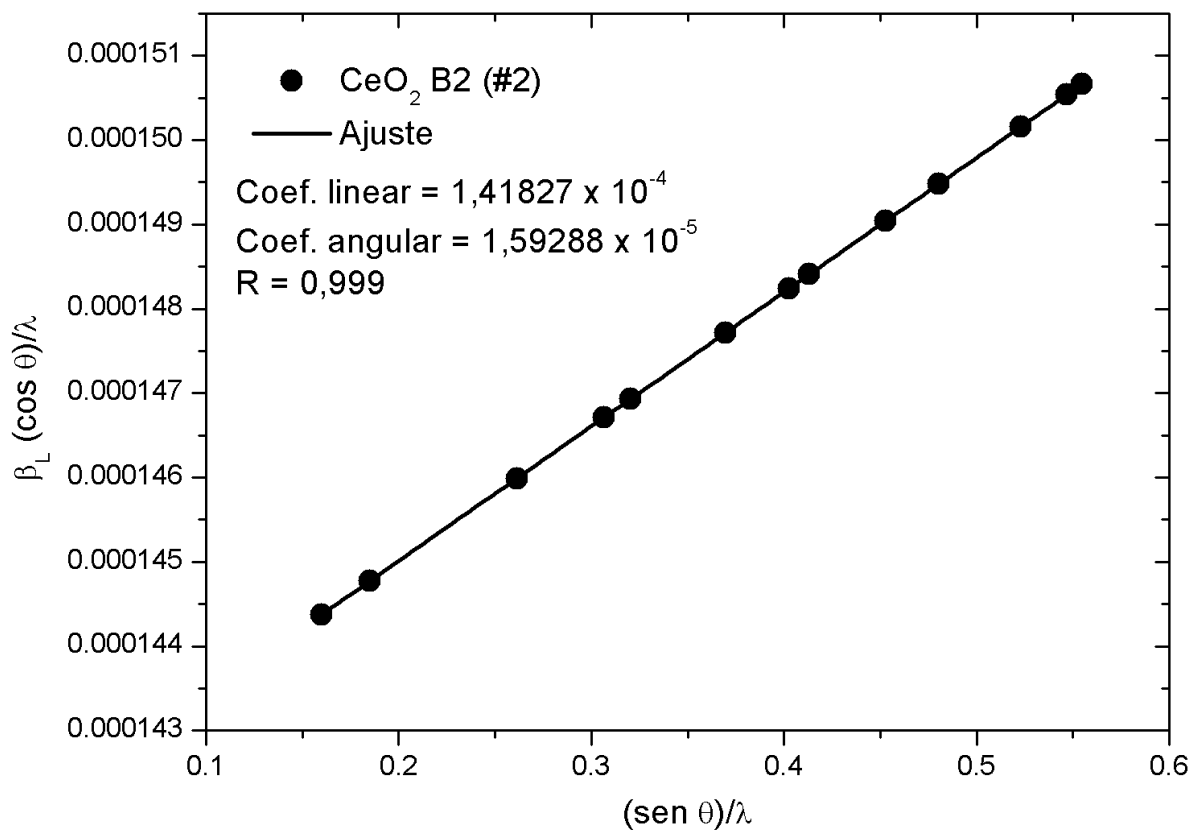
De acordo com os dados do gráfico de Williamson-Hall, os valores do tamanho e da microdeformação são, respectivamente,

$$D = 0,7\mu m, \quad (4.22)$$

e

$$\varepsilon = 0,0000039 = 0,00039\%. \quad (4.23)$$

Figura 45 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra CeO₂ B2 (#2). O tamanho e a microdeformação foram calculados como $D = 0,7\mu m$ e $\varepsilon = 0,00039\%$.

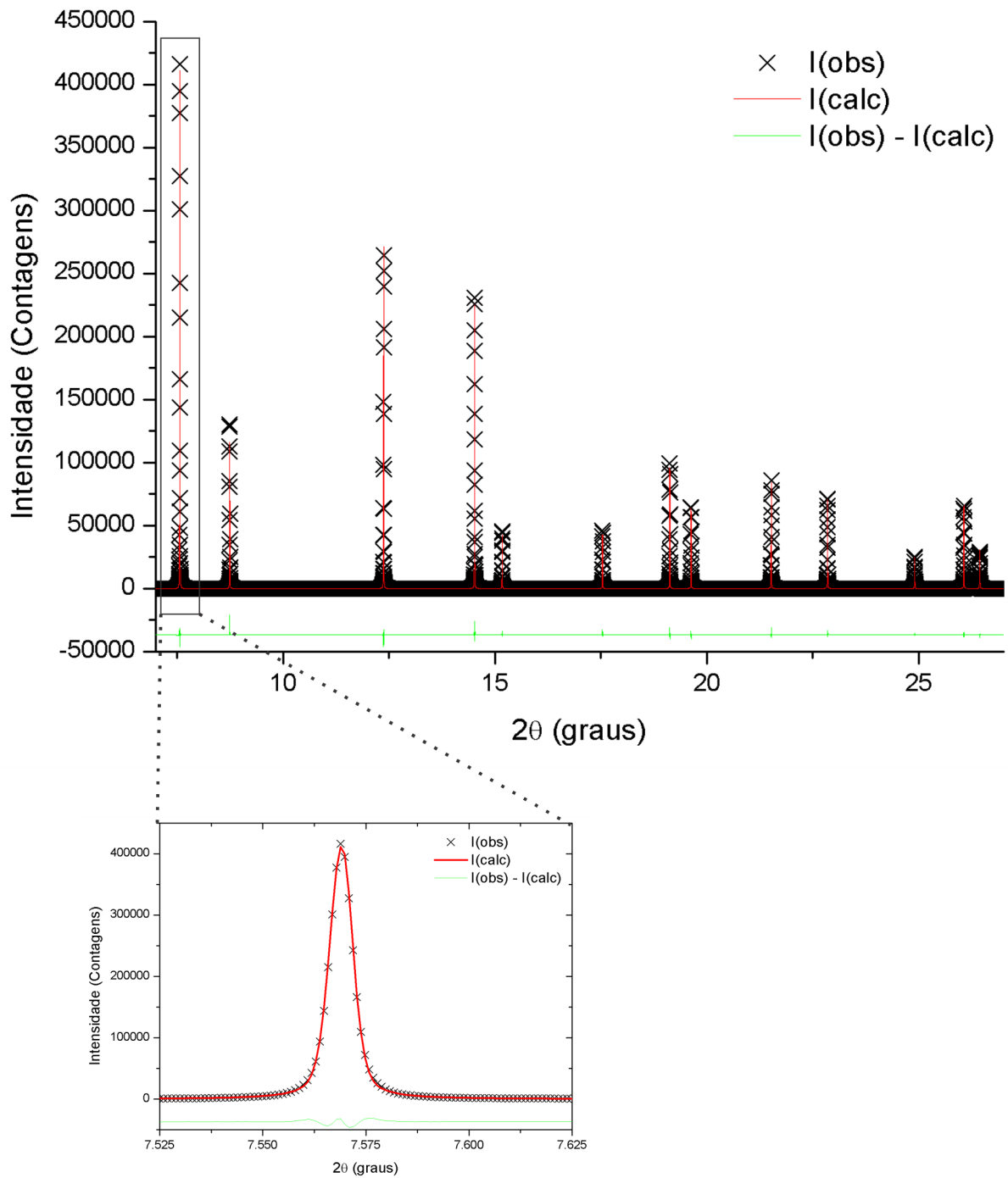


Fonte: o autor.

4.4.2.3 Amostra CeO_2 B4 (#4)

A Figura 46 mostra o refinamento do difratograma da amostra CeO_2 B4, com ampliação do pico mais intenso.

Figura 46 – Refinamento do perfil da amostra CeO_2 B4 (#4) medida no APS.



Fonte: o autor.

4.4.2.4 Gráfico de Williamson-Hall da amostra CeO₂ B4 (#4)

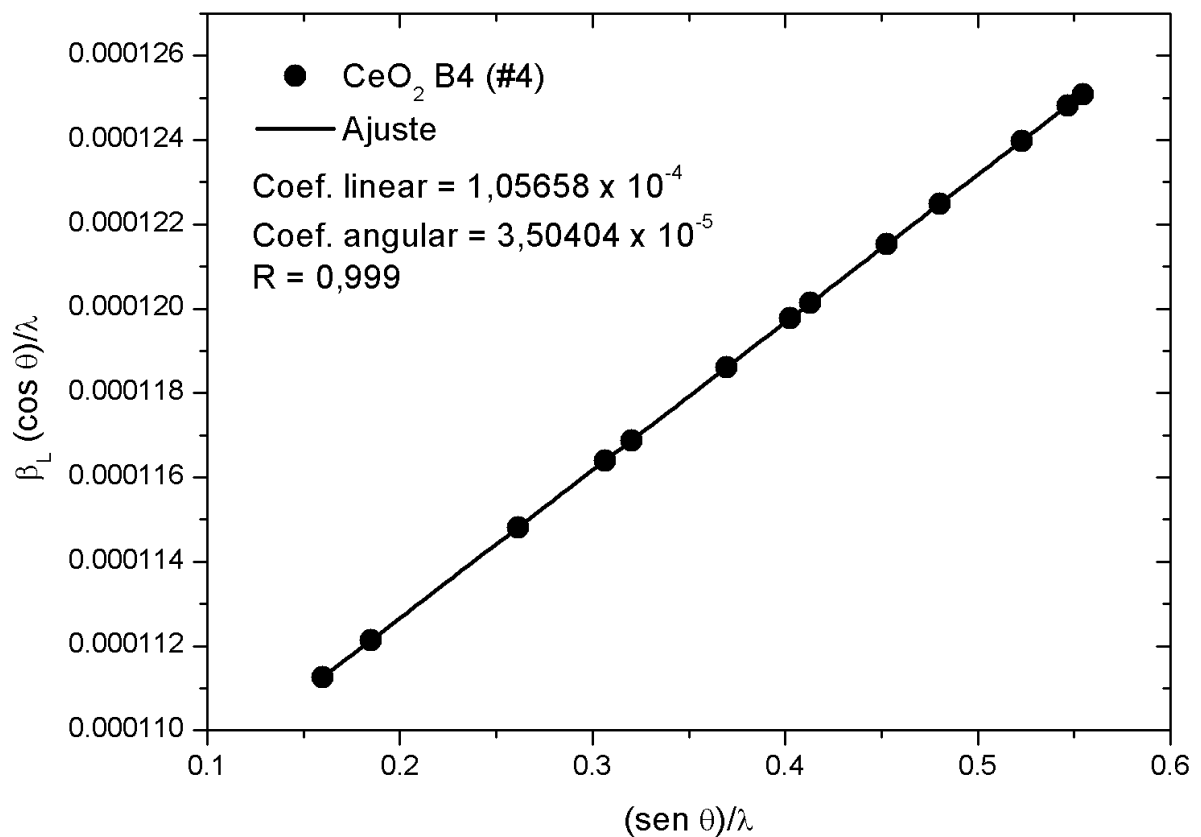
Segundo a Figura 47, a partir dos valores dos coeficientes linear e angular infere-se o tamanho e microdeformação, respectivamente, em

$$D = 0,9\mu m, \quad (4.24)$$

e

$$\varepsilon = 0,0000087 = 0,00087\%. \quad (4.25)$$

Figura 47 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra CeO₂ B2 (#4). O tamanho e a microdeformação foram calculados como $D = 0,9 \mu m$ e $\varepsilon = 0,00087 \%$.

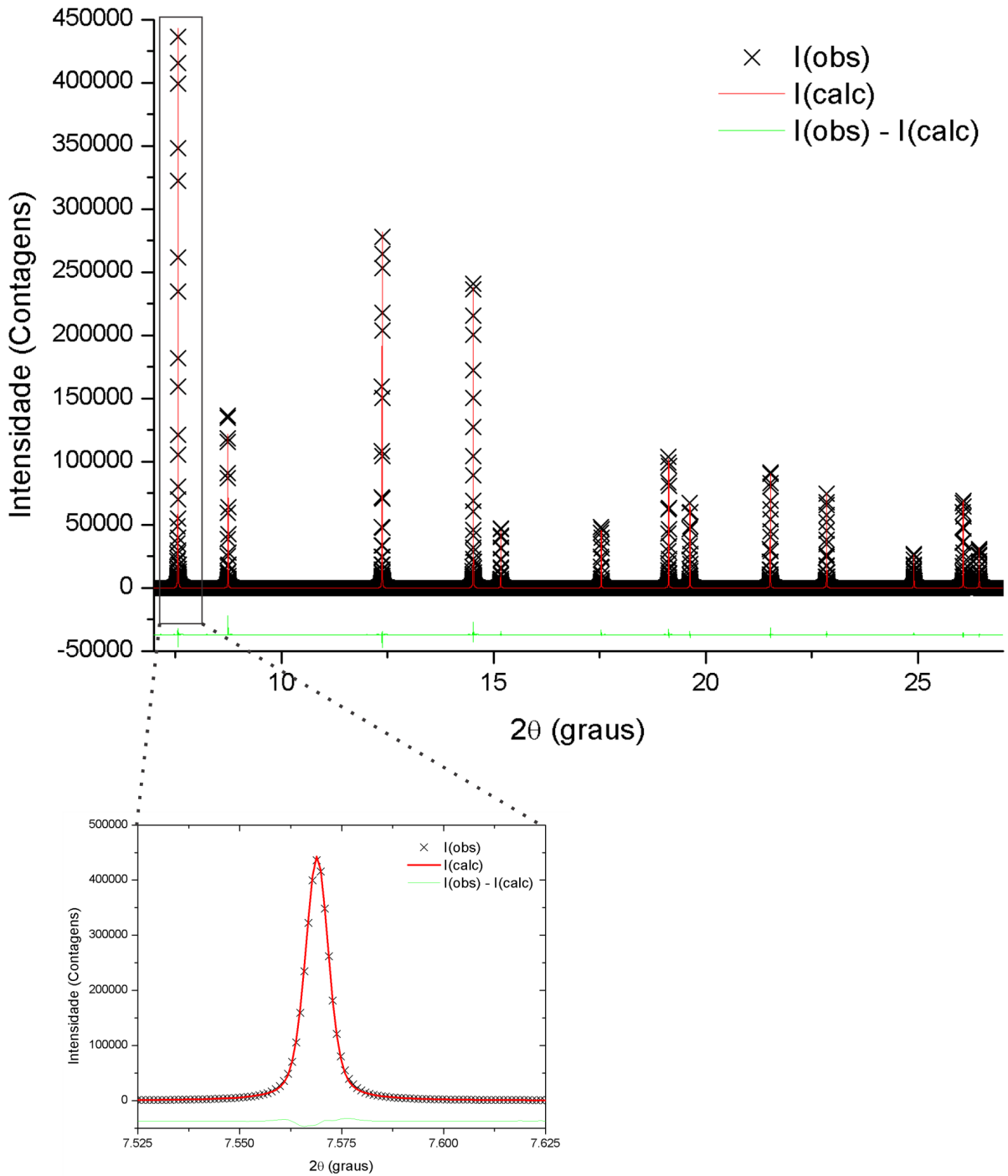


Fonte: o autor.

4.4.2.5 Amostra CeO_2 B4M (#4 moída)

A Figura 48 mostra o refinamento do difratograma da amostra CeO_2 B4M, com ampliação do pico mais intenso.

Figura 48 – Refinamento do perfil da amostra CeO_2 B4M (#4 moída) medida no APS.



Fonte: o autor.

