

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

RAFAEL FRANCO FERREIRA

**DIFERENTES ESTRATÉGIAS PARA O REFINAMENTO
ESTRUTURAL DA HEMATITA**

Maringá

2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

RAFAEL FRANCO FERREIRA

**DIFERENTES ESTRATÉGIAS PARA O REFINAMENTO
ESTRUTURAL DA HEMATITA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte das atividades para obtenção do título de bacharel em Física da Universidade Estadual de Maringá.

Orientador:

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica.

Maringá

2012

RAFAEL FRANCO FERREIRA

**DIFERENTES ESTRATÉGIAS PARA O REFINAMENTO
ESTRUTURAL DA HEMATITA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte das atividades para obtenção do título de bacharel em Física da Universidade Estadual de Maringá.

Orientador:

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica.

Aprovado em:

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica (UEM)

Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira (UEM)

Nivaldo Eloi de Souza (UEM)

*“Há três caminhos para o fracasso: não ensinar o que se sabe, não praticar o que se ensina,
não perguntar o que se ignora”*

São Beda

AGRADECIMENTOS

Ao término deste trabalho, deixo aqui meus sinceros agradecimentos:

A Deus por tudo;

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica, por toda dedicação, paciência e estímulo em sua orientação;

Aos Alunos de Pós-graduação, Igor Catellani e Guilherme Maia Santos (baiano);

A todos os professores do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá;

Aos professores Luiz Fernando Cótica, Breno Ferraz de Oliveira, Nivaldo Eloi de Souza pelas valiosas sugestões;

A minha família, Pedro Ferreira Neto (Pai), Vani Franco Ferreira (Mãe), Pedro Henrique Franco Ferreira (irmão) e Vinícius Franco Ferreira (irmão) pelo incentivo e segurança que me passaram durante todo esse período;

Aos amigos do curso de Física pelo agradável convívio;

A República Kanta Galo, Diogo, Maurin, Diego, Danilo, Manga e todos agregados desses anos de graduação;

A Caverna dos Ogros, Luccas, Romulo, e todos os seus membros, pelos tempos de amizade e força;

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo uma análise sobre qual estratégia de refinamento que melhor aperfeiçoa os resultados. Os difratogramas a serem refinados foram obtidos pela difração de raios X de uma amostra de hematita (Fe_2O_3) termicamente tratada, em seguida emprega-se método de aproximação de Le Bail, esse método de análise estrutural realiza cálculo da intensidade teórica do perfil de difração da amostra, utilizando dados cristalográficos do material. Os dados cristalográficos são obtidos através de tabelas internacionais e o refinamento é realizado através do método dos mínimos quadrados, onde se utiliza a aproximação da curva teórica da curva experimental. Todos esses cálculos foram realizados com ajuda de um programa chamado FullProf. Por ser bem conhecida, a estrutura da hematita foi usada nesse trabalho para os refinamentos, sendo que foram feitos três medidas da hematita, gerando três difratogramas e em cada um utilizou-se um modelo de refinamento. Foram escolhidos três modelos de refinamento diferentes, visando o melhor resultado.

Palavras-Chaves: Método de Le Bail, Difração de Raios X, Hematita.

ABSTRACT

The aim of this work is an analysis of which refinement strategy could optimize the desired results. The diffractograms by the X-ray diffraction of a sample of heat treated hematite (Fe_2O_3) were the Le Bail method was employed to obtain structural refinement. This method performs structural analysis by theoretical calculation of the intensity of the diffraction profile of the sample by using crystallographic data of the material. Crystallographic data are obtained from International Tables and refinement is performed by the least squares method, which uses the approximation of a theoretical curve of the experimental curve. All these calculations were performed by help of a program called FullProf. As being well known, the structure of hematite was used in this work for the refinements, and three hematite measurements were performed, generating three diffractograms and by using different refinement models for each refinement. Three different models were chosen, targeting the best result.

Key Words: Le Bail method, X-ray Diffraction, Hematite.

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	11
1 INTRODUÇÃO	36
2 CRISTALOGRAFIA	38
2.1 ESTRUTURA CRISTALINA	38
2.1.1 Vetor Translação de Rede	39
2.1.2 Base da Rede	40
2.1.3 Célula Unitária	40
2.1.4 Rede de Bravais	41
2.2 PLANOS CRISTALOGRAFICOS, DIREÇÕES E ÍNDICES	42
2.2.1 Índices de Miller: planos cristalográficos	43
2.2.2 Rede Recíproca	44
2.2.3 Operações de Simetria e Elementos de Simetria	45
2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	46
2.3.1 O Significado da Palavra Pó	47
2.3.2 Fundamentos da Difração	48
2.3.3 Difrátômetro de Pó	49
2.3.4 Uso de Tabelas Internacionais (Análise qualitativa das fases)	50
3 MÉTODO DE RIETVELD E LE BAIL	51
3.1 APRESENTAÇÃO	51
3.2 DESCRIÇÃO	51
3.3 REQUERIMENTOS EXPERIMENTAIS	52
3.4 FORMA E INTENSIDADE DA LINHA	52
3.5 FUNÇÃO DE PERFIL	53
3.6 LARGURA DE LINHA	53
3.7 <i>BACKGROUND</i>	55
3.8 FATOR DE ESTRUTURA	55
3.9 O MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	55

3.10 FATORES DE QUALIDADE DE AJUSTE.....	56
3.11 O MÉTODO DE LE BAIL	57
3.12 REFINAMENTO	58
3.10 O PROGRAMA FULLPROF	58
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	59
4.1 AMOSTRA DE HEMATITA	59
4.2 DIFRATOGRAMA.....	59
4.3 MODELOS DE REFINAMENTO.....	60
5 RESULTADOS OBTIDOS.....	62
5.1 DIFRATOGRAMA A.....	62
5.2 DIFRATOGRAMA B.....	64
5.3 DIFRATOGRAMA C.....	67
6 CONCLUSÃO	69
7 REFERÊNCIAS	12

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-(a) Eixo cristalino, (b) Esquema de translação de vetores.....	39
Figura 2- (a) Base de três átomos, (b) rede. Em cada ponto da rede é colocado a base de átomos de modo a formar um cristal.	40
Figura 3- As células unitárias de Bravais.....	41
Figura 4-Exemplo de uma direção cristalográfica.	43
Figura 5-Esquema mostrando os raios X incidentes e espalhados por planos cristalográficos de espaçamento d	46
Figura 6-Exemplo de difratograma, espaço recíproco da rede real, amostra de silício.....	49
Figura 7-Exemplo da estrutura da hematita (Fe_2O_3).	59
Figura 8— Refinamento do difratograma A no modelo 1.	62
Figura 9-Refinamento do difratograma A no modelo 2.	63
Figura 10-Refinamento do difratograma A no modelo 3.	63
Figura 11-Refinamento do difratograma B no modelo 1.	64
Figura 12-Refinamento do difratograma B no modelo 2.	65
Figura 13-Refinamento do difratograma B no modelo 3.	65
Figura 14-Refinamento do difratograma C no modelo 1.	67
Figura 15-Refinamento do difratograma C no modelo 2.	67
Figura 16-Refinamento do difratograma C no modelo 3.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Tabela mostrando sistemas cristalinos com suas características com a célula unitária e número de redes de Bravais.	42
Tabela 2-Tabela contendo os modelos e seus parâmetros.	60
Tabela 3-Tabela mostrando os resultados do refinamento do difratograma A com os três modelos.	64
Tabela 4-Tabela mostrando os resultados do refinamento do difratograma B com os três modelos.	66
Tabela 5-Tabela mostrando os resultados do refinamento do difratograma C com os três modelos.	68

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores avanços do século XX foi a utilização dos raios X descoberto por Roentgen, para a análise da matéria condensada, porém ainda não se sabia ao certo do que essa radiação se tratava. Alguns afirmavam que esses raios deveriam ser ondas eletromagnéticas, mas estes não sofriam interferência como a luz visível passando por fendas. Foi Max Von Laue que percebendo o problema e que este se encontrava no comprimento de onda, deduziu que os raios X tivessem um comprimento comparável com a distância entre os planos dos cristais, então o pesquisador e seus assistentes dispararam raios X sobre um filme fino de cristal o que resultou no aparecimento de manchas na placa fotográfica, o que indicava claramente a difração. Mas o desenvolvimento da teoria de Laue deu-se por meio dos estudos de William Henry Bragg e Willian Lawrence Bragg (SOUSA, 2008). Contemporaneamente, a difração de raios X (DRX), é uma técnica de caracterização estrutural da matéria que é aplicada em diversos campos do conhecimento. No segundo capítulo deste trabalho, é feita uma introdução ao estudo dos cristais, sua definição e estrutura, sendo nesse mesmo capítulo a explicação do fenômeno da difração de raios X sobre a lei de Bragg e também sobre o método de difração em pó. Os resultados obtidos no difratograma (gráfico que contém os dados coletados pelo difratômetro) nos fornece a característica da estrutura, e para a análise qualitativa desse difratograma se faz o uso das tabelas internacionais, as quais são fornecidas pela *Internacional Center for Diffraction Data (ICDD)*.

Mesmo com o uso de tabelas para a análise qualitativa da amostra, esta não fornece toda sua característica, portanto, se faz necessário abordar um método para uma melhor caracterização estrutural da amostra, este é conhecido como método de Le Bail, tal que se trata de um refinamento estrutural pertencente a classe matemática dos métodos iterativos (realiza-se sobre ciclos) e possui uma enorme complexidade na realização de suas operações. Para abordar o método de Le Bail, o presente trabalho colocará em primeiro momento, um estudo no método de Rietveld. Os dois métodos de caracterização são experimentados por meio do programa FullProf, e através deste obtendo-se toda informação estrutural da amostra de difratograma, fornecendo todos os parâmetros que se deseja conhecer da estrutura.

Portanto, todo o processo de caracterização estrutural, começa desde a difração de raios X até o refinamento com o FullProf. O processo de refinamento já no FullProf, começa-se escolhendo qual parâmetro se quer refinar primeiro, depois outro e assim por diante. A

priori, não se define qual a estratégia de ordem desses parâmetros, porque em teoria isso seria negligenciável, então qual seria a melhor estratégia (neste trabalho chamado de modelo) para o refinamento? E qual aquela que obtemos mais informações? Fazendo-se essas perguntas, se apresenta nesse trabalho três modelos estratégicos de refinamento. Isto será tratado no capítulo 5, onde são apresentados os resultados dos refinamentos de três difratogramas de uma amostra de hematita sob três condições de medidas diferentes.