4.4.2.6 Gráfico de Williamson-Hall da amostra CeO₂ B4M (#4 moída)

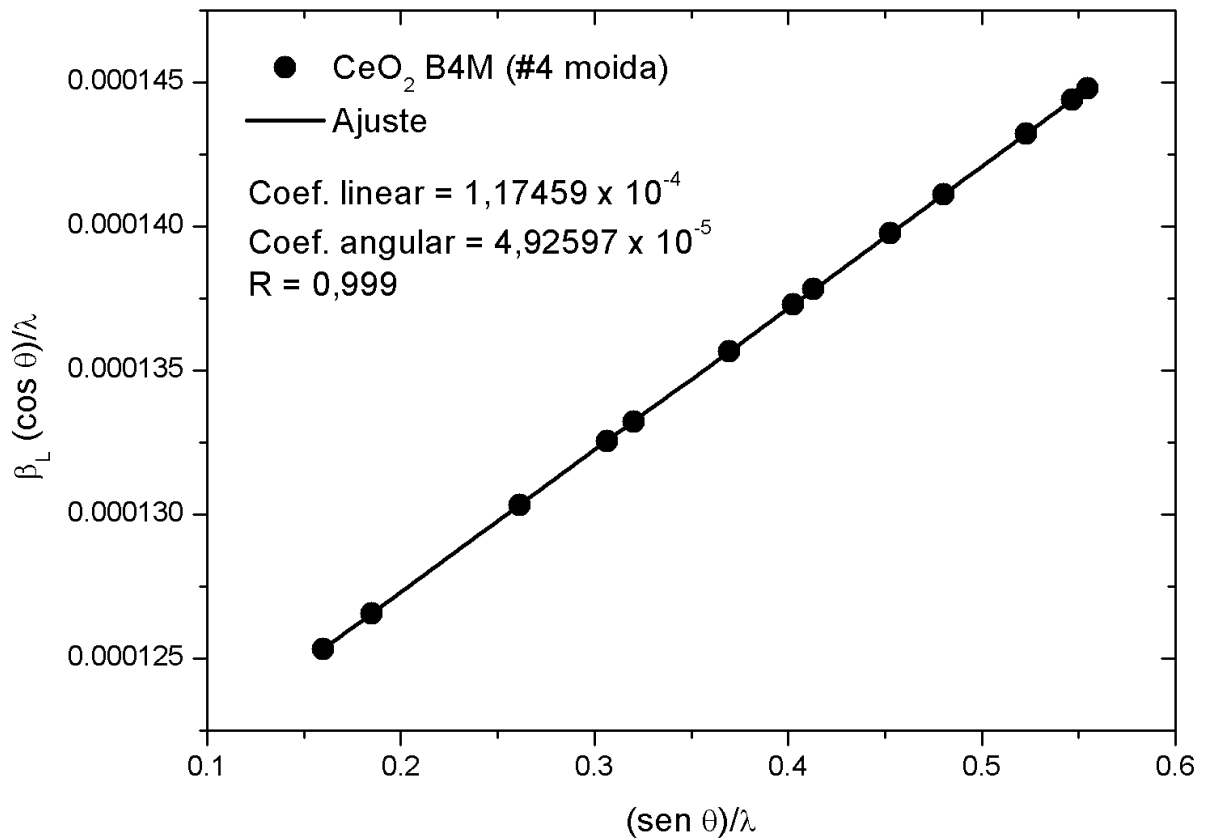
De acordo com a Figura 49, foi possível calcular o tamanho e a microdeformação como

$$D = 0,8 \mu\text{m}, \quad (4.26)$$

e

$$\varepsilon = 0,000012 = 0,0012\%. \quad (4.27)$$

Figura 49 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra CeO₂ B2 (#4m). O tamanho e a microdeformação foram calculados como $D = 0,8 \mu\text{m}$ e $\varepsilon = 0,0012 \%$.

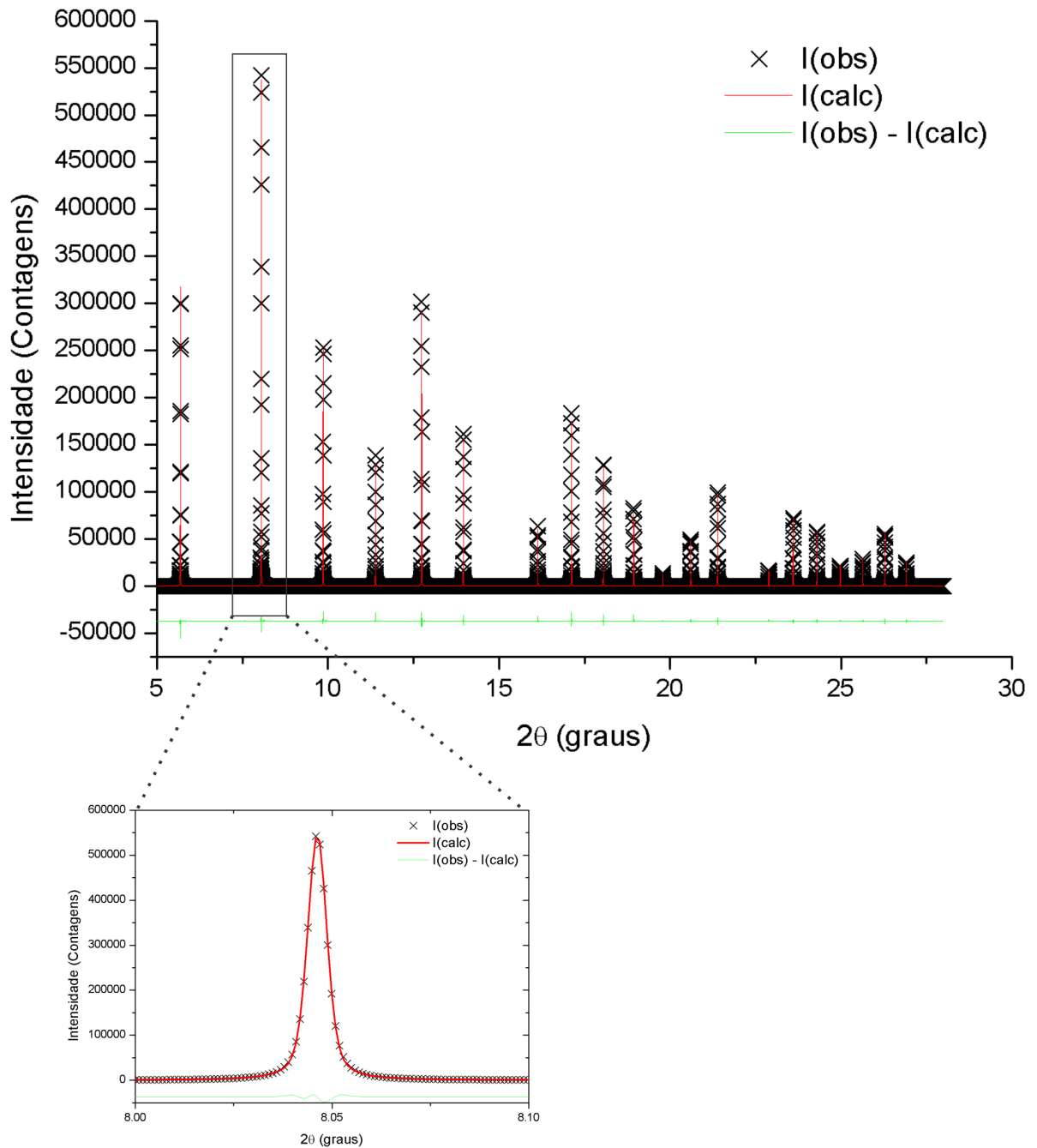


Fonte: o autor.

4.4.2.7 Amostra LaB_6 (SRM 660b)

A Figura 50 mostra o refinamento do difratograma da amostra LaB_6 (SRM 660b), com ampliação do pico mais intenso.

Figura 50 – Refinamento do perfil da amostra LaB_6 (SRM 660b) medida no APS.



Fonte: o autor.

4.4.2.8 Gráfico de Williamson-Hall da amostra LaB₆ (660b)

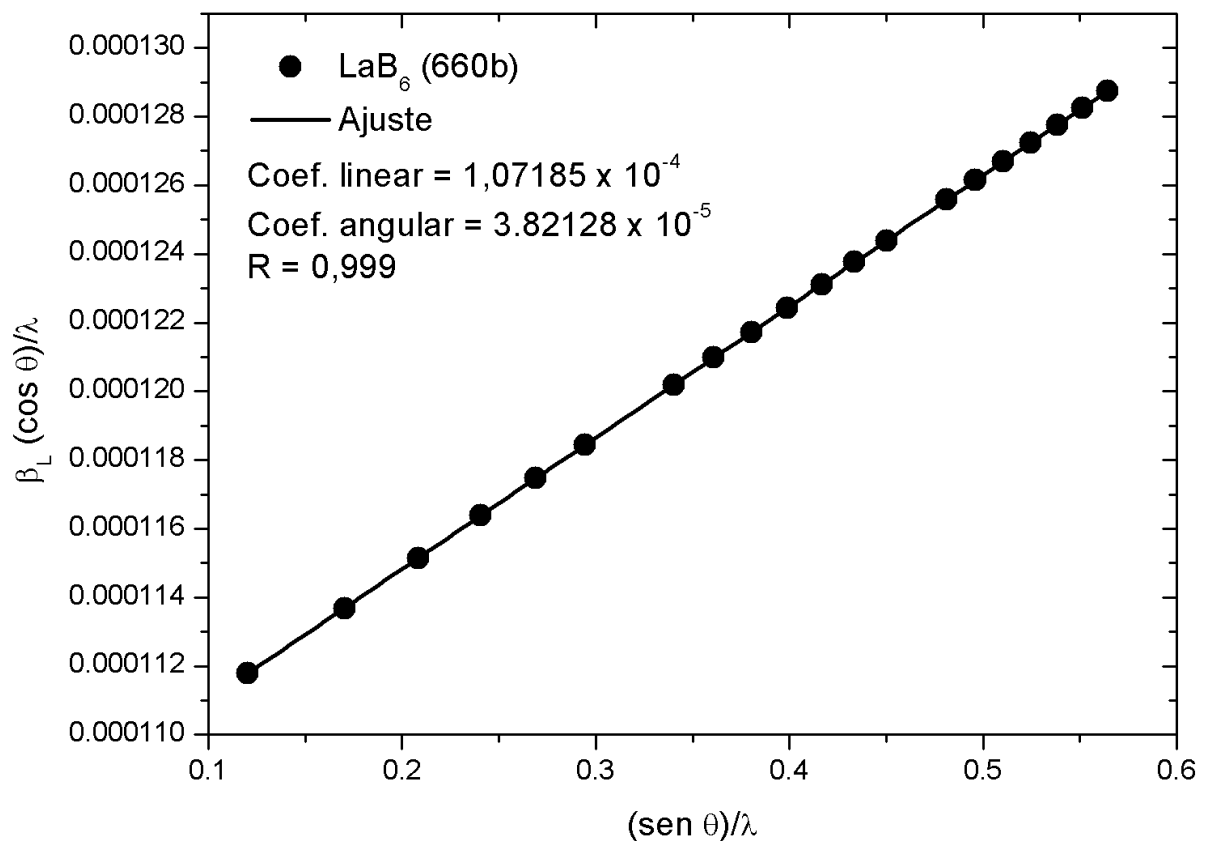
A partir da Figura 51, foi possível calcular o tamanho e a microdeformação como

$$D = 0,9\mu m, \quad (4.28)$$

e

$$\varepsilon = 0,0000095 = 0,00095\%. \quad (4.29)$$

Figura 51 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra LaB₆ (660b). O tamanho e a microdeformação foram calculados como $D = 0,9 \mu m$ e $\varepsilon = 0,00095 \%$.



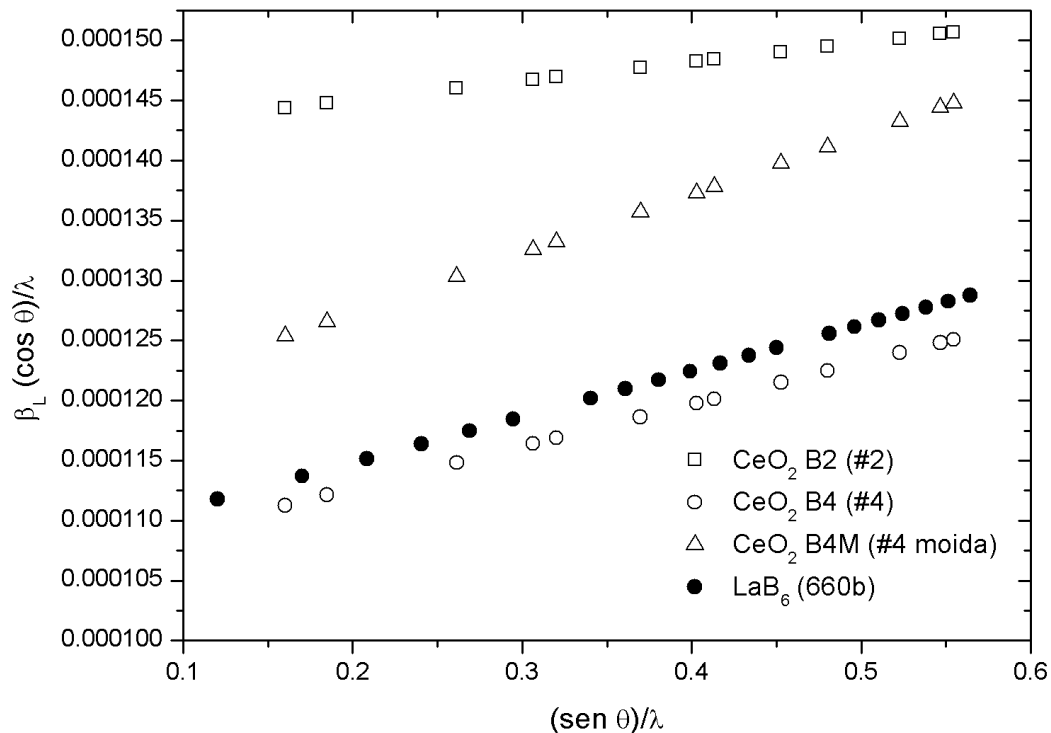
Fonte: o autor.

A Figura 52 mostra uma visão geral das curvas de Williamson-Hall para as amostras #2, #4, #4 moída e LaB₆ (SRM 660b) que foram apresentadas anteriormente. A Tabela 7 resume os resultados para tamanho e microdeformação destas amostras refinadas com o GSAS. Nota-se ainda, que os resultados não apresentam divergências significantes. Sendo que o valor

encontrado para o tamanho de cristalido do LaB_6 em $0,9 \mu\text{m}$ está quase que em conformidade com a certificação desse material, da qual fornece um tamanho de $0,7 \mu\text{m}$.

As microdeformações dessas amostras podem ser consideradas desprezíveis. Segundo a Tabela 7, a amostra de óxido de cério #4 moída foi quem apresentou a microdeformação mais elevada desse grupo de amostras. Esse efeito pode ser visto no gráfico da Figura 52, onde a inclinação da reta da amostra #4 moída é visivelmente mais elevada que as demais. Como o coeficiente angular é proporcional à microdeformação, já era esperado que esta amostra apresentasse microdeformação um pouco mais elevada em relação às outras. Contudo, o valor ainda é pequeno, podendo assim, ser considerado desprezível.

Figura 52 – Gráfico com todas as curvas de Williamson-Hall para as amostras #2, #4, #4 moída e LaB_6 (660b).



Fonte: o autor.

Tabela 7 – Resumo dos tamanhos de cristalito e microdeformação das amostras com perfis medidos no síncrotron e refinados com o GSAS.

	CeO_2 (#2)	CeO_2 (#4)	CeO_2 (#4 moída)	LaB_6 (660b)
$D (\mu\text{m})$	0,7	0,9	0,8	0,9
$\varepsilon (\%)$	0,00039	0,00087	0,0012	0,00095

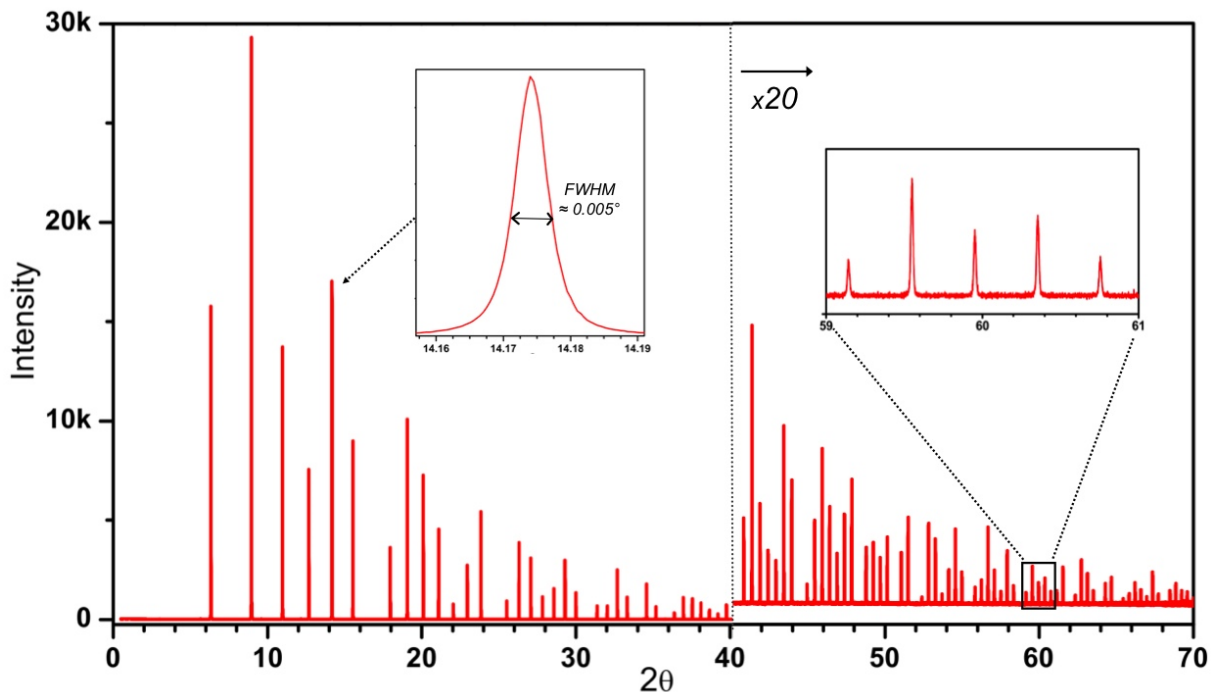
Fonte: o autor.

4.5 Refinamento software LRX

4.5.1 Radiação síncrotron

Uma das exigências que são feitas sobre um material padrão de referência, é que ele seja mensurado em uma fonte de radiação cuja as características do feixe incidente são as melhores possíveis. Dentre essas características, destacam-se a baixa divergência de feixe, monocromatismo e alta intensidade. Dessa maneira, algumas das amostras de óxido de cério, a saber, #2, #4 e #4 moída, foram enviadas à estação 11-BM do Advanced Photon Source. As características desta estação estão descritas na secção 2.4.2. O critério utilizado para a escolha dessas amostras se deu através da observação dos perfis de difração, e também de suas larguras à meia altura.

Figura 53 – Perfil de linha do hexaborreto de lantânio SRM660a medido no APS.



Fonte: www.anl.gov.

A Figura 53 mostra o perfil de difração do hexaborreto de lantânio medido no APS. A menor largura a meia altura medida é de aproximadamente 0,005°. Apesar desse valor servir de referência para a medida de qualquer material padrão de referência, o laboratório de raios X da Universidade Federal do Ceará enviou para o Argonne uma alíquota do LaB₆ SRM 660b para que seja comparada com as amostras de óxido de cério.

Os picos em destaque na Figura 56 são os picos mais intensos de cada amostra. A

Tabela 8 mostra os valores indicados pelo ajuste realizado com software HighScore Plus de cada um desses picos em destaque.

Tabela 8 – Larguras a meia altura dos picos em destaque da Figura 56.

Amostra	FWHM (β)
LaB ₆ 660b	0,00574
CeO ₂ (#4 moída)	0,006742
CeO ₂ (#4)	0,006570
CeO ₂ (#2)	0,006282

Fonte: o autor.

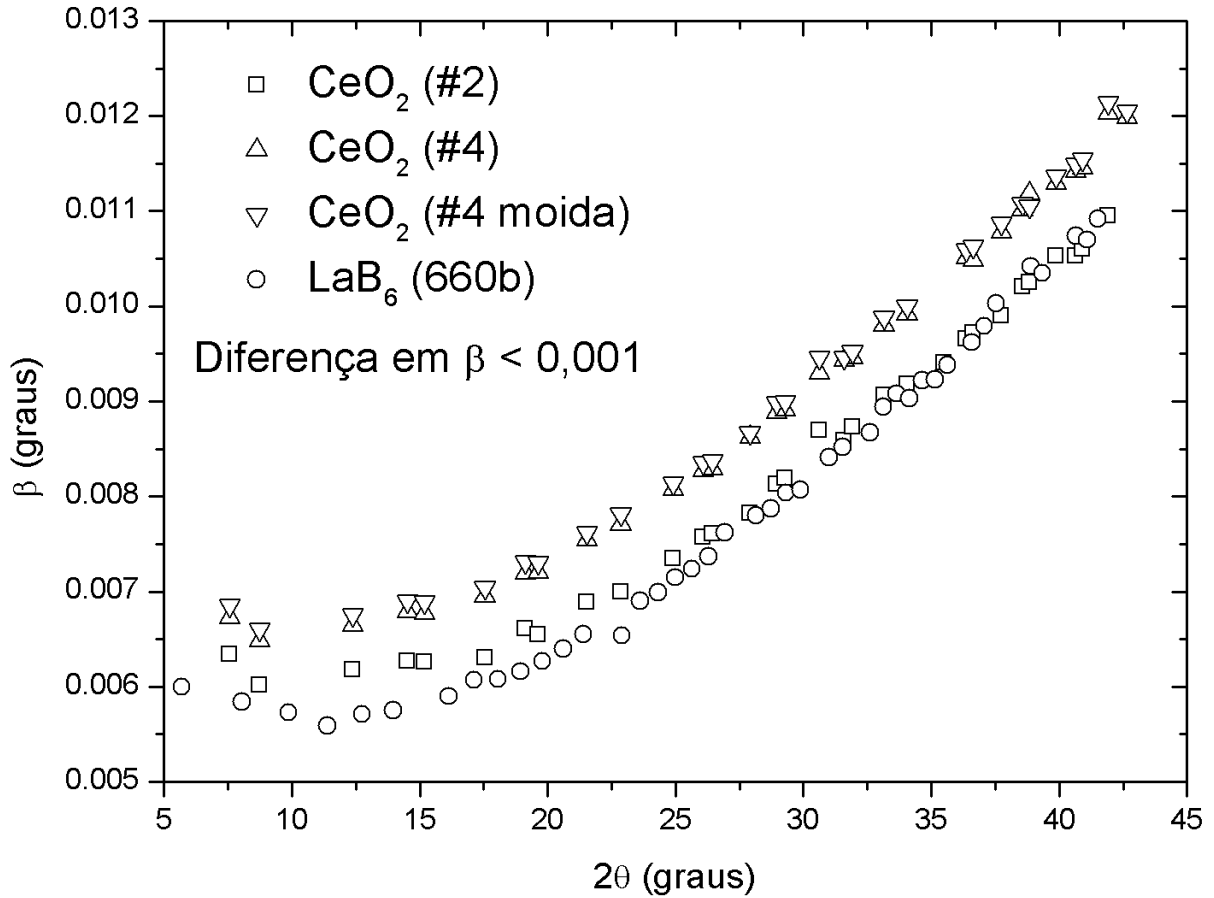
Conforme a Tabela 8, as larguras dos picos de difração mais intensos das amostras de LaB₆ e CeO₂, obtidas em um instrumento de alta resolução como síncrotron, são ligeiramente diferentes, < 0,001 grau (menor que o passo utilizado). Este resultado também pode ser visto em um gráfico do tipo β versus 2θ , como a Figura 54. A contribuição do instrumento para a largura dos picos de difração neste aparato é bem menor do que em um difratômetro convencional, e é mais fácil detectar a contribuição dos tamanho de cristalito ou microdeformação da amostra. A amostra #2 e o LaB₆ tem praticamente a mesma largura dos picos enquanto #4 tem larguras dos picos ligeiramente maiores. Isto confirma que a contribuição de tamanho e microdeformação do CeO₂ para as larguras dos picos são similares as contribuições do LaB₆, entretanto, estas amostras podem ser usadas para remover a largura instrumental.

Sobre os pontos da Figura 54 foi realizado um ajuste e a partir de tal, retirado valores de U, V e W. A largura dos picos da amostra #2 é quase a mesma do LaB₆ e menor que #4 por aproximadamente 0,001 grau (diferença em $\beta < 0,001$, conforme Figuras 54 e 55). Os efeitos da moagem nas larguras são negligenciáveis. Os pontos para cada amostra seguem a curva típica de Caglioti-Paoletti-Ricci (1958) com $U = 9,66 \pm 0,28 \times 10^{-4}$, $V = -1,54 \pm 0,14 \times 10^{-4}$ e $W = 3,68 \pm 0,16 \times 10^{-5}$ para o LaB₆ e #2, e $U = 8,94 \pm 0,46 \times 10^{-4}$, $V = -9,23 \pm 0,23 \times 10^{-5}$ e $W = 4,32 \pm 0,27 \times 10^{-5}$ para #4. As barras de erro são, em média, do tamanho dos pontos e foram omitidas para a melhor visualização.

De acordo com a Equação 2.32, a contribuição lorentziana para o pico de difração tem uma dependência linear com as larguras devidas ao tamanho de cristalito e microdeformação, respectivamente. A principal consequência deste fato, é a Equação de Williamson-Hall, que é a equação de uma reta. Isto está demonstrado na Equação 2.37.

Wang e colaboradores realizaram medidas do hexaboreto de lantânio 660a na estação

Figura 54 – Comparativo das larguras a meia altura das amostras de CeO₂ e LaB₆ medidos em uma fonte síncrotron.



Fonte: o autor.

11-BM do Laboratório Nacional Argonne, e a partir dos ajustes realizados nos picos, foram capazes de quantificar o tamanho de cristalito, e as divergências do feixe (WANG *et al.*, 2008). As larguras à meia altura foram calculadas a partir da equação,

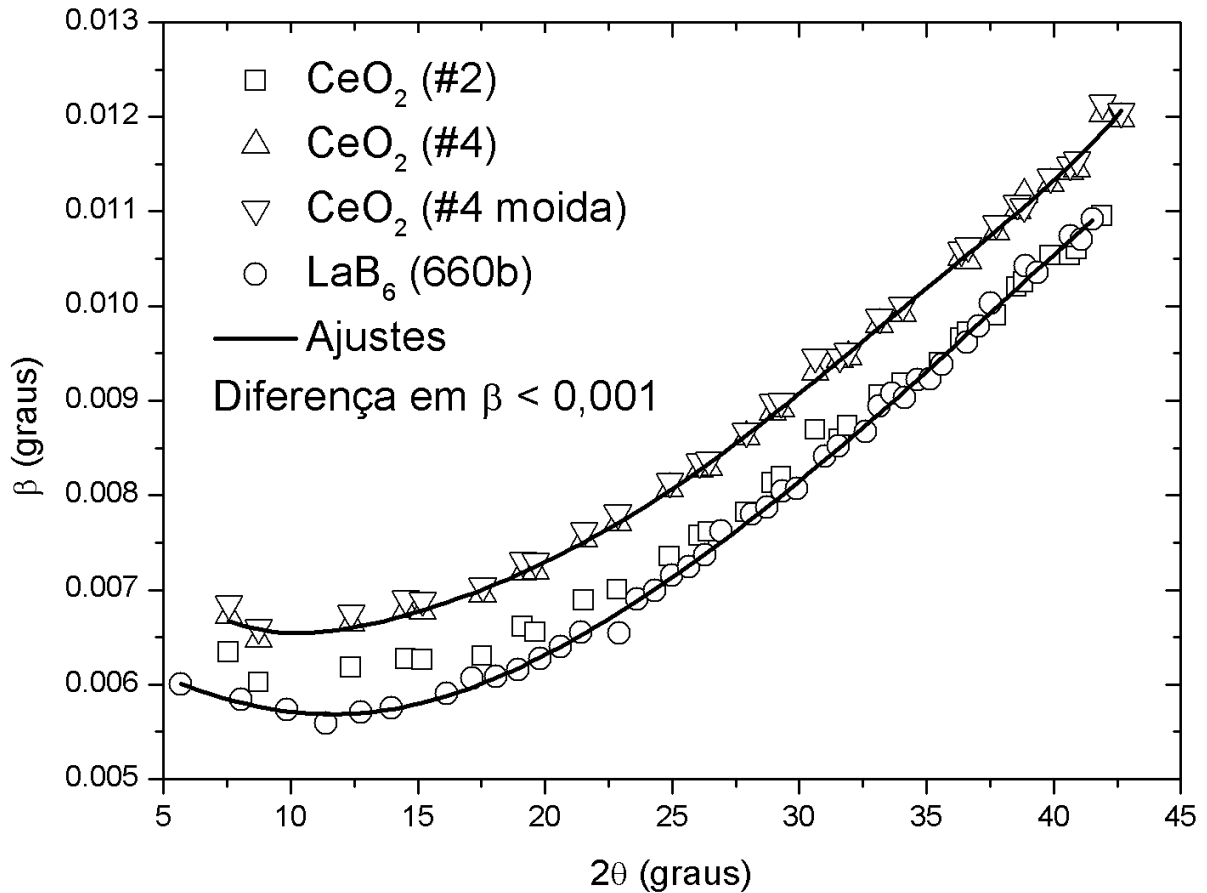
$$FWHM(2\theta)^2 = \left(\Delta\tau_p^2 + \frac{\Delta_m^2}{2} \right) \left(\frac{\tan \theta_a}{\tan \theta_m} - 2 \frac{\tan \theta}{\tan \theta_m} \right)^2 + \Delta_a^2 + \Delta_f^2, \quad (4.30)$$

onde FWHM é a largura a meia altura do pico¹, $\Delta\tau_p$ é a divergência residual da fonte após o espelho colimador, $\Delta\tau_f$ é a divergência do feixe após o espelho focalizador, Δ_m é a largura de Darwin do cristal monocromador e Δ_a a largura de Darwin do cristal analisador. A Figura 13 mostra exatamente onde se "localizam" as divergências $\Delta\tau_p$ e $\Delta\tau_f$.

Os ajustes feitos por Wang e colaboradores resultaram em $\Delta\tau_p = 7 \mu\text{rad}$ e $\Delta\tau_f = 89 \mu\text{rad}$. Com o gráfico de Williamson-Hall, estimaram o valor de $0,8 \mu\text{m}$ para o tamanho de cristalito do LaB₆ SRM 660a (WANG *et al.*, 2008).

¹ Neste trabalho, considera-se que $FWHM = \beta$.

Figura 55 – Ajuste da função de Caglioti-Paoletti-Ricci sobre os pontos das amostras de CeO_2 e LaB_6 .



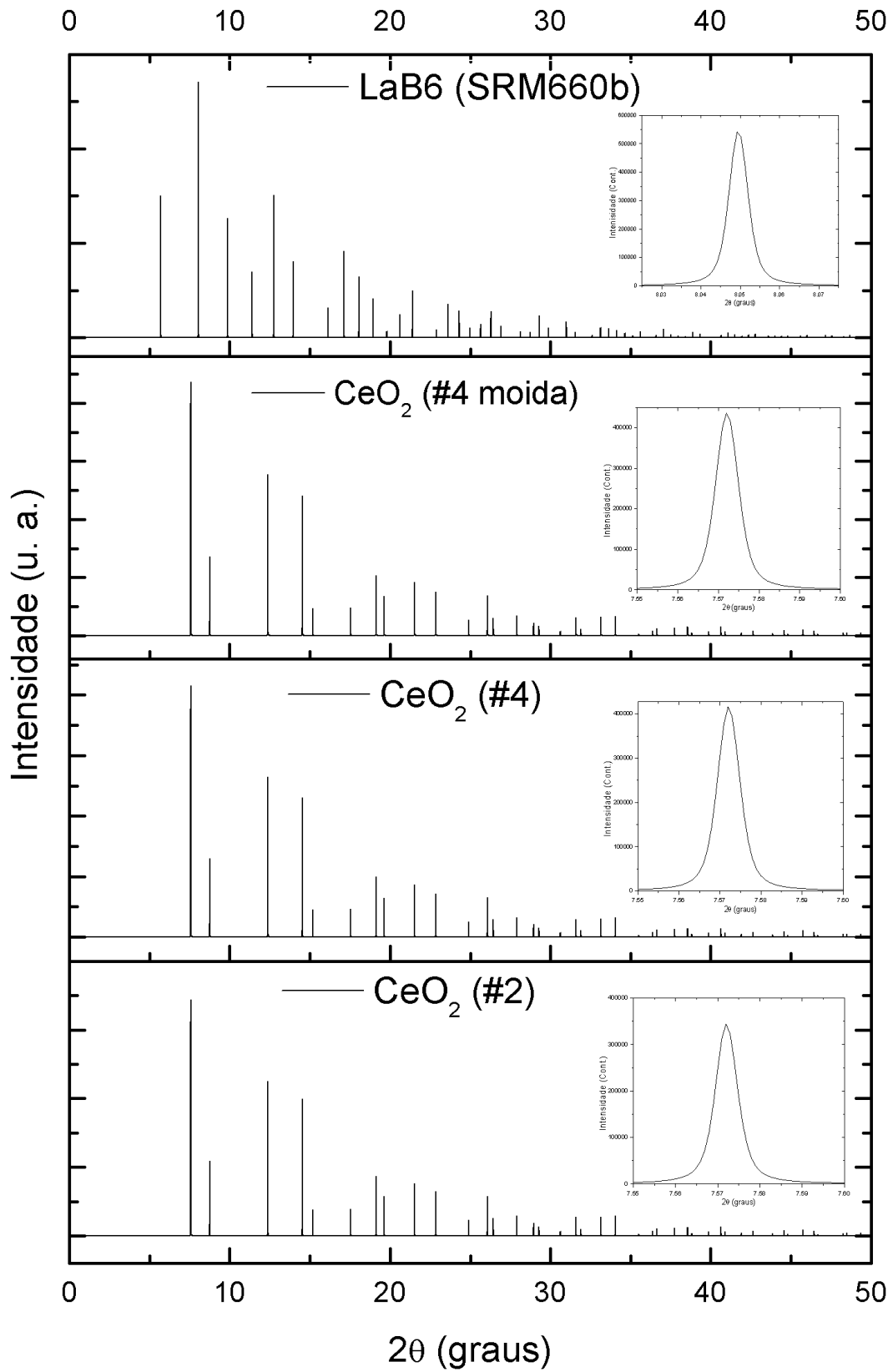
Fonte: o autor.