2 CRISTALOGRAFIA

O estado sólido ou estado da matéria é constituído por átomos, moléculas e íons ligados fortemente entre si, de forma que os seus movimentos no espaço sejam restritos e como resultado, apresentem uma estrutura rígida. A natureza e as propriedades dos sólidos dependem do tipo de forças que atuam nos átomos, moléculas e íons entre si. Ao estudarmos o estado sólido, uma das características mais aparentes é a estrutura periódica de uma grande quantidade de materiais. Os sólidos são classificados em cristalinos ou amorfos. Nós nos concentraremos nos sólidos cristalinos.

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

O termo cristal tem um significado preciso no âmbito da ciência dos materiais e da física do estado sólido, em linguagem coloquial o termo é utilizado de forma ampla designando objetos sólidos que apresentam características de brilho e forma bem marcados, em geral associados a formas geométricas simples. Do ponto de vista da física, um cristal, pode ser compreendido como um grupo de átomos organizados em estruturas regulares e geométricas, distribuídas periodicamente e de forma simétrica, portanto o cristal é uma representação matemática do que conhecemos no laboratório como o cristal real, este possui inúmeros defeitos ao longo do material e também a presença de impurezas, as quais estando presentes, não causam a perda da cristalinidade do material. A estrutura cristalina ou rede cristalina, é uma representação tridimensional da estrutura, que facilita a forma na qual trabalhamos com um cristal. Uma rede Cristalina é formada por um conjunto grande de células unitárias, estas são as menores e mais básicas estruturas de um cristal. As células unitárias podem ser obtidas a partir de três vetores não coplanares, do qual esses três vetores são chamados de base, então em um raciocínio lógico, a partir da base se constrói a célula unitária, com estas se faz a rede cristalina sob condições de operações de simetria, portanto no final obtemos um cristal (BARTOSKI, 2009).

2.1.1 Vetor Translação de Rede

A rede cristalina é definida por três vetores não coplanares fundamentais (a, b, c) esses vetores possuem tamanhos da ordem atômica, tal que o arranjo atômico visto de qualquer ponto do espaço em r , é:

$$r' = r + ua + vb + wc \quad (2.1)$$

onde u, v, w são inteiros qualquer. O conjunto de todos os pontos de r' que definido 2.1 para todos inteiros u, v, w é chamado de rede cristalina (KITTEL, 1953).

A operação de translação da rede é definida como deslocamento de um cristal para um cristal pelo vetor translação 1.2.

$$r = ua + vb + wc \quad (2.2)$$

Os três parâmetros (a, b, c) representam os comprimentos das arestas da célula unitária, e os três parâmetros (α, β, γ) representam os ângulos entre eles, como mostra a figura 1.

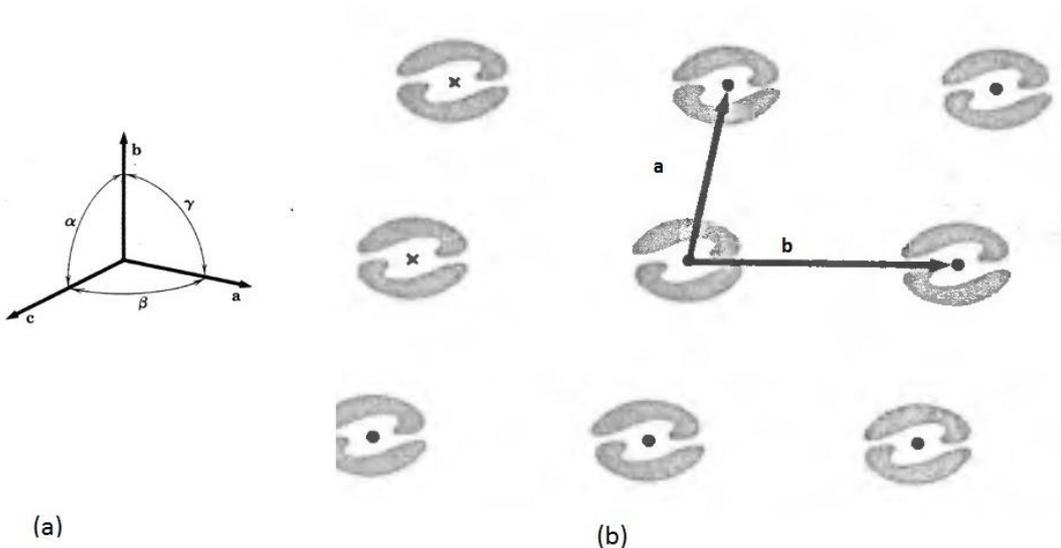


Figura 1-(a) Eixo cristalino, (b) Esquema de translação de vetores.
Fonte: (KITTEL, 1953).

2.1.2 Base da Rede

A base trata-se da base de átomos que é anexada a cada ponto da rede. Cada base desta rede, é idêntica em composição, arranjo e orientação, ficando evidenciada na figura 2.

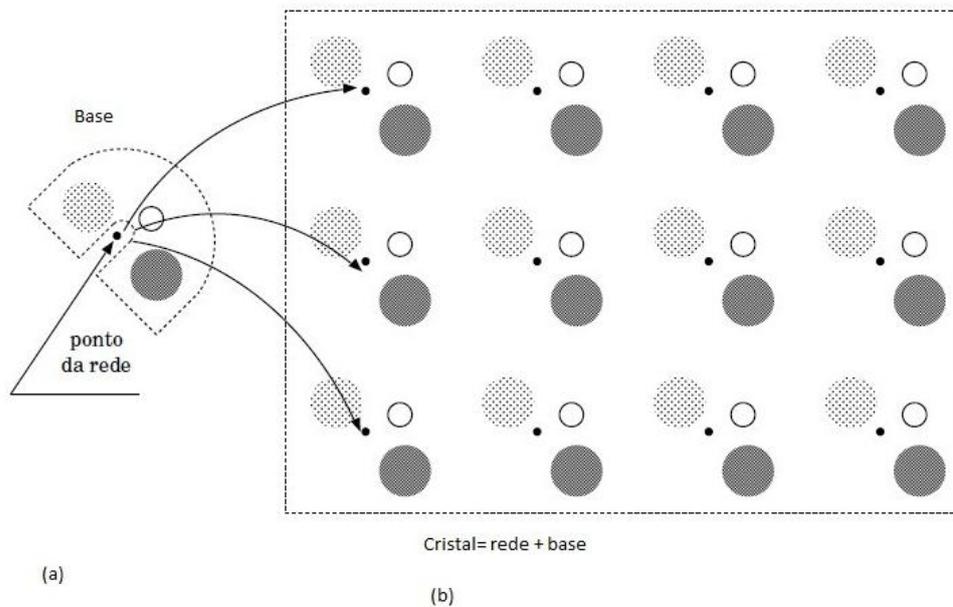


Figura 2- (a) Base de três átomos, (b) rede. Em cada ponto da rede é colocado a base de átomos de modo a formar um cristal.

Fonte: (AMOREIRA & JESUS, 2002).

2.1.3 Célula Unitária

Para descrever totalmente a estrutura de um cristal, não é suficiente somente caracterizar a geometria da célula unitária. É necessário estabelecer a distribuição de átomos na célula unitária e esta na rede. No caso de distribuição na rede, é feito pela translação de cada ponto no espaço utilizando-se da equação 2.1.

Portanto, os três vetores não coplanares (a, b, c) formam uma base para um sistema de coordenadas com três eixos não coplanares X, Y, Z na mesma direção dos vetores, os quais são chamados de sistemas de coordenadas cristalográficas. É em relação a esses eixos que algumas operações de simetria serão realizadas. Para especificação dos átomos no interior de uma célula unitária, um sistema de coordenadas interno à célula unitária de forma que possamos localizar qualquer ponto utilizando de um conjunto de valores (x, y, z) (BARTOSKI, 2009).

2.1.4 Rede de Bravais

O primeiro trabalho sistemático descrevendo e enumerando as células unitárias foi realizado pelo alemão M. L. Frankenheim. Em 1835, Frankenheim propôs 15 células unitárias e em 1848, o francês Auguste Bravais mostrou que Frankenheim havia contado duplamente duas células unitárias cristalográficas equivalentes (BARTOSKI, 2009).

Segundo Bravais, os pontos da célula podem estar arranjados de 14 maneiras diferentes como na figura 3, denominados células unitárias de Bravais (ou redes de Bravais), envolvendo 7 sistemas diferentes, chamados sistemas de Bravais. Portanto, existem apenas 7 células unitárias, como mostrado na tabela 1 (a menor unidade repetitiva que reproduz a estrutura de um cristal: triclínico, cúbico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico ou trigonal e hexagonal), que definem os 7 sistemas cristalinos no espaço tridimensional. As células unitárias podem ser primitivas e são identificadas pela letra P (exceção feita ao sistema romboédrico, em que é empregada a letra R). As células unitárias não primitivas são identificadas da seguinte forma: célula de corpo centrado - I, célula de face centrada - F, células de base centradas isto é mostrado na tabela 1.

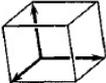
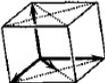
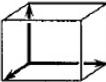
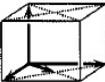
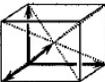
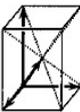
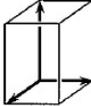
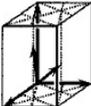
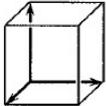
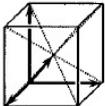
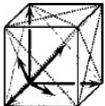
Sistemas Cristalinos	P	C	I	F	R
Triclínico					
Monoclínico					
Ortorrômbico					
Tetragonal					
Hexagonal					
Romboédrico					
Cúbico					

Figura 3- As células unitárias de Bravais.

Tabela 1-Tabela mostrando sistemas cristalinos com suas características com a célula unitária e número de redes de Bravais.

Sistema Cristalino	Características das células unitárias	Número de redes de Bravais
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	2
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ e $\neq 90^\circ$ ou $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$	1
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$	1
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3

2.2 PLANOS CRISTALOGRAFICOS, DIREÇÕES E ÍNDICES

Como visto anteriormente, qualquer vetor da rede r (ver equação (2.1)) pode ser escrito com uma combinação linear dos vetores (a, b, c) de um conjunto fundamental, isto é,

$$r = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}, \quad h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (2.3)$$

onde \mathbb{Z} designa o conjunto dos números inteiros. É evidente, se o conjunto de vetores (a, b, c) for um conjunto fundamental não primitivo, esta equação só pode manter se, qualquer que seja o vetor de rede r se permitimos que h, k, l possam tomar valores racionais inteiros. Em qualquer caso, os vetores de um conjunto fundamental formam uma base natural para a descrição geométrica, estrutural e analítica do cristal.