Com o auxílio de um software em desenvolvimento por um dos membros da equipe do Laboratório de Raios X (LRX) da Universidade Federal do Ceará (UFC), foi possível refinar os picos das amostras #2, #4, #4 moída e do LaB_6 SRM 660b enviado pelo Laboratório de Raios X para medições no Argonne. O programa em desenvolvimento é baseado na teoria cinemática da difração de raios X, afim de que os resultados pudessem ser comparados com os apresentados no trabalho de Wang e colaboradores (WANG *et al.*, 2008). Dessa forma, os dados da amostra padrão LaB_6 SRM 660a foram coletados a partir da homepage da estação 11-BM do Laboratório Nacional Argonne² e foram refinados pelo software em desenvolvimento. Aqui, o programa será identificado por "software LRX". Na Tabela 9 estão apresentados os valores das divergências calculadas para o feixe da estação 11-BM, de acordo com a Equação 4.30.

Nota-se que há uma pequena divergência entre os valores obtidos pelo software LRX com relação aos resultados de Wang e colaboradores, com relação a amostra LaB_6 660a. Contudo, os valores são aproximadamente os mesmos para $\Delta\tau_p$ quando se faz a comparação das

² <http://11bm.xray.aps.anl.gov/>

Figura 56 – Difratomogramas do hexaboreto de lantânio 660a e das amostras de óxido de cério medidas no Argonne.



Fonte: o autor.

amostras entre si (#2, #4, #4 moída, LaB₆ 660b e LaB₆ 660a). Acredita-se que essa diferença tenha sido causada pelo modo como as larguras a meia altura foram calculadas. Enquanto Wang e colaboradores ajustaram pico a pico, no software foi refinado o perfil inteiro de todas as amostras. De acordo com o refinamento das amostras de óxido de cério, as contribuições do feixe da fonte da estação 11-BM variam de 0,0005° a 0,0007°, enquanto a medida do hexaboreto de lantânio 660b foi de 0,0006°. Esses valores são cerca de um décimo da largura à meia altura (à baixo ângulo) das amostras, que podem ser vistas nos gráficos das Figuras 54 ou 55. Destaca-se ainda que a principal diferença entre o LaB₆ 660a e 660b, de acordo com os seus certificados, está no tamanho de domínio, que tem valores de 2,0 μm e 0,7 μm, respectivamente (CLINE *et al.*, 2000; CLINE *et al.*, 2010).

Tabela 9 – Comparativo das divergências do feixe da estação 11-BM.

	LaB ₆ 660a (WANG <i>et al.</i> , 2008)	CeO ₂ (#2)	CeO ₂ (#4)	CeO ₂ (#4 moída)	LaB ₆ 660b (LRX)	LaB ₆ 660a* (APS)
$\Delta\tau_p$	7 μrad	9 μrad	12 μrad	11 μrad	11 μrad	11 μrad
$\Delta\tau_f$	89 μrad	71 μrad	86 μrad	84 μrad	69 μrad	69 μrad

Fonte: o autor.

Nota: Os valores apresentados foram aproximados conforme as regras de arredondamento. *Para a amostra LaB₆ 660a (APS), os valores das divergências, simulados pelo software LRX foram $\Delta\tau_p = 10,6 \mu\text{rad}$ e $\Delta\tau_f = 68,8 \mu\text{rad}$. Para LaB₆ 660b (LRX) foram $\Delta\tau_p = 11,2 \mu\text{rad}$ e $\Delta\tau_f = 68,9 \mu\text{rad}$.

4.5.2 Gráficos de Williamson-Hall

Para o cálculo do tamanho de cristalito, foi retirada a contribuição lorentziana da largura a meia altura do perfil das amostras #2, #4, #4 moída e LaB₆ 660b. O modelo utilizado pelo software LRX foi

$$\beta_L = Y \tan \theta + \frac{X}{\cos \theta}, \quad (4.31)$$

em que β_L representa a largura lorentziana de cada pico. A Tabela 10 mostra as larguras lorentzianas (em graus) dos perfis das amostras. A partir desses valores, foi gerado o gráfico de Williamson-Hall para cada amostra e feito os comparativos.

Tabela 10 – Valores das larguras lorentzianas das amostras #2, #4, #4 moída e LaB₆ 660b medidas na estação 11-BM.

2θ (CeO ₂)	β_L (#2)	β_L (#4)	β_L (#4 moída)	2θ (LaB ₆)	β_L (LaB ₆ 660b)
7,57213	0,00338	0,00289	0,00319	5,68955	0,00312
8,74567	0,00355	0,00301	0,00331	8,04955	0,00321
12,3803	0,00377	0,00320	0,00349	9,86271	0,00316
14,5279	0,00382	0,00329	0,00359	11,3932	0,00318
15,1776	0,00410	0,00352	0,00388	12,7432	0,00326
17,5428	0,00413	0,00352	0,00388	13,9653	0,00335
19,1310	0,00420	0,00361	0,00391	16,1392	0,00343
19,6328	0,00430	0,00367	0,00405	17,1253	0,00355
21,5280	0,00448	0,00379	0,00415	18,0592	0,00356
22,8510	0,00462	0,00390	0,00431	18,9486	0,00385
24,9081	0,00485	0,00416	0,00454	19,7994	0,00389
26,0692	0,00498	0,00430	0,00467	20,6166	0,00397
26,4457	0,00505	0,00440	0,00476	21,4038	0,00383
27,9043	0,00520	0,00453	0,00489	22,9010	0,00388
28,9538	0,00528	0,00459	0,00499	23,6158	0,00405
29,2960	0,00531	0,00462	0,00501	24,3107	0,00413
30,6299	0,00545	0,00477	0,00516	24,9875	0,00433
31,5968	0,00557	0,00488	0,00527	25,6476	0,00435
31,9133	0,00563	0,00492	0,00531	26,2921	0,00423
33,1521	0,00572	0,00503	0,00542	28,1436	0,00453
34,0548	0,00585	0,00514	0,00553	28,7363	0,00450
35,5145	0,00617	0,00540	0,00583	29,3180	0,00453
36,3658	0,00615	0,00539	0,00583	29,8894	0,00464
36,6457	0,00620	0,00543	0,00589	31,0034	0,00476
37,7477	0,00635	0,00558	0,00604	31,5471	0,00476
38,5565	0,00651	0,00576	0,00615	33,1301	0,00492
38,8229	0,00643	0,00564	0,00608	33,6431	0,00497
39,8736	0,00662	0,00586	0,00631	34,1492	0,00503
40,6467	0,00669	0,00589	0,00635	34,6488	0,00508
40,9018	0,00672	0,00592	0,00638	35,1422	0,00512
41,9090	0,00684	0,00597	0,00646	35,6296	0,00521
42,6517	0,00696	0,00615	0,00661	36,5875	0,00537
43,8668	0,00710	0,00625	0,00673	37,0585	0,00543
44,5832	0,00719	0,00633	0,00681	37,5244	0,00540
44,8199	0,00722	0,00636	0,00684	37,9854	0,00545
45,7574	0,00737	0,00653	0,00697	38,4416	0,00551
46,4507	0,00745	0,00658	0,00708	38,8934	0,00558
46,6801	0,00746	0,00660	0,00708	39,3408	0,00555
48,2621	0,00766	0,00680	0,00728	40,6582	0,00567
48,4849	0,00769	0,00683	0,00732	41,0895	0,00587
49,3686	0,00791	0,00698	0,00752	41,5171	0,00576
				41,9412	0,00583
				42,3618	0,00589
				42,7790	0,00588
				43,6038	0,00602
				44,0116	0,00616
				44,4163	0,00615
				44,8182	0,00615
				45,6136	0,00634
				46,0072	0,00629
				47,1728	0,00642

2θ (CeO ₂)	β_L (#2)	β_L (#4)	β_L (#4 moída)	2θ (LaB ₆)	β_L (LaB ₆ 660b)
				47,5565	0,00656
				47,9379	0,00652
				48,3169	0,00656
				48,6937	0,00662
				49,0684	0,00670
				49,8115	0,00680

Fonte: o autor.

4.5.2.1 Amostra CeO₂B2 (#2)

O gráfico apresentado na Figura 57 mostra o ajuste feito sobre os pontos medidos na amostra #2. A partir do ajuste é possível retirar informações como os coeficientes angular e linear que fornecem dados sobre a microdeformação e tamanho de cristalito, respectivamente. De acordo com a Equação 2.37 e com base no ajuste feito, tem-se que:

$$\frac{K}{D} = 1,0337 \times 10^{-4} \quad (4.32)$$

$$4\varepsilon = 1,92215 \times 10^{-4} \quad (4.33)$$

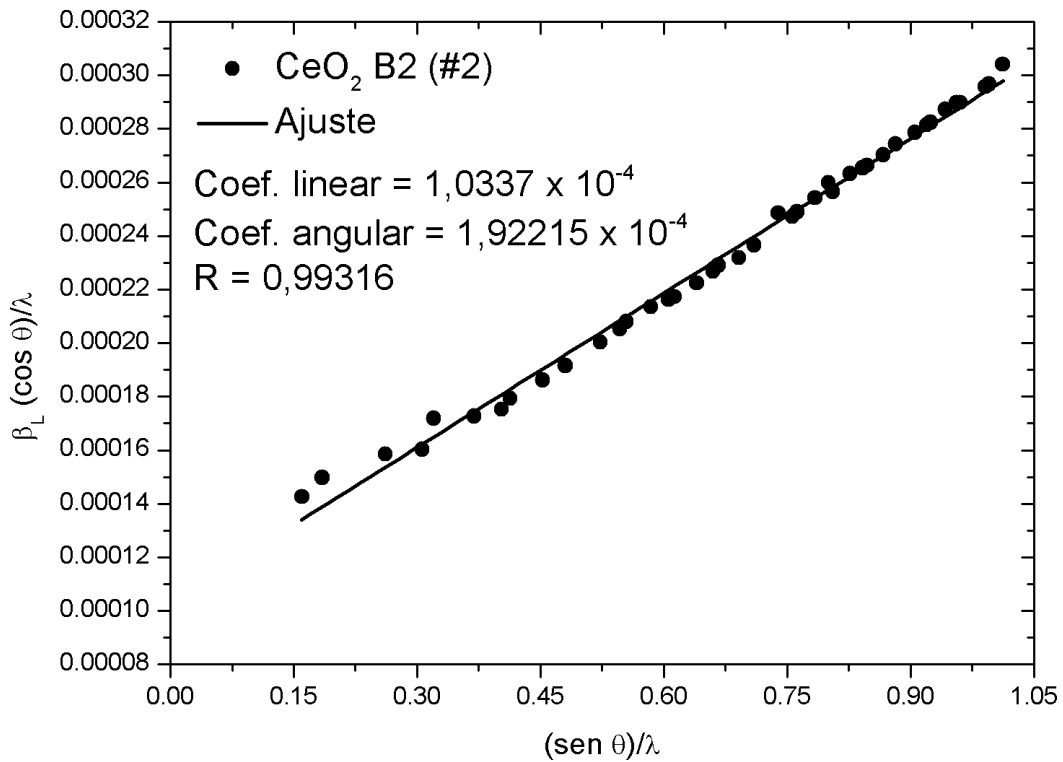
Considerando o valor de K igual a unidade, da Equação 4.32, o tamanho de cristalito (D) tem valor

$$D = 0,9\mu m, \quad (4.34)$$

e a microdeformação:

$$\varepsilon = 0,000048 = 0,0048\%. \quad (4.35)$$

Figura 57 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra #2 medidas na estação 11-BM com perfil simulado pelo software LRX. O ajuste dos pontos revelaram os valores do coeficiente linear igual a $1,0337 \times 10^{-4}$ e coeficiente angular $1,92215 \times 10^{-4}$.



Fonte: o autor.

4.5.2.2 Amostra $\text{CeO}_2\text{B4}$ (#4)

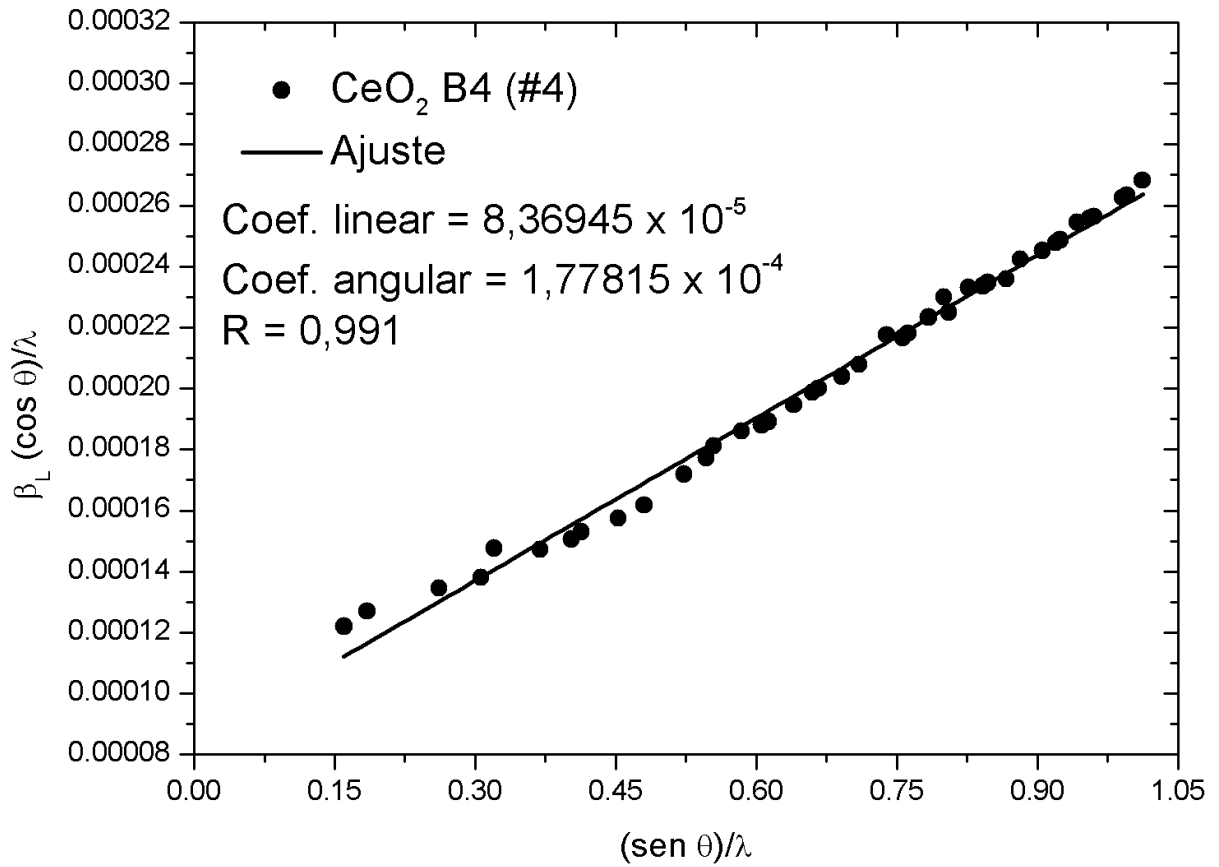
Seguindo o modelo apresentado na seção anterior, a partir dos coeficientes linear e angular apresentados na Figura 58, determina-se o tamanho de cristalito em aproximadamente

$$D = 1,1 \mu\text{m}, \quad (4.36)$$

e a microdeformação:

$$\varepsilon = 0,000044 = 0,0044\%. \quad (4.37)$$

Figura 58 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra #4 medidas na estação 11-BM com perfil simulado pelo software LRX. O ajuste dos pontos revelaram os valores do coeficiente linear igual a $8,36945 \times 10^{-5}$ e coeficiente angular $1,77815 \times 10^{-4}$.



Fonte: o autor.