Chamam-se **direções cristalográficas** as direções definidas por dois pontos da rede cristalina. Consideremos um vetor r que une dois pontos na rede em uma direção (figura 4). De acordo com a equação 1.3, existem três números inteiros (ou, quando muito, racionais) h, k, l que satisfazem a relação (AMOREIRA & JESUS, 2002).

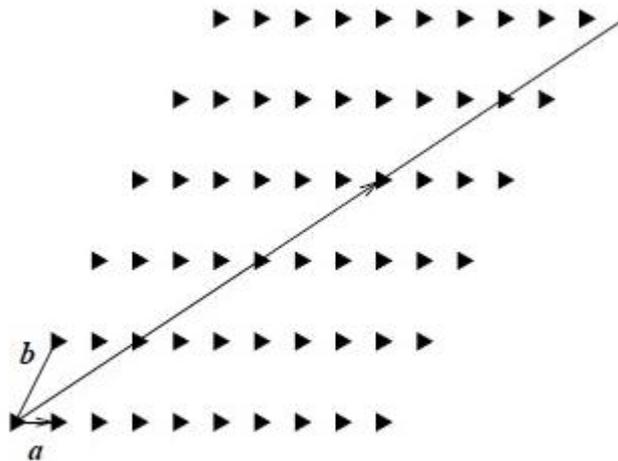


Figura 4-Exemplo de uma direção cristalográfica.
 Fonte: (AMOREIRA & JESUS, 2002).

As seguintes etapas devem ser seguidas para se determinar os índices de Miller referentes à uma direção cristalográfica:

1. O vetor deve passar pela origem do sistema (um vetor pode sofrer translação e manter inalterado desde que o paralelismo seja observado);
2. Determina-se a projeção do vetor em cada um dos três eixos. Elas são medidas em termos dos vetores (parâmetros) (a, b, c) da célula unitária;
3. Estes números são multiplicados e divididos por fatores comuns e reduzidos a mínimos inteiros;
4. Os três índices (números inteiros) são apresentados dentro de colchetes e não são separados por vírgulas, por exemplo [uvw].

2.2.1 Índices de Miller: planos cristalográficos

As seguintes etapas devem ser seguidas para se determinar os índices de Miller referentes a um plano cristalográfico:

1. Determinam-se o intercepto dos planos com os eixos em termos dos parâmetros (a, b, c) da célula unitária. Caso o plano passe pela origem, é necessário uma translação ou a fixação de uma nova origem.

2. Tomam-se recíprocos dos interceptos. Caso o plano seja paralelo ao eixo, considera-se o intercepto infinito. Neste caso, o recíproco é zero.

3. Estes números são multiplicados (e não divididos) por fatores comuns, obtendo-se números inteiros (e não necessariamente mínimos).

4. Os três índices (números inteiros) são apresentados dentro de parênteses e não são separados por vírgulas, por exemplo (hkl) .

2.2.2 Rede Recíproca

A periodicidade de um cristal leva a muitas consequências importantes, ou seja, todas as propriedades se tornam periódicas, seja V potencial eletrostático, assim:

$$V(r) = V(r + a_n) \quad (2.4)$$

Sendo $a_n \equiv n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$. Devido ao fenômeno da periodicidade, este implica que o potencial pode ser descrito por uma transformada de Fourier, então introduzindo um sistemas de coordenadas oblíquo a este potencial ao longo dos eixos a_i , em seguida coloca-se em termos da transformada, criando as coordenadas ζ_s que tem periodicidade a_s , assim temos:

$$V(r) = \sum_{k_1 k_2 k_3}^{\infty} V_{k_1 k_2 k_3} e^{i 2\pi \sum_s \frac{k_s \zeta_s}{a_s}} \quad (2.5)$$

Então, podemos voltar à coordenadas cartesianas pela transformação

$$\zeta_i = \sum_k \alpha_{ik} x_k \quad (2.6)$$

Finalmente chegando a

$$V(r) = \sum_b V_b e^{i b r} \quad (2.7)$$

Da condição de periodicidade, 1.4 temos

$$V(r + a_n) = \sum_b V_b e^{i b r} e^{i b a_n} \quad (2.8)$$

Vemos que $e^{i b a_n}$ deve ser igual a 1, que poderiam ser atendidos em

$$b a_1 = 2\pi g_1, \quad b a_2 = 2\pi g_2, \quad b a_3 = 2\pi g_3 \quad (2.9)$$

Onde g_1, g_2 e g_3 são inteiros.

$$b_1 = \frac{2\pi[a_2 \times a_3]}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}, \quad b_2 = \frac{2\pi[a_3 \times a_1]}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}, \quad b_3 = \frac{2\pi[a_1 \times a_2]}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \quad (2.10)$$

Onde o produto escalar entre $a_i \cdot b_k = 2\pi \delta_{ik}$, onde δ_{ik} é a delta de kronecker, onde os vetores b_k são conhecidos como vetores da *rede recíproca*. Esta rede é o espaço de Fourier da rede real, também conhecido como espaço das energias, o DRX ‘enxerga’ esta rede e ‘devolve’ a informação no difratograma sobre a estrutura (GALPERIN, 2000).

2.2.3 Operações de Simetria e Elementos de Simetria

Com a realização das operações de simetria, podemos obter uma estrutura real de um cristal, estas operações são realizadas em relação a certos objetos os quais são chamados de elementos de simetria.

Geralmente se causa uma certa confusão quando se é trabalhado com operações e elementos de simetria, e o que cada conceito representa. O que difere ambos pode ser compreendido a partir de uma operação de simetria que realiza certa transformação de natureza simétrica e origina somente um objeto adicional, por exemplo, um novo átomo ou uma nova molécula que é simetricamente equivalente ao original. Por outro lado, um elemento de simetria é uma representação gráfica ou geométrica de uma ou mais operações de simetria (PERCHARSKY, V. K. & ZAVALILIG, P. Y, 2005).

As **Operações de Simetria** são:

Rotação em torno de um eixo; reflexão sobre um plano; inversão em relação a um ponto; translação; roto-inversão, eixo em parafuso; deslizamento ao longo de planos.

Elementos de Simetria:

-Plano de Simetria: é o plano imaginário que divide um cristal em duas metades, simetricamente iguais;

-Eixo de simetria de rotação: é uma linha imaginária que atravessa um cristal como um eixo, no qual pode-se girar o cristal, o qual repetirá a mesma geometria duas ou mais vezes após uma rotação de 360° . Se o cristal apresentar duas repetições geométricas, em um giro completo, diremos que ele possui um eixo de simetria binária. Se três – eixo de simetria ternário (sistemas trigonais), quatro - quaternários (sistema tetragonais), se seis - senário (sistemas hexagonais). Caso não haja repetição dizemos que o cristal possui um eixo de simetria unitário.

-Centro de simetria: é um ponto imaginário no centro de um cristal, que equidista através de uma linha imaginária que o intercepta, de dois pontos na superfície do cristal. Faces e arestas semelhantes, paralelas e simetricamente opostas indicam um centro de simetria.

- Eixo de simetria de inversão rotatório: elemento que combina uma rotação em um eixo com inversão através do centro.

-Plano de deslizamento: consiste numa reflexão neste plano, seguida de translação executada paralelamente ao plano. Tal translação pode ser feita somente ao longo dos eixos (plano de deslizamento **a**; **b** ou **c**; valor de translação **a**=2; **b**=2 ou **c**=2). Caso seja ao longo das diagonais das faces (plano deslizamento **n**), o valor da translação será de $(a + b)=2$; $(b + a)=2$ ou $(c + a)=2$.

-Eixo helicoidal de ordem n : consiste numa rotação $2\pi/n$, ao redor de um eixo de ordem n , seguida de translação de $1/n$ vezes a célula unitária, paralelamente a este eixo.

2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Quando analisamos do ponto de vista do espectro eletromagnético, os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda na faixa de 10^{-10} m a 10^{-8} m, e tem tanto propriedades de ondas como de partículas, estão sujeitos a fenômenos de espalhamento, sendo assim fenômenos de difração (pois este nada mais é que um fenômeno de espalhamento).

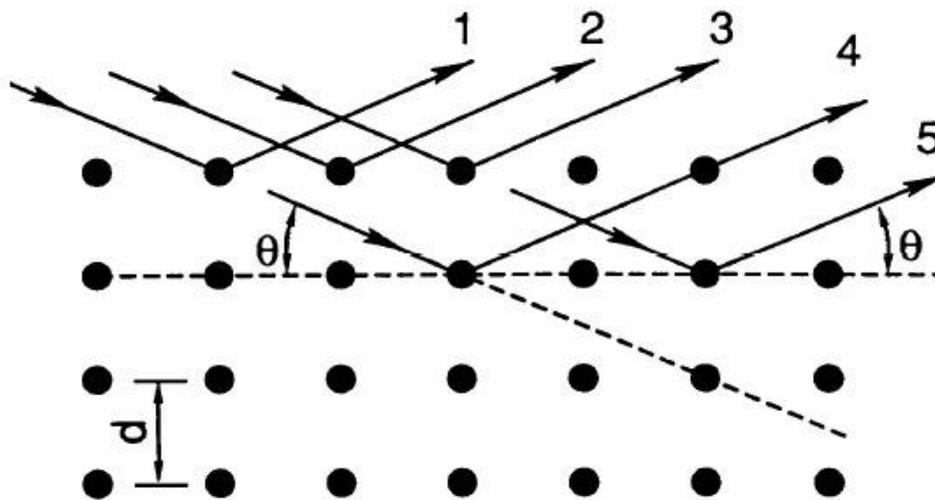


Figura 5-Esquema mostrando os raios X incidentes e espalhados por planos cristalográficos de espaçamento d .

A difração de raios X de pó, é um poderoso método de análise não destrutivo para determinação de um grande número de propriedades físicas e químicas de materiais. Esta técnica é amplamente usada em todos os campos da ciência e da tecnologia. As aplicações incluem as análises de fases, ou seja, o tipo e as quantidades de fases presentes em uma amostra, à célula unitária cristalográfica e a estrutura cristalina, a textura cristalográfica, o tamanho cristalino, e funções de distribuição eletrônica radial (PERCHARSKY, V. K. & ZAVALILIG, P. Y, 2005), (KITTEL, 1953).

A difração de raios X resulta da interação entre os raios X e os elétrons dos átomos. Dependendo do arranjo atômico, as interferências entre os raios espalhados são construtivas quando a diferença de caminho entre dois raios difratados é de um número inteiro de comprimento de onda. Esta condição seletiva é descrita pela equação de Bragg, também conhecida como "Lei de Bragg"

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.11)$$

onde λ é o comprimento de onda, d_{hkl} é o espaçamento inter planar e θ_{hkl} é o ângulo de Bragg, que é a metade do ângulo entre o feixe incidente e o feixe refletido.

Para a obtenção de um padrão de difração de um espécime, dois métodos experimentais podem ser usados:

1. A "técnica de ângulo dispersivo" onde os raios X são monocromáticos e o padrão é obtida por um detector step/scanning com pequenos incrementos $\delta(2\theta)$. Os incrementos (ou seja, o tamanho do passo) devem estar entre $0,05^\circ$ e $0,001^\circ$ em 2θ . A decisão na escolha do tamanho do passo está diretamente ligado a uma decisão instrumental, ou seja, condições mecânicas do difratômetro aliadas ao tempo disponível para a obtenção do padrão de difração.
2. A "técnica de energia dispersiva" onde raios X policromáticos são usados e a energia dos raios X difratadas é medida em um ângulo de difração fixo ($2\theta = cte$). A técnica de energia dispersiva é especialmente vantajosa em experimentos em condições extremas ou para estudos cinéticos, uma vez que um padrão completo é disponível todo o tempo.

2.3.1 O Significado da Palavra Pó

O termo "pó", como usado na difração de pó, não corresponde estritamente ao senso usual da palavra como usado na linguagem comum. Na difração de pó, o espécime pode ser uma "substância sólida dividida em partículas muito pequenas". Mas este espécime também pode ser um bloco sólido de um metal, cerâmica, polímero, vidro ou um filme fino. A razão para este termo é que os parâmetros importantes para definição do conceito de um pó para o experimento de difração são o número e o tamanho dos cristalitos individuais que formam o espécime e não o seu grau de crescimento (PERCHARSKY, V. K. & ZAVALILIG, P. Y, 2005).

Um pó "ideal" para um experimento de difração consiste de um grande número de pequenos cristalitos aleatoriamente orientados. Se o número é suficientemente grande, existem sempre cristalitos suficientes em alguma orientação de difração para fornecer padrões

de difração reproduzíveis. Para se obter uma medida precisa da intensidade dos raios difratados, o tamanho do cristalito deve ser pequeno, exemplo, tipicamente $10\mu\text{m}$ ou menos, dependendo das características do espécime como absorção, forma, etc (PERCHARSKY, V. K. & ZAVALILIG, P. Y, 2005).

2.3.1.1 Porque Difração de Pó?

A difração de pó é um método analítico muito rápido e muito versátil. Ela não compete com a difração de monocristais. Poucas vezes temos monocristais disponíveis, pelo menos não na qualidade e no tamanho necessários para o experimento de difração de monocristais. Segundo, amostras poli cristalinas podem ser levadas a condições "extremas" como altas ou baixas temperaturas e/ou altas pressões sem muitas dificuldades. Terceiro, pequenas impurezas não são um problema sério, e o tempo de exposição podem ser bastante curto, as vezes na casa dos μs . A investigação da cinética, por exemplo nas transformações de fase, ou de reações pode ser realizada de forma fácil e rotineiramente.

2.3.1.2 Dificuldades e Limitações da Difração de Pó

Um fato característico da Difração de pó é o colapso do espaço recíproco tridimensional dos cristalitos individuais em um eixo unidimensional 2θ . Os efeitos resultantes são:

1. Superposição sistemática dos picos de difração devido às condições de simetria;
2. Superposição acidental devido a uma resolução experimental limitada;
3. Dificuldades consideráveis para se definir a linha de base com precisão;
4. Distribuição não aleatória dos cristalitos no espécime, conhecida como orientação preferencial.

2.3.2 Fundamentos da Difração

Qualquer experimento de difração de raios X é uma transformada de Fourier do espaço direto (ou do cristal) para o espaço recíproco produzindo dados de intensidade no espaço recíproco. Os detectores registram intensidades $I(hkl)$, que são diretamente proporcionais ao quadrado do fator de estrutura cristalográfico $F(hkl)$ 2.12: a intensidade é proporcional a $|F|^2$, F é uma quantidade complexa (KITTEL, 1953).

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{(hx_j+ky_j+lz_j)} \quad (2.12)$$

onde f_j é o fator de forma ou o fator de espalhamento atômico do átomo j , hkl são os índices de Miller e xyz são as posições atômicas relativas na célula unitária. A somatória j acontece sobre todos os átomos da célula unitária.

Considerando materiais cristalinos, $F(hkl)$ é a transformada de Fourier de uma única célula unitária (superposta pela transformada de Fourier da rede cristalina, a rede recíproca). Consequentemente observamos intensidades somente nos pontos da rede recíproca 2.10.

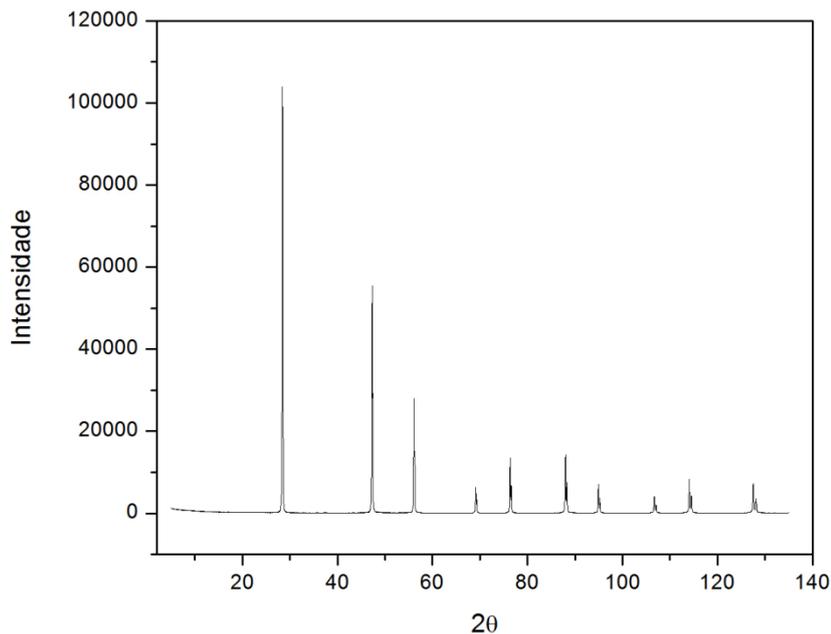


Figura 6-Exemplo de difratograma, espaço recíproco da rede real, amostra de silício.

2.3.3 Difratorômetro de Pó

Os difratômetros de pó têm como detector um contador proporcional, de cintilação ou Geiger que são conectados a saídas para o sistema de armazenamento de dados. Em uso normal, o contador é ajustado para varrer um intervalo de valores 2θ a velocidade angular constante.

A grande desvantagem das antigas câmeras Debye-Scherrer são os feixes incidentes e difratados que, inevitavelmente, são pouco divergentes e de baixa intensidade. Em difratômetros e câmeras de focalização, um feixe convergente de raios X é usado, ele leva a um aumento expressivo na resolução e, devido a utilização de feixes muito mais intensos, os tempos de exposição são muito reduzidos.

2.3.4 Uso de Tabelas Internacionais (Análise qualitativa das fases)

O padrão de difração de pó de uma substância é característico para esta substância e forma uma espécie de impressão digital da mesma. Através deste padrão esta substância pode ser identificada. Se tivermos uma coleção de padrões de difração para um grande número de substâncias poderemos identificar, através de um padrão medido, uma substância desconhecida. Um primeiro "banco de dados" de padrões de substâncias conhecidas foi organizado por Hanawalt em 1936. Hanawalt classificou cada padrão listando os valores da distância interplanar d e da intensidade I das linhas de difração. Os padrões foram arranjados em ordem decrescente de valores de d para a linha mais intensa. Esta primeira classificação incluía aproximadamente 1000 substâncias.

A partir de 1969 a classificação dos padrões conhecidos ficou a cargo do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Em 1976 o Powder Diffraction File (PDF) já possuía 26.000 padrões de difração. Atualmente o trabalho de catalogação de padrões de difração está a cargo do International Center for Diffraction Data (ICDD) e o arquivo mais atual (PDF-2 2008) possui mais de 200.000 substâncias catalogadas.

Os métodos mais utilizados para a procura de padrões no "banco de dados" PDF são os seguintes:

-Método de Hanawalt: cada substância é caracterizada através dos valores de d das três linhas mais intensas, chamadas de d_1 , d_2 , d_3 respectivamente. Os valores de d_1 , d_2 , d_3 , e suas respectivas intensidades, geralmente são suficientes para identificação simples. Os resultados obtidos nesta pesquisa podem ser organizados por ordem alfabética (pelo nome da substância) ou por ordem numérica (dos valores de d_1 , d_2 , d_3).

-Método de Fink: neste método os valores de d e das intensidades são considerados para as oito linhas mais intensas do padrão de cada substância. A ordem da lista é determinada pelas quatro linhas mais intensas.

Hoje em dia todos os fabricantes de difratômetros incluem em sua proposta de venda de equipamento, software search-match para identificação de fases. Esse software facilita o trabalho do pesquisador, permitindo uma análise qualitativa, que poderia levar horas da maneira tradicional, possa ser realizada em questão de minutos.

3 MÉTODO DE RIETVELD E LE BAIL

3.1 APRESENTAÇÃO

Para falarmos do método de Le Bail, primeiramente vamos entender o método de Rietveld (MR), o MR foi proposto como alternativa ao método das intensidades integradas, que considerava os picos difratados individualmente. Os principais problemas do método das intensidades integradas estão relacionados com as reflexões superpostas e consequentes perda de informações por não levar em conta as formas dos respectivos picos. O MR considera todo o conjunto dos picos do difratograma, além de levar em conta os detalhes dos perfis destes e conseguir, de uma forma mais qualificada, separar as contribuições dos picos superpostos. O MR pode ser aplicado a estruturas nucleares e magnéticas (YOUNG,1993).