4.5.2.3 Amostra CeO₂B4M (#4 moída)

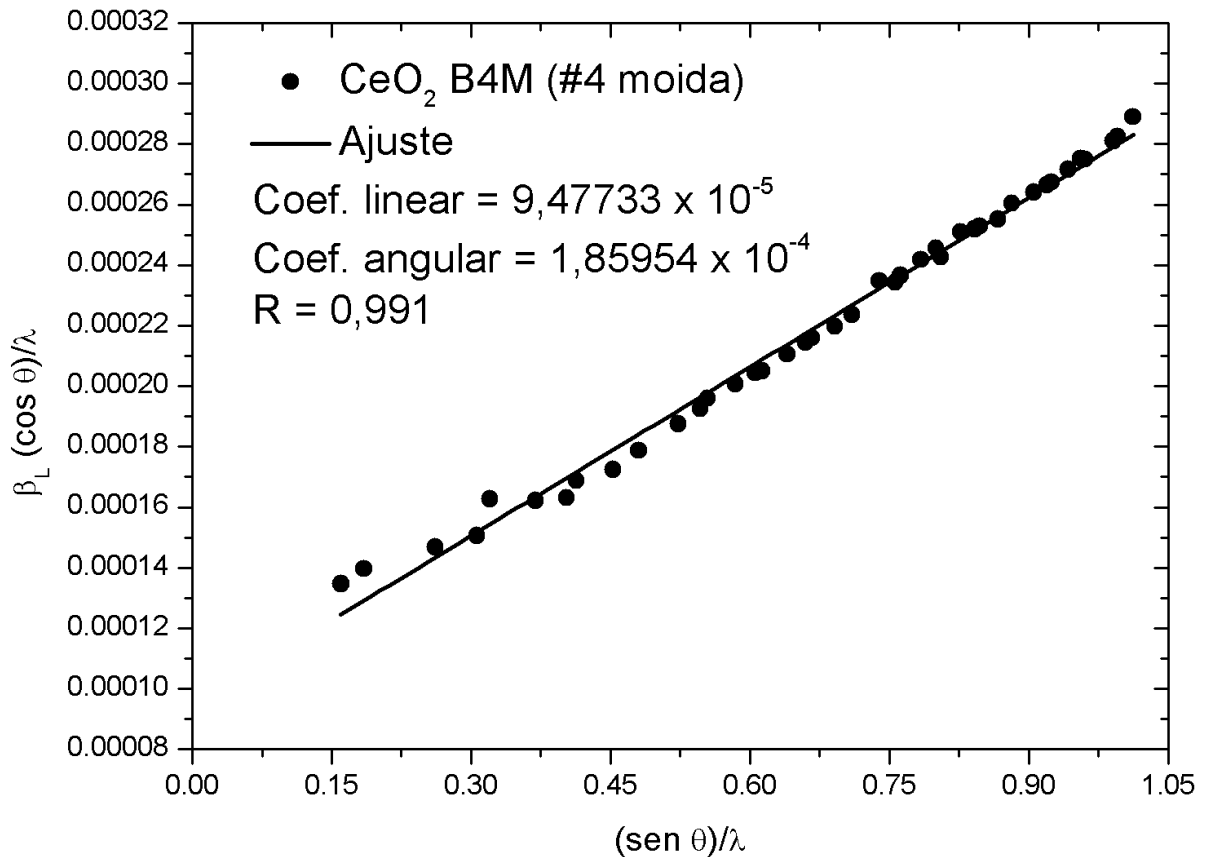
De acordo com a Figura 59, a partir dos coeficientes linear e angular, determina-se o tamanho de cristalito em aproximadamente

$$D = 1,0\mu m, \quad (4.38)$$

e a microdeformação:

$$\varepsilon = 0,000046 = 0,0046\%. \quad (4.39)$$

Figura 59 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra #4 moída medidas na estação 11-BM com perfil simulado pelo software LRX. O ajuste dos pontos revelaram os valores do coeficiente linear igual a $9,47733 \times 10^{-5}$ e coeficiente angular $1,85954 \times 10^{-4}$.



Fonte: o autor.

4.5.2.4 Amostra LaB₆ SRM 660a

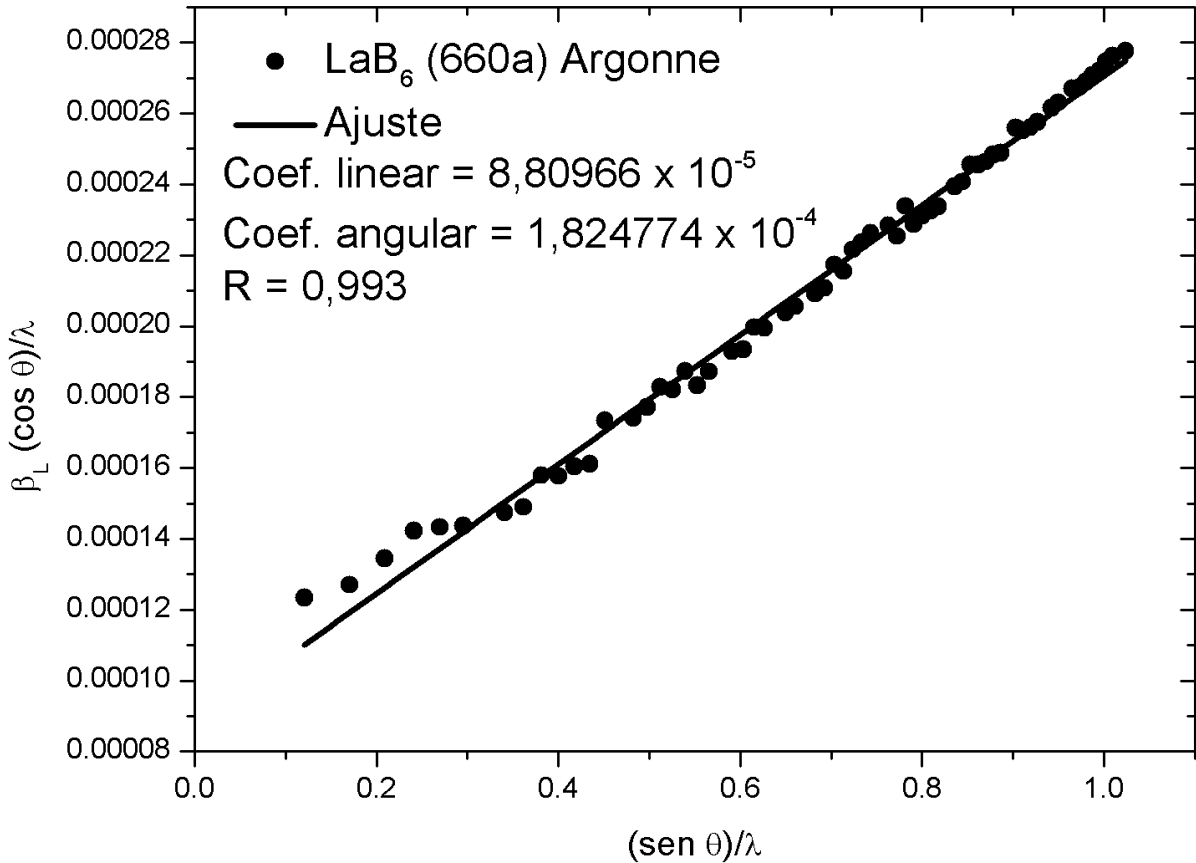
Os dados desta amostra foram coletados diretamente do site do Laboratório Nacional Argonne. O perfil foi refinado com uso do software LRX. Considerando a Figura 60, retira-se a partir dos coeficientes linear e angular, o tamanho de cristalito em aproximadamente

$$D = 1,1\mu\text{m}, \quad (4.40)$$

e a microdeformação:

$$\varepsilon = 0,000045 = 0,0045\%. \quad (4.41)$$

Figura 60 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra LaB₆ SRM 660a Argonne medidas na estação 11-BM com perfil simulado pelo software LRX. O ajuste dos pontos revelaram os valores do coeficiente linear igual a $8,80966 \times 10^{-5}$ e coeficiente angular $1,824774 \times 10^{-4}$.



Fonte: o autor.

4.5.2.5 Amostra LaB₆ SRM 660b

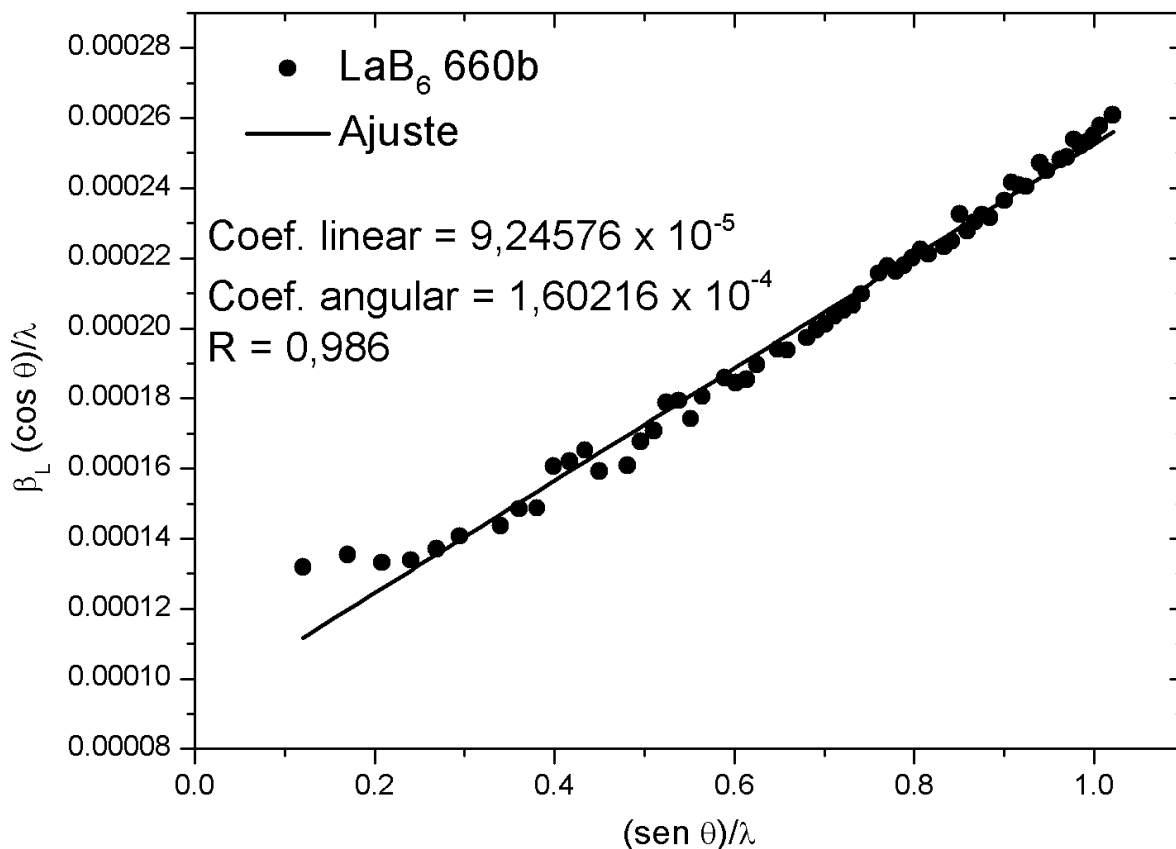
Esta amostra foi enviada para o Laboratório Nacional Argonne pelo Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará (UFC), para medições com a finalidade de comparar com as amostras de óxido de cério. Considerando a Figura 61, retira-se a partir dos coeficientes linear e angular, o tamanho de cristalito em aproximadamente

$$D = 1,1 \mu m, \quad (4.42)$$

e a microdeformação:

$$\varepsilon = 0,000040 = 0,0040\%. \quad (4.43)$$

Figura 61 – Gráfico de Williamson-Hall para amostra LaB_6 SRM 660b medidas na estação 11-BM com perfil simulado pelo software LRX. O ajuste dos pontos revelaram os valores do coeficiente linear igual a $9,24576 \times 10^{-5}$ e coeficiente angular $1,60216 \times 10^{-4}$.



Fonte: o autor.

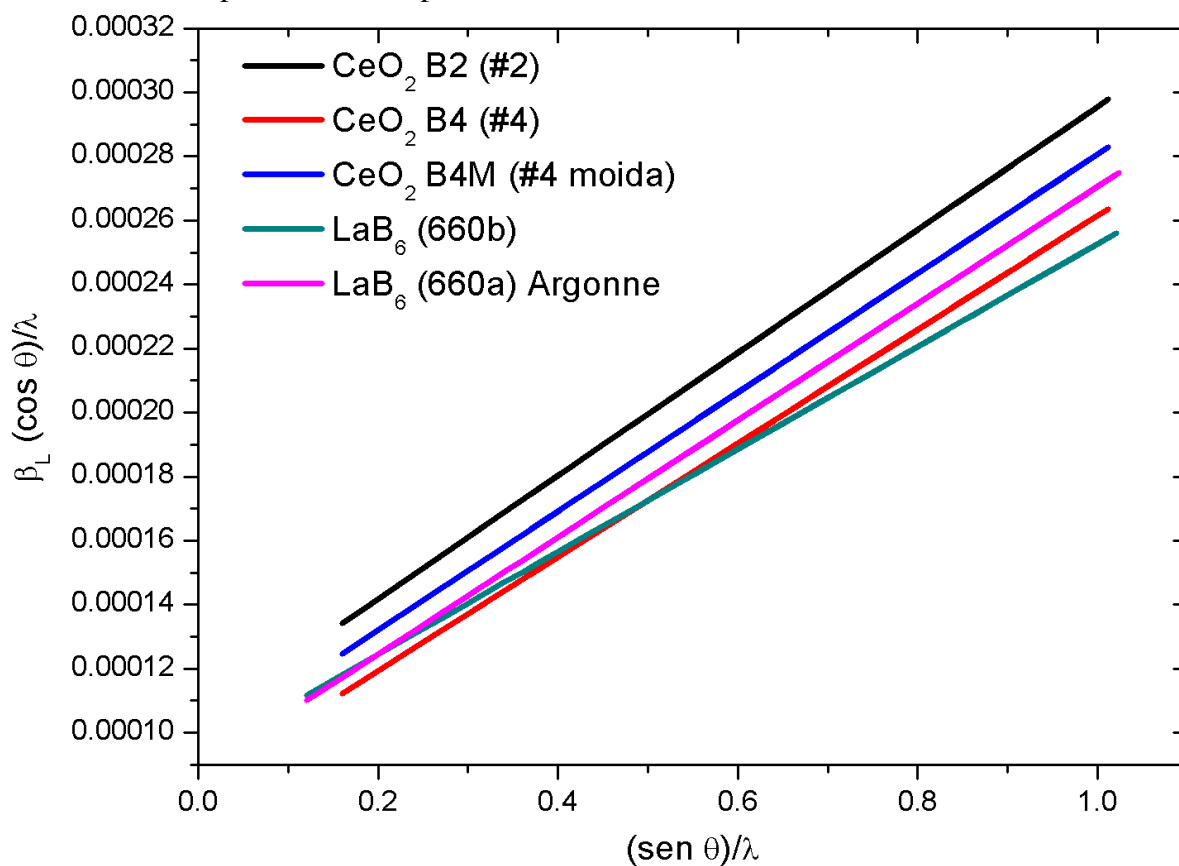
4.5.2.6 Comparativo dos ajustes

A Figura 62 apresenta a comparação entre os ajustes de Williamson-Hall para as amostras que tiveram os perfis simulados, inclusive a amostra "LaB₆ (SRM 660a) Argonne" da qual os dados foram coletados diretamente do site do Laboratório Nacional Argonne.

Nota-se que a diferença entre os ajustes é inferior a 0,0001 e que as retas são praticamente paralelas, o que era de se esperar, pois, o coeficiente angular de cada uma é aproximadamente o mesmo. A exceção é o LaB_6 (SRM 660b) cuja inclinação foi inferior as demais amostras. Isto é consequência do fato que o LaB_6 tem a menor microdeformação. Porém, os valores estão muito aproximados, de modo que para todas as amostras pode-se considerar microdeformação desprezível.

A Tabela 11 resume os resultados para tamanhos e microdeformação das amostras analisadas. Todos esses resultados foram obtidos à partir do refinamento baseado no software LRX. Segundo a Tabela 11, os resultados de tamanho e microdeformação das amostras de óxido

Figura 62 – Gráfico comparativo dos ajustes de Williamson-Hall para as amostras #2, #4, #4 moída, LaB₆ (SRM 660b) e LaB₆ (SRM 660a) Argonne, medidas na estação 11-BM com perfil simulado pelo software LRX.



Fonte: o autor.

de cério são bastantes similares aos das duas amostra de hexaboreto de lantânio.

Tabela 11 – Resumo dos tamanhos de cristalito e microdeformação das amostras com perfis simulados pelo software LRX a partir dos resultados da estação 11-BM.

	CeO ₂ (#2)	CeO ₂ (#4)	CeO ₂ (#4 moída)	LaB ₆ SRM 660b (LRX)	LaB ₆ SRM 660a (APS)
<i>D</i> (μm)	0,9	1,1	1,0	1,1	1,1
<i>ε</i> (%)	0,0048	0,0044	0,0046	0,0040	0,0045

Fonte: o autor.

5 CONCLUSÃO

Considerando a quantidade de trabalhos e técnicas desenvolvidas para sintetizar óxido de cério, tanto o difratograma apresentado na Figura 14 quanto as microscopias de transmissão contidas nas Figuras 15 e 16 indicam que a síntese apresentada neste trabalho tem alto potencial para a produção de nanopartículas de CeO_2 . O cálculo do tamanho de cristalito pela Equação de Scherrer indicou, com base no padrão de difração da Figura 14, ser da ordem de 4 nm, que foi confirmado pela microscopia eletrônica de transmissão.