No final da década de 1960, o MR era aplicado apenas a difratogramas gerados a partir da difração de nêutrons. Somente em 1977, o método foi utilizado para o refinamento de difratograma de raios X. Foram necessárias adaptações, pois o aparato e o procedimento experimental são diferentes dos usados na difração de nêutrons, resultando em picos com formatos diferentes. Desde então vem sendo rotineiramente usado para a caracterização estrutural.

3.2 DESCRIÇÃO

O método de Rietveld consiste em ajustar uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando a diferença entre o padrão de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados, pelo método dos mínimos quadrados. O que o MR define são as equações que calcularão as intensidades e formas dos picos da curva teórica (YOUNG, 1993).

Os parâmetros inicialmente informados são refinados ou "melhorados" iterativamente através de um processo cuja convergência, resulta no ajuste da curva teórica. Existem duas categorias de ajuste. Uma delas, o refinamento estrutural (RE), também chamado refinamento Rietveld, leva em conta toda estrutura cristalina do composto estudado. Por ser um método de refinamento, devemos partir de um modelo cristalino (basicamente posições atômicas, parâmetros de rede e grupos espaciais) que seja parecido com estrutura real, pois o padrão de difração calculado, é gerado com base neste modelo (CÓTICA, 2005).

A segunda categoria de ajuste é o ajuste das posições dos picos difratados, também chamado de indexação das reflexões de Bragg (IRB). Para esse tipo de procedimento, basta

que saibamos os parâmetros de rede e os grupos espaciais dos compostos, suficientes dos picos do difratograma.

Através do MR torna-se possível a determinação (refinamento) de parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibrações térmicas, números de ocupação, identificação de impurezas em uma análise mais profunda, é possível determinar o tamanho médio dos cristalitos da amostra e fazer a quantificação de múltiplas fases.

3.3 REQUERIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para realização de análise Rietveld, três condições experimentais são essenciais.

1. O intervalo angular de contagem deve ser grande (ex: $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), possibilitando ao método precisão na determinação dos fatores de temperatura envolvidos;
2. O passo angular deve ser pequeno (ex: entre $0,01^\circ$ e $0,02^\circ$ em 2θ), possibilitando boa definição dos perfis dos picos difratados e consequente precisão na determinação de parâmetros que dependem de posição e forma dos picos do difratograma;
3. A amostra deve estar bem pulverizada para maximizar o efeito de randomização e minimizar a orientação preferencial (YOUNG, 1993).

A boa qualidade de um difratograma também depende do tempo de contagem por passo angular e o uso de fendas e monocromador adequados. A própria manipulação da amostra deve ser feita com cuidado para não ocasionar orientação preferencial em excesso.

3.4 FORMA E INTENSIDADE DA LINHA

A forma de linha de reflexão também chamada de perfil do pico difratado é a distribuição dos pontos em torno da posição de Bragg. A linha difratada não é caracterizada por uma função delta, fatores atômicos e instrumentais implicam no seu alargamento crescimento (PERCHARSKY, V. K. & ZAVALILIG, P. Y, 2005),(YOUNG, 1993).

Inicialmente, Rietveld considerou a forma gaussiana para os picos difratados por nêutrons. No caso da DRX essa não é uma boa aproximação. Uma das mais usadas e que apresenta bons resultados, é a função pseudo-Voigt. Essa função é a combinação linear das funções gaussianas e lorentzianas. A medida de DRX em cada ponto representa a soma da linha de base experimental mais a contribuição de reflexão de Bragg, caso haja naquele ponto. Teoricamente, a intensidade calculada na posição $2\theta_i$ é

$$y_i(\text{calc}) = S_k [L_k |F_k|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_k) A_k T_k P_k] + y_i(\text{bgk}) \quad (3.1)$$

onde o índice de soma k são os índices de Miller, hkl , que contribuem na intensidade (YOUNG, 1993),

- s é o fator de escala;
- L_k contém os fatores de Lorentz - polarização e multiplicidade;
- F_k é o fator de estrutura;
- $2\theta_k$ é a posição central do pico k de Bragg;
- A_k é o fator de assimetria;
- T_k é o fator de transmissão;
- P_k descreve a orientação preferencial na amostra;
- Ω é a função que descreve o perfil de reflexão, depende da diferença entre a posição $2\theta_i - 2\theta_k$ e da largura de linha a meia altura H_k ; y_{bgk} é a linha de base no i -ésimo ponto.

3.5 FUNÇÕES DE PERFIL

O Método de Reitveld, assim como o método de Le Bail, utilizam funções de para modelar os picos (também chamados perfis) do padrão de difração da amostra (difratometro). Essa função deve definir adequadamente a forma, largura e posições de Bragg, sendo esta etapa fundamental na obtenção do padrão calculado ($y_i(\text{calc})$). As possíveis funções estão definidas abaixo.

3.6 LARGURA DE LINHA

O cálculo da largura de linha foi inicialmente descrito por Caglioti (1958). A expressão da largura de linha á meia altura, H_k , como função do ângulo de contagem é

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.2)$$

onde U ; V e W são chamados parâmetros de largura á meia altura. É uma fórmula que descreve as larguras das linhas de todo difratograma. Essa fórmula ainda leva em conta o tamanho de cristalitos, se acrescido de alguns fatores. As larguras de linha geradas com diferentes comprimentos de onda, não costumam ter a mesma dependência angular. Por isso, no caso de tubos de raios X de cobre ou cobalto ou outros que possuem dois comprimentos de onda possíveis de radiação $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, são usados duas funções definidas como na (3.2), cada uma para descrever uma das dependências das larguras a meia altura com o ângulo de contagem.

Assim, ao invés de 3 parâmetros de largura de linha, teremos 6 parâmetros: $U1; V1; W1; U2; V2 e W2$.

Função	Nome
$\frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} e^{(-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2)/H_k^2}$	Gaussiana ('G')
$C_1^{1/2} \left[1 + \frac{C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-1}$	Lorentziana ('L')
$\frac{2C_2^{1/2}}{\pi H_k} \left[1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-2}$	Mod 1 Lorentziana
$\frac{C_3^{1/2}}{2H_k} \left[1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-3/2}$	Mod 2 Lorentziana

$$\eta L + (1 - \eta)G$$

pseudo-Voigt ('pV')

O parâmetro de convolução (mistura), η , pode ser refinado em função de 2θ , em que as variáveis refinadas são NA e NB. Tal que $\eta = NA + NB(2\theta)$.

$$\frac{C_4}{H_k} \left[1 + 4 \left(2^{1/m} - 1 \right) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-m}$$

Person VII

m pode ser refinado como função de 2θ .

$$m = NA + N^B/2\theta + N^C/(2\theta)^2$$

Para os valores de C_i , temos:

$$C_0 = 4 \ln 2; \quad C_1 = 4; \quad C_2 = 4 \left(2^{1/2} - 1 \right)$$

$$C_3 = 4 \left(2^{2/3} - 1 \right); \quad C_4 = \frac{2\sqrt{m} \left(2^{1/m} - 1 \right)^{1/2}}{\sqrt{m-0,5} \pi^{1/2}}$$

Fonte: (YOUNG, 1993).

Assim, ao invés de 3 parâmetros de largura de linha, teremos 6 parâmetros: $U1; V1; W1; U2; V2 e W2$.

3.7 BACKGROUND

A intensidade do *background* do *i*-ésimo passo, $y(bkg)$, pode se obtida (i) através de uma tabela de intensidades de *background*, ou então, (ii) fazendo-se manualmente a seleção dos pontos deste, e ainda,(iii) por uma função específica para *background*, que pode ser escrita da seguinte forma:

$$y(bkg) = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (3.3)$$

3.8 FATOR DE ESTRUTURA

O fator de estrutura é dado por

$$F_k = \sum_j N_j f_j e^{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]} e^{(-2M_j)} \quad (3.3)$$

Onde o índice j se refere aos átomos da célula unitária e

- h, k, l são os índices de Miller da k -ésima reflexão;
- x_j, y_j, z_j são os parâmetros de posição atômicos;
- f_j é o fator de espalhamento atômico;
- M_j é o fator de dispersão térmica;
- N_j é o número de ocupação do sítio do átomo j . O numero de ocupação N_j é da forma $Occ.m/M$, onde Occ é a fração de ocupação da espécie atômica no sítio, m é a multiplicidade do sítio e M é a multiplicidade geral do grupo espacial no composto.

3.9 O MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

A maneira pela qual se aproxima os padrões calculados e observados é através de um método estatístico que minimiza os erros durante a realização dos ciclos de refinamento, este é chamado de método dos mínimos quadrados, esta é uma técnica de otimização matemática que procura encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados, tentando minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre o valor estimado e os dados observados (tais diferenças são chamadas resíduos), expressa pela seguinte equação:

$$s = \sum_i w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2 \quad (3.2)$$

Onde:

$$w_i = 1/y_{iobs}$$

y_{iobs} =intensidade observada no i-ésimo passo.

y_{ical} = intensidade calculada no i-ésimo passo.

3.10 FATORES DE QUALIDADE DE AJUSTE

Os fatores de qualidade de ajuste servem para a avaliação do refinamento realizado. Basicamente, cada um deles estabelece os resíduos ou desvios entre os pontos experimentais e os pontos calculados.

Existem dois tipos básicos de fatores de qualidade de ajuste: aqueles que consideram e aqueles que não consideram a correção de linha de base (fatores R convencionais de Rietveld e fatores do Programa FullProf respectivamente).

Os fatores R (todos em %) mais usuais são:

1. Fator de Perfil R_p

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i |y_i(obs)|} \quad (3.4)$$

Onde $y_i(obs)$ e $y_i(calc)$ são intensidades observadas e calculadas no ponto $2\theta_i$, respectivamente. No caso de fatores R convencionais de Rietveld as intensidades y_i são subtraídas do correspondente valor da linha de base, de modo que $y_i(corrigido) = y_i(obs) - y_i(bkg)$.

2. Fator de Perfil Ponderado R_{wp}

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i w_i |y_i(obs) - y_i(calc)|^2}{\sum_i w_i |y_i(obs)|^2} \right] \quad (3.5)$$

Onde w_i é o peso estatístico observado no ponto $2\theta_i$.

3. Fator de Bragg R_B

$$R_B = 100 \frac{\sum_k |I_k(obs) - I_k(calc)|}{\sum_k |I_k(obs)|} \quad (3.6)$$

onde $I_k(obs)$ e $I_k(calc)$ são as intensidades integradas, "observadas" e calculadas correspondentes à k-ésima reflexão. A intensidade integrada "observada" é, na verdade, calculada pela fórmula de Rietveld.

$$I_k(obs) = I_k(calc) \sum_i \left[\Omega(2\theta_i - 2\theta_k) \frac{y_i(obs) - y_i(bkg)}{y_i(calc) - y_i(bkg)} \right] \quad (3.7)$$

4. Fator Esperado R_e

$$R_e = 100 \left[\frac{N-P+C}{\sum_i w_i y_i^2 (obs)} \right]^{1/2} \quad (3.8)$$

onde $(N - P + C)$ é o número de graus de liberdade (N é o número de pontos do difratograma, P é o número de parâmetros refinados e C é o número de equações de vínculo entre os parâmetros). Teoricamente R_e corresponde ao menor valor de R_{wp} , já que fisicamente significa o número de graus de liberdade sobre o total somado dos pontos.

5. Fator de Qualidade de Ajuste χ^2

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (3.9)$$

É importante ressaltar que todos esses fatores de qualidade de ajuste são essencialmente numéricos, e por esse motivo podem não refletir de fato a qualidade de um bom ajuste. É necessário que o usuário possa analisar visualmente os gráficos do refinamento, principalmente averiguar se os picos propostos pelo modelo utilizado se apresentam no difratograma experimental. Essa rotina de visualização dos gráficos dará ao usuário capacidade de reconhecer falhas de ajuste e/ou experimentais e concluir melhor os refinamentos realizados (YOUNG, 1993).

3.11 O MÉTODO DE LE BAIL

Este método é utilizado para ajustar os padrões de difração quando se conhece os parâmetros de rede $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ e o grupo espacial de simetria, mas sem recorrer ao modelo estrutural, posições atômicas (x, y, z) . A principal aplicação deste método é a obtenção em conjunto de intensidade integradas que podem ser usadas para a solução de estruturas desconhecidas. Há certa importância neste método devido a uma forte conexão com o método de Rietveld, sendo usado muitas vezes para se obter bons valores dos parâmetros que serão usados posteriormente no MR.

Um aspecto importante desse método é que apenas os parâmetros da célula unitária e picos (comprimento e forma) são variados na minimização dos quadrados, mas é um método que exige mais ciclos de iteração que o MR (SANTOS, 2012).

3.12 REFINAMENTO

Os métodos de refinamento pertencem à classe dos métodos iterativos. Um método iterativo consiste de uma sequência de instruções que são executadas passo a passo, algumas das quais são repetidas em ciclos. A execução de um ciclo recebe o nome de iteração. Cada iteração utiliza resultados das iterações anteriores e efetua determinados testes que permitem verificar se foi atingido um resultado próximo suficiente do resultado esperado, que serão enunciados na próxima seção, ou se uma nova iteração é necessária (BARTOSKI, 2009).

3.10 O PROGRAMA FULLPROF

Para o refinamento foi utilizado, no presente trabalho, o software FullProf, encontrado para download e com atualizações periódicas o que garante mais confiabilidade no programa e seu desenvolvedor.

O programa Fullprof é de autoria de Juan Rodrigues-Carvajal, do Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS). Nas versões mais atuais o programa é comandado na interface do programa Winplot, utilizado para visualização gráfica e no pacote de programas e arquivos há também um manual mais abrangente para consultas avançadas.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 AMOSTRA DE HEMATITA

A amostra de hematita foi obtida comercialmente. Em um primeiro momento foi feita uma medida no DRX a qual apresentou fases de Hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), então foi feito um tratamento térmico onde se chegou a uma temperatura máxima de $1000^{\circ}C$ e durante uma hora abaixou essa temperatura a ambiente, onde obtive-se a amostra pura de hematita.

Para esse trabalho, irá se considerar os seguintes parâmetros de rede iniciais para essa amostra de hematita, (ICSD), Fe_2O_3 , de grupo espacial $R\bar{3}c$ e parâmetros de rede $a = b = 5,03459 \text{ \AA}$ e $c = 13,7533 \text{ \AA}$ (PAILHE,N; et al, 2008).

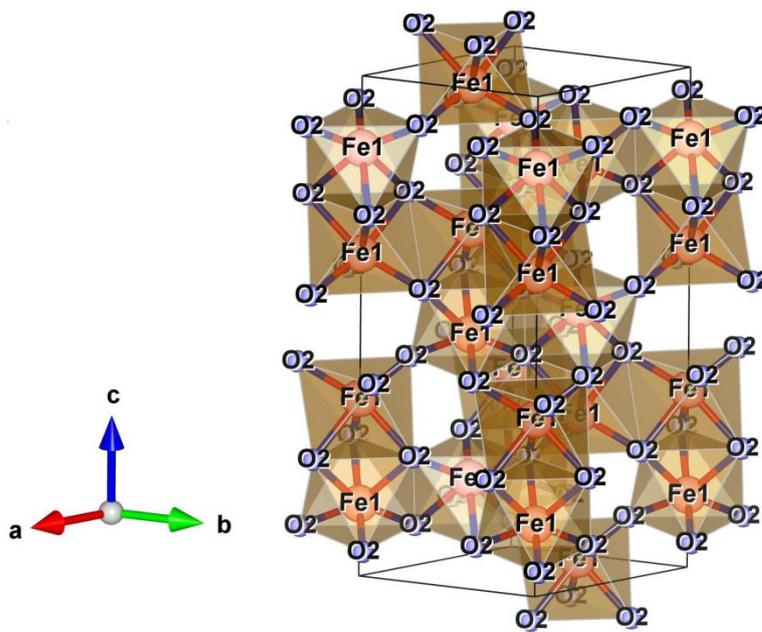


Figura 7-Exemplo da estrutura da hematita (Fe_2O_3).

4.2 DIFRATOGRAMA

Difratograma é o gráfico que se obtém no experimento de DRX, onde se tem um eixo do 2θ pelo da intensidade da radiação de raios X (este também é chamado de espaço recíproco de Fourier). O difratômetro (aparelho que se faz a medida), fornece os dados em arquivo (.txt) bloco de notas, em seguida, com esses dados, se constrói um difratograma em .asc, no programa X'Pert HighScore.

O refinamento de Le Bail foi realizado em três difratogramas diferentes de uma amostra de Hematita sobre estas condições:

1. **Difratograma A** com uma faixa de varredura de 5° a 135°, de modo de escaneamento/varredura contínua (Continuos Scan) com passos de 0,02° a cada 4,8s, resultando aproximadamente em 8 horas de medida.

2. **Difratograma B** com uma faixa de varredura de 5° a 135°, de modo de escaneamento/varredura Fixa (Fixed-Time) com passos de 0,02° a cada 4,8s, resultando aproximadamente em 8 horas de medida.

3. **Difratograma C** com uma faixa de varredura de 15° a 100°, de modo de escaneamento/varredura contínua (Continuos Scan) com passos de 0,02° a cada 0,60s, resultando aproximadamente em 40 minutos de medida.

4.3 MODELOS DE REFINAMENTO

Os refinamentos dos parâmetros foram realizados da seguinte forma: **modelo 1**, **modelo 2** e **modelo 3**, cada modelo tem 12 parâmetros em sequência a serem refinados, como se segue na tabela, o background foi feito manualmente, escolhendo-se os pontos deste, e a função perfil utilizada foi a pseudo-Voigt.

Tabela 2-Tabela contendo os modelos e seus parâmetros.

	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
1°	a	zero	a
2°	b	a	b
3°	c	b	c
4°	W	c	W
5°	V	W	shape
6°	U	shape	zero
7°	X	V	X
8°	zero	U	U
9°	shape	X	V
10°	bov	asy1	bov
11°	asy1	asy2	asy1
12°	asy2	bov	asy2

Os parâmetros na tabela 2 podem ser descritos da seguinte forma:

- a , b e c são parâmetros de rede da base.
- U , V e W são os parâmetros de largura da linha a meia altura para um dado λ_1 .
- X é a variação de η com 2θ , de forma $\eta = \eta_0 + X \cdot 2\theta$.
- $Zero$ se trata do deslocamento de 2θ da amostra.
- $Shape$ é o parâmetro da função pseudo-Voigt, que relaciona a função gaussiana com a lorentziana e seus respectivos pesos.
- Bov é o fator de deslocamento atômico.
- $Asy 1$ é o 1º parâmetro de assimetria.
- $Asy 2$ é o 2º parâmetro de assimetria.

5 RESULTADOS OBTIDOS

Seguem abaixo os resultados com as figuras difratogramas já refinados com o Método de Le Bail, em "vermelho" temos os pontos experimentais do DRX, a curva em "linha em preto" é a intensidade calculada, os pontos azuis são as posições de Bragg e em verde o erro.

5.1 DIFRATOGRAMA A

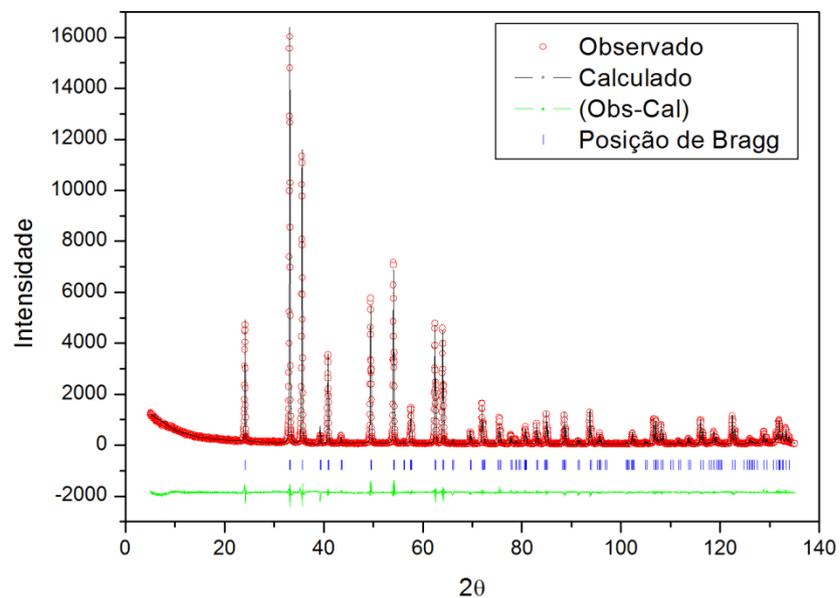


Figura 8— Refinamento do difratograma A no modelo 1.