As taxas de aquecimento testadas neste trabalho não mostraram ter relevância significativa, quando comparadas entre si, para a largura dos picos de difração. Também não apresentaram um padrão que pudesse prever quais geram larguras maiores ou menores. Portanto, quaisquer taxas de aquecimento, sejam 5 ou 15°C/min produzem larguras que podem ser consideradas como contribuições instrumentais. De maneira similar, as amostras que foram submetidas a moagem apresentaram larguras de pico comparáveis as amostras que não foram submetidas a este processo.

As larguras dos picos foram calculadas de três formas diferentes. Fazendo o ajuste pico a pico com o software HighScore Plus, com o refinamento feito por um software em desenvolvimento no Laboratório de Raios X e pelo refinamento com o programa GSAS. Para todos os casos, as larguras indicaram tamanhos de cristalitos em que os valores são pouco divergentes. Foi possível ainda, determinar os valores das divergências da fonte após o espelho colimador e do feixe após o espelho focalizador da estação 11-BM do Laboratório Nacional Argonne.

Com o auxílio dos softwares de refinamento, foi possível retirar a contribuição lorentziana da largura total e assim, gerar as curvas de Williamson-Hall, das quais se determinou os tamanhos e microdeformação das amostras. Todas as amostras se mostraram com um nível de microdeformação baixo, podendo ser considerado desprezível.

Todos os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com o LaB_6 (SRM 660b), que é atualmente o material utilizado para determinação da largura instrumental. As larguras dos picos, tamanhos de cristalito e microdeformação das amostras de óxido de cério sintetizadas de acordo com esta proposta foram comparáveis às do LaB_6 . Portanto, a metodologia apresentada neste trabalho para a síntese do óxido de cério, se mostrou satisfatória para a determinação da contribuição instrumental nos perfis de difração. Dessa maneira, esta proposta pode atender a pesquisadores com baixos recursos financeiros em laboratórios de pequeno porte.

O custo envolvido neste processo de síntese é de aproximadamente R\$ 175,00 para a produção de 7 g de CeO₂, enquanto que 6 g de LaB₆ custam, hoje, aproximadamente R\$ 4192,00.

REFERÊNCIAS

- AUDEBRAND, N.; AUFRÉDIC, J.-P.; LOUËR, D. An x-ray powder diffraction study of the microstructure and growth kinetics of nanoscale crystallites obtained from hydrated cerium oxides. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 12, n. 6, p. 1791–1799, 2000.
- AUTHIER, A. **Dynamical Theory of X-Ray Diffraction**. [S.l.]: Springer, 2006.
- AZÁROFF, L. V. **Elements of X-Ray Crystallography**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1968. 610 p.
- AZÁROFF, L. V.; BUERGER, M. J. **The Powder Method in X-Ray Crystallography**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1958. 342 p.
- BALZAR, D. *et al.* Size–strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. **Journal of Applied Crystallography**, v. 37, n. 6, p. 911–924, 2004.
- BATISTA, A. M. L. **Síntese do padrão difratométrico de óxido de cério para determinação da largura instrumental**. Dissertação (Mestrado) — 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- BLACK, D. R.; WINDOVER, D.; HENINS, A.; FILLIBEN, J.; CLINE, J. P. Standard Reference Material 660b for x-ray metrology. In: **Denver X-ray conference on Applications of X-ray Analysis**. [S.l.: s.n.], 2010. v. 54, p. 140.
- BRAGA, T. P.; DIAS, D. F.; SOUSA, M. F. de; SOARES, J. M.; SASAKI, J. M. Synthesis of air stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol–gel method using a rotary oven. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, n. 3, p. 408–417, 2015.
- BURTON, A. W.; ONG, K.; REA, T.; CHAN, I. Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the scherrer equation: a critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1, p. 75–90, 2009.
- CERVELLINO, A.; FRISON, R.; BERTOLOTTI, F.; GUAGLIARDI, A. Debussy 2.0: the new release of a debye user system for nanocrystalline and/or disordered materials. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, n. 6, p. 2026–2032, 2015.
- CHEARY, R. W.; COELHO, A. A.; CLINE, J. P. Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers. **Journal of Research of the National Institute of Standard and Technology**, v. 109, n. 1, p. 1–25, 2004.
- CHEN, H.-I.; CHANG, H.-Y. Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. **Ceramics International**, Elsevier, v. 31, n. 6, p. 795–802, 2005.
- CHEN, J.-C.; CHEN, W.-C.; TIEN, Y.-C.; SHIH, C.-J. Effect of calcination temperature on the crystallite growth of cerium oxide nano-powders prepared by the co-precipitation process. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 496, n. 1, p. 364–369, 2010.
- CLINE, J. P.; BLACK, D.; WINDOVER, D.; HENINS. Standard reference material 660b. **National Institute of Standards and Technology**, 2010.
- CLINE, J. P.; DESLATTES, R. D.; STAUDENMANN, J. L.; HUDSON, L. T.; HENINS, L. T.; CHEARY, R. W. Standard reference material 660a. **National Institute of Standards and Technology**, 2000.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. New Jersey: Prentice Hall, 2001.

DARIO, M. T.; BACHIORRINI, A. Interaction of mullite with some polluting oxides in diesel vehicle filters. **Ceramics International**, Elsevier, v. 25, n. 6, p. 511–516, 1999.

DARWIN, C. G. The theory of x-ray reflection. part ii. **Philosophical Magazine Series**, v. 27, n. 6, p. 675–690, 1914.

DAS, S.; DOWDING, J. M.; KLUMP, K. E.; MCGINNIS, J. F.; SELF, W.; SEAL, S. Cerium oxide nanoparticles: applications and prospects in nanomedicine. **Nanomedicine**, Future Medicine, v. 8, n. 9, p. 1483–1508, 2013.

DEGEN, T.; SADKI, M.; BRON, E.; KÖNIG, U.; NÉNERT, G. The highscore suite. **Powder Diffraction**, Cambridge University Press, v. 29, n. S2, p. S13–S18, 2014.

GALVÃO, A. S. **Desenvolvimento de amostras padrão de referência para difratometria**. Dissertação (Mestrado) — 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências da Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011.

GARZON, F. H.; MUKUNDAN, R.; BROSHA, E. L. Solid-state mixed potential gas sensors: theory, experiments and challenges. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 136, p. 633–638, 2000.

GOHARSHADI, E. K.; SAMIEE, S.; NANCARROW, P. Fabrication of cerium oxide nanoparticles: characterization and optical properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 356, n. 2, p. 473–480, 2011.

GONÇALVES, N.; CARVALHO, J.; LIMA, Z.; SASAKI, J. Size–strain study of nio nanoparticles by x-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters**, Elsevier, v. 72, p. 36–38, 2012.

GONÇALVES, N. S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ferritas de níquel e de cobalto preparadas pelo método sol-gel proteico**. Tese (Doutorado) — 2011. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

GUIMARÃES, G. F.; SASAKI, J. M.; SOUSA, J. P.; MIRANDA, M. A. R.; CARVALHO, J. A.; MENEZES, J. W. M.; OLIVEIRA, W. F. Patent: Aperfeiçoamento introduzido em equipamento de estágio de rotação aplicado em forno tubular. In: . [S.l.: s.n.], 2015.

HALL, W. H. X-Ray Line Broadening in Metals. **Proceedings of the Physical Society. Section A**, v. 62, n. 11, p. 741–743, 1949.

HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 9, p. 534, 2011.

IDA, T.; TORAYA, H. Deconvolution of the instrumental functions in powder X-ray diffractometry. **Journal of Applied Crystallography**, v. 35, n. 1, p. 58–68, 2002.

JAMES, R. W. **The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays**. London: G Bell and Sons Ltda, 1962.

JENKINS, R. X-ray fluorescence spectrometry. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Wiley Online Library, 1999.

- JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**. New York: John Wiley & Sons, INC, 1996.
- KANEKO, K.; INOKE, K.; FREITAG, B.; HUNGRIA, A. B.; MIDGLEY, P. A.; HANSEN, T. W.; ZHANG, J.; OHARA, S.; ADSCHIRI, T. Structural and morphological characterization of cerium oxide nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 7, n. 2, p. 421–425, 2007.
- KLUG, P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**. New York: John Wiley & Sons, 1974. 687 p.
- LANGFORD, J. I.; LOUER, D. Powder diffraction. **Reports on Progress in Physics**, v. 59, n. 2, p. 131–234, 1996.
- LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. Gsas. **Report IAUR**, p. 86–748, 1994.
- LOGOTHETIDIS, S.; PATSALAS, P.; CHARITIDIS, C. Enhanced catalytic activity of nanostructured cerium oxide films. **Materials Science and Engineering: C**, Elsevier, v. 23, n. 6, p. 803–806, 2003.
- MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001–2006, 2007. ISSN 1678–7064.
- MIKUTTA, R.; KLEBER, M.; KAISER, K.; JAHN, R. Review. **Soil Science Society of America Journal**, Soil Science Society, v. 69, n. 1, p. 120–135, 2005.
- MUNIZ, F. T. L. **Estudo dos perfis pela teoria dinâmica da difração de raios X**. Dissertação (Mestrado) — 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- MUNIZ, F. T. L.; MIRANDA, M. A. R.; SANTOS, C. Morilla dos; SASAKI, J. M. The scherrer equation and the dynamical theory of x-ray diffraction. **Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances**, International Union of Crystallography, v. 72, n. 3, p. 385–390, 2016.
- PATTERSON, A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.
- PINJARI, D. V.; PANDIT, A. B. Room temperature synthesis of crystalline ceo₂ nanopowder: advantage of sonochemical method over conventional method. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier, v. 18, n. 5, p. 1118–1123, 2011.
- RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65–71, 1969.
- SCARDI, P.; ORTOLANI, M.; LEONI, M. Wppm: microstructural analysis beyond the rietveld method. **Materials Science Forum**, v. 651, p. 155–171, 2010.
- TOBY, B. H. Expgui, a graphical user interface for gsas. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.

TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C. de; BOARO, M.; DOLCETTI, G. The utilization of ceria in industrial catalysis. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 50, n. 2, p. 353–367, 1999.

VIVES, S.; GAFFET, E.; MEUNIER, C. X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders. **Materials Science and Engineering A**, v. 366, n. 2, p. 229–238, 2004.

WANG, J.; TOBY, B. H.; LEE, P. L.; RIBAUD, L.; ANTAO, S. M.; KURTZ, C.; RAMANATHAN, M.; DREELE, R. B. V.; BENO, M. A. A dedicated powder diffraction beamline at the advanced photon source: Commissioning and early operational results. **Review of Scientific Instruments**, AIP, v. 79, n. 8, p. 085105, 2008.

WARREN, B.; AVERBACH, B. The effect of cold-work distortion on x-ray patterns. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 21, n. 6, p. 595–599, 1950.

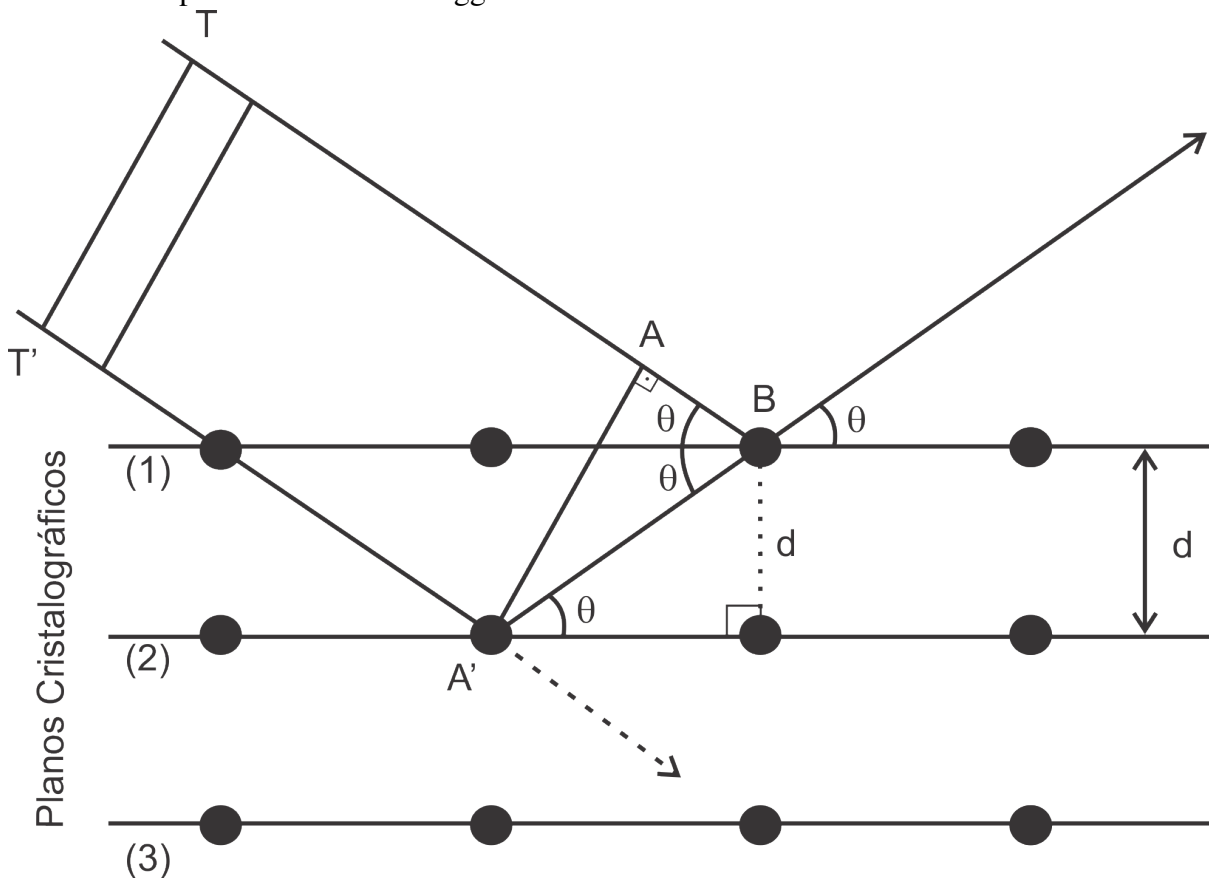
WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. Discussion of the Theories of Line Broadening. **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 22, 1953.

ZHOU, F.; ZHAO, X.; XU, H.; YUAN, C. CeO₂ spherical crystallites: synthesis, formation mechanism, size control, and electrochemical property study. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 111, n. 4, p. 1651–1657, 2007.

APÊNDICE A – DEMONSTRAÇÃO OPCIONAL DA LEI DE BRAGG

A Figura 63 representa o esquema de uma frente de onda de raios X interagindo com os planos cristalográficos de uma rede periódica de átomos.

Figura 63 – Frente de onda TT' interagindo com os planos cristalográficos. Demonstração opcional da Lei de Bragg.



Fonte: o autor.

A partir desta figura obtém-se o seguinte conjunto de equações:

$$A'B - AB = n\lambda, \quad (\text{A.1})$$

$$A'B = \frac{d}{\sin \theta}, \quad (\text{A.2})$$

$$AB = A'B \cos 2\theta. \quad (\text{A.3})$$

A Equação A.1 indica que a diferença entre os segmentos $A'B$ e AB deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda, isto é, $n = 1, 2, 3, \dots$. Substituindo a Equação A.2 em A.3 encontra-se:

$$AB = \frac{d}{\sin \theta} \cdot \cos 2\theta. \quad (\text{A.4})$$

Inserindo as Equações A.2 e A.4 em A.1:

$$\frac{d}{\sin \theta} - \frac{d}{\sin \theta} \cdot \cos 2\theta = n\lambda, \quad (\text{A.5})$$

e pondo em evidência o termo $\frac{d}{\sin \theta}$, obtém-se:

$$\frac{d}{\sin \theta} (1 - \cos 2\theta) = n\lambda. \quad (\text{A.6})$$

O termo entre parênteses na Equação A.6 pode ser identificado com a identidade trigonométrica $\sin^2 \theta = \frac{1 - \cos 2\theta}{2}$. Desse modo, a partir da Equação A.6 chega-se a Lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (\text{A.7})$$

APÊNDICE B – DEMONSTRAÇÃO DA EQUAÇÃO 2.23

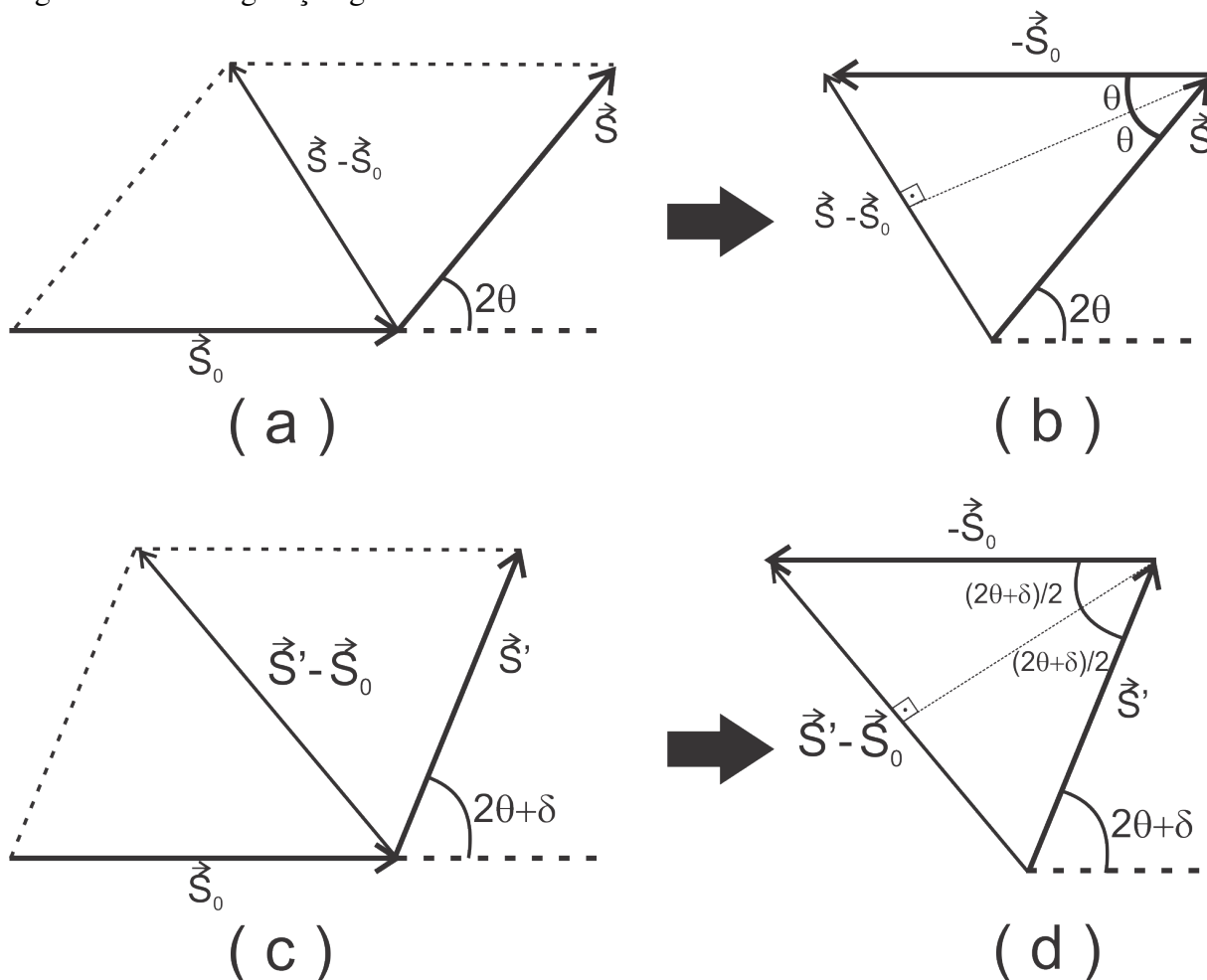
Nesta seção será apresentada a demonstração do resultado da Equação 2.23. Considerando o fato de que $\Delta\vec{S}$ e \vec{a} são paralelos entre si,

$$|\Delta\vec{S} \cdot M_1\vec{a}| = |\Delta\vec{S}| \cdot |M_1\vec{a}| \cos 0^\circ = (|\vec{S}' - \vec{S}_0| - |\vec{S} - \vec{S}_0|) |M_1\vec{a}|, \quad (\text{B.1})$$

onde usamos a Equação 2.15 para chegar ao termo entre parênteses.

É preciso determinar os valores dos módulos $|\vec{S}' - \vec{S}_0|$ e $|\vec{S} - \vec{S}_0|$. Para isso, a Figura 64 servirá de auxílio.

Figura 64 – Configuração geométrica dos vetores de onda incidente e difratado.



Fonte: o autor.

A configuração dos vetores \vec{S} e \vec{S}_0 na Figura 64b revelam que o $\text{sen } \theta$ é dado por:

$$\text{sen } \theta = \frac{|\vec{S} - \vec{S}_0|}{|\vec{S}_0|}. \quad (\text{B.2})$$

Portanto,

$$|\vec{S} - \vec{S}_0| = 2 \text{sen } \theta, \quad (\text{B.3})$$

onde $|\vec{S}_0| = 1$.

De maneira análoga, a Figura 64d indica:

$$|\vec{S}' - \vec{S}_0| = 2 \text{sen} \left(\theta + \frac{\delta}{2} \right). \quad (\text{B.4})$$

Ao substituir as expressões apresentadas em B.3 e B.4 em B.1, chega-se a:

$$|\Delta \vec{S} \cdot M_1 \vec{a}| = \left[2 \text{sen} \left(\theta + \frac{\delta}{2} \right) - 2 \text{sen } \theta \right] M_1 a \quad (\text{B.5})$$

$$= \left[2 \left(\text{sen } \theta \cos \frac{\delta}{2} + \text{sen} \frac{\delta}{2} \cos \theta \right) - 2 \text{sen } \theta \right] M_1 a. \quad (\text{B.6})$$

Aqui, consideraremos as aproximações $\cos \frac{\delta}{2} \simeq 1$ e $\text{sen} \frac{\delta}{2} \simeq \frac{\delta}{2}$, pois $\delta \ll 1$. Portanto, a Equação B.6 se reduz a

$$\begin{aligned} |\Delta \vec{S} \cdot M_1 \vec{a}| &= (2 \text{sen } \theta + \delta \cos \theta - 2 \text{sen } \theta) M_1 a \\ &= \delta M_1 a \cos \theta. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

**ANEXO A – ARTIGO: SYNTHESIS OF CERIUM OXIDE (CeO₂) BY
CO-PRECIPIATION FOR APPLICATION AS A REFERENCE MATERIAL FOR X-RAY
POWDER DIFFRACTION PEAK WIDTHS**

Neste anexo está apresentado o artigo publicado com os principais resultados desta tese.

TECHNICAL ARTICLE

Synthesis of cerium oxide (CeO₂) by co-precipitation for application as a reference material for X-ray powder diffraction peak widthsAnderson Márcio de Lima Batista,^{1,a)} Marcus Aurélio Ribeiro Miranda,²Fátima Itana Chaves Custódio Martins,³ Cássio Morilla Santos,² and José Marcos Sasaki²¹Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará – UFC, 60455-760, Fortaleza, CE, Brazil²Departamento de Física, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará – UFC, 60440-970, Fortaleza, CE, Brazil³Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará – UFC, 60455-700, Fortaleza, CE, Brazil

(Received 27 June 2017; accepted 24 October 2017)

Several methods can be used to obtain, from powder diffraction patterns, crystallite size and lattice strain of polycrystalline samples. Some examples are the Scherrer equation, Williamson–Hall plots, Warren/Averbach Fourier decomposition, Whole Powder Pattern Modeling, and Debye function analysis. To apply some of these methods, it is necessary to remove the contribution of the instrument to the widths of the diffraction peaks. Nowadays, one of the main samples used for this purpose is the LaB₆ SRM660b commercialized by the National Institute of Standard Technology; the width of the diffraction peak of this sample is caused only by the instrumental apparatus. However, this sample can be expensive for researchers in developing countries. In this work, the authors present a simple route to obtain micron-sized polycrystalline CeO₂ that have a full width at half maximum comparable with the SRM660b and therefore it can be used to remove instrumental broadening. © 2018 International Centre for Diffraction Data. [doi:10.1017/S0885715617001208]

Key words: X-ray diffraction, standard reference material, cerium oxide, instrumental broadening

I. INTRODUCTION

The crystallite size and lattice strain are quantities often obtained from X-ray powder diffraction patterns. Several methods can be used to obtain these quantities, such as the Scherrer equation (Patterson, 1939; Azároff and Buerger, 1958; Klug and Alexander, 1974; Langford and Wilson, 1978; Vives *et al.*, 2004; Burton *et al.*, 2009; Holzwarth and Gibson, 2011) Warren/Averbach Fourier decomposition (Warren and Averbach, 1950), Williamson–Hall plot (Hall, 1949; Williamson and Hall, 1953), Whole Powder Pattern Modeling – WPPM (Scardi *et al.*, 2010) and Debye Function Analysis (Cervellino *et al.*, 2015). Among these methods, the Scherrer equation and the Williamson–Hall plot are arguably the easiest to apply which makes them widely used, despite being rough approximations. In the Scherrer equation, the volume averaged crystal size for the column underlying the *hkl* direction depends on the full width at half maximum of the diffraction peak by the following equation:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

in which *D* is the crystallite size, β is the full width at half maximum, λ is the X-ray wavelength, θ is the Bragg angle of the reflection under consideration, and *k* is a constant related to the shape and symmetry of the crystallite and is approximately 1 for a spherical crystallite (James, 1962; Langford and

Wilson, 1978). In the Williamson–Hall plot, the width β is treated as a linear combination of the effects of size, β_D , and lattice strain, β_S : $\beta = \beta_D + \beta_S$. These are very crude models but still, are useful when comparing samples prepared in a series in which one parameter is varied, for example, calcination time.

To apply some of the models mentioned above, it is necessary to remove the effect of the instrumental broadening from the diffraction peak. This is achieved by measuring β in a polycrystalline sample free of lattice strain and with a very large crystallite size so that all the width of the diffraction peak is because of the instrumental effects. Nowadays, one of the main samples used for this purpose is the reference material LaB₆ (SRM660b) commercialized by the National Institute of Standard Technology – NIST (Black *et al.*, 2010), which can be considered expensive for researchers in developing countries. Other samples can also be used, for example, Courbion and Ferey (1988) synthesized Na₂Ca₃Al₂F₁₄ (not certified by NIST) that was used by Gozzo *et al.* (2006) to remove the instrumental width of a synchrotron source obtaining the smallest intrinsic width known by the authors.

In this work, the authors present a co-precipitation synthesis route combined with a calcination step at a high temperature to obtain polycrystalline CeO₂ suitable for use as a line width reference sample. The authors show that the diffraction patterns of the CeO₂ samples prepared with this route have diffraction peak widths as sharp as the LaB₆, and therefore can substitute the latter as a line profile reference material. This route has the advantage of being simple and less expensive than to acquire the SRM660b.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: andersonmlb@gmail.com

II. EXPERIMENTAL

A. Specimen preparation

The cerium oxide (CeO_2) samples were synthesized by first dissolving 15 g of cerium sulfate tetra-hydrate ($\text{Ce}[\text{SO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), reagent from Sigma Aldrich with purity >98%, in 100 ml of distilled water at room temperature. This solution was kept under constant agitation using a magnetic stirrer and at the end of 15 min, the cerium sulfate was completely dissolved. Second, 25 ml of ammonium hydroxide (NH_4OH), reagent from Dinâmica with 26% NH_3 , was slowly added to this solution. During this process, which took 20 min, the solution was also kept under constant agitation. The result was the formation of a precipitate. Third, this mixture was placed on a Falcon[®] tube and centrifuged at 1500 r.p.m. (25 Hz) for 5 min and the supernatant was removed. Distilled water was added to the Falcon[®] tube and the mixture was centrifuged again. This washing process was repeated six times. A sample of this precipitate was dried at 100 °C and X-ray powder diffraction measurements showed it was nanocrystalline CeO_2 . Audebrand *et al.* (2000) used a similar route to obtain CeO_2 nanoparticles. It is believed that the mixture of cerium (IV) sulfate and ammonium hydroxide creates a hydrous oxide $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ which decomposes to CeO_2 (Audebrand *et al.*, 2000; Tok *et al.*, 2007).

Fourth, the precipitate was added to 25 ml of an aqueous solution containing 20% of hydrogen peroxide and kept under agitation for 60 min using a magnetic stirrer, for cleaning purposes, removing any organic impurities (Mikutta *et al.*, 2005). This step does not interfere with the CeO_2 . This mixture of CeO_2 and water was taken to a furnace to dry at 100 °C and the resulting powder was ground in an agate mortar.

X-ray powder diffraction measurements showed very broad peaks indicating that the powder was formed of nanoparticles. The nanoparticles were exposed to air and did not present apparent instability. However, the authors recommend the specimen to be stored in a manner to avoid humidity. This powder was then calcined at 1200 °C for 48 h in a rotary tube furnace for particle growth (Braga *et al.*, 2015; Guimarães *et al.*, 2015). Two heating rates were tested in the calcination step, 5 and 15 °C min^{-1} . Figure 1 shows the summary of these steps.

B. Experimental methods

The X-ray powder diffraction measurements were done on a laboratory setup and at a synchrotron facility. The laboratory setup was a Xpert Pro MPD – PANalytical diffractometer, using $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$) radiation at 40 kV and 40 mA in parallel beam geometry using a hybrid monochromator composed of one mirror and two Ge (220) crystals.

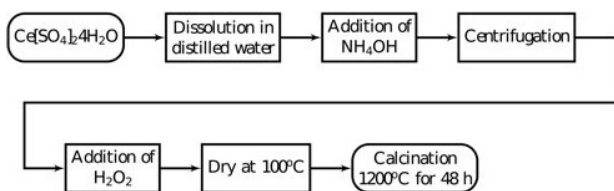


Figure 1. Co-precipitation synthesis steps to synthesize cerium oxide to use as a reference material for X-ray diffraction peak widths.

The height of the X-ray beam emerging from the hybrid monochromator was 1.2 mm. Divergence slits of $1/8^\circ$ and diffracted beam Soller slits of 0.02 rad were used to control axial divergence. The full width at half maximum of the Si(111) reflection of a Si single crystal reference sample was approximately 0.0068° . The diffraction patterns were obtained from $2\theta = 20^\circ$ to 120° with steps of 0.013° in 150 min. The specimen in this diffractometer was prepared over a zero-background silicon plate with a diameter of 25 and 2 mm thickness, containing a cavity with a diameter of 10 mm and depth of 0.2 mm.

High-resolution synchrotron powder diffraction data were collected using beamline 11-BM at the Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory using an average wavelength of 0.41 \AA . Discrete detectors covering an angular range from 6 to $16^\circ 2\theta$ are scanned over a $34^\circ 2\theta$ range, with data points collected every $0.001^\circ 2\theta$ and scan speed of $0.01^\circ/\text{s}$. The beam divergence at 30 keV was 0.005° (Wang *et al.*, 2008). A Kapton capillary of the inner diameter of 0.8 mm was filled with 8 to 10 mm of the sample and closed in both extremities with play dough.

The full width at half maximum was obtained by fitting the diffraction peaks with a Split-pseudoVoigt function. This function has two parameters for peak width, one for each side of the peak, so that it can try to account for asymmetry.

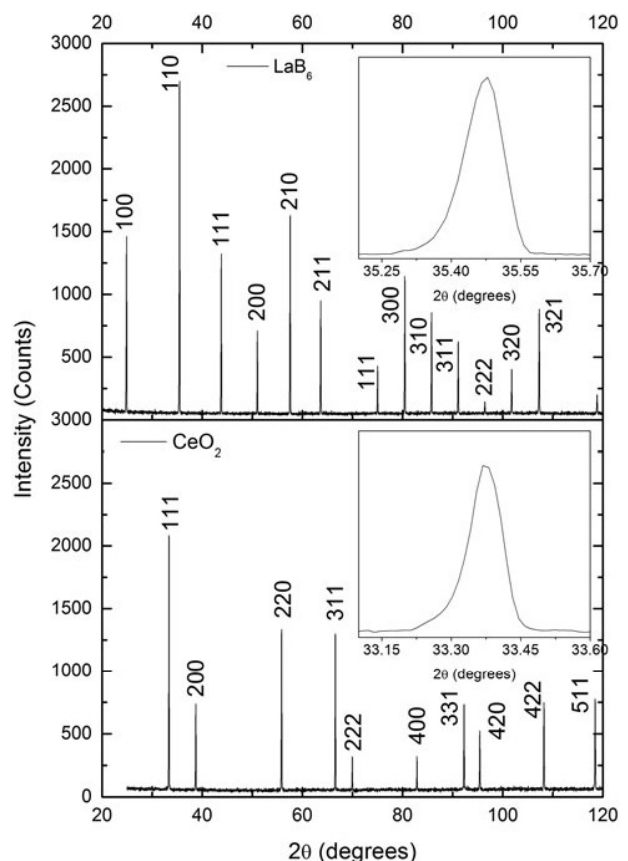


Figure 2. Comparison of the X-ray powder diffraction patterns of one CeO_2 sample prepared in this work and LaB_6 supplied by NIST. The peak widths of both patterns are very similar, which suggests that the CeO_2 sample is composed of large crystallites with negligible strain, just like LaB_6 . The diffraction patterns were obtained under the same conditions in a parallel beam laboratory diffractometer.