Na figura 8 é mostrado o difratograma A para o modelo 1 de refinamento. Foi observado que utilizando este refinamento em cada parâmetro a convergência acontecia mais rápido, o ajuste da curva teórica com os pontos experimentais foi bom e o erro (Observado - Calculado) foi mínimo. Isso se deve ao fato do ótimo ajuste das curvas aos picos.

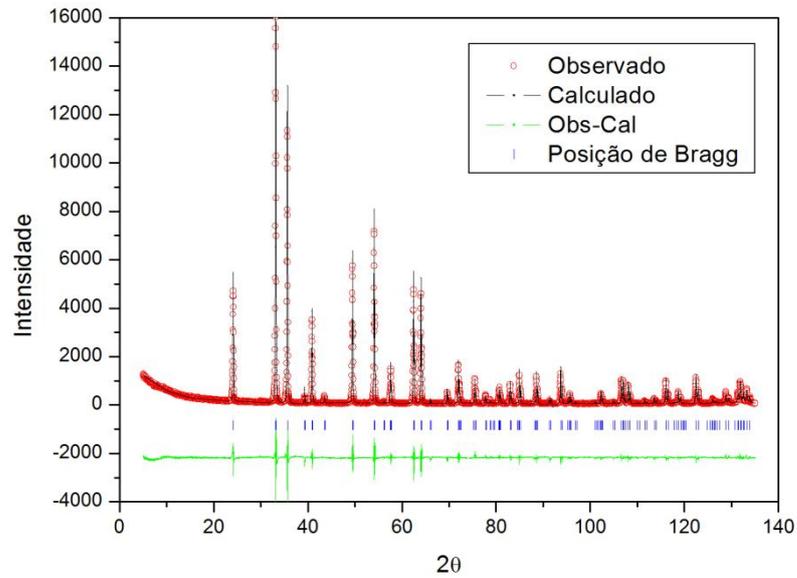


Figura 9-Refinamento do difratograma A no modelo 2.

Na figura 9 é mostrado o difratograma A para o modelo 2 de refinamento, os parâmetros a , b , c , R_p , R_{wp} , R_{exp} , χ^2 convergiram de uma boa forma, porém os parâmetros U, V, W divergiram, então sem nenhum resultado referente a esses parâmetros, o erro que ocorreu foi porque os picos experimental e teórico não se ajustaram bem como no modelo 1.

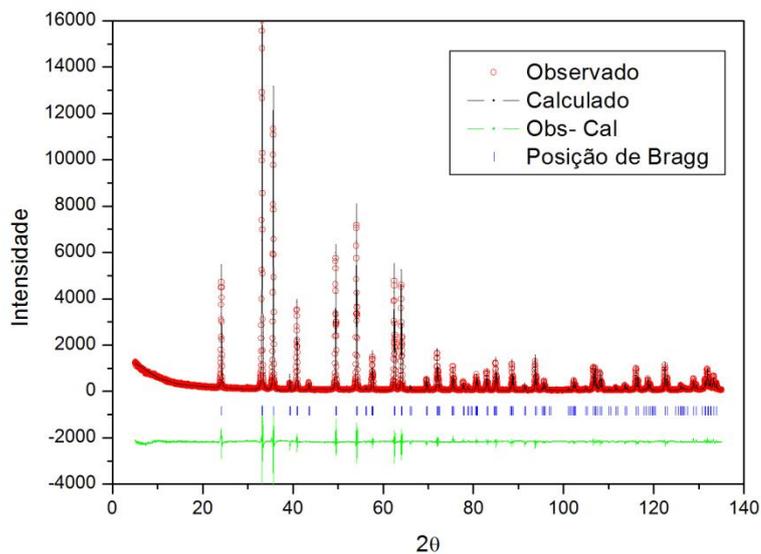


Figura 10-Refinamento do difratograma A no modelo 3.

Na figura 10 é mostrado o difratograma A para o modelo 3 de refinamento, os parâmetros a , b , c , R_p , R_{wp} , R_{exp} , χ^2 convergiram de uma boa forma, porem os parâmetros

U, V, W divergiram, então sem nenhum resultado referente a esses parâmetros, como no modelo 2, o erro é pequeno mas existe devido ao ajuste dos picos.

A partir desses dados, é possível construir a tabela 3 com os seguintes parâmetros e compará-los.

Tabela 3-Tabela mostrando os resultados do refinamento do difratograma A com os três modelos.

	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
a (Å)	5,035150	5,034856	5,034857
b (Å)	5,035150	5,034856	5,034857
c (Å)	13,746482	13,746001	13,745991
U	0,013416	0,01000	0,01000
V	-0,013209	-0,01000	-0,01000
W	0,016617	0,01000	0,01000
R_p (%)	15,6	20,2	20,2
R_{wp} (%)	18,3	21,2	21,2
R_{exp} (%)	8,92	8,92	8,92
χ^2	4,21	5,63	5,64

Na Tabela 3 se observa que o modelo 1, foi o único que refinou os parâmetros U, V, W e com χ^2 mais baixo. Os valores 0,01000 e -0,01000 referentes a U, V, W são valores de entrada, e quer dizer que não foram refinados. O erro em relação aos parâmetros $a = b = 5,036 \pm 0,003$ e $c = 13,749 \pm 0,003$.

5.2 DIFRATOGRAMA B

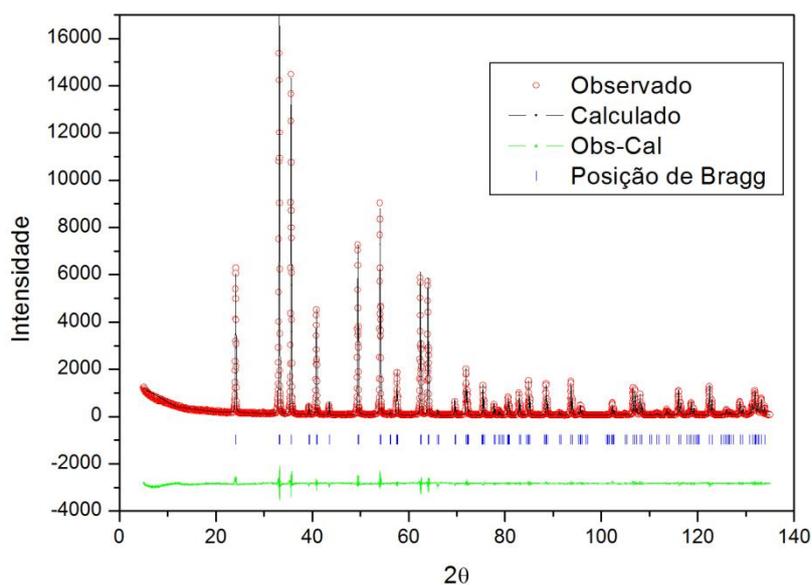


Figura 11-Refinamento do difratograma B no modelo 1.

Na figura 11 é mostrado o difratograma B para o modelo 1 de refinamento, a curva teórica teve boa concordância com os pontos experimentais e o erro foi menor em comparação a o difratograma A.

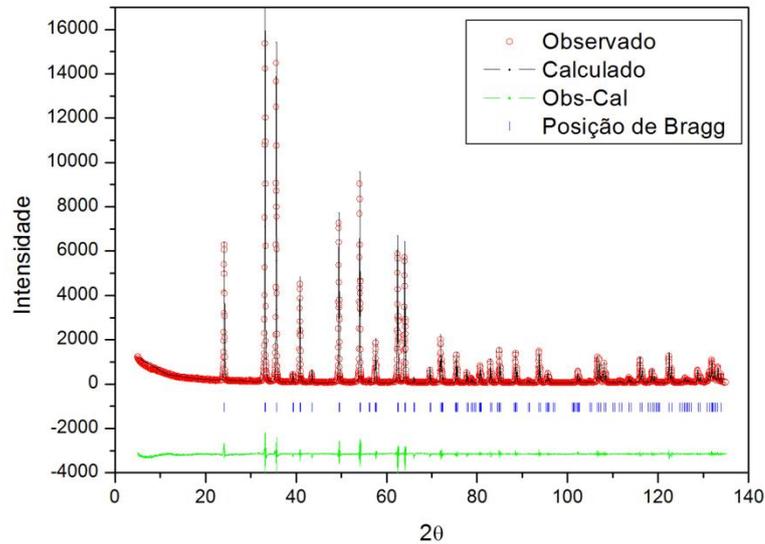


Figura 12-Refinamento do difratograma B no modelo 2.

Na figura 12 é mostrado o difratograma B para o modelo 2 de refinamento, dos três modelos para este difratograma, este foi o que obtivemos o maior erro comparado aos outros modelos.

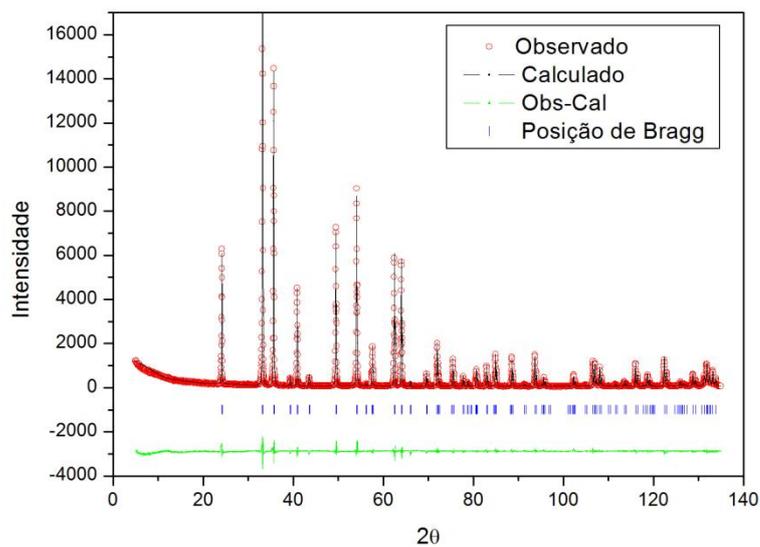


Figura 13-Refinamento do difratograma B no modelo 3.

Na figura 13 é mostrado o difratograma B para o modelo 3 de refinamento. Como no modelo 1, o ajuste da curva teórica com os pontos experimentais obteve boa concordância e o erro foi mínimo.

A partir desses dados, é possível construir uma tabela 4 com os seguintes parâmetros e compara-los:

Tabela 4-Tabela mostrando os resultados do refinamento do difratograma B com os três modelos.

	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
a (Å)	5,035911	5,035884	5,035990
b (Å)	5,035911	5,035885	5,035990
c (Å)	13,749089	13,748946	13,749109
U	0,013190	0,01000	0,011524
V	-0,011635	-0,01000	-0,009482
W	0,012995	0,01000	0,012222
R_p (%)	15,4	17,6	15,6
R_{wp} (%)	16,0	17,4	16,2
R_{exp} (%)	8,37	8,37	8,37
χ^2	3,66	4,30	3,74

Na Tabela 4 se observa que o modelo 2, foi o único que não refinou os parâmetros U, V, W e o modelo 1 teve χ^2 mais baixo, até mesmo que o difratograma A. O erro em relação aos parâmetros $a = b = 5,036 \pm 0,002$ e $c = 13,749 \pm 0,002$.

5.3 DIFRATOGRAMA C

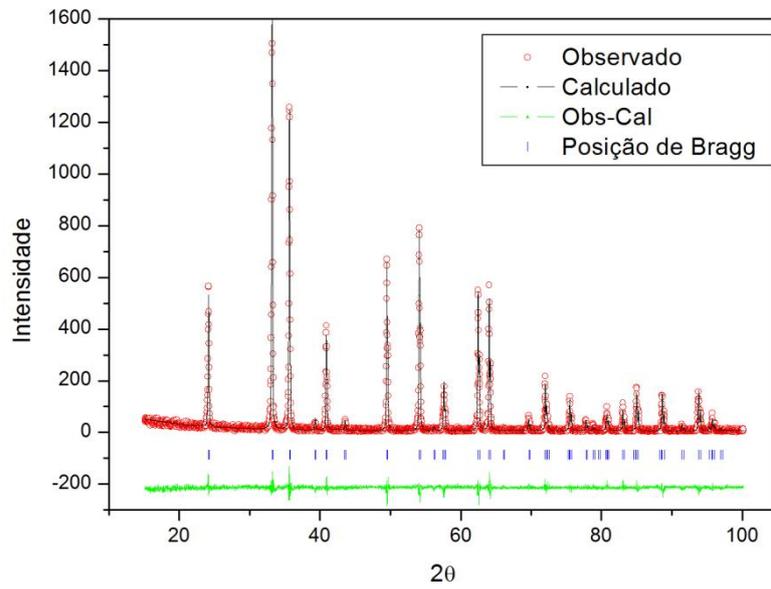


Figura 14-Refinamento do difratograma C no modelo 1.

Na figura 14 é mostrado o difratograma C para o modelo 1 de refinamento, o ajuste da curva teórica com os pontos experimentais ficaram ajustados e o erro foi mínimo.

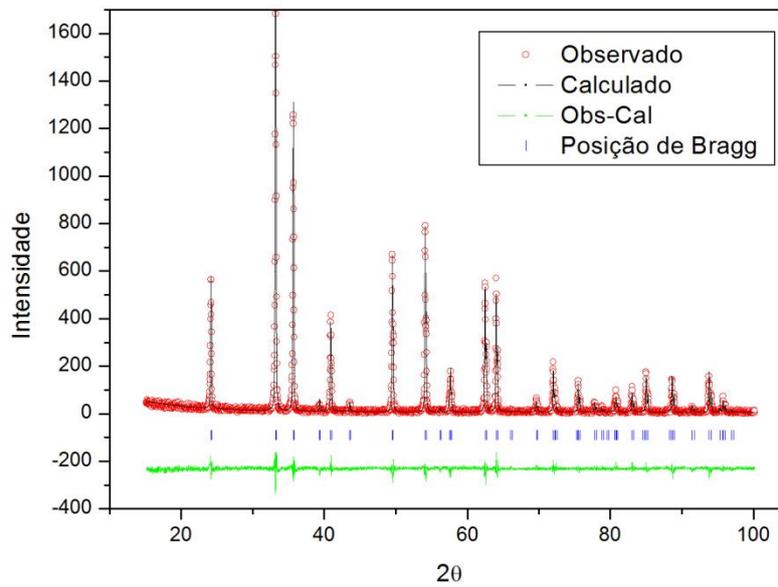


Figura 15-Refinamento do difratograma C no modelo 2.

Na figura 15 é mostrado o difratograma C para o modelo 2 de refinamento, o ajuste da curva teórica com os pontos experimentais ficaram ajustados e o erro foi mínimo.

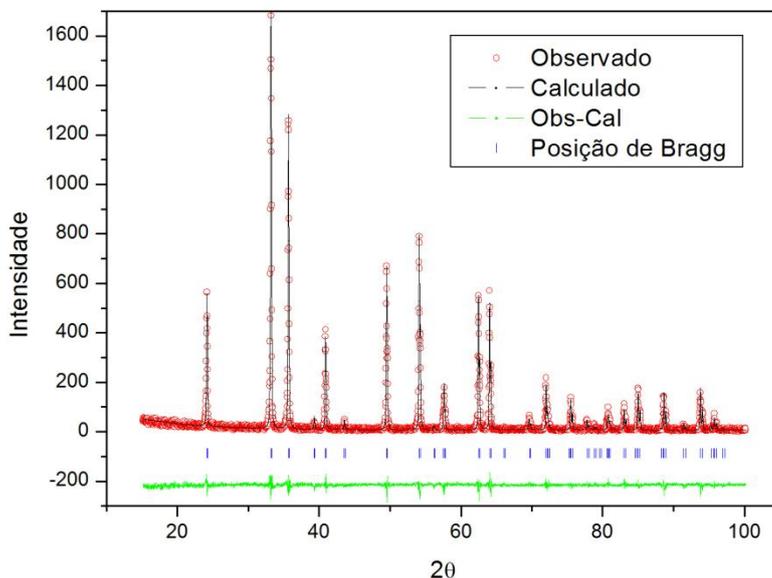


Figura 16-Refinamento do difratograma C no modelo 3.

Na figura 16 é mostrado o difratograma C para o modelo 3 de refinamento, o ajuste da curva teórica com os pontos experimentais ficaram ajustados e o erro foi mínimo.

A partir desses dados, é possível construir a tabela 5 com os seguintes parâmetros e compará-los.

Tabela 5-Tabela mostrando os resultados do refinamento do difratograma C com os três modelos.

	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
a (Å)	5,031930	5,031665	5,031766
b (Å)	5,031931	5,031665	5,031766
c (Å)	13,737882	13,737279	13,737454
U	0,026628	-0,000506	0,010713
V	-0,030318	0,008589	-0,010000
W	0,023184	0,010000	0,016461
R_p (%)	27,7	22,3	21,8
R_{wp} (%)	28,4	28,7	28,5
R_{exp} (%)	23,1	23,1	23,1
χ^2	1,51	1,55	1,52

Na Tabela 5 se observa que o modelo 1, teve χ^2 mais baixo, refinou todos os parâmetros.

O erro em relação aos parâmetros $a = b = 5,036 \pm 0,006$ e $c = 13,749 \pm 0,015$.

6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi apresentada uma introdução à cristalografia, e os métodos de difração de raios X e refinamento através de Le Bail, para a caracterização de uma amostra.

Três modelos de estratégia de refinamento foram elaborados, e estes, foram aplicados em três difratogramas da hematita (Fe_2O_3) tratada termicamente, (um difratograma em escaneamento continua com 8 horas de medida, outro de modo escaneamento continuo com 40 minutos de medida e um de modo escaneamento em passo com 8 horas de medida), portanto foram realizados nove refinamentos.

Os modelos de estratégia estão descritos na tabela 2, o modelo 1 foi o que demonstrou mais eficácia, pois foi o único que refinou todos os parâmetros nos três difratogramas, além de convergir mais rápido. O modelo 2 não se obteve sucesso em refinar os parâmetros U, V, W nos difratogramas, o modelos 3, o mesmo aconteceu, porém mais nos difratogramas estilo escaneamento continuo. Quanto a precisão dos resultados obtidos (em relação a χ^2), o modelo 1 também foi o melhor em comparação ao modelo 2 e 3. Isto mostra que a estratégia de refinamento não deve ser negligenciável, modelos diferentes levam a resultados diferentes ou menos precisos. O difratograma C foi o que teve o menor χ^2 , porém o maior R_{exp} , isso acontece porque esse difratograma tem a contagem menor na intensidade, enquanto que os difratogramas A e B são de contagens altas, então com mais pontos para se fazer a estatística.

7 REFERÊNCIAS

- AMOREIRA, L. J & JESUS, M. E. **Apontamentos de Física do Estado Sólido**, Departamento de Física, Universidade da Beira Interior, 2002. Disponível em: <http://www.dfisica.ubi.pt/~amoreira/lectnotes/fesnts.pdf> . Acesso em 21/08/2012.
- BARTOSKI, A. **Refinamento Estrutural de Mateiras Multiferróicos Magnetoelétricos**. Trabalho de Conclusão do Curso, UNICENTRO, Guarapuava-PR, 2009.
- CÓTICA, L. F. **Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas dos Sistemas α -Fe₂O₃- α -Al₂O₃ Submetidos á Moagem de Alta Energia**. Tese (Doutorado), UEM, Maringá-PR, 2005.
- GALPERIN, Y. M. **Introduction to Modern Solid State Physics**. Department of Physis, Oslo, 2000. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/20061476/Introduction-to-Modern-Solid-State-Physics-Y-Galperin>. Acesso em 22/08/2012.
- PAILHÉ, N; *et al.* **Impact of structural features on pigment properties of α -Fe₂O₃ haematite**. J. of Solid State Chemistry (2008), 181, p. 2697.
- KITTEL, C. **Introction to Solid State Physis**, 7 ed., Canadá, 1953.
- PERCHARSKY, V. K. & ZAVALILIG, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**, 1 ed., EUA, Springer, 2005.
- YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**, New York, Oxford University, 1993.
- SOUZA, A. **A Contribuição da Difração dos Raios X para Configuração Molecular**, Ensino e pesquisa, Vol. 1, numero 5, 2008.
- SANTOS, G. M. **Estudo de Propriedades Físicas de Cerâmicas do Composto Multiferroico FeAlO₃** , Dissertação (Mestrado), UEM, Maringá-PR, 2012.