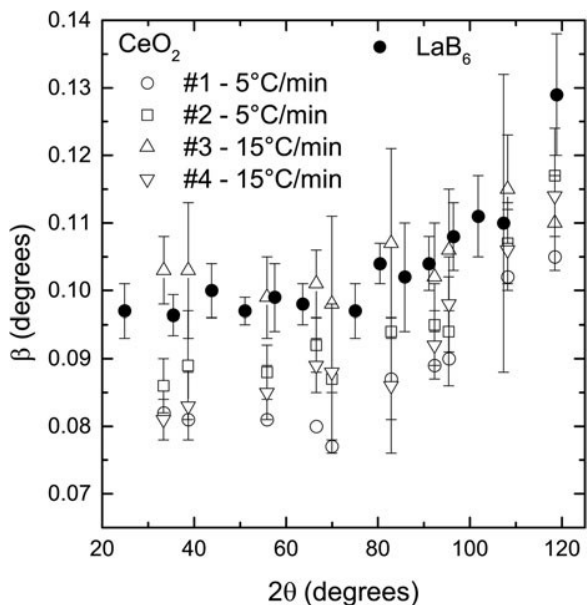


Figure 3. Comparison of the diffraction peak widths of the CeO₂ samples prepared using two heating rates and LaB₆ supplied by NIST. The spread in peak widths of the samples prepared under the same conditions is larger than any supposed difference caused by the heating rate. The widths of all CeO₂ samples are smaller or slightly larger with the widths of LaB₆. The powder diffraction patterns were obtained under the same conditions in a parallel beam laboratory diffractometer.

The software used for this purpose was the Xpert High Score from PANalytical (Degen *et al.*, 2014).

The micrographs were obtained in a TM-3000 Hitachi scanning electron microscope using 30 000× magnification and operating at 15 kV.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The diffraction patterns of the CeO₂ samples prepared in this work and the LaB₆ sample produced by the NIST are very similar when peak widths are compared (Figure 2). Because these widths are a measure of crystallite size and lattice strain, these results suggest that the CeO₂ samples are composed of large crystallites with negligible lattice strain, just like the LaB₆.

Two sets of samples were prepared with different heating rates, namely 5 °C/min and 15 °C/min⁻¹, to test their effect on the widths of the diffraction peaks. It is supposed that the heating rate determines the speed that the nanoparticles fuse to form larger particles. A slow rate would favor growth by allowing more time for neighbor particles to coalesce, giving rise to large particles and small peak widths. On the other hand, a fast rate could introduce defects on the crystalline structure by not allowing enough time for the atoms to accommodate in the crystallite boundary and release the stress, which would result in large peak widths.

The spread in peak widths of the CeO₂ samples prepared under the same conditions is larger than a supposed difference in widths caused by the heating rate (Figure 3). For example, sample #1, prepared with 5 °C/min⁻¹, has smaller peak widths than the two samples prepared with 15 °C/min⁻¹ (#3, #4). However, sample #2, which was also prepared with 5 °C/min⁻¹, has peak with values between samples #3 and #4.

Despite this intrinsic spread in peak widths produced by the synthesis route presented in this work, in general, the peak widths of the CeO₂ samples are smaller or slightly larger than the peak widths of the LaB₆ (Figure 3). Because the peak widths are the most relevant features of a reference material used to remove instrumental broadening, CeO₂ samples

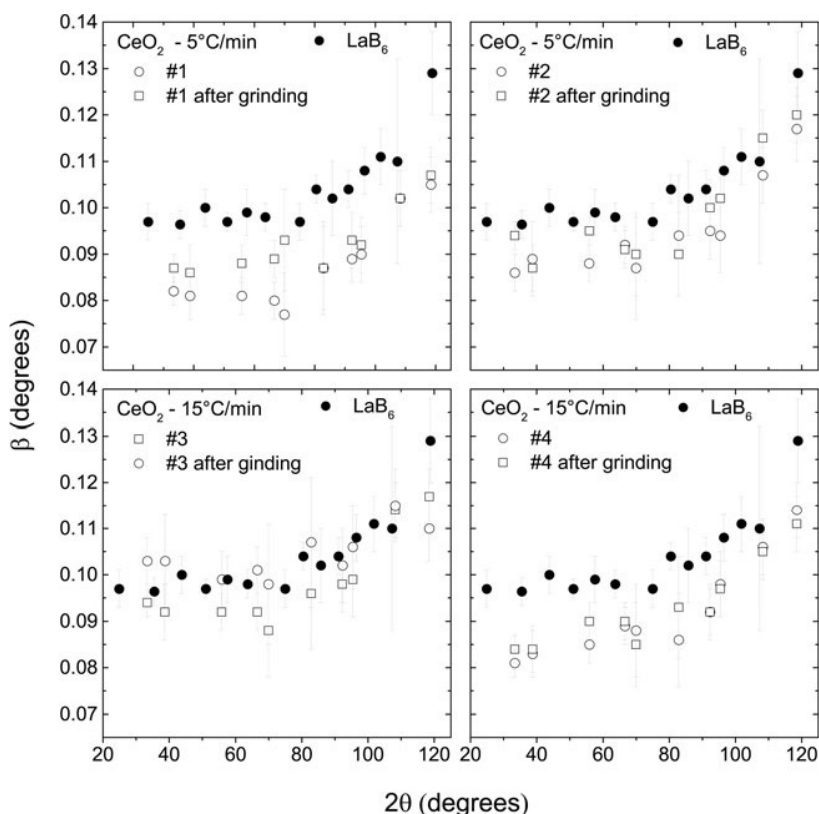


Figure 4. The widths of the diffraction peaks of the CeO₂ samples increase after they are ground. Nevertheless, they are still smaller than the widths of the LaB₆. The powder diffraction patterns were obtained under the same conditions in a parallel beam laboratory diffractometer.

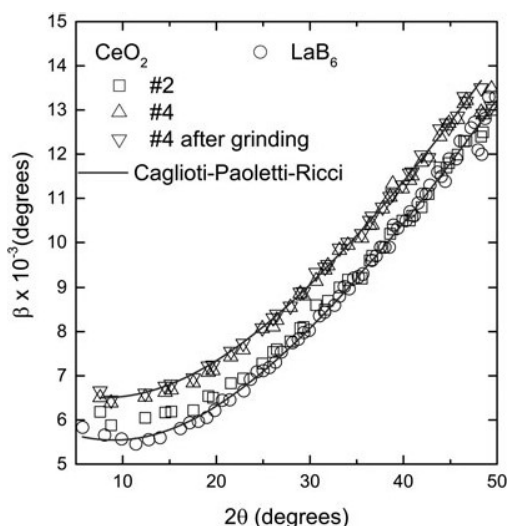


Figure 5. Comparison of the diffraction peak widths of the CeO_2 and LaB_6 obtained in a high-resolution synchrotron facility. The widths of sample #2 are almost the same as the widths of LaB_6 , and smaller than #4 by approximately 0.001° . Grinding has a negligible effect on the widths. The points for each sample follow a typical Caglioti-Paoletti-Ricci (1958) curve with $U=9.66 \pm 0.28 \times 10^{-4}$, $V=-1.54 \pm 0.14 \times 10^{-4}$ and $W=3.68 \pm 0.16 \times 10^{-5}$ for LaB_6 and #2, and $U=8.94 \pm 0.46 \times 10^{-4}$, $V=-9.23 \pm 0.23 \times 10^{-5}$ and $W=4.32 \pm 0.27 \times 10^{-5}$ for #4. The error bars are, in average, of the size of the points and were omitted for better visualization.

prepared following the synthesis route shown in this work can be used instead of LaB_6 .

The CeO_2 samples were also ground to test the effect of this treatment on the peak widths. A finer powder with a sharp particle distribution delivered by the grinding process is easier to mount for X-ray powder diffraction measurements and prevents surface roughness and preferred orientations. On the other hand, it is believed that grinding could induce micro strain in the crystalline structure, which in turn broadens the diffraction peaks. Another possibility is that the crystallites are broken in the process, also resulting in broader peaks.

The peak widths of the CeO_2 samples increase after they were ground (Figure 4), suggesting that some lattice strain is introduced and/or average crystallite size is reduced. Nevertheless, the peak widths are still smaller or very slightly larger than the peak widths of LaB_6 . Therefore, these ground samples could also be used to substitute LaB_6 for removing instrumental width.

The widths of the diffraction peaks of the LaB_6 and CeO_2 samples, obtained in a high-resolution synchrotron instrument, are only slightly different, $<0.001^\circ$ (Figure 5). Because the instrument contribution to the widths of the diffraction peaks in this apparatus is a lot less than in a conventional diffractometer, it is easier to detect the contribution of the crystallite size and/or lattice strain of the sample. Sample #2 and LaB_6 have practically the same widths while #4 has slightly larger ones. This confirms that the contributions of size and lattice strain of CeO_2 to the peak widths are similar to the contributions of LaB_6 , therefore these samples can be used to remove instrumental broadening.

The cerium samples were also characterized morphologically using scanning electron microscopy. Figure 6 shows the micrographs of LaB_6 (A) and CeO_2 $15^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ (B). Both samples are composed of particles roughly in the range between 1 and $5\ \mu\text{m}$. The CeO_2 also presents large particles of about $10\ \mu\text{m}$ (not shown here), which are probably generated by the coalescence of smaller particles. Nevertheless, even with the presence of large and small particles (crystallite size distribution) probably lattice strain as well, this sample is comparable with the LaB_6 because it provides slightly smaller diffraction peak widths. The presence of small and large particles in the CeO_2 may be an issue if one tries to use this sample as a standard for a purpose other than to obtain the instrumental widths, for example, the large spread in particle distribution introduces preferred orientation effects which must not happen in an intensity standard (Langford and Lou er, 1996). Nevertheless, this effect does not compromise the diffraction peak widths and therefore does not diminish the capacity of the sample for removing diffraction peak instrumental broadening.

IV. CONCLUSION

The authors have presented a simple synthesis route, based on co-precipitation, to obtain micron size polycrystalline CeO_2 powder to be used as an X-ray diffraction peak width reference material. The full width at half maximum of the CeO_2 diffraction peaks is as small as the one of the LaB_6 SRM660b supplied by NIST, indicating they represent the instrumental breadth of the 11-BM beamline, being free from sample effects. For the parallel beam laboratory diffractometer, the difference in full width at half maximum of the two samples is larger and possibly caused by sample mounting and absorption. In addition, the CeO_2 samples are less expensive than the SRM660b.

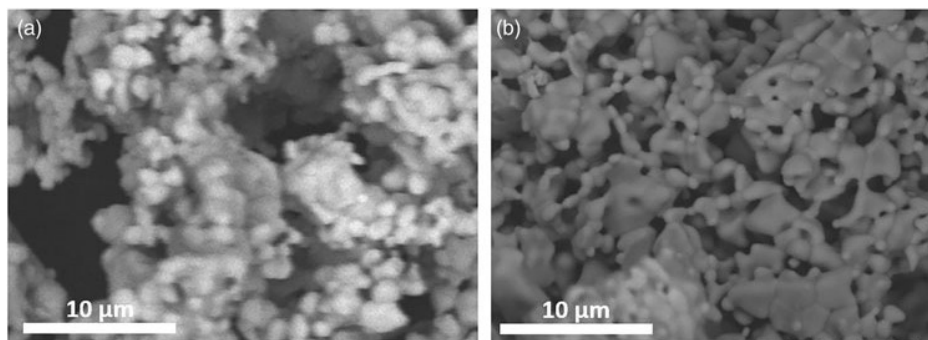


Figure 6. Scanning electron microscope images of (a) LaB_6 (SRM660b) and (b) CeO_2 .

ACKNOWLEDGEMENTS

J. M. Sasaki would like to thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq/Brazil for his research fellowship under grant number 3063692014-1. A. M. L. Batista and M. A. R. Miranda would like to thank Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico – FUNCAP/Brazil for their graduate scholarship. Use of the Advanced Photon Source at Argonne National Laboratory was supported by the U. S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract No. DE-AC02-06CH11357.

- Audebrand, N., Auffrédic, J. and Louër, D. (2000). "An X-ray powder diffraction study of the microstructure and growth kinetics of nanoscale crystallites obtained from hydrated cerium oxides," *Chem. Mater.*, **12**, 1791–1799.
- Azároff, L. V. and Buerger, M. J. (1958). *The Powder Method in X-ray Crystallography* (McGraw-Hill, New York).
- Black, D. R., Windover, D., Henins, A., Filliben, J. and Cline, J. P. (2010). "Standard reference material 660b for X-ray metrology," in *Denver X-ray conference on Applications of X-ray Analysis*, vol. **54**, pp. 140–148.
- Braga, T. P., Dias, D. F., Sousa, M. F., Soares, J. M. and Sasaki, J. M. (2015). "Synthesis of a fair stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol-gel method using a rotary oven," *J. Alloys Compd.* **622**, 408–417.
- Burton, A. W., Ong, K., Rea, T. and Chan, I. Y. (2009). "On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: a critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems," *Microporous Mesoporous Mater.* **117**, 75–90.
- Caglioti, G., Paoletti, A., Ricci, F. P. (1958). "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction," *Nuclear Instrum.* **3**, issue (4), 223–228.
- Cervellino, A., Frison, R., Bertolotti, F. and Guagliardi, A. (2015). "DEBUSSY 2.0: the new release of a Debye user system for nanocrystalline and/or disordered materials," *J. Appl. Cryst.* **48**, 2026–2032.
- Courbion, G. and Ferey, G. (1988). "Na₂Ca₃Al₂F₁₄: A new example of a structure with "independent F-" – A new method of comparison between fluorides and oxides of different formula," *J. Solid State Chem.* **76**, 426–431.
- Degen, T., Sadki, M., Bron, E., König, U. and Nénert, G. (2014). "The high-score suite," *Powder Diffraction*, **29**, 13–18.
- Gozzo, F., De Caro, L., Giannini, C., Guagliardi, A., Schmitt, B. and Prodi, A. (2006). "The instrumental resolution function of synchrotron radiation powder diffractometers in the presence of focusing optics," *J. Appl. Cryst.* **39**, 347–353.
- Guimarães, G. F., Sasaki, J. M., Sousa, J. P., Miranda, M. A. R., Carvalho, J. A., Menezes, J. W. M., and Oliveira, W. F. (2015) "Aperfeiçoamento introduzido em equipamento de estágio de rotação aplicado em forno tubular". Brazil patent BR 10 2015 031518 0.
- Hall, W. H. (1949). "X-Ray line broadening in metals," *Proc. Phys. Soc. A.* **62**, 741–743.
- Holzwarth, U. and Gibson, N. (2011). "The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'," *Nat. Nanotech.* **6**, 534.
- James, R. W. (1962). *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, Volume II of The Crystalline State* (G Bell and Sons Ltda, London).
- Klug, P. and Alexander, L. E. (1974). *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* (Wiley, New York).
- Langford, J. I. and Louër, D. (1996). "Powder diffraction," *Rep. Prog. Phys.* **59**, 131–234.
- Langford, J. I. and Wilson, A. J. C. (1978). "Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size," *J. Appl. Cryst.* **11**, 102–113.
- Mikutta, R., Kleber, M., Kaiser, K., Jahn, R. (2005). "Review: organic matter removal from soils using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **69**, 120–135.
- Patterson, A. L. (1939). "The Scherrer formula for X-ray particle size determination," *Phys. Rev.* **56**, 978–982.
- Scardi, P., Ortolani, M. and Leoni, M. (2010). "WPPM: microstructural analysis beyond the Rietveld Method," *Mater. Sci. Forum.* **651**, 155–171.
- Tok, A. I. Y., Boey, F. Y. C., Dong, Z. and Sun, X. L. (2007) "Hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-particles," *J. Mater. Process. Technol. Journal of Materials Processing Technology*, **190**, 217–222.
- Vives, S., Gaffet, E. and Meunier, C. (2004). "X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders," *Mater. Sci. Eng., A.* **366**, 229–238.
- Wang, J., Toby, B. H., Lee, P. L., Ribaud, L., Antao, S. M., Kurtz, C., Ramanathan, M., Von Dreele, R. B. and Beno, M. A. (2008). "A dedicated powder diffraction beam line at the Advanced Photon Source: commissioning and early operational results," *Rev. Sci. Instrum.*, **79**, 1–7.
- Warren, B. E. and Averbach, B. L. (1950). "The effect of Cold-Work distortion on X-ray patterns," *J. Appl. Phys.* **21**, 595–599.
- Williamson, G. K. and Hall, W. H. (1953). "X-Ray line broadening from filed aluminum and wolfram," *Acta Metall. Acta Metall.* **1**, 22–31.